THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. CLEMENT ROCHET

le jeudi 12 mars 2020

Titre :

Influence du procédé de fabrication sur les propriétés en corrosion et en fatigue-corrosion des câbles électriques en alliages d'aluminium - Application au secteur de l'automobile.

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)

Directeur(s) de Thèse :

MME CHRISTINE BLANC

Rapporteurs :

M. GILBERT HENAFF, ENSMA POITIERS

M. VINCENT VIGNAL, CNRS

Membre(s) du jury :

Mme MURIEL VERON, INP GRENOBLE, Président

M. ADRIEN LAURINO, LEONI WIRING SYSTEMS, Membre

M. GREGORY ODEMER, TOULOUSE INP, Invité

M. JEAN-PAUL HAROUARD, LEONI WIRING SYSTEMS, Invité

Mme CHRISTINE BLANC, TOULOUSE INP, Membre

Mme FLORENCE PETTINARI-STURMEL, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

Mme ISABELLE AUBERT, UNIVERSITE DE BORDEAUX, Membre

Mme ROSANNE GRAVINA, RTE FRANCE, Membre

A mon papa et mon papi

Remerciements

Toutes les belles histoires ont une fin… Bien que ces remerciements se situent au début de ce manuscrit, ils permettent néanmoins de conclure trois années de travail et de plaisir partagés avec un grand nombre de personnes pour qui je me dois d'inscrire le nom et le rôle au sein de ce manuscrit. Ceux qui ont assisté à la soutenance ont pu réaliser à quel point cet exercice est difficile mais essentiel. Car en effet, la thèse n'est pas une quête chevaleresque où seul le doctorant est le héros de son épopée. C'est un travail d'équipe où chaque individu a apporté ses compétences, ses connaissances et son soutien garantissant ainsi l'aboutissement et la réussite du dit doctorant. C'est ce que je souhaiterais retranscrire dans les lignes qui vont suivre.

Premièrement, je souhaiterais remercier les membres du jury qui ont accepté de rapporter, examiner ces travaux et participer à ma soutenance. En premier lieu, je remercie les rapporteurs Gilbert Hénaff, Professeur à l'institut Pprime de Poitiers et Vincent Vignal, Directeur de recherche au laboratoire ICB de Dijon, qui ont fourni des rapports détaillés et constructifs ayant contribué grandement à la qualité des échanges et des discussions pendant la soutenance. Je tiens ensuite à remercier les examinatrices, Isabelle Aubert, Maître de conférence à l'I2M de Bordeaux, Florence Pettinari-Sturmel, Professeure au CEMES à Toulouse et Rosanne Gravina, Docteure-Ingénieure à RTE pour avoir lu avec intérêt mon manuscrit ainsi que pour les nombreux échanges que l'on a pu avoir lors de la soutenance. Enfin, je souhaiterais remercier particulièrement Madame Muriel Véron, Professeure au laboratoire SiMAP de Grenoble, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse avec humour et passion mais aussi pour avoir contribué non seulement à ces travaux de thèse (à travers les analyses ASTAR et la rédaction d'un article scientifique) mais aussi à mon éveil à la science des matériaux lors de mes années studieuses passées sur les bancs de Phelma à Grenoble. J'associe à ces remerciements, Edgar Rauch, chercheur au laboratoire SiMAP et Gilles Renou pour leur aide sur les analyses ASTAR et pour leur accueil à Grenoble.

Je souhaiterais ensuite dédier un paragraphe entier à ma directrice de thèse, Christine Blanc. Je te remercie énormément pour ta gentillesse, ton investissement sans égal, ta confiance et ta disponibilité. Tu m'as appris énormément de choses tant scientifiquement qu'humainement et j'espère t'avoir apporté quelques petites choses en retour. Merci aussi pour ton soutien lors des moments difficiles. J'ai grandement apprécié travailler avec toi durant ces trois années et je pense pouvoir affirmer que tu étais la directrice de thèse qu'il me

fallait pour pouvoir mener à bien ce travail. Malgré les nombreux chocs que tu lui as fait subir, ne t'inquiètes pas, mon disque dur va bien…

J'aimerais ensuite m'adresser à mes encadrants industriels du côté de LEONI à savoir Jean-Paul Harouard et Adrien Laurino. Merci Jean-Paul pour ta gentillesse et ton implication dans ma thèse et ce malgré la distance. Merci, en particulier, pour les points du vendredi 14h (enfin ceux que l'on n'a pas oubliés…) qui m'ont permis d'ajouter encore un peu d'humain dans ce monde parfois trop scientifique et artificiel que constitue la recherche. Merci Adrien pour ta sympathie, ton humour, ta bonne humeur et ton suivi assidu de mon travail. Un grand merci notamment pour ton implication dans la collaboration parfois difficile avec Ford et l'école des Mines du Colorado. Tu as toujours été de mon côté et même si parfois j'avais l'impression d'être une jeune recrue, nouvel attaquant du PSG (« mon champion »), j'ai beaucoup apprécié ton dévouement, tes encouragements et ton soutien tout au long de ma thèse. Je profite de ce paragraphe pour remercier l'ensemble des personnes qui m'ont accueilli lors de mes déplacements à LEONI. Tout d'abord, merci à Arnaud Ponroy en particulier, pour sa gentillesse, son implication dans la thèse et sa participation à la soutenance. Je remercie ensuite Louis Chrétien et Marc Semel pour leur gentillesse et leur culture de l'entreprise. Je m'adresse enfin à tous les employés et prestataires du CRD avec qui j'ai passé des moments très agréables autour d'un jeu de tarot, d'un baby-foot, d'un buffet à volonté ou sur un mur d'escalade : Julien, Bastien, Thibault, Safa, Lainé, Joanna, Magalie, Philippe, Jean-Marie, Marie, Pierre, Jean-François, Laurent, Sébastien, Arnaud, Séverine, Raja et surement beaucoup d'autres que j'oublie malheureusement. Un grand merci pour avoir constitué une réelle échappatoire et pour avoir rendu mes déplacements à LEONI si agréables et conviviaux.

Même s'ils ne liront probablement pas ce manuscrit écrit en français, je tiens aussi à remercier Babak Arfaei, Docteur-Ingénieur à Ford Motors USA et Terry C. Lowe, Professeur à l'Ecole des Mines du Colorado pour leur participation à ce projet de recherche. Thank you for your commitment and your help!

Enfin, j'aimerais remercier Jean-Michel Desmarres et Romain Petre-Bordenave ingénieurs au CNES pour m'avoir aiguillé dans le choix de la thèse et m'avoir conforté dans l'idée que ce sujet était fait pour moi.

Cette thèse a principalement été effectuée au sein du laboratoire CIRIMAT à Toulouse. Je me dois donc de remercier un certain nombre de personnes travaillant au laboratoire, ayant participé de près ou de loin à ses travaux.

En premier lieu, je remercie Grégory Odemer, Maitre de conférence au CIRIMAT, pour son aide précieuse sur les essais de fatigue et de fatigue-corrosion, et de manière générale pour sa gentillesse, son humour et sa patience. J'en profite pour remercier également la machine de fatigue BOSE pour tous ces moments de joie et d'énervements que l'on a passé ensemble et que j'aurais du mal à oublier… En second lieu, je souhaiterais remercier Nicolas Caussé, Maître de Conférences au CIRIMAT, pour son aide concernant les analyses DSC ainsi que pour sa gentillesse et sa bienveillance. Par la même occasion, j'aimerais remercier particulièrement Eric Andrieu, Professeur au CIRIMAT, pour toutes les discussions, scientifiques ou non, que l'on a pu avoir à plusieurs moments de ma thèse. Tu sais communiquer ta passion pour la science comme personne et ce fut un honneur de travailler avec toi pendant ces 3 années. Enfin, je remercie de manière générale les autres permanents du laboratoire avec qui j'ai eu des échanges et des discussions qui m'ont fait progresser énormément : Dominique Poquillon, Bernard Viguier, Jacques Lacaze, Lydia Laffont, Benoit Malard, …

J'aimerais aussi remercier les personnels techniques sans qui rien ne serait possible au laboratoire en commençant par Ronan Mainguy et Alexandre Freulon, Ingénieurs de recherche au CIRIMAT. Merci en particulier Alexandre pour ta gestion sans faille de la salle métallo, ton humour et ta mauvaise humeur quotidienne. Merci d'avoir été plus patient avec moi qu'avec les claviers d'ordinateurs du labo et les pissettes d'éthanol. J'espère que tu ne t'ennuieras pas trop sans moi pour laisser des choses trainer un peu partout… J'en profite aussi ici pour remercier Yannick, le pro du MEB pour son aide et son calme exemplaire. Je souhaiterais ensuite remercier Alessandro Pugliara alias « le sicilien », Ingénieur d'étude au CIRIMAT, pour les nombreuses heures passées au MET à chercher des précipités qui n'existaient pas. Merci pour ta gentillesse, ton professionnalisme et surtout pour ton français-italien qui apporte un peu de musicalité dans la plateure de la langue française. Grazie Mille ! Je souhaiterais enfin remercier ici Arnaud Proietti, Ingénieur d'étude au centre de micro-caractérisation Raimond Castaing, pour toutes les journées passées à l'EBSD. Merci pour ta gentillesse, ton dévouement, ta patience et pour tout ce que tu m'as appris sur cette belle technique qu'est l'EBSD. Je retiendrai notamment que passer une lame mince en aluminium aux ultrasons n'est pas une très bonne idée. Je tiens aussi à remercier, Katia et Caroline, sans qui le chaos règnerait au CIRIMAT.

Pour terminer avec le CIRIMAT, je dois remercier l'ensemble des doctorants et post-doctorants (qui sont principalement des anciens doctorants du laboratoire). Je commencerai donc par remercier l'ancienne génération : Alexandra, Elodie, Matthieu, Bruno, Charlotte.

J'aimerais avoir une pensée particulière pour Alexandre Pancou, avec qui j'ai agréablement partagé une chambre pendant une semaine lors de ma première conférence et qui nous a malheureusement quitté beaucoup trop tôt. Parmi les anciens, j'aimerais particulièrement exprimer ma gratitude à Héloïse pour m'avoir accueilli et laissé son bureau, André pour les séances de cross-fit épuisantes et les hors-pistes sans fin, Camille, le beau gosse du labo (titre partagé avec André par ailleurs), pour sa gentillesse (si si c'est bien ce que j'ai écrit) et son humour sans égal, Aurélien alias « Papi » pour avoir souvent traversé le désert avec moi et Maxime Merrais, pour son humour et son aide sur les concepts obscurs de fatigue. J'aimerais maintenant remercier énormément tous les doctorants du CIRIMAT avec qui j'ai passé ces 3 années et sans qui cette aventure aurait été bien triste et sans saveur : Nathan pour les discussions geek, Antoine mon collègue pongiste, Rémi alias Dr. Garcia le faux doctorant, Nizar (Mohammed te dit choukrane), Laura la meilleure d'entre nous, les PPB (Herr Maximilien, Prescillia, Marine et Marion), Pierre B. le cycliste, Kévin Nouveau et tous les autres. Je voudrais prendre ensuite un peu plus de temps pour remercier Tom alias « Tommy, le chef des doctorants », mon ex-voisin, mon compagnon de cross-fit et d'excursion outre-Atlantique. Merci pour ton dévouement à l'organisation d'événements entre doctorants, pour ton altruisme et ta susceptibilité presque aussi grande que la mienne. J'espère que tu réaliseras tes rêves : travailler chez Safran et ouvrir un bar (au Mexique peut-être…). J'aimerais ensuite remercier ceux qui sont devenus un peu plus que des collègues au cours de ces trois années (et oui c'est encore loin d'être fini) :

- Loïc alias Loï'K pour toute ton aide au début et à la fin de ma thèse. Merci pour ton soutien dans les moments de stress et pour avoir sacrifié ton appartement (la batcave) un nombre incalculable de fois pour satisfaire mes caprices. Merci d'avoir supporté mon humour parfois limite irrespectueux. Merci aussi pour toutes les soirées Geek où, malgré ma supériorité incontestable, j'ai quand même pris un peu de plaisir et j'ai pu décompresser en fin de parcours.
- Romain pour m'avoir accueilli dans ton bureau avec Héloïse sans savoir ce qui t'attendait… Merci sincèrement pour ton extrême gentillesse, pour toute ton aide sur de nombreux aspects de ma thèse et pour tes quelques coups de pression occasionnels. Sans toi je pense que ma thèse aurait eu un tout autre visage, beaucoup moins souriant et pour cela je te remercie vraiment. J'espère t'avoir apporté autant que tu m'as apporté et ne pas avoir été trop dur à vivre pendant presque 2 ans.
- Adrien alias « Michel » pour avoir été mon acolyte en CSC et partout ailleurs. Merci d'avoir été le responsable indétrônable des gaz. Merci pour ton dévouement en tant que

responsable qualité, hygiène et sécurité de la salle CSC. Sans toi, entre Nizar et moi, la salle CSC aurait ressemblé à une véritable déchetterie ou à un souk marocain. Merci d'avoir été l'instigateur des pauses bananes qui m'ont franchement fait beaucoup de bien pendant les derniers mois de la thèse. Merci pour tout, au labo comme en dehors. Je terminerai en ajoutant que toi et moi, Michel, on vient de la rue et pas du cours Florent, BIM BIM !

Pour finir (la partie CIRIMAT, je vous rassure), je tiens à remercier vivement mes deux stagiaires, Sandra Maaref et Hugo Roirand pour leur contribution inestimable à mes travaux de thèse. Je m'excuse d'avoir réduit votre travail à une simple annexe d'une quinzaine de pages mais cela n'enlève en rien l'importance de ce que vous avez fait et j'espère vous avoir appris quelques petites choses au passage.

Arrive enfin la dernière partie de ces remerciements (courage c'est bientôt fini). Même si j'ai passé 90% du temps avec les personnes citées ci-dessus pendant ces trois années de thèse, rien n'aurait été possible sans l'aide et le soutien moral de nombreuses personnes extérieures au laboratoires et au monde de la recherche. Je souhaiterais commencer en remerciant mes amis qui ont toujours été là pour me soutenir et me montrer qu'il y avait une vie en dehors de la thèse et du labo :

- La fine équipe toulousaine : Claire, la rescapée des stagiares du CNES, Bernie alias Alexandre pour les intimes, Johnny Jo, Guillaume « la hyène » et Pauline « Popoche » mes comparses mexicains. Merci pour toutes les soirées, les week-ends passées ensemble. Sans vous, mes débuts à Toulouse auraient été bien plus solitaires. Gravivil' a mué pour donner naissance à Docteur Gravivil', en esperant qu'il ne devienne pas Docteur Dark Gravivil'.
- Les colocs et plus grenoblois : Romain le seul qui a tenté la même aventure que moi avec réussite, Guillaume pour m'avoir accueilli chez toi lors de mes déplacements à Grenoble, Benjamin pour tes pas de danse endiablés et tes conseils musculation et enfin Pierre et Baptiste pour être venu me voir de nombreuses fois à Toulouse et m'avoir sorti un peu de ma routine de thésard. Vous avez été des colocs géniaux et encore aujourd'hui vous êtes des amis en or.
- Yoann alias « Tata Yoyo » ou encore « Latouffe » pour tout ce que tu m'as apporté depuis les bancs du Lycée Paul Langevin jusqu'à la table du salon de Loïc le soir de ma soutenance. Merci de m'avoir supporté pendant toutes ces années et d'avoir été à l'écoute

de toutes mes râleries et pensées négatives. Il est bien loin le petit ClemPorc de 2nde 7 mais ce chemin je n'aurais jamais pu le parcourir sans ton aide. Merci !

- Martin alias « Tinmar » pour être mon ami depuis si longtemps. Merci de t'être toujours intéressé à ce que je faisais malgré la distance et nos activités qui divergent. Merci d'avoir été là pour chacun de mes déplacements sur Paris. On a de belles années d'amitiés devant nous et j'espère que tu ne m'oublieras pas quand tu seras devenu une star de la musique !

Je souhaiterais ensuite remercier ici celle qui m'a accompagné au jour le jour pendant ces 3 ans de dur labeur. Celle qui a vécu la même expérience que moi avec 6 mois d'avance. J'ai énormément d'admiration pour ce que tu as fait et ce que tu es et c'est la réciprocité de cette admiration qui m'a permis de tenir, d'avancer et de produire le travail qui est présenté dans ce manuscrit. C'est aussi toi qui m'a ouvert les yeux sur la nécessité de maintenir une vie sociale en dehors de la thèse. Merci Morgane d'avoir supporté toutes mes angoisses, de m'avoir soutenu au quotidien et d'être une personne si magnifique. J'en profite pour remercier l'autre personne avec qui je partage ma vie, celui qui a supporté mes humeurs et mes caresses imposées, NiceBoy alias « Nissou 1er » ou plus couramment « Niss niss », mon chat adoré (qui ne lira probablement pas ce manuscrit).

J'aimerais ensuite remercier ma famille dans sa totalité pour être si soudée et si tolérante des passions et des affinités de chacun. Même si j'avais parfois l'impression de naviguer seul sur l'océan de la recherche scientifique, vous avez toujours manifesté énormément d'intérêt pour mes activités et mon travail et pour cela je vous remercie. Merci donc à mes oncles et mes tantes, Coco, Fabrice, Philippe et Marianne ainsi que mes cousins et cousines Juju, Renan, Floflo et Popo. Merci aux vieux, ma tata, mon papi, le seul autre docteur de la famille et ma Mamie, la meilleure du monde. Je vous aime et vous remercie pour tous vos encouragements.

Je souhaiterais enfin adresser mes derniers remerciements à ma maman sans qui je ne serais rien et sans qui ce manuscrit n'existerait pas (le seul point positif étant qu'il n'y aurait pas eu, ainsi, 6 pages de remerciements). Malgré les moments difficiles, tu n'as jamais renoncé et tu m'as toujours soutenu et encouragé pour aller jusqu'au bout de la voie périlleuse dans laquelle je m'étais engagé. Je pourrais facilement écrire encore des centaines de pages pour décrire toutes les raisons pour lesquelles je pourrais te remercier mais il faut ménager le lecteur qui a encore plus de 250 pages de science à lire… Je t'aime du plus profond de mon cœur Maman, merci pour tout !

"A process cannot be understood by stopping it. Understanding must move with the flow of the process, must join it and flow with it."

« On ne peut comprendre un processus en l'interrompant. La compréhension doit rejoindre le cheminement du processus et cheminer avec lui. »

« Première loi du Mentat », *Dune (vol. 1)*, **Frank Herbert**, 1965

Table des Matières

Table des Matières

REMERCIEMENTS **4**

TABLE DES MATIERES **12**

INTRODUCTION **18**

PLAN SCHEMATIQUE DU MANUSCRIT **22**

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART **24**

I. LES ALLIAGES D'ALUMINIUM DANS LE CABLAGE AUTOMOBILE 26

1. Généralités et problématiques associées au secteur du câblage automobile *26*

2. Les alliages d'aluminium utilisés dans le câblage *27*

3. Types d'endommagement rencontrés lors d'une utilisation en service *30*

II. MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES EN SERVICE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DES SERIES 1XXX ET 6XXX 31

1. Microstructure et propriétés mécaniques des alliages 1xxx et 6xxx *31*

a. État de précipitation 31

i. Précipitation grossière des alliages 1xxx et 6xxx 31

ii. Durcissement structural des alliages 6xxx 32

b. Propriétés mécaniques et microstructure 34

i. Durcissement par écrouissage des alliages 1xxx 34

ii. Durcissement par précipitation des alliages 6xxx 35

iii. Influence de la précipitation grossière sur le comportement mécanique des alliages 1xxx et 6xxx 38

2. Comportement en corrosion des alliages 1xxx et 6xxx *39*

a. Généralités 39

b. Corrosion par piqûres des alliages 1xxx et 6xxx 40

i. Mécanismes d'endommagement en corrosion par piqûres 40

ii. Rôle des précipités riches en fer 41

iii. Rôle des particules intermétalliques grossières Mg-Si au sein des alliages 6xxx 42

c. Corrosion intergranulaire des alliages 6xxx 43

3. Comportement en fatigue-corrosion des alliages 1xxx et 6xxx *46*

a. Comportement en fatigue des alliages 1xxx et 6xxx 46

b. Comportement en fatigue-corrosion des alliages 1xxx et 6xxx 49

i. Effet de la pré-corrosion 49

ii. Endommagement en fatigue-corrosion 51

III. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES D'USAGE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM 1XXX ET 6XXX 54

1. Description générale des procédés SPD et ECAP *54*

2. Influence de l'ECAP sur la microstructure et les propriétés mécaniques *55*

a. Influence de l'ECAP sur l'état de précipitation 55
i. Précipitation grossière 55
ii. Influence des SPD sur le durcissement structural des alliages 6xxx 56
b. Influence de l'ECAP sur la structure de grains 57
i. Taille et morphologie des grains 57
ii. Texture cristallographique 60
c. Influence de l'ECAP sur les propriétés mécaniques 62
3. Influence de l'ECAP sur le comportement en corrosion et fatigue-corrosion 64
a. Influence des SPD sur le comportement en corrosion des alliages 1xxx et 6xxx 64
b. Influence des SPD sur le comportement en fatigue et fatigue-corrosion 67
i. Influence des SPD sur le comportement en fatigue 67
ii. Influence des SPD sur le comportement en fatigue-corrosion 70
IV. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 1 74
V. SCHEMA-SYNTHESE : DURABILITE DES ALLIAGES 1XXX ET 6XXX ET INFLUENCE DES SPD SUR LES PROPRIETES EN SERVICE DE CES ALLIAGES 75

CHAPITRE 2 : MATERIAUX, TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES..... 78

I. PRESENTATION DES DIFFERENTS ALLIAGES D'ALUMINIUM DE L'ETUDE ET DES PROCEDES ECAP UTILISES 80
1. Alliages de l'étude 80
2. Procédés ECAP 81
a. Méthode 1 : ECAP-RR (Alliage 6xxx) 81
b. Méthode 2 : ECAP-RH (Alliage 6xxx) 82
c. Méthode 3 : ECAP-4P (Alliages 1xxx et 6xxx) 82
d. Méthode 4 : MS+ECAP-4P (Alliage 6xxx) 83
3. Traitements thermiques 83
II. TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES 84
1. Techniques et méthodes de caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques en traction et dureté 84
a. Caractérisation de la microstructure 84
i. Microscopie Optique (MO) 84
ii. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) 85
iii. Microscopie Électronique à Balayage couplée à une analyse par Diffraction d'Électrons Rétro-Diffusés (EBSD) 85
iv. Microscopie Électronique à Transmission (MET) 86
v. Automated Crystallographic Orientation Mapping (ACOM-TEM) 87
vi. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC ou Differential Scanning Calorimetry en anglais) 87
b. Caractérisation des propriétés mécaniques en traction et dureté 88
i. Essais de micro-dureté Vickers 88
ii. Essais de traction 89

2. Techniques et méthodes de caractérisation du comportement électrochimique 90
a. Mode opératoire et préparation des électrodes 90
b. Techniques électrochimiques stationnaires 91
i. Chronopotentiométrie 91
ii. Voltampérométrie 91
c. Techniques et méthodes de caractérisation morphologique de l'endommagement en corrosion 91
3. Techniques et méthodes de caractérisation du comportement en fatigue et fatigue-corrosion .. 93
a. Essais de fatigue à l'air 93
i. Essais sans pré-corrosion 93
ii. Essais avec pré-corrosion 94
b. Essais de fatigue-corrosion 95
III. SCHEMA-SYNTHESE : MATERIAUX, TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES UTILISES DANS CETTE ETUDE 97

CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE L'ECAP SUR LA MICROSTRUCTURE ET LE COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN ALLIAGE 6XXX 100

I. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE 6XXX 101
1. Morphologie des grains et nature des interfaces 101
a. Taille et morphologie des grains 101
b. Nature des interfaces 105
2. Texture cristallographique 106
3. Influence de l'ECAP sur l'état de précipitation 108
II. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DE L'ALLIAGE 6XXX 113
III. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX 115
1. Influence de l'ECAP sur la réponse électrochimique de l'alliage 6xxx 115
2. Influence de l'ECAP sur la propagation des piqûres de corrosion au sein de l'alliage 6xxx ... 118
IV. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 3 129
V. SCHEMA-SYNTHESE : PARAMETRES MICROSTRUCTURAUX CRITIQUES POUR CE QUI CONCERNE L'INFLUENCE DE L'ECAP SUR LES PROPRIETES EN SERVICE DE L'ALLIAGE 6XXX 131

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN FATIGUE ET EN FATIGUE-CORROSION D'UN ALLIAGE 6XXX 134

I. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN FATIGUE A L'AIR DE L'ALLIAGE 6XXX 135
II. EFFET DE LA PRE-CORROSION SUR LA DUREE DE VIE EN FATIGUE A L'AIR DE L'ALLIAGE 6XXX MIS EN FORME PAR ECAP 142
1. Pré-corrosion durant 72 h au potentiel de corrosion (PC72h) 142
2. Pré-corrosion sous polarisation (PCP) 147
III. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN FATIGUE-CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX 151

IV. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 4 157
V. SCHEMA-SYNTHESE : INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN FATIGUE-CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX 159

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN ALLIAGE 6XXX MIS EN FORME PAR ECAP 162

I. RECAPITULATIF DES DIFFERENTS ETATS METALLURGIQUES ETUDIES DANS CE CHAPITRE 163
II. INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX MIS EN FORME PAR ECAP 165
III. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LES CINETIQUES DE PRECIPITATION – LIENS AVEC LE COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX 174
1. Cinétiques de précipitation des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH 174
2. Cinétiques et mécanismes de précipitation des échantillons vieillis 178
IV. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 5 186
V. SCHEMA-SYNTHESE : INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX MIS EN FORME PAR ECAP 188

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 190

SCHEMA-BILAN DE LA THESE 197

ANNEXES 200

Annexe A : Influence de l'ECAP sur la microstructure, le comportement en corrosion et le comportement en fatigue-corrosion d'un alliage 1xxx 201
I. Influence de l'ECAP sur la microstructure de l'alliage 1xxx 202
1. Morphologie et orientation des grains 202
2. État de précipitation 203
3. Propriétés mécaniques en traction et dureté 205
II. Influence de l'ECAP sur le comportement en corrosion de l'alliage 1xxx 207
1. Mesures électrochimiques 207
2. Morphologie de l'endommagement 208
III. Influence de l'ECAP sur le comportement en fatigue et en fatigue-corrosion de l'alliage 1xxx 211
1. Comportement en fatigue et fatigue-corrosion de l'ébauche 211
2. Influence de l'ECAP 214
Annexe B : Influence de l'ECAP sur le comportement passif de l'alliage 6xxx – Analyse Mott-Schottky 217
I. Méthode expérimentale 217
1. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique 217
2. Mesures Mott-Schottky 219
II. Influence de l'ECAP sur les propriétés du film passif 221

Annexe C : Influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP 225
I. Détermination des conditions de vieillissement thermique optimales pour l'alliage 6xxx 225
II. Influence de la mise en solution sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx .. 227
III. Influence du revenu à 180 °C pendant 8 h sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx 229
IV. Tentative d'optimisation du temps de traitement thermique à 180 °C pour l'alliage 6xxx à l'état d'ébauche 231
Annexe D : Influence du procédé ECAP-4P sur la microstructure et le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx – Influence d'une mise en solution préalable 233
I. Procédé ECAP-4P 233
1. Influence sur la microstructure de l'alliage 6xxx 233
2. Influence sur les propriétés mécaniques 235
3. Influence sur le comportement en corrosion 236
II. Procédé MS+ECAP-4P 239
1. Influence sur la microstructure 239
2. Influence sur le comportement en corrosion 241

LISTE DES FIGURES, TABLEAUX ET ÉQUATIONS 246

I. FIGURES 246
II. TABLEAUX 254
III. ÉQUATIONS 255
IV. FIGURES ANNEXES 256
V. TABLEAUX ANNEXES 258
VI. ÉQUATIONS ANNEXES 259

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 262

RESUME DE THESE 279

THESIS ABSTRACT 279

Introduction

Introduction

Le secteur automobile est marqué par l'émergence de deux tendances majeures. D'un côté, la croissance et le développement des véhicules électriques et autonomes, ainsi que les souhaits de confort des consommateurs conduisent à une augmentation forte de la densité, de la puissance et du coût des composants électriques automobiles, du fait de la création de nouveaux besoins électriques. D'autre part, le durcissement des règlementations en matière d'écologie (réduction de 3,9 % des émissions de CO_2 par an d'ici 2020) force les constructeurs à faire de l'allègement des matériaux utilisés un point central des nouveaux programmes de recherche et développement. Le secteur du câblage automobile se situe ainsi à la charnière de ces deux tendances. En effet, actuellement, le système de distribution électrique d'un véhicule citadin est constitué de 5 km de câbles électriques en moyenne. Avec l'augmentation de la demande en puissance électrique, cette longueur ne peut que croître dans les années à venir menant ainsi à une augmentation à la fois du coût et de la masse du système de distribution électrique des véhicules de demain.

Parmi les solutions envisagées par les constructeurs afin de limiter l'impact économique et écologique des futurs véhicules, l'intégration de plusieurs fonctions au sein d'un même boitier électrique et le remplacement du cuivre utilisé majoritairement comme conducteur par des matériaux plus légers sont des solutions privilégiées. C'est cette dernière solution qui fait l'objet de ce travail.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre la société LEONI Wiring Systems et le laboratoire CIRIMAT à Toulouse. LEONI, entreprise spécialisée dans le domaine du câblage automobile, a lancé en 2008 un projet de développement technologique visant à introduire des alliages d'aluminium en remplacement des conducteurs en cuivre actuellement utilisés. En effet, l'aluminium présente l'avantage d'être plus léger et moins cher que le cuivre. Cependant, pour justifier l'utilisation des alliages d'aluminium comme conducteurs électriques automobiles, LEONI doit prendre en compte deux contraintes technologiques majeures :

1. L'aluminium est moins conducteur que le cuivre (50-60 %International Annealed Copper Standard, IACS, environ) ce qui nécessite d'augmenter les sections des câbles utilisés diminuant ainsi les gains en masse et en coût octroyés par l'utilisation de l'aluminium.
2. Les alliages d'aluminium sont sensibles à des endommagements de type mécanique (fatigue vibratoire par exemple) et environnementaux (corrosion) inhérents à

l'environnement automobile. Des problématiques de durabilité des câbles se posent donc.

Dans ce contexte, deux thèses ont déjà été réalisées en collaboration avec le CIRIMAT. La première, celle d'Adrien Laurino, a permis d'identifier les nuances les plus adaptées pour l'application visée, à savoir les alliages 6101 et 1370. Puis, une étude de durabilité visant à estimer notamment l'influence du procédé de fabrication des fils fins électriques sur la résistance à la corrosion et la fatigue-corrosion de ces alliages a été menée. Une influence significative du taux d'écrouissage appliqué durant les étapes de mise en forme sur les mécanismes de corrosion observés à l'issue des traitements thermiques a été constatée en particulier. La thèse de Rosanne Gravina quant à elle a été focalisée plus particulièrement sur la résistance à la corrosion de l'alliage 1370 ainsi que sur les mécanismes de couplage galvanique existant au niveau des connectiques en cuivre utilisées chez LEONI. Ces travaux ont permis d'accroître le socle de connaissances théoriques et applicatives de l'entreprise et ont abouti à l'introduction de l'alliage 1370 parmi les solutions proposées par LEONI. Néanmoins, la plus faible conductivité électrique de l'aluminium demeure un verrou technologique majeur vis-à-vis de la généralisation de ce matériau au sein du système de distribution électrique. C'est pourquoi, LEONI s'est rapprochée de l'entreprise FORD Motors afin d'explorer de nouvelles voies d'optimisation des propriétés électriques et mécaniques des alliages d'aluminium cités plus haut. Parmi elles, un procédé de déformation plastique sévère appelé Equal-Channel Angular Pressing (ECAP) développé à l'école des Mines du Colorado à Denver a été retenu comme une solution pertinente qui permettrait à la fois d'augmenter la conductivité électrique et les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium sans pour autant impacter leur aptitude à la mise en forme. A long terme, l'objectif serait ainsi d'introduire cette étape de mise en forme au sein du procédé de fabrication des fils fins d'aluminium.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans ce contexte particulier et a pour objectif principal de déterminer l'influence du procédé ECAP sur les propriétés en service (propriétés mécaniques et résistance à la corrosion) d'alliages d'aluminium de la série 1xxx et 6xxx. La question générale à laquelle ce travail tente de répondre est la suivante : peut-on améliorer la conductivité électrique et les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium cités plus haut sans pour autant impacter leur résistance à la corrosion et à la fatigue-corrosion ?

Avant toute chose, il semble nécessaire de préciser au lecteur qu'aucun résultat concernant l'influence de l'ECAP sur les propriétés électriques des alliages 1xxx et 6xxx ne

sera présenté dans le corps du manuscrit. En effet, cet aspect du sujet a entièrement été traité par l'école des Mines du Colorado et les caractéristiques des procédés ECAP utilisés ont donc été choisies afin d'optimiser ces propriétés. Par principe, les états métallurgiques présentés dans ce manuscrit possèdent donc des propriétés électriques qui remplissent le cahier des charges mis en place par LEONI et Ford. De plus, afin de faciliter la lecture et d'alléger les conclusions de ce manuscrit, seuls les résultats obtenus pour l'alliage 6xxx seront exposés dans le corps de ce manuscrit. La première annexe est dédiée à l'étude de l'alliage 1xxx en particulier.

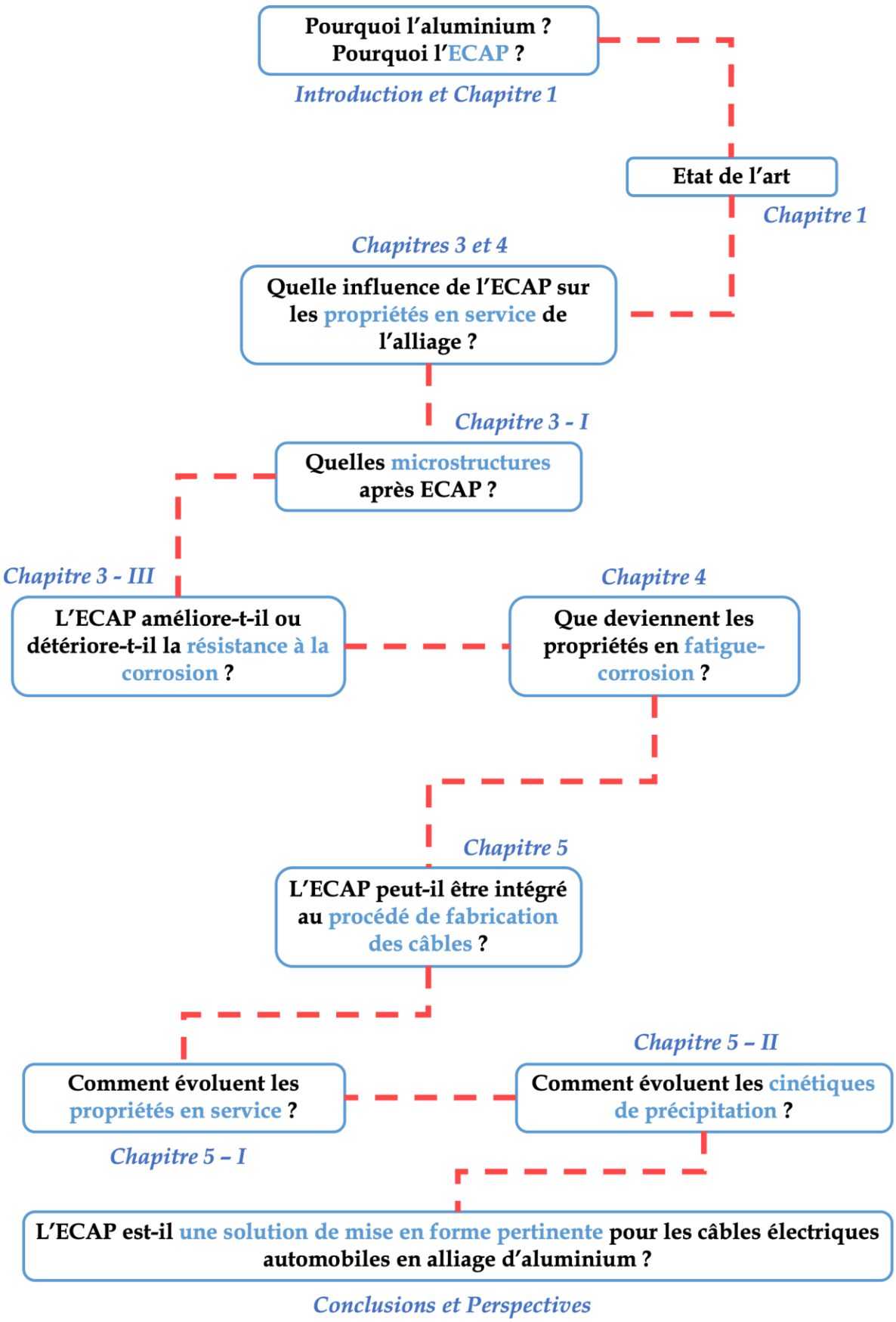
Pour répondre à la problématique énoncée plus haut, ce manuscrit se divise en cinq chapitres :

- le premier chapitre constitue un état de l'art des travaux réalisés jusqu'ici concernant non seulement l'impact de la microstructure dans les mécanismes d'endommagement en corrosion et en fatigue-corrosion des alliages 1xxx et 6xxx mais aussi l'influence des procédés de déformation plastique sévère et notamment le procédé ECAP sur ces paramètres microstructuraux critiques ;
- le second chapitre s'attache tout d'abord à présenter les alliages 6xxx et 1xxx de l'étude ainsi que les caractéristiques des procédés ECAP utilisés. Ensuite, les techniques utilisées pour étudier la microstructure et les propriétés en service des alliages avant et après ECAP sont détaillées ;
- le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de l'ECAP sur la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx. Les paramètres microstructuraux critiques influencés par le procédé seront identifiés et leur rôle vis à vis des propriétés en service de l'alliage sera explicité ;
- le quatrième chapitre présente les analyses réalisées et les discussions développées concernant l'effet du procédé ECAP sur les propriétés en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx. Dans cette partie en particulier, une réflexion plus générale sur le couplage fatigue-corrosion sera menée. Il s'agira aussi de tirer une première conclusion sur l'utilisation de l'ECAP comme procédé de mise en forme des alliages d'aluminium de la série 6xxx ;
- le dernier chapitre est une première approche de l'introduction de l'ECAP au sein du procédé de fabrication des fils fins en aluminium. Il est donc centré sur l'influence des traitements thermiques sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP. Les résultats de ce chapitre permettront d'évaluer l'influence de

l'ECAP sur les mécanismes de précipitation de l'alliage en lien avec les modes d'endommagement en corrosion obtenus à l'issue des traitements thermiques.

Le manuscrit se termine enfin par une conclusion permettant de mettre en exergue les résultats majeurs de ce travail concernant la pertinence et l'influence du procédé ECAP sur les propriétés en corrosion et fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx. Une attention particulière sera portée aux liens établis entre les conclusions de ce travail et l'application industrielle visée.

Plan Schématique du Manuscrit



Chapitre 1 : État de l'art

Chapitre 1 : État de l'art

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART 24

I. LES ALLIAGES D'ALUMINIUM DANS LE CABLAGE AUTOMOBILE 26

1. Généralités et problématiques associées au secteur du câblage automobile 26

2. Les alliages d'aluminium utilisés dans le câblage 27

3. Types d'endommagement rencontrés lors d'une utilisation en service 30

II. MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES EN SERVICE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DES SERIES 1XXX ET 6XXX 31

1. Microstructure et propriétés mécaniques des alliages 1xxx et 6xxx 31

a. État de précipitation 31

i. Précipitation grossière des alliages 1xxx et 6xxx 31

ii. Durcissement structural des alliages 6xxx 32

b. Propriétés mécaniques et microstructure 34

i. Durcissement par écrouissage des alliages 1xxx 34

ii. Durcissement par précipitation des alliages 6xxx 35

iii. Influence de la précipitation grossière sur le comportement mécanique des alliages 1xxx et 6xxx 38

2. Comportement en corrosion des alliages 1xxx et 6xxx 39

a. Généralités 39

b. Corrosion par piqûres des alliages 1xxx et 6xxx 40

i. Mécanismes d'endommagement en corrosion par piqûres 40

ii. Rôle des précipités riches en fer 41

iii. Rôle des particules intermétalliques grossières Mg-Si au sein des alliages 6xxx 42

c. Corrosion intergranulaire des alliages 6xxx 43

3. Comportement en fatigue-corrosion des alliages 1xxx et 6xxx 46

a. Comportement en fatigue des alliages 1xxx et 6xxx 46

b. Comportement en fatigue-corrosion des alliages 1xxx et 6xxx 49

i. Effet de la pré-corrosion 49

ii. Endommagement en fatigue-corrosion 51

III. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES D'USAGE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM 1XXX ET 6XXX 54

1. Description générale des procédés SPD et ECAP 54

2. Influence de l'ECAP sur la microstructure et les propriétés mécaniques 55

a. Influence de l'ECAP sur l'état de précipitation 55

i. Précipitation grossière 55

ii. Influence des SPD sur le durcissement structural des alliages 6xxx 56

b. Influence de l'ECAP sur la structure de grains 57

i. Taille et morphologie des grains 57

ii. Texture cristallographique 60
c. Influence de l'ECAP sur les propriétés mécaniques 62
3. Influence de l'ECAP sur le comportement en corrosion et fatigue-corrosion 64
a. Influence des SPD sur le comportement en corrosion des alliages 1xxx et 6xxx 64
b. Influence des SPD sur le comportement en fatigue et fatigue-corrosion 67
i. Influence des SPD sur le comportement en fatigue 67
ii. Influence des SPD sur le comportement en fatigue-corrosion 70
IV. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 1 74
V. SCHEMA-SYNTHESE : DURABILITE DES ALLIAGES 1XXX ET 6XXX ET INFLUENCE DES SPD SUR LES PROPRIETES EN SERVICE DE CES ALLIAGES 75

Ce Chapitre a pour objectif de synthétiser les principaux résultats de la littérature concernant la microstructure, le comportement en corrosion et le comportement en fatigue-corrosion des alliages d'aluminium des séries 1xxx et 6xxx en lien avec l'effet des procédés de déformation plastique sévère. Les objectifs sont de mieux comprendre les enjeux de cette étude et de construire le socle scientifique sur lequel vont s'appuyer les discussions développées dans les chapitres suivants.

I. Les alliages d'aluminium dans le câblage automobile

Ce premier paragraphe constitue une introduction au contexte industriel et scientifique de l'étude ainsi qu'aux problématiques de durabilité et d'optimisation des procédés associées au câblage automobile.

1. Généralités et problématiques associées au secteur du câblage automobile

Afin de satisfaire l'alimentation électrique d'un véhicule, une grande quantité de conducteurs électriques est nécessaire. On estime qu'environ 5 km de câbles électriques en moyenne sont présents au sein d'un véhicule automobile (*Figure 1-1 (a)*). Plus précisément, un véhicule automobile est divisé généralement en trois parties distinctes : le compartiment moteur, l'habitacle et les ouvrants. Les faisceaux électriques sont les liens conducteurs entre ces différentes parties. Un faisceau électrique rassemble à la fois les câbles, les connectiques et les peri-connectiques (*Figure 1-1 (b)*). Dans le cadre de cette étude, nous nous concentrerons sur le câble électrique uniquement. Un câble est constitué de deux parties (*Figure 1-1 (c)* et *(d)*) :

- l'âme, constituée soit de multiples brins soit d'un unique barreau métallique appelé « busbar », qui permet de transmettre le courant électrique ;
- la gaine polymère isolante qui permet de protéger l'âme de l'environnement extérieur.

Actuellement, la majorité des câbles électriques automobiles sont réalisés en cuivre. Cependant, face aux contraintes écologiques et économiques grandissantes, les constructeurs n'ont d'autres choix que de chercher des solutions permettant de réduire la masse et le coût des véhicules automobiles, l'ensemble du système de distribution électrique représentant une contribution non négligeable à la masse et au coût d'un véhicule. Ainsi, remplacer les câbles en cuivre par des câbles en aluminium plus légers et moins chers semble une alternative pertinente. Pourtant, il est bien connu que l'aluminium et ses alliages sont moins bons conducteurs électriques que le cuivre (environ 50-60 %IACS). Ainsi, afin de transmettre la

même quantité de courant qu'un câble conducteur en cuivre, il faut des câbles en aluminium de plus grande section (rapport de section compris entre 1,4 et 1,6), ce qui vient contrebalancer la diminution de la masse et du coût du câblage automobile. Il semble donc absolument nécessaire de développer une méthode permettant d'optimiser la conductivité des câbles en aluminium. C'est dans ce contexte particulier que s'inscrit cette étude.

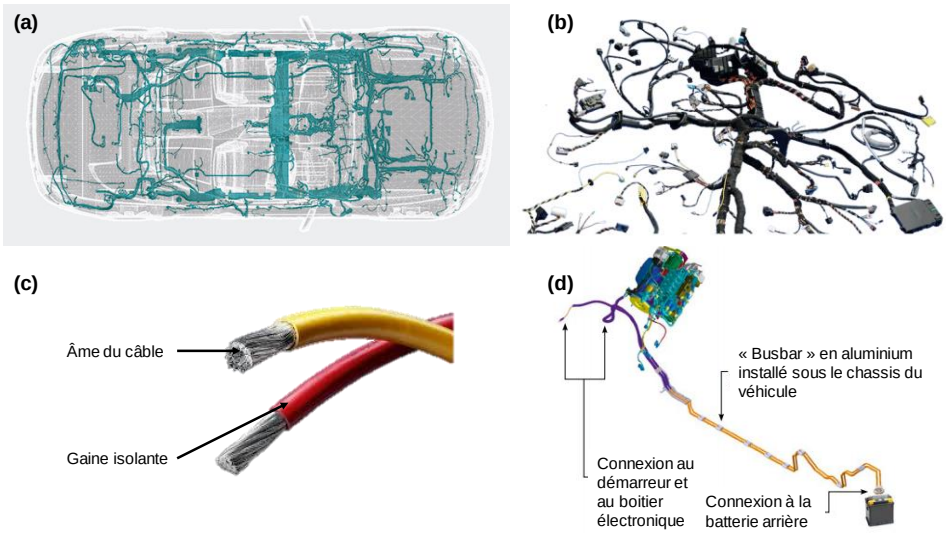


Figure 1-1 : (a) Système de Distribution Electrique (SDE) d'un véhicule automobile ; (b) faisceau électrique ; (c) câble électrique en aluminium ; (d) schéma d'un « Busbar » en aluminium.

2. Les alliages d'aluminium utilisés dans le câblage

Les constructeurs automobiles utilisent actuellement 3 types d'alliages d'aluminium pour réaliser des câbles électriques :

- des alliages de la série 1xxx non alliés avec des niveaux de pureté variables en fonction des constructeurs (>99.7 % dans le cas de LEONI). Ces alliages sont utilisés pour leur très bonne conductivité électrique de par leur pureté ainsi que leur bonne résistance à la corrosion. Ils possèdent cependant des propriétés mécaniques inférieures à celles des autres alliages d'aluminium ;
- des alliages de la série 6xxx comportant du magnésium et du silicium comme éléments d'addition. Ces alliages ont été choisis pour leur aptitude à la mise en forme, leur bonne résistance à la corrosion et leurs bonnes propriétés mécaniques ;
- des alliages de la série 8xxx généralement alliés en fer. Ces alliages possèdent des propriétés analogues à ceux de la série 1xxx.

Parmi ces 3 types d'alliages, deux catégories associées au mode de durcissement appliqué sont considérées :

- les alliages à durcissement par écrouissage (1xxx, 3xxx, 5xxx et 8xxx) auxquels appartient l'alliage 1xxx de cette étude ;
- les alliages à durcissement structural (2xxx, 6xxx et 7xxx) auxquels appartient l'alliage 6xxx de cette étude.

Ce distinguo est à l'origine de variations du procédé de mise en forme des fils fins en aluminium. Néanmoins, la première étape dans la chaîne de mise en forme des brins d'aluminium est commune à tous les alliages. Elle consiste en une étape d'élaboration de l'alliage suivie d'une étape de coulée continue sous forme de barreaux cylindriques. Cette méthode a déjà été largement décrite au travers de nombreuses thèses et documents techniques et ne sera donc pas détaillée dans ce manuscrit. Il semble cependant nécessaire de préciser que c'est lors de cette étape de solidification que sont formées les particules intermétalliques grossières auxquelles seront associés de nombreux résultats de cette étude.

Chaque famille d'alliages possède sa propre classification en fonction de l'état métallurgique considéré. La nomenclature utilisée selon la norme EN515 (1993) est présentée dans la *Figure 1-2*.

(a)	Alliages 1xxx
H1x	Ecrouissage seul
H2x	Ecrouissage et recuit partiel
H3x	Ecrouissage et stabilisation par un traitement thermique
H4x	Ecroui et peint ou laqué

(b)	Alliages 1xxx
O	Etat recuit
Hx1	Nuance écrouie la moins dure
Hx2	Nuance ¼ dure (12%)
Hx4	Nuance ½ dure (25%)
Hx6	Nuance ¾ dure (50%)
Hx8	Nuance dure (75%)
Hx9	Nuance extra-dure

(c)	Alliages 6xxx
T1	Vieillissement naturel uniquement
T2, T6	Mise en solution, trempe, revenu
T3	Mise en solution, trempe, écrouissage, vieillissement naturel
T4	Mise en solution, trempe, vieillissement naturel
T5	Revenu
T7	Mise en solution, trempe, sur revenu
T8	Mise en solution, trempe, écrouissage, revenu
T9	Mise en solution, trempe, revenu, écrouissage

Figure 1-2 : Nomenclature des états métallurgiques des alliages (a) et (b) à durcissement par écrouissage ; (c) à durcissement structural (Norme EN515, 1993).

Les « busbar » en aluminium sont ensuite obtenus par extrusion simple. En ce qui concerne les brins d'aluminium, le procédé de mise en forme diffère selon le type d'alliage

considéré. Le procédé est généralement constitué de plusieurs étapes de traitements mécaniques et thermiques permettant l'obtention d'un fil fin en aluminium (*Figure 1-3*). L'âme du câble est ensuite obtenue par toronnage des brins d'aluminium.

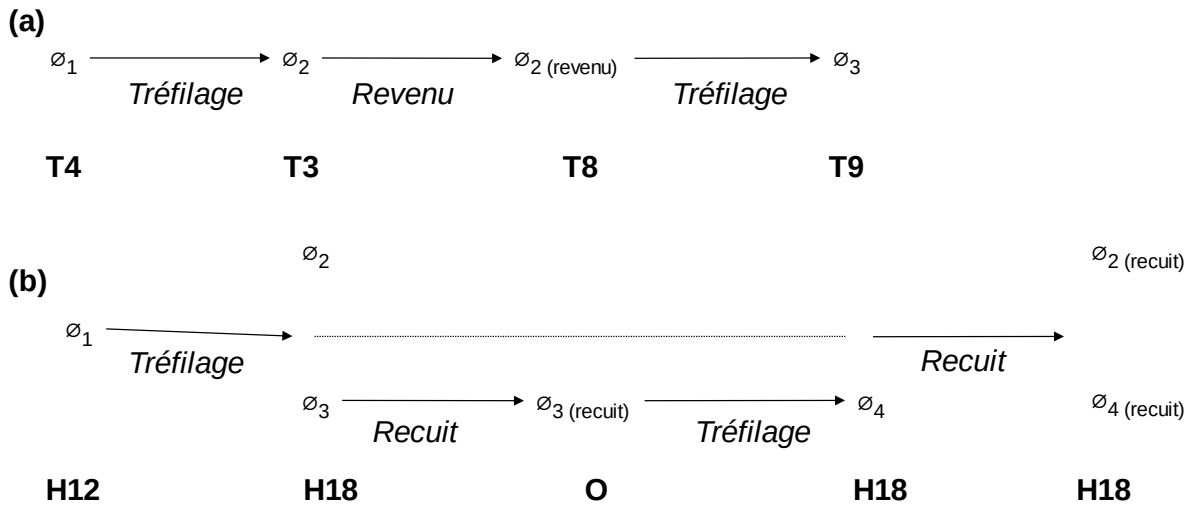


Figure 1-3 : Étapes de mise en forme des fils fins en aluminium : (a) alliages 6xxx et (b) alliages 1xxx.

Dans le cadre de cette étude, une nouvelle étape est ajoutée au procédé de mise en forme des « busbar » ou fils fins en aluminium, et ce, directement après l'étape d'extrusion comme schématisé en *Figure 1-4*. Cette étape est appelée Equal-Channel Angular Pressing - Conform (ECAP-C) en anglais ; le principe de ce procédé sera détaillé dans le paragraphe III. de ce chapitre. L'introduction de cette étape supplémentaire a pour objectif d'améliorer les propriétés électriques et mécaniques de l'alliage sans pour autant modifier la géométrie des barreaux cylindriques, et conserver ainsi leur aptitude à la mise en forme, ni induire des problèmes de durabilité des câbles électriques.

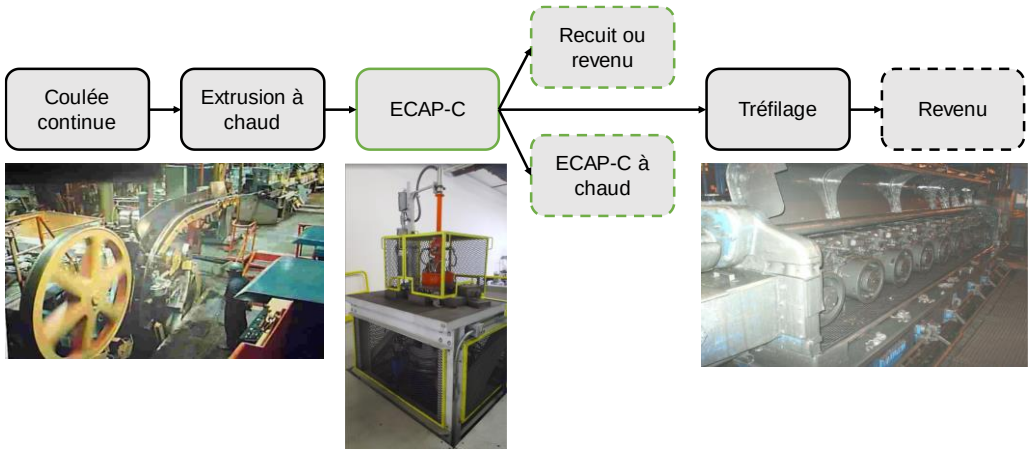


Figure 1-4 : Schéma de principe du procédé de mise en forme des fils fins en aluminium tel que proposé dans cette étude.

3. Types d'endommagement rencontrés lors d'une utilisation en service

Pour aborder la problématique de la durabilité des câbles automobiles, il convient de s'interroger sur les multiples sollicitations qu'ils subissent en service. Au sein d'un véhicule automobile, les câbles électriques sont exposés à différents agents agressifs tels que les sels de déneigement ou encore les nombreux fluides nécessaires au fonctionnement du véhicule (liquide batterie, liquide de frein, huile moteur, …). Malgré la gaine isolante, une pénétration de ces fluides est possible (notamment au niveau des assemblages câbles-connectiques) et peut provoquer un endommagement en corrosion des câbles en aluminium. La contribution de cet endommagement est généralement évaluée par des essais au brouillard salin dans l'industrie ou par des essais électrochimiques en laboratoire.

De plus, un endommagement mécanique des câbles n'est pas à exclure, que ce soit lors de l'installation des faisceaux ou « busbar » sur le véhicule ou lors du fonctionnement du véhicule. Dans le premier cas, la contrainte est statique et l'endommagement se rapproche d'une sollicitation mécanique monotone qui peut être simulée par des essais de traction en laboratoire. Dans le second cas, les vibrations générées par le moteur ou le mouvement du véhicule vont induire une sollicitation mécanique cyclique au niveau des câbles. L'endommagement résultant est généralement étudié par des essais sur pot vibrant dans l'industrie ou des essais de fatigue en laboratoire.

Enfin, ces différentes sollicitations ne peuvent rarement être dissociées lors de l'utilisation en service des câbles en aluminium. En effet, généralement une action conjuguée de ces différentes contraintes environnementales et mécaniques est observée sur véhicule. Ce dernier type d'endommagement peut être simulé par des essais de corrosion sous contrainte ou encore des essais de fatigue-corrosion en laboratoire.

La question qui se pose ici est alors de déterminer dans quelle mesure l'introduction du procédé ECAP-C dans la chaîne de fabrication des fils fins en aluminium peut modifier leur tenue en corrosion et fatigue-corrosion. Cela suppose bien entendu d'étudier dans un premier temps les changements microstructuraux liés au procédé ECAP.

Le contexte de cette étude est donc ancré dans une problématique industrielle étroitement liée aux considérations écologiques et économiques actuelles. Des questionnements liés à la durabilité des câbles en aluminium ont été soulevés et feront l'objet des paragraphes qui vont suivre.

II. Microstructure et propriétés en service des alliages d'aluminium des séries 1xxx et 6xxx

Ce paragraphe a pour objectif de proposer une première approche, basée sur les résultats de la littérature, des liens possibles existant entre la microstructure, le comportement en corrosion et le comportement en fatigue-corrosion des alliages 1xxx et 6xxx. Quand cela était pertinent, ces deux types d'alliages ont été traités séparément.

1. Microstructure et propriétés mécaniques des alliages 1xxx et 6xxx

a. État de précipitation

i. Précipitation grossière des alliages 1xxx et 6xxx

La présence de fer au sein des alliages de la série 1xxx, et plus particulièrement de l'alliage 1350 de cette étude, est à l'origine de la formation de particules intermétalliques grossières riches en fer lors de l'étape de solidification. Allen et al. ont ainsi démontré que, de par sa très faible solubilité dans l'aluminium, la majorité du fer présent dans l'alliage précipite sous la forme de phases Al_3Fe de structure monoclinique [1]. Cependant, Sundman et al. ont mis en évidence la formation d'autres phases en fonction de la teneur en fer des alliages. Par ailleurs, la présence d'autres éléments tels que le silicium peut mener à la formation de phases ternaires au sein des alliages 1xxx [2].

De la même manière, l'ajout de silicium et de magnésium lors de l'élaboration des alliages 6xxx entraine la formation de particules intermétalliques grossières dans les zones interdendritiques lors de l'étape de solidification [3]. Ces composés ont été identifiés par Belov et al. comme 4 phases distinctes [4]:

- les précipités Al_3Fe ;
- la phase α-Al_8Fe_2Si (hexagonale de paramètres a = 12,3 Å et c = 26,3 Å) ;
- la phase β-Al_5FeSi (monoclinique de paramètres a = b = 6,12 Å et c = 41,5 Å, β = 91 °) ;
- la phase π-$Al_8FeMgSi_6$ (hexagonale de paramètres a = 6,63 Å et c = 7,94 Å).

Ces phases ont été observées par de nombreux auteurs au sein des alliages 1xxx et 6xxx par la suite [2,5–9].

La fraction volumique de ces phases dépend de la teneur en éléments d'alliage et du ratio Fe/Si. Belov et al. ont par exemple calculé la fraction volumique de ces phases en fonction

de la teneur en fer dans un alliage 6xxx (avec des teneurs en magnesium et silicium constantes) [4]. Ces résultats sont rassemblés dans la *Figure 1-5*.

Fe content in alloy, %	Volume fractions of phases, vol.%			
	Al_3Fe	α(AlFeSi)	β(AlFeSi)	π(AlFeMgSi)
0.1	0.19	0.23	0.31	0.88
0.2	0.38	0.46	0.63	1.76
0.3	0.56	0.69	0.94	2.64
0.4	0.75	0.91	1.25	3.51
0.5	0.94	1.14	1.57	4.39
1.0	1.88	2.29	3.13	8.78

Figure 1-5 : Fraction volumique des phases contenant du fer dans les alliages 6xxx [4]

D'autres auteurs ont choisi d'étudier l'influence du ratio Mg/Si sur la densité des intermétalliques grossiers. Zhong et al. ont ainsi montré qu'un alliage 6xxx de composition Al-0,4Mg-1,2Si (silicium en excès) présentait une distribution plus homogène et une densité de phase α 1,5 fois plus élevée que pour un alliage de composition Al-1Mg-0,5Si (magnésium en excès) [10]. Un excès de silicium permettrait d'avoir une plus grande quantité de silicium disponible pour former les précipités α-Al_8Fe_2Si. Inversement, une autre étude a montré qu'un excès de magnésium entraînait un enrichissement des particules intermétalliques grossières Al-Fe-Si en magnésium pour un alliage 6xxx tréfilé (10 mm) ayant subi un traitement de revenu (*Figure 1-6*) [11].

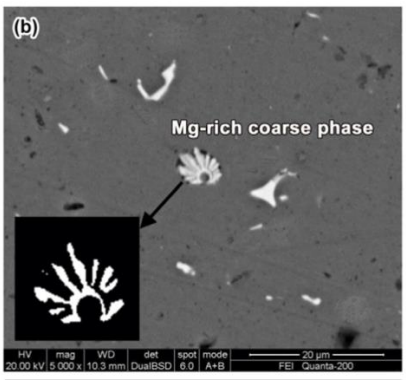


Figure 1-6 : Précipité grossier riche en magnésium observé dans un alliage 6xxx avec excès de magnésium [11].

ii. Durcissement structural des alliages 6xxx

Comme indiqué précédemment, les alliages de la série 6xxx contiennent deux éléments d'alliage majoritaires : le magnesium et le silicium. Ces derniers sont à l'origine de la formation

de phases secondaires lors des traitements de vieillissement : c'est le principe du durcissement structural ou durcissement par précipitation.

La séquence de précipitation des alliages 6xxx a déjà été largement étudiée par la communauté scientifique [11–22]. La séquence communément admise est la suivante :

Solution solide sursaturée → inclusions/zones GP → β'' → β' (/B'/U1/U2) → β

Les zones de « Guinier-Preston » (GP) se forment à partir de la solution solide sursaturée en éléments d'alliage. Elles consistent généralement en une alternance de couches d'atomes de silicium et magnésium et constituent des sites de germination pour les phases β''. Elles peuvent se présenter sous la forme de fines plaques de 2,5 nm d'épaisseur et 30 nm de longueur orientées parallèlement à la direction $<100>_m$ [15] ou sous forme quasi-sphérique (1 à 2 nm de diamètre) [14]. De nombreux auteurs ont montré que ces zones, quelle que soit leur structure, étaient fortement cohérentes avec la matrice [14–16,23].

Les phases β'' sont directement issues des zones GP ayant évolué sous forme d'aiguilles très fines orientées dans la direction <100> [24]. De nombreux auteurs ont essayé de déterminer la structure cristallographique de ces phases métastables. Perovic et al. ont par exemple proposé une structure monoclinique (a = 1,5 Å, b = 2,0 Å et c = 15,0 Å) [25]. Cette structure est souvent utilisée pour décrire les phases β'' dans la littérature [14].

Les phases β' sont des composés de structure cristallographique hexagonale de paramètres de maille a = 0,715 nm et c = 1,215 nm. Ces données ont pu être obtenues à l'aide d'analyses HREM et EDS par Vissers et al. [26]. Plus récemment, de nouvelles structures ont pu être mises en évidence pour les phases accompagnant la formation des précipités β'. Ainsi, les phases B' ont pu être identifiées comme des phases $Mg_9Al_3Si_7$ de structure hexagonale par Ravi et al. [22]. Les phases U1 et U2 correspondraient aux composés intermétalliques $MgAl_2Si_2$ trigonal et $Mg_2Al_2Si_2$ orthorhombique [27,28].

La phase β-Mg_2Si est le composé d'équilibre issu de la séquence de précipitation. Elle peut précipiter sous forme de bâtonnets ou de plaquettes et présente une structure cubique face centrée de paramètre de maille a = 6,39 Å [4]. Adrien Laurino a observé des précipités intergranulaires β-Mg_2Si sous forme de bâtonnets (35 nm x 140 nm) sur un alliage 6101 T4 revenu à 180 °C pendant 10 h [8]. A titre d'information, dans une étude récente, les auteurs se sont efforcés de répertorier toutes les phases pouvant se former lors du durcissement structural des alliages 6xxx [29].

Plusieurs facteurs contrôlent la séquence de précipitation des alliages 6xxx :

1. le ratio Mg/Si au sein de l'alliage semble influencer directement la formation de ces phases lors du durcissement structural [11]. Par exemple, Zou et al. ont observé une augmentation de la densité de phase β' pour un alliage 6022 T6 avec excès de magnésium (Mg/Si = 2) par rapport à un alliage avec excès de silicium (Mg/Si = 0,55) [30] ;
2. les durées et les températures des traitements de vieillissement jouent aussi un rôle majeur vis-à-vis de la formation et de la croissance des phases durcissantes. Par exemple, après un traitement de revenu à 185 °C pendant 10 h, l'alliage 6101 (initialement à l'état T4) présente de nombreux précipités durcissants sous forme de baguettes de type β'' mis en évidence par des observations au MET et des analyses ATD. De plus, le traitement de revenu semble entraîner la formation de précipités fins intergranulaires correspondant au composé cubique face centrée Mg_2Si (a = 6,39 Å) ainsi qu'une zone appauvrie en précipités (Precipitate Free Zone en anglais, PFZ) au niveau des joints de grains. Ces éléments microstructuraux n'avaient pas pu être identifiés à l'état T4 [8]. Xu et al. observent eux aussi la formation, durant le vieillissement, de fines aiguilles de β'' qui se transforment progressivement en bâtonnets de phase β' après seulement 5 h de traitement pour des alliages 6xxx expérimentaux possédant différents ratios Mg/Si [11]. Enfin, Edwards et al. ont étudié l'influence des durées et des températures de vieillissement sur un alliage 6061 mis en solution à 530 °C pendant 1,5 h et trempé à l'eau. Des observations réalisées au microscope électronique ont permis de mettre en évidence la précipitation des phases β'' au pic de dureté et la formation de phases B' pendant le sur-vieillissement [20].

Il faut toutefois noter que les traitements thermo-mécaniques tels que le tréfilage ou tout autre traitement de déformation plastique sévère peuvent aussi influencer le durcissement structural des alliages 6xxx. Cet aspect particulier sera discuté dans le paragraphe III.

b. Propriétés mécaniques et microstructure

i. Durcissement par écrouissage des alliages 1xxx

Comme expliqué dans le premier paragraphe, les alliages de la série 1xxx sont des alliages à durcissement par écrouissage. Cela signifie que seule l'application de procédés de

déformation spécifiques à une température inférieure à celle de recristallisation permet d'améliorer les propriétés mécaniques de ces alliages. De manière générale, le durcissement est ici associé à des mécanismes d'affinement de la taille de grains et de réarrangement des dislocations [31–33]. Ces mécanismes étant étroitement liés aux conditions de mise en forme des alliages 1xxx, ils seront détaillés dans le paragraphe III. de ce chapitre.

A titre d'exemple, le *Tableau 1-1* résume les propriétés mécaniques d'un alliage 1350 selon la norme EN1715-1 :

	Résistance mécanique maximale (MPa)	**Allongement à la rupture (%)**
O	75	18-30
H12	110	12-16
H14	130	10
H16	> 150	5
H18	> 172	< 2

Tableau 1-1 : Propriétés mécaniques de base de l'alliage 1350 (Norme EN1715-1).

La résistance mécanique maximale augmente et l'allongement à la rupture et donc l'aptitude à la mise en forme de l'alliage diminuent avec l'augmentation du taux d'écrouissage.

ii. Durcissement par précipitation des alliages 6xxx

L'objectif principal des traitements de durcissement structural est d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium de la série 6xxx. Dans le paragraphe précédent, il a été dit que ces traitements modifiaient considérablement la microstructure des alliages 6xxx. Ces changements peuvent impacter directement ou indirectement les propriétés mécaniques des alliages.

Siddiqui et al. ont démontré, par exemple, l'influence des zones GP sur les propriétés mécaniques des alliages 6xxx. En effet, la ségrégation locale des atomes de soluté provoque une distorsion des plans du réseau qui peut s'étendre sur plusieurs couches atomiques dans la matrice. Une augmentation du nombre de zones GP génère alors une augmentation du degré de distorsion de la matrice et permet ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques et le comportement à la rupture de l'alliage [23].

Parmi les phases formées lors du durcissement, les phases β'' sont considérées comme les phases les plus « durcissantes » dans les alliages 6xxx. Leur effet bénéfique sur les

propriétés mécaniques des alliages 6xxx a été mis en évidence plusieurs fois dans la littérature [34,35]. Xu et al. ont montré qu'un alliage contenant un excès de silicium et donc une densité plus importante de phases β'' présentait une limite à la rupture supérieure à celle mesurée pour un alliage contenant un excès de magnésium (et donc une densité inférieure de phase β'') [11]. Ce résultat semble mettre en évidence le rôle prépondérant des phases β'' sur l'optimisation des propriétés mécaniques. Gupta et al. avaient d'ailleurs montré auparavant que la formation de fines aiguilles de β'' cohérentes avec la matrice au sein des alliages 6xxx leur permettait d'atteindre une résistance mécanique optimale [36]. Le mécanisme de durcissement des précipités β'' est un mécanisme de blocage des dislocations par cisaillement. A l'inverse, Jiang et al. ont montré que les phases β'/β induisaient un durcissement du matériau par un mécanisme de contournement d'Orowan [37]. Néanmoins, l'effet durcissant des phases β'/β reste inférieur à celui des phases β''. En effet, lors du cisaillement des précipités β'' par les dislocations, une énergie plus importante est nécessaire pour entretenir le mouvement des dislocations de par l'existence d'interactions à faible et grande distance [11].

La formation des composés β'', β' et β étant liée aux conditions de vieillissement des alliages 6xxx, il est évident que les durées et les températures des traitements thermiques vont jouer un rôle majeur dans l'optimisation des propriétés mécaniques de ces alliages. Ainsi, après un traitement de revenu à 185 °C pendant 10 h, l'alliage 6101 présente de meilleures propriétés mécaniques qu'à l'état T4 [38]. En effet, la valeur de la résistance mécanique maximale (R_m) est multipliée par un facteur 1,3, la limite d'élasticité augmente de 90 MPa à 215 MPa tandis que l'allongement à la rupture diminue. De plus, la formation de précipités fins intergranulaires Mg_2Si et d'une PFZ entraine une évolution du mode de rupture de l'alliage. Ainsi, des zones de rupture intergranulaire ductile ont pu être mises en évidence en lien avec cette précipitation intergranulaire [8]. Zander et al. ont montré qu'un alliage 6056 tréfilé ayant subi un traitement de revenu à 172 °C pendant 12 h (état T6) présentait lui aussi une dureté supérieure à celles mesurées pour un état T4 ou un état tréfilé brut (*Figure 1-7*) [39].

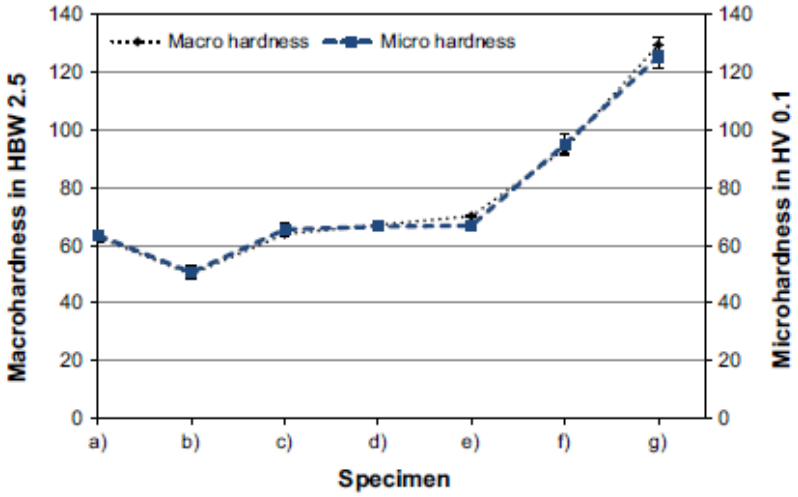


Figure 1-7 : Macro-dureté et micro-dureté d'un alliage 6056 à différentes étapes du procédé de mise en forme de câbles électriques : (a) ébauche, (b) homogénéisé, (c) tréfilé (ϵ=0,3), (d) tréfilé (ϵ=0,6), (e) tréfilé (ϵ=0,8), (f) T4, (g) T6 [39].

Enfin, l'effet d'un traitement de revenu sur les propriétés mécaniques des alliages 6xxx a aussi été l'objet des travaux de Edwards et al. déjà évoqués précédemment [20]. Des mesures de dureté Brinell réalisées sur un alliage 6061 montrent une augmentation de la dureté du matériau au cours du vieillissement jusqu'à un pic de durcissement (8 h à 175 °C) à partir duquel une perte de la résistance mécanique est observée (*Figure 1-8*). Pour des durées supérieures de traitement, la notion de sur-revenu est utilisée. Durant cette étape, les phases formées pendant les premières heures de vieillissement vont croître et coalescer ce qui mène à une perte des propriétés mécaniques.

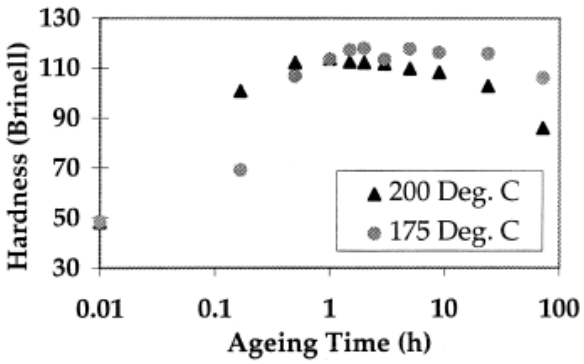


Figure 1-8 : Influence de la durée et de la température de revenu sur la dureté Brinell d'un alliage 6061 [20].

iii. Influence de la précipitation grossière sur le comportement mécanique des alliages 1xxx et 6xxx

Les particules intermétalliques grossières formées durant la solidification de l'alliage sont trop grosses pour être contournées ou cisaillées et ne constituent donc pas de réels freins au mouvement des dislocations. C'est pourquoi l'influence des particules intermétalliques grossières sur les propriétés mécaniques est bien moins importante que celle des précipités fins. Toutefois, cette contribution dépend de la composition des précipités. En effet, Xu et al. ont comparé les faciès de rupture d'alliages 6xxx avec excès de silicium et avec excès de magnésium. Il est intéressant de noter que les alliages présentant un excès de magnésium ont des propriétés mécaniques inférieures par rapport aux alliages avec un excès de silicium, ce qui est mis en évidence par des valeurs de R_m de 193 MPa et 174 MPa, dans le cas d'un alliage présentant un excès de silicium (Si 0,49 wt%) et d'un alliage présentant un excès de magnésium (Mg 0,86 wt%), respectivement. Cela s'explique par la formation, dans le dernier cas, de particules intermétalliques grossières riches en magnésium, qui présentent des propriétés mécaniques différentes des particules riches en fer et silicium observées pour les alliages avec excès de silicium. Ainsi, sur la *Figure 1-9*, les cupules semblent plus petites et moins profondes pour un alliage avec excès de magnésium par rapport à celles observées pour les alliages possédant un excès de silicium, ce qui témoigne d'une moins bonne ductilité pour les alliages avec excès de magnésium [11].

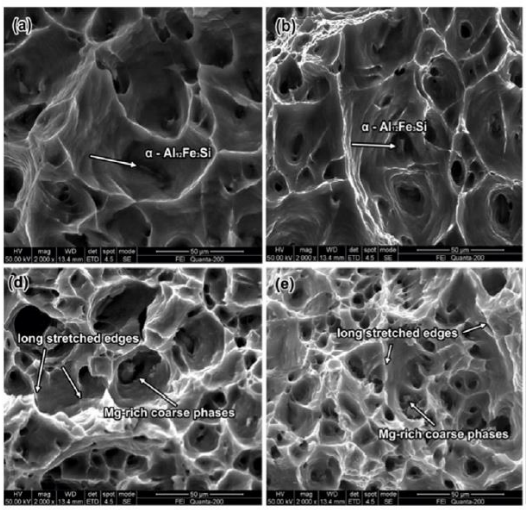


Figure 1-9 : Fractographie après vieillissement de 5 h à 180 °C de différents alliages 6xxx de composition (en wt%) : (a) Si 0,49 ; Mg 0,58 ; (b) Si 0,39 ; Mg 0,59 ; (d) Si 0,35 ; Mg 0,76 ; (e) Si 0,35 ; Mg 0,86 [11].

2. Comportement en corrosion des alliages 1xxx et 6xxx

a. Généralités

La corrosion des métaux est un enjeu important du secteur de l'industrie. En effet, les problématiques de durabilité, d'endommagement et donc de sécurité, liées aux matériaux de structure sont fortement représentées parmi les secteurs principaux de l'industrie tels que l'aéronautique, le spatial, l'automobile ou encore le naval et le nucléaire. Ainsi, à lui seul, le coût de la corrosion serait estimé à 2 % du produit brut mondial. Les alliages d'aluminium représentant une part importante des alliages utilisés dans les secteurs de l'aérospatial ou de l'automobile par exemple, il est nécessaire de comprendre et de maîtriser les mécanismes d'endommagement en corrosion associés.

La corrosion d'un métal consiste en une réaction d'oxydo-réduction entre ce dernier et l'environnement dit « agressif ». Les phénomènes de corrosion dépendent donc à la fois de paramètres liés au métal lui-même (composition chimique, microstructure, état de surface, état de contrainte) et de paramètres environnementaux (température, pression, composition chimique). Généralement, deux formes de corrosion sont distinguées : la corrosion uniforme ou généralisée et la corrosion localisée. L'aluminium est un métal naturellement passif. En effet, le diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau montre que, lorsque le pH est compris entre 4 et 9, un film d'oxyde naturel Al_2O_3 se forme spontanément à l'air [40]. Pour un pH<4, le matériau se dissout pour donner des ions Al^{3+} tandis que pour un pH>9, il se dissout pour former des ions AlO_2^-. On associe ainsi la résistance à la corrosion de l'aluminium à la résistance de sa couche d'oxyde dans le milieu agressif. La couche naturelle d'alumine recouvrant l'aluminium est amorphe et mesure généralement entre 2 et 4 nm d'épaisseur [41]. Elle est très compacte et très adhérente à la surface. Enfin, son épaisseur peut augmenter avec la température de par la formation de couches supérieures de composition et nature différentes de la couche barrière. Ces dernières s'hydratent en milieu humide et sont de fait moins protectrices que la couche barrière. L'histoire thermomécanique de l'alliage peut être associée à des modifications de la couche d'oxyde. En effet, les éléments d'addition en solution solide ou encore les composés intermétalliques constituent des défauts dans le film d'oxyde et peuvent jouer le rôle de sites préférentiels de fragilisation du film lors d'une exposition prolongée à un milieu corrosif (*Figure 1-10*).

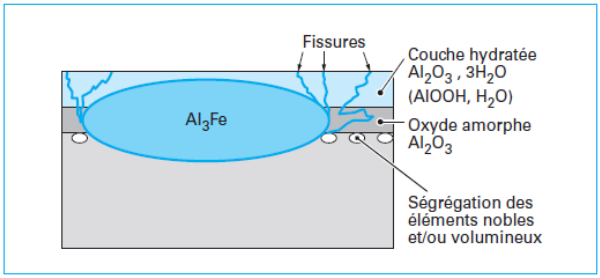


Figure 1-10 : Passivité des alliages d'aluminium [42].

b. Corrosion par piqûres des alliages 1xxx et 6xxx

La corrosion par piqûres consiste en une dissolution localisée de la surface pouvant amener à un endommagement en profondeur du matériau. Il est donc plus difficile de caractériser la résistance à la corrosion dans le cas d'un endommagement par piqûres car la simple observation de l'état de surface du matériau ne permet pas d'évaluer son état de dégradation réel. Le critère de résistance à la corrosion par piqûres d'un métal peut ainsi être lié aussi bien à l'amorçage qu'à la vitesse de croissance des piqûres. Par exemple, dans le cas des aciers inoxydables, la croissance des piqûres est souvent considérée comme un phénomène aléatoire et donc très difficile à maîtriser : les critères de résistance sont donc reliés uniquement à l'étape d'amorçage des piqûres [43].

i. Mécanismes d'endommagement en corrosion par piqûres

De nombreux auteurs ont pu mettre en évidence la sensibilité à la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium principalement en milieu contenant des ions chlorures [44–47]. Le phénomène de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium se déroule généralement en deux étapes (*Figure 1-11*) :

1. Une étape d'amorçage des piqûres : les ions Cl^- sont adsorbés sur le film et le fragilisent localement. Certaines particules intermétalliques grossières, de par leur caractère cathodique vis-à-vis de la matrice, sont le lieu de la réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte [48]. L'alcalinisation du milieu associée à la réaction de réduction de l'oxygène peut entraîner une dépassivation locale du métal. Une fois mis à nu, l'aluminium commence à s'oxyder rapidement entraînant la formation d'une grande densité de micro-piqûres. Ainsi, l'influence des hétérogénéités du film passif et notamment le rôle des particules intermétalliques grossières vis-à-vis de la résistance à la corrosion par piqûres est mis en évidence ;

2. Une étape de propagation des piqûres : au niveau des sites cathodiques, la réduction de l'oxygène dissous entraine la formation d'ions hydroxyde HO^- et ainsi une augmentation locale du pH. En parallèle, les ions Cl^- transportés en fond de piqûre forment avec les ions Al^{3+} issus de la dissolution de l'aluminium un complexe chloruré qui se dépose en fond de piqûre à la place du film passif. L'hydrolyse des ions Al^{3+} entraine la consommation des ions HO^- et donc une acidification du milieu en fond de piqûre et la formation de produit de corrosion $Al(OH)_3$ à l'extrême surface de la piqûre.

   Ces deux étapes sont représentées dans la *Figure 1-11*.

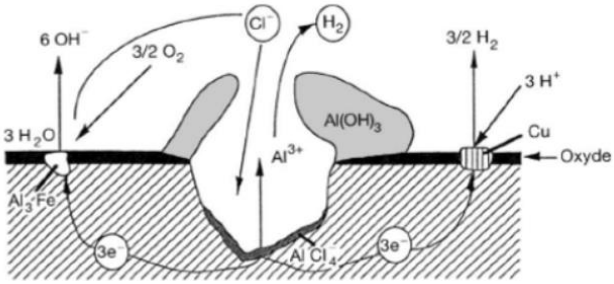


Figure 1-11 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [49].

Il est intéressant de remarquer que ce mécanisme n'est pas propre aux alliages de la série 1xxx et 6xxx. Néanmoins, ces derniers ont la particularité de présenter des précipités riches en fer qui constituent des sites préférentiels de germination des piqûres [38,39,45,50].

ii. Rôle des précipités riches en fer

Comme expliqué précédemment, des particules intermétalliques grossières riches en fer sont présentes à la fois dans les alliages 1xxx et 6xxx. Il semble que les mécanismes de corrosion associés à ces précipités sont identiques quelle que soit la série considérée. Par conséquent, par esprit de synthèse, seul le rôle de ces précipités au sein des alliages 6xxx sera détaillé dans ce paragraphe.

Park et al. ont étudié le rôle des précipités riches en fer dans le comportement en corrosion d'un alliage d'aluminium 6061-T6. Ils montrent à l'aide d'observations au microscope à force atomique (AFM) qu'après 3 h d'immersion dans une solution de NaCl à 0,6 M, des cavités semblent se former autour des précipités Al_3Fe. La taille et le nombre de ces cavités dépendraient de la taille des précipités et du temps d'exposition au milieu corrosif. En immergeant une électrode de Al_3Fe dans des solutions de NaCl désaérées ou non à 0,6 M, les auteurs ont constaté que la présence d'oxygène dissous générait un déplacement du potentiel

d'équilibre de l'électrode vers des potentiels plus positifs (-0,57 V_{ECS}). L'alliage 6061, quant à lui, possède un potentiel de repos de -0,74 V_{ECS} dans une solution aérée de NaCl à 0,6 M. Ce résultat met en évidence le rôle cathodique des précipités Al_3Fe [46]. Krawiec et al. ont eux aussi mis en évidence le rôle cathodique des précipités Al_3Fe en milieu NaCl pour un alliage AlMg2 à l'état brut de fonderie à l'aide d'une micro-cellule électrochimique [51].

Plus récemment, Zander et al. ont mis en évidence le rôle des particules grossières Al-Fe-Si(Mn,Cu) dans les mécanismes de corrosion par piqûres d'un alliage 6056 à l'état T4. Au même titre que les précipités Al_3Fe précédemment évoqués, les phases Al-Fe-Si(Mn,Cu) possèdent un comportement cathodique vis-à-vis de la matrice et induisent ainsi un micro-couplage galvanique à l'origine de la dissolution anodique de la matrice environnante et donc de l'initiation des piqûres de corrosion [39]. Des résultats similaires ont été obtenus pour un alliage 6063-T6 testé selon la norme ASTM G110-92 [52].

