



HAL
open science

Modèle théorique de la dissolution sélective des joints de grains. Application à la corrosion intergranulaire

Luc Beaunier

► To cite this version:

Luc Beaunier. Modèle théorique de la dissolution sélective des joints de grains. Application à la corrosion intergranulaire. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1979. Français. NNT : . tel-04604835

HAL Id: tel-04604835

<https://hal.science/tel-04604835>

Submitted on 7 Jun 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
- Paris 6 -

par

LUC BEAUNIER

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

SUJET DE LA THESE :

Modèle théorique de la dissolution sélective des joints de grains. Application à la corrosion intergranulaire.

SOUTENUE LE

13 Mars 1979

DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

M. A. AUTHIER
M. A. DESESTRET
M. I. EPELBOIN
M. M. FROMENT
M. J. OUDAR
M. G. SAINFORT
M. J. TALBOT

Cette étude a été effectuée dans le Groupe de Recherche n° 4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur I. EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et qui a permis que ce travail parvienne à son terme dans de bonnes conditions.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a assuré la direction de cette étude et favorisé ce travail avec une grande bienveillance.

Je prie Monsieur Le Professeur A. AUTHIER, Directeur du Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de l'Université Pierre et Marie Curie, d'accepter l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir initié à la Cristallographie et avoir suivi la progression de mes travaux avec intérêt.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Les Professeurs J. OUDAR et J. TALBOT ainsi qu'à Messieurs A. DESESTRET du Centre de Recherche de Creusot-Loire et G. SAINFORT du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble d'avoir bien voulu participer à mon Jury.

Mes plus sincères remerciements vont à Madame C. VIGNAUD pour son aide et pour les multiples discussions que nous avons eues.

Enfin je remercie l'ensemble du personnel du Laboratoire pour les idées échangées ou leur concours matériel et tout particulièrement Madame C. MAZET qui a eu la lourde tâche de dactylographier cette Thèse.

I N T R O D U C T I O N

Les progrès industriels conduisent à mettre en oeuvre de nouvelles techniques où les métaux et alliages sont soumis à des conditions d'emploi très sévères. En particulier, les industries chimiques et nucléaires doivent résoudre de graves problèmes de corrosion car les matériaux métalliques y sont soumis à un environnement fortement agressif. La corrosion endommage le matériau et compromet sa fiabilité tout particulièrement lorsqu'il s'agit d'une corrosion localisée. Ce mémoire est consacré à l'étude du mécanisme de la corrosion intergranulaire ; celle-ci correspond à la dissolution préférentielle des zones d'émergence des joints de grains à la surface des matériaux mis en présence d'un milieu agressif. Nous avons limité cette recherche au cas des matériaux en phases homogènes ne présentant pas de précipitation intergranulaire. Les milieux susceptibles d'entraîner une attaque intergranulaire sont très variés : gaz, solutions, sels fondus, métaux liquides ... Par ailleurs, les conditions de mise en oeuvre sont très diversifiées et entraînent une susceptibilité à la dissolution localisée plus ou moins importante suivant la nature du traitement thermique du matériau et ses conditions d'emploi (température, irradiation, contrainte mécanique ...). Au terme de ce préambule, nous constatons que la situation est complexe compte tenu des nombreux paramètres à prendre en compte. Néanmoins, quelles que soient les conditions dans lesquelles se trouve le matériau métallique, il est clair que la corrosion intergranulaire dépend étroitement des propriétés physico-chimiques du métal et de ces joints de grains. Il nous a donc semblé qu'une approche de ces processus pouvait être tentée grâce à l'établissement de corrélations étroites entre ces propriétés physico-chimiques et l'importance de la corrosion intergranulaire. C'est pourquoi, dans cette Thèse, nous avons recherché, dans un premier stade, à mettre au point et à exploiter une méthode de dissolution anodique des zones intergranulaires en vue de caractériser la susceptibilité et la réactivité

.../...

intrinsèque des joints de grains. Cela nous a permis ultérieurement de proposer une interprétation des résultats de la corrosion intergranulaire en fonction de la nature des éléments de matrice, de la pureté des matériaux et de la structure des joints de grains obtenus par voie électrochimique en solution aqueuse d'acide.

Dans un premier chapitre, nous exposerons à l'aide de données bibliographiques *les différents facteurs qui régissent la corrosion intergranulaire.*

Dans le deuxième chapitre, nous préciserons les conditions expérimentales du *test de corrosion intergranulaire* que nous avons mis au point ainsi que les caractéristiques des matériaux polycristallins et bicristallins que nous avons étudiés.

Dans le troisième chapitre, nous verrons comment les données électrochimiques confrontées aux mesures quantitatives de la pénétration intergranulaire nous ont permis d'établir un *modèle théorique original de la dissolution anodique des joints de grains.* Celui-ci nous a alors amené à caractériser la susceptibilité des joints de grains à la dissolution en fonction de trois facteurs principaux que nous étudierons sur des cas particuliers dans les chapitres suivants.

Dans le quatrième chapitre, nous verrons *l'influence des éléments majeurs de matrice* dans le cas d'alliages Fe-Ni-Cr à chrome et nickel variable. Puis, dans le cinquième chapitre, nous étudierons *l'influence d'un élément soluté* - le silicium - dans une matrice de nickel où l'on a mis en évidence un phénomène de ségrégation intergranulaire pour certaines teneurs en silicium. Enfin, dans le sixième chapitre, mettant en oeuvre une série de bicristaux d'acier inoxydable présentant des joints de grains de flexion symétriques et asymétriques, nous révélerons *l'influence de la structure des joints de grains* sur la corrosion intergranulaire. Les paramètres étudiés ici sont la désorientation des bicristaux de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ et l'asymétrie. A ce sujet, nous établissons un modèle structural des joints de grains qui nous permet d'interpréter avec succès les résultats expérimentaux de la corrosion intergranulaire. Ce modèle fait intervenir l'existence de zones de cohésion et de décohésion au niveau des joints de grains.

	Pages
INTRODUCTION	
CHAPITRE I : LES FACTEURS DE LA CORROSION INTERGRANULAIRE	
I - A : Méthodes d'étude de la corrosion intergranulaire	3
I - B : Initiation et propagation de l'attaque des joints de grains	4
I - C : Influence de la structure des joints de grains	7
I - D : Influence de la composition de la matrice et des joints de grains	11
Bibliographie	15
CHAPITRE II : METHODES ET MATERIAUX	
II - A : Méthodes expérimentales et caractérisation de la corrosion intergranulaire	
- A-a : Technique d'attaque potentiostatique	22
Montage potentiostatique	23
Choix de la solution	25
Préparation des échantillons	26
- A-b : Caractérisation de la corrosion intergranulaire	26
Observation des échantillons	28
II - B : Matériaux étudiés	
- B-a : Définition des bicristaux	31
1 - Joint de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$	32
2 - Joint de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$	
Détermination des paramètres caractéristiques des joints de grains	34
- B-b : Préparation des échantillons bicristallins	35
- B-c : Alliages polycristallins de Nickel-Silicium	36
- B-d : Alliages polycristallins à base de nickel à teneur variable en élément de base.	37
Bibliographie	38

CHAPITRE III : MÉCANISME DE DISSOLUTION DES ZONES INTERGRANULAIRES

III - A	: Interprétation du faciès de l'attaque des joints de grains	40
- A-a	: Observation de l'attaque intergranulaire Cas d'un bicristal de nickel	40
- A-a-1	: Influence du temps sur la corrosion intergranulaire	42
- A-a-2	: Influence de la densité de courant	43
- A-b	: Caractéristiques des sillons d'attaque	43
- A-b-1	: Amorçage et propagation de la corrosion	43
- A-b-2	: Équilibre géométrique du sillon d'attaque	45
III - B	: Modèle électrochimique de la dissolution	48
- B-a	: Dissolution des joints de grains	48
- B-b	: Choix des paramètres expérimentaux	52
III - C	: Interprétation des résultats expérimentaux	56
- C-a	: Caractéristiques des attaques transpassives	56
- C-b	: Paramètres influençant la dissolution des joints de grains	59
- C-b-1	: Interprétation des paramètres A et B	60
- C-b-2	: Courant de dissolution	63
- C-b-3	: Cinétique de dissolution d'un métal en transpassivité	65
- C-b-4	: Signification des paramètres α_0 et I_{J_0}	67
	Bibliographie	74

CHAPITRE IV : ACTION DES ÉLÉMENTS MAJEURS DES ALLIAGES SUR LA CORROSION INTERGRANULAIRE

Étude d'alliages à base de nickel

IV - A	: Définition des alliages étudiés	76
IV - B	: Caractéristiques électrochimiques des alliages	77
IV - C	: Influence des conditions d'attaque	78
- C-a	: Influence du temps de maintien transpassif	
- C-b	: Influence du potentiel de maintien	

IV - D	: Attaque intergranulaire des alliages	79
IV - E	: Interprétation des résultats	81
	Bibliographie	84
CHAPITRE V	: INFLUENCE DES IMPURETES SUR LA CORROSION INTERGRANULAIRE	
	Etude de la solution solide de l'alliage Nickel-Silicium	
V - A	: Caractéristiques des alliages de la solution solide Ni-Si	86
V - B	: Dissolution électrochimique des alliages Ni-Si	89
- B-a	: Action dépassivante du silicium	89
- B-b	: Valence de dissolution du nickel	90
- B-c	: Oxydation anodique des alliages Ni-Si	94
- B-d	: Propriétés des alliages Ni-Si dans l'acide silicique	96
- B-e	: Rôle de la structure électronique des alliages	97
V - C	: Attaque intergranulaire des alliages Ni-Si	99
- C-a	: Observation des attaques	99
- C-b	: Résultats des mesures	101
- C-c	: Facteur d'influence du silicium	103
V - D	: Interprétation des résultats expérimentaux	104
- D-a	: Dissolution électrochimique comparée des joints de grains et de la matrice	104
- D-b	: Corrosion anormale des alliages à faible teneur en silicium	109
- D-c	: Ecart au modèle de dissolution intergranulaire	111
- D-d	: Influence du silicium sur l'énergie des joints de grains du nickel	113

V - E	: Mise en évidence de la ségrégation	116
- E-a	: Essai de caractérisation	116
- E-b	: Observation et analyse de la ségrégation du silicium	120
- E-b-1	: <i>Observation en microscopie électronique à transmission et analyse en perte d'énergie d'électrons transmis</i>	120
- E-b-2	: <i>Analyse X en lames minces</i>	121
	Bibliographie	127

CHAPITRE VI : INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS SUR LA CORROSION INTERGRANULAIRE

BICRISTAUX D'ACIER INOXYDABLE D'AXE DE FLEXION $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

JOINTS DE GRAINS SYMETRIQUES ET ASYMETRIQUES

VI - A	: Description structurale des bicristaux	131
	Caractérisation des joints de grains	133
VI - B	: Influence des conditions d'attaque	135
- B-a	: Influence du temps d'attaque	136
- B-b	: Influence de la pureté	137
- B-c	: Anisotropie des vitesses de dissolution en fonction de l'orientation cristalline	138
VI - C	: Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion	140
- C-a	: Axe de flexion $\langle 100 \rangle$	140
- C-b	: Axe de flexion $\langle 110 \rangle$	141
VI - D	: Attaque parallèle à l'axe de flexion	142
- D-a	: Axe de flexion $\langle 100 \rangle$	142
- D-b	: Axe de flexion $\langle 110 \rangle$	144
VI - E	: Autodiffusion intergranulaire	147

VI - F	: Interprétation de la corrosion intergranulaire modèle de joints de grains	149
- F-a	: Discussion	149
- F-b	: Propriétés cristallographiques des joints de grains	151
1 -	<i>Description des interfaces</i>	152
2 -	<i>Description des joints de flexion asymétriques de coïncidence</i>	155
3 -	<i>Calcul des périodes de coïncidence</i>	161
	<i>Coïncidences d'ordre élevé</i>	162
4 -	<i>Résolution des contraintes</i>	164
5 -	<i>Paramètre d'homogénéité des joints de grains</i>	167
5 - 1	Critères de coïncidence	167
5 - 2	Critères de décohésion	170
5 - 3	Interprétation du rapport D/C	171
- F-c	: Joints de grains asymétriques	174
1 -	<i>Coïncidence exacte</i>	174
2 -	<i>Structure de marches</i>	175
3 -	<i>Corrosion des joints asymétriques</i>	175
	Bibliographie	180
CONCLUSION		184

CHAPITRE I

LES FACTEURS DE LA CORROSION INTERGRANULAIRE

Les phénomènes de corrosion localisée sont particulièrement dangereux car ils affectent des zones limitées où la vitesse de corrosion peut être élevée et conduire à un déchaussement des grains du métal. Les phénomènes observés peuvent avoir plusieurs origines : ségrégations, précipitations, défauts structuraux des joints de grains ... Ainsi, la précipitation de phases étrangères au voisinage des joints de grains, due à un traitement thermique de sensibilisation, peut entraîner suivant la nature de l'environnement agressif, la dissolution préférentielle des précipités ou des zones voisines des précipités appauvries en élément constituant la matrice. C'est le cas de la corrosion intergranulaire de certains alliages légers et des aciers inoxydables, austénitiques et ferritiques, sensibilisés. Nous ne traiterons pas ici de ce type de corrosion qui a fait l'objet de nombreuses mises au point ces dernières années soit pour les alliages légers [I-1] soit pour les aciers à base de nickel et de chrome [I-2,3]. De la même façon, nous ne discuterons pas des phénomènes de corrosion sous contraintes ou de fragilisation par l'hydrogène qui entraînent une attaque ou une décohésion intergranulaire. Une analyse approfondie de ces phénomènes a été faite au cours de deux colloques internationaux [I-4 et 5]. Nous nous limiterons donc aux phénomènes d'attaque intergranulaire en phase homogène, liés aux propriétés intrinsèques des joints de grains.

Sur le plan fondamental, l'étude de la corrosion intergranulaire en phase homogène présente un intérêt certain car elle conduit à l'établissement de corrélations entre les caractéristiques morphologiques de l'attaque et des propriétés intrinsèques des joints de grains. De tels travaux peuvent donc apporter une contribution à la connaissance des joints de grains.

.../...

I - A METHODES D'ETUDE DE LA CORROSION INTERGRANULAIRE

La plupart des travaux ont été effectués avec des matériaux polycristallins. Cependant, la mise en oeuvre, depuis un certain nombre d'années de bicristaux présentant des joints aux caractéristiques bien déterminées, a conduit à une meilleure connaissance du comportement des joints de grains vis à vis de la corrosion. Les bicristaux ont surtout été utilisés pour l'étude de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables [I-6-7-8] et de l'aluminium [I-9-10-11]. Un autre point à souligner concerne la mise en oeuvre de matériaux très purs. Des travaux effectués ces dernières années ont en effet révélé le rôle important joué par certaines impuretés dans la corrosion intergranulaire de l'aluminium [I-12-13] et des aciers inoxydables [I-14].

Les tests employés pour contrôler la susceptibilité des métaux à la corrosion intergranulaire font appel à des maintiens en milieu très oxydant ou bien à des méthodes électrochimiques. Cependant, la mise en oeuvre des tests basés sur l'immersion dans des milieux acides (Test de Huey, de Strauss,...) restent très spécifiques puisque utilisés principalement pour contrôler les aciers à base de Fe-Cr-Ni pouvant présenter des précipitations intergranulaires [I-88]. Ces dernières années les techniques potentiostatiques ont par ailleurs été développées. Cependant, malgré le fait qu'elles aient bénéficié d'améliorations permettant une meilleure définition des conditions électrochimiques (contrôle de la stabilité de la tension d'électrode, du courant, de la quantité d'électricité ayant traversé la cellule ...) elles n'ont pas permis jusqu'à maintenant une meilleure connaissance du mécanisme de la corrosion intergranulaire ; ceci nous semble lié au fait que le contrôle rigoureux des conditions d'attaque ne s'est pas accompagné d'une évaluation quantitative de l'importance de cette attaque. Or le développement des

.../...

techniques de microscopie électronique permet maintenant une telle évaluation. On soulignera l'intérêt de la microscopie électronique à balayage dont la profondeur de champ très importante est bien adaptée à l'étude des phénomènes de corrosion localisée [I-15]. La microscopie électronique à transmission garde un intérêt certain pour l'étude des premiers stades de la corrosion [I-16]. La préparation de lames minces subissant ultérieurement une attaque permet d'observer l'initiation des phénomènes et l'établissement de corrélations entre les sites où démarre l'attaque et la nature des défauts structuraux [I-17].

I - B INITIATION ET PROPAGATION DE L'ATTAQUE DES JOINTS DE GRAINS

Dans ce travail, nous nous sommes attachés à l'étude de matériaux présentant une phase homogène exempte de toute précipitation. Dans ce cas, il paraît alors logique de tenter d'interpréter la dissolution des joints de grains à partir de la nature des défauts structuraux qui les constituent. En effet, si dans le cristal parfait, les atomes ont un arrangement périodique régulier tel que l'énergie du système soit minimale, dans le joint de grains, la présence de nombreux défauts crée une perturbation des interactions atomiques. On conçoit alors qu'il est plus facile de retirer par dissolution des atomes au niveau des joints de grains qu'au coeur des grains.

D'une façon générale, et sans s'attacher à la structure atomique fine des joints de grains, on peut admettre qu'à l'interface métal-électrolyte la décohésion d'un joint de grains par rapport au grain affecte les conditions d'équilibre thermodynamique de stabilité du métal constituant les zones intergranulaires. Ces zones constitueraient alors des sites actifs où le passage de l'atome métallique en ion solvaté serait facilité. Cette remarque introduit donc le concept de cinétique de dissolution. Aucun travail expérimental n'a été fait dans ce sens dans la littérature pour expliquer la corrosion intergranulaire. On peut toutefois relever comme l'a fait J. FLIS [I-18] que l'existence d'une différence d'énergie entre les joints de grains

.../...

et la matrice pourrait entraîner une différence de potentiel ΔV entre les zones aux coeurs des grains et les zones intergranulaires. Si ΔG est l'énergie correspondant au coeur des grains, F le Faraday et Z la valence de dissolution, on a

$$\Delta V = - \frac{\Delta G}{ZF}$$

Cette formule a été appliquée au cas du fer qui présente une énergie de joints de grains de 850 ergs/cm^2 . Pour un joint admettant une épaisseur de trois paramètres atomiques, on calcule $\Delta G = 168 \text{ Kcal/mole}$ ce qui correspond à une différence de potentiel non négligeable $\Delta V = 36,4 \text{ mV}$. L'équation du courant en cinétique de dissolution anodique étant de la forme

$$I = I_0 \exp (b V)$$

Si on admet que les facteurs I_0 et b sont constants au coeur de grains et au joint, seule la différence de potentiel entre ces deux zones va entraîner une modification des courants de dissolution respectifs. Par contre, à potentiel constant, le courant de dissolution peut être augmenté par l'accroissement du terme préexponentiel $I_0 = K \exp - \frac{\Delta G}{RT}$ dû à une augmentation du nombre de sites actifs et/ou à une diminution de l'énergie d'activation. J. FLIS admet que cette énergie est diminuée d'une quantité égale à l'apport d'énergie ΔG des joints de grains. Dans le cas de la corrosion du fer en milieu nitrate d'ammonium (5N), il en conclut qu'au potentiel de corrosion, le courant de dissolution des joints serait onze fois plus élevé que pour les grains.

Plusieurs essais ont été effectués pour mettre en évidence une variation des propriétés électrochimiques des joints de grains par rapport à la matrice. J.S. ARMIJO et B.E. WILDE [I-19] ont observé dans le cas de deux nuances d'acier inoxydable au silicium que le potentiel de corrosion du grain est plus noble de 40 à 60 mV en milieu sulfurique quelle que soit la teneur en silicium. Mais une de ces deux nuances n'est pas sensible à la corrosion intergranulaire, ce n'est pas un effet galvanique qui est à mettre en cause mais plutôt un effet de composition. En effet ces auteurs ont mesuré

.../...

un courant de joint de grains dix fois plus élevé que pour le grain à tous les potentiels pour l'échantillon à 1% en Si qui se corrode le plus, phénomène qui serait lié à une ségrégation intergranulaire.

D'un autre point de vue, on peut considérer que les joints de grains sont constitués de défauts linéaires (dislocations, marches) qui sont autant de sites d'attaque [I-24]. Or on sait que l'amorçage de l'électrocristallisation ou de la dissolution sur un tel site nécessite une surtension minimale. Si on dépasse celle-ci, on a alors un germe de croissance [I-20] ou de décroissance [I-21]. Sur l'argent d'après [I-20], la surtension minimale de formation d'un germe est de 10 mV et celle-ci est abaissée à 1 à 2 mV si la génération (ou décroissance) se produit sur une dislocation. Le joint de grains contenant de nombreux défauts et ceux-ci ayant une faible surtension d'apparition de germe de décroissance, on pourrait ainsi expliquer la susceptibilité des joints de grains à la dissolution.

Toutes ces considérations supposent un contact direct du métal avec la solution agressive. En fait, dans la plupart des cas de corrosion intergranulaire, on est en présence de conditions où il y a formation d'une couche plus ou moins épaisse donc protectrice à la surface du métal. Dans le cas de l'aluminium par exemple, il se forme à l'air une couche épaisse d'oxyde qui persiste même après des maintiens prolongés en solution aqueuse d'acide chlorhydrique, milieu dans lequel se produit une corrosion intergranulaire. Les alliages de fer, de chrome et de nickel en milieu sulfurique présentent dans le domaine transpassif un phénomène de corrosion intergranulaire alors que la couche passive n'est pas encore totalement détruite. On observe donc malgré une couche plus ou moins protectrice de surface une dissolution sélective des joints de grains ; on peut alors faire deux hypothèses :

- la couche n'a qu'un effet limitatif sur la cinétique de dissolution et il faut continuer à considérer la formation de sites actifs plus nombreux et/ou plus sensibles au milieu agressif aux joints de grains.
- ou bien la couche est perturbée au niveau des joints de grains et moins protectrice ; cet effet peut d'ailleurs être fortement augmenté par accumulation d'impuretés dans la couche provenant soit de la dissolution des joints eux-mêmes soit de la solution ou du métal comme cela a pu être montré pour des couches passives sur le nickel [I-22-23].

Dans tous les cas, la sévérité de l'attaque intergranulaire est estimée à partir de la profondeur de pénétration dans les joints de grains mais le processus de propagation de la corrosion n'a pas encore été expliqué de façon satisfaisante. Dans quelques cas cependant, il a pu en être donné une interprétation très spécifique : Ainsi, J.Y. BOSS [I-25] étudiant la corrosion de bicristaux d'aluminium dans l'eau chaude pressurisée a montré que l'attaque intergranulaire se traduit par la formation d'une couche épaisse d'oxyde d'aluminium aux joints de grains en liaison avec la facilité de diffusion de l'hydrogène en fonction de la désorientation des bicristaux. C. VIGNAUD [I-11], quant à elle a étudié la corrosion de bicristaux d'aluminium dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et a pu interpréter la formation des sillons d'attaques de sections triangulaires à partir de la structure théorique des joints de grains et de l'anisotropie des vitesses de dissolution des plans cristallographiques. Enfin, M. METZGER [I-26] a travaillé sur la corrosion fissurante d'aluminium polycristallin dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique contenant des ions chlore. Dans ce cas, l'auteur a montré que la teneur en cuivre et en chlorure de la solution joue un rôle important dans la formation des piqûres d'attaque par un effet autocatalytique.

I - C INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS

L'existence d'une relation entre l'importance de l'attaque intergranulaire et l'énergie des joints de grains a été signalée depuis longtemps. Celle-ci est particulièrement nette aux faibles valeurs de la désorientation θ ($0^\circ < \theta < 20^\circ$). LEGGETT et PAXTON [I-6] ont enregistré une augmentation de la corrosion intergranulaire avec la désorientation pour des échantillons d'acier inoxydable immergés dans l'acide nitrique bouillant. Des résultats analogues ont été trouvés pour le fer polarisé anodiquement dans une solution de nitrate d'ammonium [I-27]. Des résultats systématiques ont été obtenus ces dernières années pour des bicristaux d'aluminium présentant des joints de flexion symétriques d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ soit dans l'eau pressurisée [I-25] soit en solution aqueuse d'acide chlorhydrique [I-11] lorsque

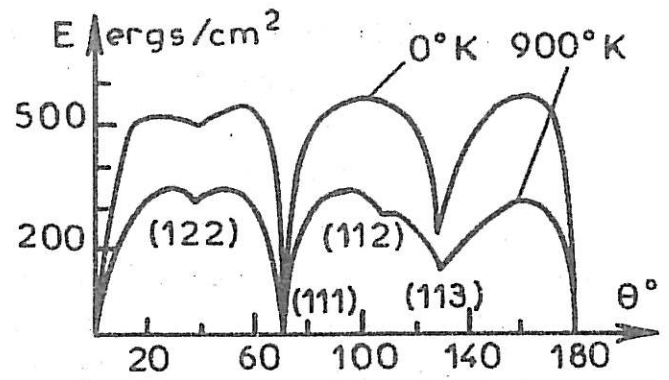
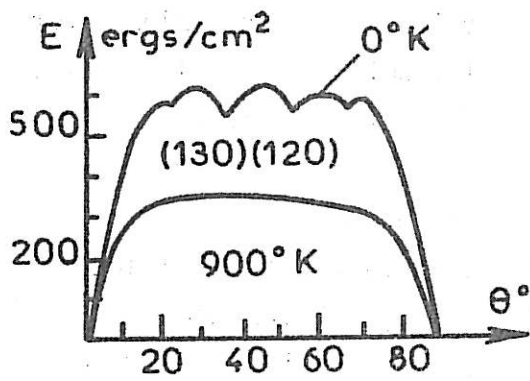
la désorientation s'élève d'une vingtaine de degrés. Cependant, dans ces travaux, l'influence de l'énergie des joints de grains sur la corrosion intergranulaire est beaucoup plus difficile à dégager lorsqu'on atteint le domaine des fortes désorientations. En effet, il s'est avéré difficile de corrélérer la pénétration intergranulaire qui est une grandeur vectorielle sensible à la direction de propagation à l'énergie des joints de grains qui est une grandeur scalaire dépendant de la structure atomique des joints de grains. A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure I-1 l'évolution de l'énergie intergranulaire de bicristaux d'aluminium dont le joint de grains est symétrique de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ (calculée et mesurée par G. HASSON [I-28]) et la profondeur de pénétration de la corrosion de ces bicristaux dans l'eau pressurisée [I-25] et dans l'acide chlorhydrique [I-11]. On remarque que l'évolution de l'énergie intergranulaire est tout à fait insuffisante à expliquer l'importance de la corrosion en fonction de la désorientation θ et du sens de l'attaque par rapport à l'axe de flexion en particulier elle ne rend pas compte de la position et de l'importance relative des maxima et minima.

Ces résultats montrent la nécessité de trouver un autre critère pour expliquer la susceptibilité à la corrosion. Une meilleure compréhension de ces phénomènes doit donc être recherchée dans une corrélation plus étroite avec la structure des joints de grains. Les propriétés et structures des joints de grains et interfaces ont été abondamment discutées dans la littérature [I-29 à 35]. Pour les joints de grains de faible désorientation ($0^\circ < \theta < 20^\circ$) la structure est maintenant bien connue : ces joints sont constitués de dislocations réparties de façon périodique dont le modèle établi par BRAGG et BURGERS est bien vérifié par les méthodes d'observations directes [I-36-37]. Le calcul de l'énergie a été résolu par READ et SHOCKLEY [I-38]. Mais, les techniques d'exploration les plus fines telles que la microscopie électronique et la microscopie à émission de champ ne permettent pas encore de connaître la position réelle des atomes au niveau des joints de grains, et on ne peut encore à l'heure actuelle connaître la structure précise des joints de forte désorientation. Cependant, depuis les joints amorphes de ROSENHAIN [I-39] et le réseau de transition [I-40], on a fait de nombreux progrès tant au niveau des structures que des calculs d'énergie et ceci grâce aux calculateurs :

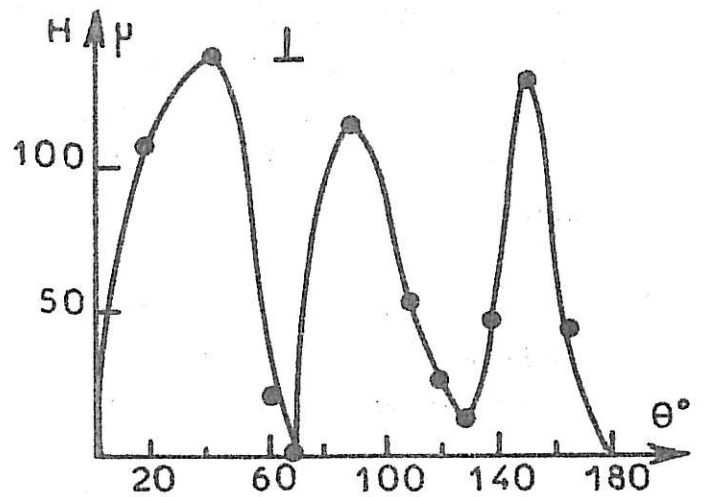
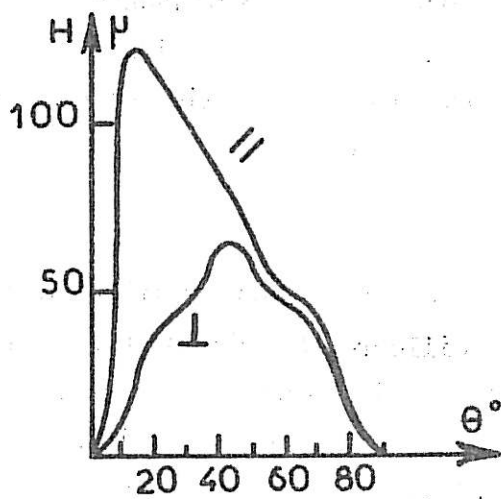
.../...

FLEXION <100>

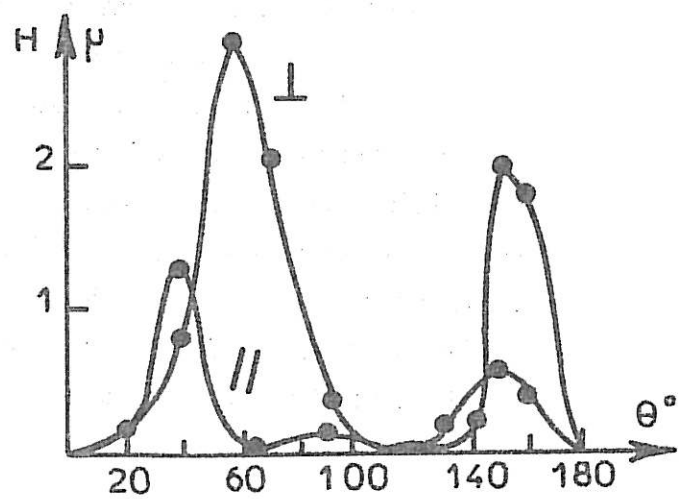
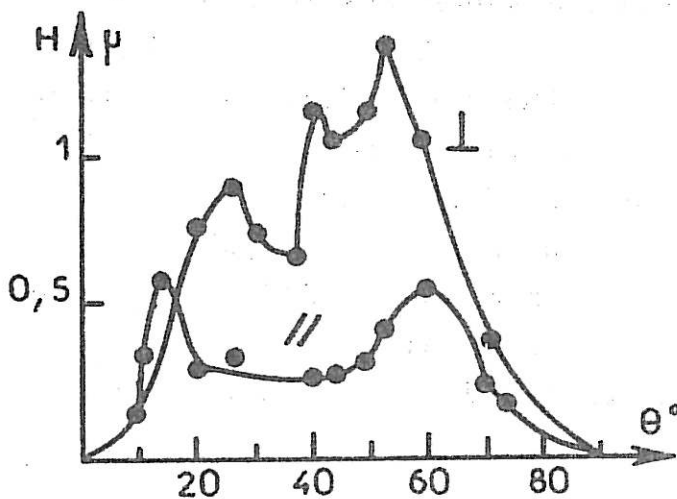
FLEXION <110>



Energie intergranulaire calculée [G. HASSON - 28]



Profondeur de l'attaque intergranulaire dans l'eau pressurisée [J.V. BOOS - 25]



Profondeur de l'attaque intergranulaire dans l'acide chlorhydrique à 10% [C. VIGNAUD - 11]

La première approche a été la description des réseaux de coïncidence dans des cas géométriques simples ; on peut faire correspondre deux réseaux tridimensionnels par un élément de symétrie telle qu'une rotation et générer ainsi tous les cas de coïncidence exacte. La généralisation de ce processus a été établie par BOLLMAN [I-41] dans la définition du "réseau zéro" qui bien que ne donnant pas la structure fine des joints de grains, permet de faire des hypothèses sur l'association de deux réseaux rigides et de prévoir des zones de bon et mauvais accords donc l'emplacement de défauts cristallins et en particulier de dislocations. Comme complément aux réseaux de coïncidence (en volume) BISHOP et CHALMERS [I-42] ont introduit les joints de coïncidence où l'interface entre les deux cristaux est un plan cristallographique simple commun aux deux réseaux (notion que nous utiliserons largement au chapitre VI). Cette description a été utilisée pour les joints de flexion et les joints de torsion. Sur la base de ces descriptions géométriques hypothétiques, il a été fait des calculs énergétiques. Dans tous les cas, on introduit sur ordinateur une structure de joint de grains de base que l'on fait relaxer ensuite de façon à trouver une configuration stable. Pour cela, on utilise soit des critères géométriques, tels que l'encombrement des atomes et leur relaxation sur des points d'équilibre barycentriques [I-43], soit de façon plus complexe on introduit un potentiel d'interaction atomique (dont le choix n'est pas évident) et on recherche la configuration d'énergie minimum [I-28]. Ainsi, dans le cas des joints d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, aux faibles désorientations, HASSON a établi que les joints de grains sont des parois de dislocations dont la distance mutuelle décroît lorsque la désorientation augmente. Vers $10-20^\circ$, il se forme des canaux parallèles à l'axe de flexion séparés par des zones de "bon cristal" où la position des atomes est peu perturbée par rapport à celle qu'ils auraient dans le cristal parfait. Pour certaines désorientations, on rencontre en outre des joints de coïncidence de forte densité atomique qui présentent des énergies plus faibles que les joints quelconques de grande désorientation. Actuellement, ces modèles sont affinés en traitant des cas particuliers tels que les macles et en affinant le traitement d'équilibre des atomes par la méthode des moments en introduisant des facteurs de structure électronique [I-44]. En outre, alors que les modèles précédents laissent les deux cristaux invariants pendant la relaxation des atomes dans le plan de joint, certains auteurs

introduisent maintenant des translations rigides des deux cristaux l'un par rapport à l'autre dans les trois directions de l'espace [I-45-46-47]. Comme de nombreuses expériences ont mis en évidence que dans certains cas des joints de grains à structure périodique (joint de coïncidence) ont des propriétés particulières, c'est sur ceux-ci que porte la majorité des études théoriques. On cherche par exemple à expliquer pourquoi certains joints de grains apparaissent préférentiellement à d'autres. Les derniers développements de ces études semblent montrer qu'il existerait dans les joints de grains des associations particulières d'atomes appelées polyèdres d'empilement qui favoriseraient certaines structures de joints de grains bien que celles-ci ne correspondent pas à une configuration d'énergie minimum [I-46-48].

Parallèlement aux calculs de structures et d'énergie, les techniques d'observation sont largement utilisées [I-32 à 35 - 48]. La microscopie ionique à émission de champ est très intéressante parce qu'elle permet de visualiser les atomes mais elle se heurte à des difficultés techniques non négligeables. En effet, l'observation des joints de grains ne peut se faire que sur la pointe demi-sphérique d'une aiguille de faible diamètre du matériau à étudier ($\approx 2000 \text{ \AA}$) et l'interprétation des diagrammes n'est pas toujours évidente [I-50]. Par contre, la microscopie électronique est couramment mise en oeuvre et permet de visualiser un certain nombre de défauts des joints de grains que l'on essaie ensuite d'interpréter en terme de structure atomique. Il s'agit surtout de descriptions en terme de dislocations. On trouvera sur ce sujet de nombreuses références dans les ouvrages déjà cités [I-32 à 35]. Signalons cependant une étude théorique récente des joints de flexion symétriques et asymétriques, et des joints de torsion faite d'après les travaux antérieurs et se référant à des observations expérimentales [I-51 à 55]. Cette étude classe les différents types de dislocations (primaire, secondaire de joint de grains) suivant leur probabilité d'existence pour les joints de grains de coïncidence symétriques et asymétriques. D'autres auteurs ont tenté aussi de classer les joints de grains de coïncidence à partir des longueurs de vecteur de BURGER caractérisant les dislocations [I-57 à 60]. D'une façon générale, les joints de grains de faible désorientation sont décrits par une paroi de dislocations périodiques. Il en est de même pour chaque joint de grains présentant une désorientation

correspondant à une position de coïncidence exacte. Enfin, en ajoutant des dislocations supplémentaires aux joints de coïncidence, on obtient d'une façon **théorique** des joints de grande désorientation ce qui a pu être vérifié par microscopie électronique à transmission dans quelques cas particuliers pour des joints de coïncidence approchée [I-61 et 62].

Au terme de cette discussion, on peut retenir que bien que la structure réelle des joints de grains ne soit pas connue de façon certaine, faute d'observations expérimentales déterminantes, l'énergie correspondante du moins sa variation avec la désorientation est calculable de façon satisfaisante. Par contre, il a été clairement établi que cette énergie n'est pas suffisante pour expliquer la majorité des propriétés des joints de grains. En réalité, les joints de grains de coïncidence qui présentent un minimum d'énergie n'ont pas tous des propriétés remarquables en particulier si l'on considère leur comportement à la susceptibilité intergranulaire (voir figure I-1).

I - D INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA MATRICE ET DES JOINTS DE GRAINS

En corrosion, la composition du matériau étudié est par elle-même un facteur très important. En effet, suivant la nature des éléments métalliques, constituants **majeurs** du métal, celui-ci placé dans un milieu agressif donné présentera une corrosion générale, c'est-à-dire une réactivité plus ou moins importante ce qui a été particulièrement bien étudié pour les alliages Fe-Cr-Ni [par exemple I-63]. Ce paramètre est dépendant du milieu considéré (la valence de dissolution peut varier d'un milieu à l'autre suivant les espèces chimiques réactives présentes) mais aussi de la cohésion du métal c'est-à-dire de sa structure électronique et de l'énergie d'interaction entre atomes. Dans ce cas, un joint de grains de structure donnée aura une énergie différente, par exemple dans le nickel et dans un acier inoxydable austénitique, parce que l'énergie de réseau et donc la susceptibilité à la corrosion intergranulaire y est différente. Soulignons ici qu'il est particulièrement important de tenir compte de ces paramètres lorsque l'on compare entre eux une série d'alliages dont la composition varie.

Quant aux impuretés, éléments mineurs des métaux et alliages, elles peuvent avoir une influence critique sur la corrosion générale comme cela a été mis en évidence pour les alliages Fe-Cr-Ni [I-63 à 66]. Dans le cas de l'aluminium, mis en contact avec des solutions acides, le rôle des impuretés sur la corrosion générale est considérable [I-9-11-67]. Ainsi la vitesse de corrosion générale dans l'acide chlorhydrique à 10% (25°C) passe de $10 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour un aluminium de pureté 99,9 % à $6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour un aluminium 99,998 % et $10^{-2} \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour un aluminium de haute pureté. En ce qui concerne l'influence de la composition sur la corrosion intergranulaire, ce sont les aciers à base de nickel et de chrome qui compte tenu de leurs applications fournissent les données les plus nombreuses. Leur analyse est souvent difficile car la plupart des résultats ont été obtenus à partir des tests employés pour les aciers sensibilisés qui sont mal adaptés au problème. Par ailleurs, la pénétration de l'attaque intergranulaire est souvent estimée de façon quantitative sans tenir compte du taux global de corrosion et il est alors difficile de dégager la part qui revient à la corrosion intergranulaire. D'une façon globale, on peut dire que les impuretés introduites dans le réseau cristallin en position interstitielle ou en substitution modifient d'une façon plus ou moins importante la réactivité du matériau. Cela est dû à une action chimique et/ou à une modification de l'énergie de cohésion du réseau métallique. Dans le cas de certaines solutions solides, on a en effet observé une variation du paramètre cristallin corrélativement à une variation de la corrosion générale et de la corrosion intergranulaire. En plus de cet effet "global" des impuretés, la corrosion localisée des joints de grains a souvent été interprétée en invoquant des phénomènes de ségrégation. C'est là un domaine très vaste, beaucoup étudié mais cependant mal connu parce qu'il s'avère très difficile de trouver des techniques capables de mettre en évidence ces ségrégations. Les éléments majeurs ou mineurs des métaux et alliages ont une interaction physico-chimique avec les joints de grains qui peut être différente de celle qu'ils ont avec la matrice et de ce fait ces éléments migrent vers ou bien loin du joint de grains en modifiant sa réactivité par rapport à celle du matériau au coeur des grains. Cela fait que l'augmentation de la corrosion intergranulaire peut

.../...

être due à une ségrégation positive ou négative ou bien à une précipitation intergranulaire. De très nombreux travaux ont été effectués dans ce domaine et nous renvoyons le lecteur à des articles de mise au point concernant à la fois l'aspect théorique des phénomènes de ségrégation et l'analyse des données de la littérature [I - 29 - 68 à 76]. C'est probablement dans le cas des aciers que les travaux les plus cohérents ont été effectués. ARMIJO [I-70] en particulier a étudié systématiquement l'influence d'un certain nombre d'éléments (Mn, Si, C, S, P, N, O) sur la corrosion intergranulaire d'aciers à 15% de chrome et 12% de nickel provoquée par un maintien en solution bouillante d'acide nitrique contenant des ions Cr^{6+} . Il apparaît que le silicium et le phosphore, en accord avec d'autres travaux sont particulièrement nocifs pour la corrosion intergranulaire [I-77 à 79]. Les techniques les plus couramment employées pour mettre en évidence la ségrégation intergranulaire sont : l'autoradiographie, l'attaque chimique et la spectroscopie d'électrons Auger [I-80]. Cette dernière méthode d'analyse est sans doute la plus efficace pour l'étude des fractures intergranulaires quand celle-ci peut être obtenue. Cette technique apporte des éléments sur la nature des éléments ségrégés et sur le mécanisme de la ségrégation qui peut s'effectuer en équilibre ou hors équilibre [I-81] et sur l'épaisseur de la zone ségrégée [I-82 et 83]. JOSHI et STEIN [I-73] ont ainsi montré la ségrégation de S, Si, N, P dans les aciers au chrome-nickel. Les techniques de spectroscopie d'électrons Auger, ainsi que les mesures de pertes d'énergie d'électrons transmis et d'analyse X ponctuelles (STEM) devraient permettre dans les années à venir, par amélioration des calculs en vue de leur application quantitative, une meilleure compréhension des phénomènes de ségrégation en relation avec la corrosion intergranulaire puisqu'il est nécessaire d'avoir une connaissance approfondie de la nature des éléments ségrégés, de leur concentration et répartition et de leur mode d'action au niveau des joints de grains. Par effet de ségrégation, la concentration d'éléments mineurs et majeurs des métaux et alliages dans les régions intergranulaires peut varier de façon

.../...

appréciable par rapport à la concentration moyenne dans la matrice. Les forces d'interaction entre soluté et joints de grains conduisent à un enrichissement ou à un appauvrissement de la zone voisine du joint ; or ces forces dépendent du réseau hôte mais aussi de l'orientation relative des deux cristaux c'est-à-dire de la structure du joint et des propriétés du soluté. Des études récentes ont d'ailleurs montré que certains effets de ségrégation peuvent privilégier l'apparition de joints de grains d'orientation particulière [I-84 à 86].

C H A P I T R E I

- I-1 - B.W. LIFKA, D.D. SPROWLS
A.S.T.M. Spec. Tech. Publ. U.S.A. n° 516 (1972) p 120.
- I-2 - F.G. WILSON, F.B. PICKERING
J. Iron Steel Inst. 210 (1972) p 37.
- I-3 - M. HENTHORNE
A.S.T.M. Spec. Tech. Publ. U.S.A. n° 516 (1972) p 66.
- I-4 - L'hydrogène dans les métaux - Congrès International.
Châtenay-Malabry - Mai 1972.
- I-5 - La corrosion sous contrainte et la fragilisation par l'hydrogène
des alliages à base de fer - Colloque International -
Firminy Juin 1973.
- I-6 - J.R. LEGGETT, H.W. PAXTON
Corr. Scie. 2 (1962) p 217.
- I-7 - W. ASSASSA, L. BEAUNIER, A. DESESTRET, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ
Scripta Met. 8 (1974) p 533.
- I-8 - A. MONNIER, G. PINARD-LEGRY
Comm. au 5e Congrès Européen de la Corrosion - Paris (1973) -
Résumés détaillés p 245.
- I-9 - O.P. ARORA, M. METZGER
Trans.-T.M.S.-AIME- 236 (1966) p1205.
- I-10 - G. HASSON, J.V. BOOS, I. HERBEUVAL, M. BISCONDI, C. GOUX
Surf. Scie. 31 (1972) p 115.
- I-11 - C. VIGNAUD (Thèse Paris 1973)
Métaux Corrosion Industrie n° 581 (1974) p1 et n° 582 (1974) p67.
- I-12 - F. MONTARIOL
Corr. Anticorr. 6 (1958) p 101.
- I-13 - L.E. HENDRICKSON, M. METZGER
Trans. AIME, 242 (1968) p 2329.
- I-14 - J. MONTUELLE
Corr. Protec. Fini. 16 (1968) p 279.
- I-15 - M. FROMENT, C. VIGNAUD
C.R. Acad. Scie. 272 (1971) p 165.

.../...

- I-16 - J. ZAHAVI, M. METZGER
J. Electrochem. Soc. (1972) p 1479.
- I-17 - M. FROMENT
Conférence aux Journées du SITS Paris (1971) p 47.
- I-18 - J. FLIS
J. Br. Corros. Int. 3 (1968) p 182.
- I-19 - J.S. ARMIJO, E.B. WILDE
Corr. Science. 8 (1968) p 649.
- I-20 - KAISCHEW, E. BUDEVSKI
Contemp. Phys. 8 (1967) p 489.
- I-21 - W. SCHAARWÄCHTER
Phys. Stat. Sol. 12 (1965) p 375 et 865.
- I-22 - Ph. MARCUS, N. BARBOUTH, J. OUDAR
C.R. Acad. Scie. 280 (1975) p 1183.
 J. OUDAR, Ph. MARCUS
Mem. Scie. Revue de Métallurgie (1978) p 131.
- I-23 - G. BLONDEAU, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF
Phys. Stat. Sol. - A 26 (1974) p 181.
- I-24 - J.O'M. BOCKRIS, P.K. SUBRAMANYAN
Corr. Science. 10 (1970) p 435.
- I-25 - J.Y. BOSS
Thèse Paris 1971 - A.O. CNRS N° 5807.
- I-26 - M. METZGER
Journal de Physique - Colloque C4 supplément au n°10.
 36 (1975) p C4 - 387.
- I-27 - J. MIELUCH, M. SMIALOWSKI
Corros. Scie. 4 (1964) p 237.
- I-28 - G. HASSON
Thèse Paris (1972).
- I-29 - H. GLEITER
Phys. Stat. Sol. b - 45 (1971) p 9.
- I-30 - C. GOUX
Canadian Metallurgical quarterly Vol. 13 n° 1 (1974) p 9.
- I-31 - B. ROY
Trans. of the Indian Inst. of Metals Vol. 29 n°1 (1976) p 62.

- I-32 - *Publ. of Metall. Soc. of AIME*
"The Nature and Behaviour of grain boundaries"
Ed. HSUN-HU Plenum Press New-York 1972
- I-33 - "Interfaces et Surfaces en Métallurgie"
Ecole d'été de Métallurgie Physique GASSIN 1973
Trans. Tech. Publications - Germany.
- I-34 - "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys"
L.E. MIRR
Addison Wesley Publ. Company - U.S.A. 1975.
- I-35 - *Colloque international du CNRS*
"Les joints intergranulaires dans les métaux"
Journal de Physique - N°10 - C4 (1975).
- I-36 - J.M. BURGERS
Proc. Kon. Nad. Akad. Wet. Amsterdam 42 (1939) p 293.
- I-37 - W.L. BRAGG
Proc. Roy. Soc. 52 (1940) p 54.
- I-38 - W.T. READ, W. SHOCKLEY
Phys. Rev. 78 (1950) p 275.
- I-39 - J.A. EWING, W. ROSENHAIN
Phil. Trans. Roy. Soc. - A 195 (1901) p 279.
- I-40 - F. HARGREAVES, R.J. HILLS
J. Inst. Metals 41 (1929) p 257.
- I-41 - W. BOLLMANN
Crystals Defects and Crystalline Interfaces
Springer Verlag, Berlin (1970).
- I-42 - G.H. BISHOP, B. CHALMERS
Scripta Metall. 2 (1968) p 133.
- I-43 - B. BAROUX, M. BISCONDI, C. GOUX
Phys. Stat. Sol. 38 (1970) p 415.
- I-44 - J.P. SIMON, P. GUYOT
Phys. Stat. Sol. a - 38 (1976) p 207.
- I-45 - V. VITEK, R.C. POND, D.A. SMITH
Nucl. Metall. 20 (1976) p 265.
- I-46 - R.C. POND, V. VITEK
Proc. Roy. Soc. Lond. A 357 (1977) p 453.
- I-47 - "Grain Boundaries and Interfaces"
N° Special - Surf. Scie. , 31 (1972).

- I-48 - M.F. ASHBY, F. SPAEPEN
Scripta Met. 12 (1978) p 193.
- I-49 - D.A. SMITH
Journal de Physique suppl. n°10 - C4 (1975) p1.
- I-50 - Y. ISHIDA, D.A. SMITH
Scripta Metall. 8 (1974) p 293.
 B. LOBERG, H. NORDEN
Acta Metall. 21 (1973) p 213.
 D.A. SMITH, G.D.W. SMITH
J. Appl. Phys. 44 n°2 (1973) p 900.
- I-51 - M.J. MARCINKOWSKI, E.S. DAS
Phil. Mag. 266 (1972) p 1281.
- I-52 - M.J. MARCINKOWSKI, K. SADANANDA-WEN FEN TSENG
Phys. Stat. Sol. a - 17 (1973) p 423.
- I-53 - M.J. MARCINKOWSKI, K.S. ADANANDA
Phys. Stat. Sol. a - 18 (1973) p 361.
- I-54 - M.J. MARCINKOWSKI, K. SADANANDA
Phys. Stat. Sol. a - 19 (1973) p 597.
- I-55 - K. SADANANDA, M.J. MARCINKOWSKI
J. of Applied Physics 45 n°4 (1974) p 1521.
- I-56 - T. SHOBER, R.W. BALUFFI
Phys. Stat. Sol. 44 (1971) p 115.
- I-57 - J.P. HIRTH, B.W. BALUFFI
Acta Metall. 21 (1973) p 929.
- I-58 - Y. ISHIDA, M. Mac. LEAN
Phil. Mag. 27 (1973) p 1125.
- I-59 - Y. ISHIDA, M. Mac. LEAN
Phil. Mag. - 30 n°3 (1974) p 453.
- I-60 - D.H. WARRINGTON, H. GRIMMER
Phil. Mag. 30 n°3 (1974) p 461.
- I-61 - G.H. BISHOP, B. CHALMERS
Phil. Mag. 24 (1972) p 515.
- I-62 - R.W. BALUFFI, T.Y. TAN
Scripta Metall. 6 (1972) p 1033.

.../...

- I-63 - A. DESESTRET
Thèse Paris (1964).
- I-64 - M.A. STREICHER
Corr. 29 (1973) p 337.
- I-65 - B.E. WILDE, N.D. GREENE
Corr. 25 (1969) p 300.
- I-66 - L.E. TROSELIUS
Corr. Scie. 11 (1971) p 473.
- I-67 - G. CHAUDRON, G. REVEL
Monographie sur Les métaux de haute pureté
Masson T1 (1972) p 458.
- I-68 - K.T. AUST, D. IWAO
Conférence Inter. V.R. EVANS : corrosion localisée
Williamsburg NACE (1974) p 62.
- I-69 - R.L. COWAN, G.M. GORDON
Colloque Inter-Corrosion sous tension et fragilisation par
l'hydrogène des alliages à base de fer. Firminy 1973.
- I-70 - J.S. ARMIJO
Corr. NACE 24 (1968) p 24.
- I-71 - C.J. Mc MAHON, L. MARCHUT
J. Vac. Scie. Technol. 15 (2) (1978) p 450.
- I-72 - E.D. HONDROS, M.P. SEAH
Metall. Trans. A Vol. 8A (1977) p 1363.
- I-73 - A. JOSHI, D.F. STEIN
Corr. NACE - Vol. 28 n°9 (1972) p 321.
- I-74 - D. Mac LEAN
Metall. Scie. Journal 6 (1972) p 109.
- I-75 - K.T. AUST
Canad. Metall. Quat. 13 n°1 (1974) p 133.
- I-76 - M. GUTTMANN
Metall. Trans. A - Vol. 8A (1977) p 1383.
- I-77 - A. DESESTRET, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ
Mem. Scie. Rev. Metall. 66 (1969) p 389.
- I-78 - H. CORIOU, A. DESESTRET, L. GRALL, J. HOCHMANN
Rev. Metall. - 3 (1964) p 177.

.../...

- I-79 - J. MONTUELLE
Mem. Scie. Rev. Metall. - n° Special - Coloque sur le fer de
haute pureté (1968) p 372.
- I-80 - D.F. STEIN, W.C. JOHNSON, C.L. WHITE
Canad. Metall. Quart. 13 n°1 (1974) p 79.
- I-81 - A. JOSHI, D.F. STEIN
J. Test. Eval. 1 (1973) p 202.
- I-82 - M.P. SEAH, E.D. HONDROS
Scripta Metall. 3 (1973) p 735.
- I-83 - M.P. SEAH, E.D. HONDROS
Proc. Roy. Soc. of London - 335 (1973) p 191.
- I-84 - E.D. HONDROS
J. de Physique - Suppl. au n°10 - C4 - (1975) p 117.
- I-85 - T. WANABE, T. MURAKAMI, S. KARASHIMA
Scripta Metall. 12 (1978) p 361.
- I-86 - P.H. PUMPHREY
Scripta Metall. 7 (1973) p 1043.
- I-87 - H. SAUTER, H. GLEITER, G. BARO
Acta Metall. 25 (1977) p 467.
- I-88 - F.G. WILSON
Litt. Review : Br. Corros. J. 6 (1971) p 100.

CHAPITRE II

METHODES ET MATERIAUX

II A - METHODES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DE LA CORROSION INTERGRANULAIRE

II.A.a - Technique d'attaque potentiostatique

La corrosion intergranulaire est l'attaque préférentielle des joints de grains des matériaux polycristallins placés dans un milieu agressif. Ces milieux sont très variés : ils s'étendent de la phase vapeur à la phase liquide, celle-ci comprenant les solutions, les sels fondus et les métaux liquides.

De tout temps, les laboratoires d'études et de recherche ont cherché à reconnaître et à mesurer cette corrosion. Dans l'industrie, la recherche de la susceptibilité des matériaux à subir l'attaque intergranulaire a abouti à mettre en oeuvre des tests rapides et normalisés. La plupart du temps, on place les métaux et alliages dans des solutions chimiques très oxydantes. Les éprouvettes d'essai sont placées en corrosion libre ou bien maintenues à un potentiel imposé. On évalue ensuite la corrosion par mesure des pertes de poids et la surface est contrôlée en microscopie optique. La corrosion intergranulaire évaluée est ensuite rapportée à la longueur de joints de grains discrets.

Ces méthodes sont peu précises et ne permettent pas de comprendre l'origine de la corrosion intergranulaire ; c'est pourquoi, nous avons mis au point une méthode précise et reproductible. Dans cette étude nous avons développé une méthode d'attaque électrochimique par maintien de la polarisation en zone transpassive. Comme nous allons le voir, cette façon de procéder nous permet un contrôle rigoureux des attaques intergranulaires et assure une parfaite reproductibilité.

.../...

On sait que lorsqu'un métal ou un alliage est placé dans une solution acide et qu'on lui impose un potentiel de polarisation, celui-ci présente un courant de dissolution qui atteint une valeur d'équilibre. Si l'on fait varier le potentiel et qu'on l'enregistre simultanément avec le courant d'échantillon, on obtient la caractéristique courant-tension de l'alliage. Pour les métaux et alliages que nous avons étudiés, cette courbe présente l'aspect représenté sur la figure II-1 si le milieu est une solution aqueuse d'acide sulfurique peu concentrée. Par ailleurs, nous savons qu'après maintien dans une zone donnée de potentiel, la surface du métal présente un faciès caractéristique.

- en activité se développe une attaque généralisée à caractère cristallo-graphique c'est-à-dire faisant apparaître des plans cristallins différents suivant l'orientation des grains du métal.
- en passivité le courant de dissolution est généralement très faible et il n'y a pas d'attaque notable.
- en transpassivité, on observe le développement de l'attaque intergranulaire. Au début du domaine transpassif, les joints de grains s'attaquent préférentiellement; ensuite, pour des potentiels plus élevés, la corrosion générale augmente et peut supplanter l'attaque des joints de grains.

Montage potentiostatique (Figure II-2)

Le montage potentiostatique est couramment employé pour l'étude des problèmes de passivité et de corrosion des métaux. Cette technique permet de placer un échantillon en un point de fonctionnement précis de la caractéristique courant-tension et assure la reproductibilité des conditions d'attaques. Ce qui n'est pas le cas lorsqu'on travaille en corrosion libre en milieu très oxydant tel que HNO_3 - 65% avec Cr VI.

L'élément principal du montage est le potentiostat ; dans notre cas nous avons utilisé un appareil construit au laboratoire et pour les fortes densités de courant, un appareil PRT 20X de chez TACUSSEL. Ce potentiostat nous permet d'imposer un potentiel donné aux échantillons. La mesure du

.../...

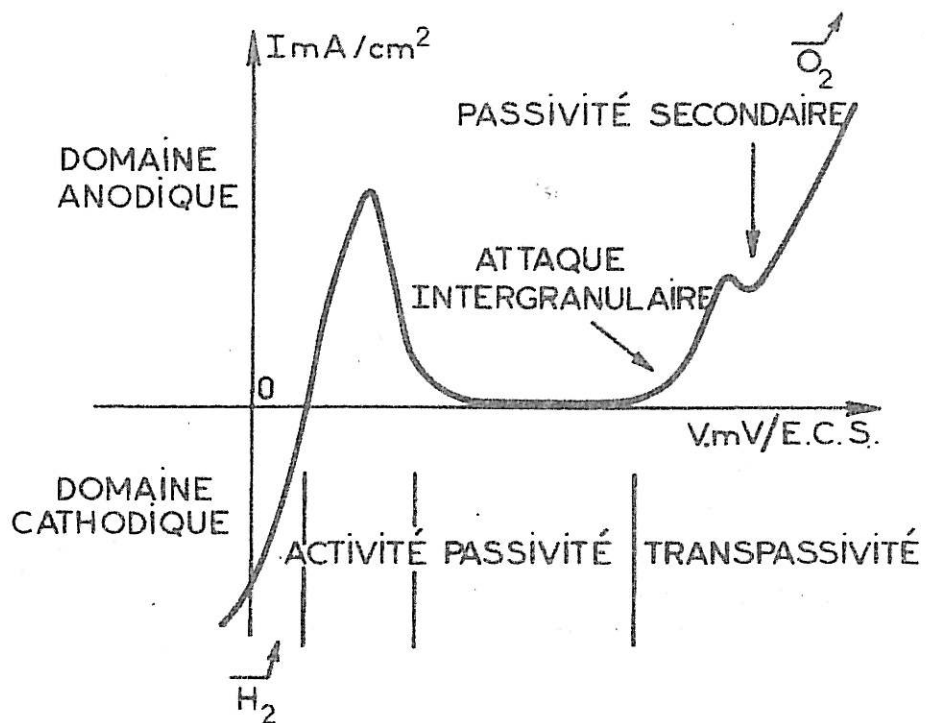
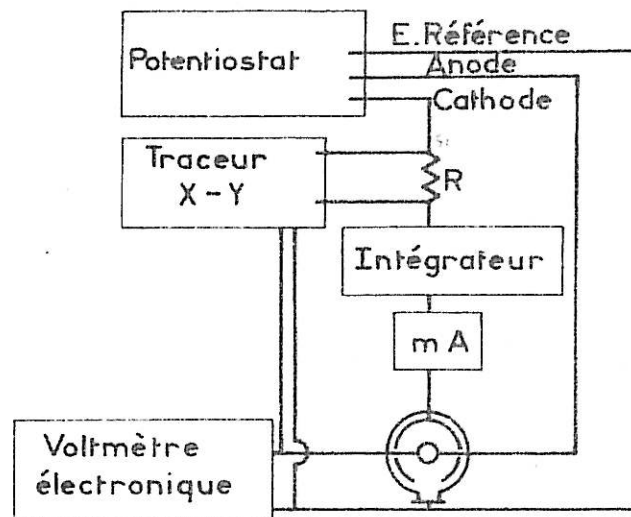


Figure II-1: Caractéristiques d'une courbe intensité-potentielle (Nickel).