D'autres auteurs ont montré que les précipités Al-Fe-Si n'étaient pas activés cathodiquement dès les premiers instants d'immersion en milieu NaCl. En effet, Eckermann et al. n'ont observé une dissolution de la matrice à proximité de ces précipités qu'après 30 min d'immersion d'un alliage 6111 dans une solution de NaCl 1 M contenant 10 mM de $CeCl_3$ (le cérium ne jouant ici que le rôle d'indicateur de l'activité cathodique des précipités Al-Fe-Si) [53].

iii. Rôle des particules intermétalliques grossières Mg-Si au sein des alliages 6xxx

Les particules grossières de type Mg-Si, contrairement aux précipités riches en fer, ont un potentiel généralement plus négatif que la matrice d'aluminium et donc un comportement anodique. En effet, Eckermann et al. ont montré que le magnésium présent dans ces précipités était rapidement dissous lors de l'immersion d'un échantillon de 6111 traité à 350 °C pendant 15 h et 111 h dans une solution de NaCl 1 M + $CeCl_3$ 10 mM. Néanmoins, une fois le magnésium dissout au sein de ces précipités, ces derniers ne possèdent plus d'activité anodique [53]. Guillaumin et Mankowski ont eux aussi observé que les précipités Al-Mg-Si pouvaient constituer des sites de germination des piqûres de corrosion [54]. Des immersions en milieu NaCl 1 M pendant 5 min au potentiel libre d'un alliage 6056-T6 ont permis de mettre en évidence la dissolution préférentielle des particules grossières Al-Mg-Si (*Figure 1-12*).

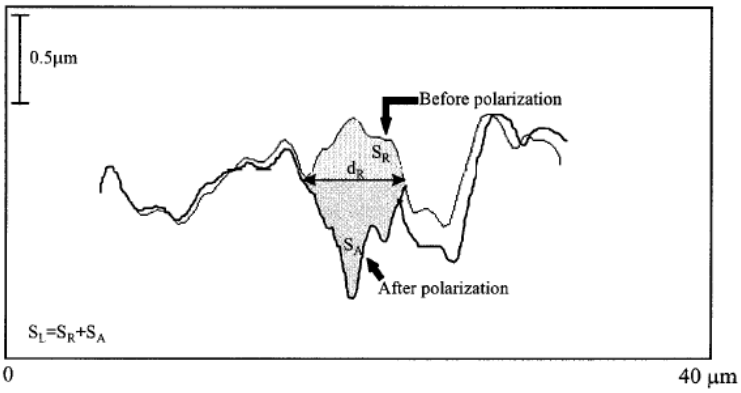


Figure 1-12 : Profils 2D d'une particule Al-Mg-Si avant et après immersion pendant 5 min en milieu NaCl 1 M au potentiel libre d'un alliage 6056 T6 [54].

c. Corrosion intergranulaire des alliages 6xxx

La corrosion intergranulaire est une forme de corrosion qui se caractérise par la propagation des défauts de corrosion au niveau des joints de grains. De nombreux auteurs ont mis en évidence la sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion intergranulaire [8,30,39,55–57]. Ce type d'endommagement est généralement propre aux alliages à durcissement structural pour des raisons qui seront explicitées dans les paragraphes qui vont suivre.

En effet, les mécanismes de corrosion intergranulaire sont intimement liés à l'état de précipitation de l'alliage et plus particulièrement à la présence de précipités au niveau des joints de grains. Zeng et al. ont ainsi montré que les précipités intergranulaires Mg_2Si au sein des alliages 6xxx possédaient un potentiel plus négatif vis-à-vis de la matrice environnante (*Figure 1-13*) [58].

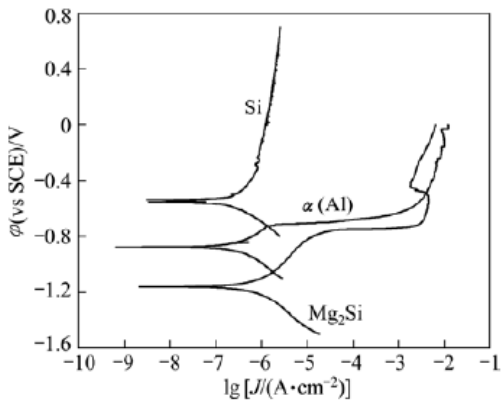


Figure 1-13 : Courbes de polarisation potentio-cinétiques des phases α(Al), Si et Mg_2Si obtenues après immersion dans NaCl 3,5 % [58].

La formation de ces précipités aux joints de grains génère de plus un appauvrissement de la matrice en magnésium et silicium à proximité des interfaces. Cette zone appauvrie en précipités est appelée Precipitate Free Zone (PFZ) et possède un potentiel moins négatif que les précipités Mg_2Si. Après immersion d'un alliage Al-0,63Mg-0,28Si dans une solution de NaCl 3,5 %, une dissolution préférentielle du magnésium contenu dans les précipités est observée. Le silicium restant possède un potentiel moins négatif vis-à-vis de la PFZ ce qui entraîne alors la dissolution anodique de cette dernière et la propagation de la corrosion intergranulaire au sein de l'alliage [58]. D'autres auteurs ont pu mettre en évidence ce mécanisme de corrosion intergranulaire pour les alliages 6xxx [44] (*Figure 1-14*).

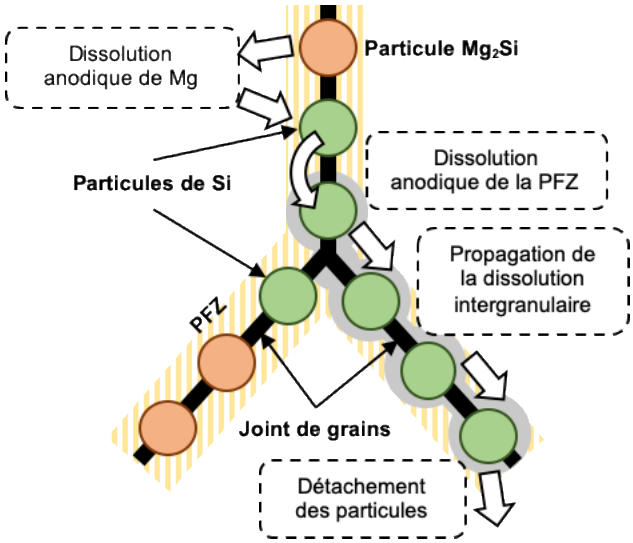


Figure 1-14 : Mécanisme de corrosion intergranulaire des alliages Al-Mg-Si (ne contenant pas de cuivre).

La teneur en éléments d'alliage et la nature des interfaces sont des paramètres de premier ordre lorsque l'on s'intéresse à ces mécanismes particuliers de corrosion (*Figure 1-15*) [55,59]. Par exemple, un excès de silicium étant à l'origine d'une plus grande densité de précipités intergranulaires Mg_2Si et de particules de silicium au niveau des joints de grains, il peut générer une augmentation de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage [55].

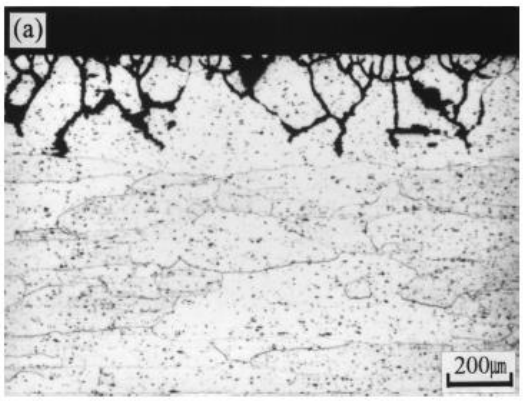


Figure 1-15 : Corrosion intergranulaire d'un alliage 6061 vieilli artificiellement à 175 °C pendant 8 h et immergé dans une solution de NaCl 3 wt% et HCl 1 % pendant 24 h [59].

Guérin et al. ont étudié précisément l'influence de la nature des interfaces et des désorientations internes sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire d'un alliage 2050 T34 et T8. Il a été mis en évidence dans cette étude que les joints de grains fortement désorientés étaient plus sensibles à la corrosion que les sous-joints de grains. Ainsi après 72 h d'immersion en milieu NaCl 0,7 M, 70 % des interfaces corrodées sont des joints de grains (niveau de désorientation > 10 °). De plus, la *Figure 1-16* montre que plus le niveau de désorientation est élevé, plus les interfaces sont sensibles à la corrosion. Le niveau de désorientation interne semble lui aussi être un paramètre d'ordre 1. Les auteurs ont démontré qu'il existait un phénomène de couplage galvanique entre les grains de désorientation interne plus faible et les grains de désorientation interne plus élevée (plus sensibles à la corrosion) entraînant une dissolution préférentielle des interfaces partagées par ces deux types de grains [60].

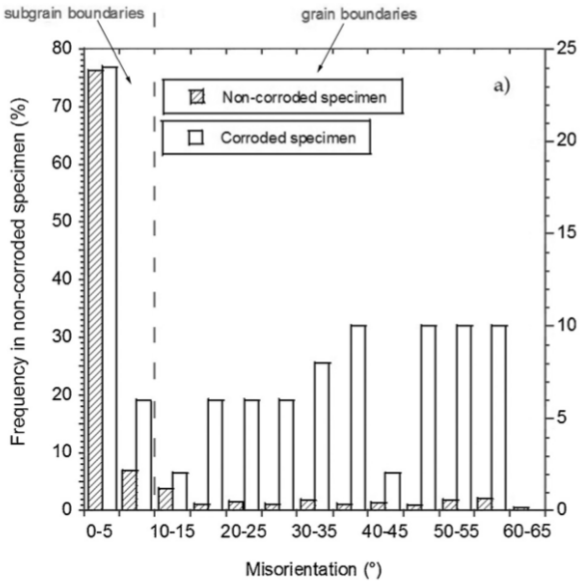


Figure 1-16 : Distribution du niveau de désorientation des interfaces avant et après essai de corrosion pour un alliage 2050 T34 en milieu NaCl 0,7 M [60].

3. Comportement en fatigue-corrosion des alliages 1xxx et 6xxx

a. Comportement en fatigue des alliages 1xxx et 6xxx

Le terme fatigue désigne le processus d'endommagement et de rupture des matériaux sous chargement cyclique généralement dans un domaine de chargement inférieur à la limite d'élasticité du matériau. La ruine en fatigue des matériaux est à l'origine de nombreux accidents dans les secteurs ferroviaire, naval et aéronautique notamment. Aujourd'hui, il est estimé à 80 % le nombre de ruptures en service dues à un dimensionnement non adapté à une sollicitation en fatigue. C'est pourquoi encore aujourd'hui de nombreuses études portent sur la compréhension des mécanismes associés à ce type d'endommagement.

Un facies de rupture par fatigue d'un matériau métallique présente généralement trois zones distinctes :

1. Un site d'amorçage ;
2. Une zone de propagation stable ;
3. Une zone de propagation instable qui correspond à la zone de rupture finale.

Ces zones correspondent aux trois grandes étapes qui permettent de décrire l'évolution d'une fissure de fatigue. Lors de l'étape d'amorçage naissent les premières fissures courtes à partir de défauts surfaciques (reliefs d'extrusion/intrusion par exemple) ou métallurgiques

(inclusions, précipités, porosité). Parmi ces fissures courtes, certaines vont finir par évoluer et se propager. C'est l'étape de propagation stable. Cette étape peut elle-même être divisée en trois stades schématisés dans la *Figure 1-17*. Les travaux de cette thèse étant focalisés sur l'étude du comportement en fatigue d'alliages d'aluminium à travers la notion d'endurance et donc d'amorçage des fissures, les mécanismes de propagation ne seront pas détaillés ici. Il peut être cependant intéressant de retenir pour la suite que les joints de grains constituent généralement des barrières à la propagation des fissures mais peuvent aussi devenir des chemins de fissuration préférentiels en milieu corrosif par exemple [61]. Enfin, la troisième étape correspond à une propagation instable de la fissure qui mène rapidement à la rupture de l'échantillon (généralement ductile pour les alliages d'aluminium).

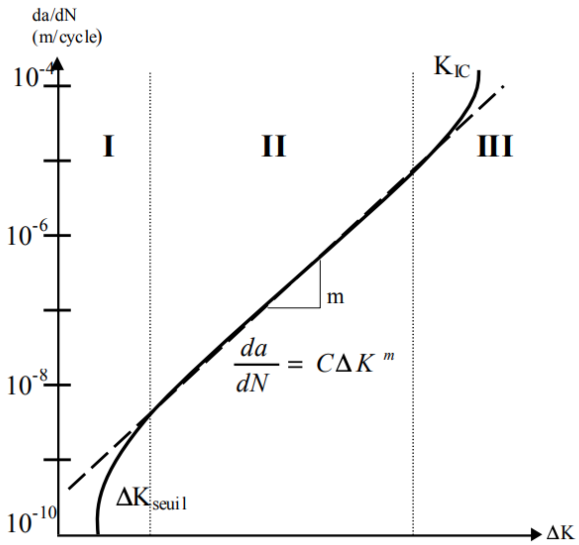


Figure 1-17 : Représentation schématique des différents régimes de propagation en fatigue [62].

La durée de vie des matériaux métalliques en fatigue est généralement représentée à l'aide de courbes d'endurance appelées courbes de Wöhler ou courbes S-N. Ces courbes représentent la contrainte mécanique en fonction du nombre de cycles à rupture du matériau. Trois domaines sont généralement observés (*Figure 1-18*) :

1. Le domaine de fatigue oligocyclique à haut niveau de contrainte pour lequel la rupture a lieu à faible nombre de cycles ;
2. Le domaine d'endurance limitée pour lequel la rupture intervient pour un nombre de cycles limité qui augmente lorsque l'on diminue la contrainte imposée ;
3. Le domaine d'endurance illimitée à faible niveau de contrainte où la rupture ne se produit pas en dessous d'un grand nombre de cycles (10^7, 10^8 voire 10^9 cycles)

généralement supérieur à la durée de vie envisagée dans le dimensionnement de la pièce.

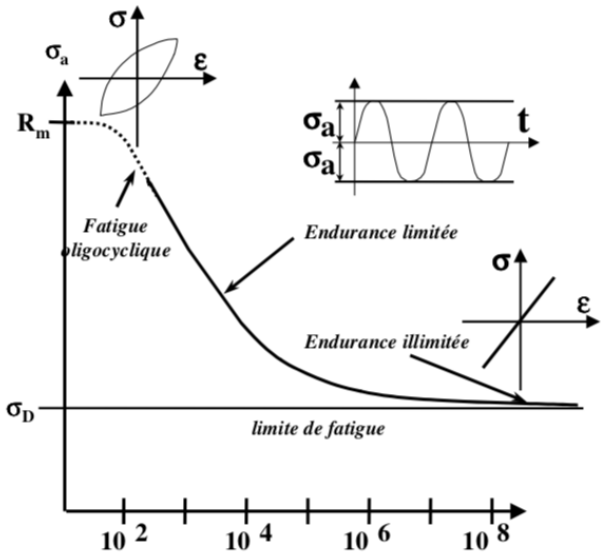


Figure 1-18 : Représentation schématique d'un diagramme de Wöhler [61].

De nombreuses études ont porté sur le comportement en fatigue des alliages d'aluminium. Cependant, peu d'entre elles ont été focalisées sur les alliages de la série 1xxx. En effet, comme expliqué précédemment, ces alliages ne sont généralement pas recherchés pour leurs propriétés mécaniques mais plutôt pour leur bonne conductivité électrique. Cependant, l'influence des procédés de mise en forme notamment dans le cas des conducteurs électriques sur le comportement en fatigue d'alliages 1xxx a fait l'objet de certaines études [63,64]. Ce point sera abordé dans le paragraphe III. de ce chapitre.

En ce qui concerne les alliages à durcissement structural, les résultats sont plus nombreux [23,65–68]. Il est communément admis dans la littérature que les alliages d'aluminium ne présentent pas de limite d'endurance définie contrairement aux aciers par exemple [61]. Dans la thèse d'Adrien Laurino, le comportement en fatigue d'un alliage d'aluminium 6101 a été étudié. Il a été démontré qu'à haut niveau de contrainte (80 % de la résistance mécanique maximale), l'alliage possède une limite d'endurance à 10^7 cycles au-delà de laquelle aucune rupture n'a pu être observée. Qui plus est, les faciès de rupture présentent 3 zones distinctes correspondant aux stades énoncés plus haut [8]. Guerin et al. ont montré, pour un alliage 2050, que l'amorçage de la fissure principale de fatigue était toujours situé au niveau des intermétalliques grossiers au niveau desquels une localisation de la plasticité est observée [69]. La seconde zone correspond à un mode de rupture transgranulaire caractérisé

par la présence de facettes cristallographiques. Ce résultat a été mis en évidence par d'autres auteurs sur des alliages à durcissement structural [70,71]. Ce mode de rupture particulier peut s'expliquer par une localisation de la déformation au niveau des bandes de glissement persistantes (BGP). La zone d'arrachement final est généralement de type ductile à cupules.

Ces derniers résultats ne constituent que des exemples parmi la grande diversité de comportements observés pour les alliages d'aluminium en fonction de leur composition et des traitements de mise en forme appliqués. En effet, certains travaux ont porté sur l'influence de la microstructure et plus particulièrement de l'état de précipitation des alliages 6xxx sur la durée de vie en fatigue de ces alliages. Il a été démontré par Kumar et al., par exemple, que la présence de précipités fins durcissants de type β'' constituait un frein supplémentaire au mouvement des dislocations (par des mécanismes d'épinglage) et permettait ainsi d'augmenter la durée de vie en fatigue de manière significative. A l'inverse, comme expliqué dans le paragraphe précédent, la présence de particules intermétalliques grossières semble néfaste vis-à-vis de la durée de vie en fatigue de par une accumulation des dislocations au niveau de ces précipités entraînant une décohésion de ces derniers et ainsi l'amorçage de la fissure principale. Dans ce travail, l'influence de la nature des interfaces est aussi mise en évidence. Ainsi, une grande densité d'interfaces fortement désorientées serait à l'origine d'un piégeage des dislocations à l'intérieur des grains jusqu'à un niveau de saturation pour lequel une micro-fissure transgranulaire s'amorce. Par conséquent, les durées de vie les plus longues ont été obtenues pour les microstructures présentant une plus grande densité d'interfaces de faible désorientation [65].

b. Comportement en fatigue-corrosion des alliages 1xxx et 6xxx

La notion de fatigue-corrosion désigne l'action conjuguée d'un environnement agressif et d'une sollicitation mécanique cyclique. Elle fait partie des endommagements les plus critiques que l'on puisse rencontrer. L'effet d'une pré-corrosion sur la tenue en fatigue et l'effet simultané de la corrosion et de la sollicitation en fatigue des matériaux métalliques sont habituellement distingués.

i. Effet de la pré-corrosion

De nombreux auteurs ont étudié l'influence d'une pré-corrosion initiale sur la résistance en fatigue d'alliages d'aluminium [72–74]. Tous s'accordent à dire qu'une pré-corrosion entraîne un abattement des durées de vie en fatigue de par un amorçage des fissures

au niveau des défauts de corrosion. Weber et al. ont mis en évidence ce phénomène pour un alliage 6061-T6 [73]. A l'issue de traitements de pré-corrosion de 2 jours et 24 jours, les piqûres de corrosion présentent un diamètre similaire de 7,8 et 7,6 µm respectivement. En revanche, les piqûres sont plus profondes après 24 jours d'immersion (7,7 µm contre 2,0 µm après 2 jours d'immersion). Cependant, les échantillons pré-corrodés 2 jours et 24 jours présentent étonnamment des durées de vie en fatigue identiques (*Figure 1-19*). Ces résultats suggèrent que les défauts de corrosion menant à la ruine du matériau se seraient donc formés dès les premiers temps d'immersion en milieu corrosif et que l'amorçage de la fissure de fatigue a eu lieu très rapidement indépendamment des dimensions des défauts de corrosion [73].

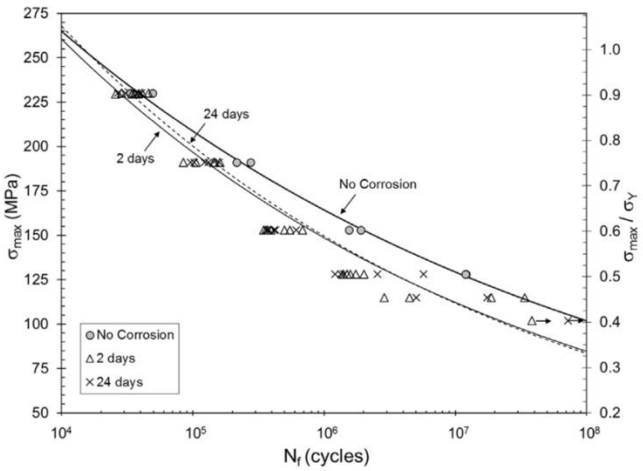


Figure 1-19 : Courbes S-N obtenues pour un alliage d'aluminium 6061-T6 pré-corrodé en milieu NaCl 3,5 wt% [73].

Ce résultat avait déjà été mis en évidence par Guérin et al. pour un alliage 2050 pré-corrodé en milieu NaCl 0,7 M indépendamment de la morphologie de l'endommagement par ailleurs (intergranulaire ou transgranulaire) [69]. L'amorçage des fissures de fatigue au niveau des défauts de corrosion s'explique en partie par une localisation de la déformation plastique à proximité de ces défauts [75]. Certains auteurs ont aussi souligné le rôle de l'hydrogène introduit lors de la pré-corrosion sur les mécanismes d'endommagement en fatigue et plus particulièrement sur l'environnement mécanique en fond de fissure [76,77]. La localisation de la déformation plastique en bout de fissure durant les cycles de fatigue semble en effet favoriser le piégeage de l'hydrogène jusqu'à atteindre une concentration critique qui entraîne une fragilisation supplémentaire du matériau (*Figure 1-20*) [78].

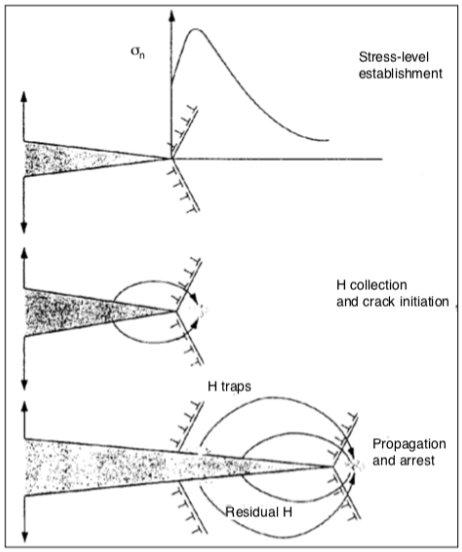


Figure 1-20 : Schématisation d'un mécanisme de micro-rupture assistée par l'hydrogène [79].

Caractériser les effets de la pré-corrosion sur les mécanismes d'amorçage de fissures de fatigue permet ainsi de mieux comprendre les éventuels couplages qui existent lors d'une sollicitation en fatigue-corrosion.

ii. Endommagement en fatigue-corrosion

Les travaux de Guérin et al. et Laurino et al. ont mis en évidence pour des alliages 2050 et 6101, respectivement, un abattement en durée de vie similaire pour des essais de fatigue-corrosion et des essais de fatigue après pré-corrosion. Dans sa thèse, Adrien Laurino montre par exemple qu'à 95 %R_m, l'alliage 6101 présente un nombre de cycles à rupture de 233 000 cycles après 72 h de pré-corrosion contre 254 000 cycles en fatigue-corrosion pour une durée d'exposition de 1,5 h environ. Ce phénomène est directement lié à ce qui a été expliqué dans le paragraphe précédent. En effet, la formation de défauts critiques dès les premiers temps d'immersion en milieu corrosif est responsable d'un amorçage précoce des fissures de fatigue. Cependant, l'obtention d'une durée de vie similaire pour des temps d'immersion plus courts dans le cas des essais de fatigue-corrosion en comparaison des essais de pré-corrosion suggère une synergie entre les effets de la contrainte cyclique et de l'environnement, ce qui a été proposé par de nombreux auteurs. Plusieurs mécanismes ont été mis en avant pour appuyer cette hypothèse :

1. Le premier est lié à une modification des propriétés du film passif durant les cycles de fatigue. En effet, le film d'oxyde présent en surface de l'aluminium peut être fragilisé par l'application d'une contrainte cyclique ce qui permet la mise à nu du métal sous-

jacent et donc la formation de défauts critiques plus rapidement que lors des traitements de pré-corrosion [69,80]. Mueller et al. ont par exemple mis en évidence que la limite en fatigue-corrosion dans le domaine d'existence d'un film de passivité était dépendante de l'épaisseur de ce dernier. Ainsi si l'augmentation de la hauteur des marches de glissement par cycles est inférieure à l'épaisseur du film passif, la pénétration dans le film d'oxyde n'est pas suffisante pour exacerber la dissolution du métal à nu [81] ;

2. Le second est associé à une dissolution préférentielle des bandes de glissement persistantes et demeure intrinsèquement lié au premier mécanisme [80,82]. Il existerait une synergie entre les réactions électrochimiques et l'état de contrainte en fond de défaut qui expliquerait l'amorçage plus rapide des fissures de fatigue pendant les essais de fatigue-corrosion (*Figure 1-21*) [80] ;
3. Le dernier mécanisme correspond à une fragilisation par l'hydrogène assistée par la localisation de la déformation plastique en pointe de fissure (*Figure 1-20*) [38,75,80,83].

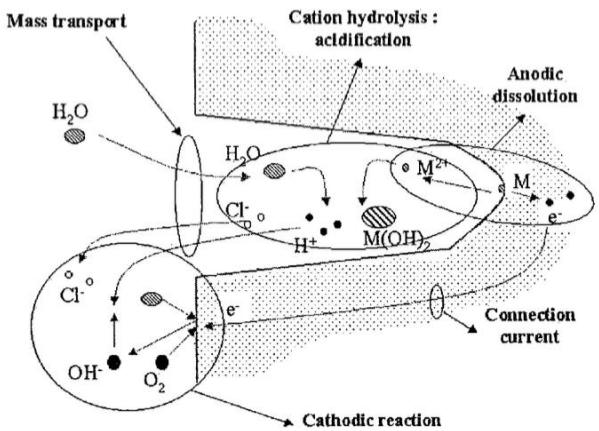


Figure 1-21 : Schéma des réactions électrochimiques ayant lieu en fond de fissure de fatigue-corrosion.

Le type d'endommagement en corrosion ne semble pas être un paramètre d'ordre 1 pour les mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures lors des essais de fatigue-corrosion. Seules les dimensions des défauts qu'ils soient intergranulaires ou transgranulaires semblent jouer un rôle prépondérant. Muller et al. ont montré, que dans le cas d'un endommagement en corrosion par piqûres, une profondeur critique de défaut était nécessaire à l'amorçage de la fissure principale de fatigue. Cependant, il est nécessaire de considérer l'effet des interactions corrosion-déformation sur l'évolution des défauts de corrosion lors

d'un endommagement en fatigue-corrosion. Kondo et al. ont ainsi montré, pour des alliages NiCrMoV, que l'amorçage d'une fissure sur une piqûre de corrosion était rendu possible lorsque la vitesse de propagation de la fissure devenait supérieure à celle de croissance du défaut de corrosion [84]. De même, les effets de la contrainte cyclique sur les propriétés du film passif et les réactions de dissolution en fond de fissure sont dépendantes du niveau de contrainte (ou de déformation) et de la fréquence de sollicitation. Il est communément admis qu'à haut niveau de contrainte et haute fréquence, les effets de l'environnement sont négligeables et c'est l'effet de la déformation plastique qui prédomine [85].

Les liens entre la microstructure, le comportement en corrosion et le comportement en fatigue-corrosion des alliages 1xxx et 6xxx ont été explicités dans ce paragraphe. L'exposé des résultats de la littérature a permis ainsi de mettre en évidence les relations entre précipitation et traitements thermiques appliqués au matériau d'une part, et mécanismes d'amorçage de défauts de corrosion et de fatigue-corrosion d'autre part. Il reste maintenant à dresser un bilan des résultats acquis concernant l'influence des procédés de déformation plastique sévère comme l'ECAP sur la microstructure et, par la suite, sur les propriétés en service des alliages 1xxx et 6xxx.

III. Influence de l'ECAP sur la microstructure et les propriétés d'usage des alliages d'aluminium 1xxx et 6xxx

Dans ce dernier paragraphe, l'objectif est de comprendre les enjeux de l'étude en analysant les données disponibles dans la littérature concernant l'influence des procédés de déformation plastique sévère (notamment l'ECAP) sur la microstructure, le comportement en corrosion et le comportement en fatigue-corrosion des alliages d'aluminium.

1. Description générale des procédés SPD et ECAP

Les procédés de déformation plastique sévère constituent depuis de nombreuses années déjà un moyen efficace d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques et l'aptitude à la mise en forme des alliages métalliques [86]. Parmi tous les procédés déjà existants, le procédé Equal Channel Angular Pressing (ECAP) est maintenant communément utilisé pour obtenir des structures à Grains Ultra-fins (UFG) permettant d'obtenir d'excellentes propriétés mécaniques [87–93]. De plus, l'introduction d'une densité de dislocations élevée durant le procédé permettrait d'augmenter le nombre de sites de germination des précipités au cours du vieillissement des alliages 6xxx, favorisant ainsi un appauvrissement de la matrice d'aluminium en éléments peu conducteurs (magnésium et silicium), menant alors à une nette augmentation de la conductivité électrique de l'alliage [87].

Le procédé utilisé dans cette étude est un procédé Equal-Channel Angular Pressing Conform (ECAP-C) [94]. Ce dernier est basé sur le principe du procédé « Conform » avec l'addition d'une étape finale d'ECAP. L'intérêt de cette méthode est de proposer une déformation continue du matériau au contraire du procédé ECAP simple qui consiste à forcer la déformation de l'échantillon à travers un canal coudé de manière répétée et discontinue. Selon Xu et al. la méthode ECAP possède en effet plusieurs désavantages :

1. Elle consiste généralement en une succession d'étapes de déformation au cours desquelles l'échantillon est alternativement introduit, déformé puis extrait du dispositif ECAP. Cette méthode est donc peu adaptée aux exigences du secteur industriel ;
2. Elle est caractérisée par une limitation en termes de longueur maximale des échantillons pouvant être mis en forme ;
3. Elle entraine une perte de matière utile conséquente de par la non-uniformité de la déformation appliquée notamment aux extrémités de l'échantillon.

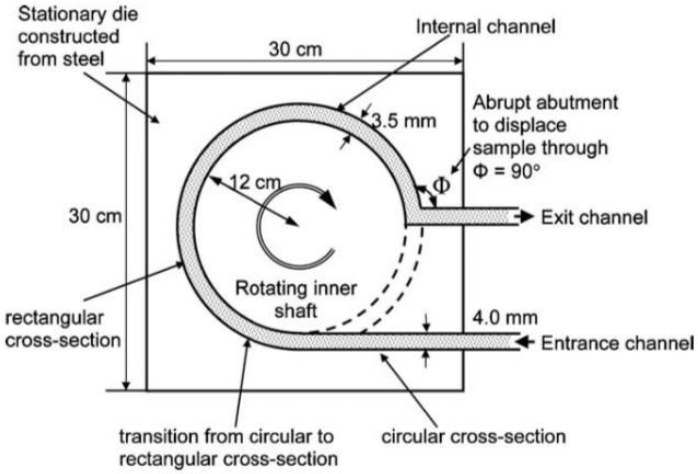


Figure 1-22 : Schématisation du procédé ECAP-Conform (les données numériques ne sont pas celles utilisées dans le cadre de la thèse) [95].

En ajoutant un dispositif ECAP en sortie d'un dispositif « conform », le procédé permet alors de déformer un échantillon de manière continue comme montré sur la *Figure 1-22*.

2. Influence de l'ECAP sur la microstructure et les propriétés mécaniques

a. Influence de l'ECAP sur l'état de précipitation

i. Précipitation grossière

Les traitements thermo-mécaniques peuvent influencer la distribution et la morphologie des phases grossières riches en fer. Néanmoins, comme expliqué précédemment, ces composés se forment pendant l'étape de solidification suivant l'étape de coulée de l'alliage et sont insolubles. Ils ne pourront donc pas être remis en solution par un simple traitement thermique. C'est pourquoi Laurino n'a observé aucune influence d'un traitement de revenu à 180 °C pendant 10 h sur la précipitation intermétallique grossière au sein d'un alliage 6101 [8]. Cependant, les procédés de mise en forme comme l'ECAP induisant un fort taux de déformation, ils peuvent modifier la taille et la distribution de ces particules intermétalliques grossières en provoquant la fragmentation ou la dissolution partielle de ces dernières [96]. C'est le phénomène qu'ont observé Korchef et al. lors de l'étude de l'influence de 4 passes ECAP sur la microstructure d'un alliage d'aluminium pur à 99,1 % (*Figure 1-23*).

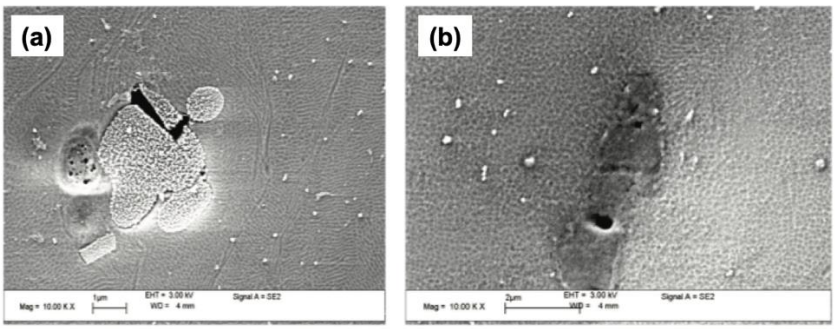


Figure 1-23 : Observations MEB de l'effet de 4 passes ECAP sur la phase α-AlFeSi au sein d'un alliage d'aluminium pur à 99,1 % : (a) fragmentation et (b) dissolution partielle de la particule intermétallique grossière.

ii. Influence des SPD sur le durcissement structural des alliages 6xxx

Afin de comprendre l'influence des traitements SPD sur le durcissement structural des alliages Al-Mg-Si, il est nécessaire de différencier les traitements de vieillissement thermique réalisés après déformation de ceux réalisés pendant la déformation.

La première approche a fait l'objet de nombreux travaux notamment ceux de Kim et al. [86,90,96–98]. Ces derniers ont étudié un alliage 6061 mis en solution à 530 °C pendant 4 h, mis en forme par 4 passes ECAP (Route Bc) puis traité à 100 °C ou 175 °C pendant différentes durées. Après ce traitement thermomécanique, une grande densité de précipités très fins (environ 20 nm) a été observée, la présence de sous-structures de dislocations introduites pendant le procédé semblant être à l'origine de cette précipitation fine. Il semblerait donc que les traitements de déformation plastique sévère permettraient d'accélérer les cinétiques de précipitation (favorisant notamment la phase de germination) lors du vieillissement thermique des alliages d'aluminium [97].

Dans la seconde approche, il s'agit d'augmenter la température durant le procédé de déformation plastique sévère. De nombreuses études récentes ont mis en évidence l'effet de traitement de déformation plastique sévère à haute température sur le durcissement structural des alliages 6000 [87,98–101]. Ainsi Murashkin et al. ont mis en œuvre un procédé ECAP-C isotherme à 130 °C afin de mettre en forme un alliage 6101. Des observations MET ont permis de mettre en évidence la formation de particules sphériques de taille comprise entre 3 et 20 nm avec un ratio Mg/Si de 1,8 correspondant à la phase métastable β'. Ces précipités se sont probablement formés par décomposition de la solution solide lors du vieillissement dynamique induit par le procédé de mise en forme. L'état de précipitation observé est similaire à ce qui aurait été obtenu après un simple traitement thermique à plus haute température. Il y

aurait donc de nouveau un effet positif de la déformation à haute température sur les cinétiques de précipitation [87].

b. Influence de l'ECAP sur la structure de grains

i. Taille et morphologie des grains

Un matériau polycristallin est constitué d'un ensemble de monocristaux appelés cristallites ou grains. Ces derniers sont liés entre eux par des interfaces appelées joints de grains [102]. La structure de grains est un paramètre clé de la microstructure des matériaux métalliques jouant un rôle vis-à-vis de la précipitation mais aussi des propriétés mécaniques et de la corrosion des alliages d'aluminium. Il est possible d'étudier la structure de grains des alliages métalliques selon différents critères. Dans le paragraphe qui va suivre, seuls les critères de taille et de morphologie des grains en lien avec les procédés de mise en forme des alliages d'aluminium 1xxx et 6xxx seront considérés.

Ces critères sont en effet influencés par les traitements thermiques d'une part et les traitements mécaniques d'autre part. Lors d'un traitement de mise en solution à haute température par exemple, l'alliage subit un traitement thermique au-dessus de sa température de recristallisation (approximativement égale à $0{,}5T_m$ où T_m est la température de fusion de l'alliage). Trois étapes distinctes sont alors observées [102] :

1. Une étape de restauration durant laquelle les défauts ponctuels apparus pendant les étapes de mise en forme avant l'étape de mise en solution disparaissent et les dislocations se réarrangent pour former des joints de flexion. Les cristaux séparés par ces joints sont alors exempts de dislocations ;
2. Durant l'étape de recristallisation, des grains libres de contraintes internes peuvent commencer à croître à partir des atomes constitutifs de grains déformés. En résulte une structure de grains équiaxes orientés aléatoirement ;
3. Lorsque la température dépasse celle de recristallisation de l'alliage, un dernier phénomène peut avoir lieu : la croissance de grains. Ce processus génère une augmentation du diamètre moyen des grains.

Il peut s'avérer très difficile de comparer les tailles de grains de différents alliages n'ayant pas subi les mêmes traitements de mise en forme. Néanmoins, il est possible d'évaluer qualitativement l'influence des traitements thermomécaniques sur la taille et la morphologie des grains. Par exemple, dans le cas d'un barreau extrudé de 6101-T4, A. Laurino a observé un

allongement des grains dans la direction d'extrusion. De même, après avoir appliqué un passage ECAP (1 mm/s) et un traitement T6 à un alliage 6101, Jafarlou et al. observent une modification de la taille et de la morphologie des grains. Ces derniers sont plus fins (30 µm), lamellaires et allongés dans la direction de cisaillement. De nouveau, il est possible d'expliquer ces résultats grâce aux mécanismes de déformation des matériaux cristallins. En effet, la déformation plastique d'un matériau cristallin entraîne une forte augmentation de la densité de dislocations. Dans les matériaux à forte énergie de faute d'empilement comme l'aluminium (γ_{FSE} = 170 mJ.m^{-2}), un mécanisme de glissement de ces dislocations prend alors place selon des plans favorables au glissement (plans de plus forte densité atomique). L'arrangement des dislocations entraîne la formation d'une structure cellulaire intra-granulaire à partir d'interfaces à forte densité de dislocations entourant des volumes à faible densité de dislocations (*Figure 1-24*). Ces cellules sont désorientées les unes par rapport aux autres. Avec l'augmentation de la déformation, les cellules s'affinent, se détruisent et se reforment continuellement lors de l'étape de polygonisation jusqu'à atteindre un état quasi-stationnaire. La désorientation des cellules augmente alors avec la déformation. La formation de nouveaux murs de dislocations est activée par la subdivision des murs préexistant à l'intérieur de chaque cellule de dislocations [103].

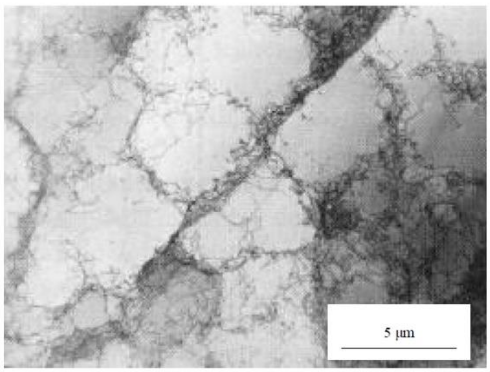


Figure 1-24 : Structure de cellules de dislocations dans un alliage d'aluminium [104].

D'autres auteurs ont aussi mis en évidence l'influence des traitements de déformation plastique sévère comme l'ECAP sur la taille et la morphologie des grains. Ainsi, Farshidi et al. ont montré grâce à des analyses EBSD qu'un alliage 6061 à l'état T4 soumis à plusieurs passages TCP (Tube Channel pressing) voyait sa taille de grains diminuer de 35 µm à 3 µm après 5 passes. De plus, l'addition d'un traitement de revenu à 200 °C pendant 2 h suivi d'une trempe à l'eau semblait générer une forte diminution de la fraction surfacique des grains les plus fins. La nature des interfaces semblait elle aussi modifiée. En effet, la fraction surfacique

de joints de forte désorientation augmentait considérablement avec le nombre de passes ECAP tandis que le traitement de revenu avait un effet antagoniste sur ce paramètre. D'autres auteurs ont constaté ce type de résultats pour des alliages d'aluminium de la série 6xxx [105,106]. Ils ont ainsi mis en évidence un affinement des grains durant l'étape de déformation, expliqué par un processus de recristallisation dynamique continue (CDRX). Ce dernier consiste en l'accumulation continue des dislocations introduites par la déformation au niveau des joints de grains de faible désorientation (LAGBs) qui évoluent peu à peu vers des joints de grains de forte désorientation (HAGBs) [107,108]. Des exemples de mécanismes mis en jeu durant le phénomène CDRX sont schématisés dans la *Figure 1-25 (a)* et la *Figure 1-25 (b)*. Durant le revenu, ce sont plutôt des phénomènes de recristallisation statique (continue ou discontinue) qui sont mis en jeu (*Figure 1-25 (b)* et *Figure 1-25 (c)*). Ces derniers mènent généralement à une augmentation de la taille de grains plus ou moins significative en fonction du taux de pré-déformation imposé durant l'étape de mise en forme [107]. Enfin, les alliages d'aluminium sont aussi sensibles aux processus de restauration statique ou dynamique pendant le revenu ou l'étape de mise en forme respectivement. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux travaux de Sakai et al. notamment [108].

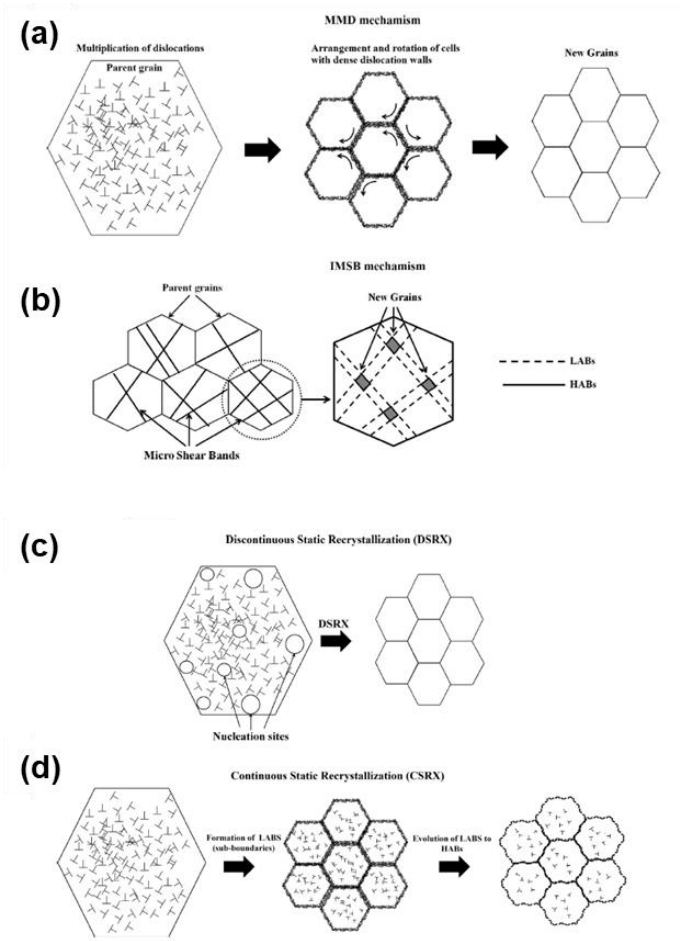


Figure 1-25 : Principe des phénomènes de recristallisation (a) et (b) dynamique continue ; (c) et (d) statique discontinue et continue respectivement [107].

Il a été démontré dans plusieurs études que la multiplication du nombre de passages ECAP permettait d'accentuer l'effet de la déformation plastique sévère sur les paramètres microstructuraux des alliages d'aluminium. En effet, Murashkin et al. montrent qu'une sous structure ultra-fine est formée après 1-2 passages pour un alliage 6101. Après 4 passages, une structure de grains ultra fins est obtenue ainsi qu'une densité importante de joints de grains fortement désorientés. Néanmoins, aucune évolution supplémentaire n'a pu être observée après un plus grand nombre de passes ECAP [87].

ii. Texture cristallographique

On appelle texture la distribution des orientations cristallines au sein d'un matériau. Comme la taille de grains et la nature des interfaces, ce paramètre est très sensible à la déformation et donc aux traitements de mise en forme des alliages métalliques.

Ainsi, Chrominsky et al. observent une texture dite de « fibre » pour un alliage 6082 ayant subi une mise en solution à 520 °C pendant 2 h suivie d'une trempe à l'eau puis 4 étapes d'extrusion hydrostatique (ϵ=0,46) ainsi qu'un revenu à 160 °C (pour des durées allant de 1 à 14 h). Dans cet état, les grains sont orientés préférentiellement dans les directions <111> et <001> [109]. Ces résultats sont cohérents vis-à-vis des études précédentes sur les matériaux c.f.c. [110,111]. Majchrowicz et al. ont étudié l'évolution de la texture et de la nature des interfaces au cours de la déformation pour un alliage 6101 à l'état T4 mis en forme par extrusion hydrostatique. Les différents états considérés dans cette étude sont représentés sur la *Figure 1-26*.

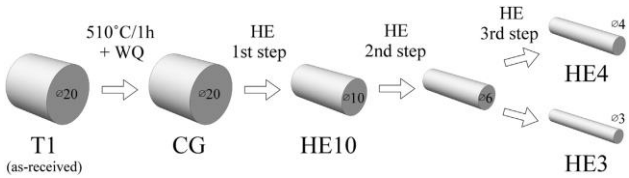


Figure 1-26 : Procédé de mise en forme des différents échantillons de l'alliage d'aluminium 6101 étudié dans le travail de Majchrowicz et al. [112].

Tous les échantillons ont ensuite été vieillis artificiellement à 180 °C pour des durées allant de 1 à 24 h. Des cartographies d'orientation cristallographique réalisées par EBSD montrent la prédominance d'une texture de fibre avec des grains orientés dans les directions <001> et <111> parallèlement à la direction d'extrusion pour les échantillons HE10 et HE4 (*Figure 1-27*).

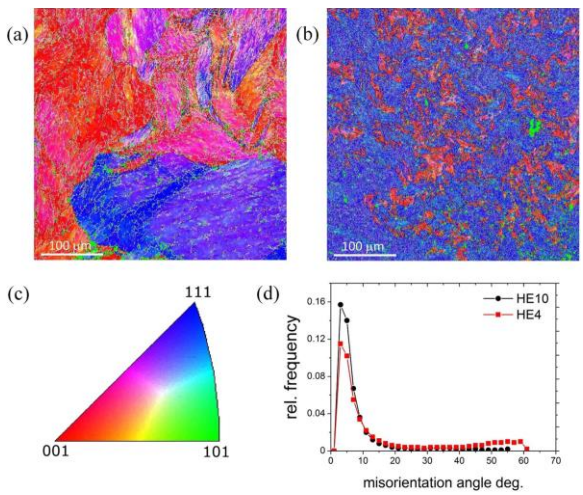


Figure 1-27 : Cartographies d'orientation EBSD pour l'alliage d'aluminium 6101 dans les états (a) HE10 et (b) HE4 avec (c) le code couleur pour les cartographies d'orientation et (d) les distributions des désorientations angulaires pour les deux états [112].

Dans le cas de ce dernier état, la composante <111> est majoritaire par rapport à la composante <001>. On retrouve ici la texture de déformation typique des alliages 6xxx qui a déjà été décrite dans les travaux de Majchrowicz et al. cités ci-dessus et qui a pu être observée de nombreuses fois dans la littérature [113,114]. Ciemorek et al. ont démontré l'influence de la déformation imposée lors d'un procédé ECAP sur la texture globale d'un alliage 1050 à l'état H24. Une modification de la texture initiale de laminage est observée après seulement une passe ECAP-I. Une texture type constituée d'une composante majoritaire <110> typique d'une déformation par cisaillement simple est obtenue [115]. Avec l'augmentation du nombre de passes, la texture semble de plus en plus aléatoire de par l'effet d'activation de plans de cisaillement multiples durant les étapes de déformation (*Figure 1-28*) [116].

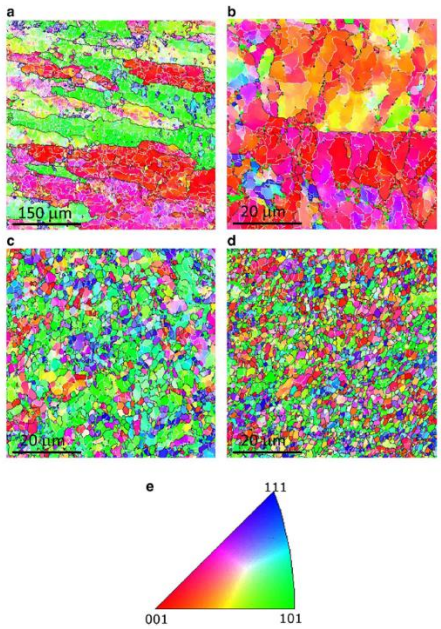


Figure 1-28 : Cartographies d'orientation EBSD pour le plan RD-TD et le plan Y d'un alliage 1050 H24 (a) à l'état initial; après (b) 1 passe; (c) 4 passes et (d) 8 passes ECAP-I [116].

c. Influence de l'ECAP sur les propriétés mécaniques

L'influence des procédés de déformation plastique sévère et plus particulièrement de l'ECAP sur les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium des séries 1xxx et 6xxx est déjà bien connue dans la littérature [32,33,86,87,90,93,107,117,118].

Dans un premier temps, la réduction de la taille de grains d par SPD entraîne un durcissement du matériau par effet Hall-Petch [119] :

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \text{ [120]} \qquad \textit{Équation 1-1}$$

Où σ_0 et k_y sont des constantes positives du matériau.

La multiplication des interfaces accompagnant la diminution du diamètre moyen des grains constitue en effet un frein au mouvement des dislocations lors de la sollicitation mécanique du matériau. Ainsi, après 1 passe ECAP à température ambiante sur un alliage 6061-O, Jafarlou et al. observent une augmentation significative de la dureté de 60 HV à 128 HV reliée à une nette diminution de la taille de grains de 76 à 30 µm en moyenne [117]. Le même résultat a pu être mis évidence par d'autres auteurs pour des alliages 1xxx mis en forme par ECAP [32,33,106].

Dans un second temps, la combinaison de traitements SPD et de traitements thermiques (simultanés ou successifs) peut permettre d'optimiser les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium [87,117]. Par exemple, l'addition d'un traitement T6 après ECAP a permis à Jafarlou et al. d'obtenir une structure de grains bimodale pour un alliage 6061-O. Cette structure composée de petits grains recristallisés entourés de grains plus gros est à l'origine d'une haute résistance à la rupture et d'une meilleure ductilité du matériau [117]. Les travaux de Kim et al. déjà évoqués précédemment ont permis d'étudier l'influence de l'ECAP sur les propriétés mécaniques d'un alliage 6061 à l'issue de traitements thermiques post-ECAP (*Figure 1-29*).

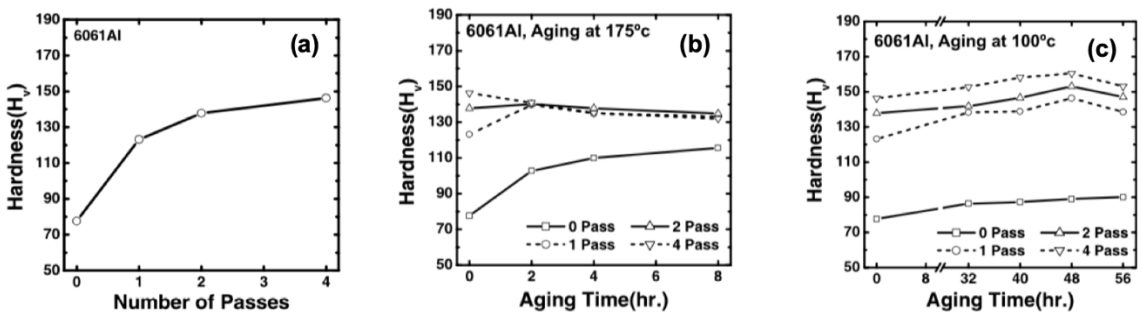


Figure 1-29 : (a) Influence du nombre de passes ECAP sur la micro-dureté d'un alliage 6061 ; (b) et (c) évolution de la micro-dureté d'un alliage 6061 avec la durée des traitements thermiques à 175 °C et 100 °C respectivement [97].

La *Figure 1-29 (b)* montre un adoucissement des échantillons déformés par ECAP à 175 °C. Ce phénomène peut s'expliquer par une possible restauration et une croissance des grains durant le traitement thermique rendues possibles par la quantité d'énergie stockée dans la microstructure des échantillons déformés par ECAP. Des raisons similaires ont déjà été avancées par Murashkin et al. pour expliquer le comportement d'un alliage 6101 traité dans les mêmes conditions [87]. L'effet de la restauration et de la croissance des grains sur les

propriétés mécaniques prédomine sur le durcissement induit par les précipités formés durant le revenu. A l'inverse, à 100 °C, un léger durcissement est observé (*Figure 1-29 (c)*). Ce résultat s'explique par une précipitation fine très dense (20 nm en moyenne) localisée au niveau des sous-structures de dislocations introduites par l'ECAP [97].

L'augmentation de la température durant les procédés de déformation plastique sévère est aussi un moyen de modifier les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium [87,98–101,121]. Dans le cas des alliages 1xxx à durcissement par écrouissage, Chakkingal et al. n'ont cependant observé aucune modification des propriétés mécaniques d'un alliage d'aluminium pur mis en forme par extrusion à 500 °C [121]. A l'inverse, Murashkin et al. ont démontré qu'il était possible d'activer la précipitation des phases durcissantes en réalisant une passe ECAP à haute température (130 °C) sur un alliage 6101. Ainsi, après 6 passes ECAP à 130 °C, la limite à la rupture de l'alliage considéré augmente de 195 MPa à 308 MPa. Ces valeurs sont similaires à ce qui pourrait être obtenu à l'aide d'un traitement de mise en forme conventionnel des câbles de type T81 [87].

Ainsi, l'intérêt de tels traitements de déformation est mis en évidence, les résultats décrits ayant permis de mettre en exergue les paramètres microstructuraux clés à l'origine de l'optimisation des propriétés mécaniques des alliages 6xxx mis en forme par ECAP.

3. Influence de l'ECAP sur le comportement en corrosion et fatigue-corrosion

Comme évoqué précédemment, les procédés de mise en forme peuvent modifier considérablement la microstructure des alliages 1xxx et 6xxx. Il est évident que ces modifications microstructurales peuvent avoir de nombreuses conséquences sur le comportement en corrosion et en fatigue-corrosion de ces alliages.

a. Influence des SPD sur le comportement en corrosion des alliages 1xxx et 6xxx

Il est communément admis dans la littérature qu'il existe une relation entre l'évolution de la taille de grains induite par la déformation plastique sévère et la résistance à la corrosion des matériaux polycristallins [96,106,122,123]. Ralston et al. ont étudié cette relation particulière en comparant leurs travaux à ceux de nombreux auteurs [124]. Ils ont mis en évidence que deux cas particuliers devaient être considérés pour comprendre l'influence de la taille de grains sur la vitesse de corrosion. Le premier correspond à des matériaux exposés à des milieux agressifs dans lesquels ils sont actifs d'un point de vue électrochimique et le

second aux matériaux immergés dans des milieux favorables à la passivité ou à des vitesses de corrosion faibles. C'est cette différenciation qui permet d'expliquer la controverse concernant l'influence de l'ECAP sur la comportement en corrosion des alliages d'aluminium, ce procédé étant responsable, selon les cas d'étude, soit d'une amélioration soit d'une détérioration des propriétés en corrosion [96,106,122–126]. Qui plus est, la difficulté d'établir une relation entre le comportement en corrosion et la taille de grains peut aussi s'expliquer en tenant compte de la diversité des interfaces, en particulier de leur niveau de désorientation. A titre d'exemple, la sensibilité à la corrosion intergranulaire d'un alliage d'aluminium en milieu HCl serait fortement reliée à la distribution des désorientations selon une étude de Kim et al. [127]. De manière générale, ces paramètres microstructuraux doivent être considérés lors de l'étude de l'étape de propagation de l'endommagement en corrosion, suggérant ainsi que les procédés ECAP pourraient influencer les mécanismes de propagation en profondeur de la corrosion par exemple.

Dans cet objectif, quelques études se sont attachées à caractériser l'influence des traitements SPD et plus particulièrement de l'ECAP sur la morphologie des défauts de corrosion et la sensibilité à la corrosion des alliages d'aluminium. Parmi elles, le travail de Ly et al. a consisté à étudier l'alliage 6061-T4 soumis à plusieurs passes ECAP (jusqu'à 3 maximum) puis immergé dans une solution contenant 30 g de NaCl et 10 mL de HCl pour 1 L. Les auteurs n'observent aucune modification de la morphologie de l'endommagement avant et après ECAP : la corrosion par piqûres semble majoritaire quel que soit l'état considéré. En revanche, ils observent un allongement des piqûres dans la direction de cisaillement de par l'alignement des particules intermétalliques grossières dans ce plan et cette direction. De plus, la combinaison de l'ECAP et d'un traitement de vieillissement semble favoriser la ségrégation des précipités et inclusions au niveau des bandes de cisaillement formées lors des étapes de déformation et au sein desquelles on observe une forte densité de HAGBs. Ces considérations permettent d'expliquer la sensibilisation de l'alliage à l'amorçage et la propagation d'un endommagement par corrosion intergranulaire à l'issue d'un traitement thermique [128]. De la même manière, Hockauf et al. ont étudié l'influence de l'ECAP à température ambiante suivi de traitements thermiques sur le comportement en corrosion d'un alliage 6082-T6. Comme observé plus haut, la corrosion par piqûres reste le mécanisme majoritaire après traitement ECAP seulement. Néanmoins, le traitement ECAP semble conduire à un léger déplacement des potentiels d'amorçage des piqûres vers des potentiels plus nobles indiquant une meilleure résistance à la corrosion par piqûres après ECAP. Ces résultats sont d'ailleurs appuyés par des

observations topographiques 3D qui semblent montrer une densité et une profondeur moins élevées de piqûres après ECAP (*Figure 1-30*) [92].

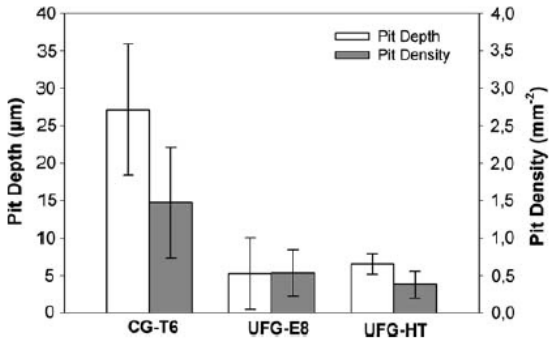


Figure 1-30 : Effet de l'ECAP sur la profondeur et la densité de piqûres de corrosion pour un alliage 6082-T6 à l'état d'ébauche (CG-T6) ; après 8 passes ECAP à 25 °C (UFG-E8) ; après mise en solution à 530 °C pendant 60 min, 1 passe ECAP et vieillissement à 170 °C pendant 18 min (UFG-HT) [92].

Des conclusions sensiblement différentes ont été obtenues par Jilani et al. En effet, avec l'augmentation du nombre de passes ECAP, les piqûres semblent plus nombreuses mais de moins en moins profondes. De plus, aucun effet sur le potentiel d'amorçage des piqûres de l'alliage n'est observé. Néanmoins, plus le nombre de passes augmente, plus le potentiel de repassivation est bas [129].

Enfin, quelques travaux ont porté sur l'effet d'une combinaison SPD/traitements thermiques sur le comportement en corrosion d'alliages d'aluminium. Zander et al. observent deux mécanismes de corrosion prépondérants suivant l'état métallurgique d'un alliage 6056. En effet, lorsque l'alliage est à l'état T4 (mis en solution à 550 °C pendant 20 h, refroidi à l'air), le mécanisme majoritaire est la corrosion par piqûres au niveau des particules grossières Al-Fe-Si(Mn,Cu), qui jouent le rôle de cathodes locales. Si une étape de tréfilage est ajoutée, elle génère un alignement de ces particules parallèlement à la direction de déformation, ce qui pourrait expliquer une profondeur de pénétration des piqûres plus élevée dans le sens longitudinal. Si ensuite un traitement de vieillissement à 172 °C pendant 12 h est appliqué aux échantillons tréfilés, le mécanisme majoritaire devient alors la corrosion intergranulaire. En effet, des analyses MET ont permis de mettre en évidence une précipitation riche en cuivre au niveau des joints de grains à l'état T6. Ces précipités intergranulaires étant plus nobles que les précipités Al-Fe-Si(Mn,Cu), la réactivité de ces derniers devient minoritaire [39]. Néanmoins ces résultats peuvent être nuancés. En effet, A. Laurino a mis en évidence l'effet antagoniste des traitements de revenu et d'écrouissage vis-à-vis du comportement en corrosion d'un alliage 6101. Ainsi, à l'état T3, l'alliage ne présente ni précipités durcissants ni précipités

intergranulaires et n'est donc pas sensible à la corrosion intergranulaire. Un vieillissement artificiel à 185 °C pendant 10 h à partir de l'état T3 ne permet de former ni les phases durcissantes β'' ni les précipités intergranulaires Mg_2Si. En conséquence, à l'état T8 l'alliage n'est pas sensible à la corrosion intergranulaire. Contrairement à ce qui a pu être énoncé plus haut, un traitement de revenu après l'étape de tréfilage ne génère donc aucune modification du mécanisme majoritaire de corrosion. Afin de comprendre ces différences de comportement, A. Laurino a soumis l'alliage 6101-T4 à plusieurs taux d'écrouissage inférieurs à ceux imposés lors d'une étape de tréfilage. Des essais de polarisation potentio-cinétiques en milieu NaCl 0,5 M ont mis en évidence une sensibilisation à la corrosion intergranulaire de l'alliage 6101-T4 + e = 10 % + 185 °C pendant 10 h. En effet, contrairement à l'état T8 (où e = 98 %), des précipités intergranulaires ont pu être observés au MET expliquant ainsi la modification du mécanisme majoritaire d'endommagement par corrosion [8]. En conclusion, le taux d'écrouissage aurait donc une influence considérable sur la précipitation des phases durcissantes et des précipités intergranulaires lors des traitements de vieillissement et aurait donc une influence significative sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages 6xxx. Plus récemment, Liang et al. se sont attachés à répertorier les différents comportements en corrosion observés au sein des alliages 6xxx dans la littérature en fonction des états métallurgiques considérés. A titre d'information, le lecteur pourra se référer à cet article extraite de la littérature [130].

Il semble donc aujourd'hui difficile de conclure sur l'influence des procédés de mise en forme et plus particulièrement des procédés SPD sur le comportement en corrosion des alliages 6xxx. En effet, de nombreux paramètres comme le taux de déformation, l'état de précipitation ou la composition élémentaire de l'alliage sont à prendre en compte dans l'analyse des mécanismes de corrosion après traitement SPD.

b. Influence des SPD sur le comportement en fatigue et fatigue-corrosion

i. Influence des SPD sur le comportement en fatigue

Un certain nombre d'études a été consacré à l'analyse de l'influence des procédés SPD et de l'ECAP sur le comportement en fatigue des alliages d'aluminium. Il est communément admis qu'une forte diminution de la taille de grains permet en général d'augmenter la résistance à l'amorçage de fissures de fatigue [131]. Deux raisons principales pour expliquer ce phénomène peuvent être évoquées :

1. Une réduction importante de la taille de grains entraîne une diminution de la densité de dislocations au sein des bandes de glissement et donc des reliefs d'extrusion/intrusion moins prononcés en surface ;
2. L'obtention d'une structure ultra-fine permet aussi d'augmenter la limite d'élasticité (comme évoqué précédemment) et réduit ainsi la déformation plastique au début du chargement cyclique.

A l'inverse, plusieurs auteurs ont démontré une incidence négative d'une réduction de la taille de grains sur la vitesse de propagation des fissures. Rabinovich et al. ont associé cet effet à une diminution de la zone de déformation plastique (ZDP) en pointe de fissure et une augmentation locale de la densité de micro-fissures dans cette même zone. Ces phénomènes permettent une propagation plus « efficace » de la fissure principale dans le cas d'une structure UFG [132]. Une étude plus récente a observé le même comportement pour un alliage 2017 (renforcé à l'alumine) mis en forme par ECAP à 140 °C [133]. Sur la base de ces observations, une amélioration de la durée de vie en fatigue est attendue pour des structures UFG, uniquement lorsque l'effet de l'ECAP sur l'amorçage des fissures est prédominant, [131,134]. Plus précisément, Vinogradov et al. observent une influence différente de la déformation plastique sévère suivant que l'on se place à faible ou à grand nombre de cycles. Dans cette étude, un alliage 5056 mis en solution à 425 °C a subi 4 passes ECAP à 150 °C (Route C). Aucune influence du procédé n'est observée à grand nombre de cycles (10^7 cycles) : l'état d'ébauche (avant ECAP) et l'état déformé par ECAP semblent tout deux avoir atteint leur limite d'endurance. A l'inverse, à faible nombre de cycles ($<10^6$ cycles), une meilleure durée de vie en fatigue est relevée après ECAP en lien avec ce qui a été expliqué précédemment. Ainsi, à haut niveau de contrainte, l'effet de retard de l'ECAP sur l'amorçage des fissures est prédominant sur l'effet d'accélération de l'ECAP sur les vitesses de propagation de fissures (*Figure 1-31*) [134].

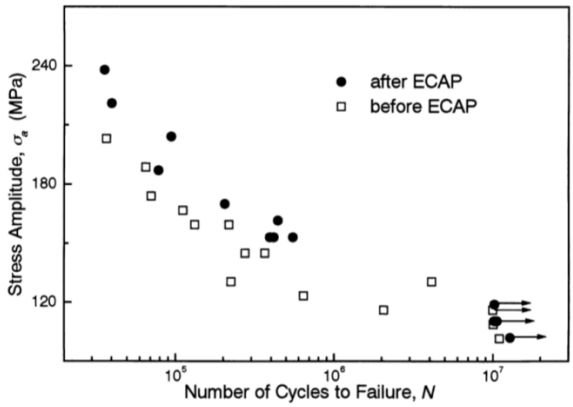


Figure 1-31 : Courbes S-N obtenues pour un alliage 5056 avant (état O) et après ECAP [134].

D'autres travaux plus récents font état de résultats contradictoires concernant l'effet de l'ECAP sur la durée de vie en fatigue [135–137]. Par exemple, Esmaeili et al. ont étudié le comportement en fatigue d'un alliage 7075 revenu à 415 °C pendant 2 h ou mis en solution à 470 °C pendant 2 h puis soumis à 1 ou 4 passes ECAP à température ambiante (Route Bc). Les échantillons ont ensuite été traités à 120 °C pendant 15 h. Les résultats montrent une amélioration de la durée de vie en fatigue dans les deux régimes (faible et grand nombre de cycles) après 1 passe ECAP associée à une évolution du mode de propagation des fissures. Ainsi, une transition depuis un mode caractérisé par de larges zones présentant des stries de fatigue pour l'état recuit à des régions de propagation intergranulaire après une passe ECAP est observée. Après 4 passes ECAP, la durée de vie à faible nombre de cycles diminue légèrement. Ces différences de comportement et de mode de propagation observées suivant le nombre de passes appliquées sont associées à la présence d'une microstructure bimodale dans le cas des échantillons ayant subi une passe ECAP. Les auteurs affirment que les grains les plus fins ont permis une amélioration du comportement à grand nombre de cycles tandis que les grains les plus gros sont à l'origine d'un meilleur comportement à faible nombre de cycles. La présence de régions de propagation intergranulaire uniquement, mise en évidence après 4 passes ECAP, est associée à une microstructure plus homogène et équiaxe dans ce dernier état en comparaison des états recuits ayant subi une passe ECAP [136]. De la même manière, Murashkin et al. obtiennent une structure UFG très homogène pour un alliage 6061 mis en forme par High Pressure Torsion (HPT) qu'ils associent à une meilleure durée de vie de l'alliage à grand nombre de cycles. A faible nombre de cycles, une détérioration du comportement en fatigue est observée et serait expliquée par une moins bonne aptitude au durcissement par écrouissage. Les facies de rupture correspondants présentent des stries de fatigue ductiles dans la zone de propagation stable des fissures dans le cas de l'état T6 non mis

en forme par HPT. A l'inverse, les stries fragiles sont majoritaires pour l'alliage UFG [135]. Enfin, Chung et al. ont étudié le comportement en fatigue à grand nombre de cycles d'un alliage 6061 mis en forme par ECAP [131]. Ils observent une amélioration significative de la durée de vie en fatigue d'un facteur 10 environ après seulement une passe de déformation en comparaison du même alliage à l'état T6. Il ont aussi mis en évidence qu'après plusieurs passes de déformation, l'alliage est plus sensible aux micro-fissures qui semblent provenir des désorientations angulaires existant au niveau des interfaces [131].

Un phénomène d'adoucissement cyclique a été mis en évidence dans plusieurs travaux pour des alliages métalliques mis en forme par ECAP [134,138]. Un moyen pertinent de caractériser l'adoucissement du matériau durant les cycles de fatigue est de réaliser des mesures de micro-dureté après essai. Les résultats de Vinogradov et al. sont résumés dans la *Figure 1-32*.

Sample	σ_a, MPa	N	Subgrain size, μm	H_V, MPa	ΔH, J/g	T_b, °C	T_r, °C
Initial	–		0.29 ± 0.02	1114 ± 8	7.30	236	299
Fatigued	120	10^7	0.33 ± 0.04	1026 ± 17	4.67	234	305
Fatigued	240	3×10^4	0.39 ± 0.02	940 ± 28	1.55	234	317

Figure 1-32 : Tableau résumant les résultats obtenus lors de l'étude du comportement en fatigue d'un alliage 5056 mis en solution à 425 °C ayant subi 4 passes ECAP à 150 °C (Route C) [134].

En effet, une nette diminution de la dureté de 1114 MPa à l'état initial à 940 MPa après un essai de fatigue à haut niveau de contrainte (240 MPa) est constatée. Ces résultats suggèrent un phénomène de recristallisation et de restauration partielle durant la déformation cyclique. Cependant, Agnew et al. ont démontré que ce phénomène d'adoucissement était équivalent à celui mis en évidence pour des alliages laminés à froid par exemple [138].

Ainsi, l'influence des SPD et de l'ECAP sur les mécanismes d'endommagement et la durée de vie en fatigue des alliages d'aluminium demeure complexe. De nombreuses études font état de résultats contradictoires et les conclusions de ce travail tiendront compte de ces controverses.

ii. Influence des SPD sur le comportement en fatigue-corrosion

L'influence des déformations plastiques sévères et de l'ECAP sur le comportement en fatigue-corrosion des alliages d'aluminium demeure encore très peu étudiée dans la littérature [139,140]. A l'instar des matériaux à microstructure conventionnelle, les matériaux UFG

possèdent des mécanismes d'amorçage et de propagation similaires en fatigue-corrosion liés à la présence de défauts de corrosion en surface et au rôle de l'hydrogène en pointe de fissure. Ces mécanismes ont déjà été détaillés précédemment et ne seront pas discutés de nouveau dans ce paragraphe.

Laurino et al. ont étudié l'effet de la corrosion sur la durée de vie en fatigue et les modes de rupture de fils fins en alliage 6101 [140]. L'état T9 correspondant au produit fini obtenu par tréfilage est caractérisé par une microstructure UFG (environ 500 nm de diamètre) et par des grains très allongés dans la direction de mise en forme. Dans cet état en particulier, aucune différence n'est observée entre les essais de fatigue-corrosion et les essais réalisés sur éprouvettes saines ou pré-corrodées. L'amorçage de la fissure principale est toujours localisé sur un défaut de corrosion. Le mode de rupture majoritaire correspond à une propagation intergranulaire de la fissure principale qui semble légèrement plus prononcée dans le cas des essais de fatigue-corrosion en comparaison des essais réalisés sur éprouvettes pré-corrodées. Ainsi, il semble que le tréfilage n'ait pas d'influence sur les interactions entre fatigue et corrosion pour cet alliage. Sharma et al. se sont eux aussi intéressés au comportement en fatigue-corrosion d'un alliage 5083 mis en forme par cryo-formage et traitement de pression isostatique à chaud (HIP) [139]. L'alliage UFG présente une limite d'endurance plus haute que l'alliage conventionnel à l'air. En milieu marin, un abattement drastique des durées de vie est observé pour l'alliage UFG. Les observations réalisées au MEB montrent que, quel que soit l'état considéré, les piqûres de corrosion jouent le rôle de sites de concentration des contraintes favorisant un amorçage prématuré des fissures de fatigue au niveau de ces défauts. Néanmoins, contrairement aux travaux de Laurino et al., la *Figure 1-33* montre une sensibilité accrue de l'alliage UFG à l'endommagement en fatigue-corrosion associée à une diminution du ratio $\Delta\sigma_{NaCl}/\Delta\sigma_{air}$ (fatigue strength ratio en anglais) par rapport à l'alliage « conventionnel ». Ce ratio décrit le rapport de l'amplitude de contrainte à rupture en milieu NaCl sur l'amplitude de contrainte à rupture sous air sec pour un nombre de cycles à rupture donné. Ainsi, plus ce ratio est faible, plus l'effet de la corrosion sur l'abattement de la résistance en fatigue du matériau est important. Les raisons avancées pour expliquer la plus grande sensibilité de l'alliage UFG à l'endommagement par fatigue-corrosion sont :

1. Une accélération des vitesses de propagation de fissures par un phénomène de dissolution active des bandes de glissement et de fragilisation par l'hydrogène en pointe de fissure. Ces mécanismes seraient majoritaires à haut niveau de contrainte ;

2. Une profondeur plus importante des piqûres de corrosion dans le cas du matériau UFG Ce qui n'est pas forcément toujours établi comme montré dans le paragraphe III.2.a. Néanmoins, lorsque c'est le cas, ceci semble provoquer un amorçage plus précoce des fissures de fatigue à faible niveau de contrainte.

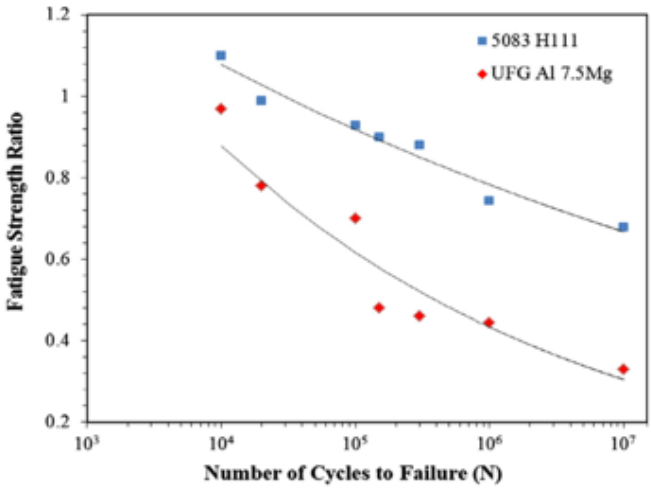


Figure 1-33 : Comparaison du ratio $\Delta\sigma_{NaCl}/\Delta\sigma_{air}$ d'un alliage 5083 H111 et d'un alliage UFG Al-7,5Mg en milieu marin naturel [139].

D'autres auteurs comme Yamasaki et al. ont étudié le comportement en fatigue-corrosion du cuivre pur (99,96 %) mis en forme par 8 passes ECAP Route C. Ils mettent en évidence des mécanismes d'endommagement en fatigue-corrosion différents après ECAP : le matériau initial est sensible à un endommagement en fatigue-corrosion de type transgranulaire tandis que le matériau UFG est sensible à un endommagement intergranulaire. La *Figure 1-34* schématise les hypothèses avancées par les auteurs pour expliquer le comportement particulier du matériau UFG :

1. Lors des premiers cycles, le matériau subit un adoucissement cyclique de part une restauration des dislocations et une croissance anormale des grains ;
2. Des structures de bandes de glissement persistantes se forment dans les grains grossiers, menant à une rupture du film passif ;
3. Les joints de grains fraichement exposés sont finalement sélectivement attaqués par l'environnement ce qui entraine l'amorçage des fissures de fatigue au niveau de ces interfaces [141].

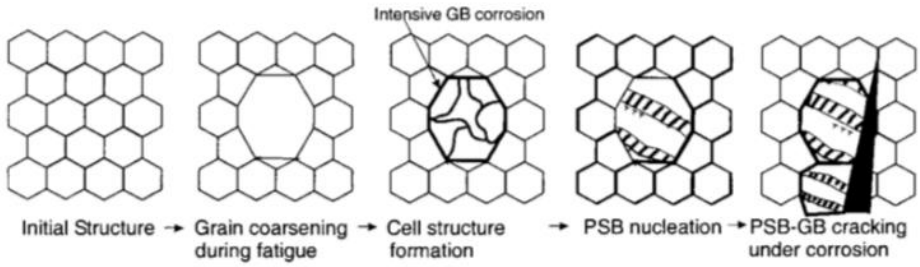


Figure 1-34 : Schématisation de l'interaction corrosion-déformation durant l'endommagement par fatigue-corrosion de cuivre pur déformé par ECAP.

L'influence des SPD sur les propriétés en service des alliages 1xxx et 6xxx est donc complexe mais demeure intimement liée aux modifications microstructurales générées par les procédés. Devant le peu de données existant aujourd'hui dans la littérature, il est encore difficile de comprendre réellement l'impact du procédé ECAP sur la résistance à la corrosion et la durée de vie en fatigue et en fatigue-corrosion des alliages d'aluminium. Cependant, le rôle prépondérant de paramètres microstructuraux tels que la taille de grains, la nature des interfaces et l'état de précipitation sur les mécanismes d'endommagement en corrosion et en fatigue-corrosion a été mis en évidence. Ainsi, un intérêt particulier leur sera porté au cours de ce travail.

IV. Conclusion générale du Chapitre 1

Il apparaît maintenant clair que la problématique de cette étude est double :

1. D'une part, l'introduction de l'aluminium au sein du système de distribution électrique des véhicules automobiles va mener à un certain nombre de défis scientifiques. En effet, les résultats de la littérature ont montré que les alliages de la série 1xxx et 6xxx étaient sensibles à des endommagements de type corrosion et fatigue-corrosion. Ces derniers sont liés à une microstructure particulière constituée de particules intermétalliques grossières et/ou de précipités fins qui vont directement ou indirectement intervenir dans les mécanismes d'endommagement en service des câbles électriques. Les études réalisées sur l'influence de l'environnement aqueux sur les propriétés en corrosion et fatigue-corrosion des alliages d'aluminium ont souligné l'importance des variables associées à l'environnement automobile dans le dimensionnement des faisceaux électriques ;
2. D'autre part, l'introduction d'une nouvelle étape de mise en forme par ECAP au sein du procédé d'obtention des fils fins ou « busbar » en aluminium génère elle aussi un grand nombre de questionnements. De nombreux auteurs ont ainsi mis en évidence le rôle prépondérant des déformations plastiques sévères sur les propriétés en service des alliages 1xxx et 6xxx en relation avec les modifications microstructurales résultantes. Les paramètres microstructuraux critiques associés au procédé ECAP tels que la taille et la morphologie des grains ou encore la texture cristallographique et la nature des interfaces ont été identifiés. Enfin, de nombreuses études focalisées sur les conditions de mise en forme par ECAP ont permis de mettre en évidence la diversité des microstructures et comportements en corrosion et fatigue-corrosion générés. Elles démontrent ainsi l'importance d'une optimisation du procédé en lien avec l'application considérée ici.

V. Schéma-Synthèse : Durabilité des alliages 1xxx et 6xxx et influence des SPD sur les propriétés en service de ces alliages

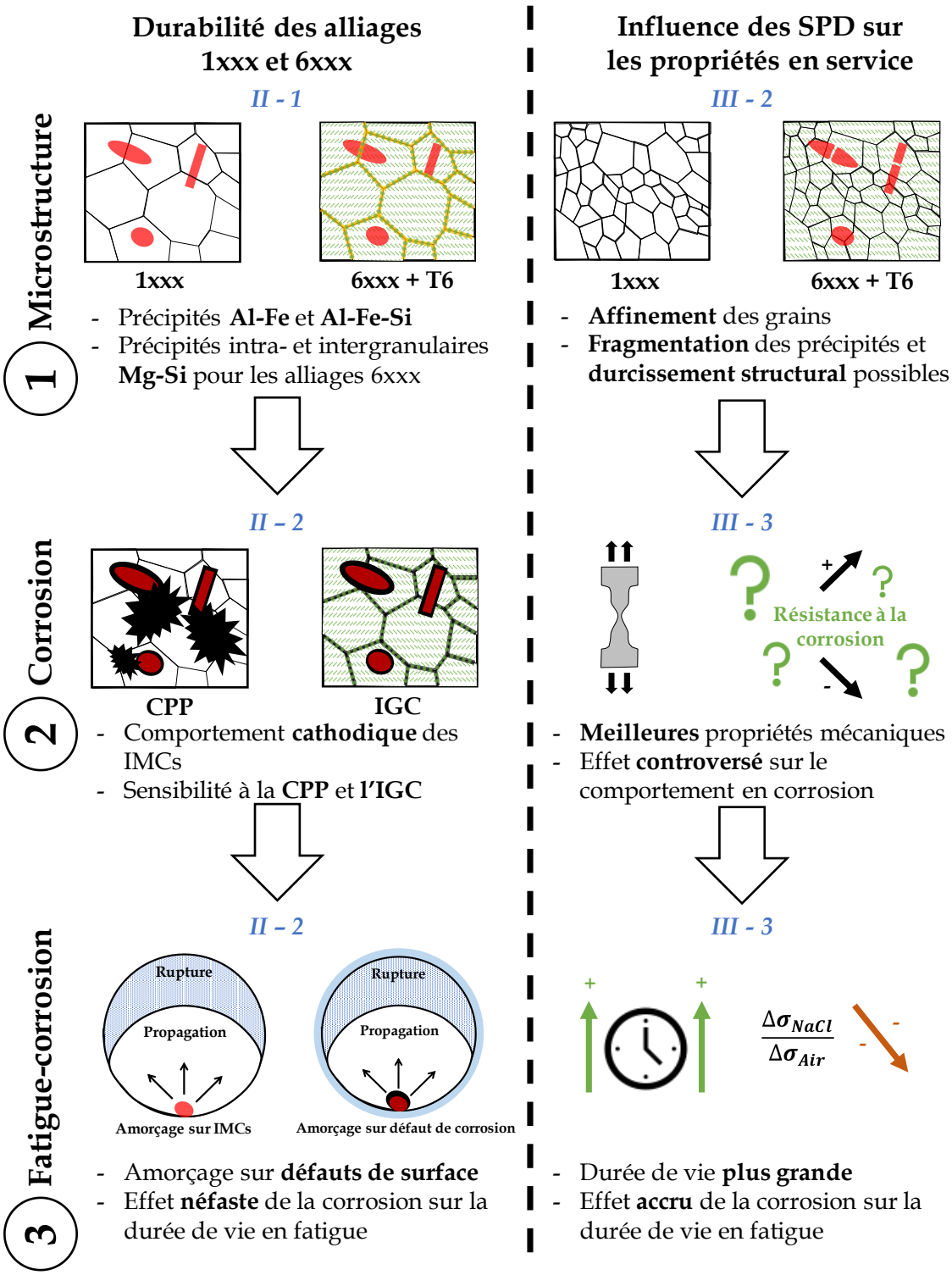


Figure 1-35 : Schéma-Synthèse du Chapitre 1.