Montage Potentiostatique



Cellule de corrosion

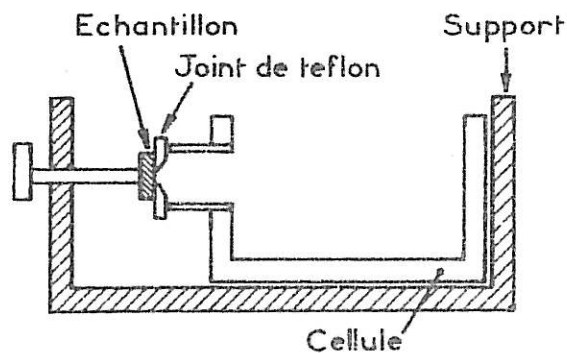


Figure II-2 : Montage expérimental.

potentiel est faite entre l'échantillon et une électrode au calomel saturée en KCl à l'aide d'un millivoltmètre électronique. Le courant de polarisation est mesuré entre l'électrode de travail qui est l'anode et une électrode auxiliaire qui est la cathode. Cette dernière est constituée d'une grille de platine de grande dimension. Le courant est enregistré et lu sur un milli-ampèremètre. En outre, le circuit comprend un élément important : l'intégrateur. Celui-ci (Intégrateur TACUSSEL IG5N) placé dans le circuit de la contre électrode permet de mesurer avec grande précision sur des temps importants la quantité d'électricité qui a traversé la surface de l'échantillon en contact avec la solution.

Le milieu agressif, l'électrode de travail et l'électrode de référence sont placés dans une cellule dont le schéma est donné sur la figure II-2. Cette cellule cylindrique comporte une double paroi dans laquelle circule un fluide thermostaté par un ensemble cryostat thermostat SECASI. L'échantillon est plaqué à l'aide d'une vis qui assure le contact électrique sur un joint en teflon dont l'ouverture est un trou de dimension choisie. Nous pouvons ainsi contrôler la surface de métal en contact avec la solution. En général nous avons travaillé avec une surface de un centimètre carré mais, dans le cas où la forme de l'échantillon est trop compliquée (cas des bicristaux) nous avons immergé directement l'échantillon après en avoir évalué la surface.

Cette technique permet un contrôle très rigoureux des conditions d'attaques et par là même assure une grande reproductibilité. Dans le cas des maintiens d'attaque intergranulaire, le potentiel choisi est appliqué à l'échantillon qui présente alors un courant de dissolution I_S passant à travers la surface ; dans tous les cas étudiés, celui-ci prend très rapidement une valeur d'équilibre. Ce même montage peut être aisément modifié pour tracer les courbes de polarisation potentiocinétique. Nous équipons alors le potentiostat d'un moteur synchrone qui fait varier le potentiel imposé de façon constante. Cette variation est enregistrée sur un traceur X-Y ainsi que la variation de courant correspondante. Les courbes caractéristiques intensité-potentiel ainsi obtenues permettent d'avoir rapidement une idée du comportement

.../...

d'un métal en fonction du potentiel. En fait, différentes études [II-1-2-3] ont montré qu'il y a une différence entre les mesures de courants et de potentiels faites sur une courbe potentiocinétique et dans les conditions potentiostatiques. Dans le premier cas, la tension d'électrode varie trop rapidement pour que le courant prenne une valeur stable alors qu'en tracé stationnaire, on attend que le courant se stabilise, ce qui peut d'ailleurs être relatif puisque dans certains domaines de potentiels, la surface évolue très rapidement. Pour tous les alliages que nous avons étudiés, nous avons choisi une vitesse d'enregistrement de 4V/h car il a été montré [II-4] que ces conditions sont très voisines des conditions stationnaires dans le domaine transpassif au moins pour le nickel et les aciers inoxydables et ceci dans l'acide sulfurique deux fois normal. Les conditions d'attaques potentiostatiques sont en fait réajustées après une première attaque où le courant a le temps de se stabiliser.

Choix de la solution

L'influence du pH est importante sur la variation des courants et des potentiels des points caractéristiques des courbes courant-tension des échantillons dans un milieu donné. En particulier de nombreuses études ont été faites dans l'acide sulfurique pour le nickel et les aciers inoxydables. Dans le cas du nickel, l'influence de la concentration de l'acide sulfurique a été étudiée [II-12]. On montre que lorsque l'échantillon est immobile dans une solution de concentration inférieure à 8 N, le courant enregistré n'est pas influencé par le phénomène de diffusion, c'est donc notre cas. Dans ces milieux, l'étude microscopique de la surface montre une attaque cristallographique dans le domaine d'activité puis l'absence d'attaque en passivité - le courant étant très faible et enfin une attaque intergranulaire dans le domaine transpassif, celle-ci laissant progressivement la place à une dissolution généralisée pour les potentiels supérieurs. Pour des concentrations supérieures à 8 N, on observe un phénomène de polissage qui est de plus en plus marqué quand la concentration augmente. A partir de ces résultats, nous avons choisi et testé une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration 2N afin que les densités de courants ne soient pas trop élevées et que la surface de l'échantillon n'évolue pas trop rapidement dans le domaine compris entre la

.../...

passivité et la passivité secondaire [II-4], domaine où se produit l'attaque intergranulaire. Aux concentrations inférieures à 4N, le transport de matière n'a par ailleurs aucun effet décelable [II-13]. Nous avons alors montré que ces conditions permettaient, comme nous le verrons par la suite d'obtenir un faciès d'attaque très géométrique et très reproductible au niveau des joints de grains dans un domaine étendu de potentiels.

Préparation des échantillons

Les matériaux polycristallins dont nous avons pu disposer sont prélevés dans des tôles de laminage et mis en forme de plaquettes 5x15x15 (millimètres). Ils sont ensuite soumis à des traitements thermiques qui seront précisés dans chaque cas étudié. Dans le cas des échantillons mono et bicristallins, le découpage et la préparation des surfaces sont réalisés à l'aide d'une scie électrolytique ce qui permet d'éviter l'écrouissage. Nous procédons ensuite au contrôle de l'orientation cristallographique sur un banc de rayons X. En dehors de ces cas particuliers, nous procédons à un polissage sur papier abrasif de granulométrie décroissante. La surface étudiée est ensuite polie au diamant ou dans la plupart des cas subit un polissage électrolytique. Le bain de polissage est constitué de 10% d'acide perchlorique dans l'éthylène glycol monobutyl éther et maintenu entre 5 et 10°C. L'échantillon est placé sous une tension comprise entre 10 et 20 volts pendant une demi-heure. Nous obtenons ainsi des surfaces brillantes exemptes d'écrouissage et sans attaque des joints de grains. L'échantillon est ensuite lavé à l'eau et séché.

II.A.b - Caractérisation de la corrosion intergranulaire

L'attaque des joints de grains par les milieux agressifs est un phénomène qu'il est difficile d'apprécier et de traduire par une donnée quantitative. Suivant les conditions d'attaque, la corrosion présente des faciès différents. C'est pourquoi, dans certains cas, on se contente de caractériser dans un premier temps la corrosion totale par une mesure de perte en poids. Quand les matériaux présentent une corrosion intergranulaire, on la caractérise par la profondeur de l'attaque évaluée à partir de micrographies

.../...

faites sur des coupes perpendiculaires à la surface. Dans ce cas, l'évaluation est grossière surtout s'il y a attaque profonde et déchaussement des grains du métal.

Notre but étant, dans la mesure du possible d'évaluer la réactivité des joints de grains de différents métaux, nous avons cherché à séparer les différents facteurs physico-chimiques intervenant sur l'initiation et le développement de la corrosion intergranulaire. La technique d'attaque que nous venons de décrire permet d'avoir une corrosion spécifique des joints de grains se présentant sous forme d'un sillon à l'aplomb des joints. Comme on peut le voir sur la figure II-3, la section du sillon d'attaque est toujours triangulaire. Dans tous les cas, les bords et le fond du sillon sont des arêtes nettes et bien marquées même si l'attaque est importante ou si elle dure longtemps, mais dans ce cas, la surface est fortement attaquée et l'on peut avoir déchaussement des grains les plus petits. Cependant, dans le cas de matériaux présentant des précipitations ou des amas de ségrégation d'impuretés isolés dans les joints de grains, on peut avoir dégénérescence de ce faciès. Il apparaît alors des cupules et des piqûres. Nous avons donc ici une méthode puissante pour déterminer l'homogénéité du métal.

Comme nous allons le voir par la suite, les dimensions du sillon d'attaque sont très sensibles aux modifications physico-chimiques du métal et du joint de grains. Nous pouvons donc classer la réactivité de différents alliages et cerner l'influence de tel ou tel paramètre sur la corrosion intergranulaire. Cela ne peut bien sûr être réalisé que parce que nous pouvons imposer avec rigueur nos conditions d'attaque ce qui nous permet d'avoir des profils de sillons intergranulaires nets et reproductibles. Cette reproductibilité a été vérifiée sur des bicristaux de nickel et d'acier inoxydables que nous avons étudiés dans ce travail ; ceux-ci présentent un état métallurgique identique et des joints de grains que nous avons paramétrés cristallographiquement.

.../...

Observation des échantillons

Depuis quelques années, on s'est efforcé au laboratoire d'évaluer la corrosion intergranulaire par microscopie optique puis par une technique de réplique en microscopie électronique à transmission [II-6] et maintenant nous employons la microscopie électronique à balayage [II-7-3].

Les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB S 600 de Cambridge Instrument. Cet appareil grâce à sa platine à 2 cercles nous permet de travailler avec aisance : nous disposons d'un mouvement de rotation de l'échantillon dans son plan et d'un mouvement d'inclinaison de celui-ci de 0 à 90° ce qui nous permet de passer d'une observation perpendiculaire de la surface à une observation de profil. Nous disposons en outre de deux mouvements X-Y de translation.

L'attaque intergranulaire est observée en amenant l'axe du sillon d'attaque qui s'est développé à l'aplomb du joint de grains dans l'axe d'observation du microscope électronique à balayage, et cela en inclinant l'échantillon d'un angle compris entre 80 et 85° par rapport à l'axe du faisceau d'électrons. Dans ce cas, nous voyons le sillon d'attaque dans sa perspective et nous avons presque son profil comme on peut le voir sur la figure II-3. La microscopie électronique à balayage permet d'avoir une grande profondeur de champ : d'où la possibilité d'observer des surfaces très inclinées ou présentant un fort relief. Nous avons en outre équipé le microscope d'un système Dynamic Focus de Cambridge Instrument qui corrige automatiquement la mise au point en fonction de la position du faisceau électronique pendant le balayage par rapport à deux points d'observation préalablement étalonnés.

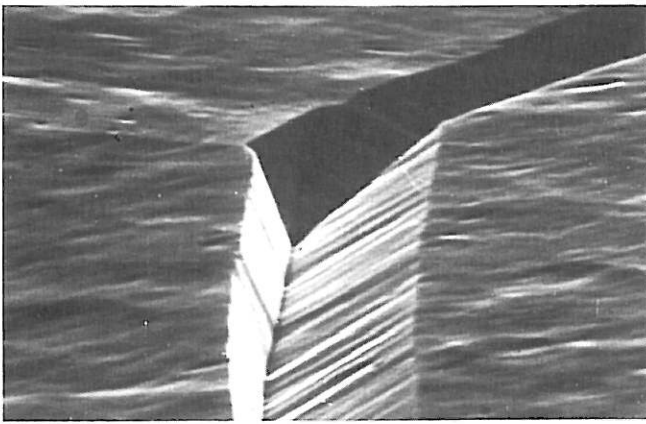
Sur le profil observé, nous faisons alors pour chaque point de mesure un cliché photographique. Celui-ci agrandi permet de mesurer avec précision les dimensions du sillon. Simultanément, nous disposons d'un étalon sur le cliché, lequel nous permet de connaître le grandissement avec précision. Dans nos conditions d'attaque et pour les matériaux étudiés, la section du sillon formé à l'aplomb du joint de grains est toujours triangulaire et nette sans bords émoussés. Nous caractérisons alors : - figure II-3

.../...

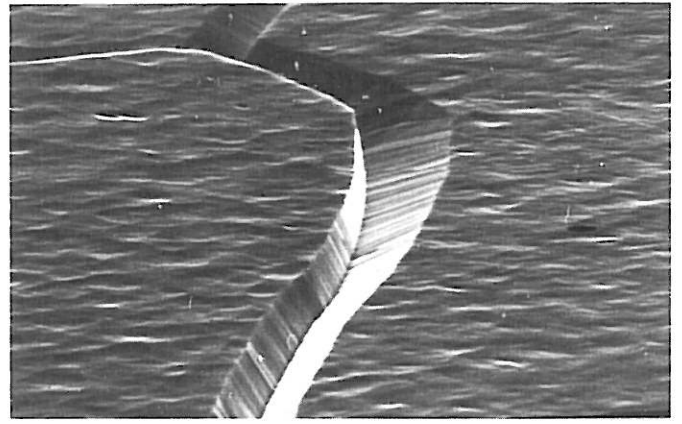
- α l'angle d'ouverture
- L la largeur
- H la hauteur

L'erreur globale due à l'incertitude du grandissement et à la déformation occasionnée par la perspective est de l'ordre de 5% sur les dimensions. Par ailleurs, le fait d'observer le profil à 80° et non à 90° entraîne une erreur de moins de trois degrés sur la mesure de l'angle quand celui-ci est supérieur à 110° . Dans de nombreuses configurations, la section droite des sillons d'attaque n'est pas un triangle isocèle. On a alors l'aspect représenté sur la figure II-4. Comme nous l'avons démontré [II-9], cela est dû au fait que le plan du joint de grains selon lequel progresse la corrosion n'est pas toujours perpendiculaire mais oblique par rapport à la surface, que représentent alors les mesures de largeur et de hauteur ? Précisons tout d'abord que nous appliquons à chaque échantillon une attaque de durée telle que chacun soit traversé par la même quantité d'électricité. Par application de la loi de Faraday, nous calculons la quantité de matière enlevée. En toute rigueur, une partie de celle-ci provient de l'attaque des joints de grains. Cependant, si les grains du matériau sont assez gros, la surface de joints dissoute est négligeable par rapport à la surface totale de l'échantillon. C'est le cas où nous nous plaçons toujours. Dans cette hypothèse, nous avons enlevé une hauteur h à l'épaisseur totale de l'échantillon (Figure II-4). Comme la même épaisseur est enlevée à chaque échantillon, dans nos mesures comparatives, nous prendrons la largeur L au niveau réel de la surface et non pas extrapolée au niveau initial largeur L' . En effet, les surfaces ABC et A'B'C' étant proportionnelles, la quantité de matière dissoute aux joints de grains l'est aussi. La hauteur peut être prise comme la hauteur réelle H' du triangle ABC. Dans ce cas, on mesure la quantité de matière dissoute par le produit $L \times H'$. Cependant nous préférons mesurer et comparer "la hauteur de joint de grains dissoute" H qui est une évaluation de la pénétration de l'attaque intergranulaire dans le métal. C'est cette hauteur que nous avons systématiquement mesurée par la suite. Dans la pratique, sur des échantillons polycristallins, nous évitons les sillons dissymétriques de façon à ne prendre que ceux qui ont une section isocèle ; les valeurs H et H' sont alors égales.

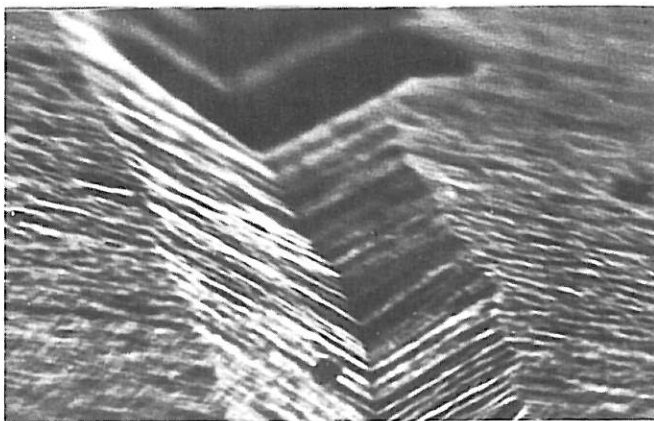
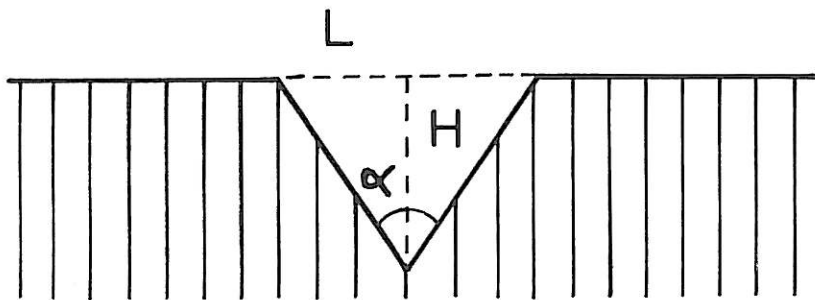
.../...



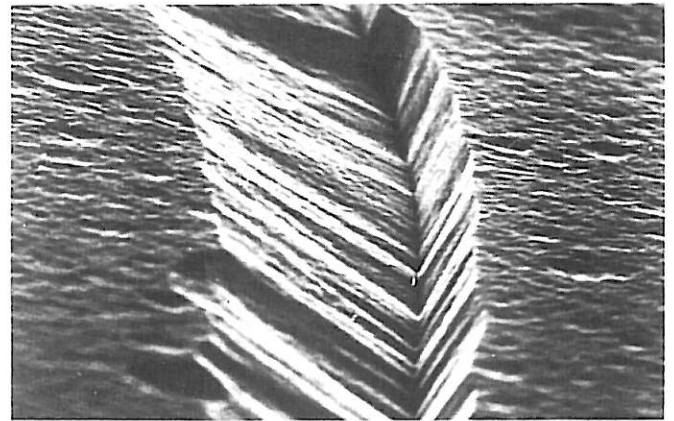
$\overline{10\mu}$



$\overline{40\mu}$



$\overline{2\mu}$



$\overline{4\mu}$

Planche II 3

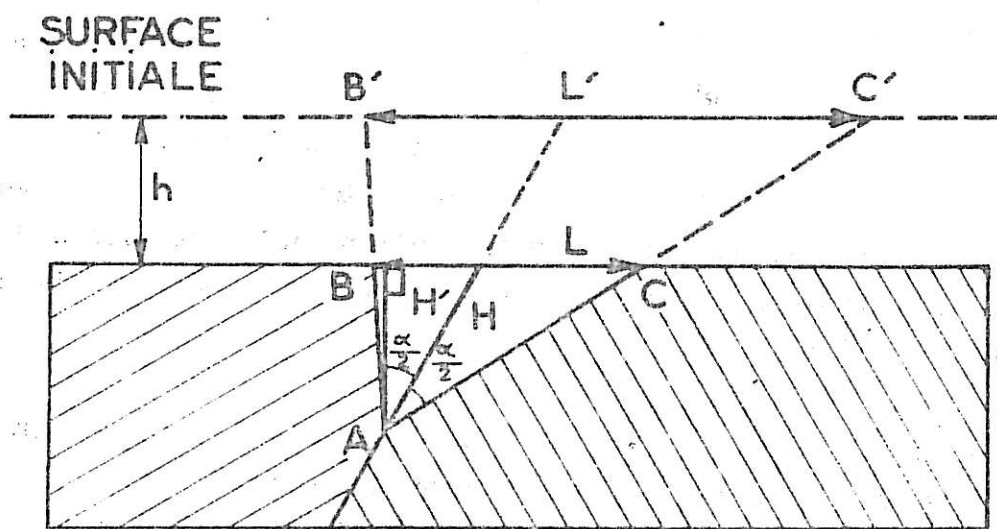


Figure II-4 : Caractéristiques géométriques de l'attaque intergranulaire.

Dans cette étude, nous avons travaillé sur deux types d'échantillons :

- Dans le cas des échantillons bicristallins, que nous décrivons ci-après, chaque joint de grains est entièrement décrit par ses paramètres de géométrie cristalline. Chaque mesure est locale et se rapporte à un joint parfaitement défini.

- Dans le cas des échantillons polycristallins, nous avons sur une éprouvette d'essai divers joints issus de désorientations quelconques entre cristaux et des paramètres différents. Nous faisons alors une moyenne des mesures de L , H et α à partir d'un grand nombre de clichés photographiques. Pour une éprouvette d'essai, nous avons une répartition gaussienne des mesures avec un maximum bien marqué car la dispersion des mesures est relativement faible et cela est remarquable. Comme nous allons le voir par la suite, les différents alliages que nous avons étudiés présentent des mesures L , H et α moyennes très sensiblement différentes pour que l'on puisse les distinguer et les classer entre eux.

En conclusion, la technique électrochimique de corrosion intergranulaire que nous avons mise au point et nos méthodes de caractérisations s'avèrent très reproductibles et sensibles aux modifications physico-chimiques des joints de grains. Cela va nous permettre de les employer pour déterminer la susceptibilité des matériaux à la corrosion intergranulaire et tenter d'en donner une explication.

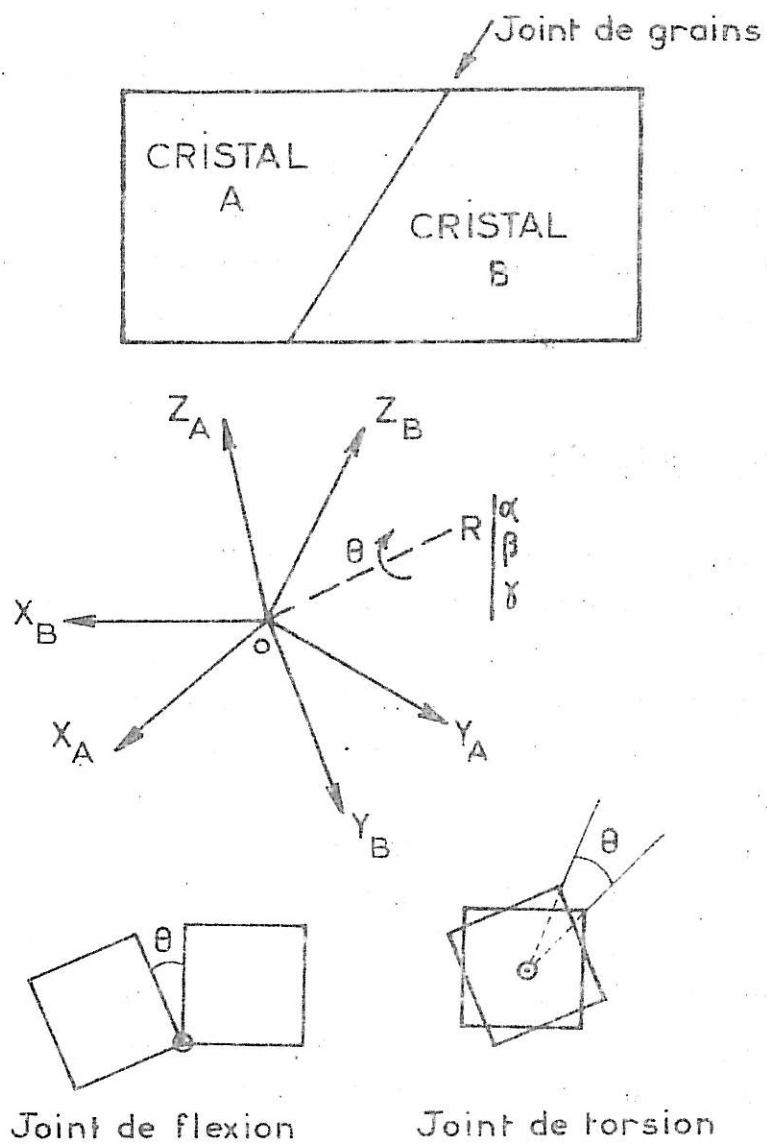


Figure II-5 : Définition géométrique des bicristaux de torsion et de flexion.

II B MATERIAUX ETUDIES

Dans cette étude, nous avons cherché à mettre en évidence d'une part le rôle joué par la structure et l'énergie des joints de grains dans la corrosion intergranulaire et d'autre part, l'influence que peut avoir la composition du métal ou sa teneur en impureté. C'est pourquoi, nous avons mis en oeuvre deux types d'échantillons : Dans le premier cas, l'emploi de bicristaux de nickel et d'acier inoxydable nous permet de travailler sur des joints de grains parfaitement définis. Dans le deuxième cas, recherchant un effet global de la composition, nous avons travaillé avec des échantillons polycristallins dont la teneur en éléments majeurs et en impuretés est contrôlée.

II.B.a - Définition des bicristaux

Un bicristal est l'association de deux cristaux dont la zone d'accolement (ou zone intergranulaire) est constituée d'une paroi de défauts appelée "joint de grains". Dans le cas le plus général, on paramètre ce joint de grains par cinq grandeurs géométriques liées aux réseaux cristallographiques des deux cristaux : sur la figure II-5, nous considérons les repères $O X_A Y_A Z_A$ et $O X_B Y_B Z_B$ respectivement définis dans chaque cristal. Ceux-ci ont l'origine commune et se correspondent par une rotation (celle-ci est définie soit par un axe et un angle de rotation, soit par deux cosinus directeurs et la valeur de l'angle). Les deux cristaux étant repérés entre eux, le défaut plan que constitue le joint de grains est paramétré par sa normale à l'un des deux repères définis. En résumé : il faut trois paramètres pour orienter deux cristaux entre eux et deux paramètres pour y situer le joint de grains.

Les joints de grains les plus simples que l'on puisse décrire et étudier sont ceux que l'on observe lorsque les deux réseaux adjacents présentent une direction commune parallèle à l'axe de rotation. Lorsque le plan

.../...

est perpendiculaire à l'axe de rotation - figure II-5 - le joint est dit de torsion et lorsqu'il est parallèle, il est appelé joint de flexion. Dans ce dernier cas, il est dit symétrique de flexion lorsque le plan du joint de grains constitue un miroir de symétrie entre les deux réseaux cristallographiques, et asymétrique lorsque cela n'est pas le cas. Les joints de grains les plus généraux sont définis par association de composantes de flexion et de torsion. Dans ce travail, nous étudierons uniquement le comportement à la corrosion de bicristaux d'axe de flexion différent présentant des joints de grains asymétriques, le joint de flexion symétrique n'étant qu'un cas particulier.

1. JOINT DE FLEXION D'AXE <100>

Dans le cas des réseaux cubiques à faces centrées que nous étudions, nous présentons sur la figure II-6 une coupe d'un bicristal faite perpendiculairement à l'axe de flexion. Le plan du dessin est un plan {100} commun aux deux cristaux. Les cercles pleins représentent les atomes dans le plan de la figure, les autres étant situés dans le plan inférieur.

Nous définissons alors le bicristal par deux paramètres :

- l'axe de rotation ou axe de flexion est un axe <100> commun aux deux cristaux et parallèle à l'axe de croissance du bicristal.

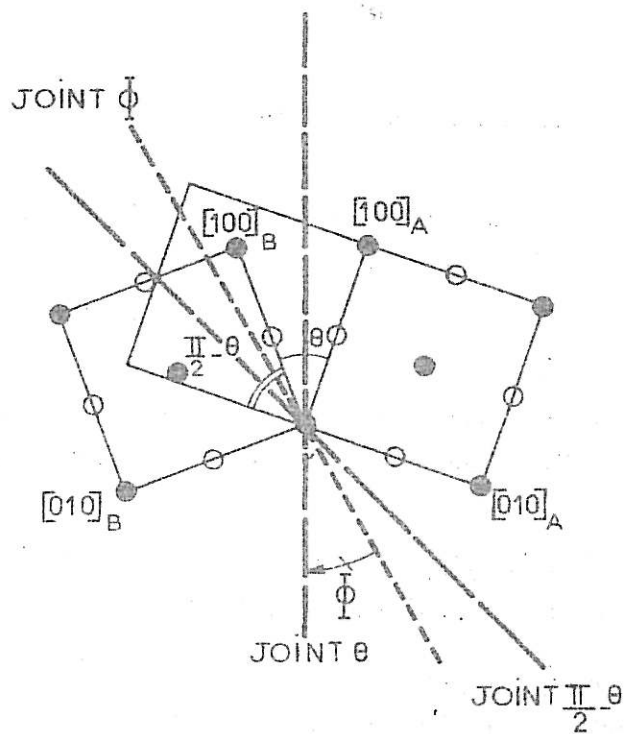
- l'angle de désorientation θ entre les réseaux est défini entre les directions respectives $[100]_A$ et $[100]_B$ de chaque cristal. L'axe de flexion étant un axe de symétrie d'ordre quatre, l'angle θ peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et 90°, les autres valeurs répétant des géométries déjà décrites.

Paramètres d'un joint de flexion <100>

Le joint de grains contient l'axe de flexion. En se référant à la figure II-6, on note que l'angle de désorientation des deux cristaux peut être mesuré :

.../...

JOINT DE FLEXION $\langle 100 \rangle$



COUPE PERPENDICULAIRE À L'AXE DE FLEXION.

Figure II-6 : Définition cristallographique d'un bicristal d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$: joint de grains symétrique (joint θ ou $\frac{\pi}{2} - \theta$) et joint de grains asymétrique (joint ϕ).

- entre les directions $[100]_A$ et $[100]_B$ des cristaux A et B, c'est l'angle θ de désorientation.
- entre les directions $[100]_B$ d'un cristal et $[010]_A$ de l'autre cristal ; l'angle de désorientation est alors $\frac{\pi}{2} - \theta$ (complémentaire de l'angle θ).

Dans toute notre étude, un bicristal sera défini par un angle θ ; mais il ne faut pas perdre de vue qu'on aurait pu le définir par l'angle $\frac{\pi}{2} - \theta$.

Le joint de flexion peut alors prendre deux positions particulières, ce sont celles où il forme un plan de symétrie entre les deux cristaux. Dans ce cas, il est bissecteur de l'angle θ ou de l'angle $\frac{\pi}{2} - \theta$. Le joint est alors dit joint symétrique de flexion d'angle θ , nous l'appellerons joint θ dans le premier cas et joint $\frac{\pi}{2} - \theta$ dans le deuxième cas. L'angle entre ces deux positions extrêmes est de $\frac{1}{2}45^\circ$.