Chapitre 2 : Matériaux, Techniques et Méthodes Expérimentales

Chapitre 2 : Matériaux, Techniques et Méthodes Expérimentales

CHAPITRE 2 : MATERIAUX, TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES..... 78

I. PRESENTATION DES DIFFERENTS ALLIAGES D'ALUMINIUM DE L'ETUDE ET DES PROCEDES ECAP UTILISES..... 80

1. Alliages de l'étude..... 80

2. Procédés ECAP..... 81

a. Méthode 1 : ECAP-RR (Alliage 6xxx)..... 81

b. Méthode 2 : ECAP-RH (Alliage 6xxx)..... 82

c. Méthode 3 : ECAP-4P (Alliages 1xxx et 6xxx)..... 82

d. Méthode 4 : MS+ECAP-4P (Alliage 6xxx)..... 83

3. Traitements thermiques..... 83

II. TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES..... 84

1. Techniques et méthodes de caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques en traction et dureté..... 84

a. Caractérisation de la microstructure..... 84

i. Microscopie Optique (MO)..... 84

ii. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)..... 85

iii. Microscopie Électronique à Balayage couplée à une analyse par Diffraction d'Électrons Rétro-Diffusés (EBSD)..... 85

iv. Microscopie Électronique à Transmission (MET)..... 86

v. Automated Crystallographic Orientation Mapping (ACOM-TEM)..... 87

vi. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC ou Differential Scanning Calorimetry en anglais)..... 87

b. Caractérisation des propriétés mécaniques en traction et dureté..... 88

i. Essais de micro-dureté Vickers..... 88

ii. Essais de traction..... 89

2. Techniques et méthodes de caractérisation du comportement électrochimique..... 90

a. Mode opératoire et préparation des électrodes..... 90

b. Techniques électrochimiques stationnaires..... 91

i. Chronopotentiométrie..... 91

ii. Voltampérométrie..... 91

c. Techniques et méthodes de caractérisation morphologique de l'endommagement en corrosion 91

3. Techniques et méthodes de caractérisation du comportement en fatigue et fatigue-corrosion .. 93

a. Essais de fatigue à l'air..... 93

i. Essais sans pré-corrosion..... 93

ii. Essais avec pré-corrosion..... 94

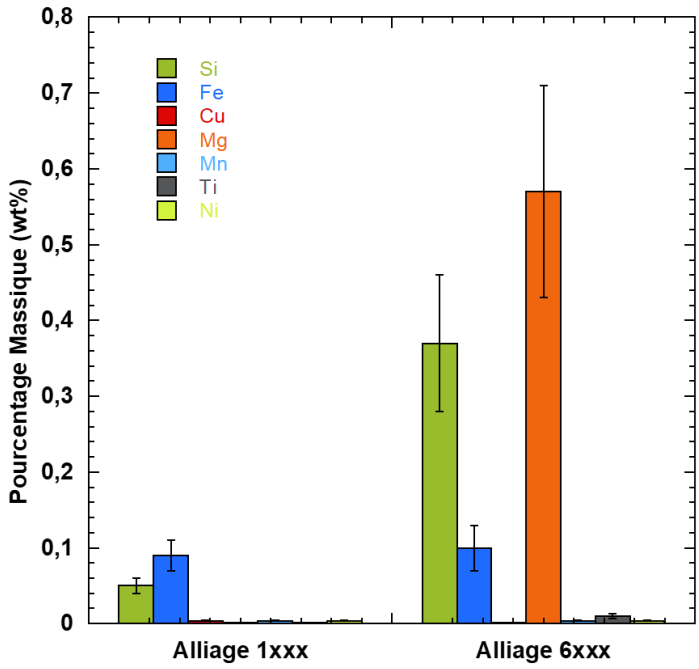
b. Essais de fatigue-corrosion 95

III. SCHEMA-SYNTHESE : MATERIAUX, TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES UTILISES DANS CETTE ETUDE 97

I. Présentation des différents alliages d'aluminium de l'étude et des procédés ECAP utilisés

1. Alliages de l'étude

Les matériaux étudiés dans ce travail sont 2 alliages d'aluminium issus de 2 séries différentes : une série 1xxx et une série 6xxx. Une analyse par ICP Spark-OES a été réalisée au laboratoire Dubois en Suisse afin d'identifier la composition chimique des alliages étudiés (*Figure 2-1*), cette information n'ayant pas été donnée par les fournisseurs de matière.



	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Ti	Ni
Alliage 1xxx	0,05	0,09	0,004	0,0014	0,004	0,0010	0,004
Alliage 6xxx	0,37	0,10	0,0010	0,57	0,004	0,010	0,004

Figure 2-1 : Analyse chimique élémentaire par ICP Spark-OES.

La composition chimique exprimée ici en pourcentage massique nous permet d'identifier la nature des alliages 1xxx et 6xxx (*Tableau 2-1*) : ainsi, le premier serait un alliage 1350, le second un alliage 6101.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	B	Autres
1350	0,10	0,40	0,05	0,01		0,01	0,07	0,05	0,10
6101	0,30-0,70	0,50	0,10	0,03	0,35-0,8	0,03	0,10	0,06	0,10

Tableau 2-1 : Composition chimique élémentaire des alliages 1350 et 6101 (en % massique) [142].

2. Procédés ECAP

Comme expliqué dans le Chapitre 1, le procédé de déformation plastique sévère retenu pour améliorer les propriétés des alliages considérés dans cette étude est un procédé Equal-Channel Angular Pressing Conform (ECAP-C). Le principe de ce procédé ayant déjà été explicité dans la premier chapitre de ce manuscrit, il ne sera pas rappelé ici. Quatre méthodes différentes, toutes basées sur le procédé ECAP, ont été utilisées pour mettre en forme les alliages de cette étude.

a. Méthode 1 : ECAP-RR (Alliage 6xxx)

Cette première méthode a été exclusivement employée pour l'alliage 6xxx. Elle consiste en deux passages de déformation à une vitesse de 2,04 $mm.s^{-1}$ avec une rotation de 90 ° entre chaque passe (Route Bc). La température des barreaux est de 25 °C en entrée et 30-34 °C en sortie.

Pour cette étude, l'angle d'intersection (*Figure 2-2*) est de 120 ° et la déformation imposée à chaque passage est de 1,15.

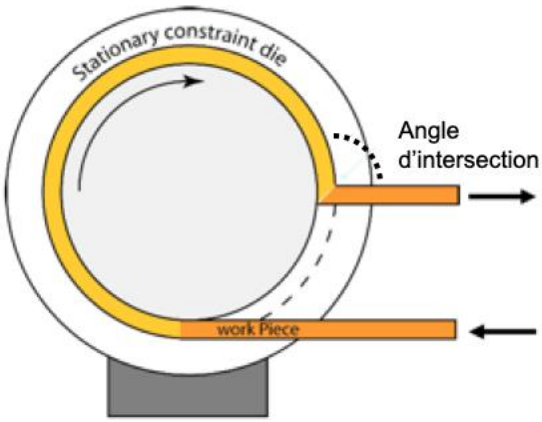


Figure 2-2 : Schéma de principe du procédé ECAP-C [143].

Dans le cas particulier de ce procédé, une matrice à base rectangulaire a dû être utilisée. Ainsi, en sortie de la machine, les échantillons ne présentent plus une section circulaire mais une section rectangulaire (*Figure 2-3*).



Figure 2-3 : Échantillons d'alliage 6xxx avant et après le procédé ECAP-RR.

b. Méthode 2 : ECAP-RH (Alliage 6xxx)

Cette méthode est elle aussi exclusive à l'alliage 6xxx. Elle consiste en une passe à température ambiante et une passe à haute température avec une rotation de 90 ° entre les deux passages. Les deux passes de déformation ont, ici aussi, été réalisées à une vitesse de 2,04 $mm.s^{-1}$.

En ce qui concerne la deuxième passe, la température d'entrée du barreau est de 110 °C tandis que sa température de sortie est comprise entre 150 °C et 158 °C.

c. Méthode 3 : ECAP-4P (Alliages 1xxx et 6xxx)

Cette méthode consiste en 4 passes de déformation avec une rotation de 90 ° entre chaque passe (*Tableau 2-2*). Elle a été utilisée à la fois pour l'alliage 6xxx et l'alliage 1xxx. Cependant, elle diffère selon l'alliage considéré. Tous les résultats obtenus avec ce procédé ont été décrits en annexe uniquement (Annexes A et D).

	6xxx	**1xxx**
1ère passe	<50	<50
2ème passe	130-150	<50
3ème passe	180-200	180-200
4ème passe	<50	120

Tableau 2-2 : Températures des passes de déformation lors du procédé ECAP-4P (en °C).

d. Méthode 4 : MS+ECAP-4P (Alliage 6xxx)

Cette dernière méthode est identique à la 3ème méthode. Cependant, un traitement de mise en solution à 550 °C pendant une heure suivi d'une trempe à l'eau tempérée pendant 8 min a été appliqué à l'alliage 6xxx avant de mettre en œuvre le procédé ECAP-4P.

Comme pour la méthode 3, par souci de concision, la méthode 4 ne sera pas traitée dans le corps de ce manuscrit. Le lecteur pourra se référer à l'Annexe D pour les résultats concernant cette méthode

3. Traitements thermiques

Dans le Chapitre 5 de ce manuscrit, l'effet des traitements thermiques sur la microstructure et le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx en lien avec l'influence des procédés ECAP sera abordé. Pour parvenir à ces résultats, différents traitements thermiques ont été appliqués. Pour plus de clarté, le détail de chacun de ces traitements sera exposé directement dans le Chapitre 5.

Les traitements de mise en solution ont été réalisés dans une étuve de la marque Naberterm. Tous les traitements de mise en solution ont été suivis d'une trempe à l'eau tempérée pendant 8 min.

Les traitements de vieillissement thermique ont été réalisés dans un four de la marque Carbolite. Tous les traitements de vieillissement ont été suivis d'une trempe à l'air à température ambiante.

II. Techniques et méthodes expérimentales

1. Techniques et méthodes de caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques en traction et dureté

a. Caractérisation de la microstructure

i. Microscopie Optique (MO)

La microscopie optique a permis de caractériser la précipitation grossière ainsi que la taille de grains pour certains échantillons.

Les microscopes optiques utilisés dans ce travail sont un appareil de marque Olympus modèle PMG3 et un appareil de marque Nikon modèle MA200. Avant toute observation, il est nécessaire de préparer l'état de surface des échantillons afin de faciliter le traitement des images. Pour ce faire, tous les échantillons ont d'abord été polis à l'aide de papiers de carbure de silicium de grades décroissants (1200 puis 2400 SiC). Ensuite, la finition a été réalisée à la pâte diamantée 6 µm, 3 µm, 1 µm et ¼ µm sur draps durs et souples. Enfin, une dernière étape consistant en un polissage très fin à la silice colloïdale (OPS) permet d'éliminer les dernières rayures. Cette dernière solution étant très réactive notamment au niveau des particules intermétalliques grossières, il est préférable de limiter la durée de cette étape (30 s maximum). Entre chaque papier ou drap, les échantillons sont rincés à l'éthanol au bac à ultrasons afin d'enlever le maximum de résidus de polissage et d'éviter de polluer les draps suivants. Cette préparation permet de caractériser l'état de précipitation des échantillons. Néanmoins, afin d'observer la taille de grains, il est généralement nécessaire d'ajouter une étape supplémentaire consistant en une attaque chimique ou électrolytique de la surface afin de révéler la structure de grains. Dans le cas des alliages à l'état d'ébauche, aucune attaque n'a permis de révéler la taille de grains des échantillons. Dans le cas des états remis en solution, une attaque à l'acide tétrahydrofluroroborique (HBF_4) pendant 40 s (2 fois 20 s) a permis d'observer la structure de grains des échantillons en lumière polarisée.

Notons que la microscopie optique a aussi été utilisée afin de caractériser l'endommagement à l'issue des essais de corrosion. Dans ce cas bien entendu, les échantillons ont été préparés avant les essais de corrosion en suivant une méthodologie identique à celle indiquée ici à l'exception de l'étape de polissage fin à l'OPS qui a été supprimée et des étapes de rinçage à l'éthanol qui ont été remplacées par des rinçages à l'eau distillée.

ii. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Afin de caractériser plus finement la microstructure des alliages, il est nécessaire d'utiliser une technique permettant d'observer la surface des échantillons à une échelle bien inférieure à celle du microscope optique. Pour ce faire, la microscopie électronique à balayage est utilisée. A l'aide d'un tel appareil couplé à un détecteur EDS Bruker Quantax et à un logiciel d'analyse d'images (ImageJ), il est possible de déterminer des données quantitatives vis-à-vis de l'état de précipitation comme la fraction surfacique couverte par les particules intermétalliques grossières, leur distribution en taille et leur composition chimique. Afin de déterminer la surface couverte par les IMCs, une analyse d'images obtenues à l'aide du détecteur d'électrons rétro-diffusés a été réalisée à l'aide du logiciel ImageJ. Pour chaque échantillon, la moyenne cumulée de fraction de surface couverte par les IMCs a été calculée à chaque nouvelle image jusqu'à stabilisation de sa valeur (environ 25 à 30 images nécessaires en fonction de l'échantillon considéré). L'appareil utilisé ici est un microscope Quanta450 de la marque FEI. Les échantillons ont été préparés suivant la même gamme de polissage que celle utilisée pour les observations au microscope optique. Seule l'étape de polissage à l'OPS a été supprimée afin de limiter le plus possible le déchaussement des particules intermétalliques grossières.

iii. Microscopie Électronique à Balayage couplée à une analyse par Diffraction d'Électrons Rétro-Diffusés (EBSD)

La technique EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction en anglais) nécessite l'utilisation d'un détecteur supplémentaire au sein du MEB. Elle permet notamment de déterminer la taille de grains et la nature des interfaces ainsi que de caractériser la texture cristallographique au sein d'un matériau polycristallin. Elle constitue aussi un moyen précis pour évaluer la désorientation interne au sein d'un matériau. Elle est donc particulièrement utile dans le cas des matériaux mis en forme par SPD. Le principe de la méthode étant constitué de plusieurs étapes complexes, il ne sera pas détaillé ici. Le lecteur peut, si nécessaire, se référer à des ouvrages de référence [144].

Nous insisterons ici uniquement sur les conditions dans lesquelles les mesures ont été faites pour l'étude qui nous concerne. La qualité des cartographies EBSD dépend en partie de la préparation de surface. En effet, il faut réduire le plus possible l'écrouissage de surface qui perturbe fortement le paysage cristallographique et peut induire un mauvais contraste de bande menant à une indexation approximative des lignes de Kikuchi. Pour éviter ces

problèmes, les échantillons ont été préparés suivant la même gamme de polissage que celle présentée précédemment. La dernière étape de finition a été allongée à 1,5 min afin de réduire l'écrouissage de surface sans pour autant exacerber la dissolution de la matrice autour des particules intermétalliques grossières. Les analyses EBSD ont été effectuées au centre de micro-caractérisation Raimond Castaing à l'aide d'un appareil JEOL JSM 7100F équipé d'une caméra NordLys Nano EBSD sous une tension d'accélération de 20 kV et un faisceau de courant incident de 12,5 nA. Toutes les observations ont été effectuées avec l'aide d'Arnaud Proietti, Ingénieur de recherche au centre Castaing.

Pour chaque échantillon, deux types de cartographies ont été réalisés en fonction de l'information recherchée :

- pour déterminer la texture cristallographique globale de l'alliage, une zone de 600 µm par 450 µm a été analysée avec un pas de 0,5 µm (avec un grandissement de x200). Des cartographies d'orientation et des figures de pôles ont été obtenues à partir des analyses ;
- pour déterminer précisément la taille de grains et la nature des interfaces, une zone de 120 µm par 95 µm a été analysée avec un pas de 0,07 µm (avec un grandissement de x1000). Le critère de désorientation qui a été choisi pour différencier un joint de grains d'un sous-joint de grains est un angle de désorientation de 10 °. Ainsi, un sous-joint de grains est défini comme une interface séparant deux sous-grains dont la désorientation est comprise entre 2 et 10 °. Seuls les grains avec un diamètre équivalent supérieur à 200 nm ont été pris en compte dans le calcul de la taille de grains. Une quantité minimale de 1000 grains a été analysée pour chaque échantillon.

Les données EBSD ont été exploitées à l'aide des logiciel ATEX et Channel5 en accord avec la norme ASTM Standard E2627.

iv. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique de caractérisation permettant d'observer la précipitation fine, les joints de grains ou sous-joints de grains par exemple. Couplée à une analyse par diffraction des électrons, elle permet notamment de déterminer la structure cristallographique des phases en présence ainsi que leur stœchiométrie. L'appareil utilisé dans le cadre de ces travaux est un MET JEOL JEM 2100F équipé d'un détecteur EDS situé au Centre de micro-caractérisation Raimond Castaing à

Toulouse. Toutes les analyses ont été réalisées par Alessandro Pugliara, Ingénieur de recherche au centre Castaing.

Le MET nécessite une préparation spécifique en comparaison des techniques précédentes. En effet, afin d'assurer la bonne transmission des électrons à travers l'échantillon, il faut au préalable l'amincir. Pour ce faire, un polissage mécanique sur papiers SiC jusqu'au grade 4000 a été réalisé afin d'obtenir des lames d'une épaisseur finale d'environ 80 µm. Ensuite, des disques de 3 mm de diamètre ont été découpés dans cette lame à l'aide d'une poinçonneuse adaptée. Enfin, une dernière étape de polissage électrolytique a été réalisée en appliquant une différence de potentiel de 20 V dans une solution composée de 900 mL de méthanol et 300 mL d'acide nitrique à -15 °C. Le voisinage de la zone attaquée constitue la zone d'observation au MET.

v. Automated Crystallographic Orientation Mapping (ACOM-TEM)

Dans l'objectif d'évaluer l'impact des particules intermétalliques grossières sur les mécanismes de dissolution de la matrice avoisinante, des analyses ACOM-TEM ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL 2100F et d'un dispositif ASTAR installés au sein du laboratoire SiMaP de Grenoble. Ces analyses ont été effectuées avec l'aide de Muriel Veron et Edgar Rauch, Enseignants-Chercheurs à Grenoble INP Phelma.

Cette technique permet l'acquisition et l'indexation d'un grand nombre de clichés de diffraction au sein d'un MET. Elle possède l'avantage de permettre la caractérisation de la nature des interfaces et de l'orientation des grains avec une très grande résolution (équivalente à la taille du faisceau) pour des temps de mesure nettement inférieurs à ceux de l'EBSD. Cette méthode permet de plus de s'affranchir des effets de la déformation notamment en surface des échantillons sur le contraste des lignes de Kikuchi par exemple.

Dans ce travail, plusieurs tailles de champs ont été choisies allant de 4 µm x 4 µm à 12 µm x 12 µm. Toutes les cartographies ont été réalisées avec un pas de 20 nm. Les échantillons utilisés pour cette technique ont été préparés exactement de la même manière que ceux utilisés pour les observations MET.

vi. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC ou Differential Scanning Calorimetry en anglais)

Lorsque l'on étudie des alliages à durcissement structural comme les alliages de la série 6xxx, il peut être intéressant d'étudier les transformations de phases qui peuvent avoir lieu

durant le vieillissement thermique du matériau. La DSC permet d'étudier ces transformations en mesurant le flux de chaleur issu de l'échantillon en fonction du temps et de la température appliquée. Pour ce faire, un échantillon de référence est généralement utilisé. Dans le cas de cette étude, un creuset en acier inoxydable vide a été utilisé comme échantillon de référence. L'échantillon d'intérêt a quant à lui été placé dans un autre creuset identique. Lorsqu'une transformation de phase a lieu dans le matériau d'étude, un dégagement ou une absorption de chaleur est mesurée. Les phénomènes exothermiques sont généralement associés à la formation de phases cristallines tandis que les phénomènes endothermiques sont associés à une dissolution de ces mêmes phases. A l'aide de ces analyses, les températures de début de précipitation des phases formées pendant le vieillissement des alliages 6xxx peuvent ainsi être déterminées.

Dans le cadre de cette étude, l'appareil utilisé est un modèle NETZCH DSC 204 situé dans les locaux du CIRIMAT-ENSIACET. Pour chaque analyse, une rampe en température de 25 °C à 500 °C a été appliquée avec un pas de 10 °C.min^{-1} puis les échantillons ont ensuite été refroidis jusqu'à 25 °C à la même vitesse. Les échantillons ont été usinés sous forme de disques de 5 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur (environ 80 mg). Avant chaque mesure, une détermination de la ligne de base de l'appareil a été réalisée en effectuant une mesure avec les deux creusets vides. Les valeurs mesurées par la suite ont été corrigées de cette ligne de base. Toutes les mesures ont été répétées deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus. Ces analyses DSC ont été réalisées avec l'aide de Nicolas Caussé, Maître de Conférences au laboratoire CIRIMAT.

b. Caractérisation des propriétés mécaniques en traction et dureté

i. Essais de micro-dureté Vickers

Afin de caractériser les propriétés mécaniques des alliages, des mesures de micro-dureté Vickers ont été réalisées à l'aide d'un micro-duromètre Tukon 1202 équipé d'une pointe diamant Vickers. La charge appliquée a été choisie en fonction de la taille de grains des échantillons analysés. Pour toutes les mesures, une quantité minimale de 100 grains a été prise en compte dans le volume de chaque indent afin de s'assurer de la représentativité des mesures de micro-dureté. La méthode utilisée est une filiation réalisée d'un bord à l'autre de chaque échantillon (*Figure 2-4*). La filiation consiste en une matrice constituée de 5 colonnes et n lignes (le nombre n de lignes dépendant du diamètre de l'échantillon). Une distance

minimale égale à 2,5 fois le diamètre des indents a été choisie comme distance séparant tous les indents de dureté.

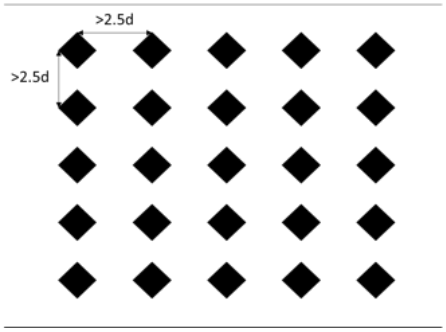


Figure 2-4 : Schéma de principe de la filiation de micro-dureté réalisée sur tous les échantillons d'alliage 1xxx et 6xxx.

Avant les mesures, les échantillons sont polis suivant la même gamme de polissage que celle utilisée pour les observations au microscope optique.

ii. Essais de traction

Pour déterminer l'influence de l'ECAP sur les propriétés en traction des alliages 1xxx et 6xxx, des essais de traction ont été réalisés à l'air (à température ambiante) à l'aide d'une machine MTS Insight équipée d'un capteur de force de 30 kN à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1}. La géométrie des éprouvettes utilisées pour ces essais est présentée dans la *Figure 2-5*.

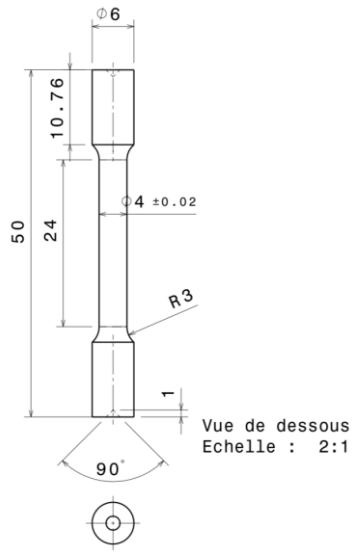


Figure 2-5 : Géométrie des éprouvettes de traction.

Les éprouvettes de traction ont été polies à l'aide d'un tour mécanique suivant la même gamme de polissage que les échantillons MEB à l'exception de l'étape de finition à l'OPS.

2. Techniques et méthodes de caractérisation du comportement électrochimique

Toutes les méthodes décrites dans ce paragraphe ont été mises en oeuvre à l'aide d'un potentiostat Bio-Logic VSP-128.

a. Mode opératoire et préparation des électrodes

Pour caractériser le comportement électrochimique du matériau, un montage à 3 électrodes a été utilisé : une électrode de référence au calomel saturée (ECS) ou RedRod (munie d'une allongé en verre), une contre-électrode de platine et l'électrode de travail constituée du matériau d'étude (*Figure 2-6*). L'électrolyte choisi pour étudier le comportement des matériaux est une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration 0,5 mol.L^{-1}. Ce choix a été fait en tenant compte de l'environnement de fonctionnement des câbles pour l'automobile.

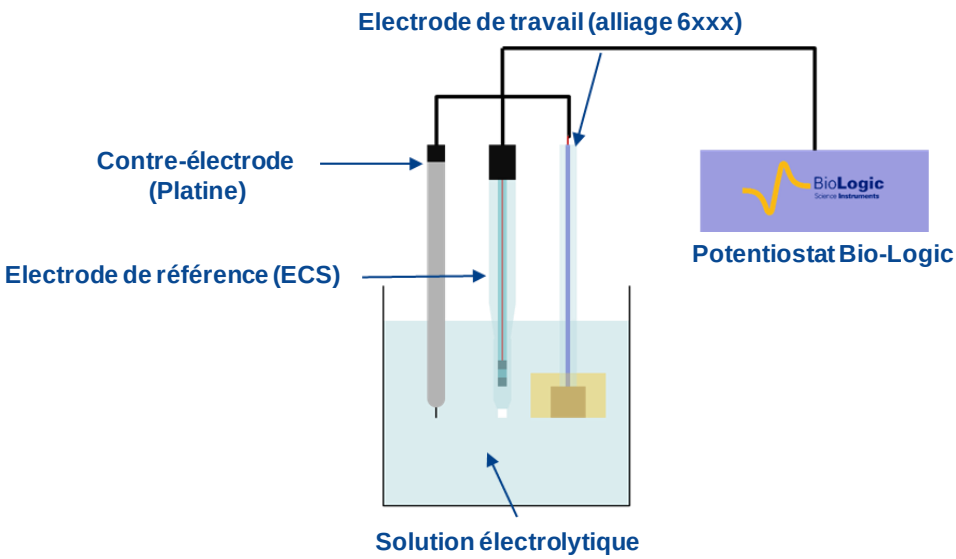


Figure 2-6 : Schéma de principe de la cellule à 3 électrodes utilisée pour la caractérisation du comportement en corrosion des matériaux de l'étude.

Un soin particulier a été apporté à la préparation des électrodes de travail. Pour réaliser ces dernières, un fil mono-brin en cuivre a été fixé sur les échantillons qui ont ensuite été enrobés à froid dans une résine époxy. L'enrobage des éprouvettes a été réalisé entièrement sous vide afin de limiter la présence d'interstices à l'interface métal-résine pouvant conduire

à un endommagement de type corrosion caverneuse. Deux types d'échantillons ont été étudiés :

1. Des sections transverses d'un diamètre de 9,5 mm et de 10 mm de côté dans le cas des barreaux cylindriques et des barreaux parallélépipédiques, respectivement ;
2. Des sections longitudinales rectangulaires de 9,5 (10) x 10 mm.

La préparation de surface réalisée sur ces électrodes est identique à celle utilisée pour les échantillons MEB. Seule la dernière étape de polissage à l'OPS a été supprimée car elle génère une dissolution légère de la matrice au niveau des particules grossières. De plus, seule de l'eau distillée a été utilisée comme lubrifiant lors du polissage et nettoyant afin de ne pas modifier la réactivité de la surface des échantillons.

b. Techniques électrochimiques stationnaires

i. Chronopotentiométrie

La Chronopotentiométrie ou mesure d'OCP (Open Circuit Potential) consiste en une mesure du potentiel libre de l'alliage en fonction du temps d'immersion. Toutes les mesures ont été réalisées avec un pas de 5 secondes et ont été reproduites dans les mêmes conditions au moins 3 fois.

ii. Voltampérométrie

La Voltampérométrie ou Linear Sweep Voltammetry consiste à imposer un potentiel variable entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et à mesurer la réponse en courant de l'échantillon. Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques ont été obtenues successivement ou séparément avec une vitesse de balayage lente de 250 $mV.h^{-1}$. Ces mesures ont toutes été répétées au moins 3 fois afin de s'assurer de la répétabilité des résultats.

c. Techniques et méthodes de caractérisation morphologique de l'endommagement en corrosion

Afin d'évaluer l'endommagement en corrosion en surface et en volume au sein des alliages de l'étude, diverses méthodes ont été utilisées.

Tout d'abord, toutes les mesures électrochimiques ont été suivies d'observations des échantillons au microscope optique et au microscope électronique à balayage.

Ensuite, des mesures plus spécifiques ont été réalisées. Ainsi, des échantillons ont été corrodés par polarisation à une densité de courant donnée pendant une durée fixe. Dans ce cas, les échantillons ont été immergés en milieu NaCl 0,5 M, maintenus à l'OCP pendant 5 min puis polarisés à 100 µA.cm^{-2}, 1 mA.cm^{-2} ou 7 mA.cm^{-2} pendant 10 min afin de comparer la propagation des piqûres pour une même quantité de charges circulant à travers les échantillons.

Dans un premier temps, afin de caractériser l'endommagement en surface des différents alliages et états métallurgiques considérés, une campagne d'analyse d'images a été effectuée. Un total de 25 images obtenues au microscope optique a été analysé pour tous les échantillons à l'aide du logiciel ImageJ. Un seuillage pertinent a permis de déterminer la proportion de surface occupée par les piqûres ainsi que la densité de piqûres.

Dans un second temps, afin d'évaluer l'endommagement en profondeur, des mesures ont été réalisées à partir d'observations au microscope confocal. L'appareil qui a été utilisé pour cette étude est un Sensofar S Neox installé dans les locaux du CIRIMAT. Les résultats obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel Gwyddion Analysis. Cet outil a permis de déterminer les valeurs de profondeur moyenne des piqûres de corrosion.

Pour finir, afin d'étudier l'influence des déformations locales de la matrice entourant les particules intermétalliques grossières sur les mécanismes de propagation des piqûres de corrosion, une analyse par TKD (Transmission Kikuchi Diffraction en anglais) a été mise en œuvre. Pour cette analyse, seule la section longitudinale de l'état d'ébauche a été considérée. Les échantillons sont des lames MET préparées de la même manière que les échantillons obtenus par la méthode de préparation décrite dans le paragraphe II.1.a.iv. Les analyses TKD ont consisté en l'acquisition de cartographies d'orientation à fort grandissement (12 µm x 6 µm) avec un pas de 40 nm. Les observations ont été réalisées avant immersion, après 12 h d'immersion en milieu NaCl 3 M et après 24 h d'immersion en milieu NaCl 3 M des lames MET. Le post-traitement des images a été réalisé en utilisant la même méthodologie que celle décrite dans le paragraphe II.1.a.iii. Ces analyses ont été réalisées avec l'aide d'Arnaud Proietti, Ingénieur de recherche au centre Castaing.

3. Techniques et méthodes de caractérisation du comportement en fatigue et fatigue-corrosion

a. Essais de fatigue à l'air

i. Essais sans pré-corrosion

Tous les essais de fatigue ont été réalisés à l'aide d'une machine de fatigue BOSE ElectroForce 3330 (TA instruments) équipée d'une cellule de force de capacité 3,3 kN. L'acquisition des données a ensuite été assurée par le logiciel WinTest.

Les paramètres suivants ont été choisis pour les essais :

1. Une fréquence de sollicitation égale à 50 Hz : cette fréquence a été sélectionnée au regard des gammes de fréquences employées chez LEONI et des études précédentes réalisées sur le même type d'alliages pour le même type d'applications [8] ;
2. Un rapport de charge R = $\frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$ = 0,1 ;
3. Un chargement de type sinusoïdal.

Au moins 2 niveaux de contraintes ont été considérés pour tous les alliages et tous les états métallurgiques de l'étude.

Enfin, une géométrie toroïdale a été choisie pour les éprouvettes d'essais (*Figure 2-7*). Cette géométrie permet de localiser la contrainte au centre de l'éprouvette et ainsi d'assurer la rupture à cet endroit précis ; ceci permet de limiter l'influence des éventuels défauts dus à une mauvaise préparation de surface, dans les congés par exemple. La section des éprouvettes a été déterminée en tenant compte des limitations géométriques de la matière fournie et de la représentativité des microstructures testées.

Les essais de fatigue nécessitent une préparation très rigoureuse de l'état de surface afin de réduire l'influence des défauts issus de l'usinage. Pour cela, toutes les éprouvettes ont été polies au tour avant essai avec la gamme de polissage suivante :

1. Polissage grossier aux papiers SiC 1200, 2400 et 4000 permettant de supprimer les rayures d'usinage les plus profondes ;
2. Polissage fin 3 µm, 1 µm et ¼ µm permettant d'obtenir un état poli miroir.

Le diamètre des éprouvettes a été choisi à l'issue du polissage. Afin d'éviter d'introduire de nouveaux défauts de surface lors de la mesure, le diamètre a été mesuré à

l'aide d'un appareil photo, d'une échelle graduée et du logiciel ImageJ. Plusieurs mesures ont été réalisées en tournant l'éprouvette à chaque fois afin de tenir compte des éventuelles asymétries pouvant introduire des erreurs sur la valeur du diamètre mesurée.

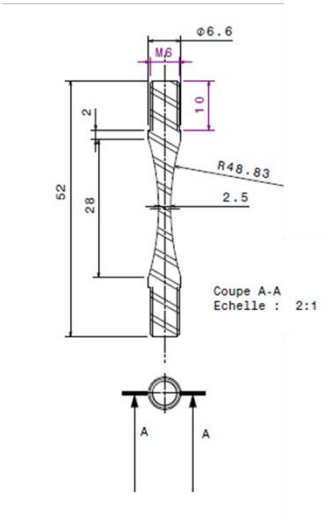


Figure 2-7 : Géométrie des éprouvettes de fatigue (Norme NF EN ISO 11782-1).

ii. Essais avec pré-corrosion

Afin de caractériser l'influence d'un endommagement en pré-corrosion des matériaux de l'étude sur leur comportement en fatigue, des essais de fatigue sur des éprouvettes pré-corrodées ont été réalisés. Le mode opératoire et l'appareillage employés sont identiques à ceux utilisés pour les essais réalisés sur éprouvettes saines.

Les essais de pré-corrosion ont tous été réalisés en milieu NaCl 0,5 M. Afin de limiter la zone exposée au milieu, toutes les éprouvettes ont été masquées sur une surface définie à l'aide de deux couches protectrices (*Figure 2-8*) :

1. Une couche de vernis pour limiter la pénétration d'hydrogène ;
2. Une couche de silicone CAF 4 au-dessus pour empêcher le contact entre l'électrolyte et la surface vernie.

Ainsi, seule une zone de 1 cm de long a été exposée au milieu agressif.

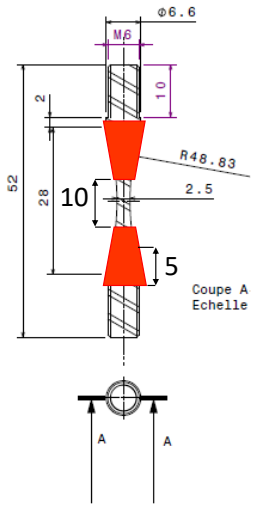


Figure 2-8 : Masquage des éprouvettes de pré-corrosion.

Trois conditions de pré-corrosion ont été choisies :

1. PC72h : pré-corrosion pendant 72 h en milieu NaCl 0,5 M au potentiel de corrosion. Cette condition a permis d'évaluer l'influence de l'ECAP sur la sensibilité de l'alliage à la pré-corrosion ;
2. PCP : pré-corrosion pendant 10 min en milieu NaCl 0,5 M à 7 mA.cm^{-2}. Cette condition a permis d'étudier l'influence de la géométrie des défauts sur le comportement en fatigue de l'alliage 6xxx avant et après ECAP ;
3. PC1h30 : pré-corrosion pendant 1,5 h en milieu NaCl 0,5 M au potentiel de corrosion. Cette dernière condition, en complément des essais PC72h, a permis d'étudier l'effet de la durée de pré-corrosion sur le comportement en fatigue de l'alliage avant et après ECAP.

b. Essais de fatigue-corrosion

Les essais de fatigue-corrosion ont été réalisés dans une cellule de fatigue-corrosion installée directement sur la machine de fatigue. Cette cellule a été entièrement mise au point dans le cadre de la thèse d'Adrien Laurino au CIRIMAT [8].

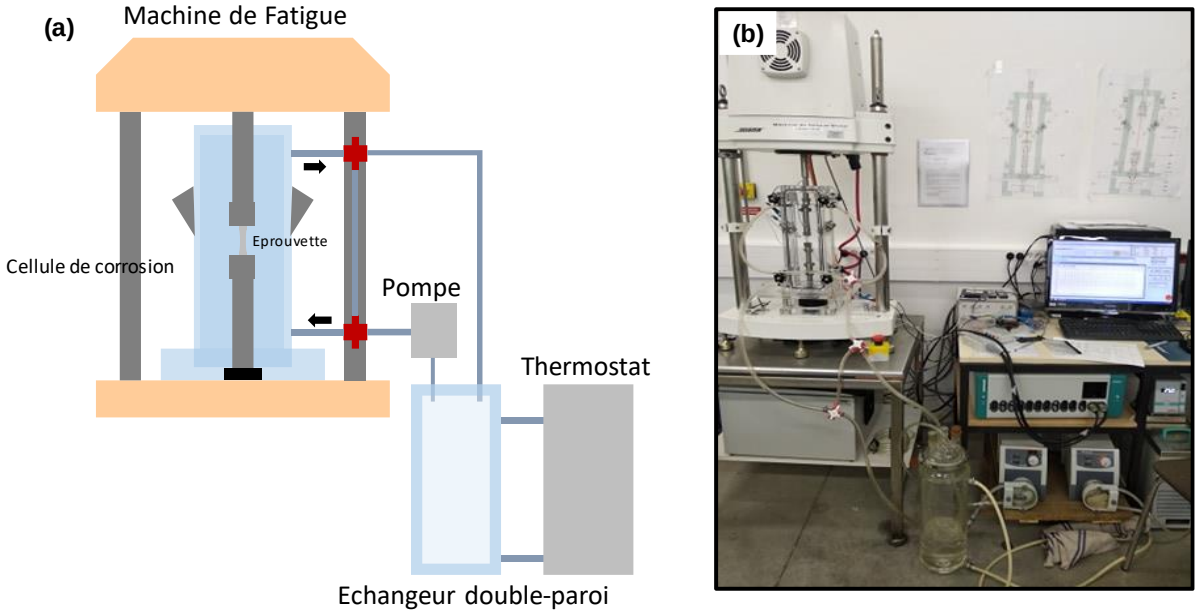


Figure 2-9 : (a) Schéma représentatif et (b) photo du montage expérimental des essais de fatigue-corrosion.

La *Figure 2-9* représente les différents éléments du montage expérimental des essais de fatigue-corrosion :

1. La cellule de fatigue-corrosion en plexiglass est installée directement sur la machine de fatigue et permet de laisser libre le mouvement du mors mobile tout en assurant l'étanchéité du système ;
2. La pompe péristaltique permet de maintenir une circulation constante de l'électrolyte dans la cellule (à une vitesse de 300 tours par minute) ;
3. L'échangeur double paroi en circuit avec un thermostat JULABO permet de maintenir la température de l'électrolyte à 25 °C.

La géométrie et la préparation des éprouvettes sont identiques à celles des essais décrits précédemment. La zone exposée à l'électrolyte est elle aussi identique à celle choisie pour les essais de pré-corrosion. Enfin, les conditions de sollicitation (fréquence, rapport de charge,…) sont identiques à celles employées pour les essais sur éprouvettes saines.

III. Schéma-Synthèse : Matériaux, Techniques et Méthodes Expérimentales utilisés dans cette étude

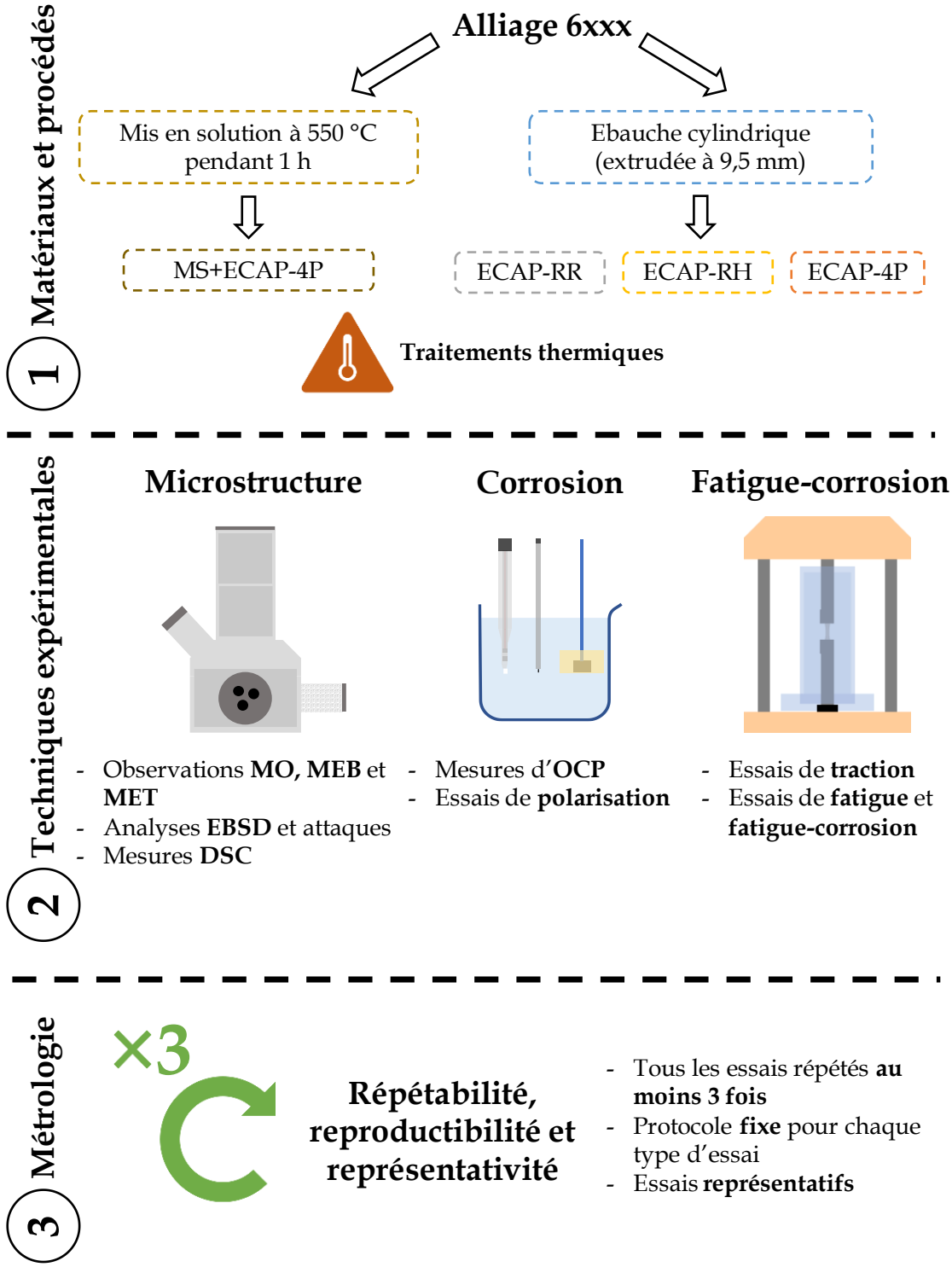


Figure 2-10 : Schéma-Synthèse du Chapitre 2.

Chapitre 3 : Influence de l'ECAP sur la microstructure et le comportement en corrosion d'un alliage 6xxx

Chapitre 3 : Influence de l'ECAP sur la microstructure et le comportement en corrosion d'un alliage 6xxx

CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE L'ECAP SUR LA MICROSTRUCTURE ET LE COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN ALLIAGE 6XXX 100

I. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE 6XXX 101

1. Morphologie des grains et nature des interfaces 101

a. Taille et morphologie des grains 101

b. Nature des interfaces 105

2. Texture cristallographique 106

3. Influence de l'ECAP sur l'état de précipitation 108

II. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DE L'ALLIAGE 6XXX 113

III. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX 115

1. Influence de l'ECAP sur la réponse électrochimique de l'alliage 6xxx 115

2. Influence de l'ECAP sur la propagation des piqûres de corrosion au sein de l'alliage 6xxx ... 118

IV. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 3 129

V. SCHEMA-SYNTHESE : PARAMETRES MICROSTRUCTURAUX CRITIQUES POUR CE QUI CONCERNE L'INFLUENCE DE L'ECAP SUR LES PROPRIETES EN SERVICE DE L'ALLIAGE 6XXX 131

L'objectif de ce chapitre est de comprendre comment le procédé ECAP modifie la microstructure de l'alliage 6xxx en lien avec ses propriétés en service (propriétés mécaniques en traction et dureté ainsi que résistance à la corrosion). Les paramètres microstructuraux critiques permettant d'expliquer l'effet de l'ECAP sur les propriétés en service de l'alliage Al-Mg-Si seront identifiés au cours de cette étude.

I. Influence de l'ECAP sur la microstructure de l'alliage 6xxx

Il a été démontré dans l'état de l'art que, parmi tous les paramètres microstructuraux influencés par le procédé ECAP, la structure de grains, la texture cristallographique et l'état de précipitation constituaient les témoins les plus marquants de l'effet de ce procédé sur la microstructure du matériau. C'est pourquoi ils font l'objet de ce premier paragraphe.

1. Morphologie des grains et nature des interfaces

a. Taille et morphologie des grains

Les cartographies d'orientation obtenues pour les sens transverse et longitudinal des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH sont données dans la *Figure 3-1*. Dans ces cartographies, le code couleur permet d'identifier l'orientation cristallographique de chaque grain selon la direction d'extrusion (Z et X pour les sections transverses et longitudinales, respectivement).

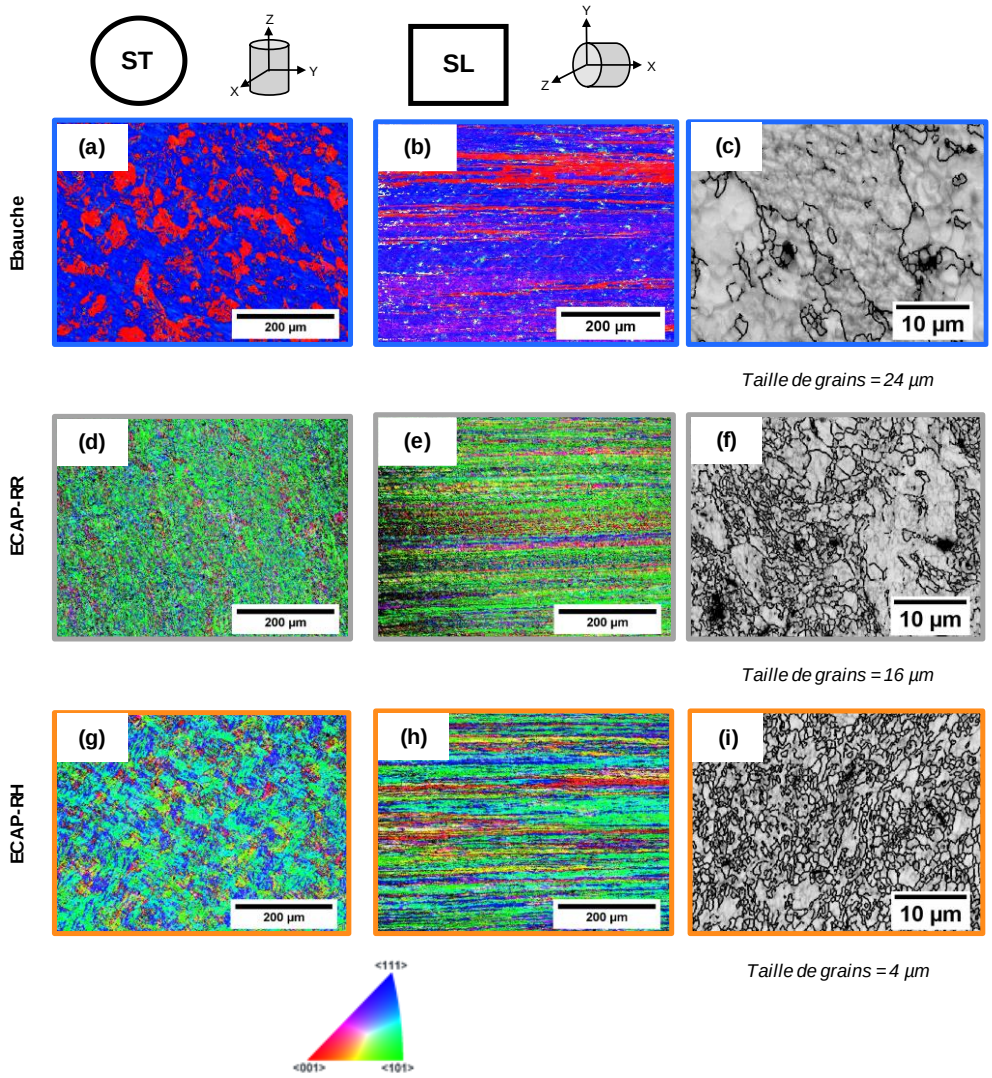


Figure 3-1 : Cartographies d'orientation (parallèlement à la direction de mise en forme) pour les états d'ébauche (a, b), ECAP-RR (d, e) et ECAP-RH (g, h). Les figures (a), (d) et (g) représentent les sections transverses tandis que les figures (b), (e) et (h) représentent les sections longitudinales. Les figures (c), (f) et (i) représentent les images en contraste de bande avec les joints de grains en noir pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH respectivement (les tailles de grains moyennes sont reportées en dessous de chaque image).

Dans un premier temps, il est mis en évidence que, pour les trois états considérés ici, les grains sont allongés selon la direction de mise en forme dans la section longitudinale. Ceci peut s'expliquer par l'effet du procédé d'extrusion durant lequel des dislocations se forment et s'arrangent selon des murs de dislocations alignés le long de la direction de mise en forme, i.e. dans le sens longitudinal [103,145]. Cette morphologie particulière des grains peut introduire de nombreuses difficultés pour caractériser la structure de grains. C'est pourquoi, dans la suite de ce paragraphe, seuls les résultats obtenus pour les sections transverses seront discutés.

La *Figure 3-1* montre une réduction du diamètre équivalent des grains pendant les procédés ECAP-RR et ECAP-RH. Sur la base d'une analyse qualitative des cartographies d'orientation uniquement (*Figure 3-1 (d)*, *Figure 3-1 (e)*, *Figure 3-1 (g)* et *Figure 3-1 (h)*), l'état ECAP-RR semble présenter une taille de grains plus faible que l'état ECAP-RH. De plus, la *Figure 3-2 (a)* met en exergue que la proportion de grains (calculée en considérant le nombre de grains) avec un diamètre équivalent inférieur à 1 µm augmente de 31 % et 17 % pour les états ECAP-RR et ECAP-RH, respectivement. A l'inverse, la proportion de grains avec un diamètre équivalent compris entre 5 et 10 µm diminue de 85 % et 80 % pour ces mêmes états. Ainsi, ces premières observations suggèrent un processus d'affinement des grains plus efficace durant le procédé ECAP-RR que durant le procédé ECAP-RH.

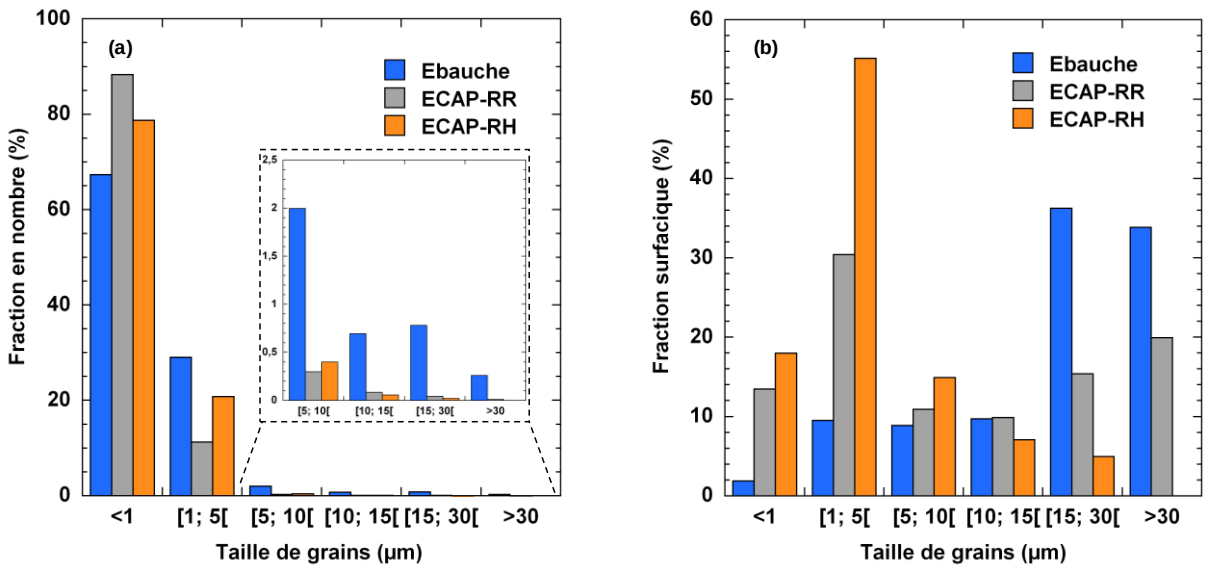


Figure 3-2 : Distribution en taille des grains pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (a) fraction en nombre et (b) fraction en aire. Les analyses ont été réalisées pour la section transverse des échantillons uniquement (ST).

Cependant, les états d'ébauche et ECAP-RR présentent une structure de grains hétérogène en comparaison de l'état ECAP-RH pour lequel plus de 50 % de la surface est occupée par des grains avec un diamètre équivalent compris entre 1 et 5 µm (*Figure 3-2 (b)*). La complexité des microstructures étudiées ici apparaît clairement dans la *Figure 3-1 (f)* et la *Figure 3-1 (i)* correspondant aux images en contraste de bande où sont identifiés les joints de grains (en noir) pour les états ECAP-RR et ECAP-RH, respectivement. Dans le cas de l'état ECAP-RR, des grains de faible diamètre mais aussi des grains de diamètre plus important sont observés. A l'inverse, dans le cas de l'état ECAP-RH, la microstructure est plus homogène avec une forte proportion de la surface occupée par des grains de faible diamètre. Ainsi, il semble

que la détermination de la taille de grains pour des microstructures hétérogènes comme celles discutées dans ce paragraphe ne peut être limitée à un simple calcul prenant uniquement en compte le nombre de grains avec un diamètre équivalent donné. Il semble nécessaire de considérer la surface occupée par les grains afin de donner une estimation précise de la taille moyenne.

En appliquant ce principe, la taille moyenne de grains pondérée par l'aire de chaque grain a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\overline{D}_{moy} = \frac{\sum_{i=0}^{n} d_i * s_i}{S_T} \qquad \textit{Équation 3-1}$$

avec d_i et s_i le diamètre et la surface d'un grain i et S_T la surface totale occupée par l'ensemble des grains.

Le diamètre moyen des grains décroit de 24 µm pour l'état d'ébauche à 16 µm pour l'état ECAP-RR et 4 µm pour l'état ECAP-RH démontrant ainsi un processus d'affinement plus efficace pour le procédé ECAP-RH. En supposant que ces dernières valeurs soient les plus représentatives de la microstructure des différents états, les conclusions alternatives concernant la taille de grains, basées sur l'interprétation qualitative des *Figure 3-1 (d)*, *Figure 3-1 (e)*, *Figure 3-1 (g)* et *Figure 3-1 (h)* peuvent s'expliquer par l'impression donnée par le code couleur utilisé pour identifier les orientations cristallographiques de chaque grain et non les joints de grains en particulier.

Par ailleurs, la comparaison de ces résultats avec les données de la littérature met en évidence l'importance de la méthodologie utilisée pour calculer la taille de grains. En effet, en accord avec ces résultats, de nombreuses études ont montré un affinement de la taille de grains durant les procédés de déformation plastique sévère (SPD). Ce phénomène résulte à la fois des mécanismes de restauration dynamique et de recristallisation dynamique continue (CDRX) [146–149]. Le mécanisme CDRX est généralement majoritaire dans le cas des procédés de déformation à haute température tandis qu'à basse température, l'affinement de la taille de grains est plutôt attribué à une subdivision des grains les plus gros et à une distorsion des grains les plus fins [150,151]. De précédentes études ont par ailleurs mis en évidence que l'augmentation de la température lors des procédés SPD générait une augmentation notable de la taille de grains en comparaison des procédés à basse température [100,152–155]. A titre d'exemple, Goloborodko et al. ont pré-déformé des échantillons d'un alliage 7475 pour des

taux de déformation allant jusqu'à 12 % et des températures comprises entre 250 °C et 400 °C. Ils ont mis en évidence une augmentation de la taille de grains avec la température du procédé [100]. A première vue, ces résultats peuvent sembler contradictoires vis à vis de ceux de cette étude, puisque la taille de grains est plus faible pour l'état ECAP-RH que pour l'état ECAP-RR. Cette contradiction peut d'abord s'expliquer par la méthodologie utilisée pour calculer la taille de grains, comme nous venons de l'expliquer. Qui plus est, il semble pertinent de relever que les taux de déformation et les températures imposées dans les travaux de Golobordko et al. sont bien plus importants que ceux utilisés dans cette étude.

De manière générale, les résultats de ce paragraphe semblent indiquer un effet peu important des procédés ECAP-RR et ECAP-RH sur la taille de grains en comparaison de la littérature [87]. L'hypothèse suivante peut être émise : la microstructure déjà fine de l'ébauche serait à l'origine du manque d'efficacité des procédés ECAP-RR et ECAP-RH en termes d'affinement de la taille de grains.

b. Nature des interfaces

La *Figure 3-3 (a)* montre les fractions relatives d'interfaces de désorientation supérieure à 10° (HAGBs) et d'interfaces de désorientation comprise entre 2 et 10 ° (LAGBs) pour chaque échantillon considéré dans ce paragraphe. De la même manière que dans le paragraphe précédent, de par la forte élongation des grains dans le sens longitudinal, il a été difficile de déterminer la densité d'interfaces dans cette section. Par conséquent, seuls les résultats obtenus pour les sections transverses seront discutés ici. Il est mis en évidence que la fraction relative de HAGBs augmente de 80 % et 147 % pour les états ECAP-RR et ECAP-RH respectivement par rapport à l'ébauche. Ces évolutions sont en parfait accord avec les conclusions précédentes décrivant un affinement des grains après ECAP et une taille de grains moyenne nettement plus faible pour l'état ECAP-RH. En effet, comme expliqué dans la littérature, l'affinement des grains au cours des procédés ECAP est directement lié à la formation de HAGBs de par les phénomènes de recristallisation explicités plus haut [105,152,156].

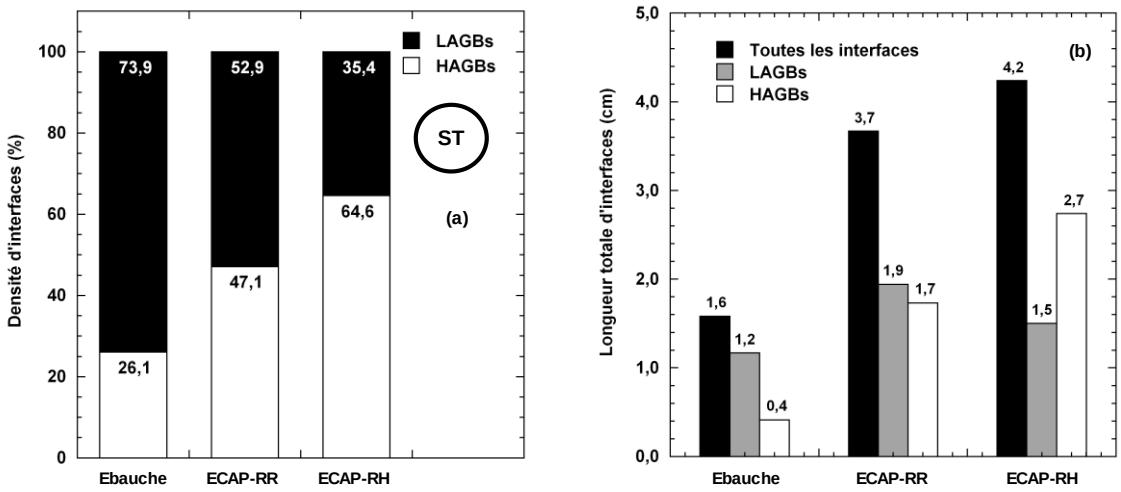


Figure 3-3 : (a) Fraction relative de HAGBs et LAGBs ; (b) longueur totale de toutes les interfaces, des HAGBs et des LAGBs. Les analyses ont été réalisées pour les sections transverses des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP RH.

Afin de confirmer ces résultats et d'éviter des problèmes d'identification des grains, les longueurs totales d'interfaces ont été calculées pour chaque échantillon (*Figure 3-3 (b)*). Une augmentation de la longueur totale d'interfaces est constatée après ECAP, en particulier après le procédé ECAP-RH. De plus, les longueurs totales de HAGBs et LAGBs augmentent notablement dans les états ECAP-RR et ECAP-RH en comparaison de l'état d'ébauche, avec une évolution plus marquée dans l'état ECAP-RH. Ces résultats mettent clairement en évidence le rôle prépondérant de l'élévation de la température durant le procédé ECAP-RH. Cette dernière a permis d'activer un phénomène de recristallisation homogène menant à l'obtention de grains fins recristallisés. Cependant, la température n'était pas assez importante pour permettre la croissance des grains. A l'issue du procédé ECAP-RR, du fait d'une température moins élevée durant les étapes de déformation, une microstructure plus hétérogène est obtenue témoignant probablement de mécanismes de recristallisation incomplets. Les grains fins observés dans ce dernier état sont soit formés par un processus de recristallisation soit issus d'une subdivision des grains les plus gros durant la déformation.

2. Texture cristallographique

Les figures de pôle obtenues pour les sections transverses et longitudinales des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH sont rassemblées dans la *Figure 3-4*. En accord avec la *Figure 3-1*, un effet important du procédé ECAP sur la texture globale de l'alliage est observé. L'état d'ébauche présente une texture de fibre constituée de deux composantes majoritaires

parallèles à l'axe d'extrusion. Cette micro-texture particulière est caractéristique des alliages d'aluminium mis en forme par extrusion comme expliqué dans le Chapitre 1 de ce manuscrit [110–112]. Ici, la composante majoritaire est la direction <111> tandis que la composante minoritaire est la direction <100>. Cette distribution d'orientation a déjà été observée dans des études antérieures pour des alliages à structure cubique face centrée à haute énergie de faute d'empilement comme les alliages d'aluminium [157,158]. A l'issue du procédé ECAP-RR, une modification importante de la texture de l'alliage est observée par rapport à l'ébauche : elle est caractérisée par une distribution d'orientations cristallographiques beaucoup plus aléatoire et une diminution importante de l'intensité de texture maximale d'une valeur de 15 dans le cas de l'ébauche à 4 pour l'état ECAP-RR. A l'inverse, l'échantillon ECAP-RH présente une texture relativement proche de celle de l'ébauche. De plus, l'intensité de texture maximale est plus élevée pour l'état ECAP-RH que pour l'état ECAP-RR.

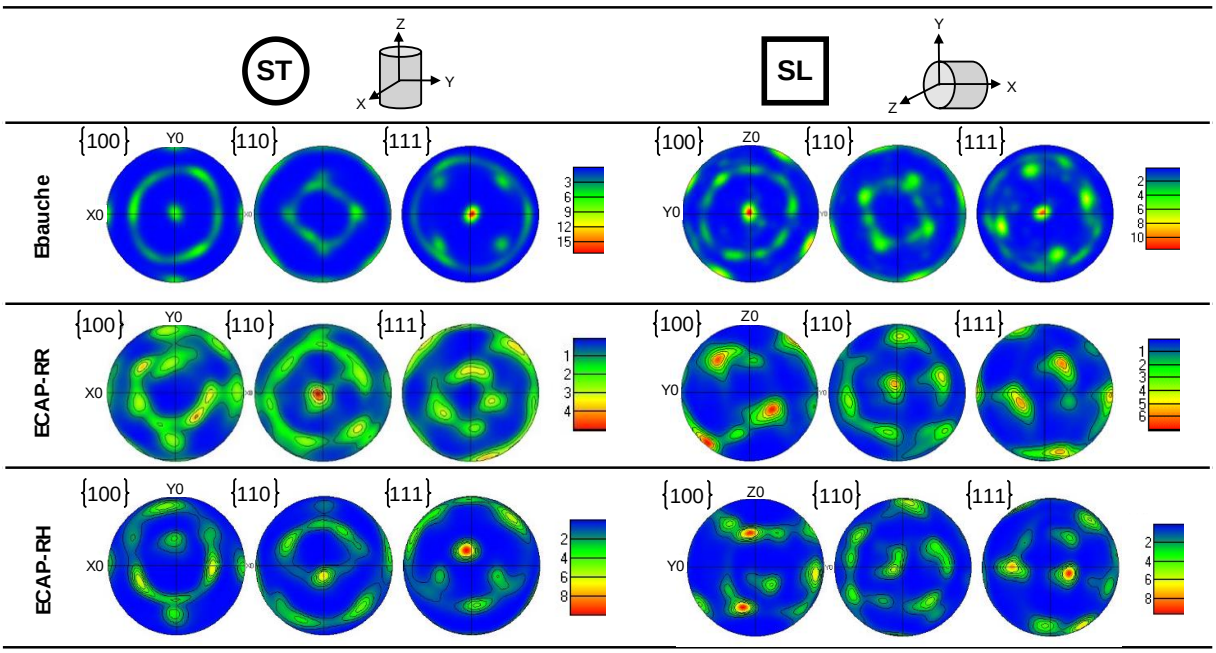


Figure 3-4 : Figures de pôle obtenues pour les sections transverses et longitudinales des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH.

L'évolution de la texture cristallographique durant le procédé ECAP dépend fortement des paramètres de mise en forme comme l'angle caractéristique du passage de déformation et le nombre de passes par exemple. Par conséquent, il devient très difficile de prévoir et d'interpréter les modifications de texture après plusieurs passes de déformation (et des rotations intermédiaires) [159]. Néanmoins, certains auteurs ont relevé une diminution de l'intensité de texture maximale après les premières passes de déformation dans le cas de

procédés SPD [116,159,160]. Ciemiorek et al. ont par exemple remarqué une randomisation de la texture pour un alliage d'aluminium mis en forme par un procédé d'ECAP incrémental [116]. D'après ces auteurs, ce phénomène s'explique en partie par une activation des plans de glissement et la rotation des grains de par la haute déformation appliquée au matériau. Dans notre étude, la direction majoritaire observée dans l'état ECAP-RR est la direction <110> qui serait typique d'un mode de déformation par glissement simple [116,161,162]. Dans le cas de l'état ECAP-RH, la texture observée peut s'expliquer par un mécanisme CDRX plus efficace dans les derniers temps de déformation, donnant lieu à une orientation des grains plus proche de ce à quoi l'on peut s'attendre à l'issue d'un procédé d'extrusion. Ces dernières conclusions sont en accord avec les précédentes concernant l'analyse de la structure de grains. Qui plus est, l'hétérogénéité de la distribution de texture observée pour l'échantillon ECAP-RR peut contribuer à expliquer l'effet trompeur du code couleur de la *Figure 3-1 (c)* discuté plus haut.

Pour conclure, les différents résultats énoncés ci-dessus démontrent l'effet prépondérant de la deuxième passe de déformation sur la modification de la texture et de manière plus générale, sur la microstructure de l'alliage.

3. Influence de l'ECAP sur l'état de précipitation

Dans cette partie, une attention particulière a été portée tout d'abord à l'influence de l'ECAP sur la distribution et la taille des particules intermétalliques grossières (IMCs), en considérant, comme expliqué dans le Chapitre 1, que ces dernières constituent des sites préférentiels d'amorçage de piqûres pour les alliages Al-Mg-Si.

Les observations au microscope optique et au MEB montrent des IMCs de taille variable pour les trois états considérés dans ce chapitre. Dans tous les échantillons, les précipités sont alignés le long de la direction d'extrusion, en lien avec le procédé de mise en forme des barreaux (*Figure 3-5 (a)* et *Figure 3-5 (b)*) [38]. Des analyses chimiques par MEB-EDS ont permis de montrer que la majorité des IMCs étaient composés d'aluminium, de fer et de silicium majoritairement.

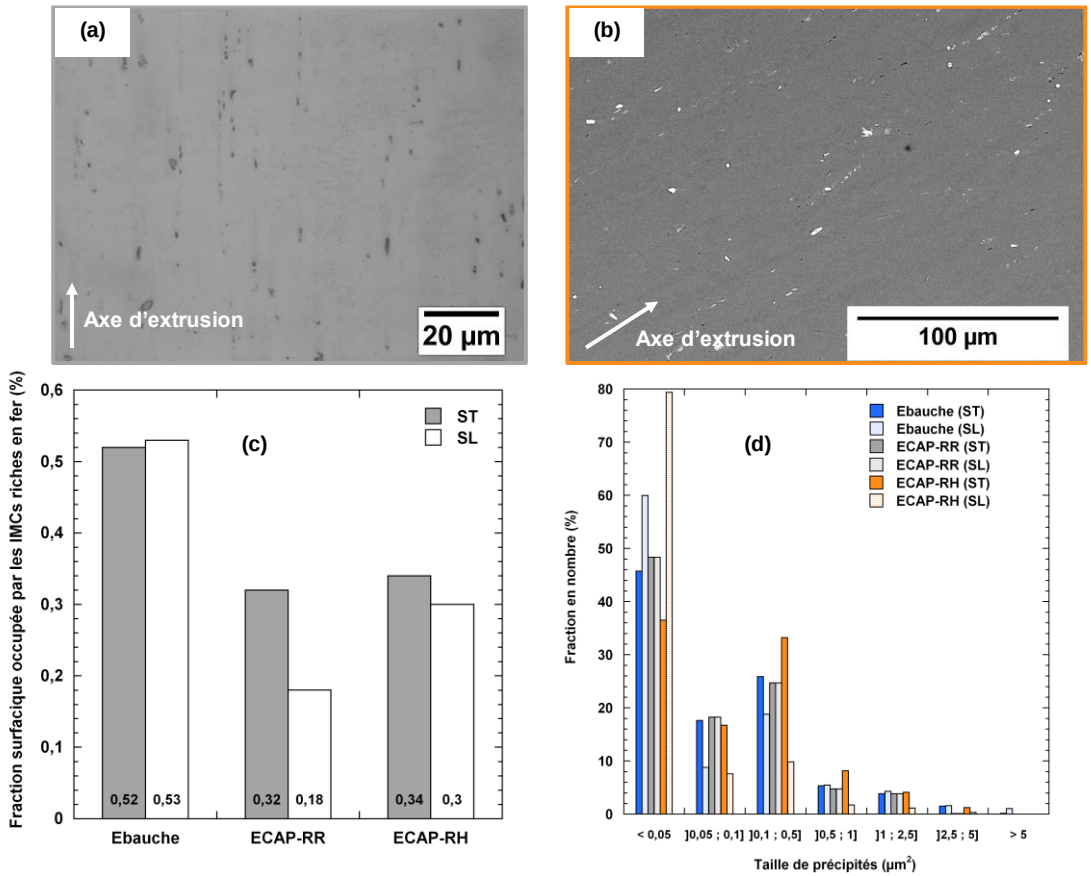


Figure 3-5 : Observations (a) MO et (b) MEB des sections longitudinales des états ECAP-RR et ECAP-RH respectivement. Les flèches indiquent la direction de mise en forme de l'ébauche. (c) Fraction surfacique occupée par les IMCs riches en fer et (d) distribution en taille des IMCs pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH.

Des caractérisations additionnelles réalisées au MET ont permis d'observer des morphologies typiques d'IMCs sous forme de bâtonnet ou sous forme globulaire (*Figure 3-6 (a)*). De plus, les analyses EDS ont confirmé de nouveau que la plupart des IMCs sont majoritairement constitués d'aluminium, de fer, de silicium et de magnésium en quantités variables. La *Figure 3-6 (a)* montre le cliché de diffraction obtenu pour une particule grossière Al-Fe-Si. Ce dernier correspond au composé $Al_9Fe_2Si_2$ de structure orthorombique (a = b = 0,615 nm et c = 2,08 nm) déjà observé dans les travaux d'Adrien Laurino [8]. Il est intéressant de noter que bien d'autres phases ont été identifiées dans la littérature pour les alliages d'aluminium de la série 6xxx [4,8,163]. Dans ces travaux de thèse, bien que la majorité des IMCs observés correspondaient au composé $Al_9Fe_2Si_2$, certaines analyses ont mis en évidence la présence de précipités Al-Mg-Si en très faible quantité. Ces précipités ont eux aussi été déjà observés dans la littérature pour ce type d'alliage [164]. Néanmoins, les résultats qui vont suivre concernent uniquement les IMCs riches en fer.

La totalité des observations réalisées montrent que la structure et la morphologie des IMCs ne sont pas modifiées par les procédés ECAP. Afin de confirmer ces observations, la fraction surfacique occupée par les IMCs riches en fer a été calculée. Pour chaque échantillon, la même méthode d'analyse d'images a été utilisée en considérant différentes valeurs de seuillage pour identifier les IMCs riches en fer. Ainsi, trois types d'analyses ont été mis en œuvre : la fraction surfacique occupée par les particules riches en fer a été calculée en ne considérant que les IMCs ayant une aire supérieure ou égale à 0,001 µm², 0,005 µm² et 0,01 µm². Les résultats n'ont mis en évidence aucune différence significative entre les différents types d'analyses. Afin de limiter au maximum la contribution du bruit numérique dans l'analyse d'images, la valeur seuil de 0,01 µm² a donc été choisie. La *Figure 3-5 (c)* montre ainsi une diminution de la fraction surfacique occupée par les IMCs après les procédés ECAP-RR et ECAP-RH. De plus, la *Figure 3-5 (d)* met en lumière un effet notable de l'ECAP sur la distribution en taille des IMCs en particulier dans l'état ECAP-RH pour lequel une proportion plus importante d'IMCs de petite taille a été relevée. Ce résultat peut s'expliquer par une éventuelle fragmentation des IMCs durant l'ECAP. Ce phénomène a déjà été observé dans des études précédentes et aurait pour origine les hauts niveaux de contrainte de cisaillement appliqués aux IMCs durant le procédé [96,165]. De manière évidente, la diminution de la taille des précipités peut aussi expliquer la diminution de la fraction surfacique d'IMCs après ECAP, les particules les plus petites n'étant pas prises en compte dans le calcul. Pour finir, la *Figure 3-5* montre aussi que les fractions surfaciques occupées par les IMCs sont similaires pour les échantillons ECAP-RR et ECAP-RH alors que seule la distribution en taille des précipités dans ce dernier état est modifiée en comparaison de l'ébauche.

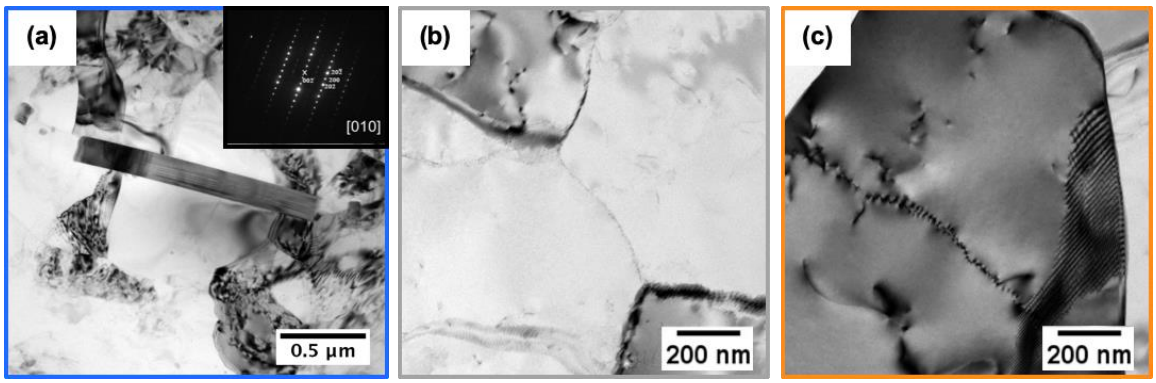


Figure 3-6 : Observations MET (a) d'un IMC Al-Fe-Si à la surface d'un échantillon d'ébauche (le cliché de diffraction correspondant est aussi reporté), (b) de la structure de grains d'un échantillon ECAP-RH et (c) de champs de dislocations à la surface d'un échantillon ECAP-RH.

Ainsi, il est possible d'affirmer que le procédé ECAP semble avoir un effet non négligeable sur la taille et la distribution des IMCs ce qui peut influencer le comportement en corrosion de l'alliage de manière significative en générant une multiplication des sites potentiels d'amorçage de piqûres. Cependant, comme expliqué dans la Chapitre 1, les particules intermétalliques grossières riches en fer ne sont pas les seules particules à contribuer aux mécanismes d'endommagement en corrosion des alliages 6xxx. En effet, les précipités intergranulaires β-Mg_2Si ainsi que les précipités durcissants intragranulaires β''/β', s'ils sont présents, ont eux aussi un rôle prépondérant dans les processus de corrosion des alliages Al-Mg-Si. C'est pourquoi, des observations MET ont été réalisées afin de confirmer ou d'infirmer la présence de ces précipités au sein des trois états considérés. Ces observations n'ont permis de révéler aucun précipité intergranulaire ou intragranulaire (*Figure 3-6 (b)*). Si ce résultat n'est pas surprenant dans le cas des états d'ébauche et ECAP-RR, il était moins attendu pour l'état ECAP-RH. En effet, comme évoqué dans le Chapitre 1, la combinaison d'une haute température et d'une haute déformation permet généralement de favoriser la précipitation des phases durcissantes β''/β' au sein des alliages 6xxx [87]. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer le résultat observé :

1. L'état d'ébauche n'est pas un état remis en solution. La microstructure fine et fortement déformée observée pour l'état d'ébauche en est le marqueur principal. Or, il est connu que les processus de précipitation statique et dynamique sont conditionnés par la sursaturation de la solution solide en éléments d'alliage et la concentration de lacunes introduites lors de la trempe à l'issue de la mise en solution. Ces lacunes servent généralement de sites d'amorçage préférentiels pour la formation des zones GP [166]. En ce qui concerne cette étude, il est très peu probable que l'état d'ébauche corresponde

à un état sursaturé, empêchant ainsi toute forme de durcissement par précipitation (statique ou dynamique) ;

2. La seconde hypothèse serait que les conditions de mise en forme utilisées lors du procédé ECAP-RH ne permettraient pas d'amorcer la formation de phases durcissantes. En effet, Hirosawa et al. ont mis en évidence que la température joue un rôle majeur vis-à-vis des cinétiques de précipitation durant les procédés ECAP de par la forte densité de dislocations et d'interfaces au sein des états déformés qui constituent des sites de précipitation des phases stables au détriment des phases durcissantes. Ce phénomène est appelée précipitation compétitive [167]. Il est facile d'imaginer que de tels mécanismes ont pu être mis en jeu durant le procédé ECAP-RH. Les observations MET réalisées dans cet état montrent en effet de très nombreux champs de dislocations (*Figure 3-6 (c)*). Ces structures ont probablement été introduites par la grande quantité de déformation induite durant les procédés ECAP [90,91,96,145].

Ces hypothèses seront discutées plus en détail dans le Chapitre 5.

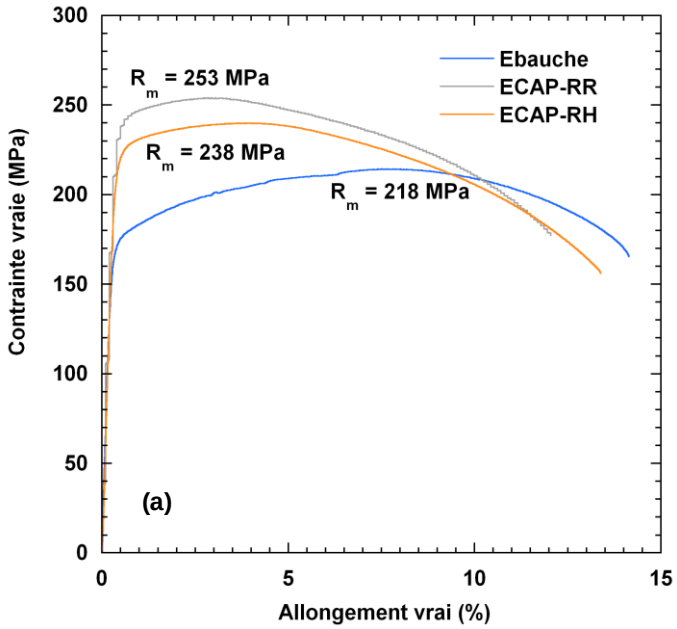
II. Influence de l'ECAP sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx

Afin de caractériser l'influence du procédé ECAP sur le comportement mécanique de l'alliage 6xxx, deux types d'essais ont été réalisés :

- des essais de micro-dureté Vickers avec une charge de 100 g ;
- des essais de traction uni-axiale à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1}.

Pour tous les échantillons, les résultats des mesures de micro-dureté sont très similaires pour les sections transverses et longitudinales. L'état d'ébauche présente une micro-dureté d'environ 62 ± 3 HV, ce qui est en accord avec les études précédentes réalisées sur des alliages d'aluminium mis en forme dans des conditions similaires [8,36]. A l'issue des procédés ECAP-RR et ECAP-RH, la dureté mesurée est de 85 ± 3 HV et 78 ± 3 HV respectivement. Cette évolution met en évidence l'effet de durcissement induit par le procédé ECAP. En accord avec la loi de Hall-Petch, des valeurs de micro-dureté plus élevées dans le cas de l'état ECAP-RH, qui présente une proportion plus importante de sa surface occupée par des grains fins, étaient attendues [117,120]. Cependant, certains auteurs ont fortement critiqué la validité de la loi de Hall-Petch pour des microstructures UFG [168,169]. De plus, une densité plus importante de LAGBs a été mesurée pour l'état ECAP-RR (*Figure 3-3*), indiquant probablement une quantité plus importante d'énergie stockée à l'intérieur des grains, en accord avec les conclusions tirées précédemment concernant l'état d'avancement des processus de recristallisation dans les échantillons ECAP-RR [152]. Ainsi, il peut être supposé que l'augmentation de la température lors du procédé ECAP-RH a permis de réduire la quantité de déformation stockée à l'intérieur des grains (sous forme de dislocations) et a donc mené à un léger adoucissement des propriétés mécaniques de l'alliage. Cet effet particulier de la température lors des procédés SPD a déjà été observé dans d'autres travaux [101,157].

Les résultats des essais de traction sont en parfait accord avec les résultats des mesures de micro-dureté (*Figure 3-7*). On observe en effet une augmentation du $R_{p0.2}$ et du R_m accompagnée d'une diminution de la ductilité pour les états ECAP-RR et ECAP-RH. Qui plus est, l'allongement à la rupture est légèrement plus élevé dans le cas de l'état ECAP-RH (comparé à l'état ECAP-RR) ce qui est en accord avec les conclusions précédentes.



(b)	Ebauche	ECAP-RR	ECAP-RH
$R_{p0,2}$ (MPa)	177 ± 3	243 ± 3	221 ± 3
R_m (MPa)	218 ± 3	253 ± 1	238 ± 5
$A_{\%}$ (MPa)	15,4 ± 0,6	11,4 ± 0,7	12,3 ± 0,5

Figure 3-7 : (a) Courbes de contrainte/déformation vraies et (b) propriétés mécaniques en traction extraites des courbes montrées en (a).

En conclusion, les résultats énoncés dans ce paragraphe montrent que les procédés ECAP sont responsables d'une légère amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx. Des essais de corrosion ont ensuite été mis en œuvre afin d'évaluer l'impact du procédé ECAP sur les propriétés en corrosion de l'alliage.

III. Influence de l'ECAP sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx

Afin d'évaluer l'impact du procédé ECAP sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage 6xxx, plusieurs méthodes expérimentales ont été employées. Elles sont détaillées dans le Chapitre 2. Les résultats qui vont suivre ont été interprétés et mis en relation avec les résultats des paragraphes précédents concernant les évolutions microstructurales générées par les procédés ECAP.

1. Influence de l'ECAP sur la réponse électrochimique de l'alliage 6xxx

En premier lieu, des courbes de polarisation potentio-cinétique ont été obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH après une heure d'immersion au potentiel de corrosion en milieu NaCl 0,5 M. Elles sont reportées dans la *Figure 3-8*. L'allure globale des courbes est très similaire pour tous les échantillons considérés. Premièrement, le domaine cathodique (*Figure 3-8 (a)* et *Figure 3-8 (c)*) est caractérisé par un plateau de courant associé à la réduction de l'oxygène dissout. Ensuite, le domaine anodique (*Figure 3-8 (b)* et *Figure 3-8 (d)*) est caractérisé par une augmentation rapide de la densité de courant après le potentiel de corrosion mettant en évidence une sensibilité de l'alliage à la corrosion localisée dès son potentiel de corrosion. Quelle que soit la section considérée (transverse ou longitudinale), les valeurs de E_{corr} sont très proches pour tous les échantillons et varient entre -0,72 V_{ECS} et -0,74 V_{ECS}. En considérant que les processus cathodiques sont contrôlés par la diffusion, la densité de courant de corrosion a été prise égale à la valeur du courant limite de diffusion estimée à partir des densités de courant cathodique extraites du plateau de diffusion. Des valeurs de 2,2 ± 0,2 (1,4 ± 0,7) $.10^{-3}$ mA.cm^{-2}, 1,5 ± 0,5 (1,5 ± 0,4) $.10^{-3}$ mA.cm^{-2} et 1,5 ± 0,5 (1,6 ± 0,7) $.10^{-3}$ mA.cm^{-2} ont été relevées pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH, respectivement dans le sens transverse (longitudinal). Les résultats montrent que les écarts-types (calculés pour chaque condition sur la base de 5 mesures) sont très importants en comparaison des écarts mesurés entre les échantillons. Ceci peut s'expliquer par l'hétérogénéité de la microstructure notamment dans le cas des états d'ébauche et ECAP-RR. Ceci étant dit, en tenant compte de ces écarts-types, il est possible de conclure que le tracé des courbes de polarisation en milieu NaCl 0,5 M ne permet pas de mettre en évidence une influence significative des procédés ECAP sur le comportement en corrosion de l'alliage Al-Mg-Si.