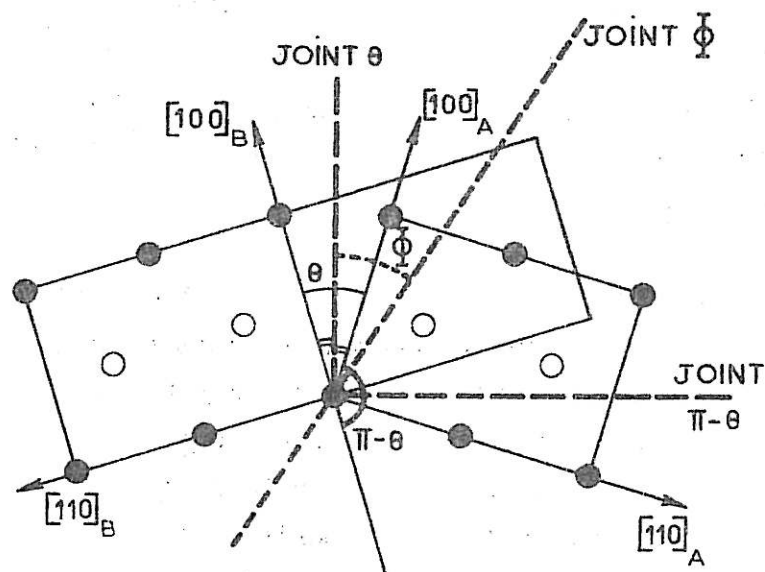
Le joint réel peut prendre n'importe quelle position d'équilibre entre ces deux positions. Nous le repérons -par convention- par l'angle ϕ , angle entre le plan de joint réel et le plan de joint théorique θ . Cet angle ϕ est appelé angle d'asymétrie, le joint est dit joint asymétrique de flexion de désorientation θ et d'asymétrie ϕ ; l'angle d'asymétrie peut donc varier de la position d'asymétrie nulle $\phi = 0^\circ$ position du joint symétrique de flexion θ à la position d'asymétrie $\phi = 45^\circ$ position du joint $\frac{\pi}{2} - \theta$ (qui en fait est comme nous l'avons vu une position de symétrie). Il est important de noter ce fait et de remarquer que dans un bicristal dit de désorientation θ , peuvent coexister un joint de structure θ et un joint de structure $\frac{\pi}{2} - \theta$.

2. JOINTS DE FLEXION D'AXE $\langle 110 \rangle$

La figure II-7 tracée dans un plan $\{110\}$ commun aux deux cristaux représente la géométrie d'un bicristal d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$. Les cercles pleins représentent les atomes dans le plan de la figure et les cercles vides les atomes dans le plan inférieur.

.../...

JOINT DE FLEXION $\langle 110 \rangle$



COUPE PERPENDICULAIRE
À L'AXE DE FLEXION.

Figure II-7 : Définition cristallographique d'un bicristal d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$: joint de grains symétrique (joint θ ou $\pi - \theta$) et joint de grains asymétrique (joint Φ).

- l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ commun aux deux cristaux et parallèle à l'axe de croissance du bicristal est perpendiculaire au plan de la figure.
- l'angle de désorientation est défini entre les directions $[100]_A$ et $[100]_B$ de chaque réseau soit par l'angle θ soit par son supplémentaire $\pi - \theta$.

Paramètres du joint de flexion $\langle 110 \rangle$

Comme dans le cas précédent, il existe deux positions où le joint de grains est symétrique de flexion. Nous les appellerons joint θ et joint $\pi - \theta$. Ces joints de grains sont à 90° l'un de l'autre. Un joint quelconque sera repéré par son angle d'asymétrie pris à partir du joint θ . L'angle ϕ peut donc varier dans un domaine de 90° .

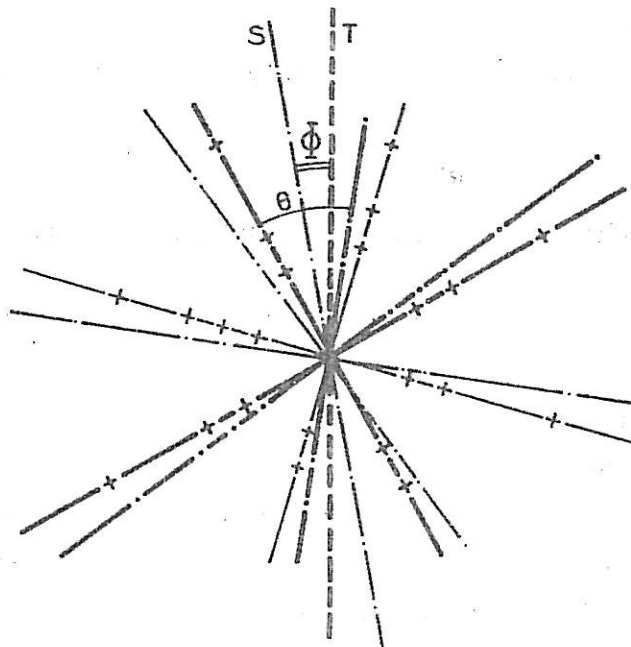
Détermination des paramètres caractéristiques d'un joint de grains

Dans le cas des joints de flexion, toute portion de joint de grains est caractérisée par :

- la désorientation θ du bicristal.
- l'angle d'asymétrie ϕ du joint de grains.

La détermination de ces deux paramètres a été faite en utilisant la méthode de Laue en retour. Le cliché de rayons X obtenu sur le joint de grains donne un double diagramme tel que celui de la figure II-8. Cette double diffraction permet de vérifier que l'axe de flexion est bien commun aux deux cristaux et de déterminer l'angle θ de désorientation ainsi que l'angle ϕ d'asymétrie à condition, dans ce cas, que l'on ait repéré la position du joint de grains par exemple par rapport à la verticale.

Dans la pratique, le joint de grains existant dans un bicristal se présente sous forme d'une ligne brisée (sur les sections perpendiculaires à l'axe de flexion) chaque segment présentant une asymétrie différente. Nous réalisons alors un montage photographique du joint pris au microscope optique. Une succession de clichés de Laue nous permet de repérer les asymétries d'un certain nombre de portions de joints de grains et d'en déduire les autres. L'erreur sur les mesures est inférieure à 3° .



$\theta = 37^\circ$
 $\Phi = 11^\circ 30'$

—+— réseau A
 ——— réseau B

T trace du joint réel.

S trace du plan de symétrie entre les deux réseaux.

CLICHE DE LAUE EN RETOUR SUR UN PLAN DE SECTION PERPENDICULAIRE À L'AXE DE FLEXION

Figure II-8 : Détermination de la désorientation θ et de l'asymétrie Φ d'un joint de grains.

II.B.b - Préparation des échantillons bicristallins

Dans cette étude, tous les bicristaux employés proviennent du Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne [II-10].

Il s'agit d'une application de la méthode de Chalmers : on fait croître les bicristaux par solidification contrôlée dans une nacelle horizontale. On part d'un alliage en fusion placé au contact d'un germe bicristallin dont l'orientation cristallographique est imposée. Le premier germe bicristallin est obtenu à l'aide de deux monocristaux positionnés dans un étai goniométrique. L'ensemble est placé dans un four à une température inférieure au point de fusion. Un anneau chauffant mobile assure le gradient de température nécessaire pour porter le métal en fusion et déplacer l'interface de solidification. La vitesse de croissance est de 3 mm par heure en atmosphère de 150 torrs d'argon à 10% d'hydrogène. Le cristal est ensuite refroidi lentement au four puis découpé à la scie électrolytique et vérifié aux rayons X. Comme nous allons le voir, la teneur en impuretés est suffisamment faible pour éviter toute précipitation dans les joints de grains mais nous ne restons pas à l'abri d'une éventuelle ségrégation.

Analyse des bicristaux

Nous avons utilisé dans cette étude dix-huit bicristaux d'acier inoxydable dont douze pour l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ et six pour l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$. A la suite d'un mauvais recoupement des résultats, nous avons fait procéder à une analyse que nous avons reportée sur le tableau II-9 (pourcentage en poids). Cette analyse a été faite sur les chutes de coupes des bicristaux. Il y a eu deux analyses en queue d'échantillon. Il ressort de cette analyse que la méthode de croissance crée une forte ségrégation des éléments en queue d'échantillon et en particulier du chrome mais pas du carbone. C'est pourquoi, afin de pouvoir comparer nos résultats, nous devons prendre des précautions. En effet, dans la mesure du possible, les échantillons bicristallins qui nous ont été fournis, ont été prélevés à la même distance de la tête des bicristaux. Ceux-ci sont tous élaborés à partir du même alliage de base. Le tableau II-9 donne

** Nous remercions particulièrement Le Professeur C. GOUX, Directeur du Laboratoire. .../...

ANALYSE DES BICRISTAUX

Cr	Ni	C	Si	S	P	M	O ₂	N ₂	Cu	Fe
----	----	---	----	---	---	---	----------------	----------------	----	----

Bicristaux d'acier inoxydable axe de flexion <100>

Tete A	17,16	13,5	0,001	0,08	0,0006	0,002	0,0013	0,011	0,0150		
queue A	19,76	14,3	0,001	0,110	0,0020	0,006					
queue B	21,08	14,36	0,001	0,054							

Bicristaux d'acier inoxydable axe de flexion <110>

	16,81	12,92	0,002	0,045	0,0020	0,003	0,0011	0,0015	0,0175		
--	-------	-------	-------	-------	--------	-------	--------	--------	--------	--	--

Bicristal de nickel (flexion <100> $\theta = 43^\circ$)

A			0,0150		0,0015	<0,0010				<0,0010	
B			0,0010	0,006	0,0020	0,0025	0,0003			0,0005	0,0200

Tableau II-9 : Analyse des bicristaux.

en outre les analyses d'un bicristal de nickel dont nous avons pu disposer auprès du même laboratoire que dans le cas précédent. Celui-ci nous a fourni l'analyse A du nickel ayant servi à l'élaboration que nous avons comparée à une analyse B que nous avons établie à la réception. Nous notons que la teneur en fer est fortement augmentée.

II.B.c - Alliages polycristallins de Nickel-Silicium

Les alliages que nous avons étudiés, sont situés dans le domaine de la solution solide du silicium dans le nickel; celle-ci s'étend jusqu'à une teneur de 12% atomique de silicium. Nous avons d'abord étudié une série d'alliages élaborés à partir d'un nickel de base dont la teneur en impuretés est la suivante :

Mn	Si	Cu	Fe	C
0,0013	<0,003	<0,001	0,006	~0,010

A partir de ce métal, il a été coulé sous vide des alliages dont la teneur en silicium nominale varie de 0 à 4% poids. Le matériau est ensuite laminé et forgé. Les éprouvettes d'essais sont prélevées sous forme de plaquettes de 4 mm d'épaisseur dans des barreaux de 13 x 13 x 150 (mm). Les échantillons sont ensuite traités thermiquement. Les recuits durent entre une heure et vingt-quatre heures à des températures comprises entre 800° et 1150°C. Nous procédons ensuite à une trempe à l'eau. Cette première série nous a permis de faire les premières études de corrosion et a servi par la suite pour une étude de diffusion [II-11]. Les observations métallurgiques de cette série d'alliages a montré qu'il y avait fréquemment formation d'une structure basaltique surtout pour les traitements à basse température. Celle-ci s'est avérée très gênante pour l'observation de la corrosion intergranulaire. A la suite des premiers résultats, nous avons fait élaborer une nouvelle série d'alliages au Centre de Recherche Creusot Loire à Unieux. Dans ce cas, ce n'est qu'après un laminage forgeage et un recuit de 4h à 1150°C suivi d'une trempe à l'eau que les échantillons sont prélevés sous forme de plaquettes 15 x 15 x 4(mm).

.../...

Cr	7,51	9,66	11,52	13,75	15,65	17,18
C	0,0025	0,003	0,0025	0,002	0,0035	0,002
Si	0,130	0,085	0,085	0,080	0,100	0,110
S	0,004	0,0015	≤0,001	0,0015	0,0015	0,001
P	0,003	0,004	0,004	0,004	0,005	0,006
Mn	0,33	0,28	0,28	0,28	0,27	0,28
Ni	77,68	76,77	77,7	77,4	77,68	75,55

Base Nickel à chrome variable

Ni	74,6	66,2	54,7	45,1	32,9	11,20
C	0,002	0,002	0,0045	0,004	0,0045	0,0055
Si	0,110	0,085	0,100	0,110	0,110	0,090
S	0,0015	0,001	0,003	0,003	0,0035	0,005
P	0,006	0,006	0,007	0,006	0,006	0,006
Mn	0,23	0,23	0,21	0,22	0,22	0,20
Cr	17,62	18,24	18,68	18,23	17,97	17,68

Base Nickel à nickel variable

C	Si	S	P	Mn	Fe	Ti	Al	Cr	Ni
0,07	0,06	0,002	0,002	0,01	7,52			16,42	75,82
0,17	0,27	0,002	0,002	0,66	7,67	0,17	0,23	16,42	74,64
0,33	0,26	0,002	0,001	0,69	7,60	0,20	0,23	16,45	74,82

Base Nickel à carbone variable

Tableau II-10 : Analyse des alliages à base de Fer-Chrome-Nickel.

Le tableau ci-dessous donne l'analyse pondérale de ces alliages après mise en forme :

Si	C	Mn	S	P
0,010	0,001	Trace	<0,001	<0,001
0,05	0,001	Trace	<0,001	<0,001
0,23	—	—	—	—
0,64	0,002	Trace	<0,001	<0,001
1,15	0,004	Trace	<0,001	<0,001
2,18	0,002	Trace	<0,001	<0,001
2,35	0,002	Trace	<0,001	<0,001
3,30	0,004	Trace	<0,001	<0,001
4,76	0,001	0,26	<0,001	0,007
6,07	0,001	0,065	<0,001	0,006

Dans certaines conditions d'observation, nous avons pu montrer que le silicium n'est pas réparti de façon homogène dans la matrice. Nous avons pu observer des zones allongées dans le sens du laminage, mais celles-ci ne gênent pas l'observation de la corrosion, elles peuvent cependant augmenter la dispersion des résultats de corrosion intergranulaire.

II.B.d - Alliages polycristallins à base de nickel à teneur variable en éléments de base

Dans le cadre d'une collaboration avec la Société Creusot-Loire, Laboratoire de Corrosion Centre de Recherche de Unieux^{**}, nous avons entrepris l'étude de séries d'alliages dont les teneurs en éléments de base -nickel et chrome - éléments de matrice sont variables. Les coulées sont laminées les échantillons prélevés sous forme de plaquettes 30 x 30 x 4 (mm) sont ensuite recuits quatre heures à 1150°C et trempés à l'eau. L'analyse finale en pourcentage pondéral est donnée dans le tableau II-10.

^{**} Nous remercions particulièrement M. Colombié et A. Desestret.

CHAPITRE II

- II-1 - I. EPELBOIN, M. FROMENT, Ph. MOREL
Corr. Anticorr., 8, (1960) 383.
- II-2 - I. EPELBOIN, M. FROMENT, Ph. MOREL
Electrochim. Acta, 6, (1962) 51.
- II-3 - A. DESESTRET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, M. KEDDAM, Ph. MOREL
Electrochim. Acta, 8 (1963) 443.
- II-4 - A. DESESTRET
Thèse Docteur Ingénieur (1964).
- II-5 - L. BEAUNIER
D.E.A. (1972).
- II-6 - A. DESESTRET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ
Corr. Science (1968) vol. 8, p 225.
- II-7 - M. FROMENT, C. VIGNAUD
C.R. Acad. Sciences t 272, (1971) p 165-168 C.
- II-8 - W. ASSASSA, L. BEAUNIER, A. DESESTRET, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ
C.R. Acad. Sciences t 276, (1973) p 823-826 C.
- II-9 - L. BEAUNIER
Thèse 3ème cycle (1973).
- II-10 - J.Y. BOOS, B. DUQUAIRE, F. FAURE, F. LERAY, C. RANSON, J. RIEU
Mem. Sci. Rev. Metall. (1971) - LXVIII - 6.
- II-11 - W. ASSASSA
Thèse Docteur Ingénieur (1975).
- II-12 - M. DAGUENET, M. FROMENT, M. KEDDAM
Journal de Microscopie, Vol. 5 n°5 - (1966) p 569-583.
- II-13 - I. EPELBOIN, M. KEDDAM
C.R. Acad. Sci. Paris (1964) t 258, p 137.

CHAPITRE III

MECANISME DE DISSOLUTION

DES ZONES INTERGRANULAIRES

Dans ce chapitre, nous allons voir comment, en cherchant à interpréter le faciès de l'attaque qui se développe au point d'émergence des joints de grains à la surface du métal, nous avons pu établir un modèle simplifié de dissolution des zones intergranulaires. Celui-ci nous permettra par la suite d'évaluer la corrosion intergranulaire à partir de deux séries de facteurs : les uns représentent l'influence des paramètres expérimentaux et les autres celle des paramètres invariants propres aux joints de grains ; ces derniers nous permettront enfin une corrélation avec les propriétés intrinsèques connues du matériau.

III A INTERPRETATION DU FACIÈS DE L'ATTAQUE DES JOINTS DE GRAINS

Nous avons vu dans le chapitre précédent, que nos conditions d'attaque aboutissent toujours à la formation d'un sillon de profil triangulaire à l'aplomb des joints de grains. L'emploi de bicristaux d'acier inoxydable [1] dont les joints de grains sont paramétrés avec rigueur, nous a permis de déterminer la position du joint de grains (plan) par rapport au sillon. Pour ce faire, nous avons fait une coupe perpendiculaire à la surface attaquée et au sillon d'attaque après corrosion intergranulaire. La position du joint est alors révélée sur cette coupe par une attaque chimique ou électrochimique et située par rapport au sillon. Dans tous les cas observés, nous avons montré que le plan du joint de grains est bissecteur de l'angle du dièdre que forme le sillon comme nous l'indiquons sur la figure III-4-a. Cette observation a été faite également sur des échantillons polycristallins.

III-A-a Observation de l'attaque intergranulaire - Cas d'un bicristal de nickel

Avant l'étude du mécanisme de dissolution des joints de grains, nous allons présenter ici quelques résultats parmi toutes les expériences que nous avons faites afin de situer les problèmes posés. Notre choix s'est porté sur

.../...

un bicristal de nickel présentant un seul joint de grains dont les caractéristiques cristallographiques sont déterminées. Cela nous permet de réaliser des attaques de corrosion successives sur un joint de grains et de corrélérer nos résultats. Ce bicristal dont l'analyse a été donnée au chapitre II présente un axe de flexion $\langle 100 \rangle$ et une désorientation $\theta = 43^\circ$. Il s'agit là d'un joint de grains dit de grande désorientation et ne présentant pas de position particulière de coïncidence. La géométrie de l'échantillon est donnée sur la figure III-1. Nous voyons que cette géométrie nous permet de réaliser simultanément une attaque sur toutes les faces et sections de l'échantillon lorsque celui-ci est immergé totalement pendant l'attaque. Les sections de l'échantillon sont perpendiculaires à l'axe de flexion et représentent des plans cristallographiques $\{100\}$ alors que les faces, parallèles à l'axe de flexion, sont des plans non remarquables d'indices élevés $\{h k l\}$. Rappelons qu'au cours de la croissance d'un tel échantillon bicristallin, la face inférieure est en contact avec la nacelle et que de ce fait, elle peut présenter des perturbations telles que des contraintes et une pollution par les impuretés présentes. Nous avons observé par ailleurs, que la trace du joint est rectiligne sur les faces mais apparaît comme une ligne brisée sur les sections. Cela signifie que le joint de grains n'est pas toujours symétrique de flexion et présente par portion un caractère asymétrique. Ce paramètre a été défini au chapitre II. Dans les résultats qui vont suivre, nous n'avons pas tenu compte de ce paramètre car il joue peu sur la corrosion d'un bicristal de cette désorientation et les valeurs de corrosion que nous donnerons sont les moyennes des différentes mesures faites sur les sections de l'échantillon.

Nous avons tout d'abord tracé la caractéristique intensité potentiel de ce bicristal dans une solution aqueuse d'acide sulfurique deux fois normale à 25°C . Cette courbe est donnée sur la figure III-1. Nous y avons reporté les deux points de fonctionnement auxquels nous avons travaillé :

$$I_S = 10 \text{ mA/cm}^2 \qquad V = 1360 \text{ mV/E.C.S.}$$

$$I_S = 20 \text{ mA/cm}^2 \qquad V = 1495 \text{ mV/E.C.S.}$$

.../...

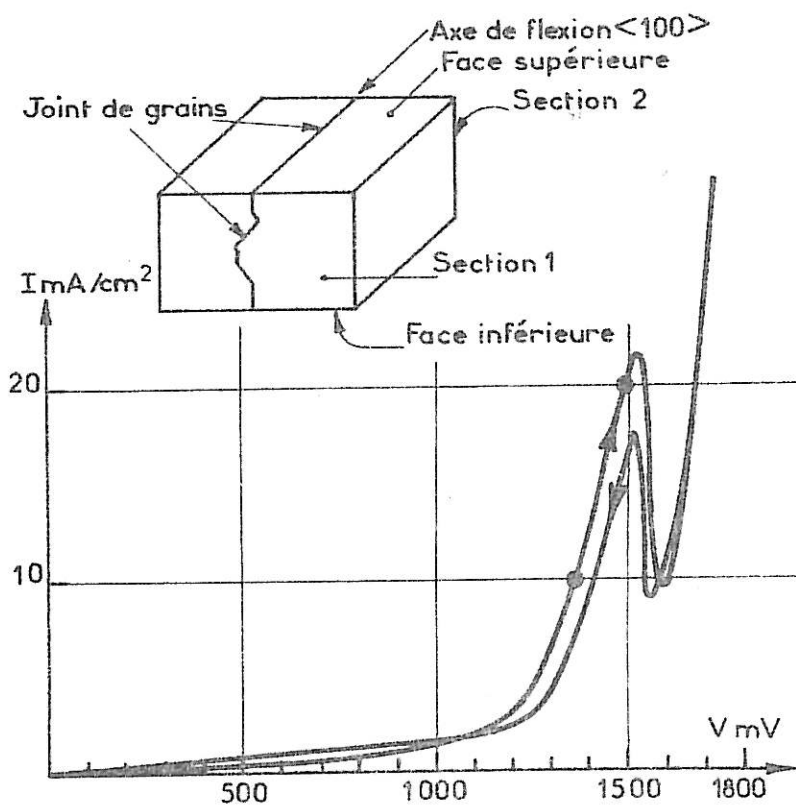
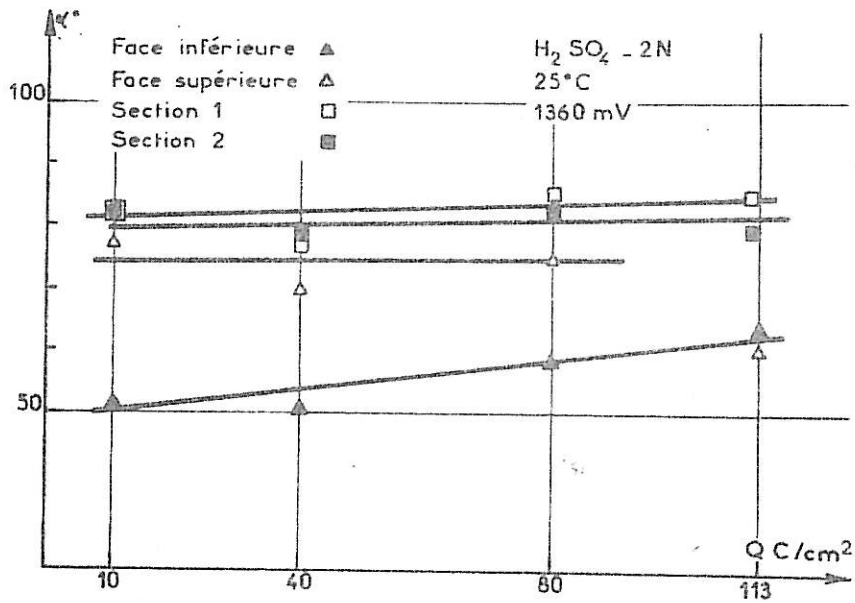
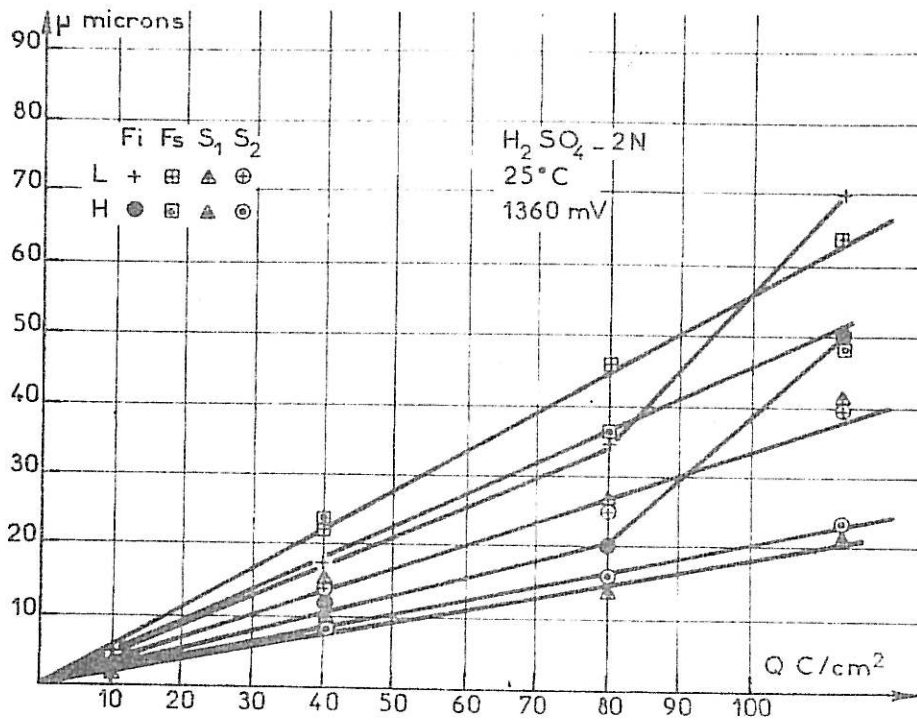


Figure III-1 : Courbe intensité-potentiel dans l'acide sulfurique 2N.



a



b

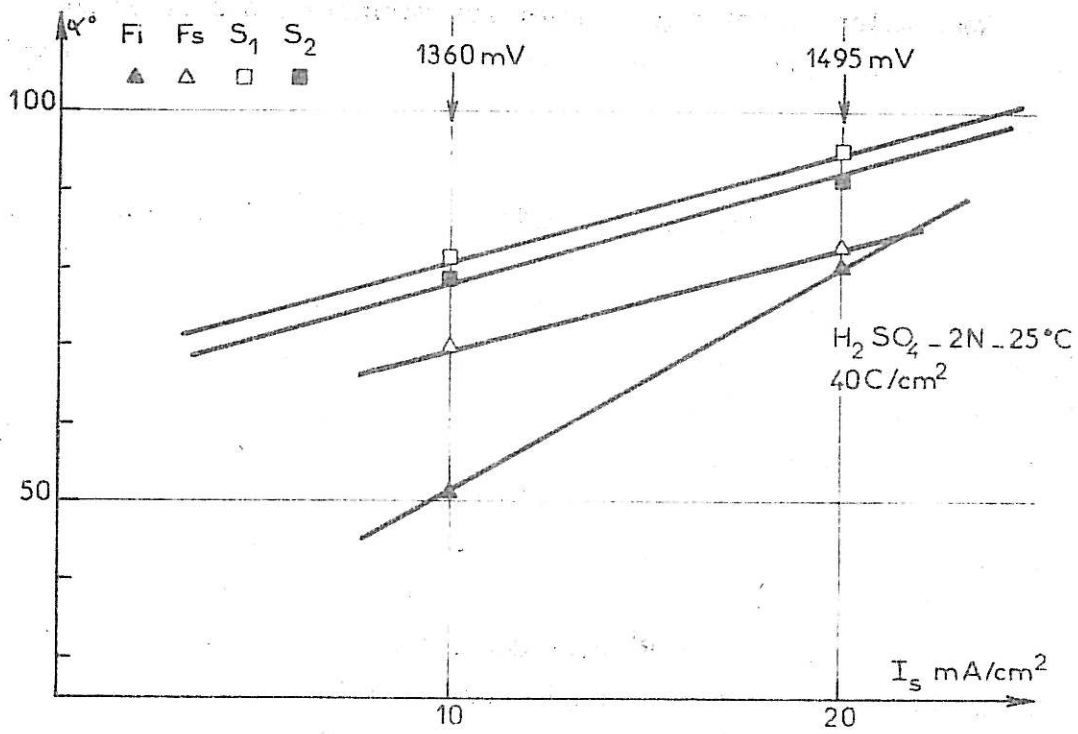
Figure III-2 : Influence de la quantité d'électricité sur les dimensions des sillons d'attaque :
 a - angle d'ouverture.
 b - largeur et hauteur.

Nous allons maintenant étudier les variations observées sur le faciès de l'attaque intergranulaire lorsque l'on fait varier les conditions expérimentales.

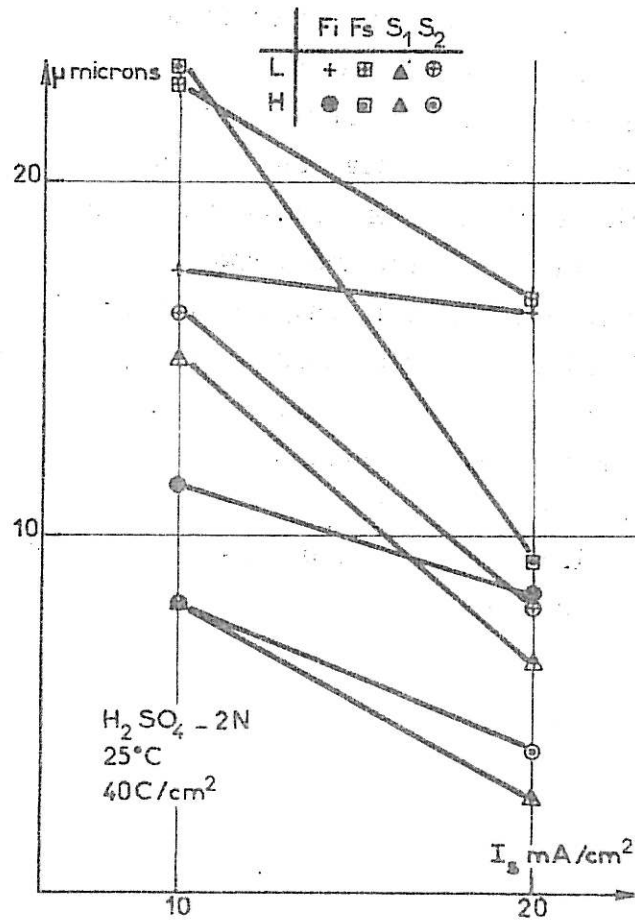
III.A.a.1. Influence du temps sur la corrosion intergranulaire

Afin d'étudier l'influence du temps sur la forme du sillon d'attaque du nickel, nous avons mesuré les dimensions de celui-ci après le passage de différentes quantités d'électricité, ceci pour un courant de dissolution fixe de 10 mA/cm^2 . Les figures III-2-a et b rassemblent l'ensemble de nos résultats. Nous avons fait varier la quantité d'électricité de 10 à 113 C/cm^2 ce qui correspond à des temps de maintien de 1000 et 10000 s environ. Les résultats montrent que l'angle α est, aux erreurs de mesure près, identique pour les deux sections mais que les deux faces donnent des valeurs assez différentes, la face inférieure présentant un angle assez faible non constant avec le temps. Cela est à rapprocher du fait que cette face est au contact de la nacelle comme nous l'avons vu précédemment et que le joint de grains est sans doute chargé d'impuretés et de contraintes. Pour les trois autres surfaces, nous observons que l'angle α est constant avec le temps. La différence entre les faces et les sections correspond à une variation des conditions géométriques du joint de grains vis à vis du sens de propagation de la corrosion. Il ne s'agit pas là d'une anisotropie de dissolution, ce que nous avons vérifié, mais du fait que les atomes du joint présentent une disposition différente. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre consacré aux bicristaux d'acier inoxydable. Sur la figure III-2-b, nous avons reporté l'évolution des largeurs et hauteurs des sillons d'attaque dans le temps. Nous voyons que les dimensions augmentent linéairement avec le temps. Nous notons que les deux sections se comportent identiquement aux erreurs de mesures près mais différent des faces et que la face inférieure présente toujours un caractère particulier pour les mêmes raisons que précédemment.

.../...



a_



b_

Figure III-3 : Influence de la densité de courant sur les dimensions des sillons d'attaque :
 a - angle d'ouverture.
 b - largeur et hauteur.

III.A.a.2. Influence de la densité de courant

Sur la figure III-3, nous avons reporté les dimensions des sillons d'attaque en fonction de la densité de courant globale I_S . Dans ce cas, la quantité d'électricité est fixée à 40 C/cm^2 . Nous observons que l'angle α augmente avec le courant. La pente de ces droites est identique pour les sections et la face supérieure alors que la face inférieure présente une évolution plus rapide. Par ailleurs, nous avons une diminution des largeurs et hauteurs avec la densité de courant.

Toutes ces observations montrent que nos conditions expérimentales influent beaucoup sur les dimensions du sillon intergranulaire et que cette technique est très sensible aux modifications physicochimiques des joints de grains. Nous allons maintenant aborder le mécanisme de l'attaque des joints de grains.

III-A-b. Caractéristiques des sillons d'attaque

III.A.b.1. Amorçage et propagation de la corrosion

Lorsque la face polie de l'échantillon est placée dans des conditions d'attaque potentiostatique, il se produit une dissolution plus rapide au niveau des joints de grains qu'au coeur des grains du métal. La cause de ce phénomène n'est pas connue et on peut seulement faire l'hypothèse que les différences physicochimiques entre les zones intergranulaires et la surface des grains entraînent une modification de la réactivité électrochimique. Nous discuterons cette interprétation plus en détail à la fin de ce chapitre.

Après l'amorçage, il y a propagation de la corrosion ; celle-ci se développe dès les premiers instants. Pour les temps courts, nous avons préparé des lames minces de métal que nous avons attaquées avant de les observer au microscope électronique à transmission ; pour les temps plus longs, l'observation des attaques est faite en microscopie électronique à balayage. Pour tous les métaux et alliages que nous avons pu étudier par cette technique de

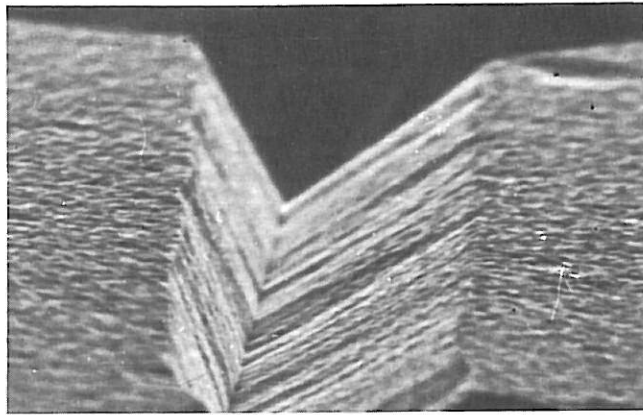
.../...

corrosion, l'attaque intergranulaire se traduit par la formation d'un sillon de profil triangulaire et ceci dès que l'attaque est observable. L'angle α du dièdre formé, atteint une valeur stable au bout d'un temps plus ou moins long : dans le cas du nickel pur, nous parvenons à cette valeur en moins d'une minute mais en quelques dizaines de minutes dans le cas d'alliages, tel que l'acier inoxydable 17/13 en Cr-Ni. Une fois la valeur stable atteinte, l'angle α se conserve quel que soit le temps d'attaque, et ceci jusqu'à ce que les dimensions du sillon atteignent plusieurs dizaines de microns.

Il est tout à fait remarquable que la forme du sillon se conserve pendant des temps de maintien de corrosion très longs (quelques heures) alors que l'on pourrait s'attendre à une dégénérescence du profil au cours du temps ou au moins à un émoussement des bords francs du sillon sous l'effet de la dissolution générale. Afin de vérifier ce phénomène, nous avons réalisé l'expérience suivante qui est illustrée sur la planche III :

Un échantillon est placé dans des conditions d'attaque qui permettent d'obtenir un sillon d'attaque large, peu profond et donnant une grande valeur d'angle α . Ensuite, dans un deuxième temps et sans sortir l'échantillon de la cellule d'attaque, nous superposons une deuxième attaque dans des conditions donnant un sillon étroit, profond et d'angle α aigu. Comme nous l'illustrons sur la planche III, nous avons alors observé la présence du sillon étroit au fond du sillon large. Il est tout à fait remarquable qu'alors, malgré le fait que la dissolution générale se soit poursuivie sur toute la surface au contact de la solution et que le joint de grains soit attaqué par la formation d'un deuxième sillon, le premier sillon soit encore observable. De plus, nous avons observé que les facettes de ce premier sillon prennent une nouvelle position d'équilibre et que par voie de conséquence, l'angle dièdre formé par ces facettes prend une nouvelle valeur stable que nous avons pu relier directement à la nouvelle valeur imposée du courant I_g ($V = 1000$ mV/E.C.S.) suivant le modèle de dissolution que nous allons proposer. Nous notons, en outre comme nous le présentions précédemment, que les arêtes vives formées à l'intersection des facettes du premier sillon avec la surface sont conservées et qu'il apparaît de nouvelles arêtes vives à l'intersection avec les facettes du deuxième sillon. En conclusion, nous pouvons affirmer que les vecteurs de dissolution sont perpendiculaires aux surfaces attaquées et que la valeur de l'angle limite α dépend bien des conditions de maintien potentiostatique (potentiel+courant) suivant un processus que nous préciserons ultérieurement.

.../...

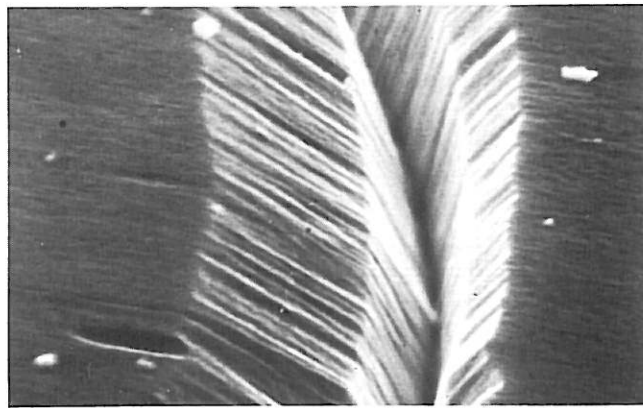


—
2 μ

1^{ère} ATTAQUE

$V = 1454 \text{ mV/E.C.S.}$

$\alpha = 72^\circ$



—
2 μ

2^{ème} ATTAQUE

$V = 1000 \text{ mV/E.C.S.}$

$\alpha_1 = 38^\circ$

$\alpha_2 = 93^\circ$

III.A.b.2. Equilibre géométrique du sillon d'attaque

Le fait que le sillon présente des facettes planées va nous permettre maintenant d'établir un mécanisme de dissolution en terme de vecteurs orientés perpendiculairement aux plans en cours de dissolution. Dans ce but, nous définissons sur la figure III-4a :

- V_S le vecteur d'attaque de la surface de l'échantillon en dehors des zones intergranulaires. On y associe le courant de dissolution I_S imposé par le potentiel de maintien fixé par le potentiostat.

- V_J le vecteur d'attaque au niveau du joint de grains. Au niveau atomique, le joint de grains est une zone perturbée de l'édifice cristallin d'une certaine largeur. Dans cette zone, l'arrangement des atomes est moins compact que dans le cristal parfait, il y a de nombreux défauts, la densité d'atomes est plus faible et il existe localement des déformations de réseau en extension et en compression. De ce fait, les interactions entre atomes sont perturbées. Nous associons au vecteur V_J , un courant I_J .

- V_{F_1} et V_{F_2} , les vecteurs d'attaque des facettes du sillon auxquels correspondent les courants I_{F_1} et I_{F_2} .

Il nous faut souligner ici une certaine ambiguïté sur la définition du courant I_J . En effet, il ne nous est pas possible d'apporter expérimentalement la preuve de son existence alors que tout se passe comme s'il était présent. L'hypothèse la plus probable est qu'il s'agit bien d'un courant I_J réel dû au joint de grains : en effet, on part d'une surface rigoureusement plane et équipotentielle qui se recouvre d'une couche contenant les produits de corrosion dès que les conditions d'attaque sont appliquées. Or cette couche détermine en chaque point une surtension, laquelle caractérise la forme de la courbe courant-tension $I = f(V)$. Dans ce cadre, on peut très bien imaginer que le joint de grains crée localement une modification de la surtension sur la surface et qu'il s'établit à cet endroit un régime différent de dissolution. Une autre hypothèse, serait la suivante : l'attaque chimique se produit à tous instants au joint de grains et crée un relief. Il y a alors modification géométrique de la surface, et comme cela a été montré [III-7], il peut en résulter des modifications importantes de répartition des potentiels et de

l'intensité, et de la direction des courants. Dans ce schéma, nous pouvons donc avoir un courant I_J dû à une variation de surtension, comme dans le cas précédent, mais résultant cette fois de la forme et des dimensions du sillon d'attaque. Enfin, dans une dernière hypothèse, on peut imaginer que l'attaque du joint de grains est purement chimique. La formation du sillon d'attaque géométrique résulterait alors d'un équilibre des vitesses de dissolution chimique et électrochimique. Dans cette hypothèse, on caractérise la corrosion du joint de grains par un courant I_J virtuel qui est égal à la densité de courant totale sortant du sillon. Il ne nous est pas possible de conclure sur l'existence réelle ou virtuelle du courant I_J mais dans les faits, tout se passe comme s'il existait; nous prendrons donc ce paramètre comme caractéristique de la corrosion intergranulaire.

Au cours de la dissolution, la compétition des vecteurs V_S , V_{F_i} et V_J permet d'atteindre une valeur stable de l'angle α du sillon d'attaque. Remarquons, que s'il y a attaque, c'est que la dissolution du joint de grains est plus rapide que celle de la matrice, ce qui se traduit :

$$V_J > V_S \quad (1)$$

Par ailleurs, nous avons observé que le plan du joint de grains est bissecteur du dièdre du sillon figure III-4a. Cela prouve que les deux facettes du sillon se dissolvent à la même vitesse. Dans le cas contraire, ou bien le plan de joint ne serait pas bissecteur du dièdre ou bien on aurait observé une dénivellation au fond du sillon comme nous l'avons illustré sur la figure III-4b, ce qui n'a jamais été observé avec nos moyens d'investigation.

En conséquence :

$$V_{F_1} = V_{F_2} = V_F \quad (2)$$

Cette égalité traduit le fait que la dissolution est isotrope dans nos conditions d'attaques. De ce fait, nous pouvons écrire :

$$V_F = V_S \quad (3)$$

.../...

Nos observations n'ayant pas mis en évidence d'attaque préférentielle observable au fond du sillon d'attaque par rapport aux facettes du sillon, cela implique que celles-ci s'attaquent au moins aussi vite que le joint de grains. Ceci dans le cas où I_J est un courant réel. Si I_J est un courant virtuel, dans le sens précédemment défini, il n'y a pas contradiction puisque c'est la dissolution des facettes qui règle la pénétration de la corrosion.

Comme l'angle du sillon atteint une valeur stable α , nous faisons l'hypothèse que les vecteurs V_J et V_S s'équilibrent. L'ensemble de ces remarques nous permet d'établir le schéma d'attaque de la figure III-4c : L'origine des vecteurs est prise en O point d'émergence du joint de grains sur la surface initiale. Ceux-ci sont perpendiculaires aux surfaces dissoutes et la relation géométrique qui les relie est :

$$\frac{V_J}{V_S} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (4)$$

En résumé, le joint de grains étant une zone perturbée, son vecteur d'attaque initie une dissolution plus rapide que celle de la surface. Il se forme alors un sillon d'attaque dont les facettes symétriques par rapport au plan du joint se dissolvent à la même vitesse que la surface et dont les vecteurs d'attaque s'équilibrent avec le vecteur V_J ce qui se traduit par la relation ci-dessus.

Il faut bien remarquer que du fait de cette relation, l'angle α atteint une valeur stable. C'est donc la mesure des angles α qui sera importante pour comparer les échantillons entre eux. De façon à ce que les corrélations soient directes, nous réglerons nos conditions d'attaque de telle sorte que le vecteur V_S soit toujours le même. A l'aide de la relation ci-dessus, nous pourrons alors comparer directement les vecteurs V_J entre eux. Ces vecteurs rendent compte de la susceptibilité des joints à s'attaquer. De façon empirique, on peut dire que V_J petit implique un joint de grains de faible énergie ce qui se traduit par un angle α ouvert et inversement pour les joints de forte énergie.

.../...

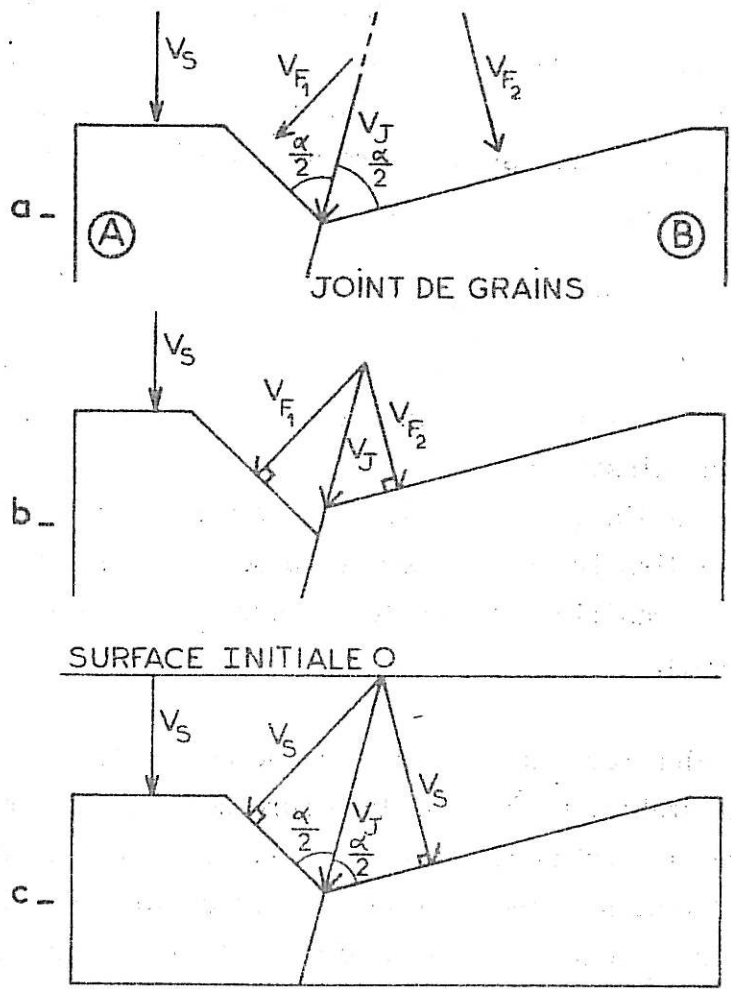


Figure III-4 : Mécanismes de dissolution des joints de grains.

III B MODELE ELECTROCHIMIQUE DE LA DISSOLUTION

III-B-a Dissolution des joints de grains

Nous venons d'établir un schéma de la dissolution des joints de grains à l'aide de vecteurs de dissolution. Ceux-ci représentent des vitesses d'attaque que l'on peut traduire en quantité de matière dissoute dans un temps donné suivant la direction des vecteurs. Hors des zones intergranulaires, nous avons un courant de dissolution I_S que nous mesurons directement puisqu'il s'agit du courant ayant traversé la surface de l'échantillon. Pour que cette mesure soit valable, nous avons vérifié que la contribution des joints de grains - courant I_J - était faible : pour ce faire, nous avons comparé les courants I_S pris sur un échantillon monocristallin et des échantillons polycristallins présentant des grosseurs de grains variables et donc des longueurs actives de joint différentes, ceci pour une même surface attaquée et à un même potentiel de maintien. Aux erreurs de mesure près, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence une différence des courants. En outre, il ne nous est, de ce fait, pas possible de calculer par différence, la contribution I_J au courant I_S . En effet, la "surface de joints" au contact de la solution est très petite vis à vis de la surface totale du matériau étudié et le rapport des densités de courant est très faible. Le courant I_S représente donc bien le courant de surface hors des zones intergranulaires. Comme nous contrôlons à chaque expérience la quantité d'électricité ayant traversé l'échantillon, nous pouvons appliquer la loi de Faraday à la dissolution. Si nous mesurons un courant I_S pendant un temps t , la masse de métal dissoute est

$$m = \frac{M Q}{Z F}$$

(5)

$$Q_S = I t$$

.../...

- t est le temps d'attaque
- M la masse atomique du métal
- Z la valence de dissolution du métal
- F le Faraday soit 96500 Coulombs

D'autre part, si ρ est la masse volumique et que l'on rapporte la masse dissoute à l'unité de surface, nous avons enlevé une hauteur d de métal sur toute la surface de l'échantillon.

$$d = \left[\frac{M}{Z F \rho} \right]_S \frac{I t}{S} \quad (6)$$

L'indice S se rapporte à la surface de l'échantillon.

Au niveau du joint de grains, la hauteur dissoute à partir de la surface initiale est h , et par parallélisme avec la formule (4), nous avons la relation :

$$\frac{h}{d} = \left[\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} \right] \quad (7)$$

Comme nous avons émis l'hypothèse que le courant I_J , virtuel ou réel, caractérise le joint de grains nous pouvons écrire :

$$h = \left[\frac{M}{Z F \rho} \right]_J I_J t \quad (8)$$

L'indice J indique qu'il s'agit des paramètres physicochimiques du joint de grains. Remarquons que l'hypothèse précédente implique que le joint de grains se dissout suivant la loi de Faraday et qu'il s'agit donc d'un matériau massif. Cela nous oblige alors à le considérer comme une zone d'une certaine épaisseur ce qui peut être discutable au niveau atomique. Cependant, si nous considérons le joint sans épaisseur, le courant I_J étant alors pris comme un courant virtuel, il n'y a pas ambiguïté. Comme tout se passe comme si ce courant existait, nous considérerons donc la formule (8) valable.

.../...

Il est bien évident que l'on ne peut pas connaître directement les facteurs M_J , Z_J et ρ_J . Cependant, nous pouvons supposer que pour un matériau pur sans précipitation et ségrégation apparente, ces facteurs sont identiques à ceux de la matrice. On peut alors à l'aide des formules (3), (8) et (7) établir que

$$\frac{I_J}{I_S} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (9)$$

puisque le temps de maintien en corrosion est le même pour la surface et les joints de grains.

Expérimentalement, on mesure les hauteurs d et h . Sur tous les matériaux étudiés dans ce travail (acier inoxydable 17-13/Cr-Ni, alliages 75-17/Ni-Cr et les séries à teneurs en nickel et chrome variables associées ainsi que les nickels à teneur en silicium variables traités thermiquement pour ne pas présenter de précipitation) la formule (7) a été vérifiée et ceci dans toutes les conditions d'attaque transpassive. Nous considérons en outre que la formule (9) est vraie dans ces mêmes conditions.

A partir de ces formules, il nous est alors possible de donner l'expression des dimensions des sillons d'attaques :

- Dimensions prises avec la surface initiale comme niveau de référence

$$h = \frac{d}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (7) \quad l = \frac{2d}{\cos \frac{\alpha}{2}} \quad (10)$$

- Dimensions observées au microscope électronique à balayage (c'est-à-dire après dissolution de l'épaisseur d de métal).

$$H = h - d = \left[\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} - 1 \right] d \quad (11)$$

$$L = 2 \left[\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} - 1 \right] d \quad \text{tg} \frac{\alpha}{2} \quad (12)$$

.../...

- Les surfaces des sections des sillons sont alors

$$s = 2 \frac{d^2}{\sin \alpha} \quad (13)$$

$$S = 2 \left[\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} - 1 \right]^2 d^2 \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \quad (14)$$

ramenées à l'unité de longueur de joint, ces formules donnent la quantité de matière dissoute à l'aplomb des joints de grains. Pour tous les matériaux que nous avons étudiés, nous avons comparé les valeurs mesurées de L et H avec les valeurs obtenues à partir des formules (11) et (12), le courant I_S et l'angle α étant connus par l'expérience. Dans la grande majorité des cas, l'erreur enregistrée ne dépasse guère quelques pourcent, ce qui prouve la validité de notre modèle.

Il arrive cependant que le désaccord entre valeurs mesurées et calculées soit très important. Comme cet écart ne peut être imputé à des erreurs de mesures, nous devons en chercher la cause dans les hypothèses faites précédemment : pour la hauteur des sillons d'attaque, nous pouvons discuter une équation plus générale que l'équation (11)

$$H = h - d$$

et avec les formules (6) et (8)

$$H = \frac{I_J \tau}{\left(\frac{Z F \rho}{M}\right)_J} - \frac{I_S \tau}{\left(\frac{Z F \rho}{M}\right)_S} \quad (15)$$

Le deuxième terme ne comportant que des facteurs mesurés, nous ne discuterons que les facteurs du premier terme.

- Le temps d'établissement de la valeur stable de l'angle α des sillons étant toujours très court devant le temps total de l'attaque, nous considérerons que le temps d'attaque est le même pour la surface des grains et le joint de grains.

.../...

- L'équation (9) peut être vérifiée dans les cas suivants : premièrement dans le cas de matériaux présentant une anisotropie, on aurait alors $I_J/I_F = (\sin \frac{\alpha}{2})^{-1}$ mais le courant de facette I_F n'est pas connu. Deuxièmement si le sillon est étroit et profond car il peut se superposer alors un effet de diffusion de matière qui fausse l'équilibre du bilan de matière.

- En fait, dans la plupart des cas, le matériau est isotrope et d'angle α suffisamment grand pour que la formule (9) reste valable. Il faut donc considérer que seuls les facteurs entre parenthèses et relatifs au joint de grains ont pu varier. Or ceci n'est possible que si la valence de dissolution Z et/ou le volume atomique $v = M/\rho$ sont différents, dans le joint, de ceux de la matrice. Ceci n'est possible que par un phénomène de ségrégation ou de précipitation.

Ces considérations soulignent tout l'intérêt des mesures de corrosion intergranulaire pour atteindre des données relatives à l'état structural des joints de grains.

III-B-b Choix des paramètres expérimentaux

Notre but étant d'isoler dans les résultats expérimentaux les effets dus aux propriétés intrinsèques des joints de grains, et ayant vu dans la première partie de ce chapitre III-A-a à quel point les dimensions du sillon d'attaque sont sensibles aux conditions expérimentales, nous allons à l'aide du modèle précédent rechercher quelles sont les conditions électrochimiques de maintien qui rendent cette technique la plus sensible possible à l'influence des propriétés propres aux joints de grains.

A l'aide des formules (11) et (12), nous allons étudier la variation de la hauteur et de la largeur qui résulte de l'évolution des paramètres intervenant sur la quantité d'électricité

$$Q_S = I_S t \quad (16)$$

.../...

Q_S ↓	=	I_S ↓	X	t ↓	α	Figure
		constant		variable	constant	III 5
constant				variable		III 6
		variable		constant		III 7
constant		constant		constant	variable	III 8

Le tableau ci-contre résume les différents cas que nous allons maintenant décrire.

FIGURE III-5 : Si on considère un joint de grains de structure et d'énergie donnée et qu'on lui applique un courant I_G constant, le sillon atteint un angle α d'équilibre. Si on fait des attaques plus ou moins longues à courant constant, on retrouve l'angle α . La hauteur et la largeur croissent linéairement avec le temps (donc avec la quantité d'électricité mise en jeu).

FIGURE III-6 : Toujours dans le cas d'un joint de grains d'énergie donnée, nous contrôlons une quantité d'électricité constante alors que l'on fait varier le temps d'attaque ; il nous faut donc ajuster le courant I_G . Expérimentalement, nous avons vu que l'angle α prend une valeur différente pour chaque densité de courant imposée. Il résulte de ces conditions une variation linéaire de la largeur alors que la hauteur diminue très rapidement et de façon non linéaire.

FIGURE III-7 : Cette fois on travaille à temps constant mais pour différentes densités de courant (ce qui nécessite de modifier le potentiel de maintien). On mesure alors dans chaque cas un angle α différent. Nous voyons que la largeur croît très rapidement mais que la hauteur passe par un maximum aigu avant de décroître.