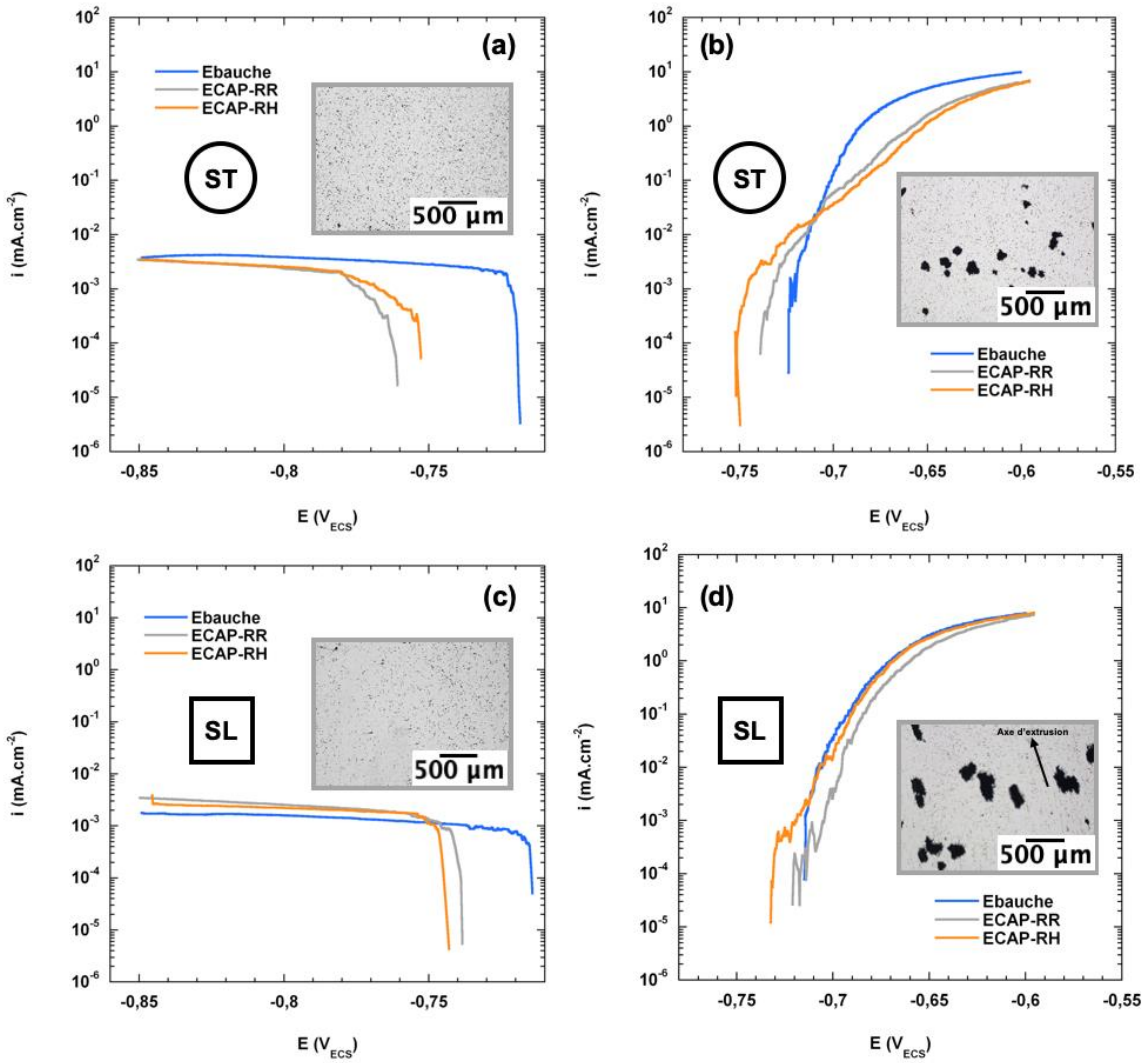


Figure 3-8 : Courbes de polarisation (250 mV.h^{-1}) des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH obtenues en milieu NaCl 0,5 M pour (a) et (b) la section transverse et (c) et (d) la section longitudinale. (a) et (c) correspondent au domaine cathodique tandis que (b) et (d) correspondent au domaine anodique. Pour chaque courbe, des observations au microscope optique de l'échantillon ECAP-RR à l'issue des essais de polarisation sont reportées. La flèche noire indique le sens d'extrusion de l'ébauche.

Les observations au microscope optique des échantillons ECAP-RR à l'issue des essais de polarisation dans le domaine anodique mettent en évidence que la surface des échantillons est recouverte de piqûres grossières allongées dans la direction d'extrusion de l'ébauche (*Figure 3-8*). Cette morphologie particulière s'explique probablement par l'alignement des IMCs (*Figure 3-5*) et l'allongement des grains dans cette même direction (*Figure 3-1*). Des observations similaires ont été réalisées pour les échantillons d'ébauche et ECAP-RH. Aucune forme de corrosion intergranulaire n'a été observée, même dans le cas de l'état ECAP-RH. Ces résultats coïncident avec les observations MET réalisées précédemment (*Figure 3-6*) [55,57,58].

Qui plus est, les observations au microscope optique réalisées après immersion à l'OCP mettent en évidence un amorçage des piqûres au niveau des IMCs. Après seulement 10 min à E_{corr} (*Figure 3-9*), des observations MEB ont permis de montrer que les particules intermétalliques grossières riches en fer jouaient le rôle de cathode vis à vis de la matrice. Elles sont ainsi responsables de la dissolution préférentielle de cette dernière en milieu NaCl. Un tel comportement a déjà été mis en évidence à de nombreuses reprises dans la littérature [38,39,52,53]. Il s'explique généralement par un couplage de nature chimique entre les IMCs riches en fer et la matrice appauvrie en éléments d'alliage.

A cet égard, sur la base de ces dernières observations au microscope optique et au MEB uniquement, il est possible d'affirmer qu'aucune modification des mécanismes de corrosion à l'OCP et après polarisation anodique n'est générée par les procédés ECAP-RR et ECAP-RH en comparaison de l'ébauche. Cette dernière conclusion rejoint parfaitement celles de la littérature [128,156]. Néanmoins, comme expliqué dans le Chapitre 1, les paramètres microstructuraux décrits dans le premier paragraphe sont à relier principalement aux mécanismes de propagation de l'endommagement en corrosion. C'est pourquoi une analyse détaillée de ces mécanismes a été réalisée et constitue l'objet des discussions qui vont suivre.

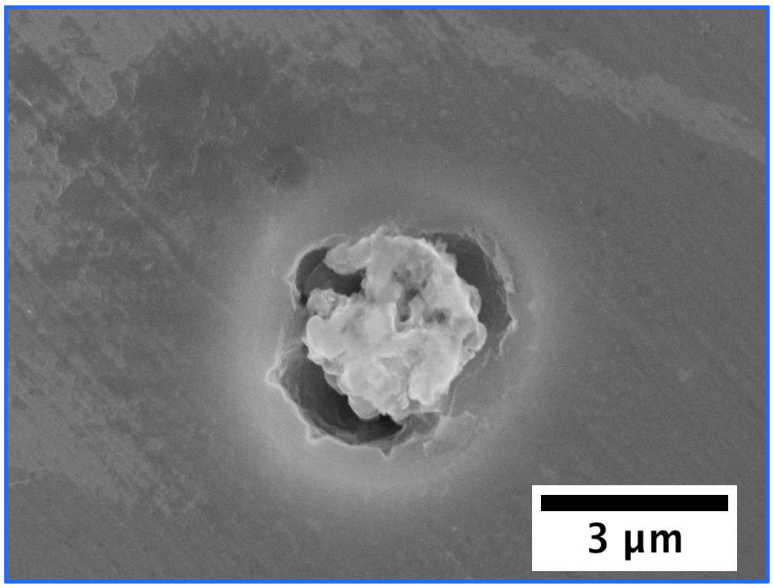


Figure 3-9 : Observation MEB de l'amorçage de la corrosion au niveau d'un IMC après seulement 10 min d'immersion à l'OCP dans NaCl 0,5 M.

2. Influence de l'ECAP sur la propagation des piqûres de corrosion au sein de l'alliage 6xxx

Dans l'objectif d'étudier l'étape de propagation des piqûres de corrosion, des échantillons ont été polarisés dans le domaine anodique à différentes densités de courant pendant 10 min, ceci afin de s'assurer que la quantité de charges circulant dans l'alliage était identique pour tous les échantillons. Trois valeurs de densité de courant ont ainsi été appliquées : 100 µA.cm^{-2}, 1 mA.cm^{-2} et 7 mA.cm^{-2}, le but étant d'analyser l'évolution de la morphologie des piqûres lorsqu'elles se propagent. Pour ce faire, un microscope confocal a été utilisé afin de caractériser précisément la morphologie des piqûres. La *Figure 3-10* montre des profils 2D représentatifs obtenus par microscopie confocale pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH dans les deux sens de prélèvement et ce pour les trois densités de courants énoncées plus haut.

Premièrement, les résultats montrent clairement que, comme attendu, plus la densité de courant imposée est grande, plus les piqûres sont profondes et larges quel que soit l'échantillon considéré. Cependant, le résultat le plus marquant concerne plutôt l'influence particulière de l'ECAP sur l'évolution de la morphologie des piqûres lorsque la densité de courant augmente autrement dit l'influence de l'ECAP sur la propagation des piqûres de corrosion. En effet, la *Figure 3-10 (a)* met en exergue que, pour une faible densité de courant (100 µA.cm^{-2}), les profondeurs et les largeurs de piqûres sont similaires pour tous les échantillons dans les deux sens de prélèvement. En revanche, la *Figure 3-10 (b)* et la *Figure 3-10 (c)* mettent clairement en évidence que, lorsque la densité de courant augmente, i.e. lorsque les piqûres se propagent, des évolutions morphologiques différentes sont observées en fonction de l'échantillon et du sens de prélèvement considérés. Les piqûres formées sur les échantillons d'ECAP semblent se propager moins profondément que celles formées sur les échantillons d'ébauche et ce dans les deux sens de prélèvement. De plus, dans le sens longitudinal, les piqûres deviennent de plus en plus larges pour les échantillons d'ECAP en comparaison de l'état d'ébauche.

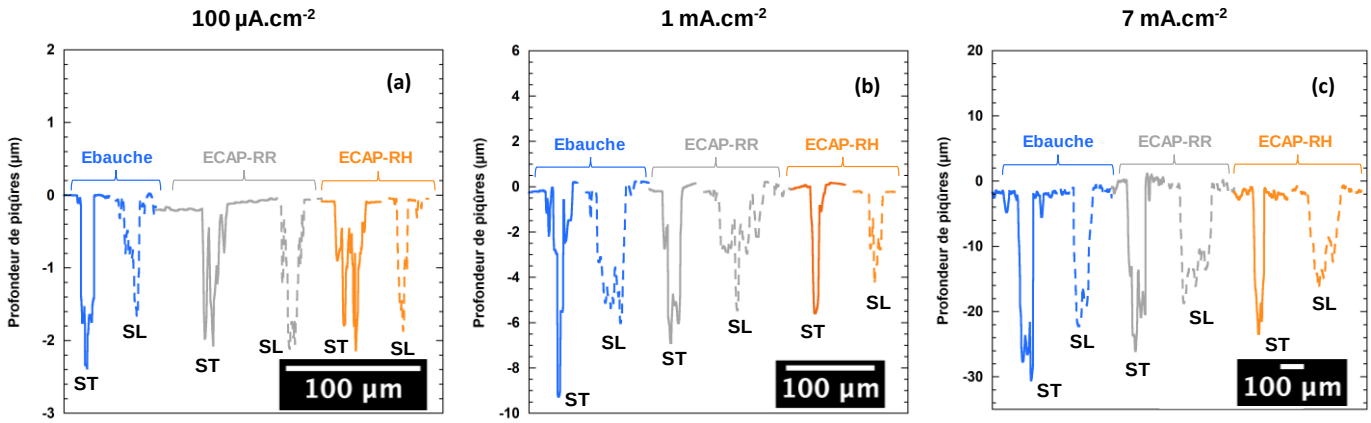


Figure 3-10 : Profils 2D obtenus par microscopie confocale pour des piqûres formées après polarisation pendant 10 min dans NaCl 0,5 M à une densité de courant de (a) 100 µA.cm^{-2}, (b) 1 mA.cm^{-2} et (c) 7 mA.cm^{-2} pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH dans les sens transverse et longitudinal. L'échelle latérale est reportée sur chaque figure.

Afin de compléter ces observations, des profils 3D représentatifs de piqûres formées pour un courant imposé de 7 mA.cm^{-2} sont reportés pour tous les échantillons et les deux sens de prélèvement dans la *Figure 3-11*. Une comparaison des *Figure 3-11 (a)*, *Figure 3-11 (c)* et *Figure 3-11 (e)* d'une part, et des *Figure 3-11 (b)*, *Figure 3-11 (d)* et *Figure 3-11 (f)* d'autre part permet clairement de montrer que les piqûres formées dans les états ECAP-RR et ECAP-RH sont moins profondes mais plus larges que celles formées dans l'état d'ébauche. Cette différence de largeur est d'autant plus marquée dans le sens longitudinal par ailleurs.

En conclusion, ces premières analyses suggèrent que les procédés ECAP impactent fortement les mécanismes de propagation des piqûres.

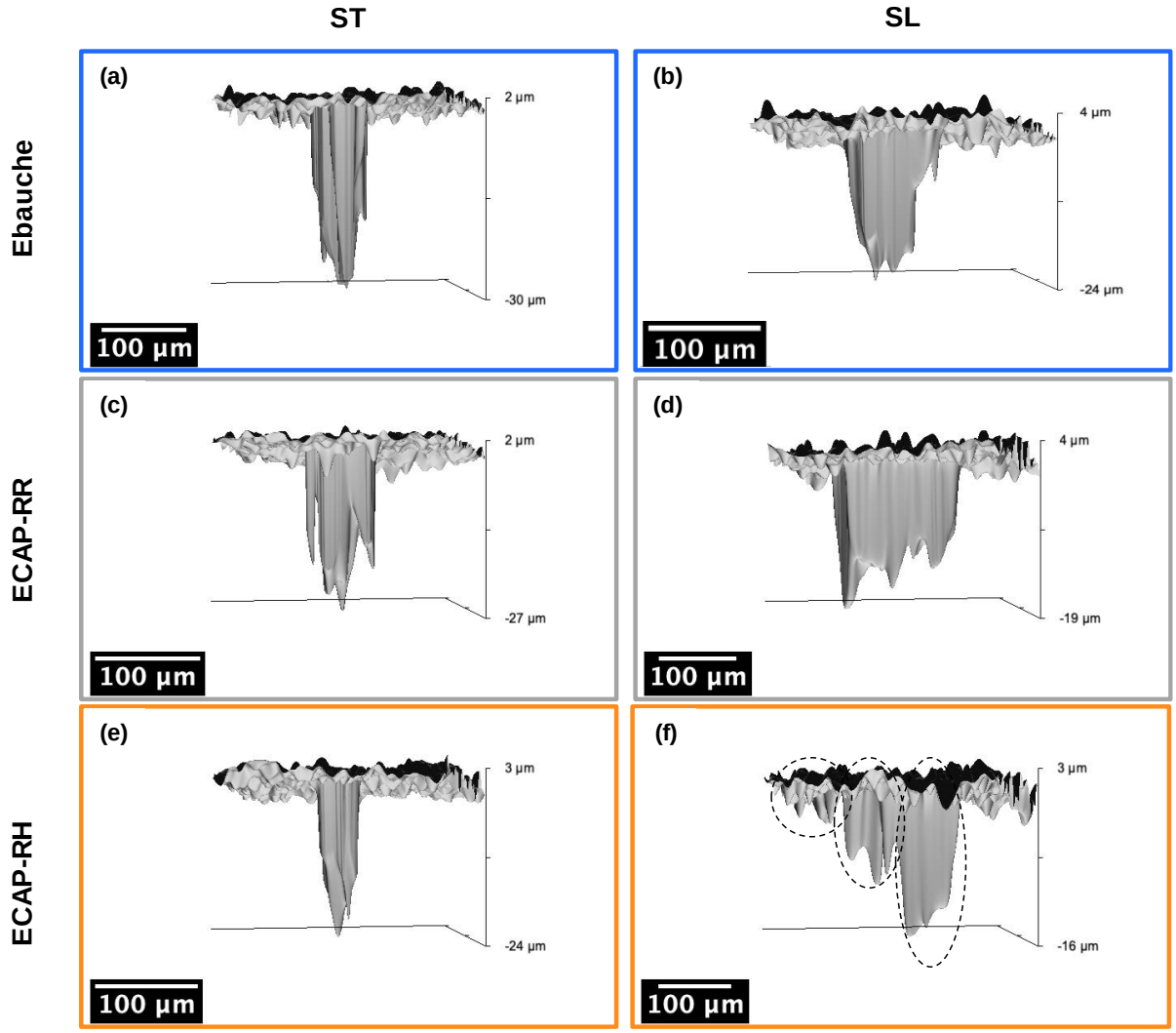


Figure 3-11 :Profils 3D obtenus par microscopie confocale pour des piqûres formées après polarisation pendant 10 min dans NaCl 0,5 M à une densité de courant de 7 mA.cm^{-2} pour les états d'ébauche (a, b), ECAP-RR (c, d) et ECAP-RH (e, f). Les figures (a), (c) et (e) correspondent au sens transverse alors que les figures (b), (d) et (f) correspondent au sens longitudinal. Les cercles en pointillés noirs représentés sur la figure (f) indiquent les piqûres coalescentes. L'échelle latérale est reportée sur chaque figure.

Afin de proposer une description complète de l'influence de l'ECAP sur la propagation des piqûres, une analyse statistique a été réalisée : pour chaque condition (c'est-à-dire un échantillon, une section et une densité de courant donnés), toutes les piqûres observées ont été analysées par microscopie confocale. Ensuite, les valeurs moyennes de profondeur, pourcentage de surface corrodée et densité de piqûres ont été calculées sur la base de 900 piqûres en moyenne pour chaque condition (*Figure 3-12*). Il est important de remarquer ici que la largeur des piqûres a été analysée de manière statistique en considérant le pourcentage de surface corrodée. En effet, les observations de surface (*Figure 3-8*) montrent que les piqûres

possèdent de manière générale une forme irrégulière ce qui complique la détermination d'un diamètre équivalent. Par conséquent, la densité de piqûres correspondant au nombre de piqures par cm^2 a aussi été estimée pour chaque condition. L'analyse combinée de ces deux paramètres a permis d'estimer la largeur des piqûres et ainsi de décrire leur propagation latérale globale. La *Figure 3-12 (a)* confirme la première hypothèse faite à partir des profils 2D et 3D représentatifs. Effectivement, on peut observer que la profondeur des piqûres est très similaire pour tous les échantillons lorsque ces dernières sont de faible dimension. En revanche, l'analyse de la croissance des piqûres révèle que dans le cas des états ECAP-RR et ECAP-RH, celles-ci se propagent moins en profondeur que pour l'état d'ébauche. Par ailleurs, la *Figure 3-12 (b)* montre que le pourcentage de surface corrodée augmente d'autant plus pour les états ECAP-RR et ECAP-RH, comparativement à l'état d'ébauche, que la densité de courant augmente. Ce phénomène est exacerbé dans le sens longitudinal comme observé précédemment (*Figure 3-11*). Qui plus est, la *Figure 3-12 (c)* met en évidence, comme attendu, que la densité de piqûres augmente avec la densité de courant, pour tous les états métallurgiques. De plus, les valeurs de densité de piqûres sont très similaires pour tous les échantillons à faible densité de courant (100 $\mu A.cm^{-2}$) alors qu'à plus forte densité de courant (1 $mA.cm^{-2}$ et 7 $mA.cm^{-2}$), elles deviennent plus élevées pour les états ECAP que pour l'ébauche.

Fort de tous ces résultats, il est possible de conclure que les procédés ECAP favorisent la propagation des piqûres en surface plutôt qu'en profondeur, et cela en particulier dans la direction de mise en forme. De surcroît, l'augmentation de la surface totale corrodée après ECAP peut s'expliquer en considérant l'augmentation de la largeur des piqûres (*Figure 3-10* et *Figure 3-11*) mais aussi de la densité de piqûres (*Figure 3-12 (c)*). Par ailleurs, cette augmentation de la densité de piqûres après ECAP peut être reliée à la fragmentation des particules intermétalliques grossières riches en fer durant le procédé ECAP, fragmentation mise en évidence dans la *Figure 3-5*. Le procédé ECAP est ainsi à l'origine d'une multiplication des sites d'amorçage de piqûres. Lorsque la densité de courant augmente, de plus en plus d'IMCs deviennent des sites d'amorçage de piqûres au sein des échantillons ECAP-RR et ECAP-RH, ce qui favorise une propagation latérale de la corrosion plutôt qu'une propagation en profondeur des échantillons. Toutefois, il semble important de souligner ici que le paramètre « densité de piqûres » est difficile à estimer précisément de par les mécanismes de propagation de piqûres mis en jeu eux-mêmes.

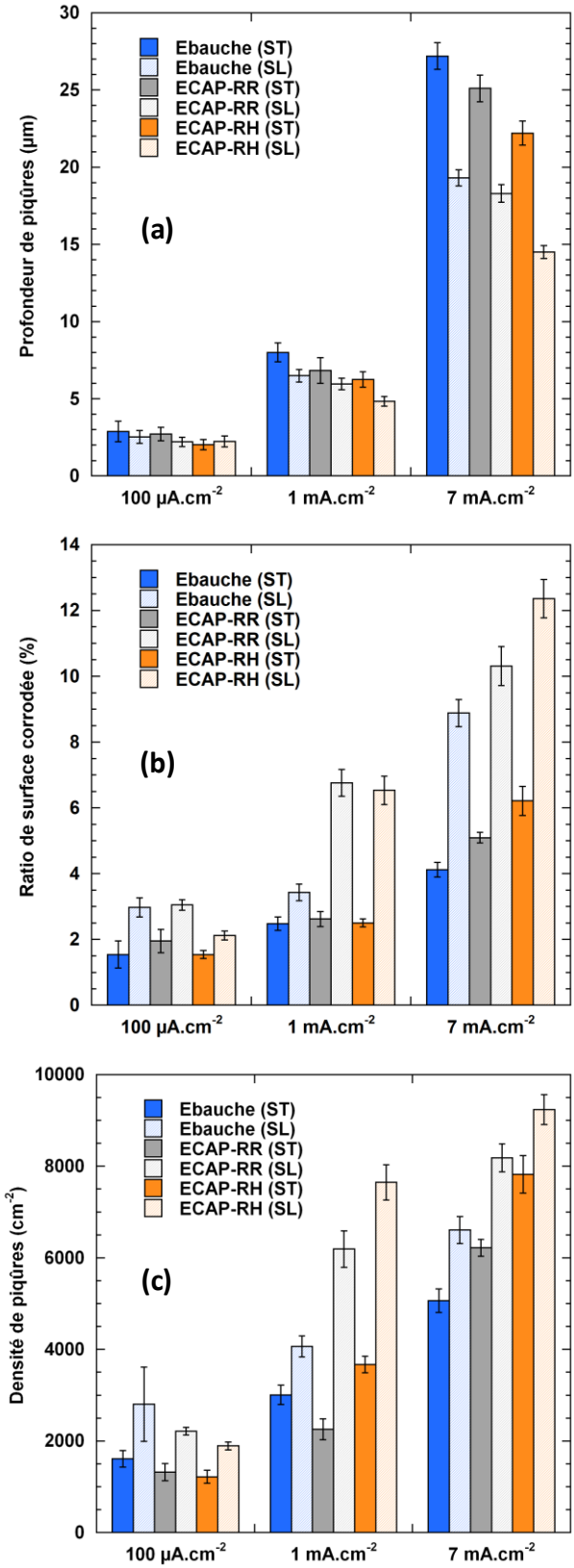


Figure 3-12 : (a) Profondeur, (b) pourcentage de surface corrodée et (c) densité de piqûres formées dans les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH après polarisation pendant 10 min dans NaCl 0,5 M à des densités de courant de 100 µA.cm-2, 1 mA.cm-2 et 7 mA.cm-2.

En effet, la *Figure 3-13* présente des observations MEB de piqûres formées sur les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH après polarisation pendant 10 min à 7 $mA.cm^{-2}$. Tous les échantillons présentent des piqûres actives grossières s'amorçant au niveau des IMCs riches en fer (entourés en noir sur la *Figure 3-13 (c)*) ainsi que de nombreux filaments de corrosion observés tout autour des piqûres. Ces filaments témoignent d'une propagation de la corrosion selon les joints de grains qui interceptent les piqûres se développant dans la matrice adjacente aux IMCs. La dissolution cristallographique à grande échelle observée dans la *Figure 3-13 (a)*, la *Figure 3-13 (b)* et la *Figure 3-13 (c)* est probablement due à la présence de défauts cristallographiques internes dans la matrice environnante, comme observé par d'autres auteurs [170,171]. La propagation latérale des piqûres par le biais des filaments de corrosion est à l'origine d'un phénomène de coalescence des piqûres comme observé dans la *Figure 3-13 (d)*. Certains profils 3D (*Figure 3-11 (f)*) permettent d'ailleurs d'observer des piqûres constituées d'au moins trois piqûres coalescentes. Il paraît important ici de noter que ce phénomène de coalescence des piqûres a probablement introduit un artefact dans la détermination de la densité de piqûres (*Figure 3-12 (c)*). Ceci étant dit, il n'en reste pas moins que le point d'intérêt demeure le fait que la coalescence des piqûres de corrosion est un processus majoritaire qui permet de mieux comprendre la propagation latérale des piqûres ainsi que les différences observées entre les sections transverses et longitudinales d'une part, et les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH d'autre part. Effectivement dans un premier temps, l'alignement des IMCs riches en fer selon la direction de mise en forme (*Figure 3-5*) favorise la coalescence des piqûres selon cette même direction particulière (c'est-à-dire dans le sens longitudinal) ce qui pourrait expliquer pourquoi la propagation est majoritaire dans cette direction (*Figure 3-10*, *Figure 3-11* et *Figure 3-12*). De plus, les résultats mettent en évidence que la coalescence des piqûres s'effectue par le biais de filaments fins (*Figure 3-13*). Ce qui suggère que la propagation des piqûres est reliée, au moins partiellement, à une propagation de la corrosion au niveau des joints de grains situés à proximité des piqûres. Ainsi, la microstructure et plus précisément la taille de grains et la nature des interfaces au niveau des sites d'amorçage des piqûres (IMCs) semblent jouer un rôle majeur.

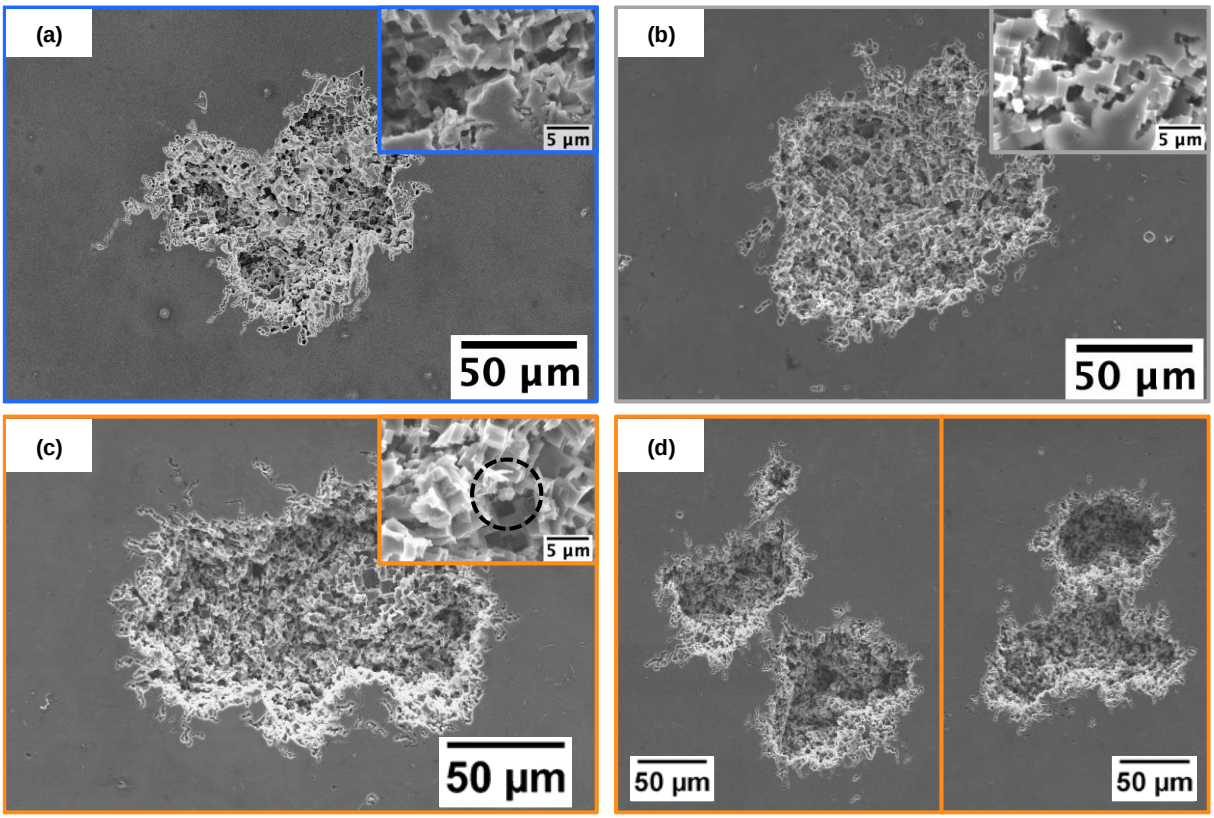


Figure 3-13 : Observations MEB de piqûres de corrosion après polarisation pendant 10 min à 7 mA.cm^{-2} dans NaCl 0,5 M pour les états (a) d'ébauche, (b) ECAP-RR et (c) ECAP-RH. Des images à fort grandissement sont reportées dans le coin supérieur droit de chaque micrographie. La figure (d) montre deux exemples de piqûres coalescentes observées sur un échantillon ECAP-RH après polarisation pendant 10 min à 7 mA.cm^{-2} dans NaCl 0,5 M.

La *Figure 3-14* montre que, pour tous les échantillons considérés ici, la matrice adjacente aux IMCs est caractérisée par une plus grande proportion de grains fins en comparaison du reste de la matrice. Dans la majorité des cas, ces grains fins possèdent des niveaux de désorientation moins élevés (entre 0 et 2 °) que les autres grains indiquant qu'ils sont très probablement issus de processus de recristallisation (*Figure 3-14 (g)* à *(l)*). Par ailleurs, les observations ACOM-TEM mettent en évidence une hétérogénéité des orientations cristallographiques à proximité des IMCs en comparaison de la matrice (surtout visible pour l'état d'ébauche). Ces analyses indiquent clairement un effet des IMCs sur la microstructure de la matrice adjacente, en accord avec les mécanismes de recristallisation assistée par la précipitation (PSN en anglais) décrits dans la littérature [157,166,172]. Ce phénomène est associé à la formation d'une zone de déformation plastique autour des IMCs appelée PDZ (Precipitate Deformation Zone en anglais), issue de la relaxation plastique des champs de dislocations à proximité des IMCs. Ceci conduit généralement à une recristallisation des grains et à une modification de la texture locale autour des IMCs lorsque qu'une déformation est

imposée au matériau pendant le procédé de mise en forme comme c'est le cas ici. Les nouvelles orientations cristallographiques générées dépendent de l'orientation initiale des grains [173,174]. La *Figure 3-14* montre que la présence d'IMCs a mené à l'obtention d'une texture aléatoire caractérisée par les orientations <111>, <100> ou <101> émergeant au sein de la PDZ. De manière évidente, de telles variations microstructurales peuvent jouer un rôle majeur vis-à-vis du comportent en corrosion de l'alliage. Parvizi et al. ont ainsi montré une influence non négligeable d'une haute densité de nano-structures de dislocations formées à proximité des IMCs sur les mécanismes de corrosion localisée [172]. La formation de nouveaux grains possédant de nouvelles orientations cristallographiques par des mécanismes type PSN, permettrait la création de nouveaux chemins préférentiels pour la corrosion localisée du matériau.

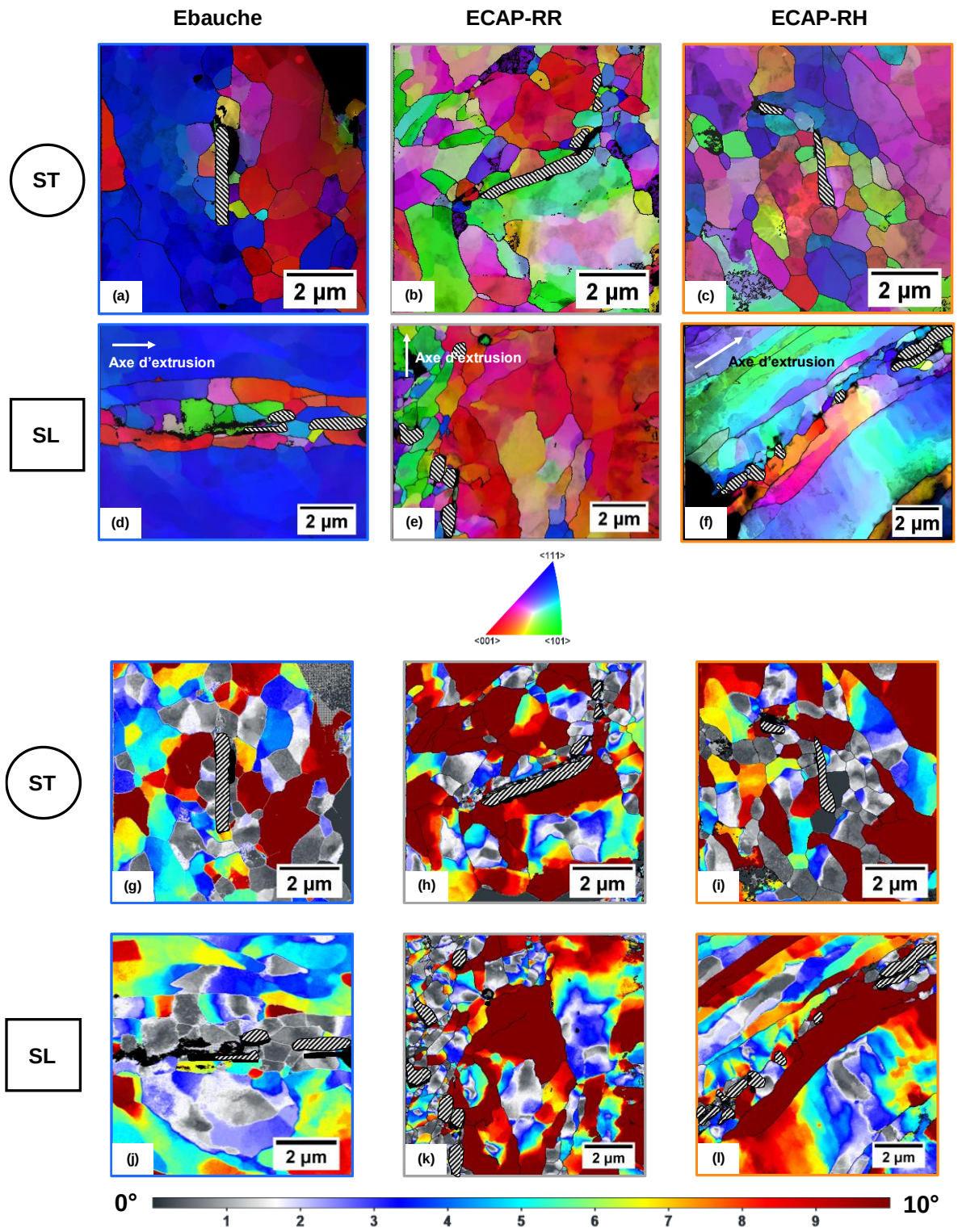


Figure 3-14 : (a), (b), (c), (d), (e) et (f) Cartographies d'orientation (parallèlement à l'axe de mise en forme) des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. (g), (h), (i), (j), (k) et (l) Cartographies des désorientations locales pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Les flèches indiquent le sens d'extrusion de l'ébauche.

Afin de tester la validité d'une telle hypothèse, une acquisition d'images TKD (Transmission Kikuchi Diffraction) de zones précédemment identifiées au MEB pour l'état d'ébauche avant et après immersion en milieu corrosif a été réalisée. La *Figure 3-15* donne un exemple d'analyse réalisée sur une zone en particulier. La tâche noire observée dans la cartographie d'orientation TKD de la zone sélectionnée (*Figure 3-15 (a)*) correspond à un IMC riche en fer comme observé au MEB (*Figure 3-15 (d)*). La *Figure 3-15 (b)* et la *Figure 3-15 (c)* correspondent aux analyses réalisées après 12 h et 24 h d'immersion en milieu NaCl 3 M respectivement. La *Figure 3-15 (e)* et la *Figure 3-15 (f)* montrent les observations MEB correspondantes. Il est important de noter ici que, de par la contamination au carbone induite par les observations MEB, des durées plus élevées d'immersion dans un électrolyte plus concentré ont été nécessaires pour permettre l'amorçage des défauts de corrosion. La *Figure 3-15 (e)* et la *Figure 3-15 (f)* sont des preuves de la propagation des piqûres à partir des IMCs lorsque le temps d'immersion augmente. Les cartographies d'orientations TKD correspondantes semblent mettre en évidence une propagation préférentielle de la corrosion dans les grains les plus fins situés dans la PDZ à la périphérie de l'IMC. Un tel résultat met en exergue l'influence de la déformation plastique sur les mécanismes de propagation des piqûres de corrosion. Qui plus est, en considérant que les procédés ECAP sont responsables d'un affinement significatif des grains (*Figure 3-1* et *Figure 3-2*) ainsi que d'une augmentation non négligeable de la densité de HAGBs (*Figure 3-3*), il est possible d'émettre l'hypothèse que, pour les échantillons ECAP, les piqûres de corrosion se propageraient à partir des IMCs riches en fer en « s'appuyant » sur des filaments beaucoup plus nombreux, en lien avec la corrosion des HAGBs, connus pour être plus réactifs. En ce sens, l'augmentation de la densité de HAGBs dans les états ECAP-RR et ECAP-RH pourrait contribuer aux mécanismes de propagation latérale des piqûres de corrosion [129]. De surcroît, l'organisation des grains fins en bandes alignées selon la direction de mise en forme (*Figure 3-14 (d)*, *Figure 3-14 (j)* et *Figure 3-14 (l)*), autour des IMCs riches en fer, semble promouvoir une propagation des piqûres dans cette direction en particulier. Enfin, pour ce qui est des états ECAP-RR et ECAP-RH, la proximité des différentes piqûres, due à la fragmentation des IMCs, combinée à la propension des piqûres à se propager latéralement, de par la présence de grains fins autour des IMCs, semble contribuer à la coalescence des piqûres et ainsi à l'augmentation de leur diamètre équivalent.

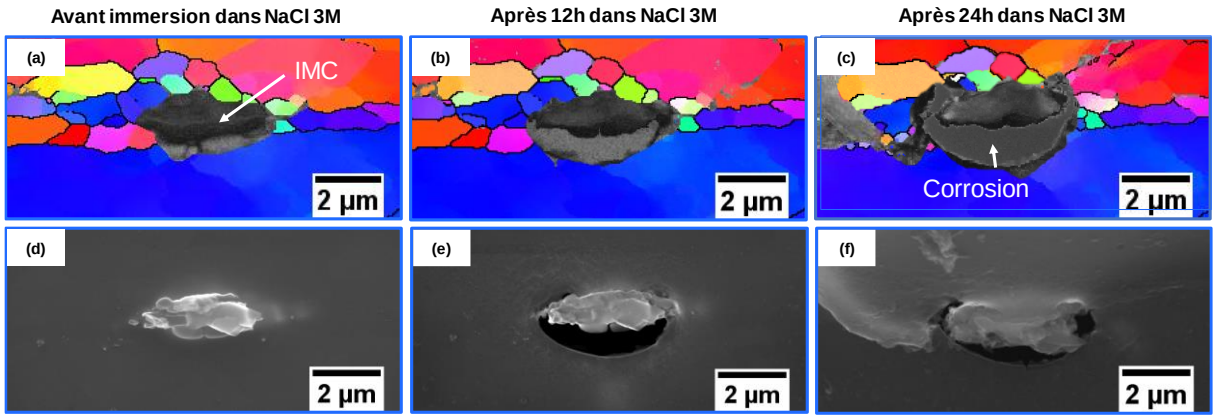


Figure 3-15 : Cartographies d'orientation obtenues par TKD pour l'état d'ébauche dans le sens longitudinal (a) avant immersion, (b) après immersion pendant 12 h en milieu NaCl 3 M et (c) après immersion pendant 24 h en milieu NaCl 3 M. Les images en électrons secondaires correspondantes sont reportées dans les figures (d), (e) et (f).

IV. Conclusion générale du Chapitre 3

Dans ce troisième chapitre, l'influence du procédé ECAP sur la microstructure et les propriétés en service de l'alliage 6xxx a été étudiée. Deux procédés distincts ont été étudiés : le procédé ECAP-RR constitué de deux passages de déformation à température ambiante et le procédé ECAP-RH constitué d'un passage à température ambiante et d'un passage à 150 °C. Plusieurs résultats majeurs sont à retenir pour la suite de cette étude :

1. La structure de grains est influencée par les procédés ECAP-RR et ECAP-RH qui sont à l'origine d'un affinement significatif des grains en comparaison de l'état d'ébauche. L'augmentation de la température lors du procédé ECAP-RH génère une recristallisation complète de la microstructure de l'alliage alors qu'elle demeure incomplète dans le cas de l'état ECAP-RR. Ceci se traduit par une distribution des grains beaucoup plus homogène et une quantité d'énergie stockée à l'intérieur des grains moins importante pour l'état ECAP-RH que pour l'état ECAP-RR ;
2. Une amélioration des propriétés mécaniques en dureté et en traction de l'alliage est constatée après les deux procédés ECAP, l'échantillon ECAP-RR possédant les valeurs de R_m les plus hautes. Ce comportement est relié à la diminution de la taille de grains et à l'augmentation de la densité de dislocations durant le procédé ECAP. L'augmentation de la température lors du procédé ECAP-RH est responsable d'un léger adoucissement de l'alliage en comparaison de l'état ECAP-RR ce qui s'explique probablement par l'avancée des processus de recristallisation reliée à une plus faible densité de dislocations dans le cas des échantillons ECAP-RH ;
3. Une légère fragmentation des IMCs riches en fer est induite par les procédés ECAP. Elle est mise en évidence par une diminution de la fraction surfacique et de la taille des IMCs pour les états ECAP-RR et ECAP-RH en comparaison de l'ébauche. Par ailleurs, les paramètres utilisés pour le procédé ECAP-RH dans cette étude ne permettent pas la formation de précipités Mg_2Si intergranulaires ou intragranulaires. Ceci s'explique par le fait que l'état d'ébauche possède une microstructure déjà fortement déformée. Cette hypothèse sera discutée plus en détails dans le Chapitre 5 ;
4. Les procédés ECAP n'induisent aucune variation significative des courbes de polarisation obtenues en milieu NaCl. Les mécanismes de corrosion ne semblent pas modifiés et seul un endommagement en corrosion par piqûres est observé pour les trois états ;

5. Néanmoins, des différences significatives sont relevées pour ce qui concerne le comportement en corrosion par piqûres après ECAP. Premièrement, une augmentation de la densité de piqûres est observée pour les échantillons ECAP en comparaison de l'échantillon d'ébauche. Ce résultat peut s'expliquer en considérant que la fragmentation des IMCs durant les procédés ECAP est à l'origine d'une multiplication des sites d'amorçages de piqûres. Cette augmentation de la densité de piqûres contribue à expliquer l'augmentation du pourcentage de surface corrodée après ECAP alors que la profondeur des piqûres semble, quant à elle, diminuer. Toutefois, les piqûres sont aussi plus larges pour les échantillons ECAP que pour l'état d'ébauche démontrant ainsi que les procédés ECAP semblent favoriser une propagation des piqûres en surface plutôt qu'en profondeur. Un tel résultat peut s'expliquer en s'appuyant sur les changements microstructuraux induits par les procédés ECAP. D'après les nombreuses observations réalisées, les piqûres de corrosion se propagent par le biais de filaments fins générés par une dissolution des joints de grains interceptant les piqûres. De par le fait que le procédé ECAP induit une augmentation globale de la densité de HAGBs, surtout au niveau des IMCs riches en fer, les piqures se propagent préférentiellement en surface plutôt qu'en profondeur. Par ailleurs, la combinaison de ce mode de propagation particulier et d'une plus grande proximité des piqûres au sein des états ECAP-RR et ECAP-RH, explique la formation de nombreuses piqûres coalescentes.

D'un point de vue purement industriel, le procédé ECAP peut être considéré comme un moyen efficace d'améliorer les propriétés en service de l'alliage 6xxx sans introduire de nouveaux types d'endommagement qui pourraient nuire considérablement à la durée de vie du matériau lors de son utilisation sur véhicule (corrosion intergranulaire par exemple). Cependant, il reste maintenant à évaluer les effets du procédé ECAP sur les durées de vie en fatigue et fatigue-corrosion qui constituent les endommagements les plus critiques observés au sein de l'environnement automobile.

V. Schéma-Synthèse : paramètres microstructuraux critiques pour ce qui concerne l'influence de l'ECAP sur les propriétés en service de l'alliage 6xxx

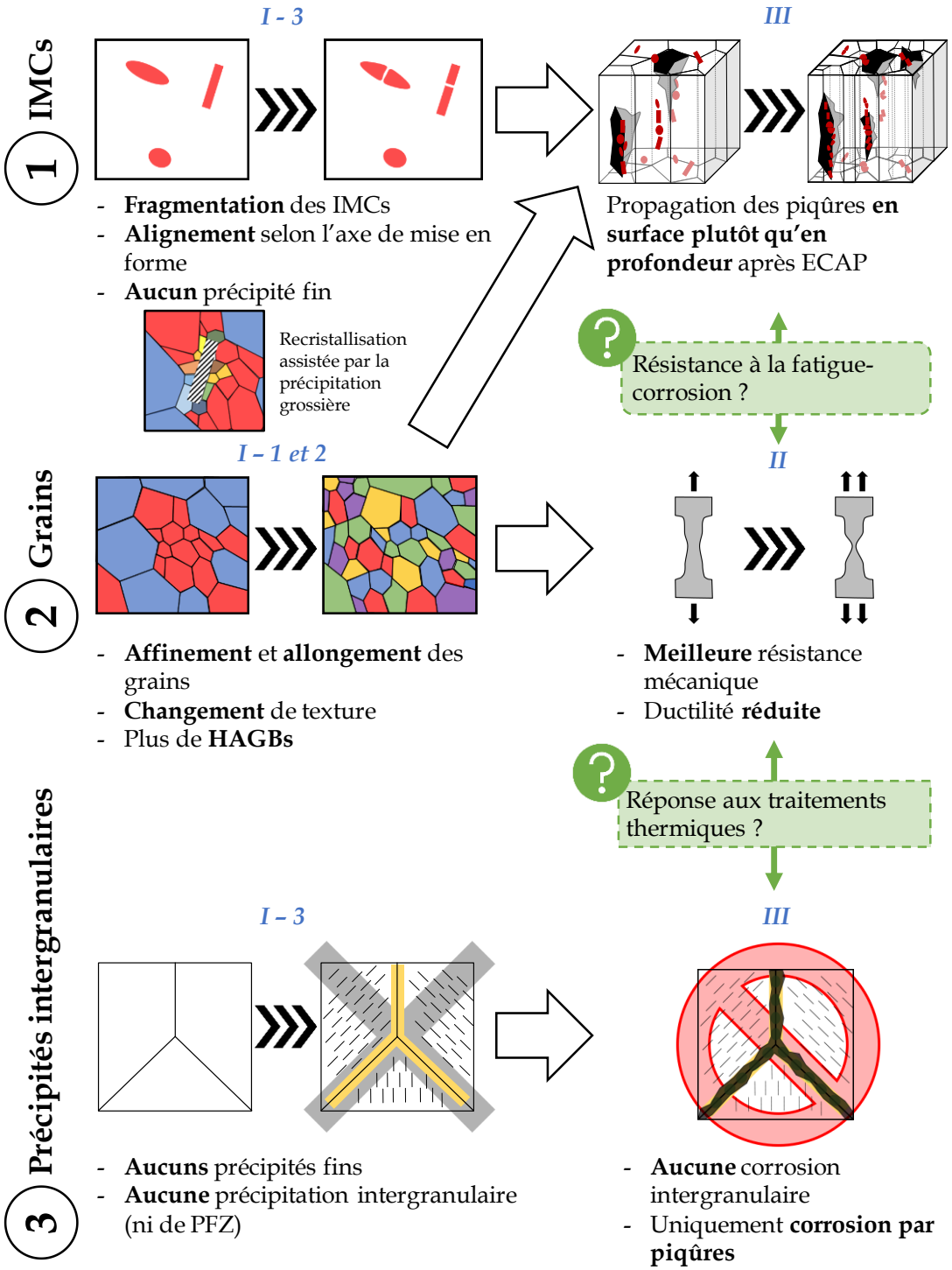


Figure 3-16 : Schéma-Synthèse du Chapitre 3.

Chapitre 4 : Influence de l'ECAP sur le comportement en Fatigue et en Fatigue-corrosion d'un alliage 6xxx

Chapitre 4 : Influence de l'ECAP sur le comportement en Fatigue et en Fatigue-corrosion d'un alliage 6xxx

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN FATIGUE ET EN FATIGUE-CORROSION D'UN ALLIAGE 6XXX 134

I. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN FATIGUE A L'AIR DE L'ALLIAGE 6XXX 135

II. EFFET DE LA PRE-CORROSION SUR LA DUREE DE VIE EN FATIGUE A L'AIR DE L'ALLIAGE 6XXX MIS EN FORME PAR ECAP 142

1. Pré-corrosion durant 72 h au potentiel de corrosion (PC72h) 142

2. Pré-corrosion sous polarisation (PCP) 147

III. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN FATIGUE-CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX 151

IV. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 4 157

V. SCHEMA-SYNTHESE : INFLUENCE DE L'ECAP SUR LE COMPORTEMENT EN FATIGUE-CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX 159

Dans ce chapitre, l'objectif est d'étudier l'influence des procédés ECAP sur le comportement en fatigue et en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx. Combinées aux résultats du chapitre précédent, les conclusions de ce chapitre permettront de donner une première réponse à la problématique de la thèse concernant l'utilisation de l'ECAP comme procédé de mise en forme des câbles électriques en aluminium.

I. Influence de l'ECAP sur le comportement en fatigue à l'air de l'alliage 6xxx

Afin de déterminer l'influence des procédés ECAP sur le comportement en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx, des essais préliminaires de fatigue à l'air ont été réalisés et ont été considérés comme les essais de référence dans ce chapitre. Dans l'objectif d'évaluer les valeurs de la limite d'élasticité (R_e) et de la contrainte maximale (R_m) des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH, des essais de traction ont été mis en œuvre dans le Chapitre 3. Pour rappel, une augmentation des valeurs de R_m, R_e et $R_{p0,2}$ ainsi qu'une diminution de l'allongement à rupture sont observées pour les états ECAP-RR et ECAP-RH en comparaison de l'état d'ébauche (*Tableau 4-1*). Comme expliqué dans le Chapitre 3, cette évolution s'explique principalement par l'affinement des grains induit par les procédés ECAP.

	R_e (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	$A_{\%}$	$\frac{R_m}{R_e}$
Ebauche	171 ± 3	175 ± 3	218 ± 2	13,9 ± 0,6	1,27 ± 0,03
ECAP-RR	233 ± 1	243 ± 3	253 ± 1	11,4 ± 0,7	1,11 ± 0,01
ECAP-RH	214 ± 1	222 ± 3	238 ± 5	13,2 ± 0,9	1,09 ± 0,02

Tableau 4-1 : Tableau récapitulant les propriétés mécaniques en traction de l'alliage 6xxx pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH.

Le point intéressant ici est la légère diminution du rapport $\frac{R_m}{R_e}$ pour les états ECAP-RR et ECAP-RH (*Tableau 4-1*). Ceci pourrait laisser craindre, pour ces derniers états, une diminution du rayon de la zone plastique en pointe de fissure de sorte que le volume plastiquement déformé devienne plus petit que le volume élémentaire représentatif de l'alliage et par conséquent plus sensible à la taille et la distribution des hétérogénéités en termes de vitesse de propagation de fissure. Ce point se doit d'être abordé plus en détail avant d'étudier l'influence du procédé ECAP sur le comportement en fatigue de l'alliage 6xxx. Les

résultats du Chapitre 3 montrent que les procédés ECAP-RR et ECAP-RH sont responsables d'une diminution de la taille de grains ainsi que d'une légère fragmentation des IMCs. Or, d'après la littérature (Chapitre 1), ces mêmes hétérogénéités jouent un rôle majeur dans les mécanismes d'endommagement en fatigue des alliages d'aluminium. En considérant que les procédés ECAP induisent une augmentation de la densité de telles hétérogénéités (i.e. une augmentation de la densité de joints de grains et d'IMCs), il est possible de supposer que le volume plastiquement déformé demeure représentatif même pour les états ECAP-RR et ECAP-RH. C'est, sur la base de cette hypothèse, que les résultats seront analysés dans la suite du chapitre.

Par ailleurs, comme dit précédemment, le comportement de référence de l'alliage a été caractérisé à l'aide d'essais de fatigue à l'air. Cependant, il est connu que l'air n'est ni un milieu contrôlé ni une atmosphère inerte et peut ainsi être responsable d'une fragilisation des matériaux durant les essais de fatigue de par l'absorption et la pénétration d'hydrogène présent dans la vapeur d'eau. Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire l'influence d'environnements gazeux comme l'air humide sur la propagation des fissures de fatigue. Par exemple, le modèle de Lynch, Adsorption Induced Dislocation Emission (AIDE) en anglais, soutient que l'adsorption d'espèces agressives telles que l'hydrogène en pointe de fissure pourrait favoriser l'émission de dislocations de par une diminution de l'énergie de surface [175]. Par conséquent, dans ce cas, l'effet de ces espèces est majoritairement focalisé sur l'étape de propagation des fissures et moins sur l'étape d'amorçage qui constitue le principal mécanisme influençant la durée de vie en fatigue de l'alliage 6xxx considéré ici. C'est pourquoi dans ce chapitre, le rôle potentiel de l'hydrogène présent dans l'air humide pendant les essais de fatigue à l'air sera négligé. Néanmoins, il semble évident que cette hypothèse n'est pas forcément valable pour les essais réalisés sur des éprouvettes pré-corrodées ou les essais de fatigue-corrosion. En effet, durant ces essais en particulier, les réactions de corrosion peuvent conduire à la production d'hydrogène en quantité non négligeable au niveau des défauts de corrosion ainsi qu'en pointe de fissure [140].

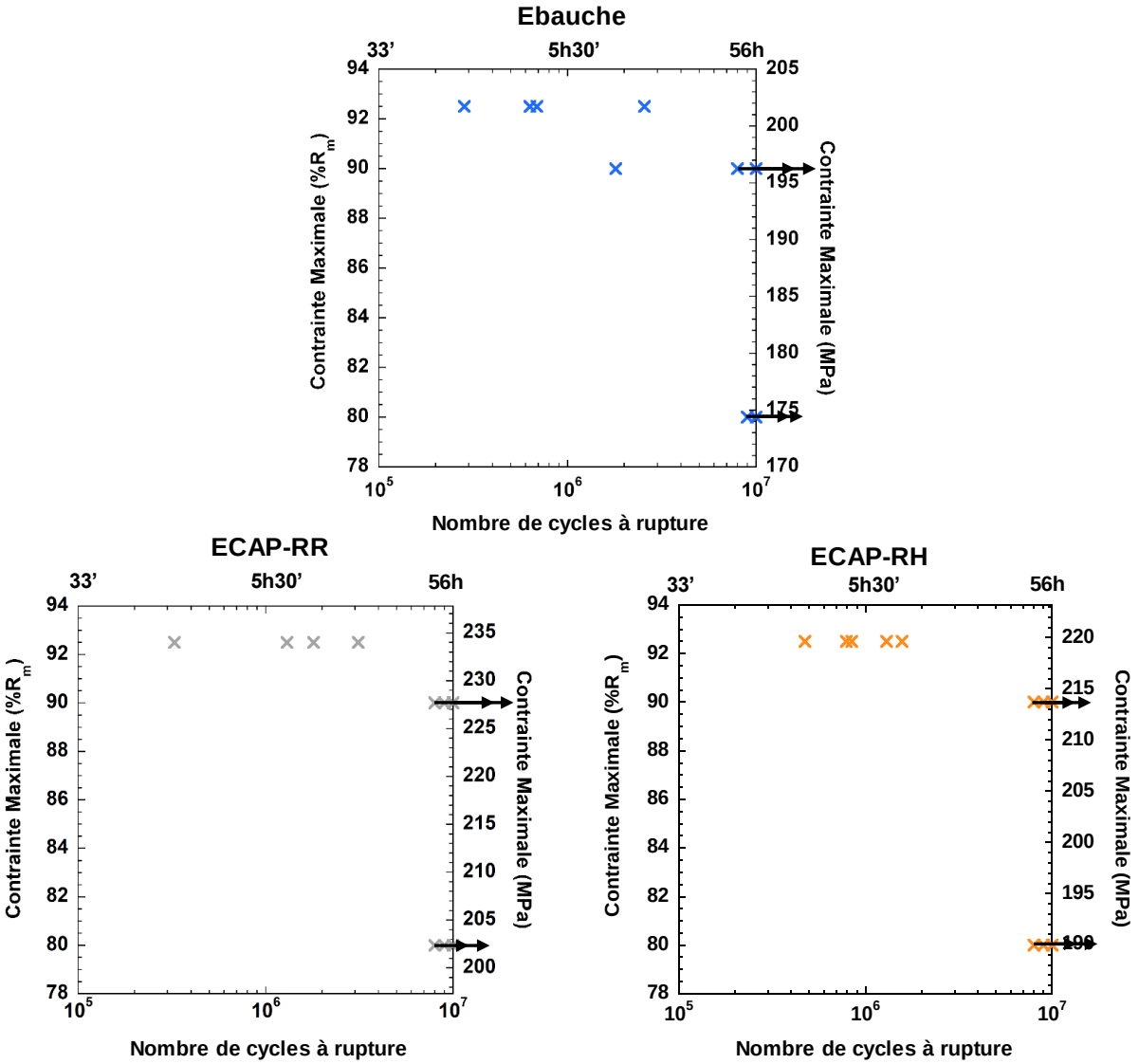


Figure 4-1 : Courbes S-N représentant la contrainte maximale (en %R_m et en MPa) en fonction du nombre de cycles à rupture pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (obtenues à l'air à 25 °C pour f=50 Hz, R=0,1 et sous chargement sinusoïdal). Les flèches indiquent les essais ayant atteint un nombre de cycles supérieur à la limite d'endurance (10^7 cycles) sans rupture.

Fort de ces premières considérations, la *Figure 4-1* présente les résultats des essais de fatigue à l'air réalisés à 93 %, 90 % et 80 % de R_m pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Tout d'abord, la limite d'endurance (fixée arbitrairement à 10^7 cycles dans ce chapitre) est atteinte pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH dès lors que la contrainte maximale appliquée est inférieure ou égale à 90 %R_m. Il est nécessaire d'appliquer de très hauts niveaux de contrainte (>90 %R_m) pour induire une rupture des échantillons quel que soit l'état métallurgique considéré. Ainsi, à 93 %R_m, les nombres de cycles à rupture restent très proches pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Toutefois, ces niveaux de contrainte

(exprimés en pourcentage de R_m) correspondent à des niveaux de contraintes réels (en MPa) plus élevés pour l'état ECAP-RR et l'état ECAP-RH, dans une moindre mesure, en comparaison de l'état d'ébauche (*Figure 4-2*). Ceci est en accord avec l'amélioration des propriétés mécaniques sous sollicitation monotone mise en évidence pour les états ECAP-RR et ECAP-RH dans le Chapitre 3 et rappelée au début de ce chapitre. L'augmentation de la densité de HAGBs serait responsable d'une multiplication des barrières à la propagation des fissures et donc d'une diminution de la déformation plastique cumulée en début de chargement. De plus, l'affinement des grains pourraient être responsable d'une diminution de la densité de dislocations au sein des bandes de glissement persistantes générant ainsi des phénomènes d'extrusion/intrusion moins prononcés pour les états ECAP-RR et ECAP-RH [131]. Ces considérations suggèreraient donc un retard à l'amorçage ainsi qu'une diminution des vitesses de propagation pour ces derniers états qui permettraient d'expliquer les durées de vie plus importantes observées pour les états ECAP-RR et ECAP-RH en comparaison de l'état d'ébauche. Enfin, Les différences observées entre les états ECAP-RR et ECAP-RH peuvent s'expliquer par l'effet de l'augmentation de la température durant le procédé ECAP-RH sur les processus de recristallisation. Comme expliqué dans le Chapitre 3, cet effet se traduit principalement par un léger adoucissement mécanique de l'état ECAP-RH en comparaison de l'état ECAP-RR.

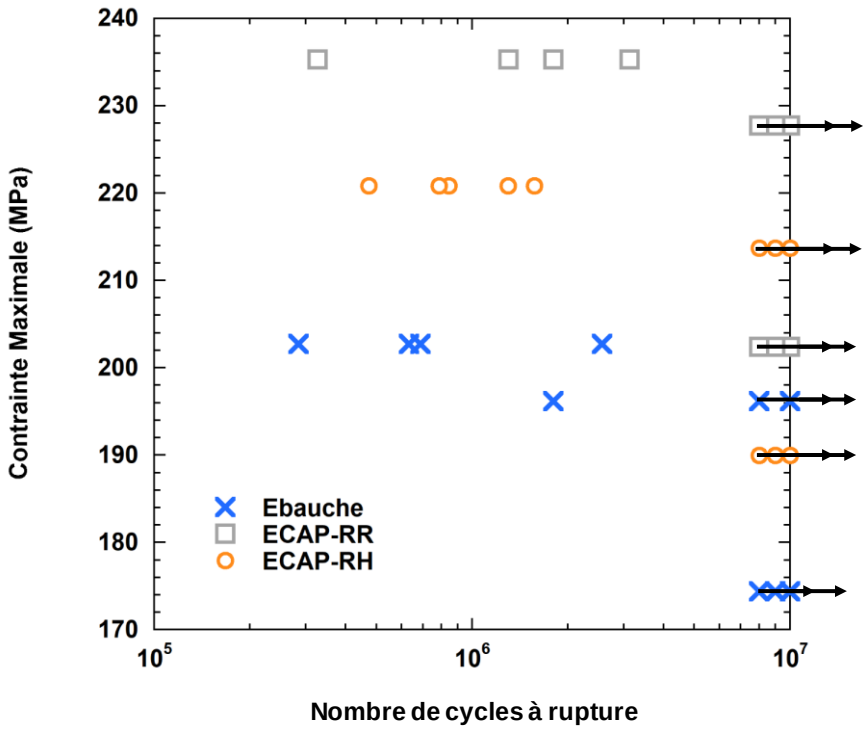


Figure 4-2 : Comparaison des courbes S-N (contrainte maximale en MPa en fonction du nombre de cycles à rupture) obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (obtenues à l'air à 25 °C pour f=50 Hz, R=0,1 et sous chargement sinusoïdal).

La *Figure 4-3* présente les faciès de rupture des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH obtenus à l'issue des essais de fatigue à l'air réalisés à 93 %R_m. Aucune différence notable n'a été mise en évidence au niveau des modes de rupture de ces trois états. Les facies de rupture présentent tous un seul site d'amorçage localisé à la surface des échantillons comme cela est montré dans la *Figure 4-4 (a)*. Ce site d'amorçage est très probablement associé à la présence de défauts de surface tels que les IMCs (*Figure 4-4 (c)*) ou les zones d'extrusion/intrusion (difficilement observables au MEB). La zone de propagation de fissure est caractérisée par un aspect « granuleux » (*Figure 4-4 (d)*) et ne présente pas de stries de fatigue et ce, quel que soit l'état considéré. Pour finir, la zone de rupture finale est ductile, ce qui est typique des alliages d'aluminium, et présente ainsi une forte densité de cupules comme en témoigne la *Figure 4-4 (b)*.

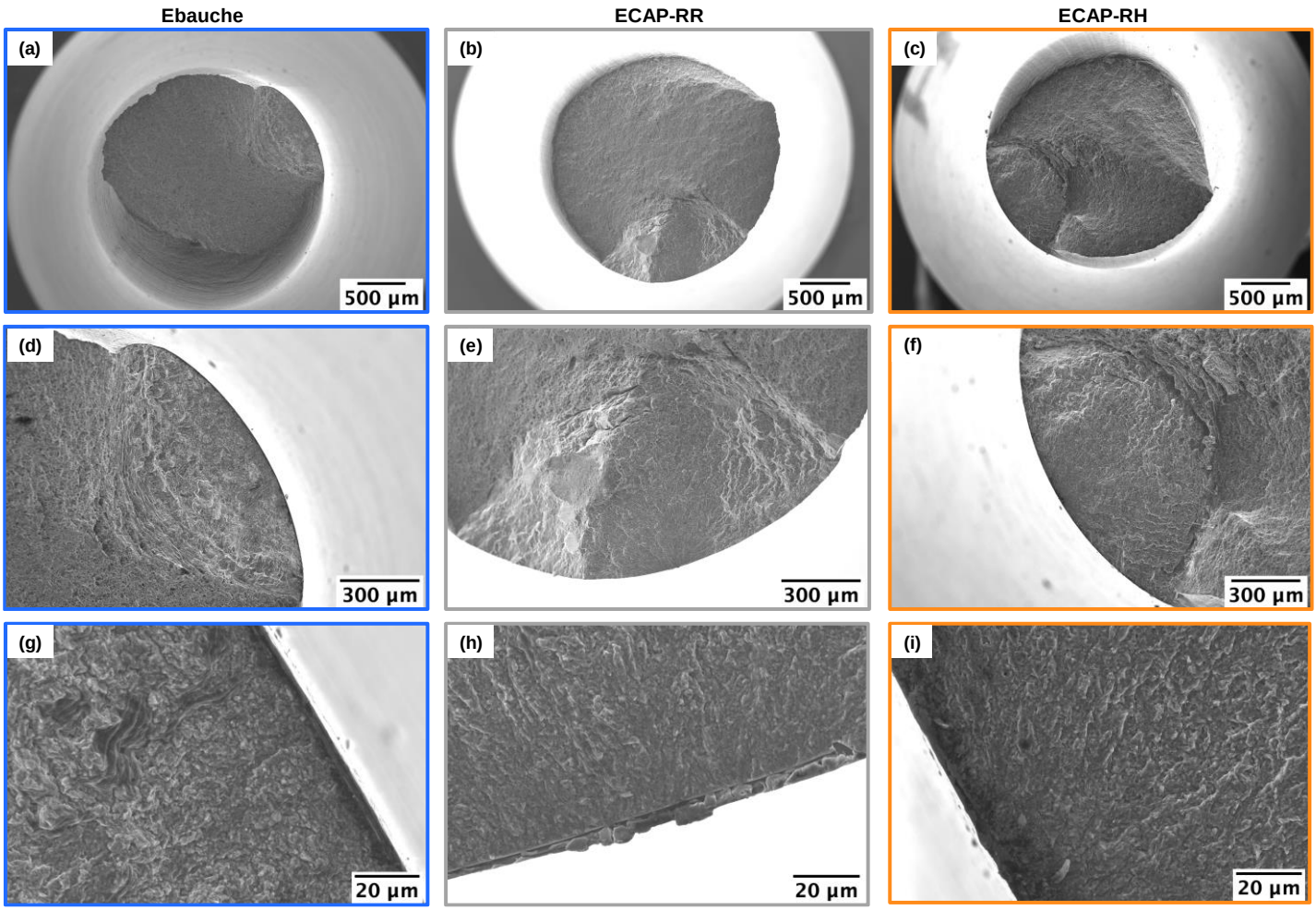


Figure 4-3 : Observations MEB des faciès de rupture obtenus pour l'état d'ébauche (a), (d) et (g) ; l'état ECAP-RR (b), (e) et (h) et l'état ECAP-RH (c), (f) et (i) à l'issue des essais de fatigue à l'air à 93 %R_m.

L'aspect « granuleux » de la zone de propagation de fissure correspondrait à un mode de rupture intergranulaire. En effet, cette hypothèse est en accord avec la faible taille de grains mesurée pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (Chapitre 3). De surcroît, l'absence de stries de fatigue au sein de cette même zone laisse supposer une propagation instable de la fissure principale qui n'aurait donc pas progressé de manière continue à chaque cycle. Ce mode de rupture a déjà été observé dans des travaux antérieurs sur un alliage Al-Mg-Si [140] mais aussi par Esmaeili et al. pour un alliage 7075 [136]. Ainsi, l'affinement des grains induit par les procédés ECAP est à l'origine d'une augmentation de la densité de joints de grains qui constituent des barrières microstructurales et limitent l'évolution de la déformation d'un grain à l'autre, favorisant donc un mode de rupture intergranulaire.

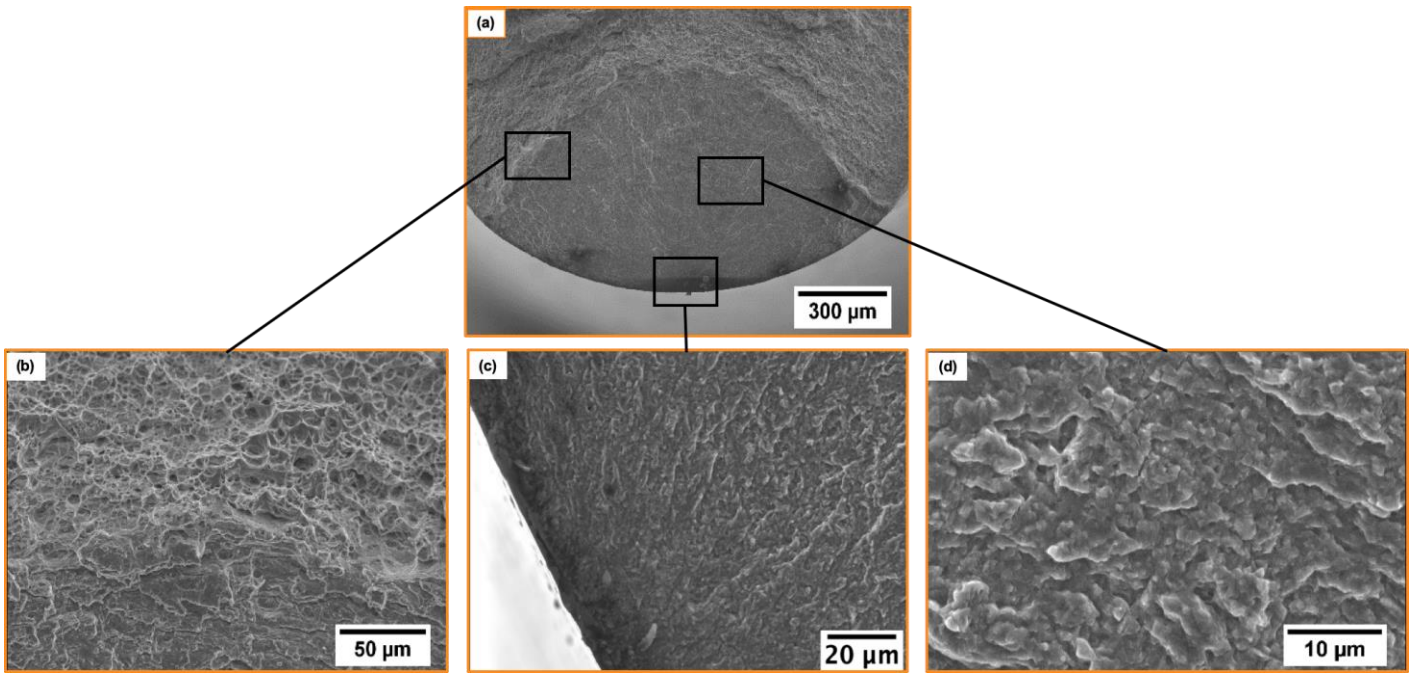


Figure 4-4 : Observations MEB d'un faciès de rupture obtenu pour l'état ECAP-RH à l'issue d'un essai de fatigue à l'air à 93 % R_m : (a) zone d'amorçage/propagation, (b) zone d'arrachement final ductile, (c) défaut d'amorçage et (d) zone de propagation intergranulaire.

En conclusion, de par un affinement significatif des grains durant les procédés ECAP, les états ECAP-RR et ECAP-RH présentent une meilleure durée de vie en fatigue à l'air en comparaison de l'état d'ébauche. Afin de mieux appréhender le comportement en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx, les effets de la corrosion et de la sollicitation cyclique ont d'abord été considérés séparément. C'est pourquoi, dans le paragraphe qui va suivre, l'impact de plusieurs conditions de pré-corrosion sur la durée de vie en fatigue de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP sera évalué.

II. Effet de la pré-corrosion sur la durée de vie en fatigue à l'air de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP

1. Pré-corrosion durant 72 h au potentiel de corrosion (PC72h)

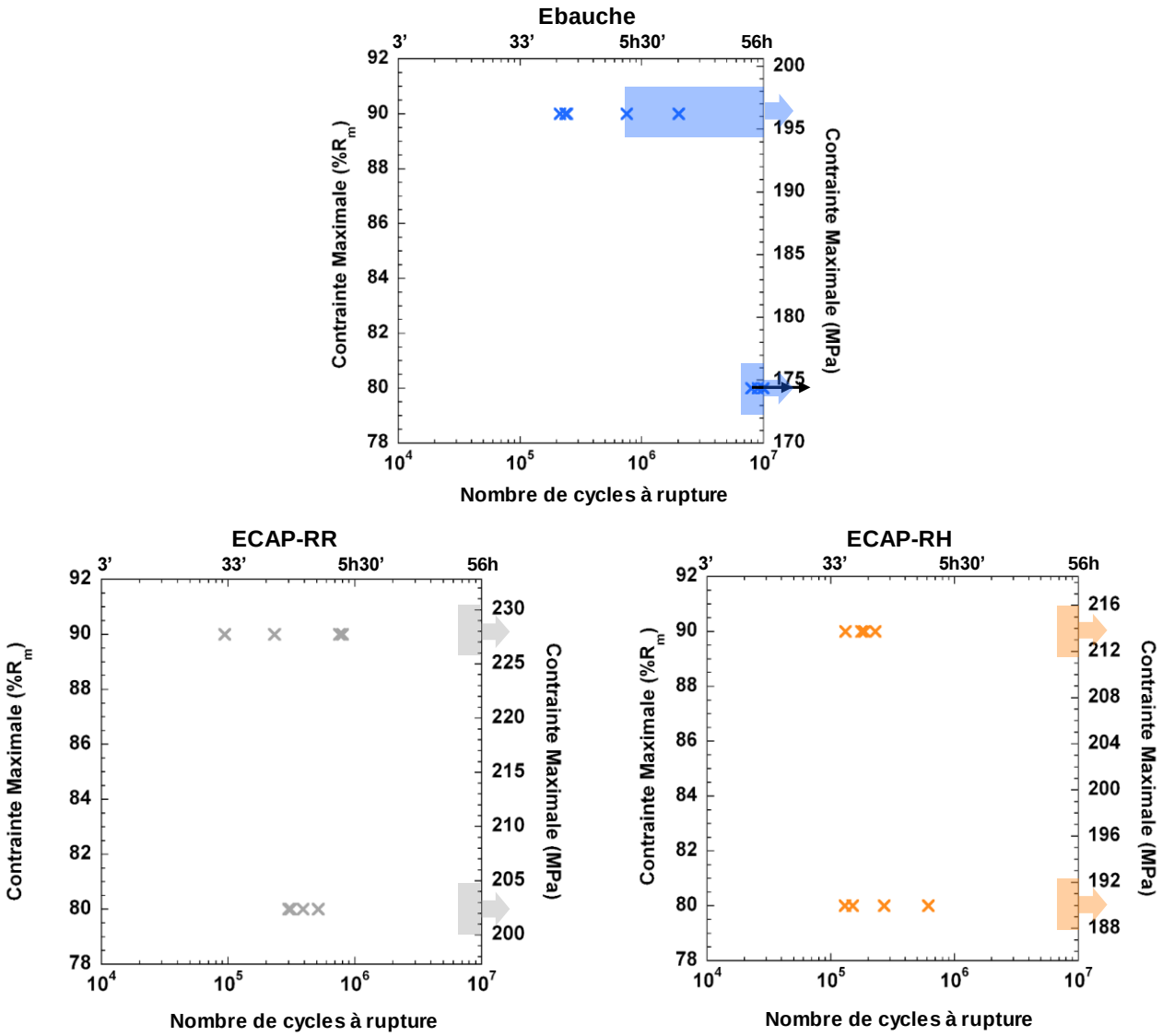


Figure 4-5 : Courbes S-N représentant la contrainte maximale (en %R_m et en MPa) en fonction du nombre de cycles à rupture pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (obtenues à l'air à 25 °C pour f=50 Hz, R=0,1 et sous chargement sinusoïdal) après pré-corrosion pendant 72 h en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr}. Les zones colorées pleines font référence aux résultats des essais réalisés sans pré-corrosion (Figure 4-1)

La *Figure 4-5* montre les courbes S-N obtenues à l'air à 90 % et 80 % de R_m pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH après 72 h de pré-corrosion en milieu NaCl 0,5 M au potentiel de corrosion. Les résultats obtenus pour les éprouvettes saines sont reportés à titre de comparaison (zones colorées pleines). A 90 %R_m, une diminution de la durée de vie en

fatigue est relevée pour les échantillons pré-corrodés, et ce quel que soit l'état considéré. Le rapport N_{PC72h}/N_{Air} (où N_{PC72h} et N_{Air} sont les nombres moyens de cycles à rupture pour les essais réalisés après pré-corrosion pendant 72 h et les essais à l'air respectivement) diminue de 0,07 ± 0,03 pour l'état d'ébauche à 0,05 ± 0,02 et 0,02 ± 0,01 pour les états ECAP-RR et ECAP-RH respectivement. A 80 $\%R_m$, les échantillons d'ébauche pré-corrodés ont atteint des durées de vie supérieures à 10^7 cycles tandis que les états ECAP-RR et ECAP-RH présentent des durées de vie inférieures à 10^6 cycles.

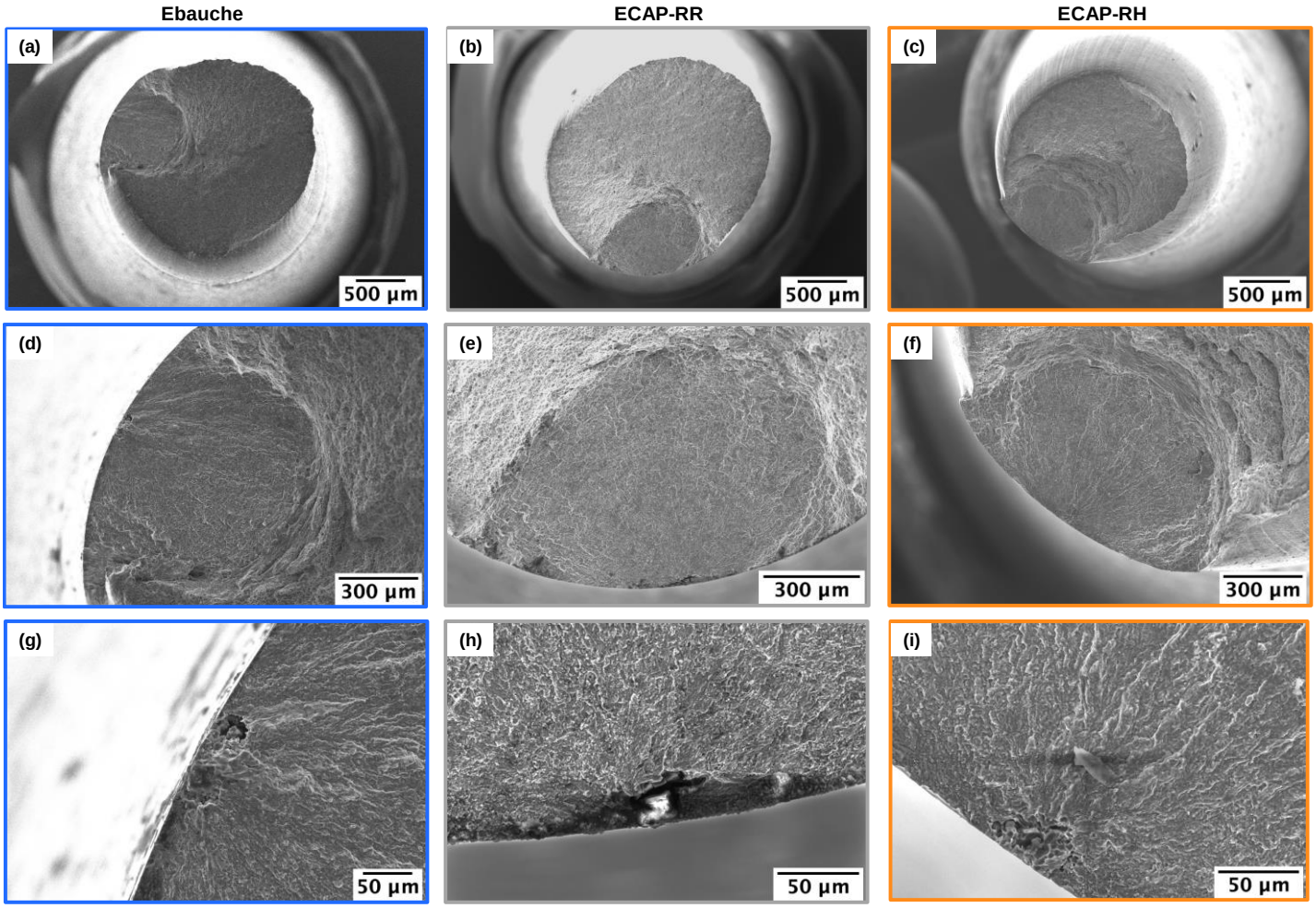


Figure 4-6 : Observations MEB des faciès de rupture obtenus pour l'état d'ébauche (a), (d) et (g) ; l'état ECAP-RR (b), (e) et (h) et l'état ECAP-RH (c), (f) et (i) à l'issue des essais de fatigue à l'air à 90 $\%R_m$ après pré-corrosion pendant 72 h en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr}.

Les faciès de rupture correspondants sont reportés dans la *Figure 4-6*. Ils sont très similaires à ceux obtenus sans pré-corrosion (*Figure 4-3*). Comme observé dans la *Figure 4-6 (g)*, la *Figure 4-6 (h)* et la *Figure 4-6 (i)*, le site d'amorçage est systématiquement localisé au niveau d'un défaut de corrosion en surface des échantillons (*Figure 4-7 (a)*). Des observations

au MEB montrent que ces défauts sont distribués de manière homogène sur toute la surface des échantillons après une pré-corrosion de 72 h (*Figure 4-7 (b)*). Ces défauts correspondent à une dissolution de la matrice autour des IMCs riches en fer comme observé dans le Chapitre 3 et dans la littérature [38,176,177]. Afin de caractériser ces défauts de corrosion, i.e. déterminer leur profondeur, leur diamètre, leur densité et leur morphologie, une analyse statistique au microscope confocal en mode interférométrique (résolution verticale de 0,1 – 1 nm) a été mise en œuvre. Pour cette analyse (et toutes celles réalisées dans ce chapitre), une méthodologie similaire à celle utilisée dans le Chapitre 3 a été employée. Un total de 25 images a été analysé pour chaque éprouvette. Seuls les défauts de profondeur supérieure à 0,1 µm ont été considérés ce qui a permis de caractériser une moyenne de 100 défauts par image (correspondant à une zone d'analyse de 351 µm x 264 µm).

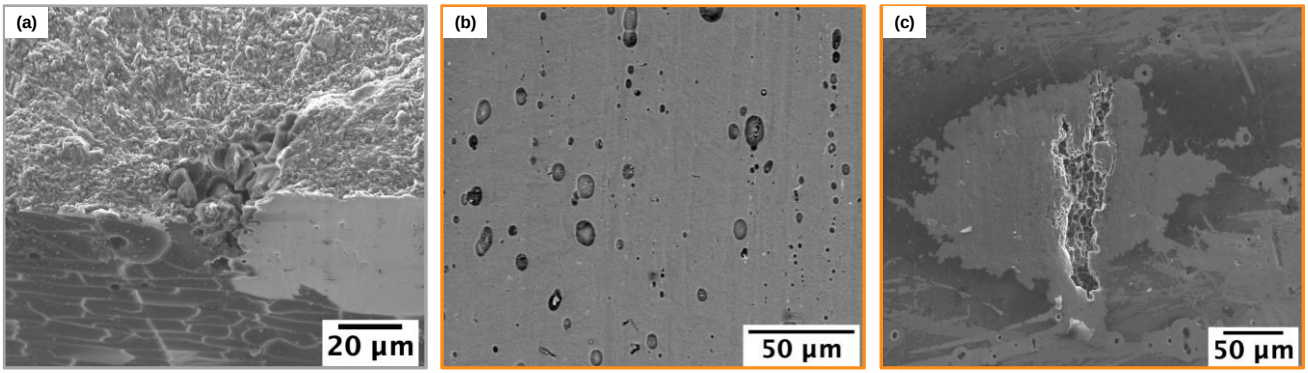


Figure 4-7 : Observations au MEB (a) d'un site d'amorçage sur un défaut de corrosion (échantillon d'ECAP-RR après pré-corrosion et essai à 80 %R_m), (b) et (c) de zones de dissolution autour des IMCs observées sur le fût d'une éprouvette ECAP-RH après pré-corrosion et essai à 90 %R_m.

Les défauts de corrosion semblent légèrement plus larges et plus profonds pour l'état d'ébauche (2,72 µm / 1,76 µm) que pour l'état ECAP-RR (2,05 µm / 1,21 µm) et l'état ECAP-RH (2,38 µm / 1,54 µm) (*Tableau 4-2*). De plus, les valeurs de densité et de pourcentage de surface corrodée augmentent de 1,71.10^3 mm^{-2} et 0,91 % pour l'état d'ébauche à 5,36.10^3 mm^{-2} et 1,38 % pour l'état ECAP-RR et 3,52.10^3 mm^{-2} et 1,44 % pour l'état ECAP-RH après pré-corrosion durant 72 h. La morphologie des zones dissoutes est illustrée à l'aide de profils 3D et 2D reportés dans la *Figure 4-8 (a)* et la *Figure 4-8 (b)* respectivement. Ces défauts se présentent sous forme de crevasse dont le diamètre semble dépendre de la taille des IMCs autour desquels ils se développent. Enfin, une mesure du potentiel de corrosion a été effectuée durant les essais de pré-corrosion. Elle montre une diminution de E_{corr} pour les états ECAP-RR et ECAP-RH par rapport à l'ébauche en accord avec ce qui a été obtenu dans le Chapitre précédent.

	Ebauche	ECAP-RR	ECAP-RH
Profondeur (µm)	1,76 ± 0,12	1,21 ± 0,07	1,54 ± 0,08
Diamètre (µm)	2,72 ± 0,25	2,05 ± 0,09	2,38 ± 0,11
Densité (10^3 mm^{-2})	1,71 ± 0,05	5,36 ± 0,05	3,52 ± 0,05
Pourcentage de surface corrodée (%)	0,91 ± 0,21	1,38 ± 0,22	1,44 ± 0,21

Tableau 4-2 : Profondeur, diamètre, densité et pourcentage de surface corrodée mesurés pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH à l'issue d'une pré-corrosion pendant 72 h en milieu NaCl 0,5 M au potentiel de corrosion.

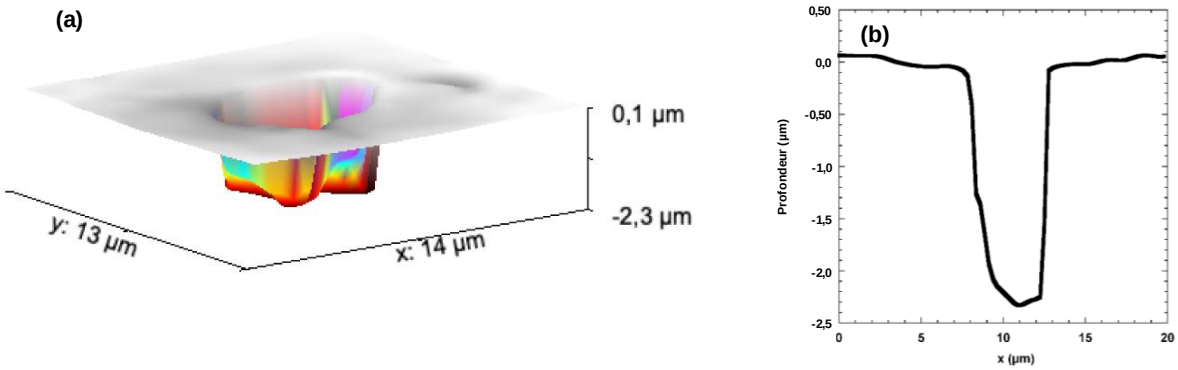


Figure 4-8 : (a) Profil 3D d'un défaut de dissolution observé à la surface d'un échantillon d'ébauche pré-corrodé pendant 72 h et (b) profil 2D correspondant.

Comme énoncé précédemment, l'abattement de la durée de vie observé pour les échantillons pré-corrodés, par rapport aux éprouvettes saines, peut être relié à la formation de défauts de corrosion durant la pré-corrosion, ces derniers jouant le rôle de sites de concentration des contraintes comme démontré par plusieurs auteurs dans la littérature [178–180]. La diminution du rapport N_{PC72h}/N_{Air} pour les états ECAP-RR et ECAP-RH, en comparaison de l'état d'ébauche, suggère que le procédé ECAP est responsable d'une sensibilisation plus forte de l'alliage à la pré-corrosion. Cependant, le fait que les défauts soient moins profonds et moins larges après ECAP n'est pas en accord avec ce dernier résultat. En effet, il est généralement admis que des défauts plus profonds et plus larges contribuent de manière plus importante aux phénomènes de concentration des contraintes. Plusieurs études se sont attachées à déterminer l'effet de la corrosion par piqûres sur l'amorçage des fissures de fatigue, démontrant ainsi l'importance critique de la profondeur et de la largeur des défauts de corrosion [69,181–184]. A titre d'exemple, Rokhlin et al. ont mis au point une relation empirique permettant de prédire la durée de vie en fatigue d'un alliage 2024-T3 après pré-corrosion [182] :

$$N = N_{th}(\frac{d}{h})^{-\frac{3}{4}} \qquad \text{Équation 4-1}$$

Où N_{th} est la durée de vie en fatigue des échantillons perforés d'un trou traversant, d est la profondeur de piqûre et h est l'épaisseur des échantillons. D'après cette étude, plus les piqûres de corrosion sont profondes, plus la durée de vie en fatigue des échantillons est faible. En s'appuyant sur ces derniers résultats issus de la littérature, l'état d'ébauche aurait dû présenter la plus grande sensibilité à la pré-corrosion. Néanmoins, Burns et al. ont aussi attiré l'attention sur le fait que la profondeur et le diamètre des défauts de corrosion n'étaient pas les seuls paramètres contrôlant l'amorçage des fissures de fatigue. La morphologie et la densité des défauts sont eux aussi des paramètres critiques à cet égard [75]. Fort de ces considérations, la légère augmentation de la densité et du pourcentage de surface corrodée mise en évidence pour les états ECAP-RR et ECAP-RH pourrait expliquer l'abattement de la durée de vie en fatigue observé pour ces derniers états en comparaison de l'état d'ébauche. Cette évolution est probablement reliée à la légère fragmentation des IMCs comme observé dans le Chapitre 3 à l'issue des procédés ECAP. Ainsi, la présence d'une densité plus importante de sites cathodiques a mené à la formation d'un plus grand nombre de défauts de surface et donc un amorçage prématuré des fissures de fatigue dans le cas des échantillons ECAP. Un résultat similaire a été obtenu par Korchef et al. [96].

A ce stade du chapitre, il semble nécessaire de rappeler au lecteur que l'alliage étudié ici est destiné à être utilisé dans les conducteurs électriques automobiles. Ceci suggère que lors d'une utilisation en service, différents courants peuvent circuler à travers ces câbles. Comme expliqué et mis en évidence dans le Chapitre 3, dans ces conditions, l'alliage 6xxx peut être sensible à d'autres formes de corrosion comme la corrosion par piqûres. En effet, dans le Chapitre 3, il a été démontré que l'alliage devenait sensible à la corrosion par piqûres lorsqu'il était polarisé en milieu NaCl 0,5 M. De plus, une influence significative de l'ECAP sur la propagation des piqûres de corrosion a été mise en évidence. Par conséquent, le paragraphe qui va suivre a pour objectif d'étudier l'impact d'une pré-corrosion sous polarisation sur la durée de vie en fatigue de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP.

2. Pré-corrosion sous polarisation (PCP)

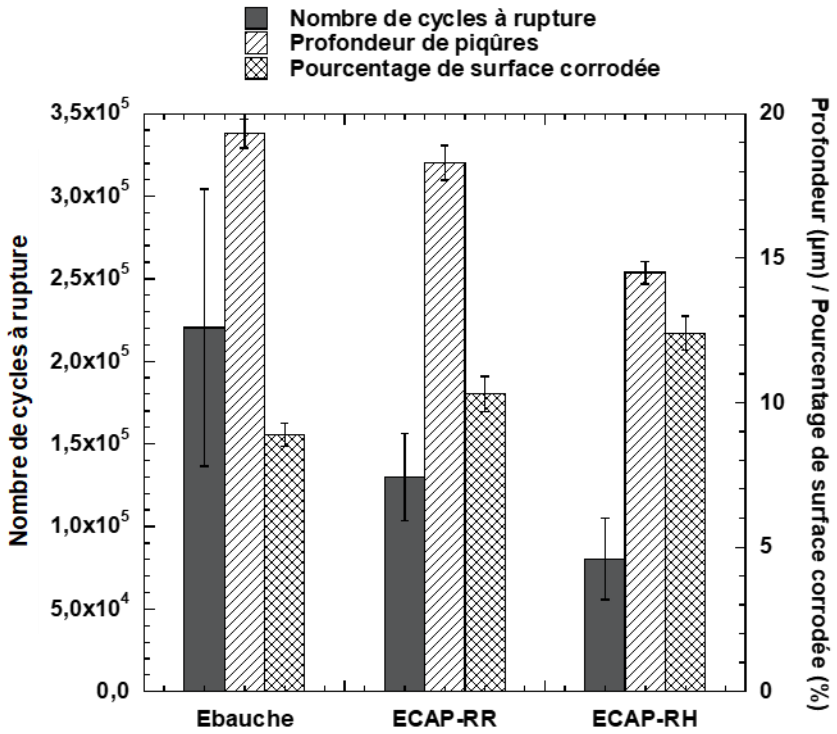


Figure 4-9 : Influence de la morphologie et du pourcentage de surface couverte par des piqûres de corrosion sur la durée de vie en fatigue des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH.

Dans ce paragraphe, des essais de fatigue à l'air ont été réalisés sur des éprouvettes pré-corrodées durant 10 min en imposant une densité de courant de 7 mA.cm^{-2} afin de déterminer l'influence de la corrosion par piqûres sur la durée de vie en fatigue de l'alliage. Comme montré dans le Chapitre 3, ces conditions expérimentales génèrent une distribution homogène de piqûres de corrosion pour les trois états considérés. La *Figure 4-9* met en regard le nombre de cycles à rupture avec la profondeur des piqûres et le pourcentage de surface corrodée par piqûres mesurés pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Dans un premier temps, il est mis en évidence que, pour tous les échantillons, les nombres de cycles à rupture reportés dans la *Figure 4-9* sont légèrement plus faibles que ceux obtenus pour les éprouvettes pré-corrodées durant 72 h au potentiel de corrosion (*Figure 4-5*). Ensuite, les procédés ECAP conduisent à une diminution du nombre de cycles à rupture et du rapport N_{PCP}/N_{Air} d'une valeur de 0,021 ± 0,04 pour l'état d'ébauche à une valeur de 0,013 ± 0,002 et une valeur de 0,008 ± 0,002 pour les états ECAP-RR et ECAP-RH respectivement. Comme expliqué dans le Chapitre 3, et comme indiqué dans la *Figure 4-9*, les états ECAP-RR et ECAP-RH présentent des piqûres moins profondes que l'état d'ébauche. En revanche, la

densité de piqûres et le pourcentage de surface corrodée augmentent dans les cas des échantillons ECAP en comparaison de l'état d'ébauche. Par ailleurs, les facies de rupture présentent des caractéristiques similaires à ceux observés pour les essais précédents à la différence d'un amorçage multiple localisé au niveau des piqûres de corrosion (*Figure 4-10*). De plus, des fissures secondaires semblent s'amorcer au niveau de piqûres de corrosion localisées sur le fût des éprouvettes (*Figure 4-11 (c)*).

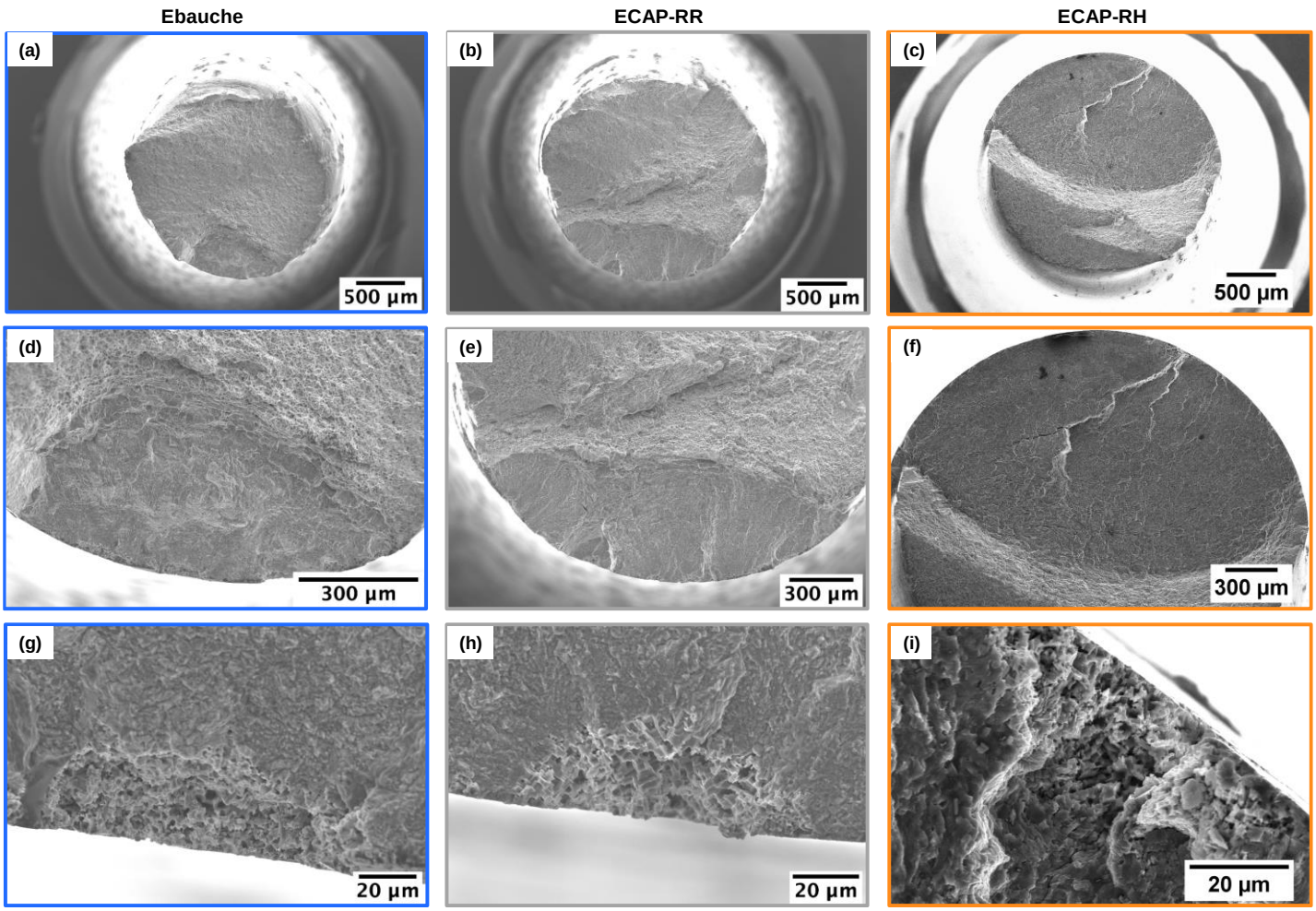


Figure 4-10 : Observations MEB des facies de rupture obtenus pour l'état d'ébauche (a), (d) et (g) ; l'état ECAP-RR (b), (e) et (h) et l'état ECAP-RH (c), (f) et (i) à l'issue des essais de fatigue à l'air à 90 %R_m après pré-corrosion sous polarisation à une densité de courant de 7 mA.cm^{-2} pendant 10 min en milieu NaCl 0,5 M.

L'abattement de la durée de vie en fatigue observé après pré-corrosion sous polarisation en comparaison des essais réalisés sur éprouvettes saines s'explique très probablement par la présence d'une grande densité de piqûres de corrosion à la surface des échantillons à l'issue de la pré-corrosion sous polarisation (*Figure 4-11*). De plus, la diminution du nombre de cycles à rupture pour un endommagement en corrosion sous polarisation par

rapport à ce qui a été observé au potentiel de corrosion peut s'expliquer par l'évolution de la morphologie des défauts de corrosion : depuis des défauts de corrosion liés à la dissolution de la matrice autour des IMCs au potentiel de corrosion vers des piqûres de corrosion, qui s'amorcent sur ces défauts et grossissent lorsque les échantillons sont polarisés. Ceci met en évidence le lien entre abattement de la durée de vie en fatigue et morphologie des défauts de corrosion. Toutefois, les résultats cités précédemment suggèrent un effet plus néfaste de la pré-corrosion sous polarisation sur la durée de vie en fatigue dans le cas des états ECAP-RR et ECAP-RH que pour l'état d'ébauche. Or, comme souligné dans le paragraphe précédent, il est généralement admis que plus les piqûres sont profondes et larges, moins la durée de vie en fatigue est élevée ce qui semble contredire les résultats présentés ici [139]. Cette contradiction suggère une nouvelle fois que les dimensions des piqûres ne sont pas les seuls paramètres influençant les mécanismes d'amorçage des fissures de fatigue. A cet égard, les résultats du Chapitre 3 ont montré que les procédés ECAP influencent la morphologie des piqûres de corrosion dans le cas de l'alliage 6xxx. Pour rappel, les procédés ECAP favoriseraient une propagation des piqûres en surface plutôt qu'en profondeur ce qui pourrait expliquer les différences de durée de vie observées non seulement entre les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH mais aussi celles observées entre les échantillons pré-corrodés à E_{corr}, pour lesquels seule une dissolution autour des IMCs a été observée, et les échantillons pré-corrodés sous polarisation, pour lesquels des piqûres grossières ont été mises en évidence. En effet, comme indiqué précédemment, il est probable que la densité des défauts de corrosion soit également un paramètre majeur pour ce qui concerne la durée de vie en fatigue.

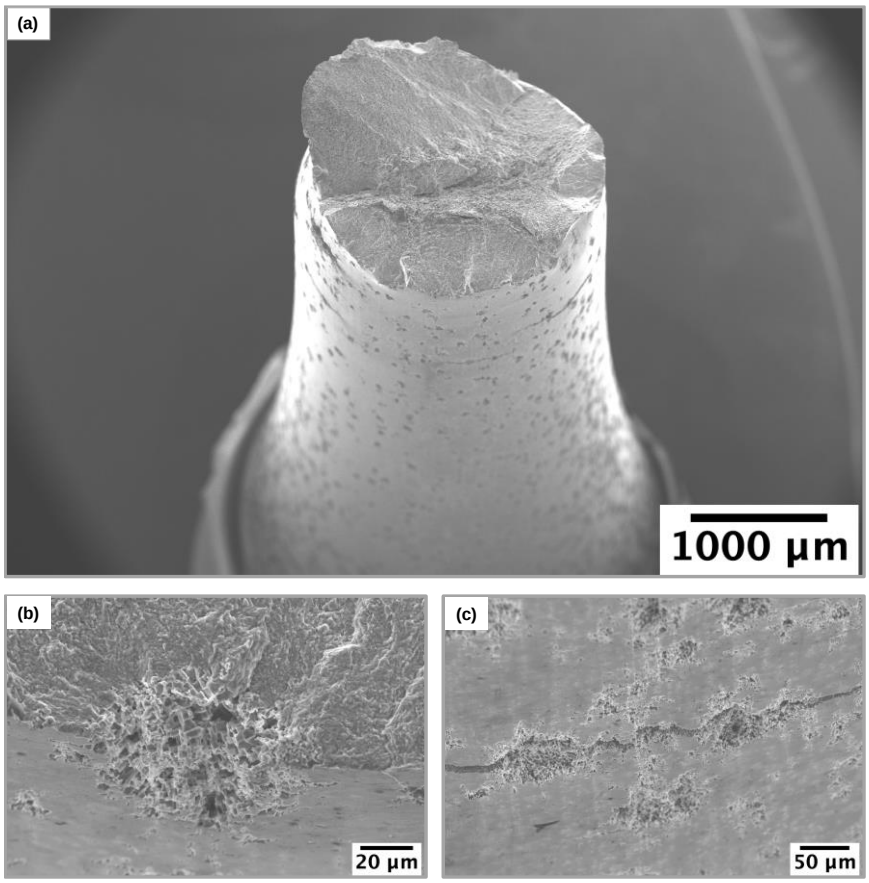


Figure 4-11 : Observations MEB du faciès de rupture d'un échantillon ECAP-RR après pré-corrosion sous polarisation et essai à l'air à 90 % R_m : (a) vue globale de l'échantillon, (b) défaut d'amorçage de la fissure principale et (c) défaut d'amorçage d'une fissure secondaire sur le fût de l'éprouvette.

Ce paragraphe permet donc de confirmer que la morphologie d'une part et la densité des défauts de corrosion d'autre part de chaque état métallurgique ont une influence non négligeable sur l'étape d'amorçage des fissures de fatigue et donc sur la durée de vie en fatigue de l'alliage 6xxx. Néanmoins, il est évident que lors d'une utilisation en service, les endommagements en corrosion et en fatigue sont rarement dissociés. C'est pourquoi l'objectif du dernier paragraphe est de déterminer l'influence de l'ECAP sur le comportement en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx.

III. Influence de l'ECAP sur le comportement en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx

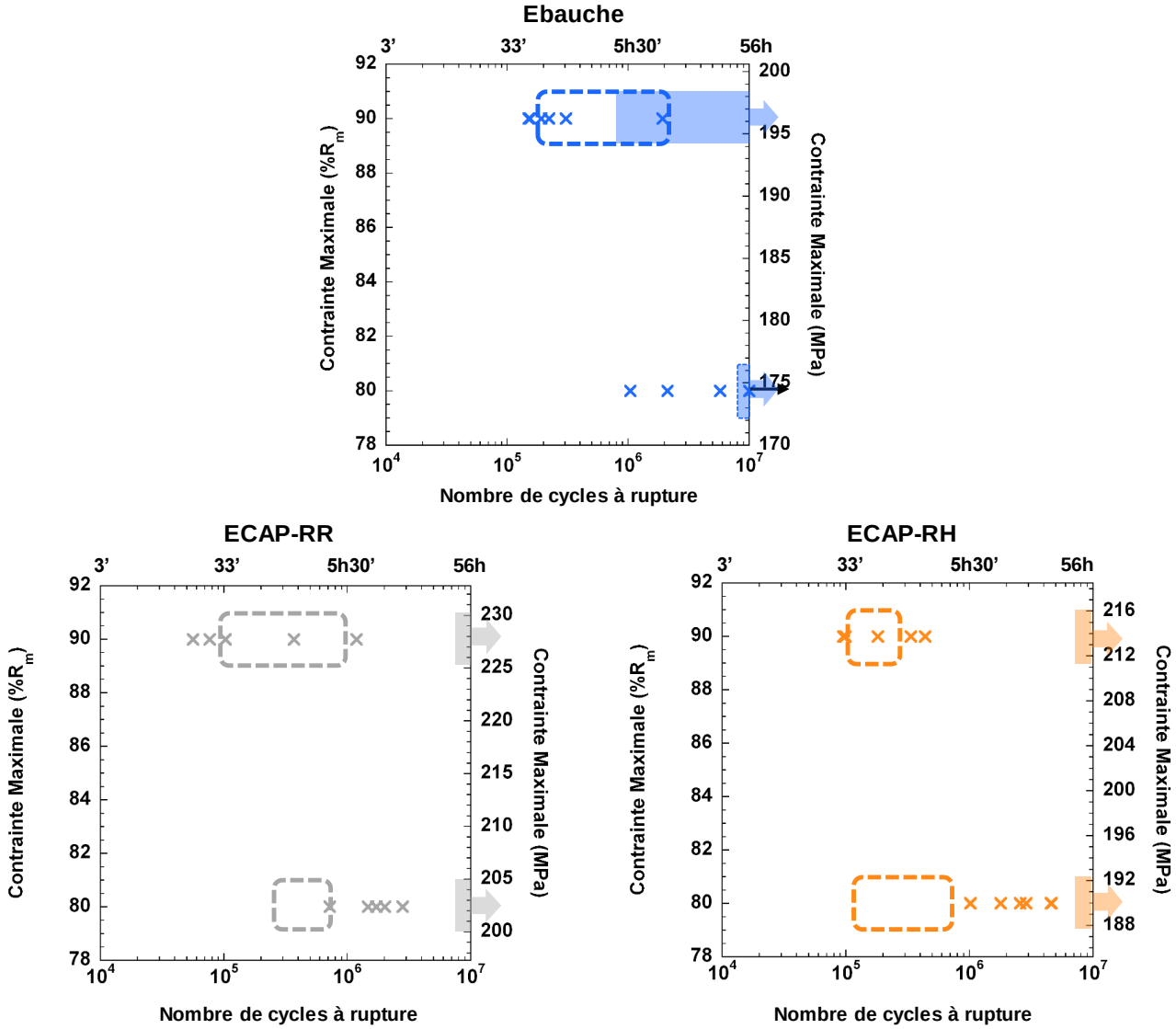


Figure 4-12 : Courbes S-N représentant la contrainte maximale (en %R_m et en MPa) en fonction du nombre de cycles à rupture pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH obtenues en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr} (à 25 °C pour f=50 Hz, R=0,1 et sous chargement sinusoïdal). Les zones colorées pleines et vides avec contours font référence aux résultats des essais réalisés sans pré-corrosion (Figure 4-1) et après pré-corrosion pendant 72 h respectivement (Figure 4-5).

La *Figure 4-12* montre les courbes S-N obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH à 90 % et 80 % de R_m en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr}. Les résultats obtenus précédemment sur les éprouvettes saines et pré-corrodées durant 72 h sont reportés à titre de comparaison. Les rapports N_{FC}/N_{Air} à 90 %R_m ont été estimés autour de 0,09 ± 0,04, puis 0,04 ± 0,02 et 0,02 ± 0,01 pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH respectivement. Ces

valeurs suggèrent que l'abattement de la durée de vie en fatigue-corrosion, par comparaison aux essais sous air, est très similaire à celui calculé pour les éprouvettes pré-corrodées durant 72 h. Pourtant, en considérant le temps d'immersion des essais de pré-corrosion (72 h) et de fatigue-corrosion (en moyenne 1,5 h), il est évident que les conditions de fatigue-corrosion sont plus sévères que les conditions de pré-corrosion du point de vue des durées de vie en fatigue. A 80 %R_m, des conclusions identiques peuvent être tirées pour tous les états métallurgiques à l'exception de l'état ECAP-RH qui semble moins sujet à un abattement de la durée de vie en fatigue lors d'une sollicitation en fatigue-corrosion. Ce point sera abordé plus en détails par la suite.

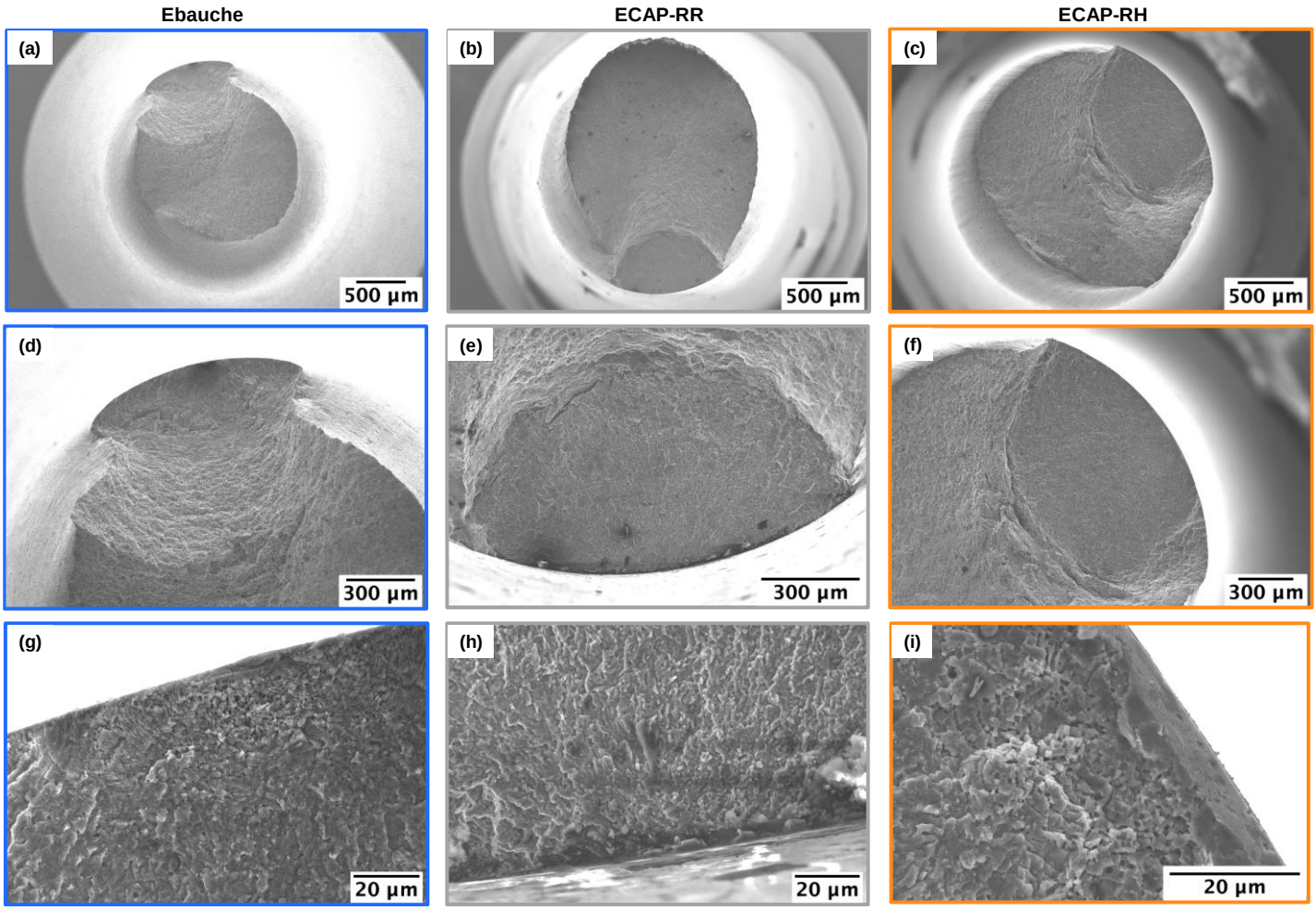


Figure 4-13 : Observations MEB des faciès de rupture obtenus pour l'état d'ébauche (a), (d) et (g) ; l'état ECAP-RR (b), (e) et (h) et l'état ECAP-RH (c), (f) et (i) à l'issue des essais de fatigue-corrosion à 90 %R_m réalisés en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr}.

Les faciès de rupture observés à l'issue des essais de fatigue-corrosion à 90 %R_m sont reportés dans la *Figure 4-13*. Les modes de rupture sont de nouveau identiques à ceux mis en

évidence pour les éprouvettes saines et pré-corrodées. De la même manière que pour les éprouvettes pré-corrodées, l'amorçage des fissures de fatigue est toujours localisé au niveau des défauts de corrosion (*Figure 4-13 (g)*, *Figure 4-13 (h)* et *Figure 4-13 (i)*) i.e. des zones de dissolution anodique autour des IMCs riches en fer comme expliqué précédemment.

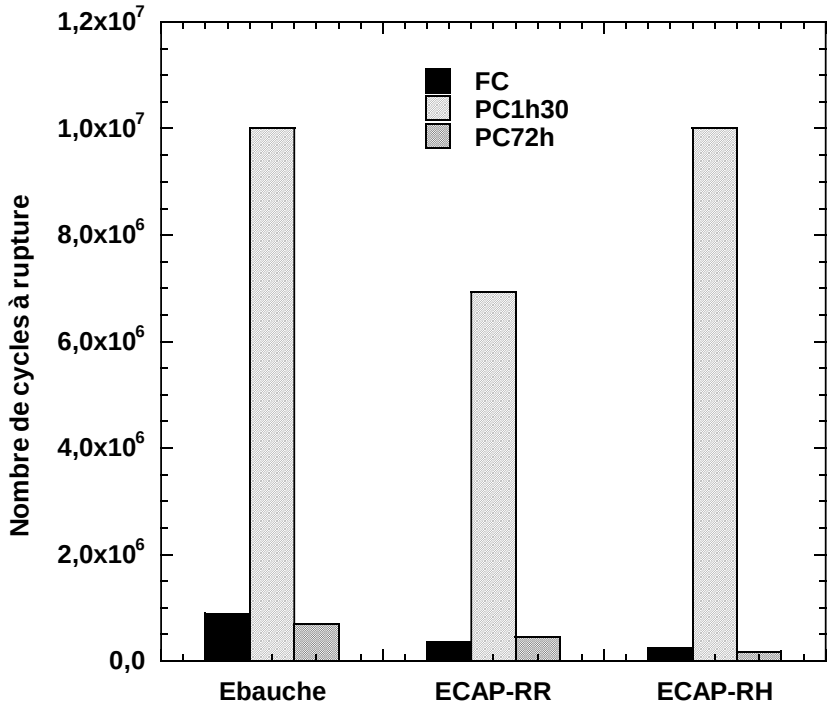


Figure 4-14 : Comparaison des nombres de cycles à rupture obtenus pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH sous sollicitation en fatigue-corrosion et après pré-corrosion pendant 1,5 h en milieu NaCl 0,5 M. Les résultats obtenus à l'issue d'une pré-corrosion pendant 72 h ont été reportés à titre de comparaison.

Comme relevé précédemment, durant les essais de fatigue-corrosion, un abattement de la durée de vie en fatigue très similaire à celui observé pour les échantillons pré-corrodés durant 72 h, mais pour des temps d'immersion bien plus courts est mesuré : ceci suggère donc une synergie entre la sollicitation cyclique et les processus de corrosion. Ce résultat a déjà été observé dans d'autres études réalisées sur des alliages d'aluminium [69,83]. Afin de confirmer cette hypothèse, des essais de fatigue à l'air à 90 $\%R_m$ ont été réalisés sur des éprouvettes pré-corrodées pendant 1,5 h i.e. approximativement la durée des essais de fatigue-corrosion à 90 $\%R_m$ pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Ces essais mettent en évidence que, dans ces conditions particulières de pré-corrosion, tous les échantillons possèdent des durées de vie bien supérieures à celles obtenues pour les essais de fatigue-corrosion (*Figure 4-14*). Ceci met donc clairement en exergue que, pour un même temps d'immersion en milieu NaCl 0,5 M

(à E_{corr}), l'interaction entre la sollicitation cyclique et les processus de corrosion est responsable d'un abattement plus important de la durée de vie en fatigue de l'alliage 6xxx. Pour expliquer ce phénomène, une analyse statistique de la morphologie et de la distribution des défauts de corrosion formés durant les essais de fatigue-corrosion et les essais de pré-corrosion courts (PC1h30) a été réalisée par interférométrie. Les résultats de cette analyse sont reportés dans la *Figure 4-15*.

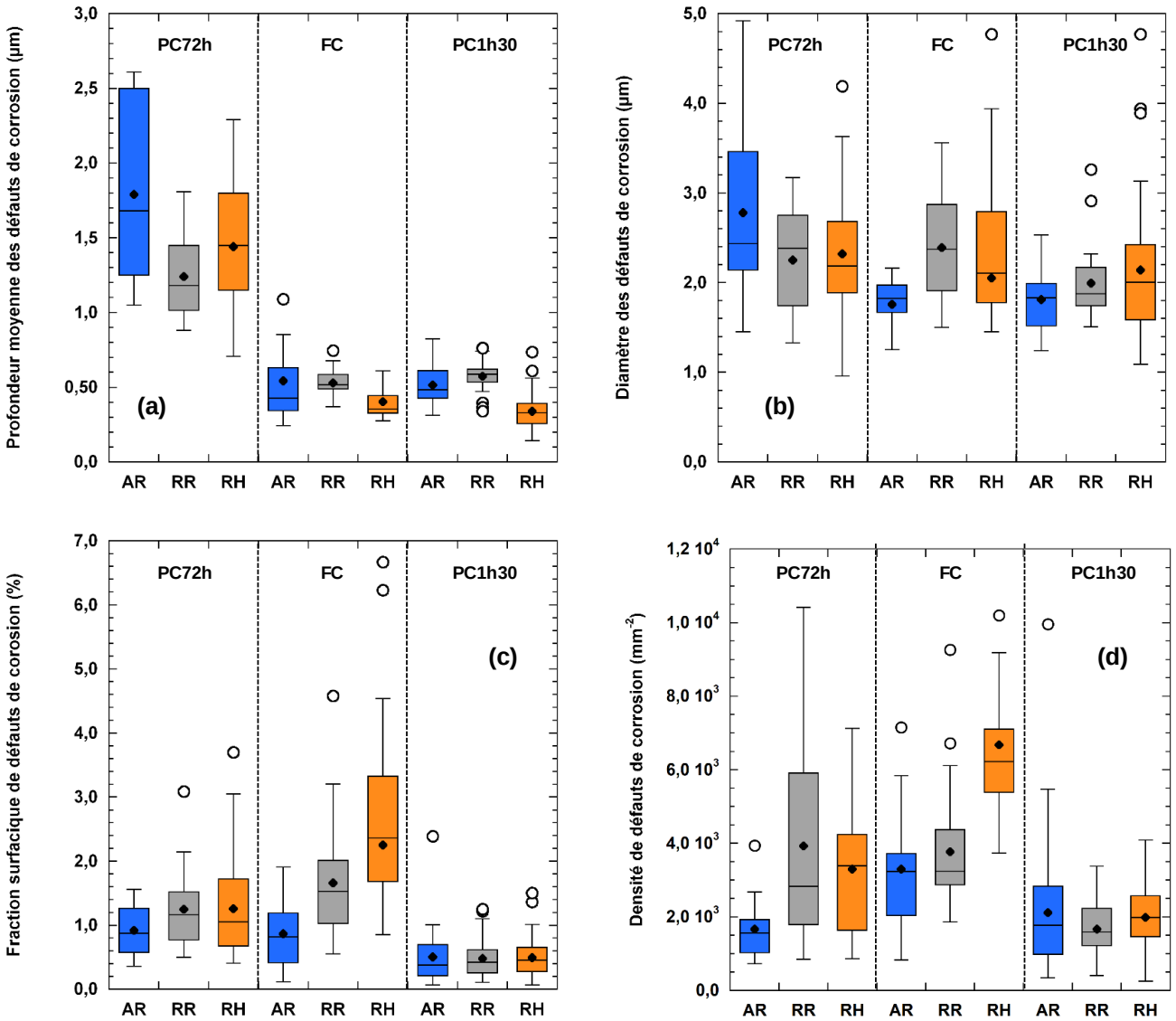


Figure 4-15 : (a) Profondeur, (b) diamètre équivalent, (c) fraction surfacique et (d) densité de défauts de corrosion pour les états d'ébauche (AR), ECAP-RR (RR) et ECAP-RH (RH) après essais de fatigue à l'air sur des éprouvettes pré-corrodées pendant 72 h, essais de fatigue-corrosion et essais de fatigue à l'air sur des éprouvettes pré-corrodées pendant 1,5 h en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr}.

En premier lieu, la profondeur et le diamètre des défauts de corrosion diminuent avec le temps d'immersion au potentiel de corrosion pour tous les états considérés en comparant les résultats obtenus pour des temps de pré-corrosion de 72 h et 1,5 h (*Figure 4-15 (a)* et *Figure 4-15 (b)*). Ceci reste vrai pour les échantillons sollicités en fatigue-corrosion, en considérant, comme indiqué précédemment, un temps d'immersion moyen de 1,5 h. De plus, aucune différence significative en termes de morphologie n'a été relevée entre les défauts formés lors des essais de fatigue-corrosion et ceux formés lors des essais de pré-corrosion durant 1,5 h. Cette observation suggère que la sollicitation cyclique n'influence ni le type ni la morphologie des défauts de corrosion. De surcroît, aucun effet particulier des procédés ECAP sur la morphologie des défauts de fatigue-corrosion n'a été mis en évidence. Ceci est vrai également pour les échantillons pré-corrodés pendant 1,5 h. A l'opposé, comme indiqué précédemment, pour les échantillons pré-corrodés pendant 72 h, les défauts de corrosion sont moins profonds après ECAP. On retrouve donc ici les résultats du Chapitre 3 avec une influence de l'ECAP sur la morphologie des défauts de corrosion observable seulement lorsque les défauts commencent à atteindre une certaine taille. Néanmoins, une augmentation des densités de défauts et des pourcentages de surface corrodée est constatée pour les échantillons de fatigue-corrosion en comparaison des échantillons PC1h30, en particulier pour les états ECAP-RR et ECAP-RH. Des essais similaires ont été réalisés à 80 %R_m sur des échantillons pré-corrodés pendant 16 h en milieu NaCl 0,5 M et comparés aux essais de fatigue-corrosion réalisés aussi à 80 %R_m. Par souci de concision, ces résultats ne sont pas présentés ici mais ils suggèrent des tendances similaires cependant moins prononcées que pour les essais réalisés à 90 %R_m. Ceci semble indiquer une interaction entre les mécanismes de fatigue et de corrosion (*Figure 4-15 (c)* et *Figure 4-15 (d)*). Afin d'expliquer cet effet, plusieurs mécanismes ont déjà été proposés dans la littérature. Les plus pertinents vis-à-vis de notre étude sont ceux décrivant l'influence d'une sollicitation cyclique sur la résistance du film d'oxyde et la dissolution du métal [185]. Durant les essais de fatigue-corrosion, une rupture continue de la couche d'oxyde en surface s'effectuerait préférentiellement autour des défauts de surface, i.e. les IMCs qui joueraient une nouvelle fois le rôle de sites de concentration des contraintes. Ce phénomène serait responsable d'une exposition rapide de ces particules au milieu corrosif menant ainsi à une augmentation de la densité des défauts de corrosion en surface [139,186]. Cette hypothèse pourrait expliquer les résultats obtenus pour les états ECAP-RR et ECAP-RH. En revanche, elle ne permet pas d'expliquer les différences observées entre les états ECAP-RR et ECAP-RH, pour lesquels ceci dit, les différences en termes de durée de vie en fatigue demeurent

relativement faibles, malgré des différences notables pour ce qui concerne la densité de défauts de corrosion et la proportion de surface corrodée.

Notons par ailleurs que le paragraphe précédent se focalise sur l'étape d'amorçage des fissures de fatigue uniquement. Cependant, d'autres mécanismes, plutôt reliés à l'étape de propagation des fissures de fatigue, peuvent être discutés afin de comprendre l'interaction entre la sollicitation cyclique et les processus de corrosion. En effet, dès lors qu'une fissure s'amorce sur un défaut de corrosion et commence à se propager, une surface non-passivée se forme en pointe de fissure de par la localisation de la déformation et l'émergence de bandes de glissement dans cette zone en particulier. Le modèle dissolution/glissement (slip dissolution model en anglais) est généralement utilisé pour décrire la compétition entre la plasticité et les processus de re-passivation en pointe de fissure [185]. Selon ce modèle, si la vitesse de re-passivation est inférieure à la vitesse de déformation, la fissure de fatigue peut continuer à se propager. Pour autant, la fissure peut s'arrêter par des mécanismes d'émoussement dépendant de la vitesse de dissolution en pointe de fissure. A l'inverse, si la vitesse de re-passivation est supérieure à la vitesse de déformation, la fissure ne peut plus se propager [185]. De plus, Jones et al. ont mis en évidence que la dissolution anodique en pointe de fissure était favorisée par un phénomène de couplage électrochimique existant entre la pointe et les lèvres de la fissure qui jouent le rôle de cathodes dans les processus de corrosion [187]. Enfin, le dernier mécanisme pouvant être utilisé pour expliquer cette synergie est basé sur une propagation des fissures assistée par la présence d'hydrogène en pointe de fissure durant les essais de fatigue-corrosion [188]. Cependant, des tests préliminaires visant à évaluer la sensibilité de l'alliage à la fragilisation par l'hydrogène ont été effectués et n'ont révélé aucune sensibilité particulière de l'alliage à ce type d'endommagement. Ces derniers résultats doivent néanmoins être nuancés car il est important de garder à l'esprit que la zone d'effet de l'hydrogène en pointe de fissure est très peu étendue et qu'une contribution de l'hydrogène dans cette même zone reste possible mais très difficile à mettre en évidence expérimentalement. Quoi qu'il en soit, il est donc probable que ces différents processus pourraient certainement contribuer à expliquer les différences entre ECAP-RR et ECAP-RH en particulier.

IV. Conclusion Générale du Chapitre 4

L'influence des procédés ECAP-RR et ECAP-RH sur la résistance en fatigue et fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx a été étudiée dans ce chapitre. Les conclusions principales en lien avec le chapitre précédent sont les suivantes :

1. Une augmentation de la durée de vie en fatigue à haut niveau de contrainte a été mise en évidence pour les états ECAP-RR et ECAP-RH. Ceci est attribué à l'affinement des grains induit par les procédés ECAP observé dans le Chapitre 3. Cet affinement entraine un retard à l'amorçage des fissures de fatigue et une probable diminution de la vitesse de propagation des fissures ;
2. Il a été montré, en accord avec la littérature, que les défauts de corrosion formés durant l'étape de pré-corrosion (i.e. la dissolution autour des IMCs riches en fer à E_{corr} et les piqûres de corrosion obtenues sous polarisation) jouent le rôle de sites de concentration des contraintes responsables d'un abattement drastique de la durée de vie en fatigue pour les trois états considérés. Les états ECAP-RR et ECAP-RH présentent cependant une densité plus importante de ces mêmes défauts de par une fragmentation des IMCs riches en fer mise en évidence dans le Chapitre 3. Ceci se traduit par un abattement des durées de vie en fatigue plus important pour les états ECAP-RR et ECAP-RH, par rapport à l'état d'ébauche, lorsque les éprouvettes sont pré-corrodées, comparativement à des éprouvettes saines. Les résultats ont ainsi montré que le paramètre « profondeur » des défauts de corrosion n'était pas suffisant pour expliquer la durée de vie en fatigue des différents états considérés ici et qu'il était fondamental de prendre en compte la densité de défauts de corrosion ;
3. Les essais de fatigue-corrosion se sont révélés être critiques vis à vis des durées de vie en fatigue de l'alliage. Une synergie entre la sollicitation cyclique et les processus de corrosion a été mise en exergue. Cette dernière est associée à une augmentation de la densité des défauts de corrosion durant les essais de fatigue-corrosion en comparaison avec des essais de pré-corrosion. Elle peut être reliée à l'endommagement cyclique du film d'oxyde à la surface des éprouvettes. L'influence de l'ECAP sur la sensibilité à la fatigue-corrosion est similaire à ce qui a été observé pour les essais de pré-corrosion mais se révèle être moins prononcée

pour l'état ECAP-RH cependant, sans qu'il soit, en l'état, aisé d'apporter des explications claires aux résultats obtenus.

A l'issue des Chapitre 3 et 4, il est possible de conclure quant à l'utilisation du procédé ECAP comme procédé de mise en forme de l'alliage 6xxx au vu de l'application considérée. Les procédés ECAP-RR et ECAP-RH permettent une amélioration significative des propriétés mécaniques de l'alliage sans pour autant générer une endommagent en corrosion plus critique lors d'une exposition à un milieu corrosif (avec ou sans polarisation). Cependant, les procédés ECAP sont responsables d'une fragmentation des particules intermétalliques grossières ce qui mène à une multiplication des sites d'amorçages des piqûres de corrosion. Ceci est à l'origine d'une sensibilité légèrement plus grande de l'alliage à la pré-corrosion et à une sollicitation de type fatigue-corrosion après mise en forme par ECAP. Le dernier chapitre aura pour objectif d'évaluer l'intégration du procédé dans la chaîne de fabrication des câbles en alliages d'aluminium de la série 6xxx. Pour y arriver, l'influence des traitements thermiques sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP sera déterminée.

V. Schéma-Synthèse : Influence de l'ECAP sur le comportement en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx

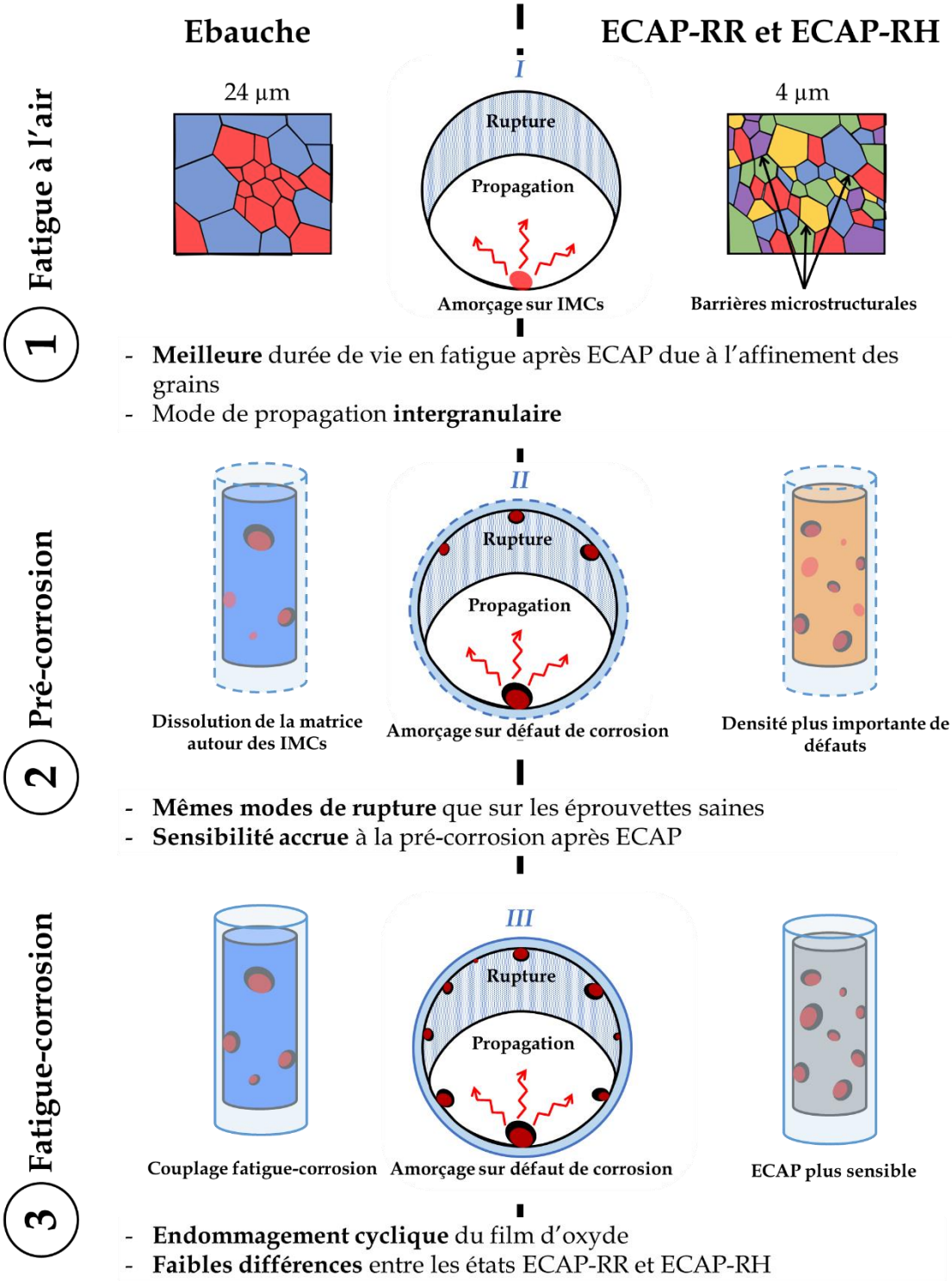


Figure 4-16 : Schéma-Synthèse du Chapitre 4.

Chapitre 5 : Influence des traitements thermiques sur le comportement en corrosion d'un alliage 6xxx mis en forme par ECAP

Chapitre 5 : Influence des traitements thermiques sur le comportement en corrosion d'un alliage 6xxx mis en forme par ECAP

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN ALLIAGE 6XXX MIS EN FORME PAR ECAP 162

I. RECAPITULATIF DES DIFFERENTS ETATS METALLURGIQUES ETUDIES DANS CE CHAPITRE 163

II. INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX MIS EN FORME PAR ECAP 165

III. INFLUENCE DE L'ECAP SUR LES CINETIQUES DE PRECIPITATION – LIENS AVEC LE COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX 174

1. Cinétiques de précipitation des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH 174

2. Cinétiques et mécanismes de précipitation des échantillons vieillis 178

IV. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 5 186

V. SCHEMA-SYNTHESE : INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE 6XXX MIS EN FORME PAR ECAP 188

I. Récapitulatif des différents états métallurgiques étudiés dans ce chapitre

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des traitements thermiques sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP. En effet, pour rappel, les résultats du Chapitre 3 ont montré que l'alliage 6xxx n'était sensible qu'à la corrosion par piqûres avant comme après le procédé ECAP. Ce résultat est valable pour une seconde passe de déformation réalisée à température ambiante ou à plus haute température (135-155 °C), alors que, dans ce dernier cas, une sensibilisation à la corrosion intergranulaire était à craindre. Cependant, ces mécanismes de corrosion étaient cohérents vis-à-vis des microstructures observées qui ne montraient aucun précipité intergranulaire quel que soit l'état métallurgique considéré. Ces résultats suggéraient une influence significative de l'ECAP, et de la déformation de manière plus générale, sur les cinétiques de précipitation des phases secondaires au sein de l'alliage 6xxx de l'étude.

Afin d'étudier précisément cet éventuel effet, des échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont tout d'abord été mis en solution à 550 °C pendant 1 h puis soumis à une trempe à l'eau tempérée pendant 8 min afin d'effacer complètement l'effet des procédés de mise en forme. Ensuite, certains de ces échantillons ont été vieillis artificiellement à une température de 180 °C pendant 8 h. Des tests préliminaires (Annexe C) ont montré que ces conditions permettaient d'atteindre les propriétés mécaniques optimales pour l'alliage 6xxx. Enfin, d'autres échantillons ont simplement été vieillis à 180 °C pendant des durées variant de 15 min à 8 h sans mise en solution préalable. Tous ces traitements thermiques sont résumés dans le *Tableau 5-1*.

	Mise en solution		Vieillissement	
	Température (°C)	Durée (min)	Température (°C)	Durée (min)
Ebauche				
ECAP-RR				
ECAP-RH				
Ebauche+MS	550	60		
RR+MS	550	60		
RH+MS	550	60		
Ebauche+180			180	480
RR+180			180	480
RH+180			180	480
Ebauche+MS+180	550	60	180	480
RR+MS+180	550	60	180	480
RH+MS+180	550	60	180	480
Ebauche+TTH			180	15-360

Tableau 5-1 : Tableau récapitulatif des conditions de traitements thermiques imposées aux échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH.

II. Influence du traitement thermique sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP

Ce paragraphe constitue le point d'ancrage de ce Chapitre 5. Il a pour but de présenter le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP après différents traitements thermiques. Les résultats présentés ici serviront de base de réflexion pour le paragraphe suivant concernant l'influence de l'ECAP sur les cinétiques de précipitation de l'alliage.

Comme expliqué dans le premier paragraphe, pour aller plus loin dans la compréhension du comportement en corrosion des échantillons mis en forme par ECAP, un traitement de vieillissement a été imposé aux échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH dans le but d'induire une précipitation intergranulaire, et donc une éventuelle sensibilisation à la corrosion intergranulaire. La *Figure 5-1 (a)* montre ainsi les courbes de polarisation obtenues en milieu NaCl 0,5 M pour les échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH vieillis à 180 °C pendant 8 h. À titre de comparaison, les courbes tracées pour les échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH sont également reportées. Premièrement, les résultats ont montré que l'allure des courbes de polarisation ainsi que les valeurs de E_{corr} et i_{corr} étaient très similaires pour les échantillons vieillis et non vieillis. Les courbes de polarisation sont caractérisées, dans le domaine cathodique, par un plateau de densité de courant correspondant à la réaction de réduction du dioxygène contrôlée par la diffusion. Après E_{corr}, une augmentation brutale de la densité de courant anodique est observée, montrant ainsi que tous les états métallurgiques sont sensibles à la corrosion localisée à leur potentiel de corrosion. Cependant, le vieillissement conduit à un décalage du potentiel de corrosion vers des potentiels plus positifs par rapport aux échantillons non vieillis, essentiellement pour les échantillons après ECAP. Ce résultat témoigne d'un effet probable de la déformation et de la densité de dislocations introduites lors des procédés de mise en forme de l'ébauche et des échantillons ECAP, un processus de restauration s'étant probablement produit, au moins partiellement, lors du vieillissement thermique. Par ailleurs, un décalage du potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs pour les échantillons ECAP-RR et ECAP-RH en comparaison de l'ébauche est observé, comme relevé dans le Chapitre 3. Ce décalage peut s'expliquer par l'influence de l'ECAP sur la taille de grains et la densité de LAGBs et HAGBs [106,122–124]. Néanmoins, le résultat principal demeure ici que, pour les trois états considérés, l'influence du traitement thermique sur les courbes de polarisation reste peu

significative. Ceci est en parfait accord avec les observations réalisées au microscope optique qui mettent en évidence une sensibilité des échantillons vieillis à la corrosion par piqûres uniquement (*Figure 5-2 (b)*, *Figure 5-2 (f)* et *Figure 5-2 (j)*) de manière similaire à ce qui avait été observé pour les échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (*Figure 5-2 (a)*, *Figure 5-2 (e)* et *Figure 5-2 (i)*).

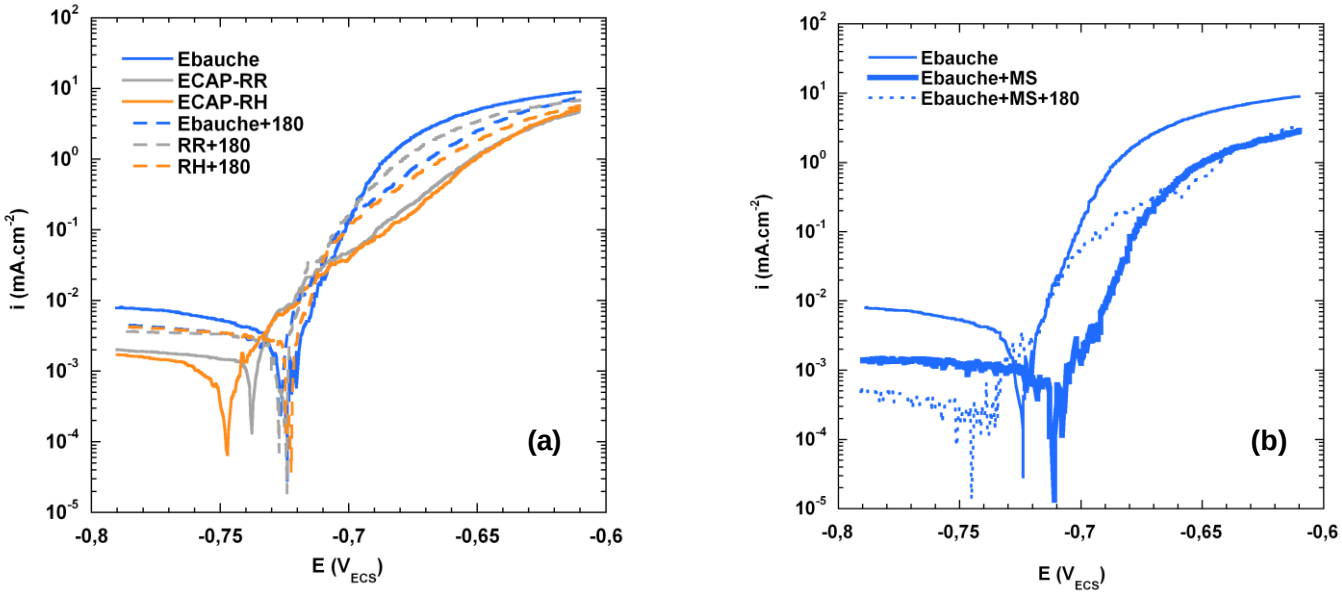


Figure 5-1 : Courbes de polarisation obtenues en milieu NaCl 0,5 M : (a) influence d'un traitement thermique à 180 °C pendant 8 h sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx et (b) influence d'un traitement de mise en solution à 550 °C pendant 1 h sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx vieilli et non vieilli.

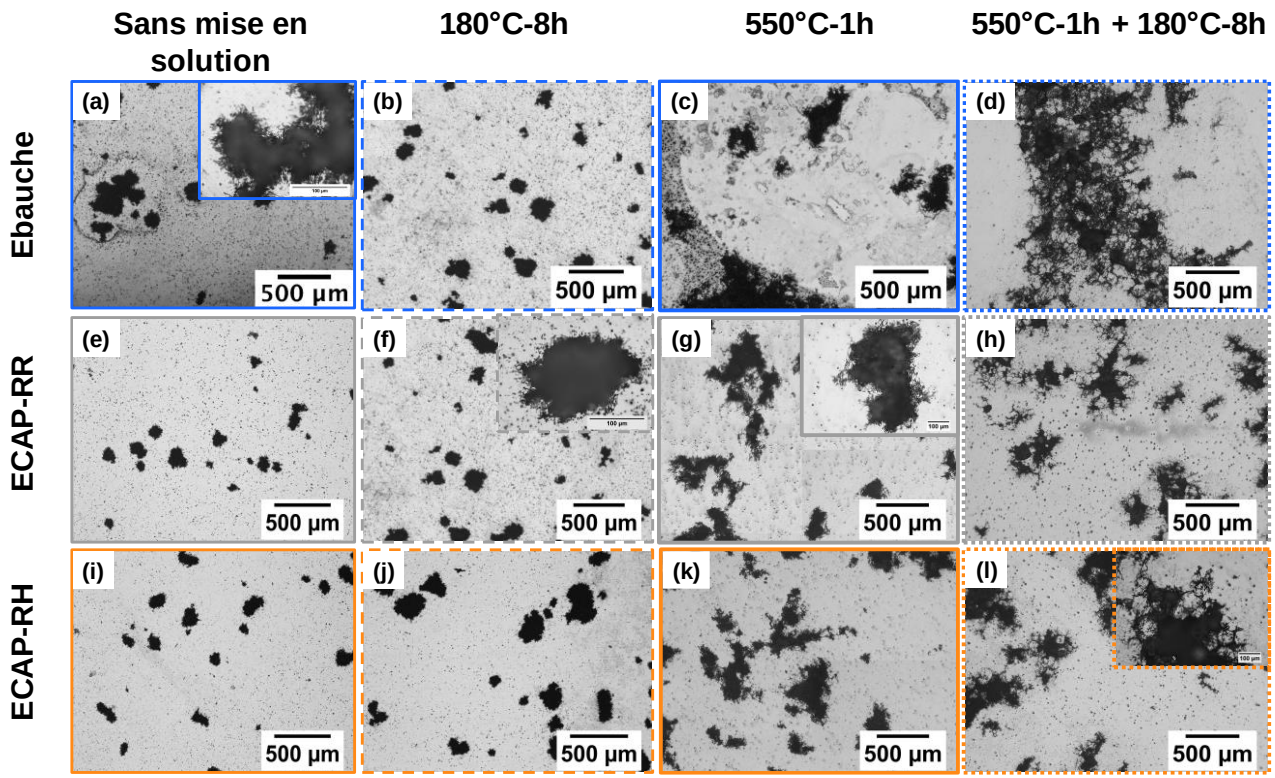


Figure 5-2 : Observations au microscope optique après essais de polarisation en milieu NaCl 0,5 M pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH : (a), (e) et (i) sans mise en solution ; (b), (f) et (j) traités à 180 °C pendant 8 h sans mise en solution ; (c), (g) et (k) avec mise en solution à 550 °C pendant 1 h ; (d), (h) et (i) mis en solution à 550 °C pendant 1 h puis traités à 180 °C pendant 8 h.

Les piqûres de corrosion se forment à proximité des IMCs riches en fer comme montré dans le Chapitre 3 et dans la littérature [38,39,46]. Or, aucune modification de ces particules n'était attendue pendant le vieillissement, étant donné que ces particules sont formées pendant la solidification et insolubles lors de traitements thermiques ultérieurs. Qui plus est, aucune modification de la taille de grains n'a été constatée à l'issue des traitements thermiques. Ainsi, aucune influence de ce paramètre microstructural sur le comportement en corrosion n'était attendue non plus. Cependant, le comportement en corrosion observé pour les échantillons vieillis semble quelque peu contradictoire avec l'hypothèse selon laquelle des précipités intergranulaires auraient pu se former durant le traitement thermique menant ainsi à une sensibilisation de l'alliage à la corrosion intergranulaire. Effectivement, il est classiquement observé sur ce type d'alliage la formation de nombreux précipités intergranulaires lors de revenus à des températures similaires à celles appliquées lors de la seconde passe d'ECAP pour le procédé ECAP-RH. Cette dernière contradiction suggère que les changements microstructuraux induits par le procédé ECAP sont à l'origine d'une modification des cinétiques de précipitation de l'alliage 6xxx. Pour vérifier cette hypothèse, un traitement de

mise en solution a été imposé aux échantillons avant les traitements de vieillissement afin de s'affranchir de l'effet du procédé de mise en forme sur la microstructure de l'alliage.

La *Figure 5-1 (b)* montre les courbes de polarisation obtenues pour l'état Ebauche+MS+180 ; les courbes obtenues pour les états d'ébauche et Ebauche+MS ont été reportées à titre de comparaison. Dans le but d'alléger ici la discussion, les courbes obtenues pour les états RR+MS, RH+MS, RR+MS+180 et RH+MS+180 n'ont pas été représentées dans la *Figure 5-1 (b)*. Cependant, il semble important de souligner que les résultats obtenus pour ces derniers états sont similaires à ceux présentés ici. En premier lieu, on peut remarquer que les courbes obtenues pour les états d'ébauche et Ebauche+MS possèdent des allures semblables à l'exception de la branche cathodique. En effet, une densité de courant cathodique moins élevée a été relevée pour l'état Ebauche+MS en comparaison de l'état d'ébauche. De plus, les valeurs de E_{corr} mesurées pour les états d'ébauche et Ebauche+MS sont très similaires (-0,71 V_{ECS} et -0,70 V_{ECS} respectivement). De la même manière que l'état d'ébauche, l'état Ebauche+MS présente une augmentation brutale de la densité de courant anodique pour des potentiels supérieurs à E_{corr}. Les observations réalisées au microscope optique à l'issue des essais de polarisation mettent en évidence la présence de piqûres grossières de corrosion, associées à la présence de particules intermétalliques grossières riches en fer, avec une morphologie et une densité similaires à ce qui avait été observé pour l'état d'ébauche (*Figure 5-2 (c)*). Des observations identiques ont été réalisées pour les états RR+MS et RH+MS (*Figure 5-2 (g)* et *Figure 5-2 (k)*). Un tel résultat est en accord avec l'effet négligeable de la mise en solution sur la morphologie et la densité des particules intermétalliques grossières riches en fer. La diminution de la densité de courant cathodique observée pour l'état Ebauche+MS peut être reliée à d'autres paramètres microstructuraux impactés par le traitement de mise en solution (taille de grains, nature des interfaces, dislocations). En effet, contrairement aux échantillons d'ébauche, les échantillons Ebauche+MS présentent une microstructure très peu déformée. Le traitement de mise en solution a permis une recristallisation complète et un grossissement significatif des grains menant à l'obtention d'une taille de grains moyenne de 113 µm (*Figure 5-3*). De telles variations microstructurales peuvent expliquer les changements observés au niveau de la vitesse de propagation des piqûres mis en évidence par la présence de piqûres de plus grande taille pour les états Ebauche+MS, RR+MS et RH+MS en comparaison des états d'ébauche, ECAP-RR, ECAP-RH, Ebauche+180, RR+180 et RH+180. Pour tous les échantillons, les piqûres de corrosion semblent s'être propagées par le biais de filaments fins de corrosion partant des piqûres vers l'intérieur des grains.

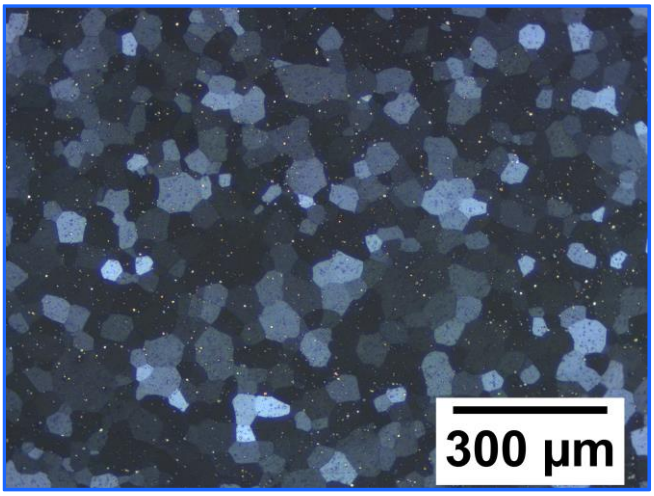


Figure 5-3 : Observation au microscope optique de la surface de l'échantillon Ebauche+MS après exposition pendant 40s au réactif HBF_4.

Il semble aussi pertinent de noter que le traitement de mise en solution a été suivi d'une trempe à l'eau tempérée ce qui permet d'empêcher la formation de précipités intergranulaires. Ainsi, aucune sensibilité à la corrosion intergranulaire n'était attendue dans le cas de l'état Ebauche+MS. A l'inverse, l'état Ebauche+MS+180 présente un comportement en corrosion très différent des états d'ébauche et Ebauche+MS. Ce comportement particulier se caractérise par une diminution significative de la densité de courant cathodique, une diminution de E_{corr} (-0,75 V_{ECS}) ainsi qu'une augmentation de la densité de courant anodique dans le domaine de potentiel [-0,75 V_{ECS} ; -0,65 V_{ECS}]. Les observations au microscope optique réalisées à l'issue des essais de polarisation mettent en évidence à la fois des piqûres de corrosion et des zones de corrosion intergranulaire (*Figure 5-2 (d)*), ce qui pourrait expliquer les variations observées sur les courbes de polarisation. Des observations plus précises réalisées au MEB montrent que la corrosion intergranulaire semble s'amorcer au niveau des piqûres puis se propager ensuite à l'intérieur des grains par le biais de filaments très fins (*Figure 5-4 (a)*). En effet, la croissance des piqûres a mené à la formation de zones confinées au sein desquelles l'agressivité du milieu est telle que les joints de grains connectés à ces zones ont commencé à se corroder. Un agrandissement de la courbe de polarisation de l'état Ebauche+MS+180 permet d'identifier un potentiel de rupture aux alentours de -0,66 V_{ECS} correspondant au potentiel d'amorçage de la corrosion intergranulaire [170,189,190] (*Figure 5-4 (b)*) alors qu'à E_{corr}, l'échantillon n'est sensible qu'à la corrosion par piqûres. En conclusion, les résultats précédents démontrent qu'une mise en solution à 550 °C pendant 1 h suivie d'un traitement thermique à 180 °C

pendant 8 h permet de sensibiliser l'état d'ébauche à un endommagement de type corrosion intergranulaire. Des résultats similaires ont été obtenus pour les états ECAP-RR et ECAP-RH (*Figure 5-2 (h)* et *Figure 5-2 (i)*) mais pour plus de clarté et de concision, les courbes de polarisation correspondant aux états RR+MS+180 et RH+MS+180 n'ont pas été reportées dans la *Figure 5-1 (b)*.

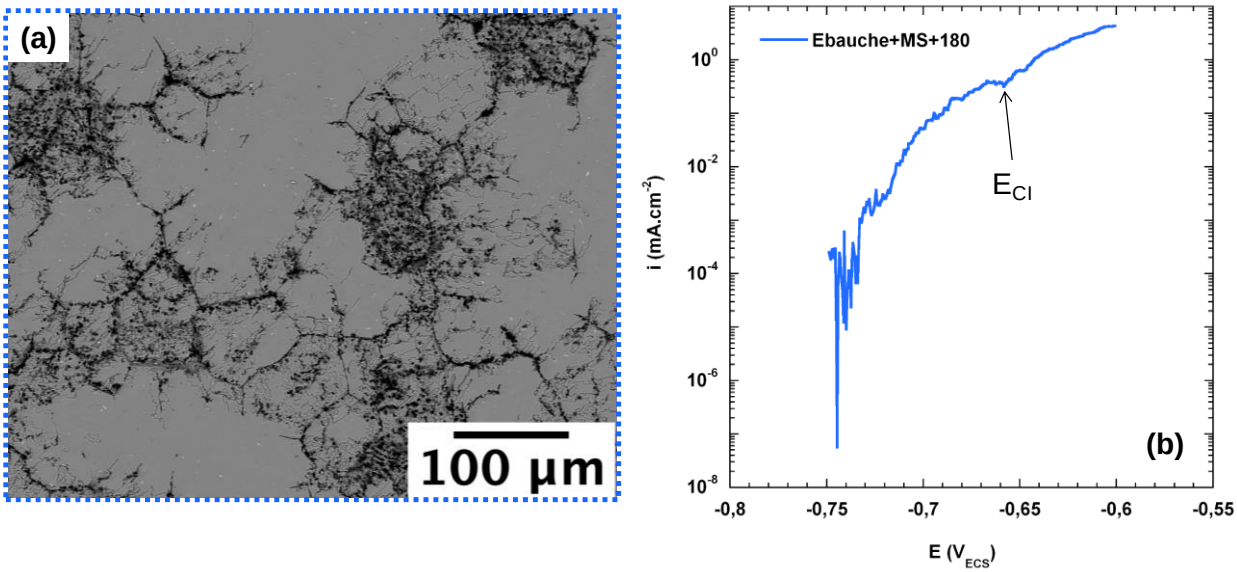


Figure 5-4 : (a) Observations MEB (en utilisant le détecteur d'électrons rétro-diffusés) de l'état Ebauche+MS+180 à l'issue d'un essai de polarisation ; (b) agrandissement de la branche anodique de la courbe de polarisation de l'état Ebauche+MS+180 (E_{CI} indique le potentiel d'amorçage de la corrosion intergranulaire)

A première vue, les résultats de la *Figure 5-1 (b)* coïncident avec ceux de la littérature. En effet, comme cela a été rappelé précédemment, de nombreux auteurs ont mis en évidence une sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages 6xxx à l'état T6. Les mécanismes de corrosion sont généralement associés à la formation de précipités intergranulaires Mg_2Si et d'une PFZ le long des joints de grains durant le traitement thermique comme expliqué dans la Chapitre 1 de ce manuscrit [38]. Des micro-couplages galvaniques existent entre les précipités intergranulaires, la PFZ et la matrice environnante de par leur différence de composition chimique. Ces micro-couplages sont à l'origine de la dissolution préférentielle des précipités intergranulaires et/ou de la PFZ [59,191]. D'un autre côté, l'absence de corrosion intergranulaire dans les états Ebauche+180, RR+180 et RH+180 est un résultat important d'un point de vue purement scientifique mais aussi industriel. Un tel résultat a déjà été observé dans d'autres études. Par exemple, Laurino et al. ont observé de la corrosion intergranulaire dans un alliage 6101-T4 vieilli à 185 °C pendant 10 h alors que seule de la corrosion par piqûres

avait été mise en évidence pour le même alliage soumis à un procédé de tréfilage avant le traitement thermique. Ceci avait été expliqué par l'absence de précipités intergranulaires dans le cas des échantillons tréfilés alors que ces mêmes précipités avaient été observés sur les échantillons à l'état T6 [38]. Par analogie, il serait possible d'affirmer ici que, dans le cas des échantillons d'ébauche, la pré-déformation introduite durant le procédé de mise en forme (extrusion) permettrait d'inhiber la formation des précipités intergranulaires, et peut-être aussi des précipités durcissants, ainsi que la formation d'une PFZ durant le traitement thermique. Dans les cas des états ECAP-RR et ECAP-RH, la déformation sévère introduite par le procédé ECAP ne ferait qu'exacerber cet effet. A l'inverse, lorsque l'on applique un traitement de mise en solution à 550 °C avant le traitement de vieillissement, l'effet des étapes de déformation est effacé, expliquant ainsi les différences de comportement en corrosion observées entre les états remis en solution et ceux vieillis sans mise en solution préalable. Il faut toutefois rappeler également les travaux de Zhang et al. qui ont montré une évolution d'un endommagement en corrosion de type intergranulaire vers un endommagement de type corrosion par piqûres dans des conditions de sur-vieillissement. Ce résultat s'explique par une diminution de la densité d'éléments d'alliage en solution solide dans la matrice de par la formation d'une grande densité de précipités durcissants durant le sur-vieillissement. En effet, ceci contribue à réduire les micro-couplages galvaniques existant entre la PFZ et la matrice et ainsi la sensibilité à la corrosion intergranulaire [170]. Dans la présente étude, les conditions de vieillissement ont été choisies pour correspondre à un état dit « vieilli au pic », mais en s'appuyant sur les résultats obtenus pour les états remis en solution (Annexe C). De ce fait, les échantillons déformés (ébauche et ECAP) pourraient se trouver dans des conditions de sur-vieillissement à l'issue de ce traitement thermique. Ceci suggérerait donc, à l'opposé de l'hypothèse précédente, un effet accélérateur non négligeable de la déformation sur les cinétiques de précipitation. Dans le but de vérifier cette hypothèse, certains échantillons d'ébauche ont été soumis à des traitements thermiques plus courts correspondant à des durées allant de 15 min à 360 min sans mise en solution préalable.

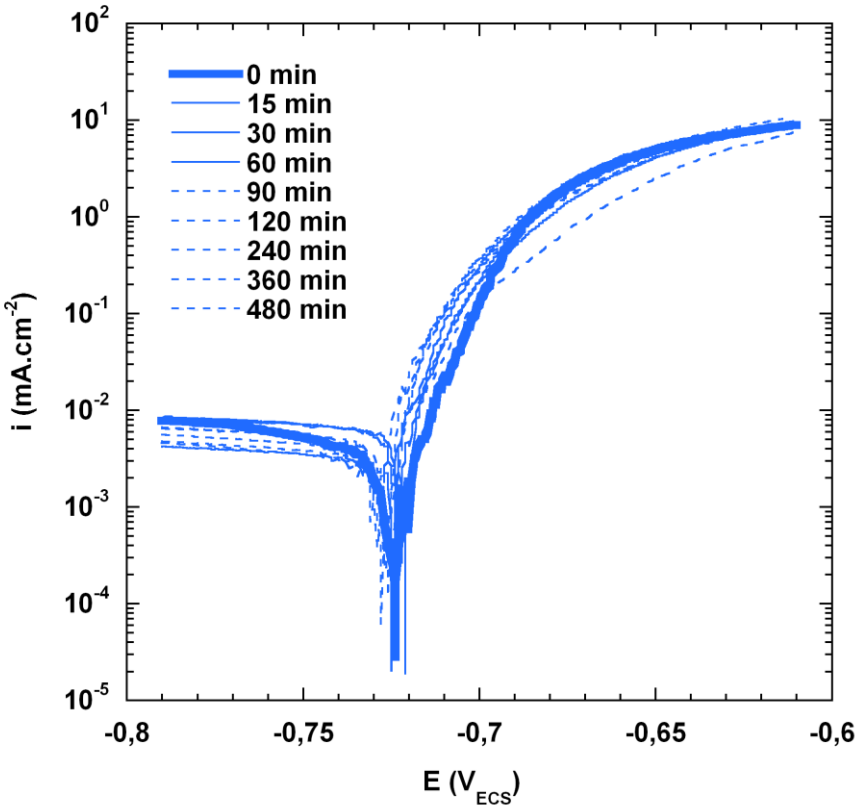


Figure 5-5 : Courbes de polarisation obtenues pour l'état d'ébauche après traitement thermique à 180 °C pendant 0 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 360 min et 480 min (les mesures ont toutes été réalisées en milieu NaCl 0,5 M à une vitesse de balayage de 250 mV.h^{-1}).

La *Figure 5-5* représente les courbes de polarisation obtenues pour ces échantillons en milieu NaCl 0 ,5 M. Les courbes obtenues pour les échantillons d'ébauche (0 min) et Ebauche+180 (480 min) ont été reportées à titre de comparaison. Des résultats très similaires ont été obtenus pour les états ECAP-RR et ECAP-RH ; ils ne sont pas reportés dans ce manuscrit pour des raisons de concision du texte. Indépendamment du temps de vieillissement, les courbes présentent toutes la même allure, la branche anodique étant caractérisée par une augmentation brutale de la densité de courant ne permettant d'identifier aucun potentiel de rupture autre que le potentiel de corrosion (*Figure 5-5*). Qui plus est, les observations au microscope optique et au MEB réalisées à l'issue des essais montrent uniquement un endommagement de type corrosion par piqûres indépendamment du temps de vieillissement (*Figure 5-6*).

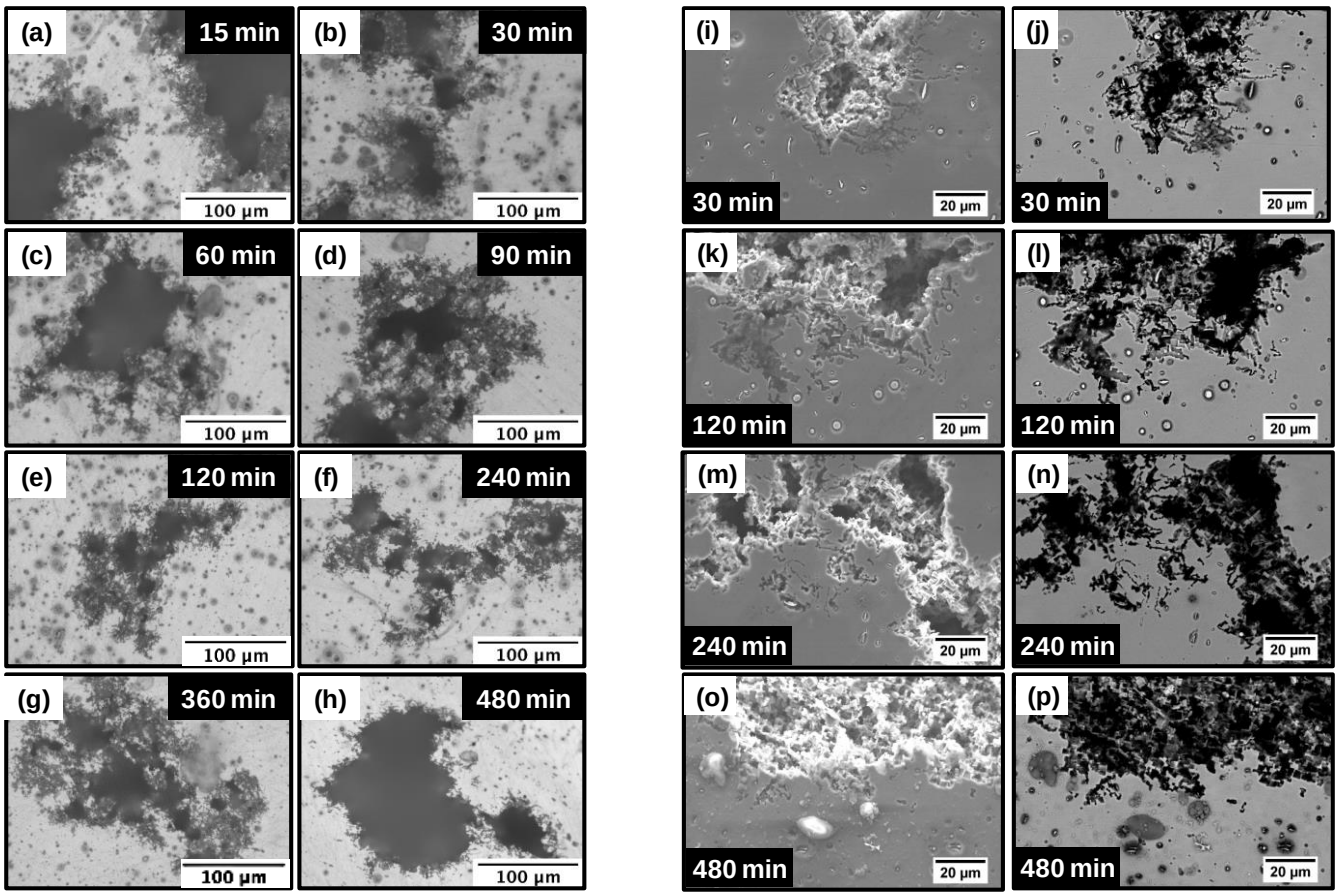


Figure 5-6 : Observations au microscope optique réalisées à l'issue des essais de polarisation en milieu NaCl 0,5 M pour les échantillons d'ébauche traités à 180 °C pendant (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 240 min, (g) 360 min et (h) 480 min. Observations au MEB réalisées à l'issue des essais de polarisation en milieu NaCl 0,5 M pour les échantillons d'ébauche traités à 180 °C pendant (i) et (j) 30 min, (k) et (l) 120 min, (m) et (n) 240 min, (o) et (p) 480 min (images en électrons secondaires et rétrodiffusés respectivement).