$$Q_s = I_s (\text{Constant}) \cdot t (\text{variable})$$

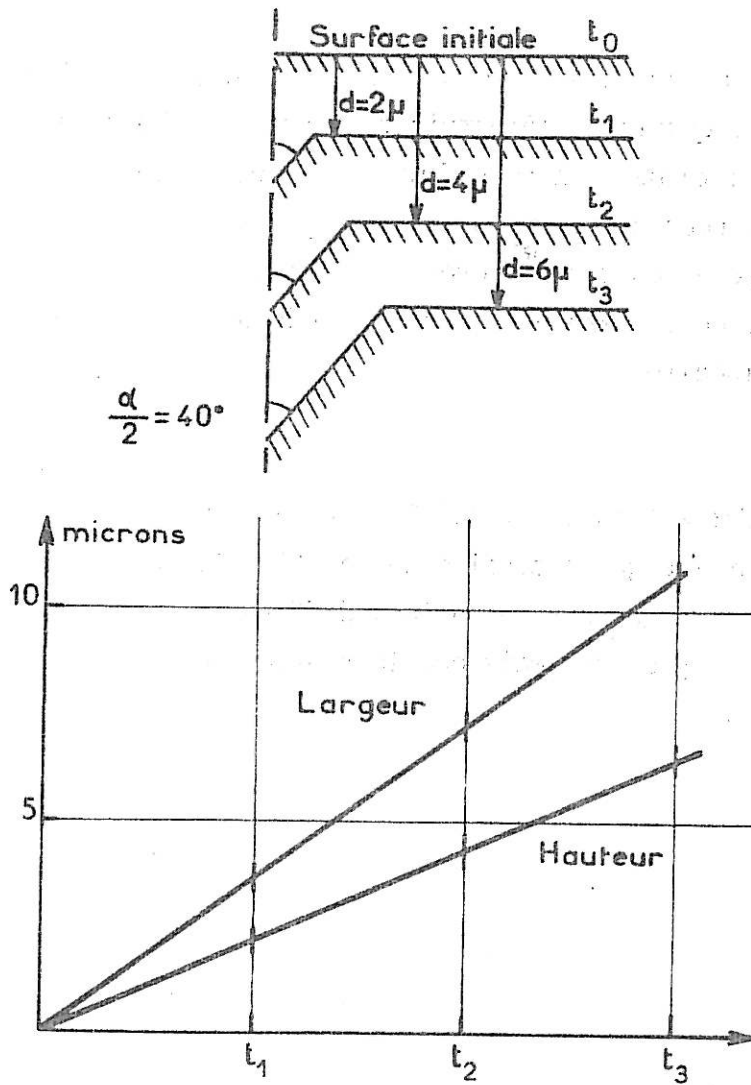


Figure III-5

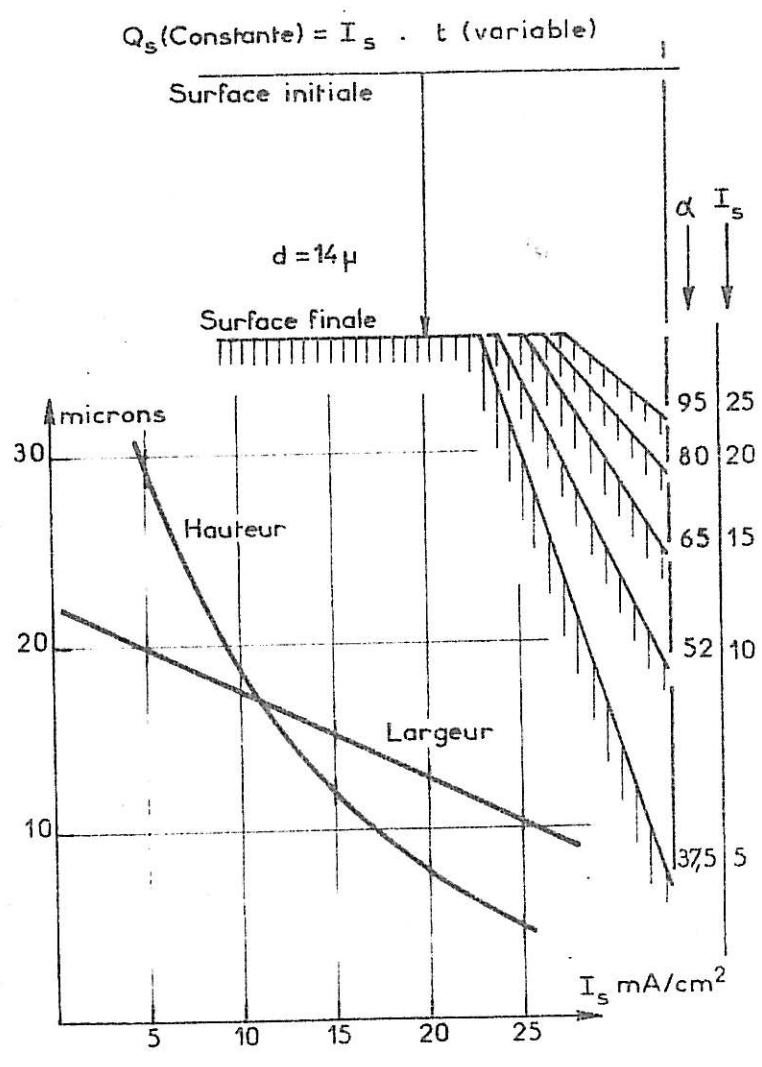


Figure III-6

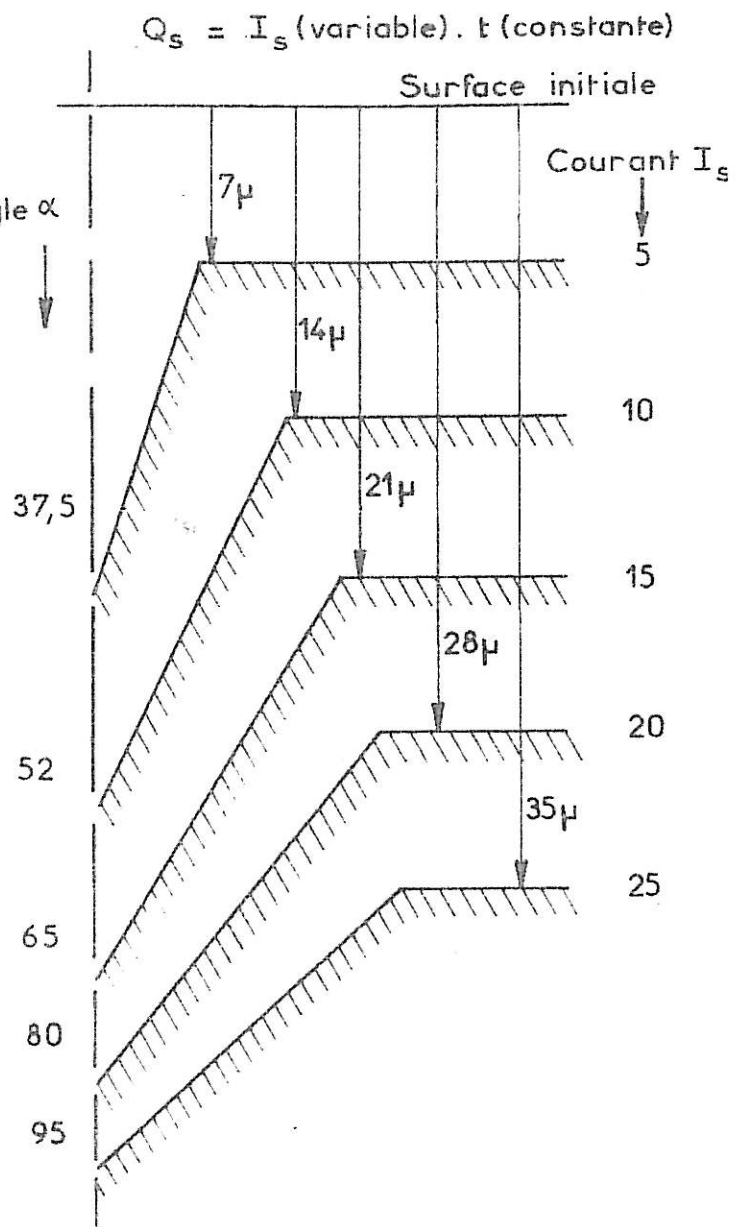
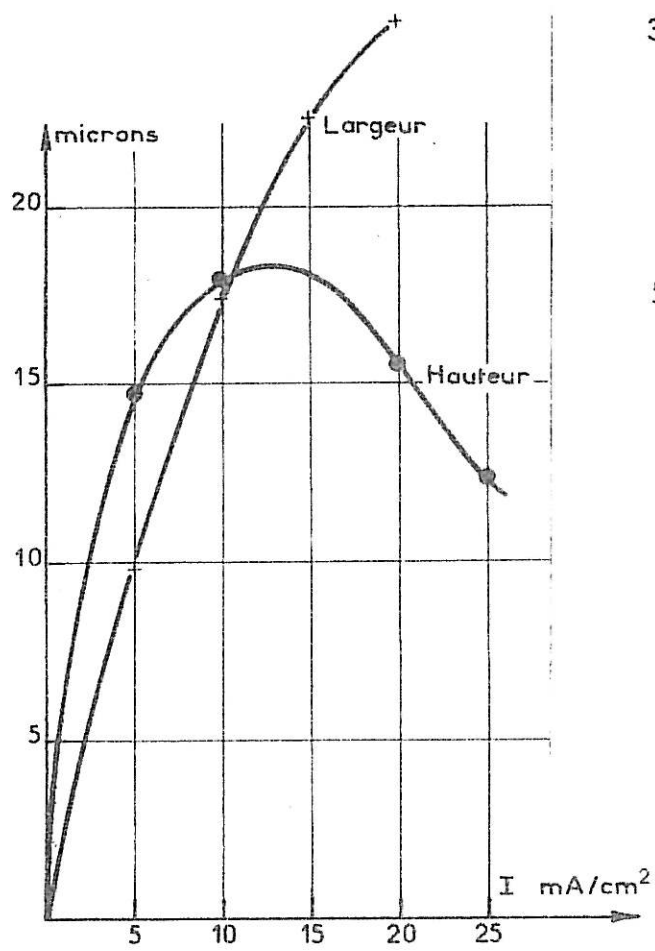


Figure III-7

$$Q_s(\text{constant}) = I_s(\text{constant}) \cdot t(\text{constant})$$

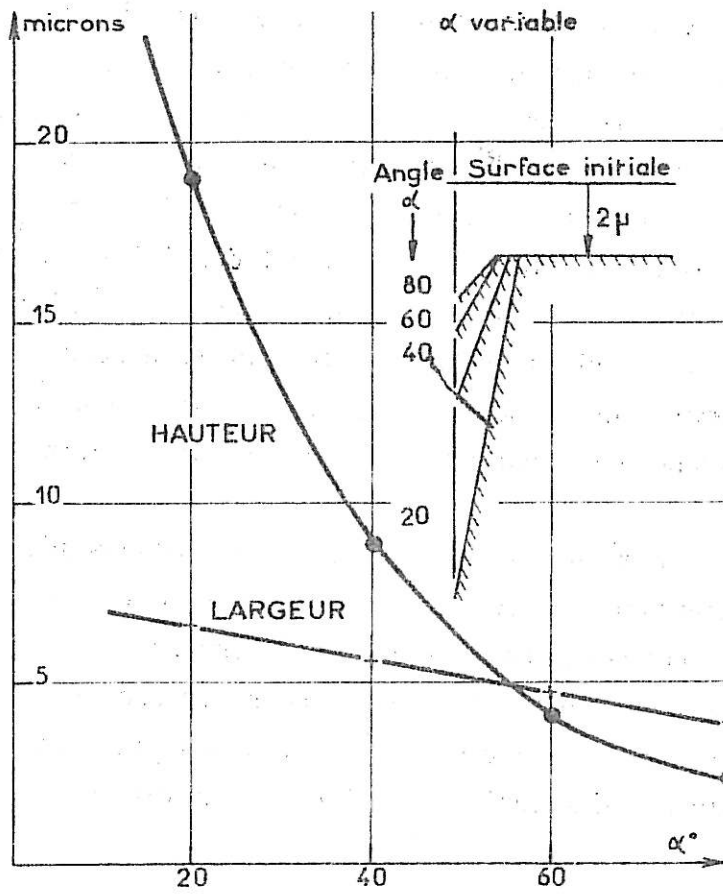


Figure III-8

Ces exemples couvrent les différentes combinaisons possibles des éléments contrôlant la corrosion intergranulaire. Nous avons mis en évidence que les conditions de maintien en corrosion influent beaucoup sur les dimensions des sillons d'attaque : Ces observations montrent que pour comparer, avec le plus de sensibilité possible, la corrosion intergranulaire de deux alliages présentant des courbes courant-tension $I = f(V)$ différentes, on aura intérêt à travailler d'une part à quantité d'électricité égale -c'est-à-dire même quantité de métal dissous sur les deux échantillons- et d'autre part, en ajustant le potentiel de façon à ce que la densité de courant ayant traversé les échantillons soit identique ; Nous avons vu en effet que la valeur du courant I_S influence très sensiblement l'angle α d'ouverture des sillons d'attaque. Sur la figure III-8, nous avons donc fixé Q_S et I_S à des valeurs constantes et seul l'angle α caractérisant des joints de grains de différentes énergies est variable. Nous voyons que la hauteur du sillon est beaucoup plus sensible aux variations de l'angle α et sera donc, avec α , le paramètre à mesurer. Remarquons en outre que plus l'angle α est étroit, plus la pénétration de l'attaque est importante de même que la quantité de matière dissoute.

Les conditions expérimentales étant rendues identiques pour tous les matériaux, nous pourrions comparer directement le taux de corrosion intergranulaire qu'ils subissent à l'aide des mesures de largeur, hauteur et angle d'ouverture α des sillons d'attaque . Dans ces conditions, toute variation dans la susceptibilité à la corrosion est due à des différences de paramètres physico-chimiques du matériau lui-même ou des joints de grains (effet de ségrégation ...).

.../...

Constructions géométriques des sillons d'attaque

Le schéma de dissolution que nous avons établi permet de construire géométriquement le faciès des sillons d'attaque. Nous connaissons les paramètres I_J , I_S , t et l'angle α caractéristiques. Nous pouvons donc, à l'aide des formules (11) et (12), calculer la largeur et la hauteur. Suivant le schéma de la figure III-9, on porte, à partir de la surface initiale, la hauteur d dissoute (formule (6)) et sur la trace du joint de grains, la hauteur h (7). Au point d'émergence T du joint de grains, on trace un cercle de rayon d et un cercle de diamètre ST qui coupe le premier cercle en A et B . L'angle \widehat{ASB} est l'angle α , il coupe la surface finale en A' et B' . Dans le cas des matériaux présentant une anisotropie de dissolution en fonction de l'orientation cristalline, toutes les vitesses de dissolution sont différentes. On a alors le schéma de la figure III-9-b. Dans le cas du nickel, l'anisotropie est nulle comme nous l'avons observé en accord avec [2], faible dans le cas de l'acier inoxydable [1] mais forte dans le cas de l'aluminium [3].

III C INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-C-a Caractéristiques des attaques transpassives

Dans le but de bien comprendre la corrosion intergranulaire, nous avons fait une étude complète dans le domaine de transpassivité compris entre la fin de passivité et le maximum de courant transpassif. Cette étude consiste à placer successivement plusieurs échantillons en attaque à des potentiels et densité de courant variables. Après attaque, nous mesurons la corrosion intergranulaire. Nous allons présenter ici un exemple d'étude type sur les alliages nickel silicium que nous étudierons plus en détail au chapitre V. Nous avons choisi cet exemple parce que ces alliages présentent des courbes $I = f(V)$ caractéristiques très différentes en fonction de la teneur en silicium contenue dans la matrice. Ces courbes présentent un large domaine de potentiel transpassif. Parallèlement, nous observons de grandes variations dans le taux de corrosion intergranulaire.

.../...

Dans un premier temps, nous nous sommes assurés que les échantillons attaqués avaient atteint un angle stable. Pour ce faire, nous leur imposons des quantités d'électricité croissantes c'est-à-dire des temps d'attaque de plus en plus longs. A titre d'exemple, le tableau suivant donne les angles mesurés sur un échantillon contenant 1% Si, celui-ci étant un des plus sensibles à la corrosion.

α°	:	47	49	47	48	48
Q C/cm ²	:	1	3	20	100	200

Nous voyons que l'angle α est très reproductible pour des temps d'attaque de 200 à 20 000 secondes. Cette vérification a été faite pour différentes teneurs en silicium et pour différentes conditions d'attaque.

Nous avons ensuite étudié nos échantillons dans un large domaine de potentiels. A titre d'exemple, la figure III-10 montre la courbe intensité potentiel de l'échantillon contenant 2% Si ainsi que la dispersion des angles α mesurés (même échelle) en fonction du potentiel de maintien. La dispersion des angles s'explique par le fait que nous avons employé des échantillons de provenances différentes variant légèrement dans leur analyse en silicium. Cette remarque souligne la sensibilité de cette technique d'attaque. Nous avons alors repris cette étude sur un échantillon de composition bien établie. La figure III-11 montre l'évolution de l'angle α en fonction du potentiel ainsi que l'évaluation de la largeur L et de la hauteur H des sillons d'attaque. Nous voyons que la largeur diminue de façon linéaire alors que la hauteur diminue de façon non linéaire. Précisons que dans tous les cas étudiés ici la quantité d'électricité utilisée est de 20 C/cm². L'évolution de la largeur et de la hauteur correspond exactement à ce que l'on pouvait prévoir à l'aide de notre modèle de dissolution figure III-8. Dans le cas de la variation de l'angle, en fonction du potentiel de dissolution, nous voyons que celui-ci évolue de façon pratiquement linéaire avec le potentiel sauf pour les potentiels correspondant au début de la transpassivité. Dans ce domaine, l'angle décroît très rapidement, beaucoup plus rapidement que le courant. Nous interprétons ces phénomènes par

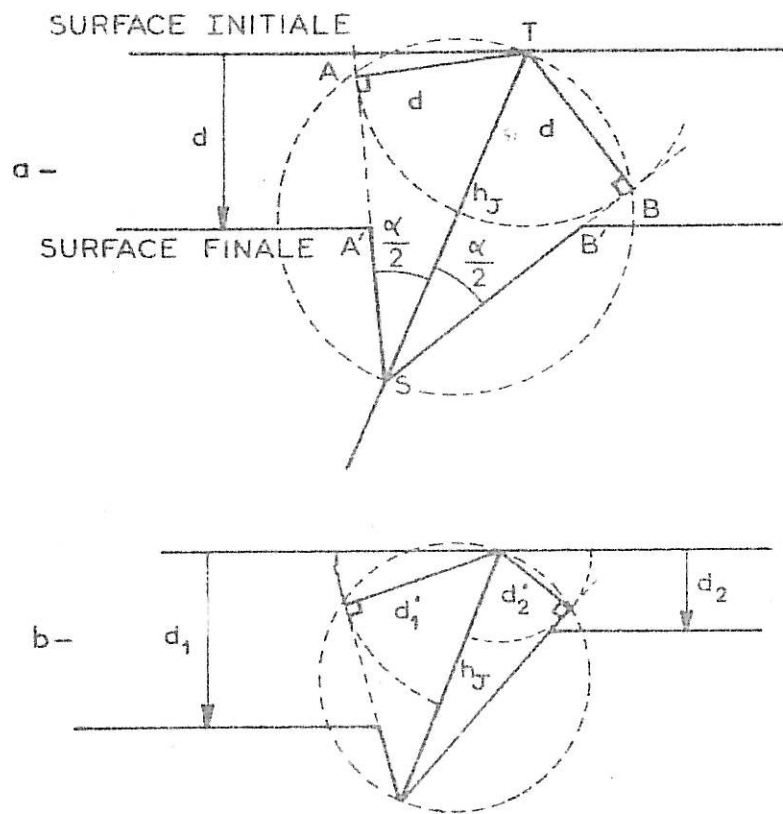


Figure III-9 : Modèle de dissolution des zones intergranulaires :
 a - dissolution isotrope.
 b - dissolution anisotrope.

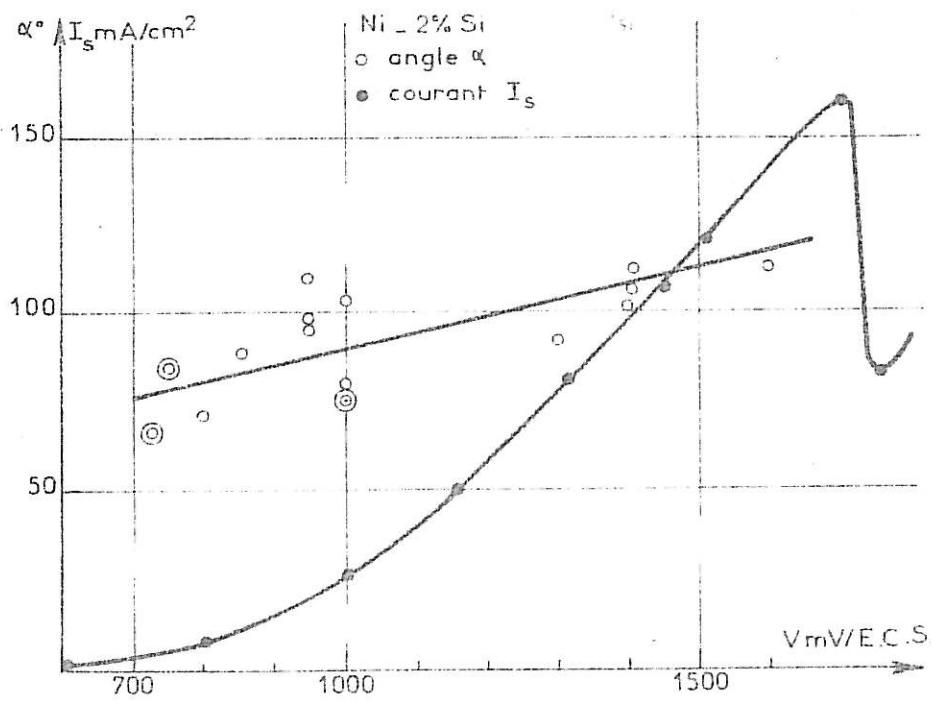


Figure III-10 : Variation de l'angle d'ouverture α du sillon intergranulaire en fonction de la caractéristique courant-tension.

le fait qu'en passivité, l'attaque du métal est très faible puisque les courants de dissolution sont de l'ordre du microampère. En arrivant à la fin du domaine de passivité, les défauts cristallins, dont les joints de grains, s'attaquent les premiers, la surface restant relativement passive. Cela nous conduit à des sillons d'attaque intergranulaire très étroits (α est très faible). Quand l'ensemble de la surface et des joints s'active (transpassivité) il s'établit alors un équilibre de dissolution entre la matrice et les joints de grains selon le modèle que nous avons discuté. Cette étude a été faite ensuite pour toutes les teneurs en silicium. La figure III-12 donne l'ensemble des résultats obtenus pour l'angle α en fonction du potentiel. Nous voyons que d'un échantillon à l'autre, les différences sont très importantes, mais que dans tous les cas, l'angle α évolue de façon linéaire dans un grand domaine de potentiel. La pente des droites est à peu près identique pour tous les échantillons bien que comme nous le verrons au chapitre V, leur caractéristique $I = f(V)$ soit très différente. Comme nous l'avons vu précédemment, la formule $I_J/I_S = (\sin \alpha/2)^{-1}$ permet de calculer la hauteur d'attaque qui elle-même rend compte de la susceptibilité à la corrosion. Il faut souligner ici que cette fonction évolue très rapidement pour les petits angles comme on peut le voir sur la figure III-13. Dans les expériences décrites ici, l'angle α évolue de 25 à 150°, ce qui implique une variation du rapport I_J/I_S de 1 à 4. La figure III-14 montre l'évolution de la fonction $(\sin \alpha/2)^{-1}$ pour tous nos échantillons ainsi que les hauteurs mesurées en fonction du potentiel. On voit à quel point les rapports I_J/I_S peuvent être différents en fonction de la teneur en silicium et en fonction du potentiel, c'est-à-dire en fait du courant I_S ($I_S = f(V)$). Ces observations nous ont alors amenés à reporter l'angle α en fonction du courant I_S . Comme on peut le voir sur la figure III-15 pour chaque échantillon, lorsque la densité de courant est suffisamment élevée, l'angle évolue peu et semble atteindre une valeur limite. Celle-ci diffère fortement d'un échantillon à l'autre. Pour les faibles densités de courant, l'angle décroît plus ou moins rapidement et devient très faible.

.../...

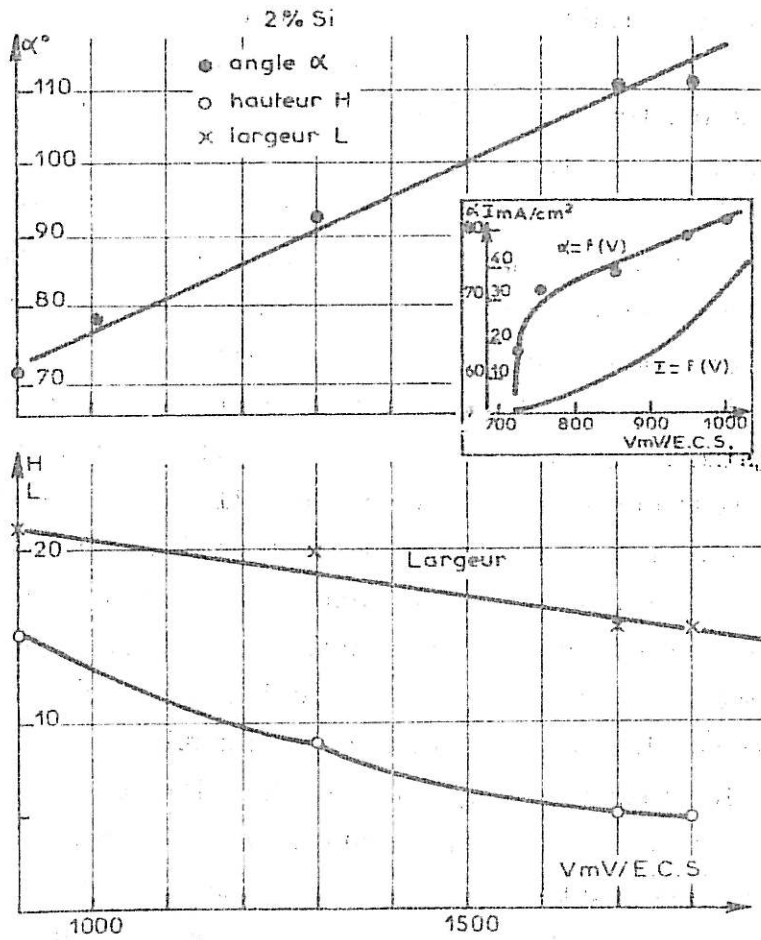


Figure III-11 : Variation des dimensions des sillons d'attaque avec le potentiel de maintien.

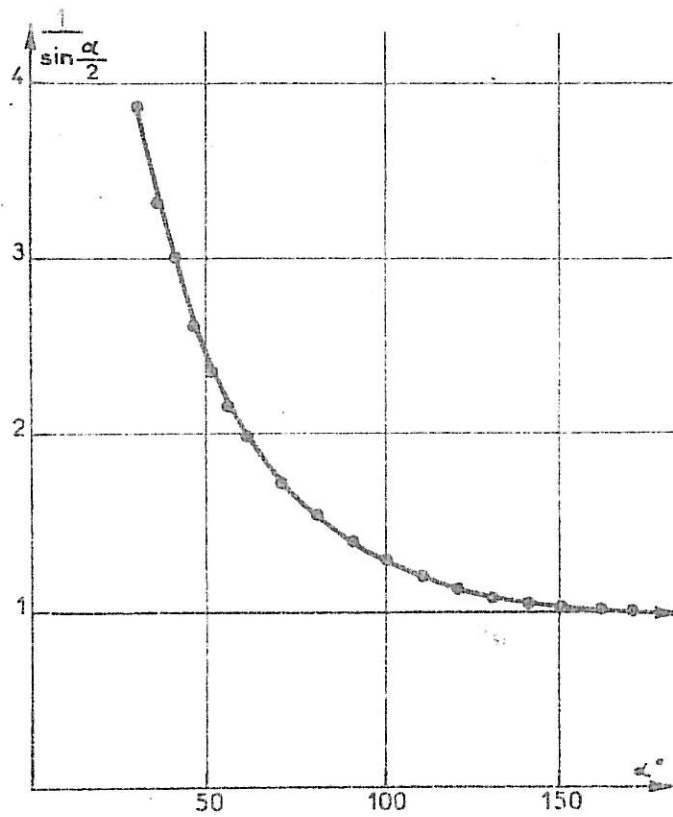


Figure III-12 : Variation de l'angle α avec le potentiel pour une série d'alliage de nickel à teneur en silicium variable.

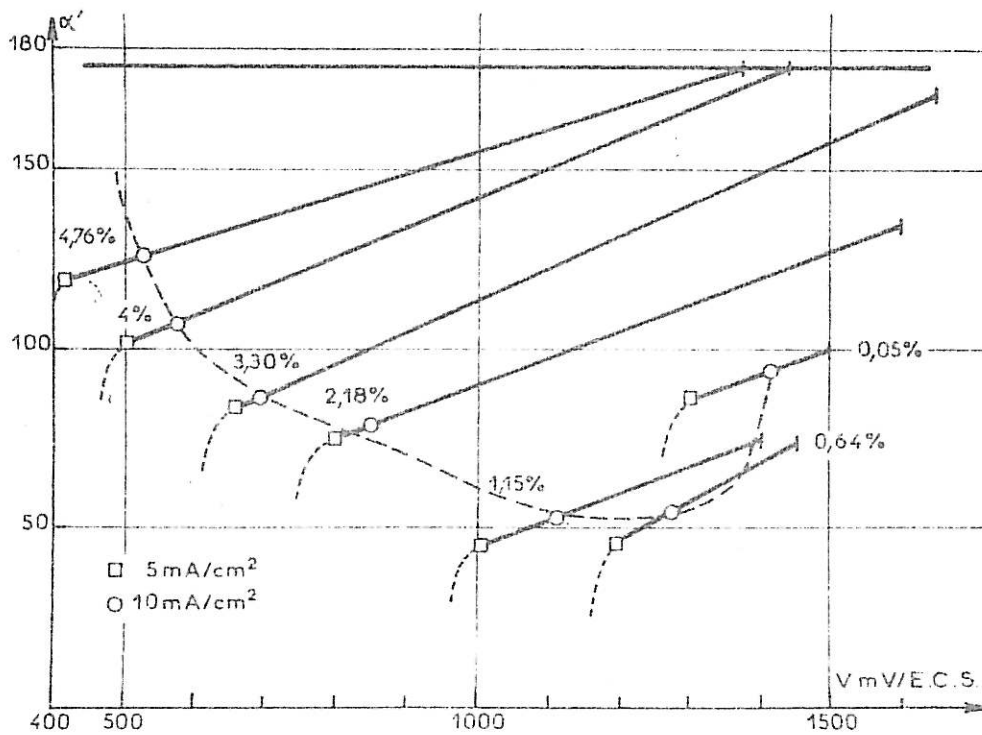


Figure III-13 : Graphe de la fonction $\frac{I_J}{I_S} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$.

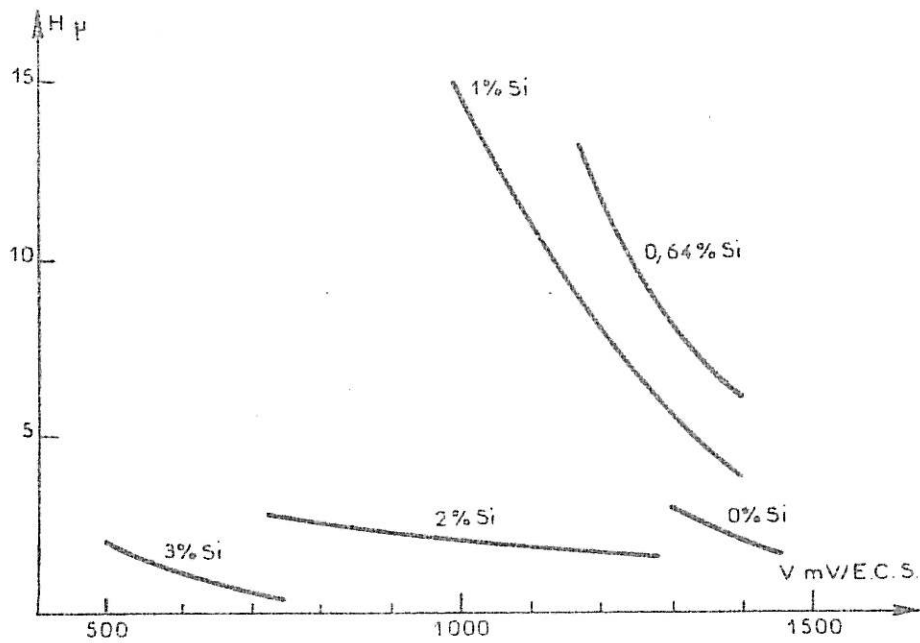
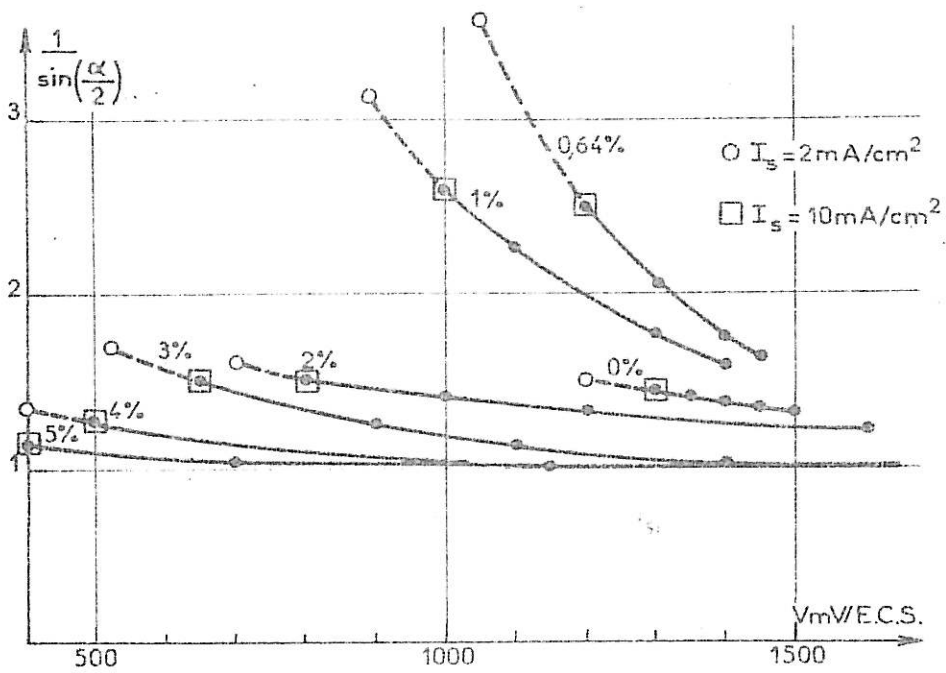


Figure III-14 : Variations comparées de la fonction $\frac{1}{I_s} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$ et de la hauteur des sillons intergranulaires pour des alliages de nickel à teneur variable en silicium.