En tenant compte de ces derniers résultats, il est possible de conclure que l'absence de corrosion intergranulaire pour les échantillons AR+180, RR+180 et RH+180 ne peut pas s'interpréter comme un possible sur-vieillissement des échantillons. La première hypothèse serait donc la plus pertinente ce qui nous conduirait à supposer que l'ECAP modifierait fortement les mécanismes et les cinétiques de précipitation et pourrait notamment empêcher la formation de précipités intergranulaires. Ainsi, afin de mieux comprendre le comportement en corrosion singulier des échantillons après ECAP, l'influence de la déformation plastique sévère sur les cinétiques et les mécanismes de précipitation a été étudiée.

III. Influence de l'ECAP sur les cinétiques de précipitation – liens avec le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx

Dans ce paragraphe, il est proposé d'étudier l'influence de la déformation introduite aussi bien lors du procédé de mise en forme de l'ébauche que durant les procédés ECAP, sur les cinétiques de précipitation au sein de l'alliage 6xxx. Tout au long de ce paragraphe, un effort particulier sera déployé pour relier ces résultats avec l'évolution du comportement en corrosion décrite dans le paragraphe précédent.

1. Cinétiques de précipitation des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH

Dans un premier temps, des analyses DSC ont été réalisées sur les états de référence c'est-à-dire les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH mais aussi l'état Ebauche+MS. Pour rappel, les observations MET réalisées dans le Chapitre 3 de ce manuscrit n'ont révélé aucune forme de précipitation fine intragranulaire ou intergranulaire pour les trois premiers états. De plus, comme dit précédemment, aucune précipitation de ce type n'est attendue pour l'état Ebauche+MS du fait de la trempe effectuée après la mise en solution.

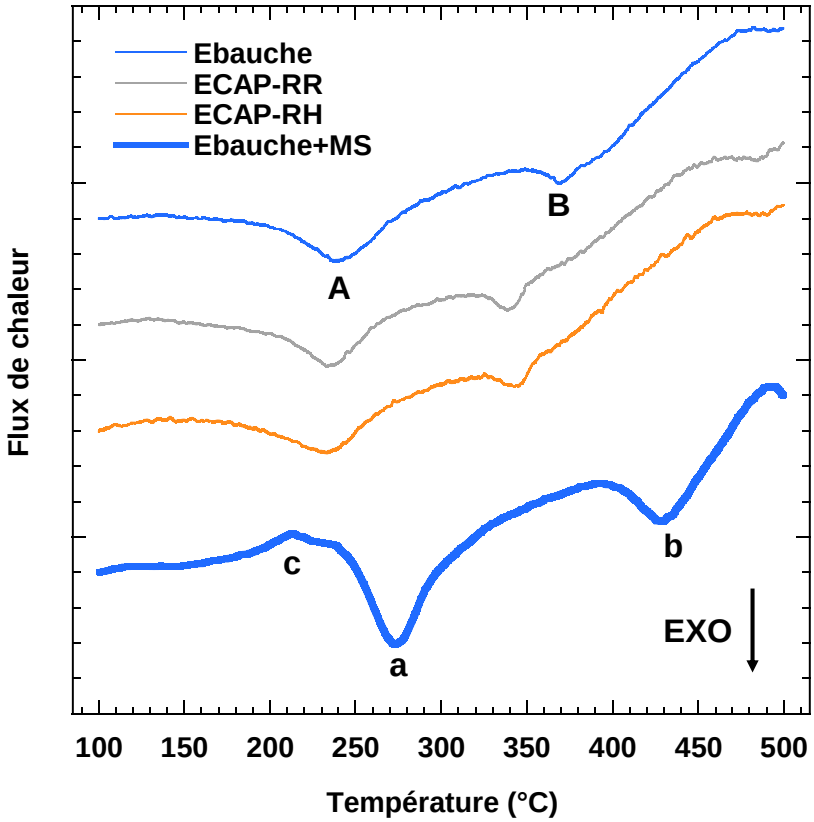


Figure 5-7 : Courbes DSC obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (10 °C.min^{-1}). Pour comparaison, la courbe obtenue pour l'état Ebauche+MS a été reportée.

	Pic A / Pic a		Pic B / Pic b		Pic c	
	Température (°C)	*Enthalpie (J.g^{-1})*	*Température (°C)*	*Enthalpie (J.g^{-1})*	*Température (°C)*	*Enthalpie (J.g^{-1})*
Ebauche	239,6 ± 3,4	-2,33 ± 0,07	369,0 ± 0,5	-0,34 ± 0,04		
ECAP-RR	234,5 ± 0,9	-2,26 ± 0,18	339,9 ± 2,1	-0,57 ± 0,18		
ECAP-RH	234,5 ± 1,5	-2,55 ± 0,09	343,2 ± 0,8	-0,53 ± 0,01		
Ebauche+MS	273,5 ± 0,1	-4,01 ± 0,18	428,7 ± 0,4	-1,74 ± 0,11	214,0 ± 1,8	0,34 ± 0,03

Tableau 5-2 : Résultats issus de l'analyse des courbes DSC des états d'ébauche, ECAP-RR, ECAP-RH et Ebauche+MS.

La *Figure 5-7* montre les courbes DSC obtenues pour les échantillons d'ébauche, ECAP-RR, ECAP-RH et Ebauche+MS. Comme précédemment, les résultats obtenus pour les états RR+MS et RH+MS n'ont pas été reportés pour plus de clarté car ils sont similaires à ceux de l'état Ebauche+MS. Comme aucune transformation de phase n'a été mise en évidence entre 25 °C et 100 °C, ce domaine de température n'a donc pas été considéré ici. Pour tous les échantillons, deux pics exothermiques ont été observés dans le domaine de température [100 °C – 500 °C], avec un déplacement de ces derniers vers les plus hautes températures pour l'état Ebauche+MS (pics a et b) en comparaison des autres états (pics A et B). Les pics A et a

peuvent être associés à la formation des phases β'' et β' en accord avec des études antérieures réalisées sur des alliages d'aluminium de composition similaire [36,38]. Il n'a pas été possible ici de différencier les pics de formation des phases β'' de ceux des phases β'. Ce phénomène a cependant déjà été mis en évidence dans la littérature [36,192]. Les pics B et b correspondraient quant à eux à la formation de la phase stable β-Mg_2Si [36,38]. Les pics A et a sont déplacés de 274 °C pour l'état Ebauche+MS à 240 °C pour l'état d'ébauche et 235 °C pour les états ECAP-RR et ECAP-RH respectivement (*Figure 5-7* et *Tableau 5-2*). De la même façon, les pics B et b sont déplacés de 429 °C pour l'état Ebauche+MS à 369 °C, 340 °C et 343 °C pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH respectivement (*Figure 5-7* et *Tableau 5-2*). De manière générale, les échantillons ECAP-RR présentent un décalage des pics plus important en température en comparaison des échantillons ECAP-RH.

En considérant que tous les échantillons présentent deux pics exothermiques, il peut être conclu qu'aucune précipitation (intergranulaire ou intragranulaire) n'a été induite durant les procédés de mise en forme des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Ces analyses DSC sont donc en parfait accord avec les observations MET montrant uniquement des particules intermétalliques grossières (IMCs) pour tous ces échantillons (Chapitre 3). Ces résultats coïncident aussi avec les mécanismes de corrosion par piqûres mis en évidence dans le second paragraphe (*Figure 5-2*). Néanmoins, les déplacements des pics A et B vers des températures plus basses que les pics a et b (dont les températures sont très proches de celles obtenues dans la littérature [38]) suggèrent que l'énergie nécessaire pour induire une précipitation au sein des échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH est moins importante que dans le cas de l'état Ebauche+MS. Ceci peut être relié aux effets combinés de la densité de dislocations et de la densité d'interfaces (joints et sous-joints de grains) sur les mécanismes de précipitation, ces deux paramètres étant liés à la déformation imposée lors de la mise en forme. En effet, il est bien connu que les dislocations et les joints de grains constituent des sites de germination préférentiels durant les étapes de précipitation [193]. La taille de grains moins élevée observée pour l'échantillon d'ébauche en comparaison de l'état Ebauche+MS (*Figure 5-3*) est à l'origine d'une plus grande densité d'interfaces. Qui plus est, la microstructure déformée mise en évidence pour l'état d'ébauche, due au procédé d'extrusion, suggère une plus grande densité de dislocations en comparaison de la microstructure non déformée et entièrement recristallisée de l'état Ebauche+MS (*Figure 5-3*). De plus, les densités de joints de grains et de dislocations ont été fortement impactées par le procédé ECAP se traduisant par une diminution significative de la taille de grains et donc une augmentation notable de la densité d'interfaces

pour les états ECAP-RR et ECAP-RH en comparaison de l'état d'ébauche. Ces dernières observations sont en accord avec le déplacement des pics A et B vers des températures plus basses pour les états ECAP en comparaison de l'état d'ébauche (*Figure 5-7*). Ces résultats sont aussi cohérents vis à vis d'études antérieures mettant en évidence une diminution des températures et des temps de vieillissement optimaux après mise en forme par ECAP [88,194,195]. A titre d'exemple, Kim et al. ont montré pour un alliage 2024 ayant subi une passe d'ECAP que le pic de dureté était atteint après seulement 2 h à 175 °C alors que 6 h étaient requises pour le même alliage conventionnel. Selon ces auteurs, ces effets peuvent être reliés à l'augmentation de la densité de dislocations durant le procédé ECAP, ces dernières agissant comme des sites de ségrégation pour les éléments en solution solide permettant ainsi une accélération des cinétiques de précipitation au sein de la matrice [194]. Qui plus est, il a été démontré dans le Chapitre 3 que l'état ECAP-RH présente une microstructure complètement recristallisée à l'issue du procédé de mise en forme alors qu'un certain nombre de grains fortement déformés étaient encore observés pour l'état ECAP-RR. Le décalage des pics A et B vers des températures plus hautes pour l'état ECAP-RH en comparaison de l'état ECAP-RR peut donc s'expliquer par une densité de dislocations moins importante dans le cas des échantillons ECAP-RH, en accord avec les conclusions du Chapitre 3.

Un autre point intéressant est que l'échantillon Ebauche+MS présente un pic endothermique (pic c) aux environs de 214 °C, ce qui n'a pas été observé pour les autres échantillons. Ce pic peut être associé à la dissolution d'agrégats riches en magnésium (Mg) et silicium (Si) formés durant le vieillissement naturel et les premiers temps des analyses DSC comme décrit dans la littérature [196–198]. Le fait que le pic c n'ait pas été observé pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH peut suggérer que la densité d'agrégats de Mg/Si serait moins importante dans les échantillons non remis en solution. En effet, la déformation introduite, tout d'abord et bien que dans une moindre mesure durant le procédé d'extrusion, et ensuite et surtout durant les procédés ECAP, pourrait fortement influencer la distribution en éléments en solution solide à la fois au sein des grains et aux interfaces, ces éléments d'alliage ayant été transportés par les dislocations durant la déformation. Lorsque les échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH sont remis en solution, des déplacements de dislocations et d'interfaces supplémentaires ont lieu, ce qui doit de nouveau mener à une redistribution des éléments en solution solide, pour au moins une proportion non négligeable d'entre eux. Ce phénomène pourrait être à l'origine de la formation d'hétérogénéités chimiques au sein de la matrice. Par ailleurs, l'influence de la densité de lacunes sur les

mécanismes de précipitation ne peut être ignorée dans ce paragraphe. Il est généralement admis que les lacunes formées lors de la trempe favorisent la diffusion des éléments en solution solide et la croissance des agrégats par un mécanisme « vacancy-pump » comme décrit dans la littérature [199–203]. Or, la densité de lacunes est contrôlée par la vitesse de refroidissement et la quantité de pré-déformation comme expliqué dans les travaux de Saito et al. [203]. Il est donc possible d'en déduire que l'absence de mise en solution et de trempe pour les échantillons d'ébauche pourrait être à l'origine d'une densité de lacunes moins importante menant à une variation de la densité et de la taille des agrégats.

2. Cinétiques et mécanismes de précipitation des échantillons vieillis

Sur la base des résultats énoncés précédemment, la nature et la distribution des précipités fins intragranulaires et des précipités intergranulaires observés après vieillissement ont été étudiées et caractérisées, tout d'abord à l'aide d'observations MET.

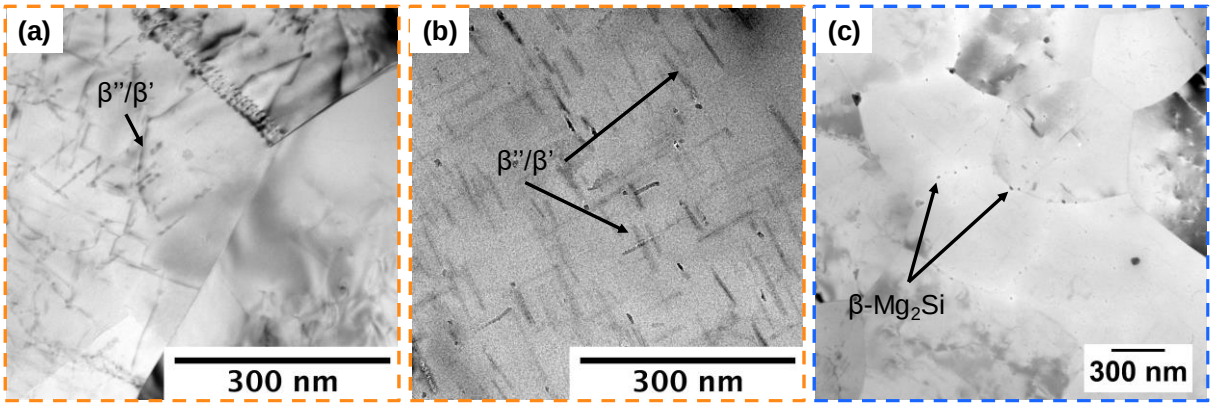


Figure 5-8 : Observations MET des (a) et (b) échantillons RH+180 et (c) Ebauche+180. Les résultats obtenus pour l'état RR+180 ne sont pas reportés ici par souci de concision.

La *Figure 5-8* montre les observations MET réalisées pour les états RH+180 et Ebauche+180. Des observations similaires ont été effectuées pour l'état RR+180 mais les résultats obtenus ne sont pas reportés ici. Pour tous les échantillons vieillis, sans mise en solution préalable, des précipités sous forme de fines aiguilles (environ 6 nm de diamètre) ont été mis en évidence dans les grains (*Figure 5-8 (a)* et *Figure 5-8 (b)*). En revanche, seuls quelques rares précipités circulaires (environ 12 nm de diamètre) ont été observés au niveau de quelques joints de grains (*Figure 5-8 (c)*). Ces précipités ont été identifiés comme correspondant au composé β-Mg_2Si par analyse EDS.

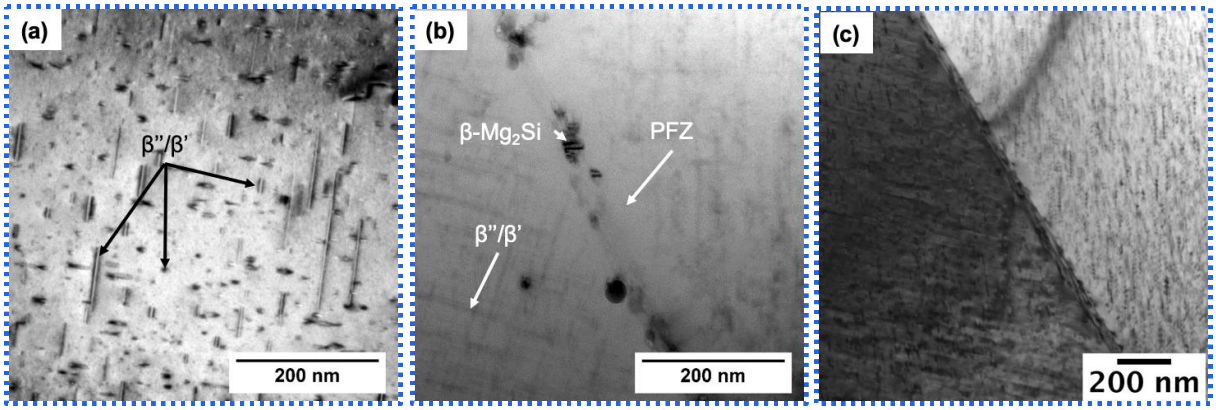


Figure 5-9 : Observations MET de l'état Ebauche+MS+180 montrant (a) des précipités fins β"/β' sous forme de fines aiguilles, (b) des précipités intergranulaires β-Mg_2Si avec une PFZ et (c) une observation à plus faible grandissement de la précipitation fine au sein de l'échantillon.

A l'inverse, l'état Ebauche+MS+180 présente de très nombreux précipités intergranulaires β-Mg_2Si (environ 22 nm de diamètre) (*Figure 5-9 (b)*) ainsi qu'une grande densité de précipités fins intragranulaires sous forme de fines aiguilles (environ 4 nm de diamètre) (*Figure 5-9 (a)* et *Figure 5-9 (c)*). Une PFZ d'environ 104 nm d'épaisseur a aussi été mise en évidence ; sa présence s'explique par une déplétion significative en éléments en solution solide à proximité des joints de grains (*Figure 5-9 (b)*). Ces observations MET sont en accord avec les résultats des analyses DSC montrés à la *Figure 5-10* pour les états d'ébauche, Ebauche+MS, ECAP-RR et ECAP-RH après 8 h à 180 °C. Comme précédemment, seuls les résultats obtenus pour l'état Ebauche+MS+180 seront discutés dans la suite, les états RR+MS+180 et RH+MS+180 possédant une microstructure et un comportement en corrosion très similaires.

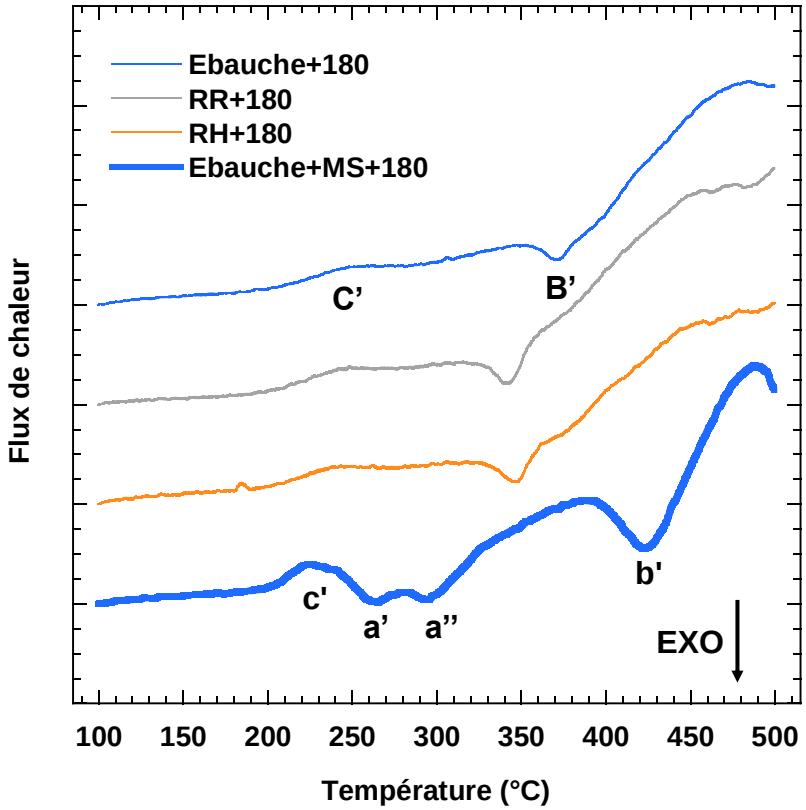


Figure 5-10 : Courbes DSC obtenues pour les états Ebauche+180, RR+180 et RH+180 (10 °C.min^{-1}). Pour comparaison, la courbe obtenue pour l'état Ebauche+MS+180 a été reportée.

	Pic C'		Pic B'	
	Température (°C)	*Enthalpie (J.g^{-1})*	*Température (°C)*	*Enthalpie (J.g^{-1})*
Ebauche+180	236,0 ± 0,6	0,32 ± 0,02	370,0 ± 0,1	-0,39 ± 0,09
RR+180	239,5 ± 0,7	0,33 ± 0,04	341,1 ± 2,6	-0,63 ± 0,11
RH+180	242,7 ± 0,9	0,42 ± 0,02	344,5 ± 1,2	-0,73 ± 0,07

	Pic c'		Pic a'		Pic a"		Pic b'	
	Température (°C)	*Enthalpie (J.g^{-1})*	*Température (°C)*	*Enthalpie (J.g^{-1})*	*Température (°C)*	*Enthalpie (J.g^{-1})*	*Température (°C)*	*Enthalpie (J.g^{-1})*
Ebauche+MS +180	228,4 ± 2,4	0,40 ± 0,04	261,3 ± 5,9	-0,35 ± 0,12	293,6 ± 1,7	-0,28 ± 0,06	418,9 ± 4,2	-1,54 ± 0,07

Tableau 5-3 : Résultats issus de l'analyse des courbes DSC des états Ebauche+180, RR+180, RH+180 et Ebauche+MS+180.

En ce qui concerne les états Ebauche+180, RR+180 et RH+180, deux pics ont été observés. Le premier est endothermique (pic C') et a été relevé à une température de 236 °C, 240 °C et 243 °C pour les états Ebauche+180, RR+180 et RH+180 respectivement (*Tableau 5-3*). Le second pic est exothermique (pic B') et a été relevé à une température de 370 °C, 341 °C et 345 °C pour les échantillons Ebauche+180, RR+180 et RH+180 respectivement (*Tableau 5-3*). L'état Ebauche+MS+180, quant à lui, présente 4 pics (*Tableau 5-3*). Le premier est endothermique (pic c') et se situe aux alentours de 228 °C. Le second (pic a') et le troisième (pic a'') sont exothermiques et ont été relevés à 261 °C et 294 °C respectivement. Pour finir, le dernier pic (pic b') est exothermique et se situe autour de 419 °C. Les pics C' et c' (*Figure 5-10*), de la même manière que le pic c observé pour l'échantillon Ebauche+MS (*Figure 5-7*), peuvent être associés à la dissolution des agrégats de Mg/Si. Il semble par ailleurs que l'intensité et l'aire (enthalpie) du pic c' observé pour l'échantillon Ebauche+MS+180 soient légèrement supérieures à celles du pic c présent dans l'état Ebauche+MS (*Tableau 5-3*). Ceci pourrait indiquer la formation d'agrégats de Mg/Si durant le vieillissement thermique à 180 °C. Pour ce qui est des états Ebauche+180, RR+180 et RH+180, la présence de ce pic endothermique C' montre que des agrégats de Mg/Si se forment durant le vieillissement à 180 °C pour ces échantillons aussi. Cependant, l'intensité du pic C' est moins élevée dans le cas des états Ebauche+180, RR+180 et RH+180 que dans le cas de l'état Ebauche+MS+180. Ceci est en accord avec ce qui a été dit précédemment concernant la présence d'un grand nombre d'hétérogénéités chimiques au sein des grains dans le cas de l'état Ebauche+MS+180. Concernant les pics a' et a'' observés pour l'état Ebauche+MS+180, les résultats montrent qu'ils ont été relevés dans la même gamme de température que le pic a observé pour l'état Ebauche+MS. Par conséquent, les pics a' et a'' ont été attribués à la formation des phases β'' et β' respectivement, comme proposé dans la littérature [36]. La déconvolution des pics de formation des phases β'' et β', c'est-à-dire la présence des deux pics a' et a'', pour l'état Ebauche+MS+180 peut s'expliquer en considérant la diminution de l'intensité et de l'aire du pic de formation de β'' en comparaison de l'état Ebauche+MS (*Figure 5-7*). Ceci serait le résultat de la précipitation des phases β'' durant le vieillissement à 180 °C. En ce qui concerne les états Ebauche+180, RR+180 et RH+180, comme aucun pic correspondant à la formation des phases β''/β' n'a été mis en évidence, il est possible d'émettre l'hypothèse que le traitement thermique à 180 °C pendant 8 h a permis une précipitation complète des phases β''/β' pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Ce dernier résultat suggère aussi que la quantité de phases β''/β' formées pour ces derniers états lors du vieillissement à 180 °C est moins importante que

dans le cas de l'état Ebauche+MS. De plus, en se reportant de nouveau à la *Figure 5-7* et au *Tableau 5-2*, il est mis en évidence que l'intensité du pic correspondant à la formation des phases β''/β' est moins importante dans le cas des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH que dans le cas de l'état Ebauche+MS. En supposant que l'enthalpie de la transformation unitaire est identique, ceci laisse penser que la quantité de précipités β''/β' pouvant se former durant le vieillissement des échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH est inférieure à celle obtenue pour l'état Ebauche+MS. Cette hypothèse est en parfait accord avec les courbes DSC tracées après le traitement à 180 °C (*Figure 5-10*). Ce phénomène pourrait s'expliquer par une redistribution des éléments en solution solide durant l'étape de mise en solution, ce qui aurait généré de nombreuses hétérogénéités locales, en accord avec la plus grande densité d'agrégats formés durant les analyses DSC (*Figure 5-7*) et le vieillissement (*Figure 5-10*) pour l'état Ebauche+MS en comparaison des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Ces résultats sont aussi cohérents vis à vis des observations MET qui mettent en évidence des précipités fins intragranulaires pour tous les échantillons vieillis, avec ou sans mise en solution. De plus, une analyse qualitative des observations MET semble indiquer une densité moins importante de précipités β'' et β' pour les états Ebauche+180, RR+180 et RH+180 en comparaison de l'état Ebauche+MS+180. Ainsi, l'analyse combinée de la *Figure 5-7* et des observations MET montre que la grande densité de joints de grains et la grande densité de dislocations permettent de promouvoir la formation des phases β''/β' pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH en comparaison de l'état Ebauche+MS : les températures de début de précipitation sont effectivement abaissées. Cependant, de par la distribution des éléments d'alliage, une quantité moins importante de précipités β''/β' a pu se former pendant le vieillissement pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Ceci met en évidence le fait que, bien que la densité de sites préférentiels de germination des précipités soit plus importante pour les états déformés, la probabilité qu'a un germe d'atteindre son rayon critique est très basse de par des surconcentrations locales en éléments d'alliage insuffisantes.

Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse DSC a été réalisée sur des échantillons d'ébauche traités à 180 °C pendant différentes durées allant de 15 à 480 min sans mise en solution préalable (*Figure 5-11*).

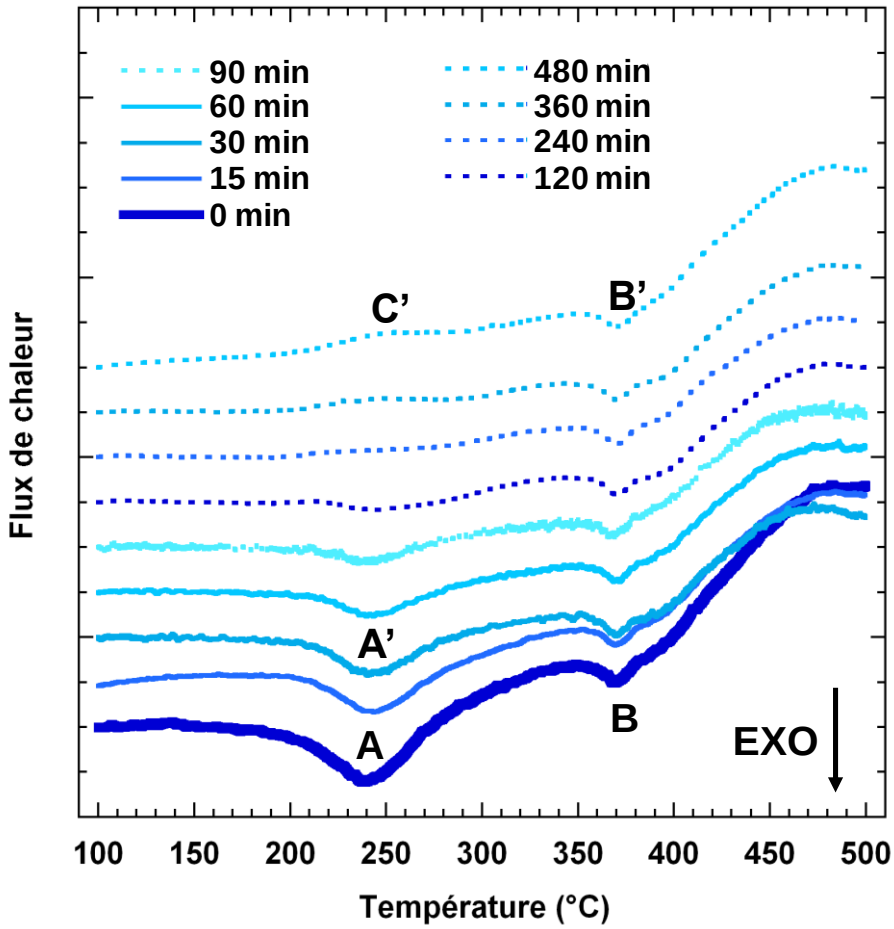


Figure 5-11 : Courbes DSC des échantilons d'ébauche après vieillissement à 180 °C pendant 0 min, 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 240 min, 360 min et 480 min.

La *Figure 5-11* permet d'observer clairement une diminution de l'intensité du pic A (A' pour les échantillons vieillis) avec le temps de traitement thermique. Cette évolution particulière montre que de plus en plus de précipités β''/β' se forment au cours du vieillissement à 180 °C lorsque le temps de traitement augmente. Aucune déconvolution du pic β''/β' n'a été observée ce qui suggère, comme cela a été indiqué précédemment, une faible densité de précipités β''/β' en accord avec les observations MET réalisées sur les échantillons Ebauche+180 (*Figure 5-8*). Qui plus est, la *Figure 5-11* met clairement en évidence qu'il n'y a aucune évolution supplémentaire de l'intensité du pic A/A' pour des durées de traitement supérieures à 120 min. Ainsi, la quantité de précipités β''/β' observée pour l'état Ebauche+180 (mais aussi pour les états RR+180 et RH+180) correspondant à une durée de 480 min à 180 °C semblerait être la quantité maximale de précipités pouvant se former pour ces échantillons. Ce dernier constat confirmerait que la densité de précipités β''/β' formés durant le vieillissement des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH est bien inférieure à celle obtenue

pour l'état Ebauche+MS. De plus, la *Figure 5-11* montre aussi que lorsque le temps de vieillissement augmente, alors que l'intensité du pic A'/A diminue, celle du pic C', elle, augmente légèrement ce qui suggère un phénomène endothermique correspondant à la dissolution des agrégats de Mg/Si comme discuté plus haut. Il est donc possible de supposer que la densité d'agrégats augmente avec le temps de vieillissement. Néanmoins, l'intensité du pic C' demeure très faible et semble ne plus évoluer après 360 min de traitement. Cette observation est en accord avec l'hypothèse faite précédemment selon laquelle une densité moins importante d'agrégats se serait formée durant le vieillissement des échantillons Ebauche+180 en comparaison des échantillons Ebauche+MS+180. En conclusion, tous les résultats semblent confirmer que, bien que l'énergie nécessaire à la germination des phases β''/β' durant le vieillissement soit moins importante pour les états déformés (en raison d'une plus grande densité de joints de grains et de dislocations), la quantité maximale de précipités pouvant se former est moins importante pour ces derniers états de par une sursaturation locale en éléments d'alliage insuffisante. Les mêmes conclusions peuvent être tirées dans les cas des précipités β. En effet, comme montré dans la *Figure 5-7*, le pic B est observé à plus basse température pour les échantillons déformés. Cependant, il apparaît clairement que l'intensité du pic B est inférieure à celle du pic b. De plus, une observation très similaire peut être effectuée après vieillissement (pic B' et b'). Pour finir, aucune évolution du pic B' n'a été observée quel que soit le temps de traitement (*Figure 5-11*). Ces conclusions sont en accord avec les observations MET montrant une faible quantité de précipités β intergranulaires pour les états Ebauche+180, RR+180 et RH+180 alors qu'une forte densité de ces mêmes précipités ainsi qu'une PFZ ont été observées pour l'état Ebauche+MS+180. Un tel résultat peut s'expliquer de la même manière que pour les précipités β''/β'. En effet, pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH, la densité de joints de grains est nettement supérieure à celle de l'état Ebauche+MS qui possède des grains beaucoup plus gros. Ainsi, en considérant que les éléments d'alliage sont distribués de manière homogène sur les sites de germination préférentiels (les joints de grains ici), il est possible d'affirmer que plus la densité de joints de grains est élevée, plus la concentration locale en éléments d'alliage est faible voire trop peu importante pour permettre la précipitation intergranulaire des phases β durant le vieillissement, comme démontré par les observations MET (*Figure 5-8*). Ces dernières sont d'ailleurs en parfait accord avec le comportement en corrosion des échantillons vieillis. Dans le cas de l'état Ebauche+MS+180, les nombreux précipités β intergranulaires combinés à la présence d'une PFZ expliquent que des mécanismes de corrosion par piqûres et de corrosion

intergranulaire sont observés simultanément (*Figure 5-2 (d)* et *Figure 5-4 (a)*), en accord avec de nombreuses études antérieures [58,191]. A l'inverse, dans le cas des échantillons vieillis sans mise en solution préalable, l'état de précipitation aux joints de grains n'est pas favorable au développement d'un endommagement en corrosion intergranulaire. Même en ce qui concerne les joints de grains partiellement recouverts de rares précipités β, la déplétion de la matrice adjacente en éléments en solution solide n'est pas suffisante pour permettre un couplage significatif avec les précipités intergranulaires. Qui plus est, l'absence de PFZ élimine aussi un autre élément nécessaire à l'établissement d'une microcellule galvanique nécessaire à l'activation des processus de corrosion intergranulaire.

En conclusion, ces résultats montrent que le traitement de mise en solution effectué avant le vieillissement joue un rôle majeur dans le contrôle de la microstructure et donc du comportement en corrosion des échantillons d'alliage 6xxx mis en forme par ECAP. Le traitement de mise en solution à 550 °C pendant 1 h permet une redistribution complète des éléments et des lacunes en solution solide menant à la formation d'agrégats de Mg/Si agissant très probablement comme sites de germinations préférentiels pour les phases durcissantes. A l'inverse, sans mise en solution, les échantillons sont caractérisés par une distribution plus homogène des éléments en solution solide de par le mouvement des dislocations durant la déformation. Ce phénomène est à l'origine d'une diminution de la densité d'agrégats de Mg/Si, et d'une diminution de la densité et de la taille des précipités intergranulaires et intragranulaires pour ces mêmes échantillons. Cet état de précipitation particulier combiné à l'absence d'une PFZ permet d'expliquer l'absence de sensibilité à la corrosion intergranulaire des échantillons Ebauche+180, RR+180 et RH+180.

IV. Conclusion générale du Chapitre 5

Ce dernier chapitre a permis de caractériser l'influence du procédé ECAP sur la réponse aux traitements thermiques usuels des alliages d'aluminium utilisés pour les conducteurs automobiles. Tout au long de cette partie, nous nous sommes efforcés de corréler les changements microstructuraux observés à l'issue des vieillissements avec le comportement et les mécanismes de corrosion de l'alliage 6xxx. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

1. Aucune sensibilisation à la corrosion intergranulaire n'a été relevée pour les échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH vieillis à 180 °C pendant 8 h contrairement à ce qui a été observé après mise en solution et vieillissement dans les mêmes conditions. Pour rappel, ce dernier traitement correspond au traitement de revenu classique (T6 dans la nomenclature) des alliages d'aluminium de la série 6xxx utilisé pour améliorer leurs propriétés mécaniques mais aussi reconnus pour sensibiliser l'alliage à la corrosion intergranulaire.
2. Paradoxalement, les mesures DSC réalisées dans cette partie ont démontré une accélération des cinétiques de précipitation après ECAP. Ce résultat s'expliquerait par une augmentation notable de la densité de sites de germination des précipités, à savoir d'interfaces et de dislocations, ce qui avait été mis en évidence dans le Chapitre 3 de ce rapport. Ceci se traduit par une diminution des températures de formation des précipités intragranulaires β''/β' et intergranulaires β sur les courbes DSC tracées pour les échantillons après ECAP.
3. Cependant, la déformation introduite durant le procédé ECAP semble être aussi à l'origine d'une homogénéisation de la distribution des éléments en solution solide à la fois dans les grains et aux joints de grains. Cet effet en particulier est responsable d'une sursaturation locale en éléments d'alliage insuffisante et ainsi d'une diminution aussi bien de la densité d'agrégats de Mg/Si que de la densité et de la taille des précipités intragranulaires et intergranulaires formés pendant le vieillissement à 180 °C.
4. L'état de précipitation décrit précédemment explique parfaitement le comportement en corrosion des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH après vieillissement. En effet, la faible densité de précipités intergranulaires couplée à l'absence de PFZ dans les échantillons n'ayant subi aucune mise en solution préalable sont en parfait accord avec l'absence de sensibilité à la corrosion intergranulaire pour ces échantillons. A l'inverse,

l'application d'une mise en solution avant le traitement de vieillissement permet d'obtenir un état de précipitation plus « classique » constitué d'une forte densité de précipités fins intragranulaires et intergranulaires ainsi que d'une PFZ bien définie expliquant ainsi l'endommagement en corrosion intergranulaire observé pour ces échantillons.

De manière générale, ces résultats montrent que la combinaison du procédé ECAP et de vieillissement post-ECAP nécessite une optimisation du temps et de la température de traitement thermique prenant en compte l'influence de la déformation plastique sévère sur les cinétiques de précipitation. Néanmoins, une telle méthode pourrait constituer un moyen efficace d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx sans pour autant détériorer ses propriétés en corrosion (Annexe C). Ce dernier point est d'un intérêt non négligeable lorsque l'on traite d'applications industrielles sous environnement agressif.

V. Schéma-Synthèse : Influence des traitements thermiques sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP

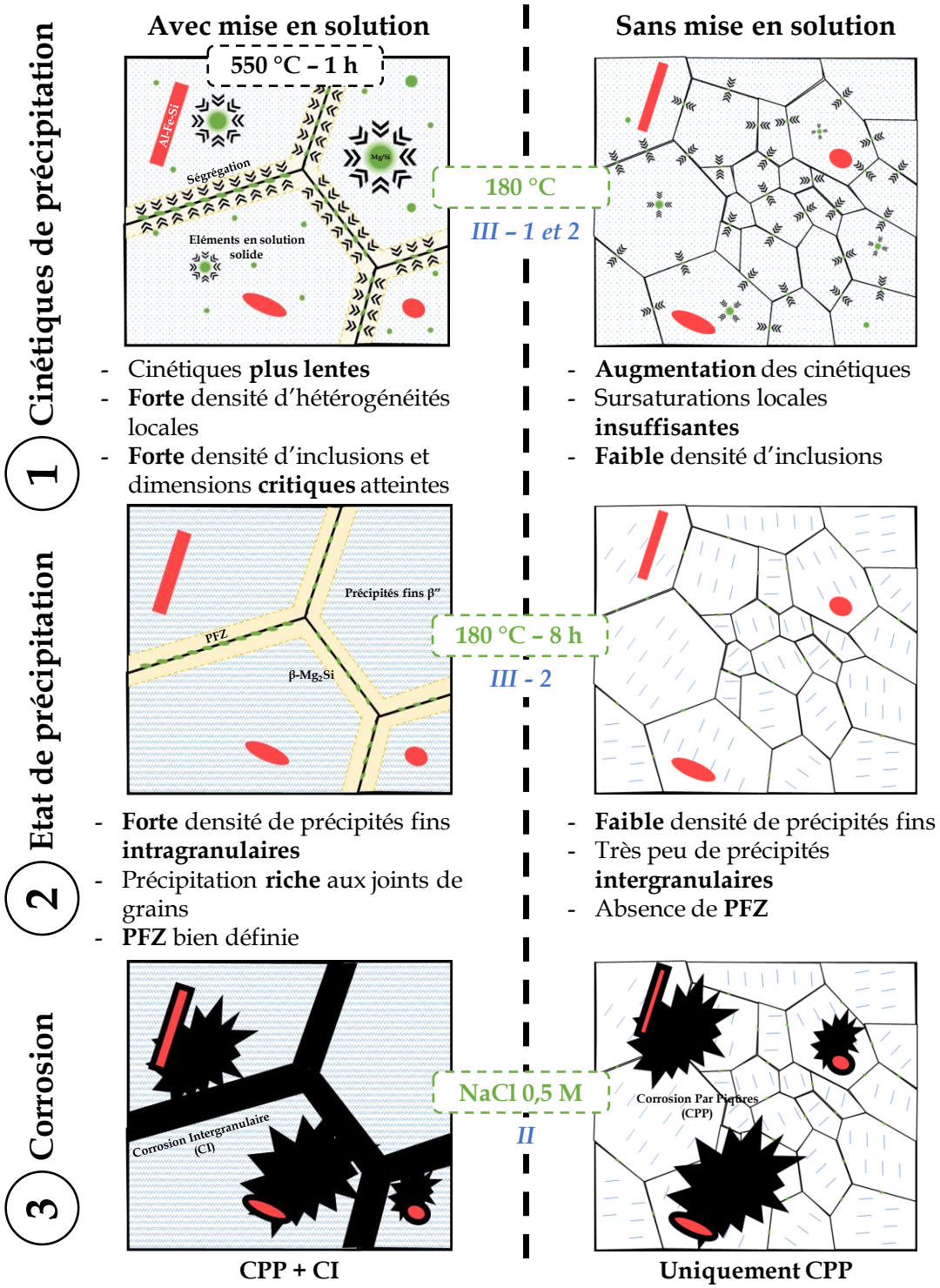


Figure 5-12 : Schéma-Synthèse du Chapitre 5

Conclusions et Perspectives

Conclusions et perspectives

Comme expliqué dans l'introduction de ce manuscrit, ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de développement technologique de la société LEONI visant à remplacer le cuivre par des alliages d'aluminium dans le système de distribution électrique des véhicules automobiles. Ce travail constitue l'aboutissement de 10 ans de collaboration entre l'entreprise LEONI et le laboratoire CIRIMAT.

En comparaison des travaux de thèse précédents, cette étude s'inscrit dans un contexte légèrement différent. En effet, comme détaillé dans l'introduction et le Chapitre 1, cette thèse a pour origine une volonté commune des entreprises LEONI et Ford Motors de proposer une solution technologique pertinente ayant pour objectif principal l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques des alliages d'aluminium avant même l'obtention des fils fins conducteurs. Cette solution est un procédé de déformation plastique sévère appelé Equal-Channel Angular Pressing (ECAP) en anglais. Afin d'évaluer la pertinence de ce procédé, une étude de durabilité visant à déterminer son impact sur la microstructure et les propriétés en service (corrosion et fatigue-corrosion) d'un alliage 6xxx a donc fait l'objet de ce travail de thèse. Les principales conclusions de cette étude sont détaillées ci-après.

- Influence de l'ECAP sur la microstructure et le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx (Chapitre 3)

Dans un premier temps, une étude approfondie de l'influence des deux procédés, ECAP-RR et ECAP-RH sur la microstructure de l'alliage 6xxx a été réalisée. Il a été démontré que le procédé ECAP permet un affinement notable des grains sans pour autant modifier la géométrie des échantillons. Une augmentation de la température pendant le procédé ECAP-RH a permis notamment d'obtenir une taille de grains ultra-fine de l'ordre de 4 µm en moyenne. Des analyses par EBSD ont mis en évidence des mécanismes de recristallisation différents selon l'état considéré. Ainsi, le procédé ECAP-RR réalisé à température ambiante génère la formation de grains fins de par une fragmentation des grains les plus gros. Il en résulte une structure de grains hétérogène composée à la fois de grains ultra-fins et de gros grains. A l'inverse, le procédé ECAP-RH, pour lequel une passe est réalisée à haute température (150°C), est responsable de processus de recristallisation plus complets et permet donc d'obtenir une structure de grains ultra-fins (UFG) homogène présentant une quantité

plus faible d'énergie stockée à l'intérieur des grains. De plus, une modification significative de la texture de fibre présente à l'état d'ébauche ainsi qu'une augmentation de la densité de HAGBs ont été constatées après ECAP, en accord avec les processus de recristallisation évoqués ci-dessus. Ces modifications microstructurales sont à l'origine d'une amélioration significative des propriétés mécaniques de l'alliage sous sollicitation monotone. Il a été démontré que le procédé ECAP-RR permet d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques, à savoir une limite d'élasticité (R_e) et une contrainte maximale (R_m) plus élevées (accompagné d'une diminution de l'allongement à rupture) en comparaison de l'ébauche et du procédé ECAP-RH. Ce dernier, de par l'augmentation de la température et la plus faible densité de dislocations résultante, génère en effet de moins bonnes propriétés (valeurs de R_e et R_m moins élevées) que le procédé ECAP-RR, ces propriétés demeurant cependant supérieures à celle de l'ébauche. Afin de comprendre l'influence de l'ECAP sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx, l'état de précipitation global de l'alliage a été caractérisé. Les analyses ont mis en évidence une précipitation grossière majoritairement constituée de particules intermétalliques grossières Al-Fe-Si (IMCs) associée à un phénomène de recristallisation assistée par la précipitation (PSN). Ce phénomène génère la formation de grains plus fins et désorientés par rapport à la matrice à proximité des IMCs. Par ailleurs, une légère fragmentation des IMCs a été constatée à l'issue des procédés ECAP-RR et ECAP-RH et a été reliée à la forte déformation imposée au niveau des IMCs durant les étapes de mise en forme. Les paramètres utilisés pour les procédés ECAP-RR et ECAP-RH n'ont pas permis la formation de précipités fins intragranulaires ou intergranulaires. Un tel état de précipitation aurait contribué à une amélioration supplémentaire des propriétés mécaniques et électriques de l'alliage.

Malgré ces modifications microstructurales importantes, une influence peu significative des procédés ECAP sur le comportement en corrosion de l'alliage a été constatée. Comme observé lors des travaux précédents, le mode d'endommagement en corrosion majoritaire pour l'alliage 6xxx est la corrosion par piqûres pour laquelle les IMCs jouent un rôle majeur. En effet, de manière similaire à ce qui a été démontré dans les thèses précédentes et de nombreuses autres études, le rôle cathodique des IMCs dans les micro-couplages galvaniques avec la matrice environnante a été mis en évidence. L'effet du phénomène de PSN sur ces mêmes couplages a lui aussi été caractérisé. Ainsi, il a été démontré que les piqûres de corrosion s'amorcent au niveau des IMCs en débutant préférentiellement dans les zones de grains ultra-fins issues des processus de PSN. De plus, une influence non négligeable des

procédés ECAP sur les mécanismes de propagation des piqûres de corrosion a été mise en exergue. En effet, la fragmentation des IMCs durant la mise en forme, est à l'origine une multiplication du nombre de sites d'amorçages de piqûres. En outre, l'analyse morphologique des piqûres réalisée au microscope confocal montre que les procédés ECAP semblent favoriser une propagation des piqûres en surface plutôt qu'en profondeur. Cet effet a été mis en relation avec l'augmentation de la densité de HAGBs durant le procédé ECAP qui faciliterait la propagation des piqûres de corrosion selon ces mêmes interfaces et favoriserait donc un endommagement en surface. Un phénomène de coalescence des piqûres, peu distantes les unes des autres de par la fragmentation des IMCs, contribuerait également à cet étalement en surface des piqûres de corrosion.

- Influence de l'ECAP sur le comportement en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx

Le quatrième chapitre de ce manuscrit a été consacré à la caractérisation de l'influence du procédé ECAP sur la durée de vie en fatigue et en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx. Les résultats obtenus ont montré une augmentation de la durée de vie en fatigue à l'air à l'issue des procédés ECAP. Cette évolution est en lien avec l'affinement des grains et l'augmentation de la densité de dislocations durant la mise en forme qui génèrent un retard à l'amorçage des fissures de fatigue. Ce comportement a été considéré comme celui de référence en regard des essais de fatigue sur éprouvettes pré-corrodées et des essais de fatigue-corrosion. Afin d'évaluer de manière complète l'impact de l'ECAP sur la résistance à la fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx, les contributions de l'environnement agressif et de la sollicitation mécanique cyclique ont d'abord été considérées séparément puis simultanément dans un second temps. Il a été montré, en accord avec la thèse d'Adrien Laurino et la littérature de manière générale, que les défauts de corrosion formés lors de la pré-corrosion à E_{corr} (c'est-à-dire la dissolution de la matrice autour des IMCs mise en évidence dans le Chapitre 3) constituent des sites de concentration des contraintes favorisant une rupture prématurée des éprouvettes d'alliage 6xxx. A cet égard, de par la fragmentation des IMCs, il semblerait que les procédés ECAP-RR et ECAP-RH soient légèrement plus sensibles à l'effet de la pré-corrosion sur les durées de vie en fatigue. Il a ainsi été démontré que c'est principalement la densité de défauts de corrosion, plus que leur profondeur, qui semble contrôler la sensibilité à la pré-corrosion. Des résultats comparables ont été obtenus pour des éprouvettes pré-corrodées sous polarisation. De manière similaire, les essais de fatigue-corrosion ont mis en évidence un abattement des

durées de vie en fatigue de l'alliage 6xxx, par rapport aux différents essais décrits précédemment, comme Adrien Laurino l'a observé dans sa thèse. Ainsi, les éprouvettes de fatigue-corrosion présentent des durées de vie similaires aux éprouvettes pré-corrodées pour des temps d'immersion bien plus courts en fatigue-corrosion qu'en pré-corrosion. Ceci suggère une interaction entre la sollicitation cyclique et l'environnement. Cependant, comme l'a souligné Adrien Laurino dans sa thèse, ce résultat ne suffit pas à prouver l'existence d'un couplage de fatigue-corrosion. C'est pourquoi, des essais de pré-corrosion durant des temps plus courts, correspondant à la durée des essais de fatigue-corrosion, ont été réalisés. Ces résultats ont permis de mettre en évidence la sensibilité de l'alliage 6xxx au couplage de fatigue-corrosion. Ce dernier se traduit principalement par une augmentation de la densité de défauts de corrosion durant les essais de fatigue-corrosion en comparaison des essais de pré-corrosion. Cet effet particulier peut être relié à l'endommagement cyclique du film d'oxyde de par l'action couplée de la contrainte et de l'environnement. Enfin, l'influence de l'ECAP sur la sensibilité au couplage de fatigue-corrosion est similaire à ce qui avait été observé pour la pré-corrosion, à savoir une multiplication du nombre de sites d'amorçages des défauts de corrosion et donc une durée de vie en fatigue-corrosion légèrement inférieure pour les états ECAP-RR et ECAP-RH.

A l'issue de ces deux premiers chapitres, il est donc possible de conclure quant à l'utilisation de l'ECAP en tant que procédé de mise en forme des alliages 6xxx pour l'application visée. En supposant que les états métallurgiques considérés (ECAP-RR et ECAP-RH) remplissent le cahier des charges concernant les conductivités électriques demandées par les constructeurs automobiles, on peut conclure que le procédé ECAP permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx grâce à une modification adaptée de sa microstructure. Cependant, certaines optimisations sont encore envisageables. En effet, le choix de paramètres permettant l'obtention d'une précipitation fine par exemple permettrait une amélioration significative des propriétés mécaniques et électriques de l'alliage. De plus, il a été constaté que les procédés ECAP favorisaient un endommagement en corrosion en surface plutôt qu'en profondeur à l'origine d'une sensibilité légèrement accrue de l'alliage à un endommagement en fatigue-corrosion. La fragmentation des IMCs durant les procédés ECAP en serait la raison principale. Par conséquent, limiter cet effet particulier constituerait une avancée indéniable pour justifier l'utilisation du procédé ECAP à l'échelle industrielle.

- Influence des traitements thermiques sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP

Le dernier chapitre de ce travail constitue une première approche de l'introduction des procédés ECAP au sein de la chaîne de fabrication des fils fins en aluminium. En effet, comme explicité dans l'introduction, le procédé de fabrication de ces derniers est constitué d'étapes de déformation (tréfilage) et de traitements thermiques. Compte-tenu des résultats du Chapitre 3 et des travaux d'Adrien Laurino concernant l'influence de la déformation sur les cinétiques de précipitation, il a semblé pertinent d'étudier la réponse aux traitements thermiques des échantillons mis en forme par ECAP. Pour ce faire, le comportement lors de traitements thermiques des échantillons déformés par ECAP a été comparé à celui d'échantillons remis en solution et donc dépourvus de l'influence de l'écrouissage. Ces résultats ont mis en évidence qu'après un traitement de durcissement au pic (180 °C pendant 8 h), les échantillons présentent des mécanismes de corrosion différents selon qu'une étape de mise en solution a été appliquée ou pas avant le vieillissement. En effet, une sensibilité à la corrosion intergranulaire a été mise en évidence pour les échantillons remis en solution avant le vieillissement alors que la corrosion par piqûres demeure majoritaire pour les échantillons non remis en solution avant le vieillissement. Ces comportements ont été mis en relation avec les états de précipitation observés pour les différents types d'échantillons. Ainsi, les échantillons remis en solution avant le vieillissement présentent une grande densité de précipités fins intragranulaires β''/β', des précipités intergranulaires β-Mg_2Si et une PFZ au niveau des joints de grains. Ces caractéristiques microstructurales expliquent parfaitement la sensibilité à la corrosion intergranulaire de ces échantillons. A l'inverse, les échantillons non remis en solution avant le vieillissement présentent uniquement des précipités fins intragranulaires en faible quantité ce qui expliquerait l'absence de corrosion intergranulaire pour ces échantillons. De manière paradoxale, les analyses DSC ont pourtant mis en évidence une accélération des cinétiques de précipitation à l'issue des procédés ECAP qui s'expliquerait par une augmentation de la densité de sites de germination (dislocations et interfaces). Néanmoins, la déformation semble aussi responsable d'une homogénéisation de la distribution en éléments en solution solide à la fois dans les grains et aux joints de grains. C'est ce phénomène qui serait à l'origine de l'état de précipitation particulier des échantillons déformés.

Ainsi, il semble que, de par l'effet de la déformation sur les cinétiques de précipitation, la réponse aux traitements thermiques de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP n'est pas

synonyme d'une sensibilisation à la corrosion intergranulaire comme cela était attendu. Les mécanismes mis en jeu ont été explicités et il est donc possible d'optimiser les températures et durées de traitements thermiques afin d'obtenir les meilleures propriétés électriques et mécaniques (Annexe C) de l'alliage 6xxx sans pour autant impacter les mécanismes de corrosion majoritaires. Les résultats de ce Chapitre sont donc favorables à l'introduction du procédé ECAP au sein du procédé de fabrication des fils fins en aluminium.

- Perspectives du travail de thèse

Les perspectives de ce travail de thèse, tant scientifiques qu'industrielles, sont nombreuses.

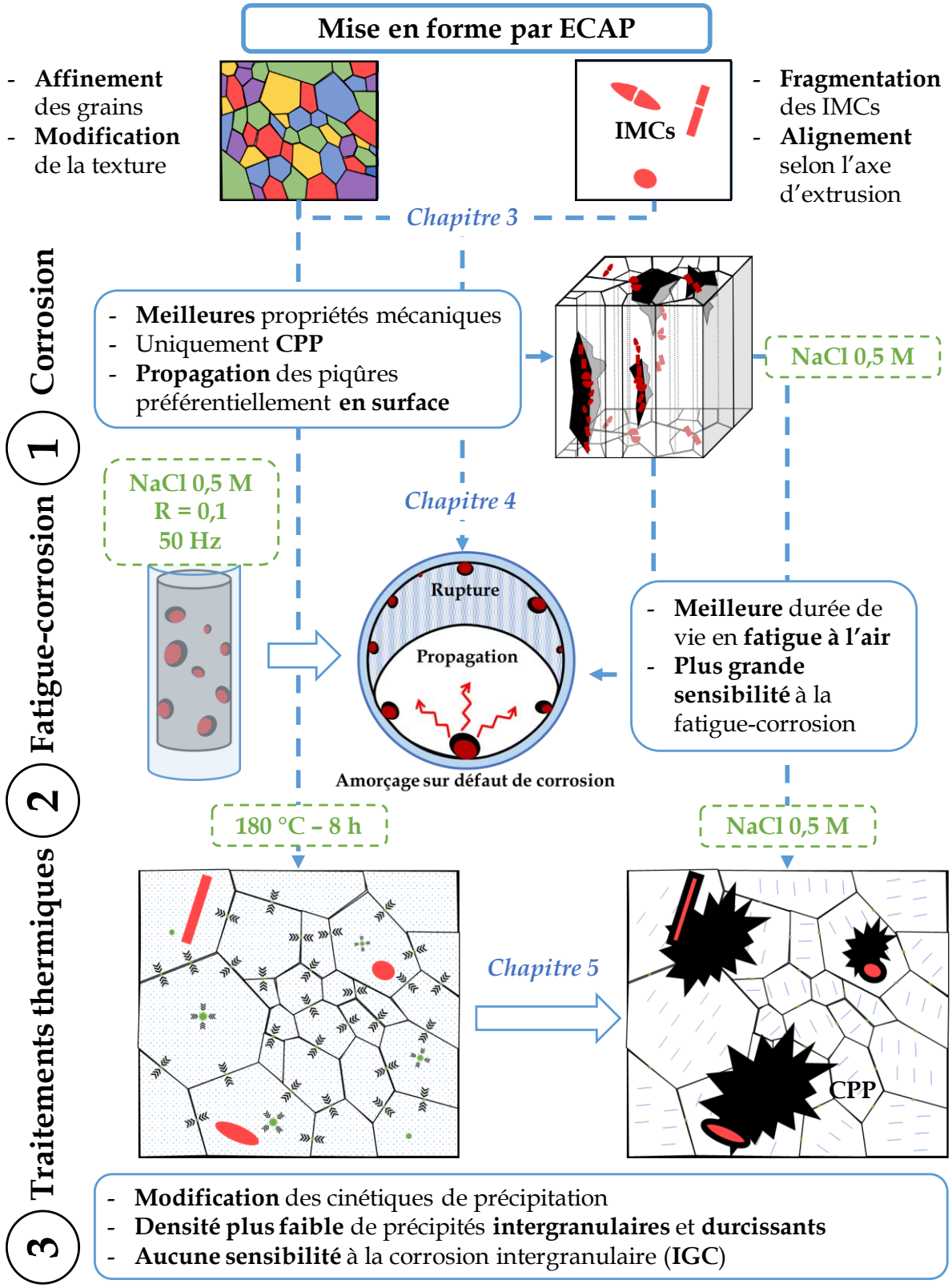
Premièrement, il a été démontré dans les Chapitres 3 et 4 que le procédé ECAP influençait les mécanismes de propagation de la corrosion et donc la sensibilité de l'alliage à la corrosion et la fatigue-corrosion de par une fragmentation des IMCs durant le procédé. Cependant, comme expliqué dans le Chapitre 1, de nombreuses études ont mis en évidence l'influence de la déformation plastique sévère sur le comportement en corrosion et les propriétés du film passif des alliages d'aluminium. Étant donné le rôle de l'endommagement du film passif dans les processus de corrosion et plus particulièrement dans les interactions entre fatigue et corrosion, il pourrait s'avérer intéressant de caractériser l'influence des procédés ECAP-RR et ECAP-RH sur ce paramètre en particulier. En ce sens, l'Annexe B propose une première approche de ce problème à travers la réalisation de mesures Mott-Schottky permettant de déterminer les propriétés du film passif. Cependant, d'autres méthodes plus locales comme la spectroscopie d'impédance locale, la microscopie électrochimique à balayage ou encore l'analyse XPS du film d'oxyde permettraient d'apporter de nombreux éléments de réponses à ce sujet.

Deuxièmement, une autre perspective de ce travail concerne essentiellement l'étude du comportement en fatigue-corrosion de l'alliage 6xxx. Trois points en particulier doivent être portés à l'attention du lecteur ici. Tout d'abord, l'étude des vitesses de propagation de fissures sous air et sous environnement constituerait un apport non négligeable vis-à-vis de la compréhension des effets de la déformation plastique sévère sur le comportement en fatigue des alliages d'aluminium. Ces perspectives étaient déjà formulées dans la thèse d'Adrien Laurino ; elles constituent effectivement des verrous scientifiques majeurs de par la difficulté d'utiliser des géométries d'éprouvettes représentatives et adaptées avec les géométries d'échantillons à disposition. Cependant, une première approche numérique basée sur les

mesures réelles de dimensions de défauts mis en évidence dans le Chapitre 4 présenterait déjà un intérêt non négligeable. De plus, il semblerait pertinent de caractériser l'influence de la déformation cumulée durant les essais de fatigue sur le comportement électrochimique de l'alliage 6xxx. A cet égard, des mesures de l'évolution du potentiel de corrosion durant des essais de fatigue-corrosion ainsi que des essais de corrosion sous contrainte monotone ont été réalisés. Ces résultats n'ont montré aucune influence significative de la contrainte, qu'elle soit cyclique ou monotone, sur le potentiel de corrosion de l'alliage 6xxx. Cependant, ce potentiel est un marqueur global du comportement électrochimique de l'alliage. Il s'agirait donc de caractériser la réponse électrochimique locale de l'alliage notamment en pointe de fissure afin de mieux comprendre les interactions entre fatigue et corrosion. Enfin, le rôle de l'hydrogène dans les mécanismes d'endommagement en fatigue sous air et sous environnement n'a pu être clairement explicité dans ce travail. Pour ce faire, il serait pertinent de réaliser des essais de fatigue sous vide dans un premier temps afin de s'affranchir du rôle de l'hydrogène. Ensuite, il conviendrait de réaliser des mesures locales de la concentration en hydrogène en pointe de fissure. Il serait ainsi possible de déterminer l'influence de la déformation sur la pénétration et les cinétiques de transport de l'hydrogène menant à une éventuelle fragilisation du matériau.

Troisièmement, afin de justifier l'intégration complète du procédé ECAP au sein du procédé de fabrication des fils fins en aluminium, il serait nécessaire de caractériser le comportement d'échantillons mis en forme par ECAP puis tréfilés. Cette étude permettrait d'évaluer l'aptitude à la mise en forme de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP et constituerait ainsi le dernier élément de réponse justifiant complètement ou non l'industrialisation du procédé.

Schéma-Bilan de la Thèse



Annexes

Annexes

Annexe A : Influence de l'ECAP sur la microstructure, le comportement en corrosion et le comportement en fatigue-corrosion d'un alliage 1xxx 201
I. Influence de l'ECAP sur la microstructure de l'alliage 1xxx 202
1. Morphologie et orientation des grains 202
2. État de précipitation 203
3. Propriétés mécaniques en traction et dureté 205
II. Influence de l'ECAP sur le comportement en corrosion de l'alliage 1xxx 207
1. Mesures électrochimiques 207
2. Morphologie de l'endommagement 208
III. Influence de l'ECAP sur le comportement en fatigue et en fatigue-corrosion de l'alliage 1xxx 211
1. Comportement en fatigue et fatigue-corrosion de l'ébauche 211
2. Influence de l'ECAP 214
Annexe B : Influence de l'ECAP sur le comportement passif de l'alliage 6xxx – Analyse Mott-Schottky 217
I. Méthode expérimentale 217
1. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique 217
2. Mesures Mott-Schottky 219
II. Influence de l'ECAP sur les propriétés du film passif 221
Annexe C : Influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP 225
I. Détermination des conditions de vieillissement thermique optimales pour l'alliage 6xxx 225
II. Influence de la mise en solution sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx .. 227
III. Influence du revenu à 180 °C pendant 8 h sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx 229
IV. Tentative d'optimisation du temps de traitement thermique à 180 °C pour l'alliage 6xxx à l'état d'ébauche 231
Annexe D : Influence du procédé ECAP-4P sur la microstructure et le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx – Influence d'une mise en solution préalable 233
I. Procédé ECAP-4P 233
1. Influence sur la microstructure de l'alliage 6xxx 233
2. Influence sur les propriétés mécaniques 235
3. Influence sur le comportement en corrosion 236
II. Procédé MS+ECAP-4P 239
1. Influence sur la microstructure 239
2. Influence sur le comportement en corrosion 241

Annexe A : Influence de l'ECAP sur la microstructure, le comportement en corrosion et le comportement en fatigue-corrosion d'un alliage 1xxx

Dans cette première annexe, l'objectif est d'étudier l'influence du procédé ECAP sur la microstructure, le comportement en corrosion et le comportement en fatigue-corrosion d'un alliage d'aluminium de la série 1xxx. Ce travail a entièrement été réalisé dans le cadre des stages de fin d'étude d'ingénieur de Fandra Maaref (Chimie ParisTech, M2 Matériaux pour l'énergie et les transports) et Hugo Roirand (ENSIACET, département IMAT). Ainsi, tous les résultats et conclusions présentés ici ont été obtenus grâce aux travaux de ces deux stagiaires.

Tout au long de cette annexe, les comportements des alliages 1xxx et 6xxx, ce dernier alliage faisant l'objet principal de ce manuscrit, seront comparés.

Pour rappel, le procédé dont il est question ici est le procédé ECAP-4P détaillé dans le Chapitre 2. Pour faciliter la lecture de cette annexe, les caractéristiques principales de ce procédé sont rappelées dans le *Tableau Annexe A-1*.

	Température (°C)
1ère passe	<50
2ème passe	<50
3ème passe	180-200
4ème passe	120

Tableau Annexe A-1 : Caractéristiques du procédé ECAP-4P.

Il semble nécessaire de rappeler au lecteur que le procédé ECAP-4P n'a pas fait l'objet des travaux exposés dans le corps du manuscrit concernant l'alliage 6xxx. Seuls les résultats concernant les procédés ECAP-RR et ECAP-RH ont ainsi été présentés. Ceci est purement lié à des questions de logistique et d'apport matière. Néanmoins, le lecteur pourra se référer à l'Annexe D qui présente les quelques résultats qui ont été obtenus pour ce qui concerne le rôle du procédé ECAP-4P sur les propriétés de l'alliage 6xxx.

I. Influence de l'ECAP sur la microstructure de l'alliage 1xxx

1. Morphologie et orientation des grains

La morphologie des grains ainsi que la texture des états d'ébauche et ECAP-4P ont été étudiées par EBSD. Les figures de pôles inverses sont représentées selon la direction d'usinage, i.e. dans le plan (X0,Y0) pour le sens transverse (*Figure Annexe A-1 (a)* et *Figure Annexe A-1 (c)*) et dans le plan (Z0,Y0) pour le sens longitudinal (*Figure Annexe A-1 (b)* et *Figure Annexe A-1 (d)*). Dans le sens longitudinal, pour l'ébauche (*Figure Annexe A-1 (b)*), il est clairement mis en évidence une structure de fibre dans laquelle les grains sont préférentiellement orientés selon les directions <001> et <111>. De plus, les grains sont fortement allongés selon la direction d'usinage. Cette texture est due au procédé d'extrusion des barreaux d'ébauche. Sur la *Figure Annexe A-1 (d)* (état ECAP-4P), ces orientations préférentielles et l'allongement des grains ne sont plus observables. Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus pour l'alliage 6xxx.

Dans le sens transverse, à plus fort grandissement, il est possible d'observer de manière plus détaillée la structure de grains. La taille de grains diminue nettement de 14,5 µm pour l'état d'ébauche à 2,5 µm pour l'état ECAP-4P. Par ailleurs, une perte de l'orientation cristallographique préférentielle des grains est mise en évidence pour l'état ECAP-4P.

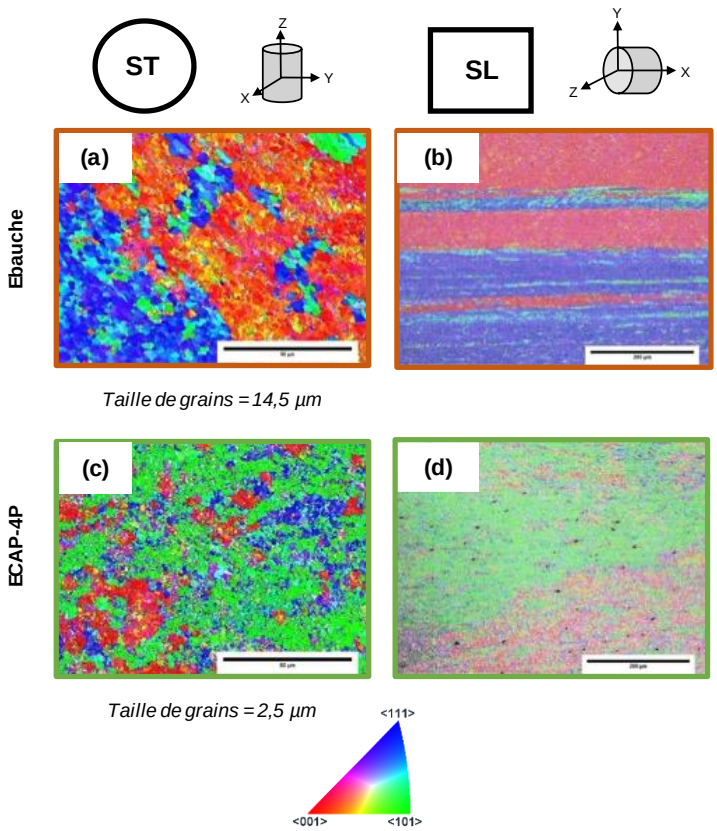


Figure Annexe A-1 : Cartographies d'orientation cristallographique obtenues pour (a) et (b) l'état d'ébauche et (c) et (d) l'état ECAP-4P dans les sens longitudinal et transverse respectivement.

L'influence du procédé ECAP-4P sur la taille de grains de l'alliage 1xxx est similaire à ce qui avait été observé pour les procédés ECAP-RR et ECAP-RH pour l'alliage 6xxx. Cependant, on note que la taille de grains finale obtenue pour l'état ECAP-4P (alliage 1xxx) est inférieure à celle obtenue pour l'état ECAP-RH (alliage 6xxx) ce qui témoigne d'une meilleure efficacité du procédé ECAP-4P probablement due à la présence d'un plus grand nombre de passes à haute température permettant une recristallisation plus importante des grains.

2. État de précipitation

Des échantillons de matériau à l'état d'ébauche et d'ECAP-4P ont été observés en MO, au MEB et au MET. Ces observations ont permis de révéler la présence de particules intermétalliques grossières (*Figure Annexe A-2 (a)* et *Figure Annexe A-3 (a)*). Ces dernières sont soit des particules cylindriques isolées soit des amas de particules de plus petites dimensions. Des analyses EDS quantitatives (*Figure Annexe A-2 (b)* et *Figure Annexe A-3 (b)*) et une analyse par diffraction des électrons réalisées au MET ont permis d'identifier ces particules comme étant des précipités Al_3Fe en accord avec la littérature. Les amas de petites particules sont

supposés être le résultat d'une fragmentation des particules grossières cylindriques lors du procédé ECAP-4P. Un alignement des particules intermétalliques grossières selon la direction d'extrusion de l'ébauche est observable dans le sens longitudinal pour les deux états métallurgiques. En effet, et ce malgré les différentes passes d'ECAP, l'alignement est conservé. Le procédé semble avoir un effet très faible sur la précipitation grossière qui conserve donc sa distribution particulière.

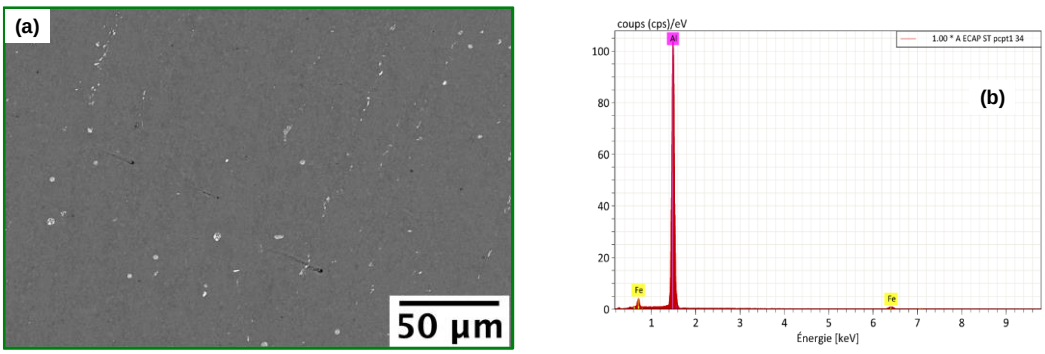


Figure Annexe A-2 : (a) Observation au MEB de la surface de l'état ECAP-4P prélevé dans le sens longitudinal et (b) spectre EDS d'une particule intermétallique grossière.

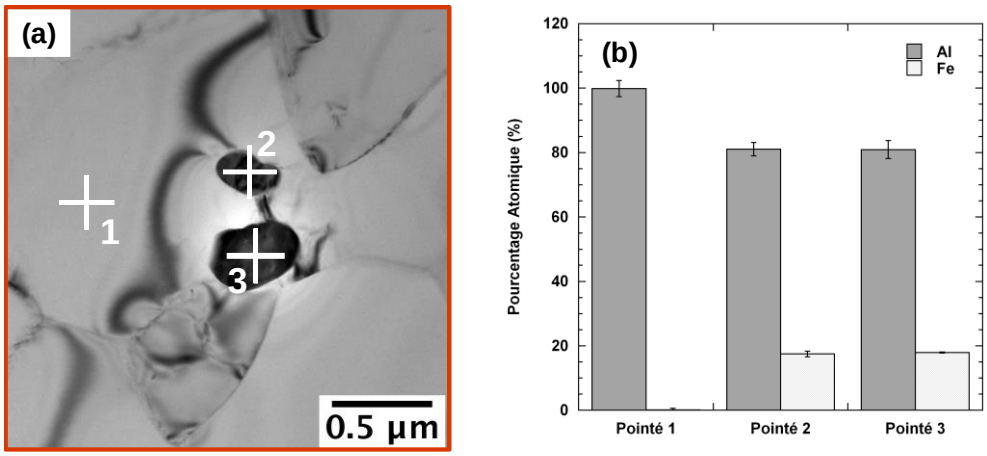


Figure Annexe A-3 : (a) Observation au MET de particules intermétalliques grossières au sein de l'état d'ébauche et (b) résultats des pointés EDS correspondants.

La densité surfacique des particules intermétalliques grossières a été calculée à partir d'une analyse statistique d'images MEB, pour les 2 états. Les résultats sont rassemblés dans le *Tableau Annexe A-2*.

	Ebauche (ST)	ECAP-4P (ST)	Ebauche (SL)	ECAP-4P (SL)
Densité surfacique (%)	0,22 ± 0,05	0,42 ± 0,05	0,23 ± 0,06	0,50 ± 0,08

Tableau Annexe A-2 : Densité surfacique de particules intermétalliques grossières pour l'état d'ébauche et ECAP-4P dans les sens transverse et longitudinal.

Les valeurs de densités surfaciques sont faibles (< 0,5 %), ce qui est en accord avec la faible teneur en fer de l'alliage (< 1 %). Une augmentation de la densité surfacique de particules grossières pour l'état ECAP-4P est observée en comparaison de l'état d'ébauche. Ceci suggère une légère fragmentation des particules intermétalliques grossières durant le procédé ECAP-4P comme cela avait pu être mis en évidence pour l'alliage 6xxx. Il est donc possible de s'attendre de nouveau à un impact de ce paramètre microstructural sur le comportement en corrosion de l'alliage 1xxx après ECAP-4P. De plus, les densités obtenues pour l'état d'ébauche sont légèrement inférieures à ce qui avait été observé pour l'alliage 6xxx. Ceci est cohérent avec les teneurs en éléments d'alliage moins importantes pour l'alliage 1xxx que pour l'alliage 6xxx.

3. Propriétés mécaniques en traction et dureté

Des mesures de micro-dureté Vickers ont été réalisées dans les sens transverse et longitudinal des états d'ébauche et ECAP-4P. Aucune différence significative n'a été mise en évidence entre les deux sens de prélèvement (*Tableau Annexe A-3*). Le procédé ECAP-4P permet d'augmenter la dureté de 35,0 HV à 41,5 HV, ce qui représente une augmentation d'environ 20 %.

	Ebauche	**ECAP-4P**
Microdureté ($HV_{0,1}$)	35,0 ± 0,2	41,5 ± 0,2

Tableau Annexe A-3 : Résultats des mesures de micro-dureté réalisées pour les états d'ébauche et ECAP-4P.

Des essais de traction ont ensuite été réalisés sur les états d'ébauche et ECAP-4P à une vitesse de 10^{-3} s^{-1} à température ambiante. Les résultats sont rassemblés dans la *Figure Annexe A-4*. Le procédé ECAP entraine une augmentation de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité à 0,2 % (respectivement +8 % et +12 % par rapport à l'ébauche). Ces évolutions sont en accord avec l'augmentation de la dureté mise en évidence précédemment. Elles sont dues à la diminution de la taille de grains et à l'accroissement de la densité de dislocations. Une diminution de l'allongement à rupture de l'ordre de 40 % est aussi relevée. Cette perte de ductilité s'explique par la moindre capacité du matériau à accomoder plastiquement la déformation du fait des nombreuses dislocations déjà présentes. Sur tous les faciès de rupture, sont observées une très forte striction ainsi qu'une rupture finale ductile à cupules.

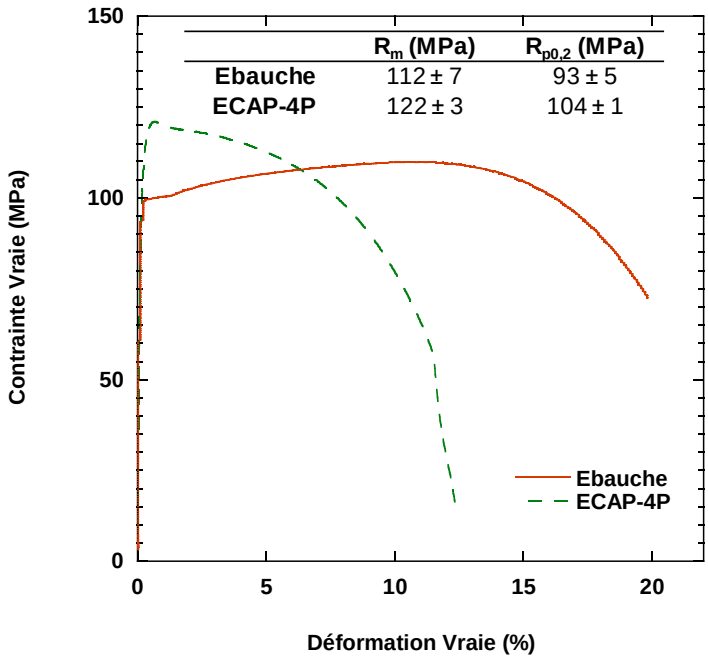


Figure Annexe A-4 : Courbes Contrainte vraie/Déformation vraie tracées pour les états d'ébauche et ECAP-4P.

Les propriétés mécaniques de l'alliage 1xxx sont bien inférieures à celles de l'alliage 6xxx et ce quel que soit l'état métallurgique considéré. Ceci est dû à une solution solide plus sursaturée en éléments d'alliage pour l'alliage 6xxx en comparaison de l'alliage 1xxx. En revanche, l'effet de l'ECAP-4P sur les propriétés mécaniques de l'alliage 1xxx est comparable à celui des procédés ECAP-RR et ECAP-RH sur l'alliage 6xxx.

II. Influence de l'ECAP sur le comportement en corrosion de l'alliage 1xxx

1. Mesures électrochimiques

Dans un premier temps, les potentiels de corrosion des états d'ébauche et ECAP-4P dans le sens longitudinal et dans le sens transverse ont été mesurés en milieu NaCl 0,5 M (*Tableau Annexe A-4*). De faibles différences de potentiel de corrosion sont constatées entre les deux sens de prélèvement. Comme pour l'alliage 6xxx, une légère diminution du potentiel de corrosion est mise en évidence pour l'état ECAP-4P en comparaison de l'état d'ébauche.

	Ebauche		**ECAP-4P**	
	ST	SL	ST	SL
E_{corr} (V_{ECS})	-0,74 ± 0,01	-0,75 ± 0,01	-0,78 ± 0,02	-0,76 ± 0,02

Tableau Annexe A-4 : Potentiels de corrosion des états d'ébauche et ECAP-4P mesurés après 20 h d'immersion dans NaCl 0,5 M.

Des courbes de polarisation ont aussi été tracées en milieu NaCl 0,5 M afin de mieux comprendre l'influence du procédé ECAP sur le comportement en corrosion de l'alliage 1xxx. Les résultats sont reportés dans la *Figure Annexe A-5*. De nouveau, les résultats dans le sens longitudinal diffèrent peu de ceux obtenus dans le sens transverse. De plus, peu de différences entre les états d'ébauche et ECAP-4P sont relevées. Ces essais confirment cependant le léger écart de potentiel de corrosion mis en évidence par les essais d'OCP. Finalement, la principale différence se situe au niveau de la branche anodique : les densités de courant des échantillons ayant subi l'ECAP-4P sont plus élevées que celles de l'état d'ébauche. Cet écart de comportement n'est pas encore bien expliqué dans la littérature. Néanmoins, certaines hypothèses peuvent être avancées. Par exemple, la fragmentation des particules intermétalliques grossières durant l'ECAP générerait une augmentation du nombre de sites d'amorçage de piqûres, et pourrait ainsi expliquer l'augmentation du courant [204]. Des modifications concernant d'autres paramètres microstructuraux critiques tels que la taille de grains, la texture ou encore les structures de dislocations pourraient aussi affecter la réponse anodique du matériau.

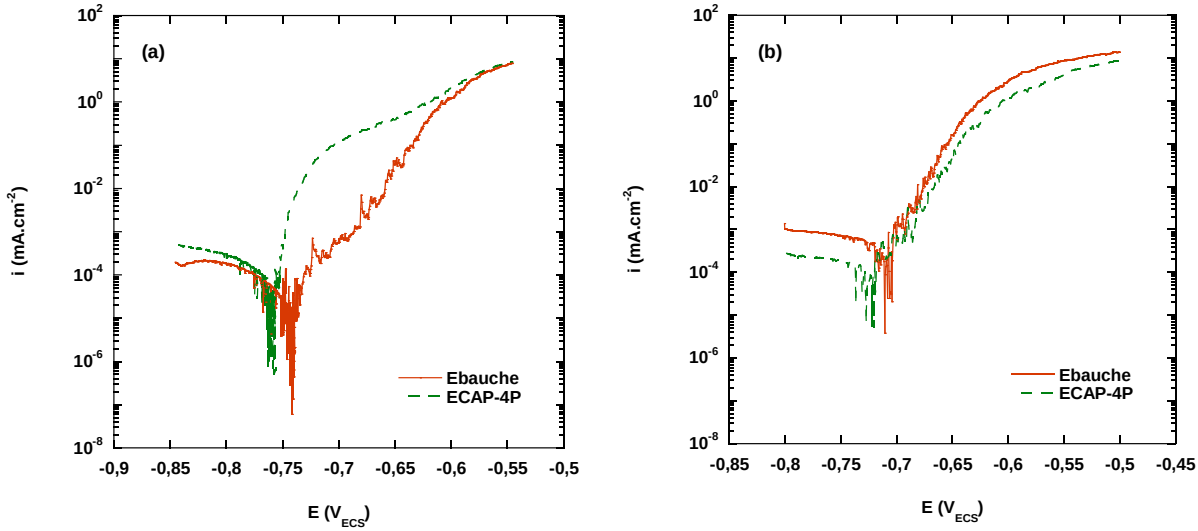


Figure Annexe A-5 : Courbes de polarisation obtenues pour l'état d'ébauche et ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M dans (a) le sens transverse et (b) le sens longitudinal (250 mV.h^{-1}).

2. Morphologie de l'endommagement

Dans ce paragraphe, on se propose d'adopter une méthodologie similaire à celle employée pour l'alliage 6xxx afin de caractériser l'influence du procédé ECAP-4P sur la morphologie de l'endommagement en corrosion de l'alliage 1xxx.

Tout d'abord, des observations au microscope optique ont été réalisées à l'issue des essais d'OCP (*Figure Annexe A-6 (a)*) et de polarisations (*Figure Annexe A-6 (b)*).