Ces différentes observations nous ont conduits à proposer un mécanisme basé sur la cinétique de dissolution transpassive que nous allons introduire maintenant.

III-C-b Paramètres influençant la dissolution des joints de grains

A partir des observations précédentes, nous avons cherché s'il était possible de donner une formulation mathématique générale à l'évolution du courant I_J et de l'angle α en fonction du courant I_S . Ceci afin de dégager des paramètres qui soient indépendants des conditions électrochimiques de l'attaque (c'est-à-dire du potentiel et du courant) et qui seraient des caractéristiques de l'attaque intergranulaire propres à chaque matériau étudié.

Les grandeurs dont nous disposons pour interpréter l'attaque intergranulaire sont : le courant de dissolution des joints de grains I_J que l'on calcule à partir de la hauteur des sillons d'attaque suivant la formule (8) (ou bien de la formule (9) qui fait intervenir l'angle α d'ouverture des sillons) et du courant de dissolution mesuré I_S . A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure III-16, les valeurs I_S , I_J et α d'un alliage contenant 18% Cr - 75% Ni - 7% Fe en fonction du potentiel imposé par rapport à l'électrode de référence. Nous avons reporté en outre sur la figure III-16, l'écart entre les courants considérés

$$\Delta I = I_J - I_S \quad (17)$$

Nous voyons que cette grandeur évolue de façon continue avec le potentiel. Par contre, sur la figure III-17, nous avons indiqué la variation de ΔI avec le courant I_S . Cette fois, la fonction est linéaire et on peut écrire

$$\Delta I = A + B I_S \quad (18)$$

Cette évolution linéaire a été retrouvée sur tous les matériaux étudiés dans ce travail. L'équation aux dimensions montre que le paramètre A a la dimension d'un courant et que B est sans dimension. Les expériences de corrosion intergranulaire que nous avons faites montrent que ces paramètres (A et B) représentent des caractéristiques propres à chaque métal. En effet, ils dépendent de la nature et de la composition des matériaux et traduisent les propriétés de dissolution des zones intergranulaires.

.../...

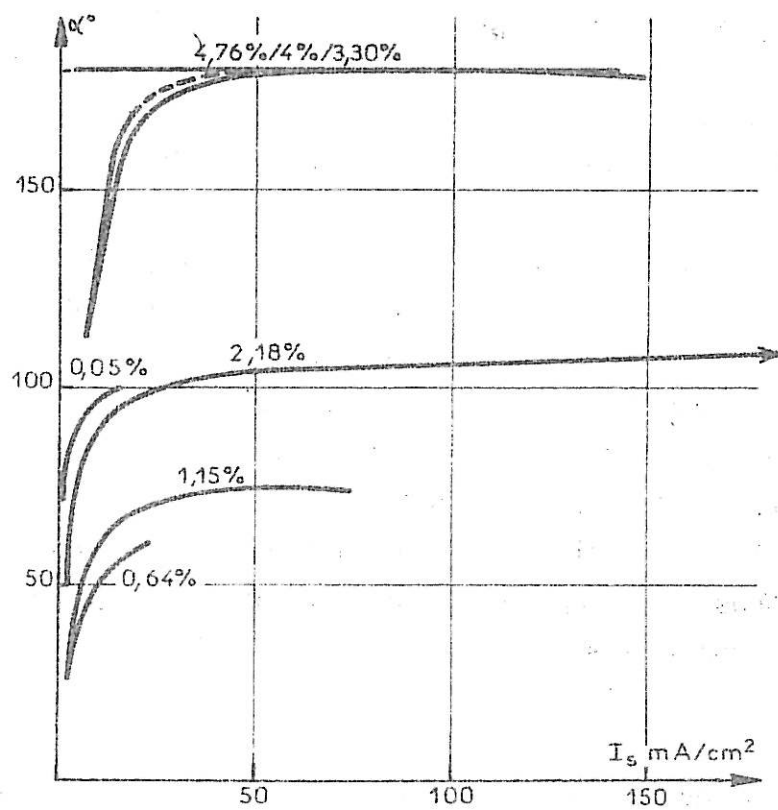


Figure III-15 : Variation de l'angle α avec la densité de courant des alliages Ni-Si.

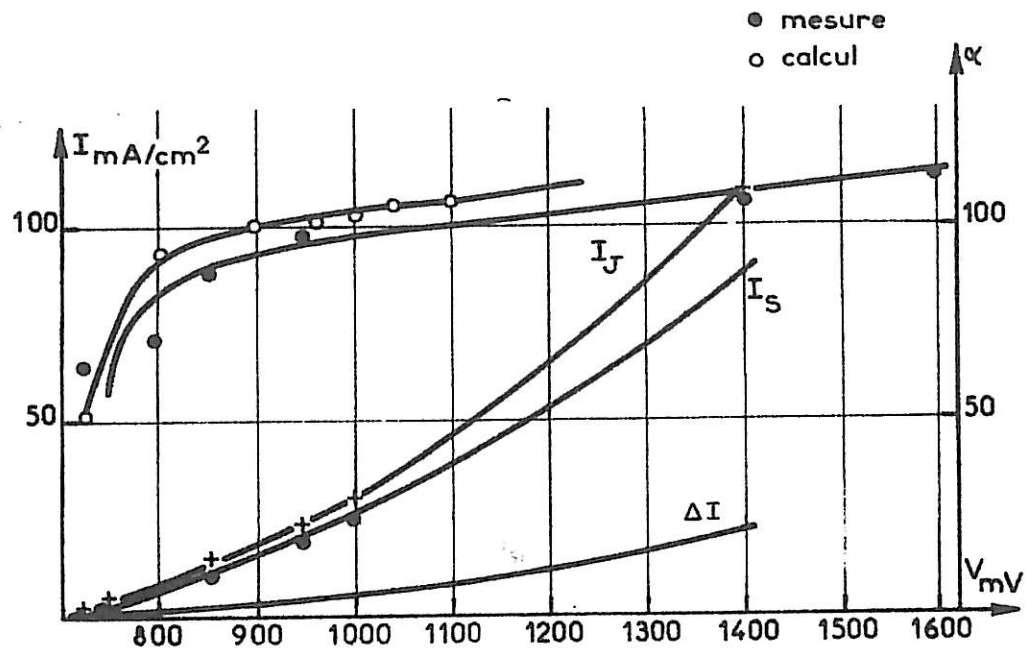


Figure III-16 : Evolution de I_S , I_J , $\Delta I = I_J - I_S$ et de l'angle α mesuré et calculé en fonction du potentiel.

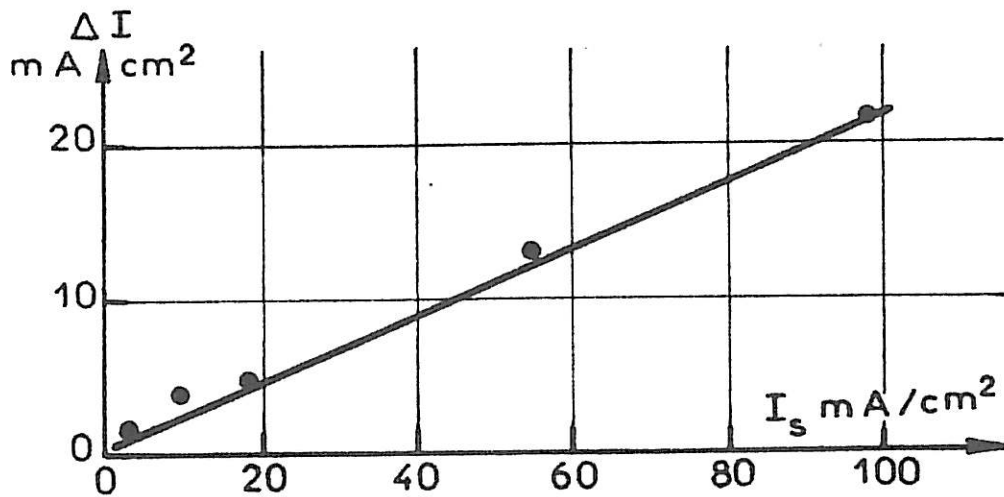


Figure III-17 : Variation de la différence des courants de joint de grains et de surface ΔI avec la densité de courant de surface I_S .

III-C-b-1 Interprétation des paramètres A et B

En reportant dans l'équation (9), les équations (17) et (18), il nous est possible de calculer la variation de l'angle α en fonction du courant I_S à partir de la connaissance des paramètres A et B et connaître ainsi l'évolution de cet angle dans tout le domaine de potentiel concerné. Sur la figure III-16, nous avons reporté les valeurs calculées et mesurées de l'angle α en fonction du courant I_S dans le cas précédemment pris comme exemple. Nous voyons qu'il y a un bon accord entre ces valeurs et que l'évolution de l'angle est bien traduite dans tout le domaine de potentiel ce qui justifie l'exactitude de la fonction linéaire (18) représentée sur la figure III-17.

Par l'expérience, nous obtenons des valeurs de A et B caractéristiques de chaque matériau. Afin de rechercher la signification de ces paramètres nous allons maintenant faire varier artificiellement leur valeur à partir des équations (9) et (18) et rechercher ce qu'implique cette variation sur les caractéristiques de la corrosion intergranulaire.

- admettons que le paramètre A soit nul et que l'on fasse varier B en changeant de métal ou d'alliage. D'où

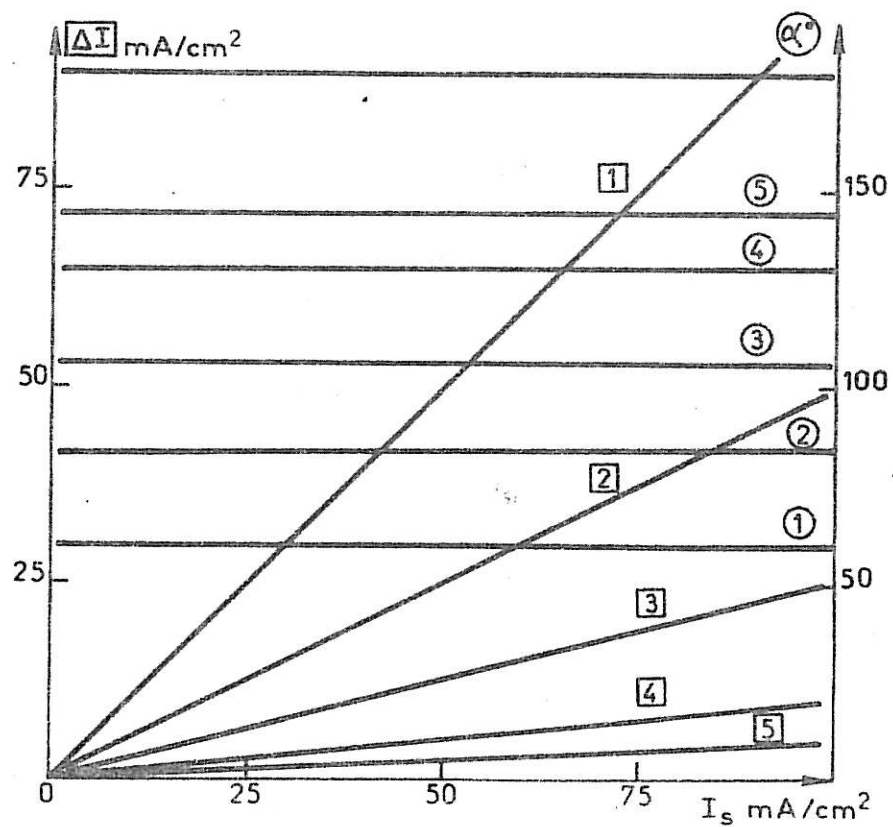
$$\Delta I = B I_S \quad (19)$$

Nous voyons sur la figure III-18a que pour chaque valeur de B (pente des droites numérotées \boxed{x} passant par l'origine des axes), l'angle α est constant quelle que soit la valeur du courant I_S (droites horizontales \odot). Chaque valeur de B est donc caractérisée par un angle limite α_0 . L'équation (18) pouvant s'écrire :

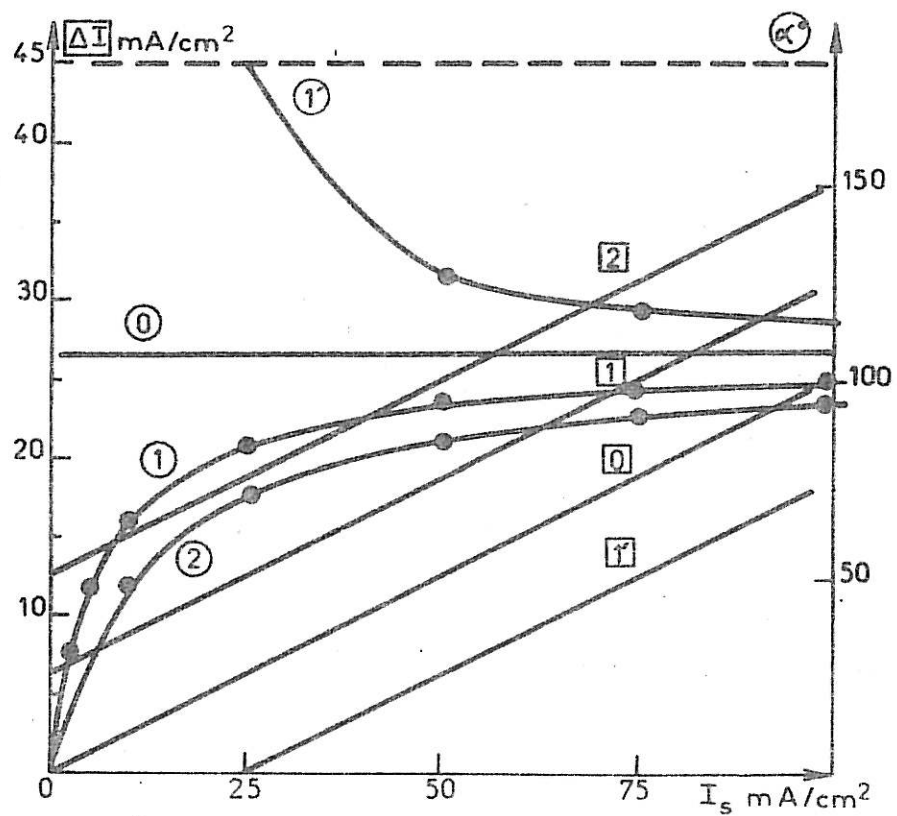
$$\Delta I = I_J - I_S = I_S \left(\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} - 1 \right) \quad (20)$$

On voit que plus B est grand, plus α_0 est petit. Cela traduit le fait que plus la différence des courants I_J et I_S est grande, plus le sillon d'attaque est fermé d'où l'indication d'une susceptibilité importante à la corrosion intergranulaire.

.../...



a.



b.

Figure III-18 : Calcul de ΔI à partir de différentes lois de variations de α avec le courant I_s .

- Si A n'est pas nul dans l'équation (18), la variation de l'angle α n'est pas linéaire en fonction de l'accroissement de I_S . On voit sur les courbes III-18b que l'angle α est très aigu pour les faibles courants I_S ce qui traduit un fort courant I_J puis croît rapidement et tend asymptotiquement vers la valeur de l'angle limite α_0 définie dans le paragraphe précédent. Le cas 0 est le cas où $A = 0$. Les cas 1 et 2 sont obtenus pour des valeurs différentes de A (ordonnée à l'origine des droites \overline{X}). Les courbes 1' sont associées au cas où A est négatif : on remarque alors que l'angle α décroît lorsque I_S croît. Il faut bien remarquer qu'expérimentalement, on ne peut tracer les droites (18) que dans le domaine où l'on peut mesurer les courants I_S . Il ne nous est par exemple pas possible de mesurer les courants très faibles. En conséquence, la valeur A est obtenue par extrapolation des droites à courant I_S nul. D'ailleurs dans tous les cas étudiés dans ce travail, le courant I_S n'est jamais nul car le domaine de transpassivité est précédé de la passivité où les courants sont très faibles mais non nuls. Les considérations précédentes nous permettent alors de définir les conditions limites suivantes

$$\lim_{I_S \rightarrow \infty} I_J/I_S = (\sin \frac{\alpha_0}{2})^{-1} \quad (21)$$

$$\lim_{I_S \rightarrow 0} I_J = A = I_{J_0} \quad (22)$$

où comme nous l'avons établi, α_0 est l'angle limite des sillons d'attaque et I_{J_0} le courant limite des joints de grains extrapolé à courant I_S nul. On peut alors écrire l'équation (18) sous la forme :

$$\Delta I = I_{J_0} + ((\sin \frac{\alpha_0}{2})^{-1} - 1) I_S \quad (23)$$

L'expression du courant de dissolution des joints de grains est alors

$$I_J = I_{J_0} + \frac{1}{\sin \frac{\alpha_0}{2}} I_S \quad (24)$$

.../...

En conclusion, nous avons montré que les caractéristiques des sillons d'attaque évoluent dans le domaine transpassif lorsque l'on fait varier le potentiel de maintien. Or à chaque potentiel correspond un courant I_S et un courant I_J . Nous avons alors établi la relation entre ces courants suivant la formule (24) en isolant deux paramètres I_{J_0} et α_0 , constants dans tout le domaine de potentiel où a lieu la corrosion intergranulaire. Ceux-ci permettant de caractériser la corrosion des joints de chaque matériau étudié.

Nous allons voir maintenant, comment il est possible de donner un sens physique à ces paramètres en introduisant des données de cinétique de dissolution.

III-C-b-2 Courant de dissolution

Nous avons montré que les joints de grains sont le siège d'une corrosion plus importante que celle de la matrice. Cette corrosion peut être interprétée en tenant compte d'un courant I_J . Par ailleurs, de nombreux travaux dont ceux de K.J. VETTER [III-5] expliquent la dissolution transpassive à l'aide de processus complexes utilisant différents intermédiaires de réactions. Comme ces études tendent à le prouver, l'étape de dissolution du métal se fait au travers de défauts présents dans la couche "passive" qui recouvre le métal dans ce domaine de potentiel. De plus, ces réactions n'ont lieu que sur une fraction des sites de dissolution possible appelés sites actifs. C'est pourquoi, nous avons introduit les concepts de cinétique de dissolution dans notre travail, ceci afin de tenter d'expliquer la différence de comportement entre les joints de grains et la matrice. On peut, en effet, imaginer que le nombre de sites actifs est plus grand aux joints de grains du fait d'une couche passivante plus perturbée à leur niveau donc moins protectrice. De ce fait, la surface active y est plus grande. De plus, la désorganisation cristallographique des joints de grains doit rendre le nombre de sites réactifs possibles plus nombreux.

La discussion du courant anodique en terme de cinétique a été largement développée dans la littérature [III-5-8]. Le courant apparent de polarisation est en fait la somme de deux courants

$$I = i_{\rightarrow} - i_{\leftarrow} \quad (25)$$

le premier correspond au phénomène d'oxydation et le deuxième à celui de réduction. Mais comme nous sommes dans le domaine des potentiels transpassifs donc loin du potentiel d'équilibre et proche du potentiel de dégagement d'oxygène, il est fait l'hypothèse que le courant de réduction est négligeable. L'expression générale du courant est alors de la forme

$$I = ZF C K \exp - \frac{\Delta E_d}{RT} \exp \frac{\alpha ZF (V - V_0)}{RT} \quad (26)$$

- Z est le nombre d'oxydation, F le Faraday, K une constante, T la température absolue, R la constante des gaz. C la concentration de l'espèce réagissante et les exponentielles contiennent les termes d'énergie. L'énergie totale d'activation nécessaire à la réaction de dissolution pour faire passer les atomes du métal de l'état initial (réseau métallique) à l'état final (ion

en solution) est décomposable en deux termes : le premier ΔE_d est l'énergie chimique d'activation de la dissolution et le deuxième un terme d'énergie électrique. Ce dernier facteur correspond à la quantité d'énergie électrique fournie par l'application d'une surtension soit $\alpha ZF (V - V_0)$ où α est appelé coefficient de transfert et traduit l'efficacité de la réaction et $(V - V_0)$ la surtension.

La concentration superficielle de l'espèce réagissante C est égale au rapport du nombre de sites actifs au nombre total d'atomes par unité de surface du métal. En terme de cinétique, on traduit cette concentration par l'équation statistique

$$C = \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta E_f}{RT} \quad (27)$$

où ΔE_f est l'énergie de formation des sites actifs, k la constante de Boltzman et h la constante de Planck. Comme différents auteurs, nous emploierons la forme simplifiée

$$C = A \exp - \frac{\Delta E_f}{RT} \quad (28)$$

Il faut bien voir que le courant mesuré n'est en fait que le résultat global d'un ensemble complexe d'évènements de nature chimique et électrochimique. Si on veut être plus précis dans sa mise en équation, il faudrait utiliser les modèles de cinétique électrochimique rendant compte des divers intermédiaires et produits de réaction mais ceux-ci ne sont actuellement établis que pour certains métaux purs. D'autre part, il faudrait pouvoir posséder de nombreux paramètres physico-chimiques : l'énergie de sublimation de l'atome métallique (caractérisant l'énergie de cohésion du réseau cristallin), l'énergie d'adsorption sur la surface de l'atome de métal et des ions il faudrait tenir compte de l'énergie d'activation de la réaction hétérogène et la différence de potentiel métal-électrolyte qui contrôle le transfert de charge. C'est pourquoi, nos mesures restant macroscopiques et globales, nous utiliserons l'équation globale du courant (26) ne faisant intervenir que des valeurs apparentes des énergies et concentrations de sites actifs.

.../...

III-C-b-3 Cinétique de dissolution d'un métal en transpassivité

L'expression du courant de dissolution apparent que nous allons employer est

$$I = Z F K [A \exp \left(-\frac{E_f}{RT} \right)] \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) \exp \left(\frac{\alpha Z F}{RT} (V - V_0) \right) \quad (29)$$

Dans cette formule, les différents facteurs ont la signification précédemment donnée ; cependant afin d'alléger l'écriture, nous avons noté E ce qui est en fait une variation d'énergie ΔE . A partir de cette formulation, on peut expérimentalement déterminer différentes grandeurs. Le tracé des courbes $I = f(V)$ (pour des courants stationnaires) fait à différentes températures (comprise dans ce travail entre 0 et 55°C) permet de tracer des courbes $\log I = f(1/RT)$. Si l'on fait cette étude dans le domaine des potentiels transpassifs, on remarque, aux erreurs de mesures et à la sensibilité des appareils près, que ces courbes sont des droites. D'après la formule (29) la pente de ces droites correspond à l'énergie d'activation totale mise en jeu

$$E = E_f + E_i - \alpha Z F (V - V_0) \quad (30)$$

Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine correspond au logarithme du facteur

$$I_0 = Z F K A \quad (31)$$

Lorsque l'on porte l'énergie d'activation E en fonction du potentiel, on obtient alors pour les métaux et alliages étudiés ici une courbe du type de celle représentée sur la figure III-19- obtenue dans le cas du nickel. On remarque que dans le domaine de passivité où le courant I est très faible, l'énergie d'activation est élevée alors qu'elle est faible pour les courants élevés correspondant au maximum de courant avant la passivité secondaire. Nous remarquons que la variation de l'énergie d'activation peut être considérée comme une droite entre ces deux extrêmes. Ce domaine de potentiel correspond à la

.../...

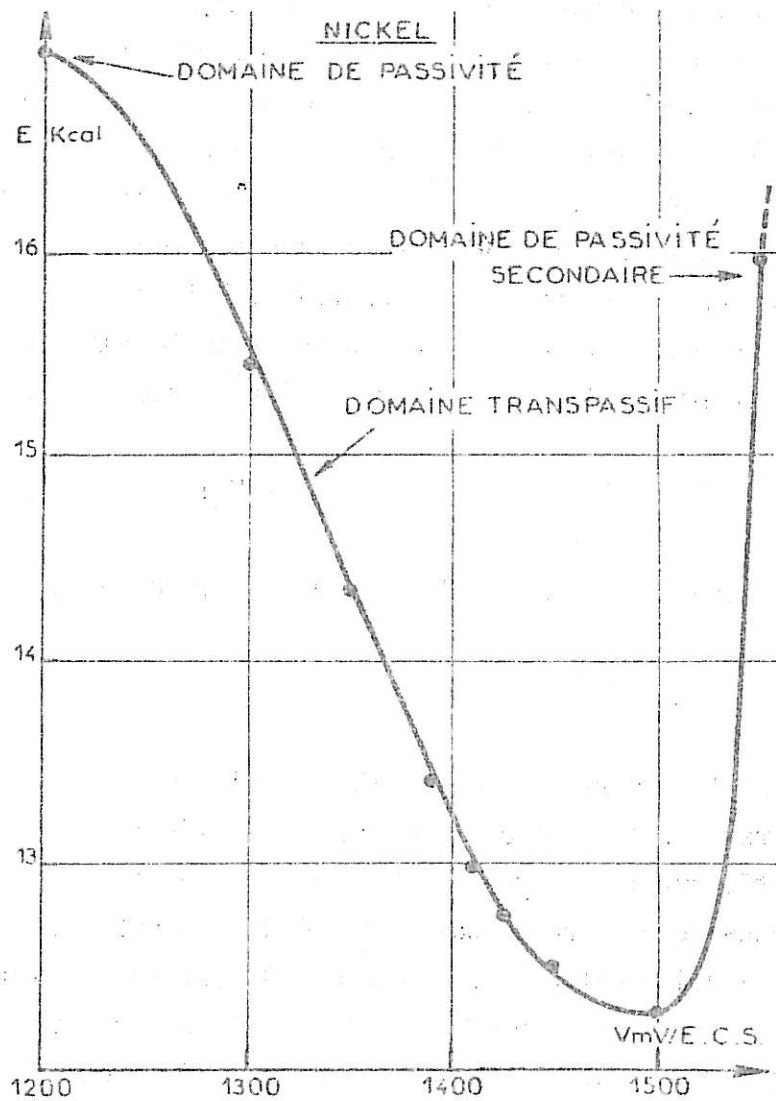


Figure III-19 : Variation de l'énergie de dissolution avec le potentiel pour le nickel en solution H_2SO_4 2N.

transpassivité. Si on prend deux potentiels de maintien en corrosion dans cette gamme de potentiel, il y correspond deux énergies d'activation :

$$E_1 = E_f + E_d - \alpha ZF (V_1 - V_0) \quad (32)$$

$$E_2 = E_f + E_d - \alpha ZF (V_2 - V_0) \quad (33)$$

ceci en admettant que seul le potentiel de maintien est différent dans les deux cas. A partir des équations de ce type, il nous est alors possible de calculer le coefficient α apparent par différence

$$E_1 - E_2 = -\alpha ZF (V_1 - V_2) \quad (34)$$

A titre d'exemple, nous trouvons dans le cas des alliages nickel-silicium étudiés au chapitre V des valeurs de coefficient de transfert comprises entre 0 et 0,5. Ces valeurs sont en bon accord avec les données de la littérature dans le cas de différents métaux [V-8 et V-9]. Si on extrapole la partie linéaire à $V_1 = 0$ on obtient un facteur constant propre au matériau

$$E = E_f + E_d + \alpha ZF V_0 \quad (35)$$

Par ailleurs, il se trouve que si on prend le logarithme du facteur I_0 déterminé par la formule (31)

$$\log I_0 = \log ZF K A \quad (36)$$

et qu'on le reporte en fonction du potentiel de maintien, on obtient une variation linéaire. Comme pour le terme d'énergie électrique $\alpha ZF (V - V_0)$, nous pouvons penser que $\log I_0$ varie en fonction de la surtension $(V - V_0)$ et non du potentiel V . On peut alors écrire l'expression du courant

$$\log I_0 = \log ZF K + \epsilon (V - V_0) \quad (37)$$

$$I = ZF K \left[\exp\left(\frac{-E_f}{RT} + \epsilon(V - V_0)\right) \right] \left[\exp\left(\frac{-E_d}{RT} + \frac{\alpha ZF}{RT} (V - V_0)\right) \right] \quad (38)$$

Dans cette expression, la concentration de sites actifs à la surface du métal est donnée par

$$C = \exp\left(\frac{-E_f}{RT} + \epsilon(V - V_0)\right) \quad (39)$$

.../...

Jusqu'à maintenant, nous avons travaillé avec des énergies d'activation E_i sans en préciser le sens, car la bibliographie montre que les auteurs l'interprètent de différentes façons soit en terme d'enthalpie soit en terme d'énergie libre. Comme le facteur en ϵ dans l'exposant de l'exponentielle est indépendant de la température, nous l'assimilons à un facteur d'entropie. Dans cette hypothèse, il faudrait alors considérer E_i comme une énergie libre d'activation [III-10]

$$E_i = G_i = H_i - T S_i \quad (40)$$

L'équation du courant I devient alors

$$I = ZFK' \exp - \frac{(H_f + H_d - \alpha ZF(V-V_0))}{RT} \exp \frac{S_f + S_d + \epsilon(V-V_0)}{R} \quad (41)$$

$$\text{soit } I = ZFK' \exp - \frac{(H - TS)}{RT} \quad (42)$$

Il est aussi possible que la variation de I_0 avec le potentiel révèle formellement l'inadéquation de l'équation (29) du courant de dissolution et de la réalité. Nous allons voir maintenant comment à l'aide de ces résultats, il est possible d'interpréter les facteurs I_{J_0} et α_0 définis en III-C-b-1.

III-C-b-4 Signification des paramètres α_0 et I_{J_0}

Dans le cas de la corrosion intergranulaire, nous avons établi une relation entre les courants I_J et I_S . On peut admettre que l'expression de ces courants de dissolution est représentée par l'équation (38). I_J et I_S diffèrent l'un de l'autre par la concentration de sites actifs C et par l'énergie d'activation ΔE_a : en effet, le joint de grains est une zone perturbée du réseau cristallin, les atomes de cette zone ont une énergie de cohésion différente de celle des atomes de la surface du métal, et il s'ensuit une variation de l'énergie d'activation. Corrélativement, le nombre d'atomes, par unité de surface intervenant dans la réaction électrochimique, est différent entre le joint de grains et la surface.

.../...