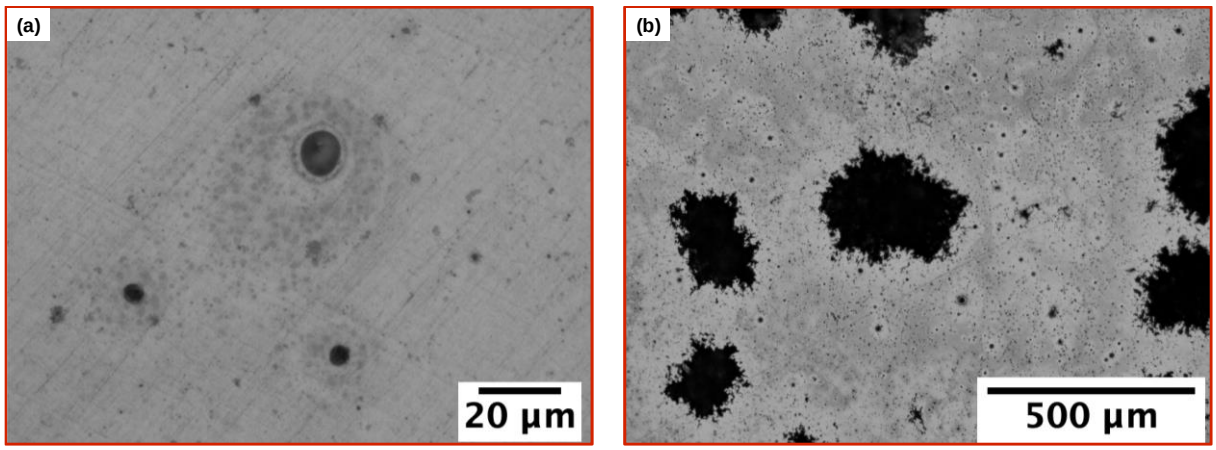


Figure Annexe A-6 : Observations au microscope optique de l'état d'ébauche dans le sens transverse (a) après OCP de 24 h et (b) à l'issue d'un essai de polarisation en milieu NaCl 0,5 M.

De la même façon que pour l'alliage 6xxx, une dissolution préférentielle de la matrice d'aluminium atour des intermétalliques grossiers (IMCs) riches en fer est observée à l'issue des essais d'OCP. Ceci est cohérent avec les mécanismes explicités dans la littérature

concernant le rôle des précipités Al_3Fe dans les mécanismes d'endommagement par corrosion des alliages de la série 1xxx [176]. A l'issue des essais de polarisation anodique, le développement de piqûres de corrosion à partir des IMCs ainsi que la présence de nombreux filaments de corrosion sont observés. Les alliages 1xxx et 6xxx possèdent donc des mécanismes d'endommagement en corrosion très similaires. De plus, les observations au microscope optique n'ont montré aucune modification des mécanismes de corrosion à l'issue du procédé ECAP-4P. Ce résultat était attendu car, à l'inverse de l'alliage 6xxx, aucune forme de précipitation intergranulaire n'est possible pour l'alliage 1xxx et donc aucune sensibilisation à la corrosion intergranulaire n'était envisagée. Les conclusions concernant l'influence du procédé ECAP-4P sur les mécanismes de corrosion de l'alliage 1xxx sont donc en accord avec celles tirées pour l'alliage 6xxx.

Une étude quantitative de l'endommagement en corrosion des deux états métallurgiques a été réalisée. Pour ce faire, des essais de polarisation en milieu NaCl 0,5 M à un courant de 7 $mA.cm^{-2}$ pendant 10 min ont été réalisés. Ensuite, comme pour l'alliage 6xxx, une caractérisation des défauts formés a été réalisée par microscopie confocale. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *Tableau Annexe A-5*.

	Ebauche		ECAP-4P	
	ST	SL	ST	SL
Pourcentage de surface corrodée (%)	4,1	3,8	3,8	3,7
Profondeur moyenne (µm)	49 ± 3	44 ± 2	42 ± 2	33 ± 2

Tableau Annexe A-5 : Morphologie de l'endommagement par piqûres des états d'ébauche et ECAP-4P après 10 min de polarisation à 7 $mA.cm^{-2}$ en milieu NaCl 0,5 M.

Le *Tableau Annexe A-5* montre que le pourcentage de surface corrodée varie assez peu d'un état à l'autre, malgré des différences de microstructure importantes. Ceci constitue une première différence par rapport au comportement de l'alliage 6xxx. Par ailleurs, les pourcentages de surface corrodée sont plus faibles dans le cas de l'alliage 1xx que dans le cas de l'alliage 6xxx. Ceci peut s'expliquer par une densité de particules intermétalliques grossières moins importante dans le cas de l'alliage 1xxx (*Tableau Annexe A-2*). Les différences notables révélées par l'analyse par microscopie confocale concernent la profondeur moyenne des piqûres. En effet, les piqures sont moins profondes sur le matériau après ECAP-4P. De plus, elles sont plus profondes dans le sens transverse que dans le sens longitudinal. Ces résultats rejoignent cette fois-ci ceux obtenus pour l'alliage 6xxx et peuvent s'expliquer de

manière analogue en considérant la fragmentation des particules intermétalliques grossières et l'affinement de la taille de grains durant le procédé ECAP-4P.

III. Influence de l'ECAP sur le comportement en fatigue et en fatigue-corrosion de l'alliage 1xxx

1. Comportement en fatigue et fatigue-corrosion de l'ébauche

Afin d'étudier l'influence du procédé ECAP-4P sur le comportement en fatigue et en fatigue-corrosion de l'alliage 1xxx, une méthodologie similaire à celle utilisée pour l'alliage 6xxx a été employée. Le lecteur se réfèrera aux méthodes présentées dans le Chapitre 2 du manuscrit pour plus de détails.

La *Figure Annexe A-7* représente les courbes S-N obtenues pour l'état d'ébauche. Trois types d'essais sont reportés sur cette courbe : des essais de fatigue sur des éprouvettes saines, des essais de fatigue sur des éprouvettes pré-corrodées en milieu NaCl 0,5 M pendant 72 h et des essais de fatigue-corrosion en milieu NaCl 0,5 M.

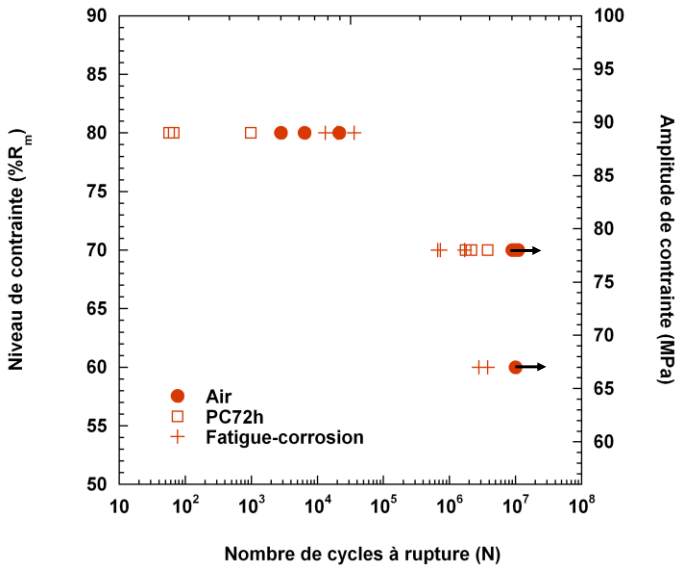


Figure Annexe A-7 : Courbes S-N obtenues pour l'état d'ébauche sur éprouvettes saines, éprouvettes pré-corrodées pendant 72 h et éprouvettes de fatigue-corrosion en milieu NaCl 0,5 M.

A 80 % de la résistance mécanique, les essais sont de courte durée (< 12 min). La durée de vie des éprouvettes saines est statistiquement la même que celle des éprouvettes de fatigue-corrosion. Ceci nous indique qu'à ce niveau de contrainte élevé (97 %$R_{p0,2}$), il n'y aurait vraisemblablement pas de couplage fatigue-corrosion de par la faible durée de l'essai. A l'inverse, après pré-corrosion en milieu NaCl 0,5 M pendant 72 h, l'effet de la corrosion est largement visible. En effet, les essais sont très courts (de 55 à 950 cycles), ce qui indique que les défauts formés par l'immersion dans le milieu agressif sont suffisamment critiques pour amorcer plus rapidement la rupture. D'après les résultats présentés dans le *Tableau Annexe*

A-6, les défauts de corrosion formés au potentiel libre dans NaCl 0,5 M sont majoritairement liés à la dissolution de la matrice autour des IMCs et leur profondeur avoisine les 4 µm. Il est intéressant de remarquer que l'alliage 1xxx possède une résistance à la fatigue moins importante que l'alliage 6xxx puisqu'à 80 %R_m ce dernier atteint sa limite d'endurance quel que soit l'état considéré (sain, pré-corrodé). Ce résultat s'explique probablement par un durcissement par solution solide dans le cas de l'alliage 6xxx, bien plus riche en éléments d'alliage que l'alliage 1xxx.

A 70 % de la résistance mécanique, il n'y a pas de rupture des éprouvettes saines au-delà de 10^7 cycles, limite d'endurance fixée arbitrairement dans cette étude. En ce qui concerne les éprouvettes pré-corrodées, une rupture en moyenne à 2,5 millions de cycles est relevée. Ceci montre l'effet négatif de la pré-corrosion sur la durée de vie en fatigue à l'air. La formation de défauts liés à la dissolution de la matrice autour des IMCs durant la pré-corrosion peut donc être une des causes de la rupture prématurée des éprouvettes. En fatigue-corrosion, les durées de vie sont légèrement inférieures à celles des éprouvettes pré-corrodées (1 million de cycles en moyenne). Même si les durées de vie demeurent du même ordre de grandeur, un couplage de fatigue-corrosion semble donc être observé. En effet, les éprouvettes pré-corrodées sont immergées dans la solution agressive pendant 72 h alors que les éprouvettes testées en fatigue-corrosion le sont seulement pendant la durée de l'essai (5,5 h en moyenne). Ceci met donc en évidence le couplage de fatigue-corrosion déjà identifié pour l'alliage 6xxx précédemment.

A 60 % de la résistance mécanique, il n'y a pas de rupture des éprouvettes saines à l'air, ce qui est cohérent avec le fait qu'aucune rupture n'avait été observée à 70 % pour ces mêmes éprouvettes. Des essais de fatigue-corrosion ont été réalisés ; les éprouvettes concernées ont atteint 4 millions de cycles sans rupture. Ces résultats indiquent que, malgré une immersion d'environ 24 h dans NaCl 0,5 M sous sollicitation cyclique, l'éprouvette ne casse pas. Cette donnée peut être utile au dimensionnement des câbles électriques en aluminium utilisés dans l'industrie automobile en milieu potentiellement agressif.

Afin de statuer sur l'endommagement provoqué par la corrosion (en pré-corrosion ou en fatigue-corrosion) sur les éprouvettes de fatigue, celles-ci ont été analysées par interférométrie après essais afin de déterminer la profondeur des défauts liés à la dissolution des IMCs (*Tableau Annexe A-6*). Tout d'abord, les résultats à 80 %R_m après pré-corrosion et essai de fatigue montrent que la forte déformation plastique de l'éprouvette n'influence pas

significativement la profondeur des défauts de corrosion (2,7 ± 0,6 µm en moyenne). D'autre part, l'essai de fatigue-corrosion, qui n'a duré que 4,5 min, présente de faibles profondeurs de dissolution. Ceci était attendu au vu du faible temps d'exposition. Pour des niveaux de contrainte plus faibles (70 %R_m), la profondeur des défauts liés à la dissolution des IMCs et observés après 3,75 h d'immersion sous sollicitation de fatigue est la même que celle observée sur des fûts pré-corrodés pendant 72 h. Ce résultat va dans le sens de la présence d'un couplage fatigue-corrosion. Cependant, il serait pertinent de vérifier la cinétique de formation des défauts liés à la dissolution des IMCs pour affirmer ici la manifestation d'un couplage. Pour cela, il faudrait déterminer la profondeur des défauts de corrosion après 3,75 h d'immersion sans contrainte.

	PC72h	**FC 80%Rm 13600 cycles – 4,5 min**	**FC 70%Rm 670 000 cycles – 3,75 h**
Profondeur de dissolution (µm)	3,6 ± 0,4	1,2 ± 0,2	3,7 ± 0,3

Tableau Annexe A-6 : Profondeur de défauts de corrosion formés autour des IMCs pendant les essais de pré-corrosion et de fatigue-corrosion en milieu NaCl 0,5 M.

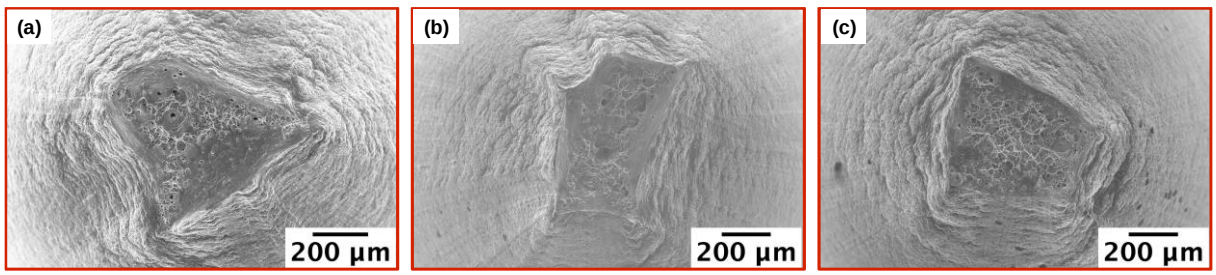


Figure Annexe A-8 : Observations au MEB des faciès de rupture de l'état d'ébauche obtenus pour une éprouvette (a) saine rompue à 80 %R_m (3000 cycles), (b) pré-corrodée pendant 72 h et rompue à 80 %R_m (67 cycles) et (c) rompue en fatigue-corrosion à 80 %R_m (36 000 cycles) en milieu NaCl 0,5 M.

Les faciès de rupture des éprouvettes de fatigue saines, pré-corrodées et de fatigue-corrosion ont été observés en électrons secondaires au MEB afin de comprendre l'origine de la rupture (*Figure Annexe A-8 (a)*, *Figure Annexe A-8 (b)* et *Figure Annexe A-8 (c)*). Ces faciès ne sont pas des faciès de fatigue dits « classiques » présentant une zone d'amorçage, une zone de propagation stable de fissure, puis une zone de propagation instable comme cela avait pu être observé pour l'alliage 6xxx. Ce sont des faciès très déformés plastiquement avec une très forte striction (≈ 94 % quel que soit le type d'essai et le niveau de contrainte) et la présence de cupules. Ces faciès de rupture témoignent de la forte anisotropie de la microstructure de l'ébauche dans le sens longitudinal. En effet, un faciès de rupture résultant

d'une déformation isotrope de l'éprouvette est circulaire. Or les faciès reportés dans la *Figure Annexe A-8* sont irréguliers. Ceci est imputable à l'hétérogénéité de texture observée dans le sens longitudinal. Les faciès obtenus après les essais de fatigue à 70 % de la résistance mécanique sont globalement les mêmes que ceux obtenus à 80 %. La *Figure Annexe A-9 (a)* représente l'un deux, obtenu après 3,7 millions de cycles de fatigue sur une éprouvette pré-corrodée. Sur le fût, des fissures peuvent être distinguées dans le sens longitudinal. Ces fissures, dites longitudinales au chargement, sont en partie dues à l'hétérogénéité de déformation induite par l'hétérogénéité de texture dans le sens longitudinal (*Figure Annexe A-9 (b)*). A la base des fissures, des défauts vraisemblablement provoqués par la corrosion sont observés (*Figure Annexe A-9 (b)*). Ces défauts sont surement liés à des processus de dissolution de la matrice autour des IMCs qui, sous l'effet de la contrainte, se sont déformés plastiquement. Ceci confirme donc l'hypothèse selon laquelle la pré-corrosion de 72 h a permis de créer des défauts suffisamment critiques pour générer l'amorçage de fissures plus rapidement que pour les éprouvettes saines.

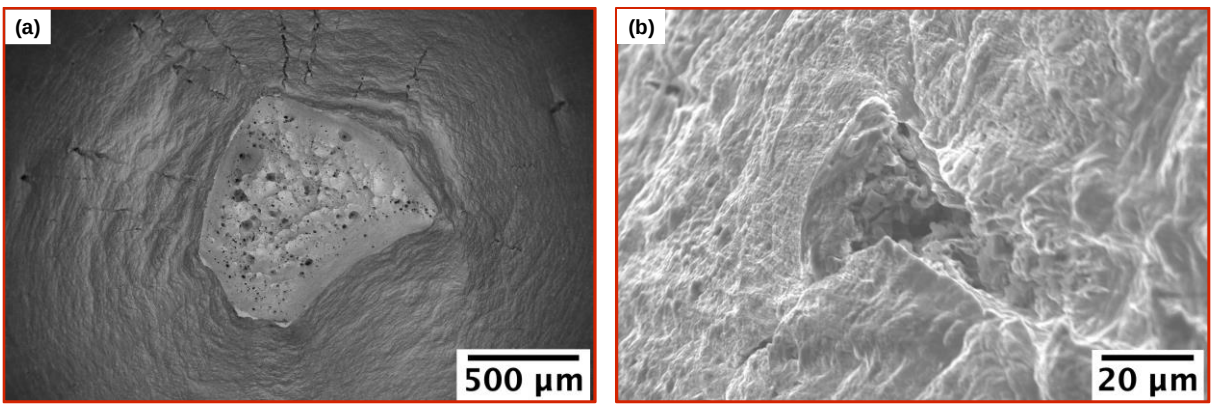


Figure Annexe A-9 : (a) Faciès de rupture et (b) défaut de corrosion observé sur le fût d'une éprouvette d'ébauche après pré-corrosion pendant 72 h en milieu NaCl 0,5 M et essai de fatigue à l'air à 70 %R_m.

2. Influence de l'ECAP

Afin de déterminer l'influence de l'ECAP-4P sur le comportement en fatigue et fatigue-corrosion de l'alliage 1xxx, les mêmes conditions d'essai que pour l'ébauche ont été employées. Cependant, seuls deux niveaux de contrainte (80 % et 70 %R_m) ont été utilisés de par le faible nombre d'éprouvettes à disposition.

Les résultats des essais sont simples : aucune des éprouvettes ayant subi le procédé ECAP-4P n'a rompu. Ainsi, il apparaît clairement que ce procédé permet d'augmenter de façon très significative la durée de vie en fatigue de l'alliage 1xxx.

Plusieurs hypothèses ont déjà été formulées dans le Chapitre 4 afin d'interpréter au niveau microstructural cette nette augmentation de la durée de vie après ECAP. Cette augmentation passe soit par un retard à l'amorçage, soit par une diminution de la vitesse de propagation stable des fissures, soit par une combinaison des deux phénomènes. Ces hypothèses ayant déjà été formulées pour l'alliage 6xxx, elles ne seront pas de nouveau détaillées ici. Cependant, afin d'illustrer ces hypothèses, les fûts de certaines éprouvettes à l'état d'ECAP ont été observés au MEB après les différents essais de fatigue (*Figure Annexe A-10*). Ceux-ci révèlent la présence de fissures en surface, que ce soit sur les essais à l'air ou bien en fatigue-corrosion. Ainsi, l'étape d'amorçage a pu avoir lieu mais aucune fissure n'a pu se propager jusqu'à rupture.

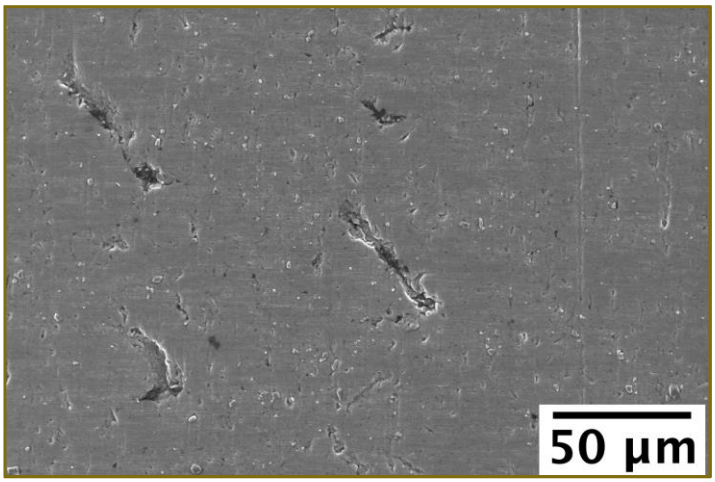


Figure Annexe A-10 : Observation au MEB d'amorces de fissure sur le fût d'une éprouvette ECAP-4P après essais à 70 %R_m à l'air.

Annexe B : Influence de l'ECAP sur le comportement passif de l'alliage 6xxx – Analyse Mott-Schottky

L'objectif de cette annexe est de proposer une étude complémentaire au Chapitre 3. Elle porte sur l'influence de l'ECAP sur le comportement passif de l'alliage 6xxx. En effet, il a été démontré qu'en milieu NaCl 0,5 M, l'alliage 6xxx est sensible à la corrosion localisée dès son potentiel de corrosion. Cependant, devant la variabilité des milieux rencontrés au sein de l'environnement automobile ainsi que les nombreux résultats de la littérature mettant en évidence une influence significative des procédés SPD sur les propriétés du film passif (Chapitre 1), il apparaît pertinent de déterminer l'impact des procédés ECAP-RR et ECAP-RH sur le comportement passif de l'alliage 6xxx.

Pour ce faire, un milieu moins agressif que le milieu de référence NaCl 0,5 M a été choisi. Le milieu retenu est une solution Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,001 M. Cet électrolyte contient une grande proportion d'ions sulfates qui ont la particularité d'inhiber l'adsorption des ions chlorures en surface réduisant ainsi la fragilisation du film passif et permettant à l'alliage de développer un comportement passif stable sur une large gamme de potentiels.

La méthodologie employée ici pour caractériser les propriétés du film passif est basée sur la méthode Mott-Schottky qui permet de déterminer la nature et les propriétés du film passif. En appliquant cette méthode aux échantillons d'ébauche et à ceux obtenus après ECAP, il sera ainsi possible d'évaluer l'influence de l'ECAP sur ces derniers paramètres. Le premier paragraphe a pour objectif de présenter cette méthode et de détailler les paramètres expérimentaux utilisés pour obtenir les résultats présentés dans cette annexe.

I. Méthode expérimentale

La méthode Mott-Schottky étant principalement basée sur les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, il convient, dans un premier temps, de rappeler le principe de cette technique d'analyse.

1. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'étudier le comportement du matériau autour d'un potentiel précis. Le principe de cette technique repose sur l'application d'un potentiel variable modélisé par une tension sinusoïdale oscillant autour du potentiel

d'étude à une fréquence donnée. Lorsque le matériau est immergé en milieu corrosif, l'interface est alors placée en régime transitoire. Les réactions mises en jeu vont générer des flux de matière et de charges qui vont perturber la réponse en courant du matériau. La méthode de spectroscopie d'impédance permet ainsi de mesurer cette réponse. Afin d'étudier toutes les réactions mises en jeu, il est nécessaire d'appliquer un large spectre de fréquences d'oscillation. En effet, à basses fréquences, seuls les processus électrochimiques les plus lents (transports de matière) sont observés tandis qu'à hautes fréquences, les processus les plus rapides (transferts de charges) sont mis en évidence.

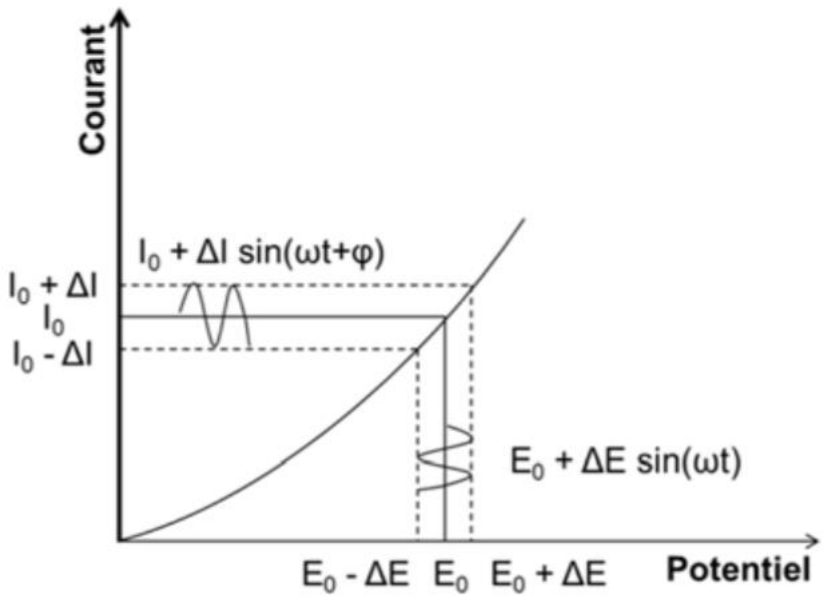


Figure Annexe B-1 : Schématisation du principe de la mesure d'impédance électrochimique sur une courbe de polarisation.

La *Figure Annexe B-1* schématise le principe de la mesure d'impédance électrochimique. E_0, I_0, ΔE, et ΔI représentent les composantes stationnaires et les amplitudes de la tension de perturbation et du courant respectivement. Par définition, l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est exprimée de la manière suivante :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z|e^{j\varphi} \qquad \textit{Équation Annexe B-1}$$

Où ω et φ représentent la pulsation et le déphasage du signal respectivement.

Il est possible d'exprimer l'impédance de manière complexe :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \qquad \text{Équation Annexe B-2}$$

De ces définitions découlent deux types de représentation des résultats :

1. Une représentation dans le plan complexe de Nyquist qui consiste à tracer l'évolution de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle.
2. Une représentation dans le plan de Bode qui consiste à tracer les évolutions du module de l'impédance et du déphasage en fonction du logarithme de la fréquence de perturbation du signal.

Afin d'analyser les spectres d'impédance, il est possible d'assimiler par analogie les phénomènes électrochimiques à l'interface à un circuit électrique. Ainsi, les différentes réactions électrochimiques mises en jeu peuvent être décrites par des composants électriques branchés en série lorsque les phénomènes sont consécutifs ou en parallèle lorsqu'ils sont simultanés. Il existe ainsi des logiciels performants permettant de modéliser les systèmes électrochimiques à l'aide de cette analogie. Dans le cadre de ces travaux, les résultats des mesures d'impédances ont uniquement été utilisés dans le cadre de l'application de la méthode Mott-Schottky.

2. Mesures Mott-Schottky

Les mesures de Mott-Scottky sont un cas particulier de la mesure d'impédance d'électrochimique. Elles permettent de mettre en évidence le comportement semi-conducteur du film passif formé sur un matériau métallique. Ces mesures sont basées sur la mesure de la capacité d'interface en fonction du potentiel appliqué. On réalise donc plusieurs mesures d'impédance à fréquence fixe et à potentiel variable. Les résultats obtenus et les conclusions qui en découlent dépendent grandement des deux paramètres cités précédemment. Dans cette étude, deux critères ont été pris en compte :

1. La gamme de potentiel a été choisie afin de correspondre au domaine de stabilité du film passif dans le milieu considéré ici.
2. La fréquence a été choisie pour être nettement supérieure aux fréquences caractéristiques des réactions en présence.

Les résultats d'une analyse Mott-Schottky sont généralement représentés sous la forme d'un diagramme qui montre l'évolution de C^{-2} (avec C la capacité complexe du film passif) en fonction du potentiel appliqué où C est calculée à partir des équations suivantes :

$$C = C' + jC'' \qquad \text{Équation Annexe B-3}$$

$$\text{Où } C' = -\frac{Z_j}{\omega[(Z_r - R_e)^2 + Z_j^2]} \qquad \text{Équation Annexe B-4}$$

$$\text{Et } C'' = -\frac{Z_r - R_e}{\omega[(Z_r - R_e)^2 + Z_j^2]} \qquad \text{Équation Annexe B-5}$$

Avec $\omega = 2\pi f$, Z_r et Z_j les parties réelles et imaginaires de l'impédance décrite dans le paragraphe précédent et R_e la résistance de l'électrolyte assimilée à la valeur de l'impédance à très haute fréquence.

L'épaisseur du film passif peut être déterminée à partir de la valeur de la capacité à haute fréquence grâce à la relation suivante :

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{\delta} \qquad \text{Équation Annexe B-6}$$

Où ε est la constante diélectrique du film (prise égale à 10,6 dans le cas du film d'oxyde Al_2O_3 [205]), ε_0 la permittivité du film (égale à $8{,}9 \times 10^{-12}$ F.m^{-1}), S la surface de l'électrode et δ l'épaisseur du film passif.

La densité de donneurs et d'accepteurs est enfin déterminée à l'aide des formules suivantes (relations de Mott-Schottky [206,207]) :

$$C^{-2} = \frac{-2}{\varepsilon_0 \varepsilon q N_A}\left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e}\right) \qquad \text{Équation Annexe B-7}$$

pour un semi-conducteur de type p

$$C^{-2} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon q N_D}\left(E - E_{fb} + \frac{kT}{e}\right) \qquad \text{Équation Annexe B-8}$$

pour un semi-conducteur de type n

Où e est la charge électronique (égale à $1{,}6 \times 10^{-19}$ C), k est la constante de Boltzmann (égale à $1{,}38 \times 10^{-23}$ J.K^{-1}), N_A et N_D sont les densités d'accepteurs et de donneurs respectivement, T est la température et E_{fb} est le potentiel de bande plate. Graphiquement, les densités d'accepteurs et de donneurs peuvent donc être déterminées à partir de la pente des domaines linéaires accepteurs et donneurs de la courbe $1/C^2 = f(E)$. Le terme kT/e étant égal à 25 mV à température ambiante, il peut être négligé devant les autres termes. Ainsi, le potentiel de bande plate correspond à l'intersection des domaines linéaires avec l'axe des abscisses. La détermination graphique de ces paramètres est illustrée dans la *Figure Annexe B-2*.

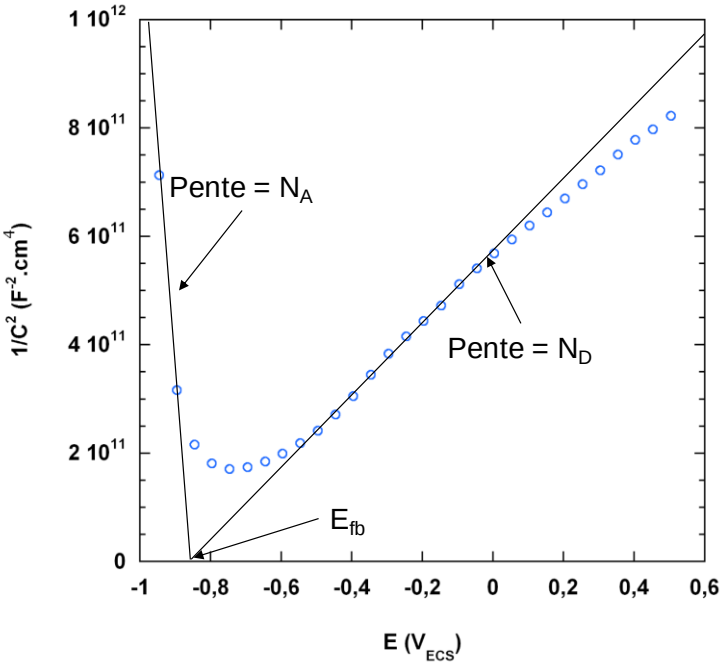


Figure Annexe B-2 : Détermination graphique des densités d'accepteurs N_A, de donneurs N_D et du potentiel de bande plate E_{fb} à partir de la courbe $1/C^2 = f(E)$ obtenue par mesures Mott-Schottky.

Dans le cadre de ce travail, les paramètres suivants ont été choisis :

1. Un milieu d'étude très peu agressif : Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 10^{-3} M ;
2. Un potentiel variant entre -0,9 et 0,6 V_{ECS} ;
3. Une fréquence de 1 kHz ;
4. Un temps de pause de 30 s entre chaque mesure d'impédance ;
5. Un nombre de mesures par décade égal à 6 ;
6. Une amplitude de potentiel égal à 20 mV ;
7. Un temps d'OCP de 2,5 h avant le début de la mesure.

Les mesures ont été répétées au moins 2 fois pour chaque sens de prélèvement et chaque état métallurgique considéré.

II. Influence de l'ECAP sur les propriétés du film passif

Dans l'objectif de caractériser l'influence de l'ECAP sur les propriétés du film passif de l'alliage 6xxx, des mesures Mott-Scottky ont été réalisées dans un milieu très peu agressif : Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,001 M. Ce milieu a été choisi afin d'étendre le domaine de passivité de l'alliage. A titre informatif, les valeurs de E_{corr} obtenues à l'issue des mesures d'OCP en milieu Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,001 M sont : -0,49 ± 0,02 V_{ECS} ; -0,55 ± 0,03 V_{ECS} et -0,57 ± 0,02 V_{ECS} pour

les sections transverses et -0,45 ± 0,03 V_{ECS} ; -0,52 ± 0,03 V_{ECS} et -0,53 ± 0,02 V_{ECS} pour les sections longitudinales des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH respectivement.

La *Figure Annexe B-3* montre les diagrammes Mott-Schottky obtenus en milieu Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,001 M pour les sections longitudinales et transverses des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Un comportement similaire des échantillons est observé dans les deux sections. Seule la courbe correspondant au sens longitudinal de l'état d'ébauche présente un épaulement autour de 0,4 V_{ECS} qui correspond au potentiel d'amorçage de piqûres pour cet échantillon. Avant de débuter la discussion, il semble pertinent de préciser ici que les résultats de cette analyse ont présenté une faible répétabilité ce qui a généré un grand nombre de difficultés dans leur interprétation. Les courbes présentées dans la *Figure Annexe B-3* ont été choisies comme les plus représentatives du comportement des trois états considérés. Cependant, les écarts qui existent entre ces courbes ne peuvent être considérés comme significatifs. Ceci étant dit, il est possible de comparer l'allure générale des courbes (qui donne une indication sur le comportement du film passif) et les valeurs extraites de l'analyse Mott-Schottky en tenant compte des écarts-types sur les mesures. Comme détaillé dans le paragraphe précédent, l'analyse Mott-Schottky consiste à assimiler le comportement du film passif à celui d'un semi-conducteur. Suivant ce principe, tous les états présentent un caractère accepteur (pente négative) en dessous du potentiel de bande plate et un caractère donneur (pente positive) dans le domaine de passivité. Plus précisément, le caractère donneur du film d'oxyde dans le domaine passif suggère que les porteurs de charges au sein du film sont principalement les lacunes d'oxygène [208,209]. En effet, selon le modèle du défaut ponctuel décrit par D. D. Macdonald [210], l'évolution de l'interface métal/film passif/électrolyte est assurée par le mouvement des lacunes et espèces ioniques à l'intérieur du film d'oxyde. Cette mobilité est rendue possible grâce au champ de potentiel qui existe entre l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/électrolyte. Ce dernier est très élevé (10^{16} V.cm^{-1}) et se trouve être indépendant de l'épaisseur du film passif [211]. Les réactions électrochimiques majoritaires se déroulant à l'interface métal/film passif sont généralement écrites de la manière suivante [212,213]:

$$H_2O + V_O^{2+}(OX) = O_O(OX) + 2H^+(aq)$$

$$H_2O = O_O(OX) + \frac{2}{3}V_{Al}^{3-}(OX) + 2H^+(aq)$$

$$Al_{Al}(OX) = Al^{3+}(aq) + V_{Al}^{3-}(OX)$$

Où $V_O^{2+}(OX)$ représente une lacune d'oxygène chargée positivement dans le film passif, $O_O(OX)$ représente l'oxygène ionique dans un site régulier du film passif, $V_{Al}^{3-}(OX)$ représente une lacune d'aluminium chargée négativement au sein du film passif, $H^+(aq)$ représente l'ion hydrogène en solution aqueuse et $Al^{3+}(aq)$ représente l'ion aluminium en solution aqueuse. En milieu contenant des ions chlorures, les ions Cl- s'adsorbent à la surface du film passif et occupent les lacunes d'oxygène entrainant la formation de lacunes cationiques à l'interface électrolyte/film. Ces lacunes sont ensuite transportées à l'interface film/métal et sont impliquées dans les réactions décrites ci-dessus. Le modèle du défaut ponctuel nous dit alors que plus la quantité de donneurs est élevée, plus la quantité de charges positives est grande et donc plus la densité de lacunes d'oxygène à l'intérieur du film est importante [210]. Il en résulte un film d'oxyde moins compact et donc moins résistant à la corrosion comme démontré par de nombreux auteurs [214–216]. Le *Tableau Annexe B-1* résume les valeurs des différents paramètres calculées à partir des données issues des mesures Mott-Schottky. De manière générale, les états d'ébauche, ECAP-RR, ECAP-RH possèdent des épaisseurs de film passif, des densités de donneurs et d'accepteurs ainsi que des potentiels de bande plate très proches les uns des autres. De plus, les écarts-types calculés sont très importants. Ils possèdent soit une origine expérimentale soit une origine intrinsèque au matériau. Les épaisseurs de film passif calculées varient entre 5,1 nm et 9,6 nm ce qui est parfaitement cohérent avec les résultats de la littérature présentés dans le Chapitre 1. Enfin des densités de donneurs légèrement moins élevées ont été mesurées dans le cas des sections longitudinales des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ce qui pourrait indiquer une meilleure compacité du film passif dans cette section. Ce dernier résultat pourrait coïncider avec ceux du Chapitre 3 montrant un endommagement plus en profondeur pour le sens transverse en comparaison du sens longitudinal. Cependant, la couche barrière n'étant épaisse que de quelques nanomètres, il semble peu probable que les hypothèses avancées ici soient applicables à l'étape de propagation mais plutôt à l'étape d'amorçage des piqûres de corrosion. Il semble donc difficile de relier les conclusions tirées ici à celles obtenues dans le Chapitre 3 concernant les mécanismes de propagation des piqûres et plus particulièrement les différences observées entre les sens transverse et longitudinal des différents états.

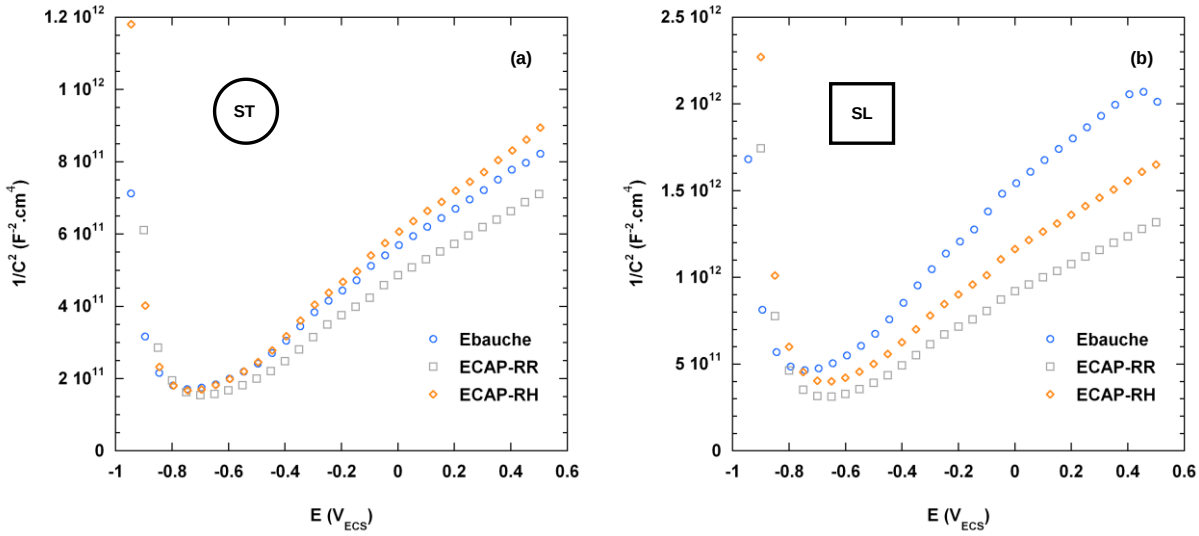


Figure Annexe B-3 : Diagrammes Mott-Schottky montrant l'évolution de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH: sections (a) transverses et (b) longitudinales.

	ST				SL			
	Epaisseur du film passif (nm)	Nombre de donneurs (10^{17} cm^{-3})	Nombre d'accepteurs (10^{16} cm^{-3})	Potentiel de Bande plate (V_{ECS})	Epaisseur du film passif (nm)	Nombre de donneurs (10^{17} cm^{-3})	Nombre d'accepteurs (10^{16} cm^{-3})	Potentiel de Bande plate (V_{ECS})
Ebauche	6,9 ± 4,9	2,46 ± 2,45	2,1 ± 1,5	-0,81 ± 0,02	9,6 ± 1,9	0,8 ± 0,1	1,9 ± 0,3	-0,93 ± 0,04
ECAP RR	6,9 ± 4,4	1,9 ± 1,0	2,1 ± 1,7	-0,86 ± 0,08	6,2 ± 0,4	1,6 ± 0,1	4,3 ± 4,0	-0,86 ± 0,03
ECAP RH	5,1 ± 1,5	2,0 ± 0,6	3,3 ± 3,1	-0.90 ± 0,02	7,4 ± 1,4	1,2 ± 0,1	2,5 ± 2	-0,95 ± 0,05

Tableau Annexe B-1 : Valeurs calculées à partir de l'analyse Mott-Schottky réalisée en milieu Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M pour l'état d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH.

Cependant, l'approche Mott-Schottky mise en œuvre ici semble mettre en évidence que le procédé ECAP ne permet pas de modifier les propriétés et la réactivité du film passif de l'alliage 6xxx. Cette approche reste pourtant très critiquable et des caractérisations complémentaires de la nature et des propriétés du film passif seraient nécessaires pour confirmer les résultats obtenus ici.

Annexe C : Influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP

L'objectif de cette annexe est de proposer une étude complémentaire au Chapitre 5 permettant de caractériser l'influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx mis en forme par ECAP. Les résultats de cette annexe pourront donc être reliés à ceux obtenus dans le Chapitre 5.

I. Détermination des conditions de vieillissement thermique optimales pour l'alliage 6xxx

Comme expliqué au début de ce manuscrit, les alliages 6xxx sont des alliages à durcissement structural ce qui signifie qu'il est possible d'optimiser leurs propriétés mécaniques en modifiant leur microstructure et notamment la nature et la répartition des phases présentes au sein de la matrice. De manière générale, le traitement de durcissement structural classique des alliages 6xxx est un traitement de type T6 constitué de trois étapes distinctes :

1. Une mise en solution à très haute température (généralement autour de 500 °C) permettant de mettre en solution tous les éléments solubles au sein de l'alliage. Dans cette étude, la mise en solution a été effectuée à une température de 550 °C pendant 1 h et a permis d'obtenir une taille de grains homogène autour de 113 µm (Chapitre 5) ;
2. Une trempe (généralement à l'eau tempérée) permettant d'obtenir une solution solide sursaturée en éléments d'alliage. Dans ce travail, la trempe a été réalisée dans de l'eau tempérée pendant 8 min ;
3. Un revenu (généralement autour de 180 °C) permettant d'activer la séquence de précipitation de l'alliage. La température et le temps de revenu sont des paramètres influant directement sur la nature, la taille et la densité des phases formées et donc sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

L'objectif de cette étude est de déterminer le temps de revenu à 180 °C pour lequel la dureté maximale de l'alliage est atteinte. Pour ce faire, des échantillons d'ébauche de l'alliage 6xxx ont préalablement été mis en solution à 550 °C pendant 1 h puis trempés à l'eau tempérée

pendant 8 min (échantillons dits Ebauche +MS). Ensuite, différents temps de revenu à 180 °C, allant de 0 à 48 h, ont été appliqués aux échantillons Ebauche+MS. Les résultats des mesures de microdureté Vickers sont présentés dans la *Figure Annexe C-1*.

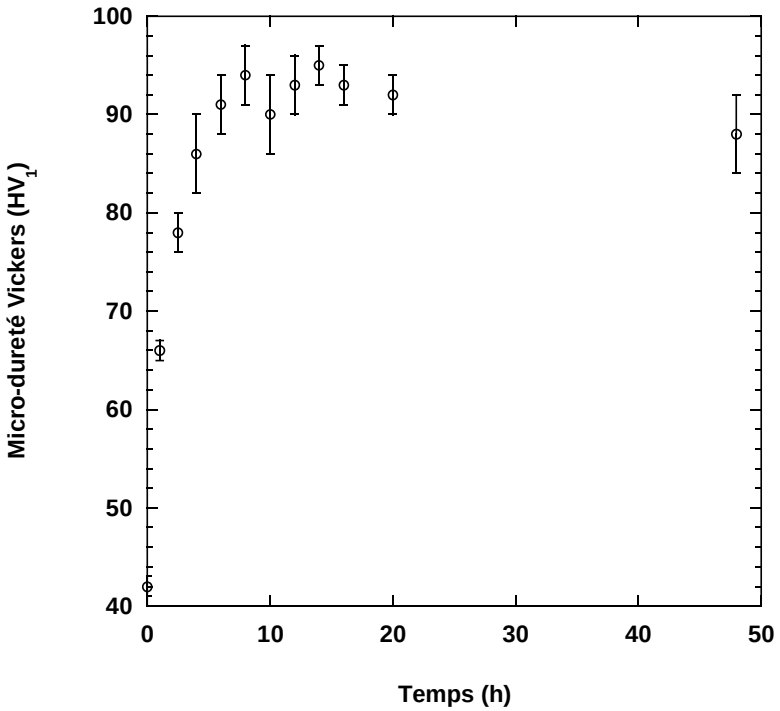


Figure Annexe C-1 : Évolution de la micro-dureté Vickers (HV_1) de l'état Ebauche+MS avec le temps de revenu à 180 °C.

Les résultats mettent en évidence une augmentation nette de la dureté avec le temps de revenu jusqu'à une valeur maximale de 95 HV au bout de 8 h de traitement. Cette condition correspond ainsi à la combinaison densité/taille de précipités durcissants la plus favorable mécaniquement pour l'état Ebauche+MS. Pour des temps plus longs, une légère diminution de la dureté est observée, ce qui s'explique probablement par une augmentation de la taille des phases durcissantes.

II. Influence de la mise en solution sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx

Afin d'évaluer l'influence du traitement de mise en solution sur les propriétés mécaniques de base de l'alliage, des essais de dureté et de traction ont été réalisés pour les états Ebauche+MS, RR+MS et RH+MS. Les résultats obtenus pour ces trois derniers états étant très similaires, seuls ceux concernant l'état Ebauche+MS seront discutés ici par souci de concision.

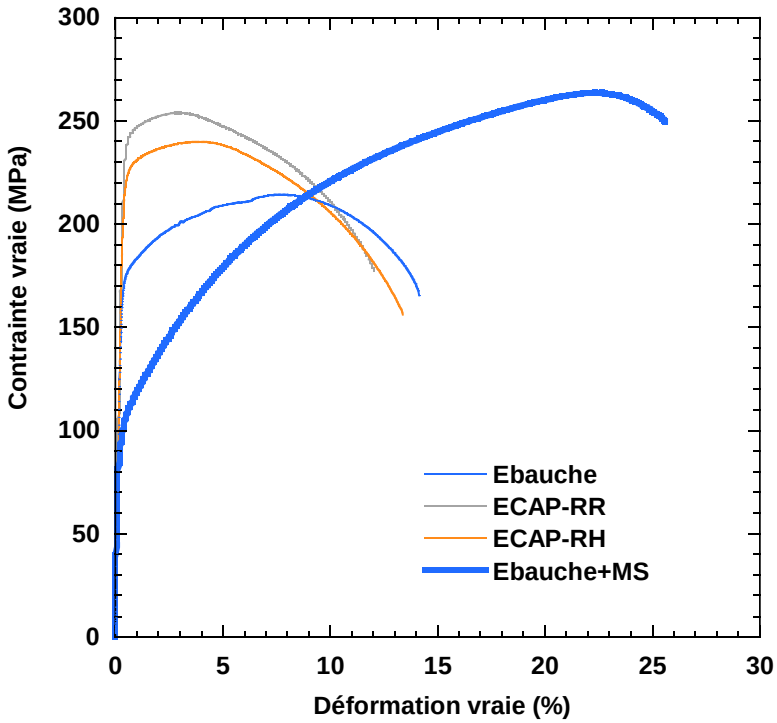


Figure Annexe C-2 : Courbe contrainte/déformation vraie obtenue pour l'état Ebauche+MS. Les courbes obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées à titre de comparaison (10^{-3} s^{-1}, 25 °C).

La *Figure Annexe C-2* montre la courbe contrainte/déformation vraies obtenue pour l'état Ebauche+MS. Les courbes obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées à titre de comparaison. On observe un comportement mécanique très différent pour l'état Ebauche+MS en comparaison des états non mis en solution. Tout d'abord, la mise en solution entraine une diminution importante de la limite d'élasticité et du $Rp_{0,2}$ (*Tableau Annexe C-1*). Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la taille de grains observée dans le Chapitre 5 due aux processus de recristallisation et de croissance de grains ayant lieu durant le traitement à 550 °C pendant 1 h. Ces courbes mettent en évidence ensuite une augmentation du R_m de 218 MPa pour l'état d'ébauche à 264 MPa pour l'état Ebauche+MS. Au premier abord,

ce résultat peut sembler étonnant. Cependant, une augmentation importante de l'allongement à la rupture de 14 % à 25 % pour les états d'ébauche et Ebauche+MS, respectivement est aussi observée. Ceci témoigne d'une meilleure capacité d'écrouissage pour l'état Ebauche+MS. En effet, le traitement de mise en solution a entraîné non seulement une augmentation de la taille de grains mais aussi une restauration complète de la microstructure et donc une diminution non négligeable de la déformation accumulée à l'intérieur des grains lors du procédé de mise en forme de l'ébauche. L'état Ebauche+MS est donc capable d'accumuler plus de déformation avant rupture d'où l'obtention d'une contrainte maximale supérieure dans cet état en particulier.

	Micro-dureté Vickers (HV_1)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
Ebauche	61 ± 2	177 ± 3	218 ± 3	15,4 ± 0,6
ECAP-RR	84 ± 4	243 ± 3	253 ± 1	11,4 ± 0,7
ECAP-RH	78 ± 4	221 ± 3	238 ± 5	12,3 ± 0,5
Ebauche+MS	53 ± 2	100 ± 3	264 ± 2	25,2 ± 2,1

Tableau Annexe C-1 : Propriétés mécaniques de l'état Ebauche+MS. Les propriétés des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées à titre de comparaison.

III. Influence du revenu à 180 °C pendant 8 h sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx

De la même manière que pour le traitement de mise en solution, des essais de dureté et de traction ont été réalisés afin de déterminer l'influence du revenu à 180 °C pendant 8 h sur les propriétés mécaniques de l'alliage avant et après ECAP. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la *Figure Annexe C-3* et le *Tableau Annexe C-2*. En ce qui concerne la *Figure Annexe C-3*, par souci de concision et de clarté, seuls les résultats obtenus pour l'état d'ébauche sont présentés.

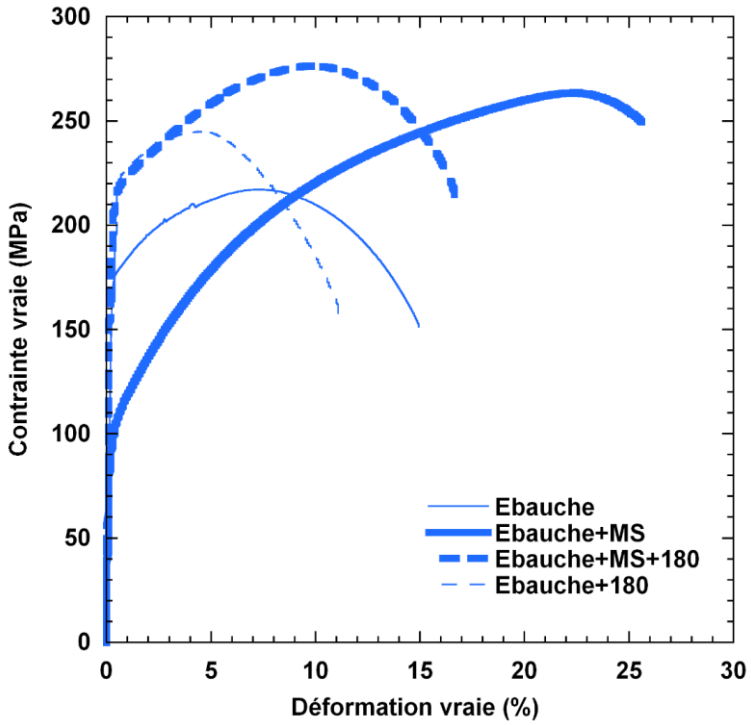


Figure Annexe C-3 : Courbes contrainte/déformation vraies obtenues pour les états Ebauche+180 et Ebauche+MS+180 (10^{-3} s^{-1}, 25 °C). Pour comparaison, les courbes obtenues pour les états d'ébauche et Ebauche+MS ont été reportées.

Tout d'abord, ces courbes montrent un léger durcissement de l'état d'ébauche après revenu à 180 °C pendant 8 h sans mise en solution préalable (échantillon noté Ebauche+180). En effet, une augmentation du $Rp_{0,2}$ de 177 MPa à 226 MPa ainsi que du R_m de 218 MPa à 249 MPa est mise en évidence pour les états d'ébauche et Ebauche+180, respectivement. Qui plus est, le traitement de revenu conduit à une diminution de l'allongement à la rupture pour l'état Ebauche+180 en comparaison de celui de l'état d'ébauche. Cette évolution des propriétés coïncide avec les observations MET réalisées dans le Chapitre 5 montrant une faible densité de précipités durcissants au sein des échantillons Ebauche+180. En ce qui concerne l'état

Ebauche+MS, une augmentation du $Rp_{0,2}$, du R_m et de la micro-dureté moyenne est observée à l'issue du revenu à 180 °C pendant 8 h. Cette évolution est associée à une diminution de l'allongement à la rupture pour l'état Ebauche+MS+180 en comparaison de l'état Ebauche+MS. De nouveau, ces évolutions sont cohérentes vis à vis des observations MET montrées dans le Chapitre 5 où une forte densité de précipités durcissants au sein de l'état Ebauche+MS+180 est observée. Enfin, les états RR+180 et RH+180 présentent un comportement différent de l'état Ebauche+180. En effet, on remarque une détérioration des propriétés mécaniques à l'issue du revenu à 180 °C pendant 8 h. Les observations MET du Chapitre 5 mettent pourtant en évidence une densité non négligeable de précipités durcissants au sein de ces mêmes échantillons. Ainsi, il est donc possible d'émettre l'hypothèse que la déformation stockée pendant le procédé ECAP est telle que l'application d'un revenu à 180 °C pendant 8 h aurait entrainé une légère restauration de la microstructure (structure de dislocations) pouvant expliquer la diminution des propriétés mécaniques observée. Cette hypothèse est appuyée par le fait qu'une diminution plus importante des propriétés mécaniques est constatée dans le cas de l'état RR+180 (13,6 %) en comparaison de l'état RH+180 (7,2 %) pour lequel la passe à haute température (135-155 °C) aurait déjà permis de restaurer partiellement la microstructure de l'alliage.

	Micro-dureté Vickers (HV_1)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)
Ebauche	61 ± 2	177 ± 3	218 ± 3
ECAP-RR	84 ± 4	243 ± 3	253 ± 1
ECAP-RH	78 ± 4	221 ± 3	238 ± 5
Ebauche+MS	53 ± 2	100 ± 3	264 ± 2
Ebauche+180	68 ± 4	226 ± 2	249 ± 2
RR+180	74 ± 1	210 ± 1	228 ± 2
RH+180	81 ± 2	205 ± 3	218 ± 1
Ebauche+MS+180	89 ± 2	219 ± 1	288 ± 10

Tableau Annexe C-2 : Influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH

En conclusion, une optimisation du temps et/ou de la température de revenu est nécessaire pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH, compte-tenu de la contribution non négligeable de la déformation et des processus de restauration pouvant se produire lors du revenu sur les propriétés mécaniques. Cette conclusion rejoint celle du Chapitre 5 concernant l'influence de la déformation sur les cinétiques de précipitation de l'alliage 6xxx.

IV. Tentative d'optimisation du temps de traitement thermique à 180 °C pour l'alliage 6xxx à l'état d'ébauche

Dans la dernière partie de cette annexe, l'objectif est de déterminer le temps de revenu à 180 °C pour lequel les propriétés mécaniques les plus hautes sont obtenues pour l'état d'ébauche. Pour ce faire, différents temps de revenu allant de 0 à 480 min ont été appliqués aux échantillons d'ébauche. Les propriétés mécaniques en traction ($Rp_{0,2}$ et R_m) et les valeurs de micro-dureté de l'alliage ont ensuite été déterminées pour chaque temps de traitement. Ces résultats sont rassemblés dans la *Figure Annexe C-4*.

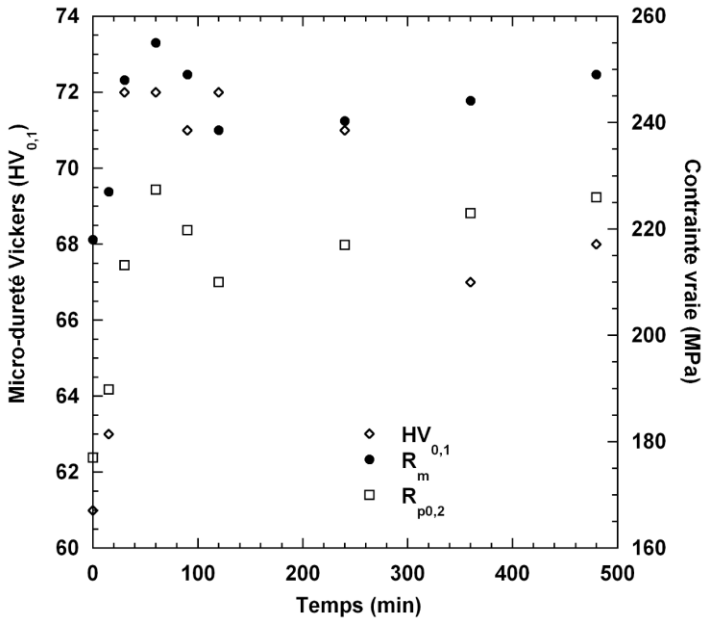


Figure Annexe C-4 : Évolution des propriétés mécaniques de l'état d'ébauche avec le temps de traitement à 180 °C.

En premier lieu, une augmentation des propriétés mécaniques de l'état d'ébauche jusqu'à un maximum (72 HV, 255 MPa, 225 MPa ; micro-dureté, R_m, $Rp_{0,2}$) atteint pour un temps de traitement de 1 h est observée. De plus, une légère diminution puis une ré-augmentation des propriétés mécaniques pour des temps plus longs est mise en évidence. Au regard de ce qui a été exposé dans le Chapitre 5, il semble que l'augmentation des cinétiques de précipitation induite par la déformation permet d'atteindre les propriétés mécaniques optimales de l'alliage 6xxx beaucoup plus rapidement que lorsque l'alliage n'est pas déformé (état Ebauche+MS). Néanmoins, il est noté que le maximum atteint est bien inférieur à ce qui a pu être obtenu pour l'état Ebauche+MS+180 par exemple. De nouveau, ceci

peut être relié aux conclusions du Chapitre 5. En effet, de par une sursaturation insuffisante en éléments d'alliages pour les états déformés, et en particulier l'état d'ébauche, la densité de précipités durcissants obtenue est nettement inférieure à celle obtenue pour l'état Ebauche+MS+180 expliquant ainsi les différences de propriétés mécaniques observées. Enfin, au vu du comportement de l'ébauche, il est possible d'émettre l'hypothèse que cet effet de la déformation sur l'évolution des propriétés mécaniques après revenu serait exacerbé pour les états ECAP-RR et ECAP-RH. Ceci serait alors une nouvelle fois cohérent vis à vis des conclusions tirées dans le Chapitre 5.

Annexe D : Influence du procédé ECAP-4P sur la microstructure et le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx – Influence d'une mise en solution préalable

Cette dernière annexe a pour objectif de résumer les résultats obtenus concernant l'influence des procédés ECAP-4P et MS+ECAP-4P sur la microstructure et les propriétés en service de l'alliage 6xxx. Pour plus de détails sur les caractéristiques de chaque procédé, le lecteur pourra se référer au Chapitre 2.

I. Procédé ECAP-4P

1. Influence sur la microstructure de l'alliage 6xxx

La *Figure Annexe D-1* représente les cartographies d'orientation EBSD obtenues pour l'état ECAP-4P dans les sens transverse et longitudinal. Les résultats sont très similaires à ce qui avait été obtenu pour l'état ECAP-RH. Une diminution importante de l'intensité maximale de texture est observée dans les deux sens de prélèvement en comparaison de l'état d'ébauche. De plus, un allongement des grains dans le sens longitudinal (*Figure Annexe D-1 (b)*) et une taille de grains de 4 µm en moyenne sont mis en évidence pour l'état ECAP-4P (*Figure Annexe D-1 (a)*). Ainsi, comme cela est évoqué dans certains travaux issus de la littérature [87], aucune diminution supplémentaire de la taille de grains n'est constatée malgré l'augmentation du nombre de passes ce qui peut suggérer un effet antagoniste de la température vis à vis de la déformation. Par ailleurs, ces résultats sont très comparables à ceux présentés dans la première annexe concernant l'effet du procédé ECAP-4P sur la microstructure de l'alliage 1xxx.

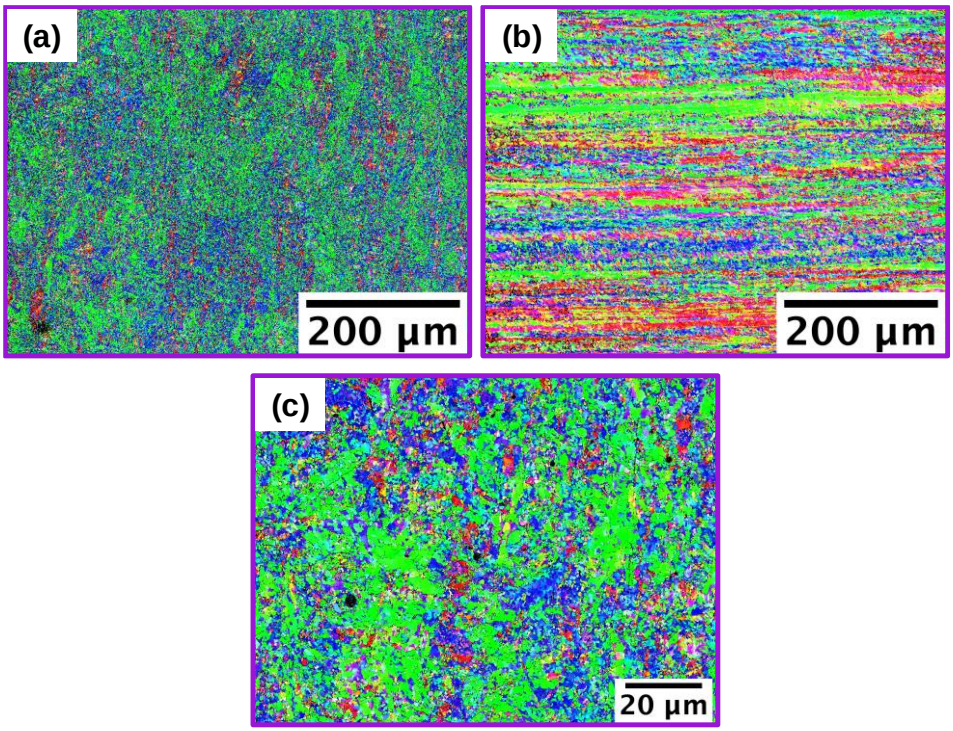


Figure Annexe D-1 : Cartographies d'orientation obtenues pour l'état ECAP-4P (a) et (c) dans le sens transverse et (b) dans le sens longitudinal.

De la même façon que pour les états ECAP-RR et ECAP-RH, les observations MET n'ont révélé aucune précipitation fine intragranulaire ou intergranulaire (*Figure Annexe D-2*). Seules des particules intermétalliques grossières riches en fer ont pu être mises en évidence (*Figure Annexe D-2 (b)*). Ces observations rejoignent celles réalisées pour les états ECAP-RR et ECAP-RH et les mêmes hypothèses que celles suggérées pour ces états dans les Chapitres 3 et 5 peuvent être proposées ici.

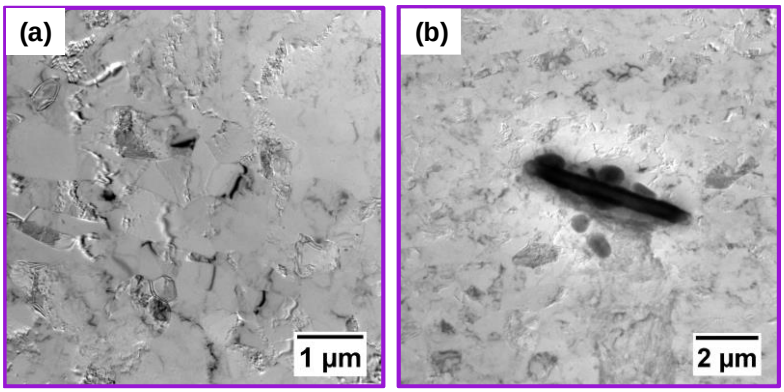


Figure Annexe D-2 : Observations MET de l'état ECAP-4P dans le sens transverse : (a) structure de grains et (b) une particule intermétallique grossière riche en fer.

2. Influence sur les propriétés mécaniques

La *Figure Annexe D-3* représente les courbes contrainte vraie – déformation vraie obtenues pour l'état ECAP-4P à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} à température ambiante. A titre de comparaison, les courbes obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées. Comme pour ces deux derniers états, l'allongement à rupture ainsi que le coefficient d'écrouissage diminuent dans l'état ECAP-4P par rapport à l'ébauche (*Tableau Annexe D-1*). De plus, la valeur de la limite d'élasticité à 0,2 % augmente de 177 MPa pour l'état d'ébauche à 191 MPa pour l'état ECAP-4P. Cependant, contrairement aux procédés ECAP-RR et ECAP-RH, le procédé ECAP-4P est responsable d'une diminution de la contrainte maximale de 218 MPa pour l'état d'ébauche à 202 MPa pour l'état ECAP-4P. Ceci suggère un effet important des processus de restauration dynamique ayant lieu durant les étapes à haute température sur la densité de dislocations et donc la contribution de l'écrouissage dynamique aux propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx.

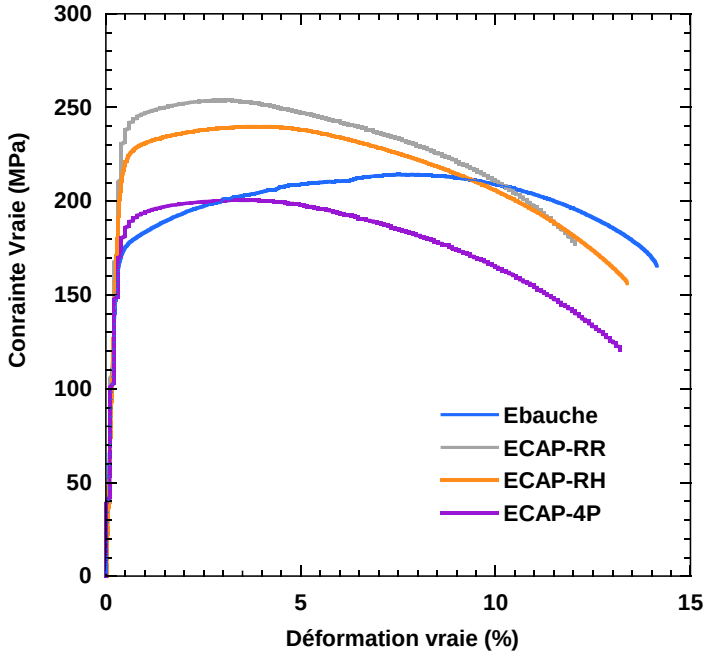


Figure Annexe D-3 : Courbe Contrainte Vraie/Déformation vraie obtenue pour l'état ECAP-4P (10^{-3} s^{-1} (25°C). Les courbes obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées à titre de comparaison.

	Micro-dureté ($HV_{0,1}$)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A%
Ebauche	61 ± 2	177 ± 3	218 ± 3	14 ± 1
ECAP-RR	84 ± 4	243 ± 3	253 ± 1	11 ± 1
ECAP-RH	78 ± 4	221 ± 3	238 ± 5	13 ± 1
ECAP 4P	76 ± 3	191 ± 2	202 ± 3	13 ± 1

Tableau Annexe D-1 : Résumé des propriétés mécaniques de l'état ECAP-4P. Les propriétés mécaniques des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées à titre de comparaison.

3. Influence sur le comportement en corrosion

Comme pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH, le comportement en corrosion de l'état ECAP-4P a été étudié en milieu NaCl 0,5 M. Comme observé pour les états ECAP-RR et ECAP-RH, le traitement de mise en forme conduit à une diminution du potentiel de corrosion (E_{corr}) pour l'état ECAP-4P par rapport à l'ébauche, le potentiel de corrosion mesuré pour l'état ECAP-4P étant le plus négatif si l'on considère l'ensemble des échantillons (*Tableau Annexe D-2*). A l'inverse, le courant de corrosion augmente légèrement, notamment

dans le sens transverse, en comparaison des valeurs obtenues pour les états ECAP-RR et ECAP-RH. Cependant la valeur de i_{corr} mesurée pour l'état ECAP-4P demeure inférieure à celle obtenue pour l'état d'ébauche. Pour finir, les écarts mis en évidence demeurent très faibles et révèlent une influence peu significative du procédé ECAP-4P sur les paramètres électrochimiques de l'alliage 6xxx.

	E_{corr} (V_{ECS})		i_{corr} (10^{-3} mA.cm^{-2})	
	ST	**SL**	**ST**	**SL**
Ebauche	-0,72 ± 0,01	-0,72 ± 0,01	2,2 ± 0,2	1,4 ± 0,7
ECAP-RR	-0,73 ± 0,03	-0,73 ± 0,01	1,5 ± 0,5	1,5 ± 0,4
ECAP-RH	-0,74 ± 0,04	-0,73 ± 0,01	1,5 ± 0,5	1,6 ± 0,7
ECAP-4P	-0,76 ± 0,03	-0,76 ± 0,02	1,9 ± 0,5	1,5 ± 0,7

Tableau Annexe D-2 : Tableau récapitulatif des valeurs de potentiel et courant de corrosion des échantillons d'ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M. Les valeurs obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées pour comparaison.

La *Figure Annexe D-4* représente les courbes de polarisation tracées pour les états d'ébauche, ECAP-RR, ECAP-RH et ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M. Toutes les courbes obtenues présentent une allure très similaire. De plus, les observations réalisées au microscope optique après polarisation (*Figure Annexe D-5*) mettent en évidence un endommagement de type corrosion par piqûres en parfait accord avec les observations MET montrées précédemment. Ainsi, il semble que le procédé ECAP-4P, à l'instar des procédés ECAP-RR et ECAP-RH, a une influence peu significative sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx.

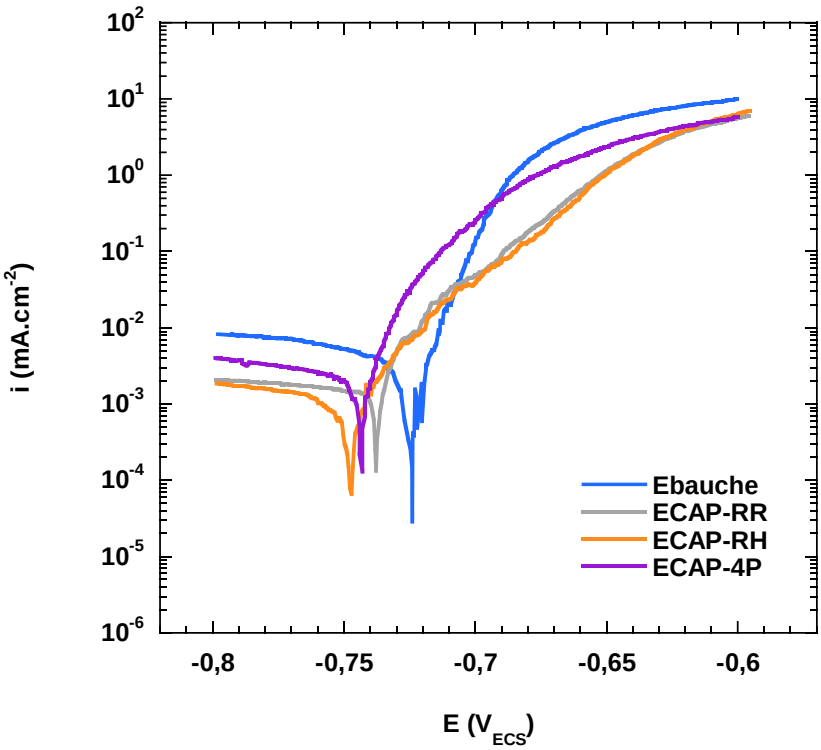


Figure Annexe D-4 : Courbe de polarisation obtenue pour l'état ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M (250 mV.h^{-1}). Les courbes obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées pour comparaison.

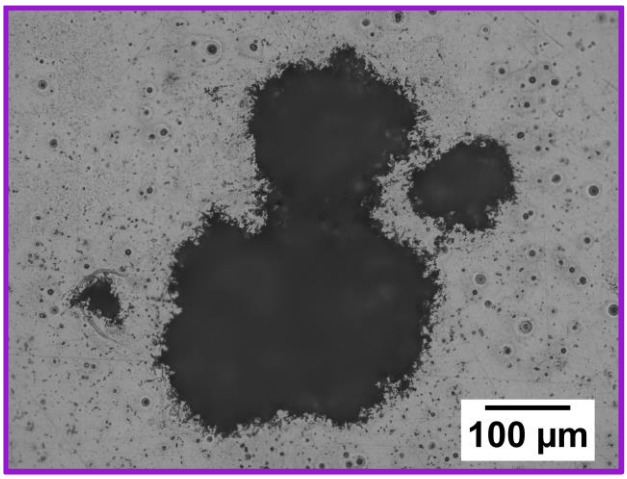


Figure Annexe D-5 : Observation au microscope optique de la surface de l'état ECAP-4P (sens longitudinal) à l'issue d'un essai de polarisation.

II. Procédé MS+ECAP-4P

Dans ce paragraphe, l'objectif est d'étudier l'influence de l'ajout d'une mise en solution à 500°C pendant 1 h (suivie d'une trempe à l'eau tempérée) avant le procédé ECAP-4P. De ce fait, les résultats présentés ici ne seront pas comparés à ceux obtenus pour l'état d'ébauche mais plutôt à ceux relatifs à l'état Ebauche+MS considéré comme l'état de référence dans ce paragraphe et déjà abordé dans le Chapitre 5.

1. Influence sur la microstructure

La *Figure Annexe D-6* présente une cartographie d'orientation EBSD obtenue dans le sens transverse pour l'état MS+ECAP-4P. En comparaison de l'état Ebauche+MS (Chapitre 5), la taille de grains décroit de 113 µm à 38 µm pour l'état MS+ECAP-4P ce qui représente une diminution de 66 %. En comparaison, le procédé ECAP-4P était responsable d'une diminution de 83 % de la taille de grains par rapport à l'état d'ébauche. Cependant, en comparaison de l'état ECAP-4P, l'état MS+ECAP-4P présente une structure de grains très hétérogène avec la présence de gros grains entourés par des amas de petits grains submicroniques. Ce type de résultats a déjà été observé dans la littérature et témoigne de l'hétérogénéité des processus de recristallisation mis en jeu durant le procédé MS+ECAP-4P.

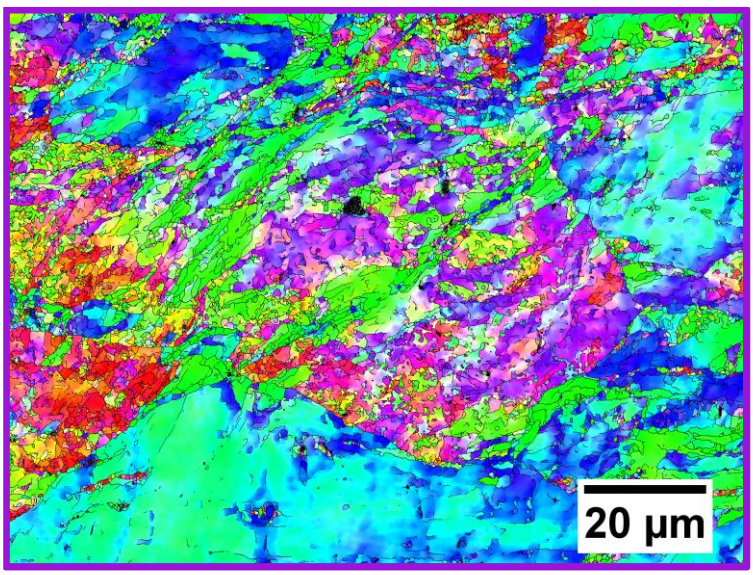


Figure Annexe D-6 : Cartographie d'orientation EBSD obtenue pour l'état MS+ECAP-4P dans le sens tranverse (IPF-Z).

Les observations MET reportées dans la *Figure Annexe D-7* mettent en évidence la présence de précipités intragranulaires Mg-Si probablement formés lors du procédé ECAP-4P car absents à l'issue de la mise en solution (*Figure Annexe D-7 (b)* et *Figure Annexe D-7 (c)*). Ces

résultats suggèrent que la mise en solution a permis une redistribution des éléments d'alliage favorable à la précipitation, en accord avec les résultats détaillés dans le Chapitre 5.

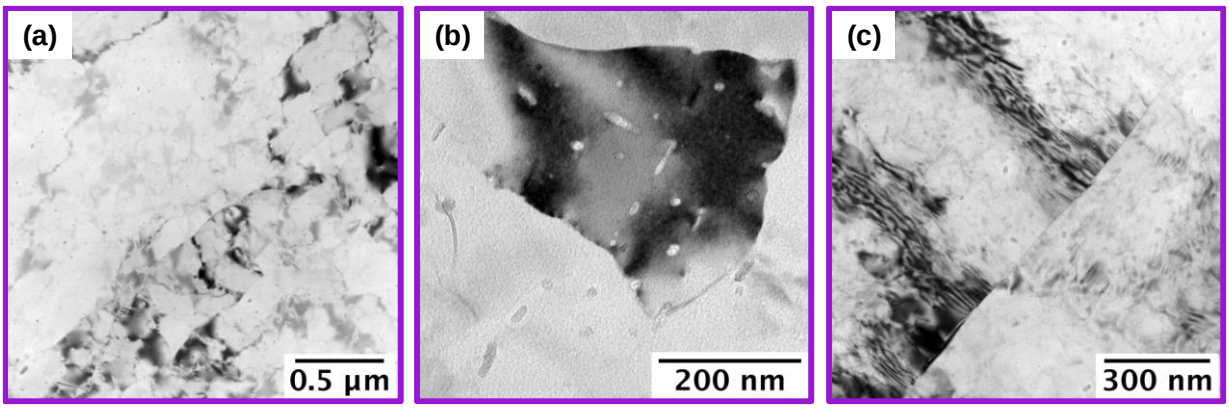


Figure Annexe D-7 : Observations MET réalisées sur le sens transverse d'un échantillon MS+ECAP-4P.

Concernant l'effet du procédé MS+ECAP-4P sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6xxx, le *Tableau Annexe D-3* et la *Figure Annexe D-8* rassemblent les résultats obtenus pour ce dernier état à l'issue des essais de micro-dureté et de traction. A titre de comparaison, les résultats pour les états d'ébauche, ECAP-4P et Ebauche+MS ont été reportés.

	Micro-dureté (HV_1)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A%
Ebauche	61 ± 2	177 ± 3	218 ± 3	14 ± 1
ECAP-4P	76 ± 3	191 ± 2	202 ± 3	13 ± 1
Ebauche+MS	53 ± 2	100 ± 3	264 ± 2	25 ± 2
MS+ECAP-4P	80 ± 2	306 ± 1	313 ± 2	11 ± 1

Tableau Annexe D-3 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques des états d'ébauche, ECAP-4P, Ebauche+MS et MS+ECAP-4P.

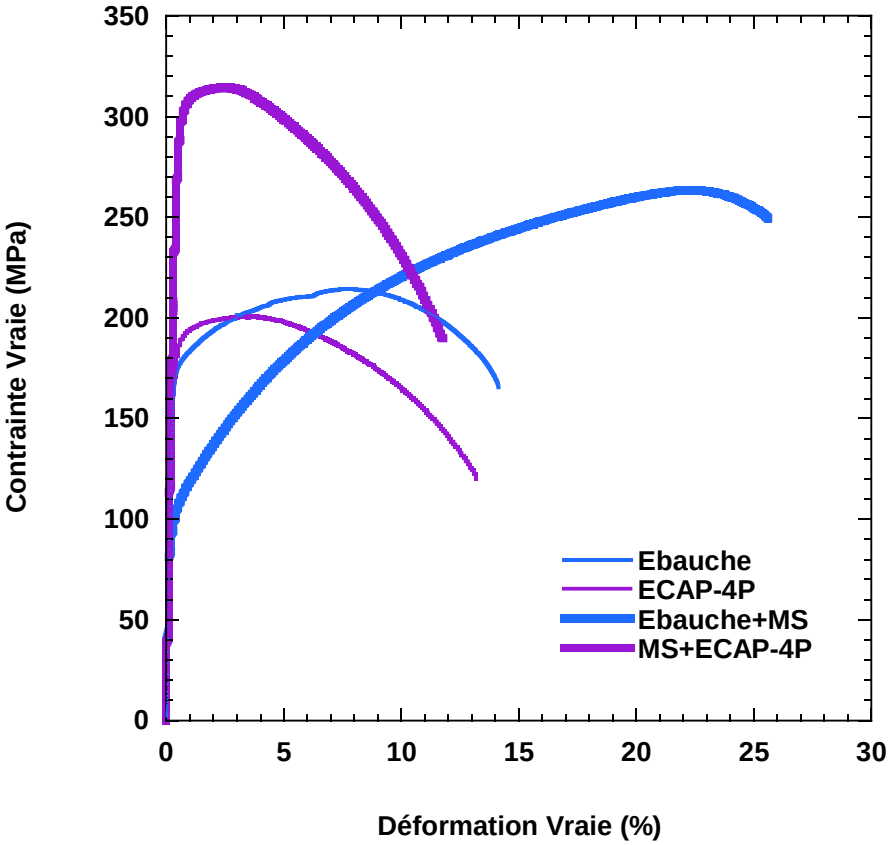


Figure Annexe D-8 : Courbes contrainte vraie / déformation vraie obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-4P, Ebauche+MS et MS+ECAP-4P (10^{-3} s^{-1}, 25°C).

A l'opposé des résultats obtenus pour l'état ECAP-4P, une amélioration significative des propriétés mécaniques ($R_{p0,2}$ et R_m) est constatée pour l'état MS+ECAP-4P par rapport à l'état Ebauche+MS. Cependant, comme pour l'état ECAP-4P, l'allongement à rupture diminue dans le cas des échantillons MS+ECAP-4P. Ces résultats sont en accord avec l'effet de la déformation plastique sévère induite durant le procédé ECAP tel qu'il a été décrit dans le Chapitre 3. Ici, aucun effet de restauration n'était attendu car tous ces processus ont déjà eu lieu lors de la mise en solution. Il est intéressant de noter que l'état MS+ECAP-4P présente des propriétés mécaniques supérieures à celles de l'état Ebauche+MS+180 (Chapitre 5).

2. Influence sur le comportement en corrosion

Les courbes de polarisation obtenues pour l'état MS+ECAP-4P ont été comparées à celles obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-4P et Ebauche+MS toutes reportées dans la *Figure Annexe D-9*. Les courbes obtenues présentent une allure similaire pour tous les états considérés ce qui suggère une nouvelle fois un effet négligeable du procédé MS+ECAP-4P sur les mécanismes de corrosion. Ces conclusions sont appuyées par les observations réalisées au

microscope optique mettant en évidence une sensibilité de l'état MS+ECAP-4P à la corrosion par piqûres uniquement (*Figure Annexe D-10*). Néanmoins, dans le cas des échantillons MS+ECAP-4P, une diminution significative des valeurs de E_{corr} dans un premier temps et des valeurs de i_{corr} dans un second temps est mise en évidence (*Tableau Annexe D-4*). Ceci pourrait témoigner d'un effet significatif de la déformation sur les cinétiques de corrosion en milieu NaCl 0,5 M ; toutefois, les modifications de composition de la matrice liées à la formation de précipités intragranulaires doivent aussi contribuer largement à ce résultat. Ces observations n'ont toutefois pas fait l'objet d'une étude plus approfondie.

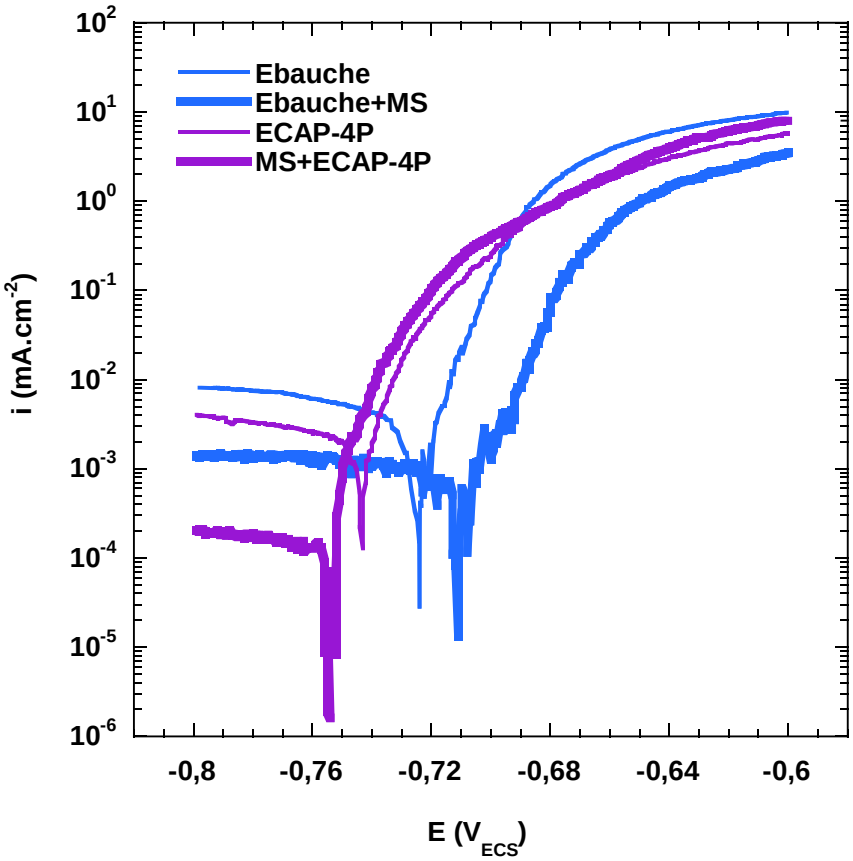


Figure Annexe D-9 : Courbes de polarisation obtenues pour les états d'ébauche, Ebauche+MS, ECAP-4P et MS+ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M à une vitesse de 250 mV h^{-1}.

	E_{corr} (V_{ECS})		I_{corr} (10^{-3} mA.cm^{-2})	
	ST	**SL**	**ST**	**SL**
Ebauche	-0,72 ± 0,01	-0,72 ± 0,01	2,2 ± 0,2	1,4 ± 0,7
ECAP-4P	-0,76 ± 0,03	-0,76 ± 0,02	1,9 ± 0,5	1,5 ± 0,7
Ebauche+MS	-0,73 ± 0,02	-0,73 ± 0,01	1,1 ± 0,2	0,32 ± 0,29
MS+ECAP-4P	-0,76 ± 0,02	-0,78 ± 0,04	0,14 ± 0,08	0,33 ± 0,11

Tableau Annexe D-4 : Tableau récapitulatif des valeurs de E_{corr} et i_{corr} des états d'ébauche, Ebauche+MS, ECAP-4P et MS+ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M.

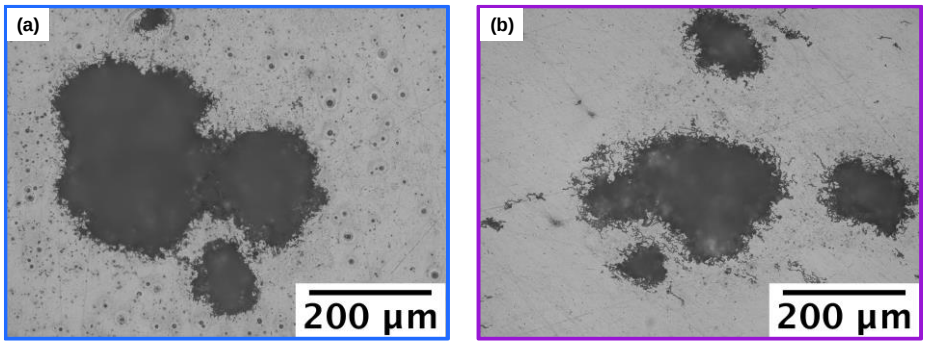


Figure Annexe D-10 : Observations au microscope optique de la surface des échantillons (a) Ebauche+MS et (b) MS+ECAP-4P à l'issue des essais des polarisation en milieu NaCl 0,5 M.

Liste des Figures, Tableaux et Équations

Liste des Figures, Tableaux et Équations

I. Figures

Figure 1-1 : (a) Système de Distribution Electrique (SDE) d'un véhicule automobile ; (b) faisceau électrique ; (c) câble électrique en aluminium ; (d) schéma d'un « Busbar » en aluminium. 27

Figure 1-2 : Nomenclature des états métallurgiques des alliages (a) et (b) à durcissement par écrouissage ; (c) à durcissement structural (Norme EN515, 1993). 28

Figure 1-3 : Étapes de mise en forme des fils fins en aluminium : (a) alliages 6xxx et (b) alliages 1xxx. 29

Figure 1-4 : Schéma de principe du procédé de mise en forme des fils fins en aluminium tel que proposé dans cette étude. 29

Figure 1-5 : Fraction volumique des phases contenant du fer dans les alliages 6xxx [4] 32

Figure 1-6 : Précipité grossier riche en magnésium observé dans un alliage 6xxx avec excès de magnésium [11]. 32

Figure 1-7 : Macro-dureté et micro-dureté d'un alliage 6056 à différentes étapes du procédé de mise en forme de câbles électriques : (a) ébauche, (b) homogénéisé, (c) tréfilé (ϵ=0,3), (d) tréfilé (ϵ=0,6), (e) tréfilé (ϵ=0,8), (f) T4, (g) T6 [39]. 37

Figure 1-8 : Influence de la durée et de la température de revenu sur la dureté Brinell d'un alliage 6061 [20]. 37

Figure 1-9 : Fractographie après vieillissement de 5 h à 180 °C de différents alliages 6xxx de composition (en wt%) : (a) Si 0,49 ; Mg 0,58 ; (b) Si 0,39 ; Mg 0,59 ; (d) Si 0,35 ; Mg 0,76 ; (e) Si 0,35 ; Mg 0,86 [11]. 38

Figure 1-10 : Passivité des alliages d'aluminium [42]. 40

Figure 1-11 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [49]. 41

Figure 1-12 : Profils 2D d'une particule Al-Mg-Si avant et après immersion pendant 5 min en milieu NaCl 1 M au potentiel libre d'un alliage 6056 T6 [54]. 43

Figure 1-13 : Courbes de polarisation potentio-cinétiques des phases α(Al), Si et Mg_2Si obtenues après immersion dans NaCl 3,5 % [58]..... 43

Figure 1-14 : Mécanisme de corrosion intergranulaire des alliages Al-Mg-Si (ne contenant pas de cuivre). 44

Figure 1-15 : Corrosion intergranulaire d'un alliage 6061 vieilli artificiellement à 175 °C pendant 8 h et immergé dans une solution de NaCl 3 wt% et HCl 1 % pendant 24 h [59]. 45

Figure 1-16 : Distribution du niveau de désorientation des interfaces avant et après essai de corrosion pour un alliage 2050 T34 en milieu NaCl 0,7 M [60]..... 46

Figure 1-17 : Représentation schématique des différents régimes de propagation en fatigue [62]. 47

Figure 1-18 : Représentation schématique d'un diagramme de Wöhler [61]..... 48

Figure 1-19 : Courbes S-N obtenues pour un alliage d'aluminium 6061-T6 pré-corrodé en milieu NaCl 3,5 wt% [73]..... 50

Figure 1-20 : Schématisation d'un mécanisme de micro-rupture assistée par l'hydrogène [79]. 51

Figure 1-21 : Schéma des réactions électrochimiques ayant lieu en fond de fissure de fatigue-corrosion. 52

Figure 1-22 : Schématisation du procédé ECAP-Conform (les données numériques ne sont pas celles utilisées dans le cadre de la thèse) [95]. 55

Figure 1-23 : Observations MEB de l'effet de 4 passes ECAP sur la phase α-AlFeSi au sein d'un alliage d'aluminium pur à 99,1 % : (a) fragmentation et (b) dissolution partielle de la particule intermétallique grossière. 56

Figure 1-24 : Structure de cellules de dislocations dans un alliage d'aluminium [104]..... 58

Figure 1-25 : Principe des phénomènes de recristallisation (a) et (b) dynamique continue ; (c) et (d) statique discontinue et continue respectivement [107]..... 60

Figure 1-26 : Procédé de mise en forme des différents échantillons de l'alliage d'aluminium 6101 étudié dans le travail de Majchrowicz et al. [112]. 61

Figure 1-27 : Cartographies d'orientation EBSD pour l'alliage d'aluminium 6101 dans les états (a) HE10 et (b) HE4 avec (c) le code couleur pour les cartographies d'orientation et (d) les distributions des désorientations angulaires pour les deux états [112]. 61

Figure 1-28 : Cartographies d'orientation EBSD pour le plan RD-TD et le plan Y d'un alliage 1050 H24 (a) à l'état initial; après (b) 1 passe; (c) 4 passes et (d) 8 passes ECAP-I [116]..... 62

Figure 1-29 : (a) Influence du nombre de passes ECAP sur la micro-dureté d'un alliage 6061 ; (b) et (c) évolution de la micro-dureté d'un alliage 6061 avec la durée des traitements thermiques à 175 °C et 100 °C respectivement [97]. 63

Figure 1-30 : Effet de l'ECAP sur la profondeur et la densité de piqûres de corrosion pour un alliage 6082-T6 à l'état d'ébauche (CG-T6) ; après 8 passes ECAP à 25 °C (UFG-E8) ; après mise en solution à 530 °C pendant 60 min, 1 passe ECAP et vieillissement à 170 °C pendant 18 min (UFG-HT) [92]. 66

Figure 1-31 : Courbes S-N obtenues pour un alliage 5056 avant (état O) et après ECAP [134]. 69

Figure 1-32 : Tableau résumant les résultats obtenus lors de l'étude du comportement en fatigue d'un alliage 5056 mis en solution à 425 °C ayant subi 4 passes ECAP à 150 °C (Route C) [134]. 70

Figure 1-33 : Comparaison du ratio $\Delta\sigma_{NaCl}$ / $\Delta\sigma_{air}$ d'un alliage 5083 H111 et d'un alliage UFG Al-7,5Mg en milieu marin naturel [139]. 72

Figure 1-34 : Schématisation de l'interaction corrosion-déformation durant l'endommagement par fatigue-corrosion de cuivre pur déformé par ECAP. 73

Figure 1-35 : Schéma-Synthèse du Chapitre 1. 75

Figure 2-1 : Analyse chimique élémentaire par ICP Spark-OES. 80

Figure 2-2 : Schéma de principe du procédé ECAP-C [143]. 81

Figure 2-3 : Échantillons d'alliage 6xxx avant et après le procédé ECAP-RR. 82

Figure 2-4 : Schéma de principe de la filiation de micro-dureté réalisée sur tous les échantillons d'alliage 1xxx et 6xxx. 89

Figure 2-5 : Géométrie des éprouvettes de traction. 89

Figure 2-6 : Schéma de principe de la cellule à 3 électrodes utilisée pour la caractérisation du comportement en corrosion des matériaux de l'étude. 90

Figure 2-7 : Géométrie des éprouvettes de fatigue (Norme NF EN ISO 11782-1). 94

Figure 2-8 : Masquage des éprouvettes de pré-corrosion. 95

Figure 2-9 : (a) Schéma représentatif et (b) photo du montage expérimental des essais de fatigue-corrosion. 96

Figure 2-10 : Schéma-Synthèse du Chapitre 2. 97

Figure 3-1 : Cartographies d'orientation (parallèlement à la direction de mise en forme) pour les états d'ébauche (a, b), ECAP-RR (d, e) et ECAP-RH (g, h). Les figures (a), (d) et (g) représentent les sections transverses tandis que les figures (b), (e) et (h) représentent les sections longitudinales. Les figures (c), (f) et (i) représentent les images en contraste de bande avec les joints de grains en noir pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH respectivement (les tailles de grains moyennes sont reportées en dessous de chaque image). 102

Figure 3-2 : Distribution en taille des grains pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (a) fraction en nombre et (b) fraction en aire. Les analyses ont été réalisées pour la section transverse des échantillons uniquement (ST). 103

Figure 3-3 : (a) Fraction relative de HAGBs et LAGBs ; (b) longueur totale de toutes les interfaces, des HAGBs et des LAGBs. Les analyses ont été réalisées pour les sections transverses des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP RH. 106

Figure 3-4 : Figures de pôle obtenues pour les sections transverses et longitudinales des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. 107

Figure 3-5 : Observations (a) MO et (b) MEB des sections longitudinales des états ECAP-RR et ECAP-RH respectivement. Les flèches indiquent la direction de mise en forme de l'ébauche.

(c) Fraction surfacique occupée par les IMCs riches en fer et (d) distribution en taille des IMCs pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH..... 109

Figure 3-6 : Observations MET (a) d'un IMC Al-Fe-Si à la surface d'un échantillon d'ébauche (le cliché de diffraction correspondant est aussi reporté), (b) de la structure de grains d'un échantillon ECAP-RH et (c) de champs de dislocations à la surface d'un échantillon ECAP-RH. 111

Figure 3-7 : (a) Courbes de contrainte/déformation vraies et (b) propriétés mécaniques en traction extraites des courbes montrées en (a). 114

Figure 3-8 : Courbes de polarisation (250 $mV.h^{-1}$) des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH obtenues en milieu NaCl 0,5 M pour (a) et (b) la section transverse et (c) et (d) la section longitudinale. (a) et (c) correspondent au domaine cathodique tandis que (b) et (d) correspondent au domaine anodique. Pour chaque courbe, des observations au microscope optique de l'échantillon ECAP-RR à l'issue des essais de polarisation sont reportées. La flèche noire indique le sens d'extrusion de l'ébauche. 116

Figure 3-9 : Observation MEB de l'amorçage de la corrosion au niveau d'un IMC après seulement 10 min d'immersion à l'OCP dans NaCl 0,5 M..... 117

Figure 3-10 : Profils 2D obtenus par microscopie confocale pour des piqûres formées après polarisation pendant 10 min dans NaCl 0,5 M à une densité de courant de (a) 100 $\mu A.cm^{-2}$, (b) 1 $mA.cm^{-2}$ et (c) 7 $mA.cm^{-2}$ pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH dans les sens transverse et longitudinal. L'échelle latérale est reportée sur chaque figure. 119

Figure 3-11 :Profils 3D obtenus par microscopie confocale pour des piqûres formées après polarisation pendant 10 min dans NaCl 0,5 M à une densité de courant de 7 $mA.cm^{-2}$ pour les états d'ébauche (a, b), ECAP-RR (c, d) et ECAP-RH (e, f). Les figures (a), (c) et (e) correspondent au sens transverse alors que les figures (b), (d) et (f) correspondent au sens longitudinal. Les cercles en pointillés noirs représentés sur la figure (f) indiquent les piqûres coalescentes. L'échelle latérale est reportée sur chaque figure..... 120

Figure 3-12 : (a) Profondeur, (b) pourcentage de surface corrodée et (c) densité de piqûres formées dans les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH après polarisation pendant 10 min dans NaCl 0,5 M à des densités de courant de 100 $\mu A.cm^{-2}$, 1 $mA.cm^{-2}$ et 7 $mA.cm^{-2}$. 122

Figure 3-13 : Observations MEB de piqûres de corrosion après polarisation pendant 10 min à 7 mA.cm^{-2} dans NaCl 0,5 M pour les états (a) d'ébauche, (b) ECAP-RR et (c) ECAP-RH. Des images à fort grandissement sont reportées dans le coin supérieur droit de chaque micrographie. La figure (d) montre deux exemples de piqûres coalescentes observées sur un échantillon ECAP-RH après polarisation pendant 10 min à 7 mA.cm^{-2} dans NaCl 0,5 M. ... 124

Figure 3-14 : (a), (b), (c), (d), (e) et (f) Cartographies d'orientation (parallèlement à l'axe de mise en forme) des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. (g), (h), (i), (j), (k) et (l) Cartographies des désorientations locales pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. Les flèches indiquent le sens d'extrusion de l'ébauche..... 126

Figure 3-15 : Cartographies d'orientation obtenues par TKD pour l'état d'ébauche dans le sens longitudinal (a) avant immersion, (b) après immersion pendant 12 h en milieu NaCl 3 M et (c) après immersion pendant 24 h en milieu NaCl 3 M. Les images en électrons secondaires correspondantes sont reportées dans les figures (d), (e) et (f). 128

Figure 3-16 : Schéma-Synthèse du Chapitre 3. 131

Figure 4-1 : Courbes S-N représentant la contrainte maximale (en %R_m et en MPa) en fonction du nombre de cycles à rupture pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (obtenues à l'air à 25 °C pour f=50 Hz, R=0,1 et sous chargement sinusoïdal). Les flèches indiquent les essais ayant atteint un nombre de cycles supérieur à la limite d'endurance (10^7 cycles) sans rupture. 137

Figure 4-2 : Comparaison des courbes S-N (contrainte maximale en MPa en fonction du nombre de cycles à rupture) obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (obtenues à l'air à 25 °C pour f=50 Hz, R=0,1 et sous chargement sinusoïdal). 139

Figure 4-3 : Observations MEB des facies de rupture obtenus pour l'état d'ébauche (a), (d) et (g) ; l'état ECAP-RR (b), (e) et (h) et l'état ECAP-RH (c), (f) et (i) à l'issue des essais de fatigue à l'air à 93 %R_m..... 140

Figure 4-4 : Observations MEB d'un facies de rupture obtenu pour l'état ECAP-RH à l'issue d'un essai de fatigue à l'air à 93 %R_m : (a) zone d'amorçage/propagation, (b) zone d'arrachement final ductile, (c) défaut d'amorçage et (d) zone de propagation intergranulaire. 141

Figure 4-5 : Courbes S-N représentant la contrainte maximale (en $\%R_m$ et en MPa) en fonction du nombre de cycles à rupture pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (obtenues à l'air à 25 °C pour f=50 Hz, R=0,1 et sous chargement sinusoïdal) après pré-corrosion pendant 72 h en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr}. Les zones colorées pleines font référence aux résultats des essais réalisés sans pré-corrosion (Figure 4-1)..... 142

Figure 4-6 : Observations MEB des facies de rupture obtenus pour l'état d'ébauche (a), (d) et (g) ; l'état ECAP-RR (b), (e) et (h) et l'état ECAP-RH (c), (f) et (i) à l'issue des essais de fatigue à l'air à 90 $\%R_m$ après pré-corrosion pendant 72 h en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr}..... 143

Figure 4-7 : Observations au MEB (a) d'un site d'amorçage sur un défaut de corrosion (échantillon d'ECAP-RR après pré-corrosion et essai à 80 $\%R_m$), (b) et (c) de zones de dissolution autour des IMCs observées sur le fût d'une éprouvette ECAP-RH après pré-corrosion et essai à 90 $\%R_m$. 144

Figure 4-8 : (a) Profil 3D d'un défaut de dissolution observé à la surface d'un échantillon d'ébauche pré-corrodé pendant 72 h et (b) profil 2D correspondant. 145

Figure 4-9 : Influence de la morphologie et du pourcentage de surface couverte par des piqûres de corrosion sur la durée de vie en fatigue des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH..... 147

Figure 4-10 : Observations MEB des facies de rupture obtenus pour l'état d'ébauche (a), (d) et (g) ; l'état ECAP-RR (b), (e) et (h) et l'état ECAP-RH (c), (f) et (i) à l'issue des essais de fatigue à l'air à 90 $\%R_m$ après pré-corrosion sous polarisation à une densité de courant de 7 $mA.cm^{-2}$ pendant 10 min en milieu NaCl 0,5 M..... 148

Figure 4-11 : Observations MEB du facies de rupture d'un échantillon ECAP-RR après pré-corrosion sous polarisation et essai à l'air à 90 $\%R_m$: (a) vue globale de l'échantillon, (b) défaut d'amorçage de la fissure principale et (c) défaut d'amorçage d'une fissure secondaire sur le fût de l'éprouvette. 150

Figure 4-12 : Courbes S-N représentant la contrainte maximale (en $\%R_m$ et en MPa) en fonction du nombre de cycles à rupture pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH obtenues en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr} (à 25 °C pour f=50 Hz, R=0,1 et sous chargement sinusoïdal). Les zones colorées pleines et vides avec contours font référence aux résultats des essais réalisés sans pré-corrosion (Figure 4-1) et après pré-corrosion pendant 72 h respectivement (Figure 4-5). 151

Figure 4-13 : Observations MEB des faciès de rupture obtenus pour l'état d'ébauche (a), (d) et (g) ; l'état ECAP-RR (b), (e) et (h) et l'état ECAP-RH (c), (f) et (i) à l'issue des essais de fatigue-corrosion à 90 $\%R_m$ réalisés en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr}. 152

Figure 4-14 : Comparaison des nombres de cycles à rupture obtenus pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH sous sollicitation en fatigue-corrosion et après pré-corrosion pendant 1,5 h en milieu NaCl 0,5 M. Les résultats obtenus à l'issue d'une pré-corrosion pendant 72 h ont été reportés à titre de comparaison. 153

Figure 4-15 : (a) Profondeur, (b) diamètre équivalent, (c) fraction surfacique et (d) densité de défauts de corrosion pour les états d'ébauche (AR), ECAP-RR (RR) et ECAP-RH (RH) après essais de fatigue à l'air sur des éprouvettes pré-corrodées pendant 72 h, essais de fatigue-corrosion et essais de fatigue à l'air sur des éprouvettes pré-corrodées pendant 1,5 h en milieu NaCl 0,5 M à E_{corr}. 154

Figure 4-16 : Schéma-Synthèse du Chapitre 4. 159

Figure 5-1 : Courbes de polarisation obtenues en milieu NaCl 0,5 M : (a) influence d'un traitement thermique à 180 °C pendant 8 h sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx et (b) influence d'un traitement de mise en solution à 550 °C pendant 1 h sur le comportement en corrosion de l'alliage 6xxx vieilli et non vieilli. 166

Figure 5-2 : Observations au microscope optique après essais de polarisation en milieu NaCl 0,5 M pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH : (a), (e) et (i) sans mise en solution ; (b), (f) et (j) traités à 180 °C pendant 8 h sans mise en solution ; (c), (g) et (k) avec mise en solution à 550 °C pendant 1 h ; (d), (h) et (i) mis en solution à 550 °C pendant 1 h puis traités à 180 °C pendant 8 h. 167

Figure 5-3 : Observation au microscope optique de la surface de l'échantillon Ebauche+MS après exposition pendant 40s au réactif HBF_4. 169

Figure 5-4 : (a) Observations MEB (en utilisant le détecteur d'électrons rétro-diffusés) de l'état Ebauche+MS+180 à l'issue d'un essai de polarisation ; (b) agrandissement de la branche anodique de la courbe de polarisation de l'état Ebauche+MS+180 (E_{CI} indique le potentiel d'amorçage de la corrosion intergranulaire) 170

Figure 5-5 : Courbes de polarisation obtenues pour l'état d'ébauche après traitement thermique à 180 °C pendant 0 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 360 min et 480 min (les mesures ont toutes été réalisées en milieu NaCl 0,5 M à une vitesse de balayage de 250 $mV.h^{-1}$)..... 172

Figure 5-6 : Observations au microscope optique réalisées à l'issue des essais de polarisation en milieu NaCl 0,5 M pour les échantillons d'ébauche traités à 180 °C pendant (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min, (f) 240 min, (g) 360 min et (h) 480 min. Observations au MEB réalisées à l'issue des essais de polarisation en milieu NaCl 0,5 M pour les échantillons d'ébauche traités à 180 °C pendant (i) et (j) 30 min, (k) et (l) 120 min, (m) et (n) 240 min, (o) et (p) 480 min (images en électrons secondaires et rétrodiffusés respectivement). 173

Figure 5-7 : Courbes DSC obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH (10 $°C.min^{-1}$). Pour comparaison, la courbe obtenue pour l'état Ebauche+MS a été reportée. 175

Figure 5-8 : Observations MET des (a) et (b) échantillons RH+180 et (c) Ebauche+180. Les résultats obtenus pour l'état RR+180 ne sont pas reportés ici par souci de concision. 178

Figure 5-9 : Observations MET de l'état Ebauche+MS+180 montrant (a) des précipités fins β"/β' sous forme de fines aiguilles, (b) des précipités intergranulaires β-Mg_2Si avec une PFZ et (c) une observation à plus faible grandissement de la précipitation fine au sein de l'échantillon. 179

Figure 5-10 : Courbes DSC obtenues pour les états Ebauche+180, RR+180 et RH+180 (10 $°C.min^{-1}$). Pour comparaison, la courbe obtenue pour l'état Ebauche+MS+180 a été reportée. 180

Figure 5-11 : Courbes DSC des échantilons d'ébauche après vieillissement à 180 °C pendant 0 min, 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 240 min, 360 min et 480 min. 183

Figure 5-12 : Schéma-Synthèse du Chapitre 5 188

II. Tableaux

Tableau 1-1 : Propriétés mécaniques de base de l'alliage 1350 (Norme EN1715-1). 35

Tableau 2-1 : Composition chimique élémentaire des alliages 1350 et 6101 (en % massique) [142]. 80

Tableau 2-2 : Températures des passes de déformation lors du procédé ECAP-4P (en °C).... 82

Tableau 4-1 : Tableau récapitulant les propriétés mécaniques en traction de l'alliage 6xxx pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. 135

Tableau 4-2 : Profondeur, diamètre, densité et pourcentage de surface corrodée mesurés pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH à l'issue d'une pré-corrosion pendant 72 h en milieu NaCl 0,5 M au potentiel de corrosion..... 145

Tableau 5-1 : Tableau récapitulatif des conditions de traitements thermiques imposées aux échantillons d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH. 164

Tableau 5-2 : Résultats issus de l'analyse des courbes DSC des états d'ébauche, ECAP-RR, ECAP-RH et Ebauche+MS. 175

Tableau 5-3 : Résultats issus de l'analyse des courbes DSC des états Ebauche+180, RR+180, RH+180 et Ebauche+MS+180..... 180

III. Équations

Équation 1-1 62

Équation 3-1 104

Équation 4-1 146

IV. Figures Annexes

Figure Annexe A-1 : Cartographies d'orientation cristallographique obtenues pour (a) et (b) l'état d'ébauche et (c) et (d) l'état ECAP-4P dans les sens longitudinal et transverse respectivement. 203

Figure Annexe A-2 : (a) Observation au MEB de la surface de l'état ECAP-4P prélevé dans le sens longitudinal et (b) spectre EDS d'une particule intermétallique grossière. 204

Figure Annexe A-3 : (a) Observation au MET de particules intermétalliques grossières au sein de l'état d'ébauche et (b) résultats des pointés EDS correspondants. 204

Figure Annexe A-4 : Courbes Contrainte vraie/Déformation vraie tracées pour les états d'ébauche et ECAP-4P. 206

Figure Annexe A-5 : Courbes de polarisation obtenues pour l'état d'ébauche et ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M dans (a) le sens transverse et (b) le sens longitudinal (250 $mV.h^{-1}$). 208

Figure Annexe A-6 : Observations au microscope optique de l'état d'ébauche dans le sens transverse (a) après OCP de 24 h et (b) à l'issue d'un essai de polarisation en milieu NaCl 0,5 M. 208

Figure Annexe A-7 : Courbes S-N obtenues pour l'état d'ébauche sur éprouvettes saines, éprouvettes pré-corrodées pendant 72 h et éprouvettes de fatigue-corrosion en milieu NaCl 0,5 M. 211

Figure Annexe A-8 : Observations au MEB des faciès de rupture de l'état d'ébauche obtenus pour une éprouvette (a) saine rompue à 80 $\%R_m$ (3000 cycles), (b) pré-corrodée pendant 72 h et rompue à 80 $\%R_m$ (67 cycles) et (c) rompue en fatigue-corrosion à 80 $\%R_m$ (36 000 cycles) en milieu NaCl 0,5 M. 213

Figure Annexe A-9 : (a) Faciès de rupture et (b) défaut de corrosion observé sur le fût d'une éprouvette d'ébauche après pré-corrosion pendant 72 h en milieu NaCl 0,5 M et essai de fatigue à l'air à 70 $\%R_m$. 214

Figure Annexe A-10 : Observation au MEB d'amorces de fissure sur le fût d'une éprouvette ECAP-4P après essais à 70 $\%R_m$ à l'air. 215

Figure Annexe B-1 : Schématisation du principe de la mesure d'impédance électrochimique sur une courbe de polarisation. 218

Figure Annexe B-2 : Détermination graphique des densités d'accepteurs N_A, de donneurs N_D et du potentiel de bande plate E_{fb} à partir de la courbe $1/C^2 = f(E)$ obtenue par mesures Mott-Schottky. 221

Figure Annexe B-3 : Diagrammes Mott-Schottky montrant l'évolution de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH: sections (a) transverses et (b) longitudinales..... 224

Figure Annexe C-1 : Évolution de la micro-dureté Vickers (HV_1) de l'état Ebauche+MS avec le temps de revenu à 180 °C. 226

Figure Annexe C-2 : Courbe contrainte/déformation vraie obtenue pour l'état Ebauche+MS. Les courbes obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées à titre de comparaison (10^{-3} s^{-1}, 25 °C). 227

Figure Annexe C-3 : Courbes contrainte/déformation vraies obtenues pour les états Ebauche+180 et Ebauche+MS+180 (10^{-3} s^{-1}, 25 °C). Pour comparaison, les courbes obtenues pour les états d'ébauche et Ebauche+MS ont été reportées. 229

Figure Annexe C-4 : Évolution des propriétés mécaniques de l'état d'ébauche avec le temps de traitement à 180 °C. 231

Figure Annexe D-1 : Cartographies d'orientation obtenues pour l'état ECAP-4P (a) et (c) dans le sens transverse et (b) dans le sens longitudinal. 234

Figure Annexe D-2 : Observations MET de l'état ECAP-4P dans le sens transverse : (a) structure de grains et (b) une particule intermétallique grossière riche en fer..... 235

Figure Annexe D-3 : Courbe Contrainte Vraie/Déformation vraie obtenue pour l'état ECAP-4P (10^{-3} s^{-1} (25°C). Les courbes obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées à titre de comparaison. 236

Figure Annexe D-4 : Courbe de polarisation obtenue pour l'état ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M (250 $mV.h^{-1}$). Les courbes obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées pour comparaison. 238

Figure Annexe D-5 : Observation au microscope optique de la surface de l'état ECAP-4P (sens longitudinal) à l'issue d'un essai de polarisation. 238

Figure Annexe D-6 : Cartographie d'orientation EBSD obtenue pour l'état MS+ECAP-4P dans le sens tranverse (IPF-Z). 239

Figure Annexe D-7 : Observations MET réalisées sur le sens transverse d'un échantillon MS+ECAP-4P. 240

Figure Annexe D-8 : Courbes contrainte vraie / déformation vraie obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-4P, Ebauche+MS et MS+ECAP-4P (10^{-3} s^{-1}, 25°C). 241

Figure Annexe D-9 : Courbes de polarisation obtenues pour les états d'ébauche, Ebauche+MS, ECAP-4P et MS+ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M à une vitesse de 250 mV h^{-1}. 242

Figure Annexe D-10 : Observations au microscope optique de la surface des échantillons (a) Ebauche+MS et (b) MS+ECAP-4P à l'issue des essais des polarisation en milieu NaCl 0,5 M. 243

V. Tableaux Annexes

Tableau Annexe A-1 : Caractéristiques du procédé ECAP-4P. 201

Tableau Annexe A-2 : Densité surfacique de particules intermétalliques grossières pour l'état d'ébauche et ECAP-4P dans les sens transverse et longitudinal. 204

Tableau Annexe A-3 : Résultats des mesures de micro-dureté réalisées pour les états d'ébauche et ECAP-4P. 205

Tableau Annexe A-4 : Potentiels de corrosion des états d'ébauche et ECAP-4P mesurés après 20 h d'immersion dans NaCl 0,5 M. 207

Tableau Annexe A-5 : Morphologie de l'endommagement par piqûres des états d'ébauche et ECAP-4P après 10 min de polarisation à 7 $mA.cm^{-2}$ en milieu NaCl 0,5 M. 209

Tableau Annexe A-6 : Profondeur de défauts de corrosion formés autour des IMCs pendant les essais de pré-corrosion et de fatigue-corrosion en milieu NaCl 0,5 M. 213

Tableau Annexe B-1 : Valeurs calculées à partir de l'analyse Mott-Schottky réalisée en milieu Na_2SO_4 0,1 M + NaCl 0,01 M pour l'état d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH..... 224

Tableau Annexe C-1 : Propriétés mécaniques de l'état Ebauche+MS. Les propriétés des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées à titre de comparaison. 228

Tableau Annexe C-2 : Influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH..... 230

Tableau Annexe D-1 : Résumé des propriétés mécaniques de l'état ECAP-4P. Les propriétés mécaniques des états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées à titre de comparaison. 236

Tableau Annexe D-2 : Tableau récapitulatif des valeurs de potentiel et courant de corrosion des échantillons d'ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M. Les valeurs obtenues pour les états d'ébauche, ECAP-RR et ECAP-RH ont été reportées pour comparaison. 237

Tableau Annexe D-3 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques des états d'ébauche, ECAP-4P, Ebauche+MS et MS+ECAP-4P. 240

Tableau Annexe D-4 : Tableau récapitulatif des valeurs de E_{corr} et i_{corr} des états d'ébauche, Ebauche+MS, ECAP-4P et MS+ECAP-4P en milieu NaCl 0,5 M..... 242

VI. Équations Annexes

Équation Annexe B-1 218

Équation Annexe B-2 219

Équation Annexe B-3 220

Équation Annexe B-4 220

Équation Annexe B-5 220

Équation Annexe B-6 220

Équation Annexe B-7 220

Équation Annexe B-8 220

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

[1] C.M. Allen, K.A.Q. O'Reilly, B. Cantor, P.V. Evans, Intermetallic phase selection in 1XXX Al alloys, Prog. Mater. Sci. 43 (1998) 89–170. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00003-6.

[2] B. Sundman, I. Ohnuma, N. Dupin, U.R. Kattner, S.G. Fries, An assessment of the entire Al–Fe system including D03 ordering, Acta Mater. 57 (2009) 2896–2908. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.02.046.

[3] M.H. Mulazimoglu, A. Zaluska, J.E. Gruzleski, F. Paray, Electron microscope study of Al-Fe-Si intermetallics in 6201 aluminum alloy, Metall. Mater. Trans. A. 27 (1996) 929–936. https://doi.org/10.1007/BF02649760.

[4] N.A. Belov, D.G. Eskin, A.A. Aksenov, Chapter 2 - Alloys of the Al–Mg–Si–Fe System, Multicomponent Phase Diagr. (2005) 47–82. https://doi.org/10.1016/B978-008044537-3/50002-0.

[5] G. Sha, K. O'Reilly, B. Cantor, J. Worth, R. Hamerton, Growth related metastable phase selection in a 6xxx series wrought Al alloy, Mater. Sci. Eng. A. 304–306 (2001) 612–616. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01545-8.

[6] H. Tanihata, T. Sugawara, K. Matsuda, S. Ikeno, Effect of casting and homogenizing treatment conditions on the formation of Al–Fe–Si intermetallic compounds in 6063 Al–Mg–Si alloys, J. Mater. Sci. 34 (1999) 1205–1210. https://doi.org/10.1023/A:1004504805781.

[7] S. Zajac, L.-O. Gullman, A. Johansson, B. Bengtsson, Hot Ductility of Some Al-Mg-Si Alloys, Mater. Sci. Forum. 217–222 (1996) 1193–1198. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.217-222.1193.

[8] A. Laurino, Intégration des alliages d'aluminium dans le câblage électrique automobile : procédés de mise en forme, microstructure et durabilité, Université de Toulouse, 2012.

[9] R. Gravina, C. Josse, B. Viguier, A. Laurino, J. Alexis, A.E. Hughes, C. Blanc, Corrosion behaviour of AA 1370 strands for wires: Identification of the critical metallurgical parameters, Corros. Sci. 134 (2018) 112–121. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.016.

[10] H. Zhong, P.A. Rometsch, L. Cao, Y. Estrin, The influence of Mg/Si ratio and Cu content on the stretch formability of 6xxx aluminium alloys, Mater. Sci. Eng. A. 651 (2016) 688–697. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.016.

[11] X. Xu, Z. Yang, Y. Ye, G. Wang, X. He, Effects of various Mg/Si ratios on microstructure and performance property of Al-Mg-Si alloy cables, Mater. Charact. 119 (2016) 114–119. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.07.011.

[12] B. Adamczyk-Cieślak, J. Mizera, K.J. Kurzydłowski, Microstructures in the 6060 aluminium alloy after various severe plastic deformation treatments, Mater. Charact. 62 (2011) 327–332. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.01.009.

[13] B. Dubost, et P. Sainfort, Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, Techniques de l'ingénieur, M240, 1991.

[14] C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen, Atomic model for GP-zones in a 6082 Al–Mg–Si system, Acta Mater. 49 (2001) 321–328. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00302-5.

[15] K. Matsuda, S. Ikeno, H. Gamada, K. Fujii, Y. Uetani, Y. Sato, A. Kamio, High resolution electron microscopy on the structure of GP zones in an Al-1.6mass% Mg2Si Alloy, Metall. Mater. Trans. A. 29 (1998) 1161–1167. https://doi.org/10.1007/s11661-998-0242-7.

[16] K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno, Precipitation sequence of various kinds of metastable phases in Al-1.0mass% Mg2Si-0.4mass% Si alloy, J. Mater. Sci. 35 (2000) 179–189. https://doi.org/10.1023/A:1004769305736.

[17] A. Guinier, et M. Lambot, Compt Rend Acad Sc. 227 (1948) 238.

[18] Y.X. Lai, B.C. Jiang, C.H. Liu, Z.K. Chen, C.L. Wu, J.H. Chen, Low-alloy-correlated reversal of the precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys, J. Alloys Compd. 701 (2017) 94–98. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.095.

[19] A.K. Gupta, D.J. Lloyd, S.A. Court, Precipitation hardening processes in an Al–0.4%Mg–1.3%Si–0.25%Fe aluminum alloy, Mater. Sci. Eng. A. 301 (2001) 140–146. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01814-1.

[20] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, M.J. Couper, The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys, Acta Mater. 46 (1998) 3893–3904. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00059-7.

[21] M.W. Zandbergen, Q. Xu, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Data analysis and other considerations concerning the study of precipitation in Al–Mg–Si alloys by Atom Probe Tomography, Data Brief. 5 (2015) 626–641. https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.09.045.

[22] C. Ravi, C. Wolverton, First-principles study of crystal structure and stability of Al–Mg–Si–(Cu) precipitates, Acta Mater. 52 (2004) 4213–4227. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.037.

[23] R.A. Siddiqui, H.A. Abdullah, K.R. Al-Belushi, Influence of aging parameters on the mechanical properties of 6063 aluminium alloy, J. Mater. Process. Technol. 102 (2000) 234–240. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00476-8.

[24] S.J. Andersen, H.W. Zandbergen, J. Jansen, C. TrÆholt, U. Tundal, O. Reiso, The crystal structure of the β″ phase in Al–Mg–Si alloys, Acta Mater. 46 (1998) 3283–3298. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00493-X.

[25] A. Perovic, D.D. Perovic, G.C. Weatherly, D.J. Lloyd, Precipitation in aluminum alloys AA6111 and AA6016, Scr. Mater. 41 (1999) 703–708. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00204-3.

[26] R. Vissers, M.A. van Huis, J. Jansen, H.W. Zandbergen, C.D. Marioara, S.J. Andersen, The crystal structure of the β′ phase in Al–Mg–Si alloys, Acta Mater. 55 (2007) 3815–3823. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.02.032.

[27] S.J. Andersen, C.D. Marioara, A. Frøseth, R. Vissers, H.W. Zandbergen, Crystal structure of the orthorhombic U2-Al4Mg4Si4 precipitate in the Al–Mg–Si alloy system and its relation to the β′ and β″ phases, Mater. Sci. Eng. A. 1–2 (2005) 127–138. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.019.

[28] S. Andersen, C. Marioara, R. Vissers, A. Frøseth, H. Zandbergen, The structural relation between precipitates in Al-Mg-Si alloys, the Al-matrix and diamond silicon, with emphasis on the trigonal phase U1-MgAl2Si2, Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. 444 (2007) 157–169. https://doi.org/10.1016/J.Msea.2006.08.084.

[29] K. Misumi, K. Kaneko, T. Nishiyama, T. Maeda, K. Yamada, K. Ikeda, M. Kikuchi, K. Takata, M. Saga, K. Ushioda, Three-dimensional characterization of interaction between β″ precipitate and dislocation in Al–Mg–Si alloy, J. Alloys Compd. 600 (2014) 29–33. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.059.

[30] Y. Zou, Q. Liu, Z. Jia, Y. Xing, L. Ding, X. Wang, The intergranular corrosion behavior of 6000-series alloys with different Mg/Si and Cu content, Appl. Surf. Sci. 405 (2017) 489–496. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.045.

[31] J.P. Hou, Q. Wang, H.J. Yang, X.M. Wu, C.H. Li, X.W. Li, Z.F. Zhang, Microstructure evolution and strengthening mechanisms of cold-drawn commercially pure aluminum wire, Mater. Sci. Eng. A. 639 (2015) 103–106. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.04.102.

[32] M.A. Abdulstaar, E.A. El-Danaf, N.S. Waluyo, L. Wagner, Severe plastic deformation of commercial purity aluminum by rotary swaging: Microstructure evolution and mechanical properties, Mater. Sci. Eng. A. 565 (2013) 351–358. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.12.046.

[33] U. Chakkingal, A.B. Suriadi, P.F. Thomson, The development of microstructure and the influence of processing route during equal channel angular drawing of pure aluminum, Mater. Sci. Eng. A. 266 (1999) 241–249. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01129-0.

[34] H.W. Zandbergen, S.J. Andersen, J. Jansen, Structure Determination of Mg5Si6 Particles in Al by Dynamic Electron Diffraction Studies, Science. 277 (1997) 1221–1225. https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1221.

[35] J.H. Chen, E. Costan, M.A. van Huis, Q. Xu, H.W. Zandbergen, Atomic Pillar-Based Nanoprecipitates Strengthen AlMgSi Alloys, Science. 312 (2006) 416–419. https://doi.org/10.1126/science.1124199.

[36] A.K. Gupta, D.J. Lloyd, S.A. Court, Precipitation hardening in Al–Mg–Si alloys with and without excess Si, Mater. Sci. Eng. A. 316 (2001) 11–17. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01247-3.

[37] D. Jiang, C. Wang, Influence of microstructure on deformation behavior and fracture mode of Al–Mg–Si alloys, Mater. Sci. Eng. A. 352 (2003) 29–33. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00456-2.

[38] A. Laurino, E. Andrieu, J.-P. Harouard, J. Lacaze, M.-C. Lafont, G. Odemer, C. Blanc, Corrosion Behavior of 6101 Aluminum Alloy Strands for Automotive Wires, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) C569–C575. https://doi.org/10.1149/2.080311jes.

[39] D. Zander, C. Schnatterer, C. Altenbach, V. Chaineux, Microstructural impact on intergranular corrosion and the mechanical properties of industrial drawn 6056 aluminum wires, Mater. Des. 83 (2015) 49–59. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.079.

[40] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Tex., 1974.

[41] R.S. Alwitt, Oxyde and oxyde films, John W. Dekker, New York, 1976.

[42] M. Reboul, Corrosion des alliages d'aluminium, Techniques de l'Ingénieur, COR325, 2005.

[43] B. Baroux, Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels, Corros. Mech. Theory Pract. Corros. Technol. CRC Press. 10 (2002) 311–347. https://doi.org/10.1201/9780203909188.ch10.

[44] R.G. Buchheit, J.P. Moran, G.E. Stoner, Localized Corrosion Behavior of Alloy 2090—The Role of Microstructural Heterogeneity, CORROSION. 46 (1990) 610–617. https://doi.org/10.5006/1.3585156.

[45] C. Blanc, G. Mankowski, Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy, Corros. Sci. 39 (1997) 949–959. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)81160-2.

[46] J.O. Park, C.H. Paik, Y.H. Huang, R.C. Alkire, Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 517–523. https://doi.org/10.1149/1.1391637.

[47] J. Zahavi, A. Zangvil, M. Metzger, Structure and Stability of Anodic Films Formed on Aluminum Containing Dispersed Al3Fe Phase, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 438–444. https://doi.org/10.1149/1.2131469.

[48] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, Corros. Sci. 41 (1999) 1743–1767. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00012-8.

[49] C. Vargel, Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur, M4661, 2005.

[50] B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid, S. Hadji, Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy, Corros. Sci. 50 (2008) 1841–1847. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.006.

[51] H. Krawiec, Z. Szklarz, V. Vignal, Influence of applied strain on the microstructural corrosion of AlMg2 as-cast aluminium alloy in sodium chloride solution, Corros. Sci. 65 (2012) 387–396. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.047.

[52] J. Ming Wang, X. Dan Meng, Y. Ying Bai, G. Feng Ma, Y. Liu, C. Lin He, Effect of Artificial Aging on Intergranular Corrosion of 6063 Al Alloy, Adv. Mater. Res. 842 (2013) 275–278. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.842.275.

[53] F. Eckermann, T. Suter, P.J. Uggowitzer, A. Afseth, P. Schmutz, The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al–Mg–Si alloys, Electrochimica Acta. 54 (2008) 844–855. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.078.

[54] V. Guillaumin, G. Mankowski, Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media, Corros. Sci. 42 (2000) 105–125. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00053-0.

[55] A.K. Bhattamishra, K. Lal, Microstructural studies on the effect of Si and Cr on the intergranular corrosion in Al-Mg-Si alloys, Mater. Des. 18 (1997) 25–28. https://doi.org/10.1016/S0261-3069(97)00027-7.

[56] G. Svenningsen, M.H. Larsen, J.C. Walmsley, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, Effect of artificial aging on intergranular corrosion of extruded AlMgSi alloy with small Cu content, Corros. Sci. 48 (2006) 1528–1543. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.045.

[57] G. Svenningsen, M.H. Larsen, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, Effect of high temperature heat treatment on intergranular corrosion of AlMgSi(Cu) model alloy, Corros. Sci. 48 (2006) 258–272. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.12.003.

[58] F. Zeng, Z. Wei, J. Li, C. Li, X. Tan, Z. Zhang, Z. Zheng, Corrosion mechanism associated with Mg2Si and Si particles in Al–Mg–Si alloys, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 21 (2011) 2559–2567. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61092-3.

[59] T. Minoda, H. Yoshida, Effect of grain boundary characteristics on intergranular corrosion resistance of 6061 aluminum alloy extrusion, Metall. Mater. Trans. A. 33 (2002) 2891–2898. https://doi.org/10.1007/s11661-002-0274-3.

[60] M. Guérin, J. Alexis, E. Andrieu, L. Laffont, W. Lefebvre, G. Odemer, C. Blanc, Identification of the metallurgical parameters explaining the corrosion susceptibility in a 2050 aluminium alloy, Corros. Sci. 102 (2016) 291–300. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.020.

[61] G. Henaff, F. Morel, Fatigue des Structures, ellipses, 2005.

[62] G. Odemer, Tolérance aux dommages avec prise en compte des intéractions fatigue-fluage de l'aluminium 2650 T6, Université de Poitiers, 2005.

[63] R.B. Kalombo, J.M.G. Martínez, J.L.A. Ferreira, C.R.M. da Silva, J.A. Araújo, Comparative Fatigue Resistance of Overhead Conductors Made of Aluminium and Aluminium Alloy: Tests and Analysis, Procedia Eng. 133 (2015) 223–232. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.12.662.

[64] J. Bartosz, S. Beata, Z. Małgorzata, F. Krystian, S. Paweł, The researches of influence of strengthening on fatigue strength of aluminium wires for OHL conductors, Arch. Civ. Mech. Eng. 19 (2019) 862–870. https://doi.org/10.1016/j.acme.2018.10.006.

[65] N. Kumar, S. Goel, R. Jayaganthan, H.-G. Brokmeier, Effect of grain boundary misorientation, deformation temperature and AlFeMnSi-phase on fatigue life of 6082 Al alloy, Mater. Charact. 124 (2017) 229–240. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.01.002.

[66] L.P. Borrego, J.M. Costa, S. Silva, J.M. Ferreira, Microstructure dependent fatigue crack growth in aged hardened aluminium alloys, Int. J. Fatigue. 26 (2004) 1321–1331. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2004.04.004.

[67] X. Jiang, G. He, B. Liu, S. Fan, M. Zhu, Microstructure-based analysis of fatigue behaviour of Al-Si-Mg alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 21 (2011) 443–448. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60734-6.

[68] A. Ben Ahmed, M.I. Houria, R. Fathallah, H. Sidhom, The effect of interacting defects on the HCF behavior of Al-Si-Mg aluminum alloys, J. Alloys Compd. 779 (2019) 618–629. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.282.

[69] M. Guérin, J. Alexis, E. Andrieu, C. Blanc, G. Odemer, Corrosion-fatigue lifetime of Aluminium–Copper–Lithium alloy 2050 in chloride solution, Mater. Des. 87 (2015) 681–692. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.003.

[70] M. Guerin, Comportement en corrosion d'un alliage d'aluminium cuivre-lithium AW2050 : couplage environnement, microstructure et état de contrainte du matériau, Université de Toulouse, 2014.

[71] J.T. Burns, J.M. Larsen, R.P. Gangloff, Effect of initiation feature on microstructure-scale fatigue crack propagation in Al–Zn–Mg–Cu, Int. J. Fatigue. 42 (2012) 104–121. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2011.08.001.

[72] Al.Th. Kermanidis, P.V. Petroyiannis, Sp.G. Pantelakis, Fatigue and damage tolerance behaviour of corroded 2024 T351 aircraft aluminum alloy, Theor. Appl. Fract. Mech. 43 (2005) 121–132. https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2004.12.008.

[73] M. Weber, P.D. Eason, H. Özdeş, M. Tiryakioğlu, The effect of surface corrosion damage on the fatigue life of 6061-T6 aluminum alloy extrusions, Mater. Sci. Eng. A. 690 (2017) 427–432. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.03.026.

[74] E.J. Dolley, B. Lee, R.P. Wei, The effect of pitting corrosion on fatigue life, Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 23 (2000) 555–560. https://doi.org/10.1046/j.1460-2695.2000.00323.x.

[75] J.T. Burns, J.M. Larsen, R.P. Gangloff, Driving forces for localized corrosion-to-fatigue crack transition in Al–Zn–Mg–Cu, Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 34 (2011) 745–773. https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2011.01568.x.

[76] Y. Ro, Characterization of exposure dependent fatigue crack growth kinetics and damage mechanisms for aluminum alloys, University of Virginia, 2008.

[77] J. Toribio, V. Kharin, K-Dominance Condition in Hydrogen Assisted Cracking: The Role of the Far Field, Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 20 (1997) 729–745. https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.1997.tb00304.x.

[78] G.M. Pressouyre, Trap theory of Hydrogen embrittlement, Acta Metall. 28 (1980) 895–911. https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90106-6.

[79] T. Magnin, Advances in Corrosion-Deformation Interactions, Trans Tech Publications. 202 (1996) 200. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.202.

[80] T. Magnin, Mechanisms of corrosion-fatigue of metallic alloys, Rev. Métallurgie. 99 (2002) 423–432. https://doi.org/10.1051/metal:2002161.

[81] M.P. Mueller, Dependence of Corrosion Fatigue Crack Initiation Mechanisms on the Corrosion Behavior of Two Stainless Chromium Steels, CORROSION. 38 (1982) 431–436. https://doi.org/10.5006/1.3577356.

[82] D.J. Duquette, Mechanisms of Corrosion Fatigue of Aluminium Alloys., Corros. Fatigue. 316 (1982) 16.

[83] L.V. Corsetti, D.J. Duquette, The effect of mean stress and environment on corrosion fatigue behavior of 7075-T6 aluminum, Metall. Trans. 5 (1974) 1087–1093. https://doi.org/10.1007/BF02644320.

[84] Y. Kondo, Prediction of Fatigue Crack Initiation Life Based on Pit Growth, CORROSION. 45 (1989) 7–11. https://doi.org/10.5006/1.3577891.

[85] N. Pauze, Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisée, Mines de Saint-Etienne, 2008.

[86] T.G. Langdon, Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement, Acta Mater. 61 (2013) 7035–7059. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.018.

[87] M. Murashkin, A. Medvedev, V. Kazykhanov, A. Krokhin, G. Raab, N. Enikeev, R.Z. Valiev, Enhanced Mechanical Properties and Electrical Conductivity in Ultrafine-Grained Al 6101 Alloy Processed via ECAP-Conform, Metals. 5 (2015) 2148–2164. https://doi.org/10.3390/met5042148.

[88] S. Dadbakhsh, A. Karimi Taheri, C.W. Smith, Strengthening study on 6082 Al alloy after combination of aging treatment and ECAP process, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 4758–4766. https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.017.

[89] E.A. El-Danaf, Mechanical properties, microstructure and texture of single pass equal channel angular pressed 1050, 5083, 6082 and 7010 aluminum alloys with different dies, Mater. Des. 32 (2011) 3838–3853. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.006.

[90] M.H. Goodarzy, H. Arabi, M.A. Boutorabi, S.H. Seyedein, S.H. Hasani Najafabadi, The effects of room temperature ECAP and subsequent aging on mechanical properties of 2024 Al alloy, J. Alloys Compd. 585 (2014) 753–759. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.202.

[91] W.J. Kim, C.S. Chung, D.S. Ma, S.I. Hong, H.K. Kim, Optimization of strength and ductility of 2024 Al by equal channel angular pressing (ECAP) and post-ECAP aging, Scr. Mater. 49 (2003) 333–338. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00260-4.

[92] M. Hockauf, L.W. Meyer, D. Nickel, G. Alisch, T. Lampke, B. Wielage, L. Krüger, Mechanical properties and corrosion behaviour of ultrafine-grained AA6082 produced by equal-channel angular pressing, J. Mater. Sci. 43 (2008) 7409–7417. https://doi.org/10.1007/s10853-008-2724-9.

[93] Y. Duan, L. Tang, G. Xu, Y. Deng, Z. Yin, Microstructure and mechanical properties of 7005 aluminum alloy processed by room temperature ECAP and subsequent annealing, J. Alloys Compd. 664 (2016) 518–529. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.022.

[94] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement, Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 881–981. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.003.

[95] C. Xu, S. Schroeder, P.B. Berbon, T.G. Langdon, Principles of ECAP–Conform as a continuous process for achieving grain refinement: Application to an aluminum alloy, Acta Mater. 58 (2010) 1379–1386. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.044.

[96] A. Korchef, A. Kahoul, Corrosion Behavior of Commercial Aluminum Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing, Int. J. Corros. 2013 (2013) 1–11. https://doi.org/10.1155/2013/983261.

[97] J.K. Kim, H.G. Jeong, S.I. Hong, Y.S. Kim, W.J. Kim, Effect of aging treatment on heavily deformed microstructure of a 6061 aluminum alloy after equal channel angular pressing, Scr. Mater. 45 (2001) 901–907. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01109-5.

[98] H.J. Roven, M. Liu, J.C. Werenskiold, Dynamic precipitation during severe plastic deformation of an Al–Mg–Si aluminium alloy, Mater. Sci. Eng. A. 483–484 (2008) 54–58. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.142.

[99] E.V. Bobruk, M.Y. Murashkin, V.U. Kazykhanov, R.Z. Valiev, Aging behavior and properties of ultrafine-grained aluminum alloys of Al-Mg-Si system, Rev. Adv. Mater. Sci. 31 (2012) 109–115.

[100] A. Goloborodko, O. Sitdikov, R. Kaibyshev, H. Miura, T. Sakai, Effect of pressing temperature on fine-grained structure formation in 7475 aluminum alloy during ECAP, Mater. Sci. Eng. A. 381 (2004) 121–128. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.049.

[101] O. Sitdikov, E. Avtokratova, T. Sakai, K. Tsuzaki, R. Kaibyshev, Y. Watanabe, Effect of Processing Temperature on Microstructure Development during ECAP of Al-Mg-Sc Alloy, Mater. Sci. Forum. 584–586 (2008) 481–486. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.584-586.481.

[102] J.-P. Baïlon, J.-M. Dorlot, Des Matériaux, 3ème édition, 2000.

[103] B. Bay, N. Hansen, D.A. Hughes, D. Kuhlmann-Wilsdorf, Overview no. 96 evolution of f.c.c. deformation structures in polyslip, Acta Metall. Mater. 40 (1992) 205–219. https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90296-Q.

[104] C. Perdrix, Comportement mécanique et évolution structurale de l'aluminium au cours de la déformation à chaud, École des Mines de Paris, 1983.

[105] T. Khelfa, M.A. Rekik, J.A. Muñoz-Bolaños, J.M. Cabrera-Marrero, M. Khitouni, Microstructure and strengthening mechanisms in an Al-Mg-Si alloy processed by equal channel angular pressing (ECAP), Int. J. Adv. Manuf. Technol. 95 (2017) 1–13. https://doi.org/10.1007/s00170-017-1310-1.

[106] M.I. Abd El Aal, M.M. Sadawy, Influence of ECAP as grain refinement technique on microstructure evolution, mechanical properties and corrosion behavior of pure aluminum, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 25 (2015) 3865–3876. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64034-1.

[107] M.H. Farshidi, M. Kazeminezhad, H. Miyamoto, Microstructure and mechanical properties of an Al–Mg–Si tube processed by severe plastic deformation and subsequent annealing, Mater. Sci. Eng. A. 640 (2015) 42–50. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.099.

[108] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J.J. Jonas, Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions, Prog. Mater. Sci. 60 (2014) 130–207. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.002.

[109] W. Chrominski, M. Lewandowska, Precipitation phenomena in ultrafine grained Al–Mg–Si alloy with heterogeneous microstructure, Acta Mater. 103 (2016) 547–557. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.030.

[110] I.L. Dillamore, W.T. Roberts, Preferred Orientation in Wrought and Annealed Metals, Metall. Rev. 10 (1965) 271–380. https://doi.org/10.1179/mtlr.1965.10.1.271.

[111] H.-J. Shin, H.-T. Jeong, D.N. Lee, Deformation and annealing textures of silver wire, Mater. Sci. Eng. A. 279 (2000) 244–253. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00535-3.

[112] K. Majchrowicz, Z. Pakieła, W. Chrominski, M. Kulczyk, Enhanced strength and electrical conductivity of ultrafine-grained Al-Mg-Si alloy processed by hydrostatic extrusion, Mater. Charact. 135 (2018) 104–114. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.023.

[113] W. Chrominski, M. Kulczyk, M. Lewandowska, K.J. Kurzydlowski, Precipitation strengthening of ultrafine-grained Al–Mg–Si alloy processed by hydrostatic extrusion, Mater. Sci. Eng. A. 609 (2014) 80–87. https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.04.092.

[114] W. Chrominski, S. Wenner, C.D. Marioara, R. Holmestad, M. Lewandowska, Strengthening mechanisms in ultrafine grained Al-Mg-Si alloy processed by hydrostatic extrusion – Influence of ageing temperature, Mater. Sci. Eng. A. 669 (2016) 447–458. https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.109.

[115] A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, G.I. Raab, T.R. McNelley, Influence of ECAP processing parameters on texture and microstructure of commercially pure aluminum, Mater. Sci. Eng. A. 441 (2006) 245–252. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.029.

[116] M. Ciemiorek, W. Chrominski, L. Olejnik, M. Lewandowska, Evaluation of mechanical properties and anisotropy of ultra-fine grained 1050 aluminum sheets produced by incremental ECAP, Mater. Des. 130 (2017) 392–402. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.069.

[117] D.M. Jafarlou, E. Zalnezhad, M.A. Hassan, M.A. Ezazi, N.A. Mardi, A.M.S. Hamouda, M. Hamdi, G.H. Yoon, Severe plastic deformation of tubular AA 6061 via equal channel angular pressing, Mater. Des. 90 (2016) 1124–1135. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.026.

[118] Q. Liu, X. Huang, D.J. Lloyd, N. Hansen, Microstructure and strength of commercial purity aluminium (AA 1200) cold-rolled to large strains, Acta Mater. 50 (2002) 3789–3802. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00174-X.

[119] R. Valiev, N. Enikeev, M. Murashkin, V. Kazykhanov, X. Sauvage, On the origin of extremely high strength of ultrafine–grained Al alloys produced by severe plastic deformation, Scr. Mater. 63 (2010) 949. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.07.014.

[120] E.O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, Proc. Phys. Soc. Sect. B. 64 (1951) 747–753. https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303.

[121] U. Chakkingal, P.F. Thomson, Development of microstructure and texture during high temperature equal channel angular extrusion of aluminium, J. Mater. Process. Technol. 117 (2001) 169–177. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01102-5.

[122] H. Miyamoto, Corrosion of Ultrafine Grained Materials by Severe Plastic Deformation, an Overview, Mater. Trans. 57 (2016) 559–572. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015452.

[123] D. Song, A. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang, Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 19 (2009) 1065–1070. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60407-0.

[124] K.D. Ralston, N. Birbilis, C.H.J. Davies, Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals, Scr. Mater. 63 (2010) 1201–1204. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.035.

[125] J.G. Brunner, N. Birbilis, K.D. Ralston, S. Virtanen, Impact of ultrafine-grained microstructure on the corrosion of aluminium alloy AA2024, Corros. Sci. 57 (2012) 209–214. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.016.

[126] K.D. Ralston, D. Fabijanic, N. Birbilis, Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium, Electrochimica Acta. 56 (2011) 1729–1736. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.023.

[127] S.H. Kim, U. Erb, et K.T. Aust, Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in huge purity aluminum, Scr. Mater. 44 (2001) 835–839. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00682-5.

[128] R. Ly, K.T. Hartwig, H. Castaneda, Effects of strain localization on the corrosion behavior of ultra-fine grained aluminum alloy AA6061, Corros. Sci. 139 (2018) 47–57. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.023.

[129] O. Jilani, N. Njah, P. Ponthiaux, Transition from intergranular to pitting corrosion in fine grained aluminum processed by equal channel angular pressing, Corros. Sci. 87 (2014) 259–264. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.031.

[130] W.J. Liang, P.A. Rometsch, L.F. Cao, N. Birbilis, General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu, Corros. Sci. 76 (2013) 119–128. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.035.

[131] C.S. Chung, J.K. Kim, H.K. Kim, W.J. Kim, Improvement of high-cycle fatigue life in a 6061 Al alloy produced by equal channel angular pressing, Mater. Sci. Eng. A. 337 (2002) 39–44. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00010-2.

[132] M.Kh. Rabinovich, M.V. Markushev, Influence of fine-grained structure and superplastic deformation on the strength of aluminium alloys, J. Mater. Sci. 31 (1996) 4997–5001. https://doi.org/10.1007/BF00355893.

[133] L. Köhler, K. Hockauf, T. Lampke, Influence of Particulate Reinforcement and Equal-Channel Angular Pressing on Fatigue Crack Growth of an Aluminum Alloy, Metals. 5 (2015) 790–801. https://doi.org/10.3390/met5020790.

[134] A. Vinogradov, S. Nagasaki, V. Patlan, K. Kitagawa, M. Kawazoe, Fatigue properties of 5056 Al-Mg alloy produced by equal-channel angular pressing, Nanostructured Mater. 11 (1999) 925–934. https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00392-X.

[135] M. Murashkin, I. Sabirov, D. Prosvirnin, I. Ovid'ko, V. Terentiev, R. Valiev, S. Dobatkin, Fatigue Behavior of an Ultrafine-Grained Al-Mg-Si Alloy Processed by High-Pressure Torsion, Metals. 5 (2015) 578–590. https://doi.org/10.3390/met5020578.

[136] A. Esmaeili, M.H. Shaeri, M.T. Noghani, A. Razaghian, Fatigue behavior of AA7075 aluminium alloy severely deformed by equal channel angular pressing, J. Alloys Compd. 757 (2018) 324–332. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.085.

[137] M.S. Soliman, E.A. El-Danaf, A.A. Almajid, Enhancement of static and fatigue strength of 1050 Al processed by equal-channel angular pressing using two routes, Mater. Sci. Eng. A. 532 (2012) 120–129. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.072.

[138] S.R. Agnew, J.R. Weertman, Cyclic softening of ultrafine grain copper, Mater. Sci. Eng. A. 244 (1998) 145–153. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00689-8.

[139] M.M. Sharma, J.D. Tomedi, J.M. Parks, A microscopic study on the corrosion fatigue of ultra-fine grained and conventional Al–Mg alloy, Corros. Sci. 93 (2015) 180–190. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.020.

[140] A. Laurino, E. Andrieu, J.-P. Harouard, G. Odemer, J.-C. Salabura, C. Blanc, Effect of corrosion on the fatigue life and fracture mechanisms of 6101 aluminum alloy wires for car manufacturing applications, Mater. Des. 53 (2014) 236–249. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.079.

[141] T. Yamasaki, H. Miyamoto, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto, Corrosion Fatigue of Ultra-Fine Grain Copper Fabricated by Severe Plastic Deformation, Ultrafine Grained Materials II, John Wiley & Sons, Ltd. (2013) 361–370. https://doi.org/10.1002/9781118804537.ch42.

[142] The Aluminum Association, International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys, 2015.

[143] G.J. Raab, R.Z. Valiev, T.C. Lowe, Y.T. Zhu, Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP–Conform, Mater. Sci. Eng. A. 382 (2004) 30–34. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.021.

[144] T. Baudin, Analyse EBSD Principe et cartographies d'orientations, Techniques de l'ingénieur, 2010.

[145] Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Z. Jin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Microstructures and mechanical properties of ultrafine grained 7075 Al alloy processed by ECAP and their evolutions during annealing, Acta Mater. 52 (2004) 4589–4599. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.06.017.

[146] M. Suresh, A. Sharma, A.M. More, R. Kalsar, A. Bisht, N. Nayan, S. Suwas, Effect of equal channel angular pressing (ECAP) on the evolution of texture, microstructure and mechanical properties in the Al-Cu-Li alloy AA2195, J. Alloys Compd. 785 (2019) 972–983. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.161.

[147] P.B. Prangnell, J.S. Hayes, J.R. Bowen, P.J. Apps, P.S. Bate, Continuous recrystallisation of lamellar deformation structures produced by severe deformation, Acta Mater. 52 (2004) 3193–3206. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.03.019.

[148] H. Jazaeri, F.J. Humphreys, The transition from discontinuous to continuous recrystallization in some aluminium alloys: II – annealing behaviour, Acta Mater. 52 (2004) 3251–3262. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.03.031.

[149] S. Suwas, R. Arruffat Massion, L.S. Tóth, J.-J. Fundenberger, B. Beausir, Evolution of texture during equal channel angular extrusion of commercially pure aluminum: Experiments and simulations, Mater. Sci. Eng. A. 520 (2009) 134–146. https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.05.028.

[150] Z.C. Wang, P.B. Prangnell, Microstructure refinement and mechanical properties of severely deformed Al–Mg–Li alloys, Mater. Sci. Eng. A. 328 (2002) 87–97. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01681-1.

[151] D.A. Hughes, N. Hansen, High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms, Acta Mater. 45 (1997) 3871–3886. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00027-X.

[152] M.H. Shaeri, M. Shaeri, M. Ebrahimi, M.T. Salehi, S.H. Seyyedein, Effect of ECAP temperature on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu alloy, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 26 (2016) 182–191. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.03.003.

[153] Y.Y. Wang, P.L. Sun, P.W. Kao, C.P. Chang, Effect of deformation temperature on the microstructure developed in commercial purity aluminum processed by equal channel angular extrusion, Scr. Mater. 50 (2004) 613–617. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.11.027.

[154] I. Mazurina, T. Sakai, H. Miura, O. Sitdikov, R. Kaibyshev, Effect of deformation temperature on microstructure evolution in aluminum alloy 2219 during hot ECAP, Mater. Sci. Eng. A. 486 (2008) 662–671. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.070.

[155] A. Yamashita, D. Yamaguchi, Z. Horita, T.G. Langdon, Influence of pressing temperature on microstructural development in equal-channel angular pressing, Mater. Sci. Eng. A. 287 (2000) 100–106. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00836-4.

[156] M.I. Abd El Aal, M.M. Sadawy, Influence of ECAP as grain refinement technique on microstructure evolution, mechanical properties and corrosion behavior of pure aluminum, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 25 (2015) 3865–3876. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64034-1.

[157] A. Rollett, F. Humphreys, S.R. Gregory, M. Hatherly, Recrystallization and Related Annealing Phenomena - 2nd Edition, Pergamon, 2004.

[158] O. Engler, V. Randle, Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture, and Orientation Mapping, Second Edition, CRC Press, 2009.

[159] S.C. Wang, M.J. Starink, N. Gao, C. Xu, T.G. Langdon, Grain structure and texture development during ECAP of two heat-treatable Al-based alloys, Rev. Adv. Mater. Sci. 10 (2005) 249–255. https://doi.org/10(3):249-255.

[160] S.G. Chowdhury, C. Xu, T.G. Langdon, Texture evolution in an aluminum alloy processed by ECAP with concurrent precipitate fragmentation, Mater. Sci. Eng. A. 473 (2008) 219–225. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.052.

[161] O. Sitdikov, E. Avtokratova, T. Sakai, Microstructural and texture changes during equal channel angular pressing of an Al–Mg–Sc alloy, J. Alloys Compd. 648 (2015) 195–204. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.029.

[162] A.P. Zhilyaev, D.L. Swisher, K. Oh-ishi, T.G. Langdon, T.R. McNelley, Microtexture and microstructure evolution during processing of pure aluminum by repetitive ECAP, Mater. Sci. Eng. A. 429 (2006) 137–148. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.009.

[163] N.A. Belov, D.G. Eskin, et A.A. Aksenov, Iron in Aluminum Alloys : impurity and alloying elements, Taylor & Francis Ltd., 2002.

[164] V. Guillaumin, G. Mankowski, Influence of Overaging Treatment on Localized Corrosion of Al 6056, CORROSION. 56 (2000) 12–23. https://doi.org/10.5006/1.3280517.

[165] C. Xu, R. Zheng, S. Hanada, W. Xiao, C. Ma, Effect of hot extrusion and subsequent T6 treatment on the microstructure evolution and tensile properties of an Al-6Si-2Cu-0.5Mg alloy, Mater. Sci. Eng. A. 710 (2018) 102–110. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.052.

[166] R.E. Smallman, A.H.W. Ngan, Physical Metallurgy and Advanced Materials - 7th Edition, Butterworth-Heinemann, 2007.

[167] S. Hirosawa, T. Hamaoka, Z. Horita, S. Lee, K. Matsuda, D. Terada, Methods for Designing Concurrently Strengthened Severely Deformed Age-Hardenable Aluminum Alloys by Ultrafine-Grained and Precipitation Hardenings, Metall. Mater. Trans. A. 44 (2013) 3921–3933. https://doi.org/10.1007/s11661-013-1730-y.

[168] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter, On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials, Scr. Metall. 23 (1989) 1679–1683. https://doi.org/10.1016/0036-9748(89)90342-6.

[169] A. Dubyna, A. Mogucheva, R. Kaibyshev, Hall-petch relationship in an Al-Mg-Sc alloy subjected to ECAP, Adv. Mater. Res. 922 (2014) 120–125. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.922.120.

[170] X. Zhang, X. Zhou, T. Hashimoto, B. Liu, Localized corrosion in AA2024-T351 aluminium alloy: Transition from intergranular corrosion to crystallographic pitting, Mater. Charact. 130 (2017) 230–236. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.06.022.

[171] Z. Ahmad, A. Ul-Hamid, A.-A. B.J, The corrosion behavior of scandium alloyed Al 5052 in neutral sodium chloride solution, Corros. Sci. 43 (2001) 1227–1243. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00147-5.

[172] R. Parvizi, A.E. Hughes, M.Y. Tan, R.K.W. Marceau, M. Forsyth, P. Cizek, A.M. Glenn, Probing corrosion initiation at interfacial nanostructures of AA2024-T3, Corros. Sci. 116 (2017) 98–109. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.006.

[173] J.F. Humphreys, P.S. Bate, A. Gholinia, I. Brough, Measuring and Modelling the Microstructures of Two-Phase Aluminium Alloys after Deformation, Mater. Sci. Forum. 715–716 (2012) 23–32. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.715-716.23.

[174] F.J. Humphreys, Local lattice rotations at second phase particles in deformed metals, Acta Metall. 27 (1979) 1801–1814. https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90071-3.

[175] S. Lynch, Mechanisms of hydrogen assisted cracking - A review, International Conference on Hydrogen Effects on Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions, Moran, WY. (2003) 449–466.

[176] R. Ambat, A.J. Davenport, G.M. Scamans, A. Afseth, Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium, Corros. Sci. 48 (2006) 3455–3471. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.01.005.

[177] C. Rochet, M. Véron, E.F. Rauch, T.C. Lowe, B. Arfaei, A. Laurino, J.-P. Harouard, C. Blanc, Influence of Equal-Channel Angular Pressing on the Microstructure and Corrosion Behaviour of a 6xxx Aluminium Alloy for Automotive Conductors, Acceptée pour publication dans Corrosion Science. (2020).

[178] R.M. Pidaparti, A.S. Rao, Analysis of pits induced stresses due to metal corrosion, Corros. Sci. 50 (2008) 1932–1938. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.003.

[179] G.S. Chen, K.-C. Wan, M. Gao, R.P. Wei, T.H. Flournoy, Transition from pitting to fatigue crack growth—modeling of corrosion fatigue crack nucleation in a 2024-T3 aluminum alloy, Mater. Sci. Eng. A. 219 (1996) 126–132. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10414-7.

[180] R.M. Chlistovsky, P.J. Heffernan, D.L. DuQuesnay, Corrosion-fatigue behaviour of 7075-T651 aluminum alloy subjected to periodic overloads, Int. J. Fatigue. 29 (2007) 1941–1949. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2007.01.010.

[181] X.-D. Li, X.-S. Wang, H.-H. Ren, Y.-L. Chen, Z.-T. Mu, Effect of prior corrosion state on the fatigue small cracking behaviour of 6151-T6 aluminum alloy, Corros. Sci. 55 (2012) 26–33. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.025.

[182] S.I. Rokhlin, J.-Y. Kim, H. Nagy, B. Zoofan, Effect of pitting corrosion on fatigue crack initiation and fatigue life, Eng. Fract. Mech. 62 (1999) 425–444. https://doi.org/10.1016/S0013-7944(98)00101-5.

[183] N.E.C. Co, J.T. Burns, Effects of macro-scale corrosion damage feature on fatigue crack initiation and fatigue behavior, Int. J. Fatigue. 103 (2017) 234–247. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.05.028.

[184] K. van der Walde, B.M. Hillberry, Initiation and shape development of corrosion-nucleated fatigue cracking, Int. J. Fatigue. 29 (2007) 1269–1281. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2006.10.010.

[185] F.P. Ford, Quantitative examination of slip-dissolution and hydrogen-embrittlement theories of cracking in aluminium alloys, Met. Sci. 12 (1978) 326–334. https://doi.org/10.1179/msc.1978.12.7.326.

[186] C. Menzemer, T.S. Srivatsan, The effect of environment on fatigue crack growth behavior of aluminum alloy 5456, Mater. Sci. Eng. A. 271 (1999) 188–195. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00222-1.

[187] D.A. Jones, A unified mechanism of stress corrosion and corrosion fatigue cracking, Metall. Trans. A. 16 (1985) 1133–1141. https://doi.org/10.1007/BF02811682.

[188] F. Menan, G. Hénaff, Synergistic action of fatigue and corrosion during crack growth in the 2024 aluminium alloy, Procedia Eng. 2 (2010) 1441–1450. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.03.156.

[189] Z. Wang, P. Chen, H. Li, B. Fang, R. Song, Z. Zheng, The intergranular corrosion susceptibility of 2024 Al alloy during re–ageing after solution treating and cold–rolling, Corros. Sci. 114 (2017) 156–168. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.013.

[190] C. Schnatterer, D. Zander, Influence of the grain boundary chemistry on the intergranular corrosion mechanisms of a high-strength Al-Mg-Si alloy, Surf. Interface Anal. 48 (2016) 750–754. https://doi.org/10.1002/sia.5859.

[191] Y. Zheng, B. Luo, Z. Bai, J. Wang, Y. Yin, Study of the Precipitation Hardening Behaviour and Intergranular Corrosion of Al-Mg-Si Alloys with Differing Si Contents, 7 (2017) 387–399. https://doi.org/10.3390/met7100387.

[192] S.B. Kang, L. Zhen, H.W. Kim, S.T. Lee, Effect of Cold Rolling and Aging Treatment on Mechanical Property and Precipitation Behavior in a Al-Mg-Si Alloy, Mater. Sci. Forum. 217–222 (1996) 827–832. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.217-222.827.

[193] M. Liu, T. Jiang, J. Wang, Q. Liu, Z. Wu, Y. Yu, P.C. Skaret, H.J. Roven, Aging behavior and mechanical properties of 6013 aluminum alloy processed by severe plastic deformation, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 24 (2014) 3858–3865. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63543-3.

[194] W.J. Kim, C.S. Chung, D.S. Ma, S.I. Hong, H.K. Kim, Optimization of strength and ductility of 2024 Al by equal channel angular pressing (ECAP) and post-ECAP aging, Scr. Mater. 49 (2003) 333–338. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00260-4.

[195] S. Farè, N. Lecis, M. Vedani, Aging Behaviour of Al-Mg-Si Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation by ECAP and Cold Asymmetric Rolling, J. Metall. (2011) 1–8. https://doi.org/10.1155/2011/959643.

[196] C.S.T. Chang, J. Banhart, Low-Temperature Differential Scanning Calorimetry of an Al-Mg-Si Alloy, Metall. Mater. Trans. A. 42 (2011) 1960–1964. https://doi.org/10.1007/s11661-010-0596-5.

[197] R. Ivanov, Solute clustering in multi-component aluminium alloys, Univeristé Grenoble Alpes, 2017.

[198] V. Noseda Grau, A. Cuniberti, A. Tolley, V. Castro Riglos, M. Stipcich, Solute clustering behavior between 293K and 373K in a 6082 Aluminum alloy, J. Alloys Compd. 684 (2016) 481–487. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.197.

[199] H.S. Zurob, H. Seyedrezai, A model for the growth of solute clusters based on vacancy trapping, Scr. Mater. 61 (2009) 141–144. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.03.025.

[200] S. Pogatscher, H. Antrekowitsch, H. Leitner, T. Ebner, P.J. Uggowitzer, Mechanisms controlling the artificial aging of Al–Mg–Si Alloys, Acta Mater. 59 (2011) 3352–3363. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.02.010.

[201] L.A. Girifalco, H. Herman, A model for the growth of Guinier-Preston zones-the vacancy pump, Acta Metall. 13 (1965) 583–590. https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90120-3.

[202] J.W. Evancho, J.T. Staley, Kinetics of precipitation in aluminum alloys during continuous cooling, Metall. Trans. 5 (1974) 43. https://doi.org/10.1007/BF02642924.

[203] T. Saito, C.D. Marioara, J. Røyset, K. Marthinsen, R. Holmestad, The effects of quench rate and pre-deformation on precipitation hardening in Al–Mg–Si alloys with different Cu amounts, Mater. Sci. Eng. A. 609 (2014) 72–79. https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.04.094.

[204] C. Blanc, I. Aubert, Couplage "mécanique-microstructure-corrosion" : concepts, essais, modélisations et cas concrets, ISTE editions, 2018.

[205] J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorenz, W. Paatsch, AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films, Corros. Sci. 24 (1984) 945–952. https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90115-X.

[206] N.F. Mott, The Theory of Crystal Rectifiers, Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci. 171 (1939) 27–38. https://doi.org/10.1098/rspa.1939.0051.

[207] W. Schottky, Statistik Und Thermodynamik Der Unordnungszustände In Kristallen, Insbesondere Bei Geringer Fehlordnung, Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 45 (1939) 33–72. https://doi.org/10.1002/bbpc.193900004.

[208] F.J. Martin, G.T. Cheek, W.E. O'Grady, P.M. Natishan, Impedance studies of the passive film on aluminium, Corros. Sci. 47 (2005) 3187–3201. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.058.

[209] C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, A Point Defect Model for Anodic Passive Films I . Film Growth Kinetics, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1187–1194. https://doi.org/10.1149/1.2127591.

[210] D.D. Macdonald, The Point Defect Model for the Passive State, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 3434–3449. https://doi.org/10.1149/1.2069096.

[211] D.D. Macdonald, The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects, Electrochimica Acta. 56 (2011) 1761–1772. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.005.

[212] S.-M. Moon, S.-I. Pyun, The mechanism of stress generation during the growth of anodic oxide films on pure aluminium in acidic solutions, Electrochimica Acta. 43 (1998) 3117–3126. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10194-3.

[213] L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, G. Ting, The passive film characteristics of several plastic deformation 2099 Al–Li alloy, J. Alloys Compd. 662 (2016) 143–149. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.051.

[214] L. Kobotiatis, N. Kioupis, P.G. Koutsoukos, Electronic Properties of Passive Films Grown on Al 7075 in Solutions Containing Oxalate and Chromate, CORROSION. 53 (1997) 562–571. https://doi.org/10.5006/1.3290288.

[215] Y.F. Cheng, J.L. Luo, Passivity and pitting of carbon steel in chromate solutions, Electrochimica Acta. 44 (1999) 4795–4804. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00264-9.

[216] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, T. Shibata, Semiconductive behavior of passive films formed on Fe-Cr alloy, J. Electroceramics. 16 (2006) 49–54. https://doi.org/10.1007/s10832-006-5703-z.

Résumé de Thèse

La récente prise de conscience de l'impact des activités industrielles sur l'environnement et la santé a initié toute une dynamique, en particulier au sein des entreprises, visant à mettre en place des solutions pour limiter les effets négatifs de ces activités. Ainsi, ce projet de thèse s'inscrit dans un programme de développement technologique de la société LEONI Wiring Systems qui a pour objectif le remplacement des câbles électriques automobiles en cuivre par des alliages d'aluminium afin de réduire la masse et le coût du système de distribution électrique et ainsi l'impact écologique et économique des futurs véhicules. L'un des freins à ce projet est lié aux performances électriques inférieures des alliages d'aluminium par rapport au cuivre. C'est la raison pour laquelle, dans ce travail, on se propose d'étudier un nouveau procédé, appelé Equal-Channel Angular Pressing (ECAP), qui permettrait, une fois introduit dans le processus de fabrication des câbles, d'améliorer les propriétés électriques des alliages, mais aussi leurs propriétés mécaniques sans pour autant dégrader leurs propriétés en corrosion et fatigue-corrosion.

Premièrement, les paramètres microstructuraux liés au procédé ECAP et identifiés comme critiques vis-à-vis des propriétés en service, en particulier la résistance à la corrosion, d'un alliage d'aluminium de la série 6xxx ont été déterminés. La sensibilité de l'alliage à une sollicitation en fatigue-corrosion a ensuite été analysée au regard des résultats précédents. Enfin, l'influence de l'ECAP sur les cinétiques de vieillissement microstructural de l'alliage a été étudiée. Ce travail constitue donc un socle conséquent de résultats sur lequel LEONI pourra s'appuyer pour introduire le procédé ECAP dans le processus de fabrication de câbles automobiles en alliages d'aluminium plus économiques et écologiques.

Mots clés : Alliages d'aluminium, déformation plastique sévère, microstructure, corrosion, fatigue-corrosion

Thesis abstract

The recent awareness of the impact of industrial activities on health and environment initiated a new dynamic, in particular in the industry, which aim is to come up with new solutions limiting the negative effects of these activities. In this framework, this thesis project is part of a technological development project from LEONI Wiring Systems which objective is to replace copper electrical wires by aluminum alloys. This will allow a decrease in both weight and cost of the electrical distribution system which will result in a lower ecological and economical impact of vehicles to come. One of the drawbacks to this project is related to the lower electrical conductivity of aluminum alloys when compared to copper. This is the reason why, in this work, we propose to study a new process called Equal-Channel Angular Pressing (ECAP), which may allow not only an increase in electrical conductivity but also an increase in mechanical properties without degrading the resistance to corrosion, and fatigue-corrosion of aluminum alloys.

First, the microstructural parameters related to the ECAP process, which are critical regarding in-service properties, in particular the corrosion properties, of a 6xxx aluminum alloy were identified. Then, the susceptibility of the alloy to fatigue-corrosion embrittlement was analysed considering the previous results. Finally, the influence of ECAP on ageing kinetics was investigated. This work as a whole gather a large amount of results from which LEONI will take advantage in order to introduce the ECAP process into the manufacturing process of aluminum wires.

Keywords: Aluminum alloys, severe plastic deformation, microstructure, corrosion, fatigue-corrosion