Discussion du paramètre α_0

Nous avons vu en III-C-b-1- que l'expérience nous permet d'aboutir à l'équation suivante

$$\frac{I_J}{I_S} \rightarrow \frac{1}{\sin \alpha_0/2} \quad \text{à fort potentiel} \quad (21)$$

or à partir de l'équation (38) on a

$$\frac{I_J}{I_S} = \frac{K_J}{K_S} \frac{[\exp - (\frac{E_f + E_d}{RT}) \exp (\frac{\alpha ZF}{RT} + \epsilon) V - V_0]_J}{[\exp - (\frac{E_f + E_d}{RT}) \exp (\frac{\alpha ZF}{RT} + \epsilon) V - V_0]_S} \quad (43)$$

ou encore de façon plus simple

$$\frac{I_J}{I_S} = \frac{K_J C_J}{K_S C_S} \frac{[\exp \frac{- E_d + \alpha ZF (V - V_0)}{RT}]_J}{[\exp \frac{- E_d + \alpha ZF (V - V_0)}{RT}]_S} \quad (44)$$

Tous les paramètres chimiques et électrochimiques étant identiques aux joints et sur la matrice nous admettons :

$$K_J = K_S \quad (45)$$

De plus, comme nous sommes à des potentiels élevés, les densités de courant sont élevées et les sites possibles de réactions sont presque tous activés. En fait, en transpassivité les densités de courant sont très faibles par rapport à celles correspondant à l'activité compte tenu que nous avons une surtension proche de un volt. La différence joint de grains - matrice correspond en fait certainement à des différences de pouvoir de protection de la couche passive comme nous l'avons déjà envisagé III-C-b-2. On peut alors admettre que

$$(E_d, \alpha, \epsilon)_S \simeq (E_d, \alpha, \epsilon)_J \quad (46)$$

à la limite nous avons donc

$$\Delta E_J = E_{fJ} - E_{fS} \quad (47)$$

.../...

c'est la différence des énergies de formation des sites actifs.

D'où

$$\frac{I_J}{I_S} \rightarrow \frac{1}{\sin \frac{\alpha_0}{2}} = \exp - \frac{\Delta E_J}{RT} \quad (48)$$

$$\boxed{\sin \frac{\alpha_0}{2} = \exp \frac{\Delta E_J}{RT}} \quad (49)$$

Il est important de remarquer que le terme ΔE_J est proportionnel à la différence d'énergie libre des atomes situés aux joints de grains et sur la surface et caractérise donc la différence de réactivité entre ces deux zones.

Discussion du paramètre I_{J_0}

A l'aide des équations (49) et (17)

$$I_J = I_{J_0} + (\sin \frac{\alpha_0}{2})^{-1} I_S \quad (17)$$

nous pouvons écrire

$$I_J = I_{J_0} + I_S \exp \frac{-\Delta E_J}{RT} \quad (50)$$

et si on sépare les composantes du courant

$$I_S = I_{CS} \exp - \frac{Ef}{RT} \exp \epsilon (V - V_0) = I_{OS} C_S \quad (51)$$

avec

$$I_{OS} = Z F K \exp - \frac{Ed}{RT} \exp \frac{\alpha ZF}{RT} (V - V_0) \quad (52)$$

par similitude, on aurait I_J , d'où

$$I_J = (C_J^* + C_S) I_{OS} \exp - \frac{\Delta E_J}{RT} \quad (53)$$

soit

$$I_J = \left(\frac{C_J^*}{C_S} + 1 \right) I_S \exp - \frac{\Delta E_J}{RT} \quad (54)$$

.../...

où C_J^{**} représente le surplus de sites actifs au joint de grains et ΔE_J le surplus d'énergie. Comme on a

$$\frac{I_J}{I_S} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad \text{et} \quad \frac{C_J}{C_S} = \left(\frac{C_J^{**}}{C_S} + 1 \right) \quad (55)$$

on a finalement

$$\frac{C_J}{C_S} = \frac{\sin \frac{\alpha_0}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (56)$$

Le courant I_J défini en III-C-b-1- représente le courant de joint de grains si le courant I_S est nul, c'est-à-dire, si la concentration de sites actifs C_S est nulle, ce qui est une hypothèse de travail. On peut déduire de (53)

$$I_{J_0} = C_J^{**} \cdot I_{S_0} \exp - \frac{\Delta E_J}{RT} \quad (57)$$

Ce courant représente donc à un facteur près le surplus de sites actifs aux joints de grains. I_J étant une condition limite, il lui correspond un courant I_S fictif qui est la valeur dont il faut translater les droites $\Delta I = f(I_S)$ (figure III-18b) pour que celles-ci passent par l'origine. Le rapport de ces deux valeurs est donc la pente de ces droites définie en (20) (III-C-b-1-)

$$\frac{I_{J_0}}{I_{S_0}} = \left(\frac{1}{\sin \frac{\alpha_0}{2}} + 1 \right) \quad (58)$$

à partir des équations (49) et (54), on a alors

$$\exp \frac{\Delta E_J}{RT} = \frac{C_{J_0}}{C_{S_0}} = \sin \frac{\alpha_0}{2} \quad (59)$$

Nous avons ainsi déterminé un état standard pour I_J pour lequel la formule (59) est définie. A partir de la valeur de l'angle limite α_0 , nous pouvons atteindre la différence d'énergie ΔE_J entre les atomes du joint de grains et ceux de la surface et le rapport des concentrations de sites actifs. Ce rapport est un critère de réactivité à la corrosion intergranulaire.

Sensibilité de la méthode

Les expériences que nous traiterons dans les chapitres suivants mettent en évidence la grande sensibilité de cette technique d'étude de la corrosion intergranulaire à potentiel contrôlé. Afin de montrer l'ordre de grandeur des paramètres, nous allons traiter ici le cas du nickel. L'expérience donne dans l'acide sulfurique 2N à 25°C :

$$\alpha_0 = 104^{\circ} 2$$

$$I_{J_0} = 0,43 \text{ mA/cm}^2$$

L'équation (49) permet alors de calculer ΔE_J qui représente l'écart d'énergie de formation des sites actifs de la surface et des joints.

$$\Delta E_J = 0,140 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta E_J = 5,98 \cdot 10^9 \text{ ergs/mole}$$

le volume molaire étant $M/\rho = \frac{58,71}{8,9} \text{ cm}^3$

$$\Delta E_J = 9,06 \cdot 10^8 \text{ ergs/cm}^3$$

et si on prend le paramètre cristallin du nickel $a = 3,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

$$\Delta E_J = 31,8 \text{ ergs/cm}^2$$

à titre de comparaison, nous rappelons que l'énergie des joints de grains à forte désorientation du nickel à 1060°C est de l'ordre de 850 ergs/cm² et l'énergie de surface de 1950 ergs/cm². Par ailleurs, l'équation (59) permet de calculer la concentration de sites actifs au joint de grains à l'état standard

$$C_{J_0} = 1,27 C_{S_0}$$

.../...

En résumé, nous avons vu dans ce chapitre comment à partir de résultats expérimentaux de mesures de sillons d'attaque intergranulaire, il est possible d'expliquer la formation de ces sillons. Dans un premier temps, nous avons montré qu'il existait un courant de dissolution du joint de grains I_J supérieur à celui de la surface I_S lorsque l'on observe la présence d'un sillon d'attaque. Ces deux courants établissent alors un équilibre tel que $I_J \sin \alpha/2 = I_S$. En appliquant à la dissolution anodique la loi de Faraday, nous avons pu établir une relation entre les courants de dissolution et les dimensions des sillons: α l'angle d'ouverture, L et H la largeur et la profondeur. Le modèle ainsi proposé montre que notre technique permet de rechercher d'éventuels effets de ségrégation dans les joints de grains.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié pour un métal comment évoluait l'angle d'ouverture α du sillon en fonction du potentiel de maintien et du courant de dissolution anodique. C'est ainsi que nous avons établi une relation entre le courant de joint de grains et le courant de surface $I_J = I_{J_0} + (\sin \frac{\alpha_0}{2})^{-1} I_S$. Cette relation permet de caractériser la différence des courants I_J et I_S à partir de deux paramètres I_{J_0} et α_0 . Ces paramètres sont propres à chaque matériau étudié.

Dans un troisième temps, nous avons recherché la signification de ces paramètres en introduisant une expression des courants de dissolution anodique

$$I_S = Z F K C_S \exp \frac{-E_d + \alpha Z F (V - V_0)}{RT}$$

c'est ainsi que nous avons pu montrer que la concentration de sites actifs C varie avec le potentiel. L'introduction de la formule précédente nous a alors permis de montrer qu'à partir de α_0 on peut évaluer le surplus d'énergie de formation de sites actifs introduit par la décohésion des joints de grains et que I_{J_0} représente un facteur constant de surplus de courant de dissolution. Par ailleurs, la détermination des paramètres de l'équation précédente nous permet d'évaluer le coefficient de transfert α et l'énergie $E = -(E_f + E_d + \alpha Z F V_0)$
 $E = -E_f + E_d + \alpha Z F V_0$ proportionnelle à l'énergie d'activation de la réaction

.../...

de dissolution de la surface. A partir du rapport C_J/C_S que nous calculons et en tenant compte de l'énergie E , nous pouvons donc caractériser la susceptibilité des joints de grains à la corrosion intergranulaire tout en tenant compte de la susceptibilité à la dissolution de la matrice.

A l'aide des résultats de chapitre, nous allons maintenant exposer dans les chapitres suivants quelques études qui mettent en évidence :

- l'influence chimique des éléments majeurs d'alliage sur une série d'échantillons à base de nickel.

- l'influence d'éléments mineurs par l'étude d'une solution solide de silicium dans le nickel.

- l'influence de l'énergie des joints de grains à partir de leur structure cristallographique à l'aide d'une série de bicristaux d'acier inoxydable.

C H A P I T R E I I I

- III-1 - L. BEAUNIER
Thèse 3ème cycle Paris
- III-2 - B.K. HODGSON, M. MYKURA
J. Mater. Sci. 1973, Vol. 8, p 565-70.
- III-3 - C. VIGNAUD
Métaux Corrosion Industrie n° 581 - 1974 , 8 - 18.
n° 582 - 1974 , 67 - 91.
- III-4 - M. SCHORR, J. YAHALON
Corr. Science 1972, 12, p 867.
- III-5 - K. VETTER
"Elektrochemische Kinetik", 1961, p 120 (Berlin Springer Verlag).
- III-6 - K. ARNOLD, K.J. VETTER
Z. Electrochem. 1960, 64, p 407.
- III-7 - J. NEWMAN
J. of the Electrochemical Society, Vol. 113 n° 12 - Déc. 1966, p 1236.
- III-8 - J. O. BÖCKRIS
"Modern Aspects of Electrochemistry"
Acad. Press. New-York 1954.
- III-9 - V.R. EVANS
"The corrosion and oxydation of metals" (Ed. Arnold - Londres) (1960).
- III-10- F. HURLEN
Electrochemica Acta 7 (1962) p 553.

CHAPITRE IV

ACTION DES ELEMENTS MAJEURS DES ALLIAGES
SUR LA CORROSION INTERGRANULAIRE

ETUDE D'ALLIAGES A BASE DE NICKEL

IV A DEFINITION DES ALLIAGES ETUDIES

Dans le cas des alliages métalliques, tous les éléments présents dans la matrice ont une influence sur le taux de la corrosion intergranulaire, tant les impuretés que les éléments majeurs. Dans ce travail, nous étudions des alliages de fer, chrome et nickel dont nous avons donné l'analyse chimique dans le chapitre II. Dans chaque alliage, la teneur en impuretés est à peu près constante ce qui nous permet de ne pas en tenir compte lorsque l'on compare les alliages entre eux. A partir de l'alliage de base Inconel 600 (18% Cr - 75% Ni), nous avons fait varier la teneur en chrome de 18 à 8% poids dans une première série, puis dans une deuxième série, la teneur en nickel de 75 à 11% poids. La figure IV-1 donne le diagramme d'équilibre des différentes phases du mélange ternaire à la température ambiante et à 1100°C température à partir de laquelle nous avons réalisé la trempe des échantillons afin d'éviter les phénomènes de précipitation intergranulaire et la croissance de la phase α dans certains cas. Il faut noter que les teneurs en éléments des différents alliages sont très différentes les unes des autres et cela entraîne des modifications importantes des propriétés caractéristiques. Le tableau IV-2 donne pour chaque cas la densité, le poids moléculaire et la valence de dissolution dans l'acide sulfurique deux fois normal pour des potentiels transpassifs. Pour ce dernier paramètre, nous admettons qu'il n'y a pas dissolution préférentielle d'un ou plusieurs éléments de l'alliage. Dans tous les cas, les valeurs données sont obtenues par pondération à partir des données de chaque élément pur. Pour la série à chrome variable comme pour la série à nickel variable, c'est le fer qui est en balance, les éléments Ni et Cr étant respectivement à la teneur de base de l'inconel.

Dans un premier temps, nous allons définir les propriétés électrochimiques des différents alliages puis nous verrons comment les variations des conditions d'attaques intergranulaires modifient le taux de corrosion. Enfin, nous comparerons la corrosion intergranulaire dans les séries à nickel et à chrome variable.

.../...

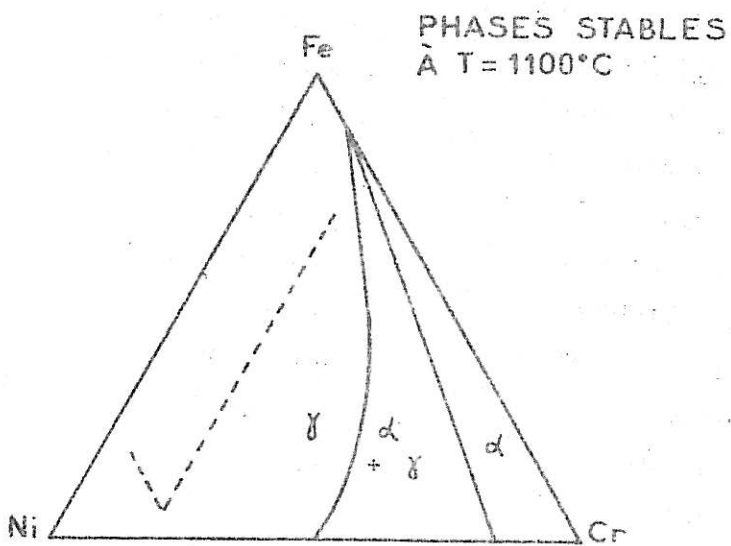
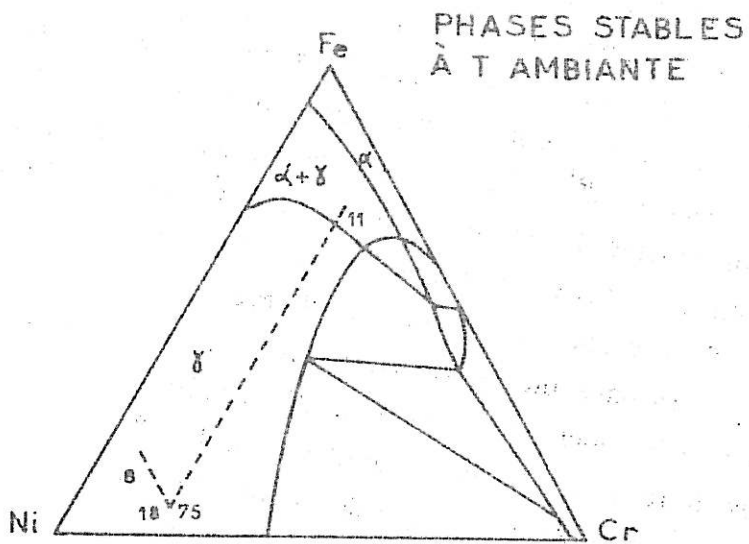


Figure IV-1 : Diagramme ternaire Fe-Cr-Ni.

IV B CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES DES ALLIAGES

Courbes intensité-potentiel

Après préparation des échantillons, nous avons enregistré les courbes caractéristiques courant-tension dans l'acide sulfurique 2N à 25°C avec une vitesse de balayage de 4 V/h. La figure IV-3-a représente ces courbes pour les alliages à nickel variable et la figure IV-3-b, celles des alliages à chrome variable. Sur cette dernière, à titre indicatif, nous avons reporté la caractéristique d'un échantillon de nickel présentant un taux d'impuretés équivalent à celui de nos alliages.

Nous voyons que l'évolution des courbes de polarisation en fonction de la composition est tout à fait compatible avec le comportement du chrome, du fer et du nickel dans le domaine de transpassivité. Nous constatons que l'augmentation du chrome ou du nickel modifie très peu le potentiel de fin de passivité par contre les densités de courant transpassives sont fortement accrues, ce qui se traduit par une augmentation de la pente des courbes. Afin de bien voir ce phénomène, nous avons reporté les valeurs des pentes sur la figure IV-4. Nous notons que le chrome joue un rôle prépondérant puisqu'une faible augmentation de sa teneur impose des courants de dissolution élevés, alors que pour le nickel, le même effet est obtenu pour une variation de teneur six fois plus importante. Remarquons cependant qu'à partir de 55% Ni, les courbes de polarisation des alliages sont à peu près identiques. Cela est sans doute à rapprocher du fait que pour les alliages de teneur supérieure à 55% Ni, la teneur en chrome diminue (voir tableau IV-2), ce qui entraîne une légère diminution de la densité et de la valence de dissolution de l'alliage.

On peut conclure de l'ensemble de ces résultats que si le chrome améliore la tenue des alliages à base de nickel dans le domaine passif [IV-1-2], leur corrosion générale est fortement accélérée par le chrome et le nickel dans le domaine des potentiels transpassifs.

.../...

Éléments purs

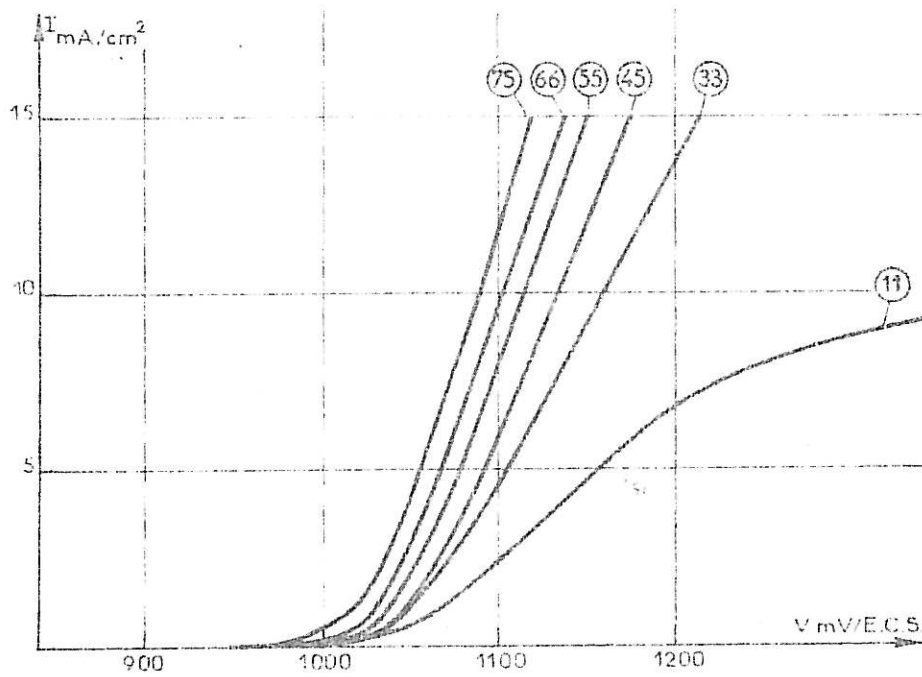
	Poids atomique	Densité	Valence
Cr	51,99	6,74	6
Fe	55,84	7,90	2
Ni	58,71	8,90	2

Série à chrome variable

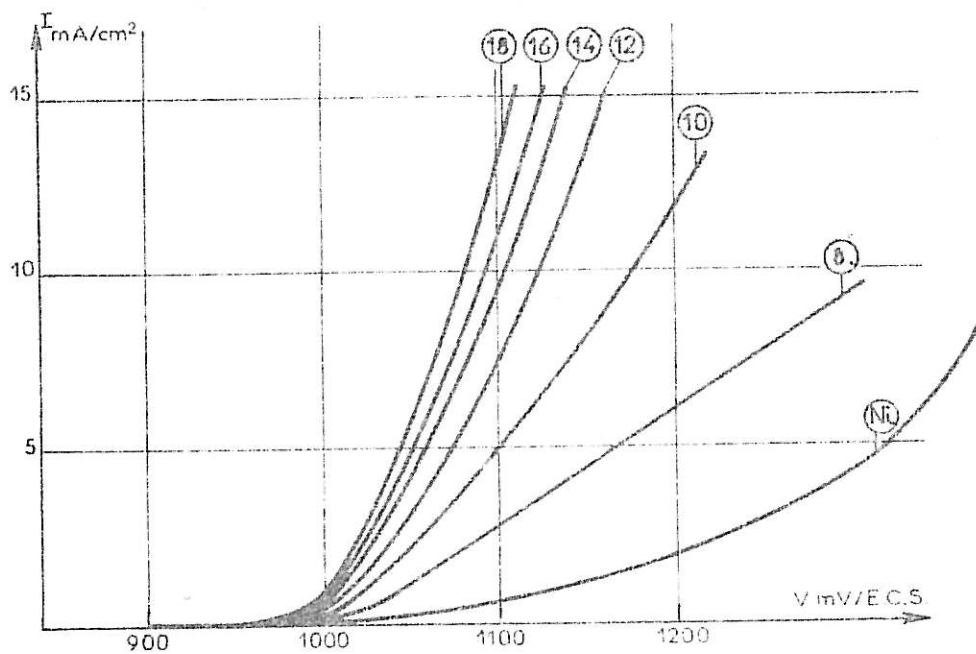
(Cr	7,51	9,66	11,52	13,75	15,65	17,18
(% poids	Ni	77,68	76,77	77,70	77,40	77,68	75,55
(Fe	14,81	13,57	10,78	8,85	6,67	7,27
(
(Densité g/cm ³		8,58	8,55	8,54	8,51	8,49	8,45
(Valence	2,30	2,38	2,46	2,55	2,62	2,69
(Poids g	55,78	57,67	57,62	57,53	57,46	57,34
(

Série à nickel variable

(Ni	74,60	66,20	54,70	45,10	32,90	11,20
(% poids	Cr	17,62	18,24	18,68	18,23	17,97	17,68
(Fe	7,73	15,56	26,62	36,67	49,13	71,18
(
(Densité g/cm ³		8,44	8,35	8,23	8,13	8,02	7,81
(Valence	2,70	2,72	2,74	2,72	2,71	2,70
(Poids g	57,30	57,03	56,69	56,43	56,09	55,51
(



a



b

Figure IV-3 : Caractéristiques intensité-potentiel (domaine des potentiels transpassifs).
 a - alliages à nickel variable (Cr \approx 17%)
 b - alliages à chrome variable (Ni \approx 77%)

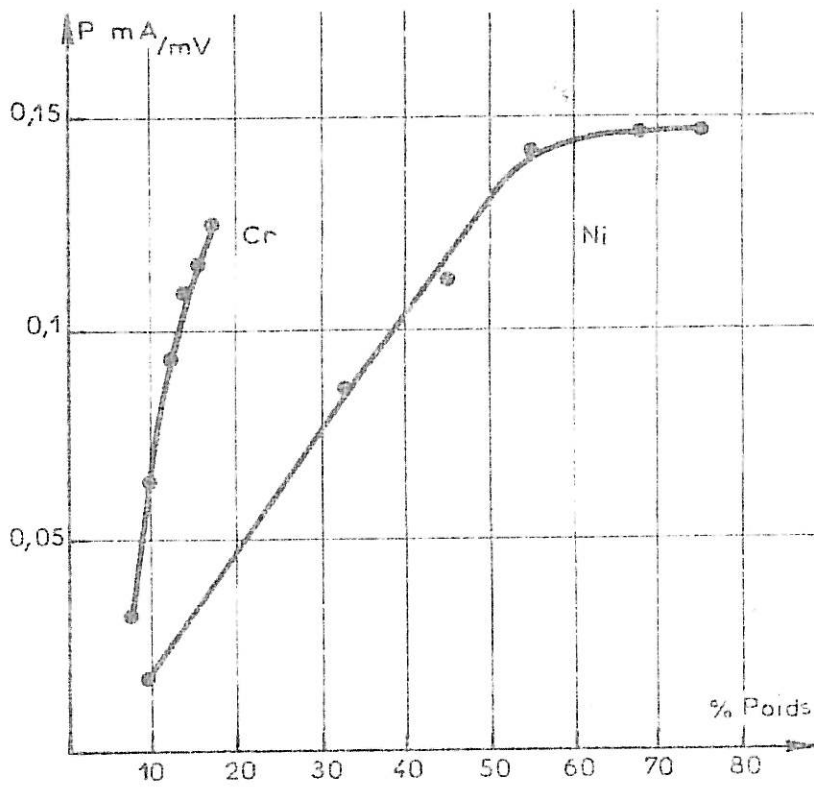


Figure IV-4 : Pentes des caractéristiques $I = f(V)$ dans le domaine transpassif.

IV C INFLUENCE DES CONDITIONS D'ATTAQUE

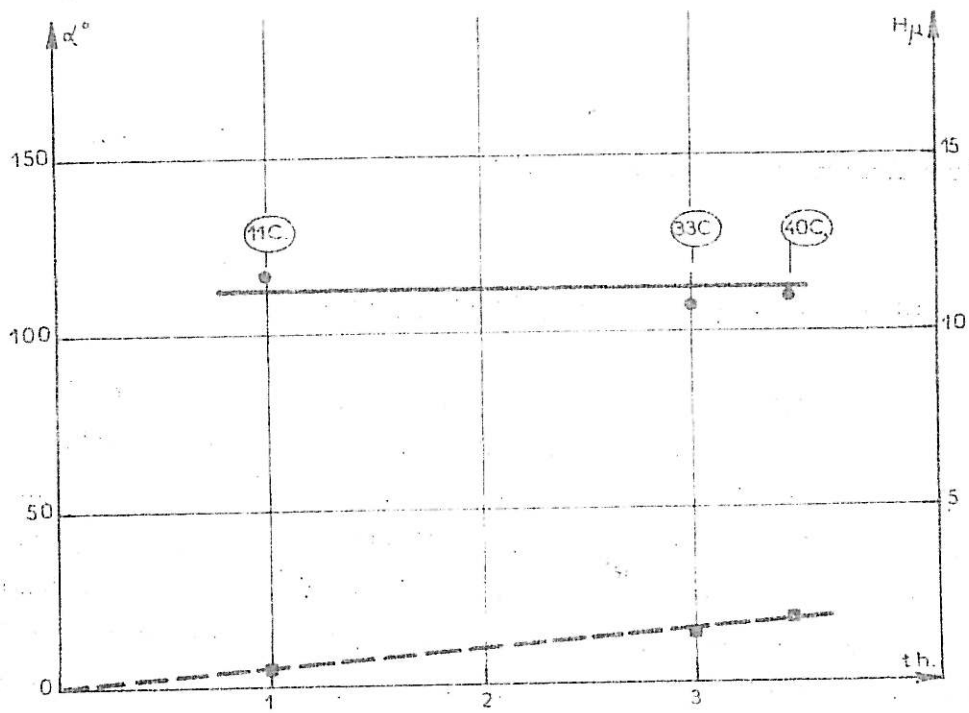
IV.C.a - Influence du temps de maintien transpassif

Afin de préciser nos conditions de travail, nous avons étudié l'influence du temps de maintien transpassif sur les dimensions des sillons intergranulaires de nos échantillons. La figure IV.5.a. montre l'évolution de la hauteur et de l'angle d'ouverture du sillon d'attaque en fonction du temps pour un échantillon à 18% Cr et 33% Ni et la figure V.5.b. pour un échantillon de 18% Cr et 75% Ni. On constate que pour des temps très courts compatibles avec des dimensions de sillons mesurables, l'angle α d'ouverture des sillons prend une valeur d'équilibre stable. Nous avons porté sur les figures les quantités d'électricité ayant traversé la cellule dans chaque cas. D'autre part, nous notons que la hauteur du sillon varie de façon linéaire avec le temps. Cette variation est faible dans le cas de l'alliage à 33% Ni et beaucoup plus forte dans le cas de l'alliage à 75% Ni. Nous voyons par ailleurs, comme on pouvait s'y attendre d'après les courbes de polarisation, que les quantités d'électricité utilisées pour l'échantillon à 75% Ni sont beaucoup plus fortes que celles de l'échantillon à 33% Ni pour des temps de maintiens identiques.

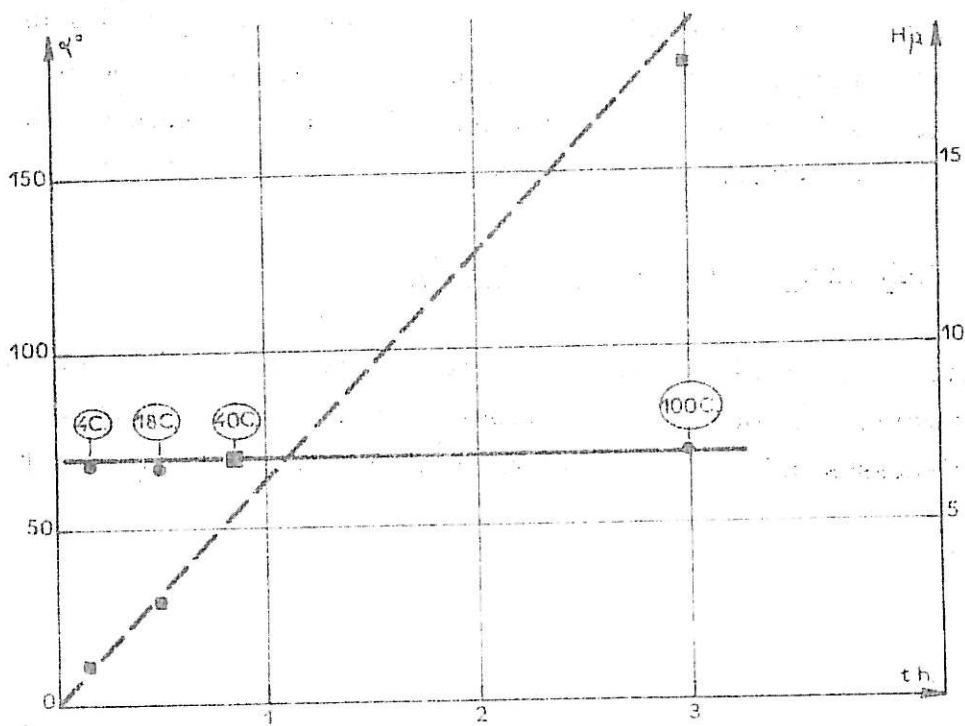
IV.C.b - Influence du potentiel de maintien

Nous avons ensuite fixé la quantité d'électricité à 40 C/cm^2 et nous avons fait varier le potentiel de corrosion transpassif. Dans le cas des deux alliages ci-dessus pris à titre d'exemple, nous donnons ci-dessous quelques résultats :

.../...



a



b

Figure IV-5 : Influence du temps d'attaque sur l'angle [●] et sur la hauteur [■] du sillon d'attaque :
 a - Fe - 18% Cr - 33% Ni
 b - Fe - 18% Cr - 77% Ni

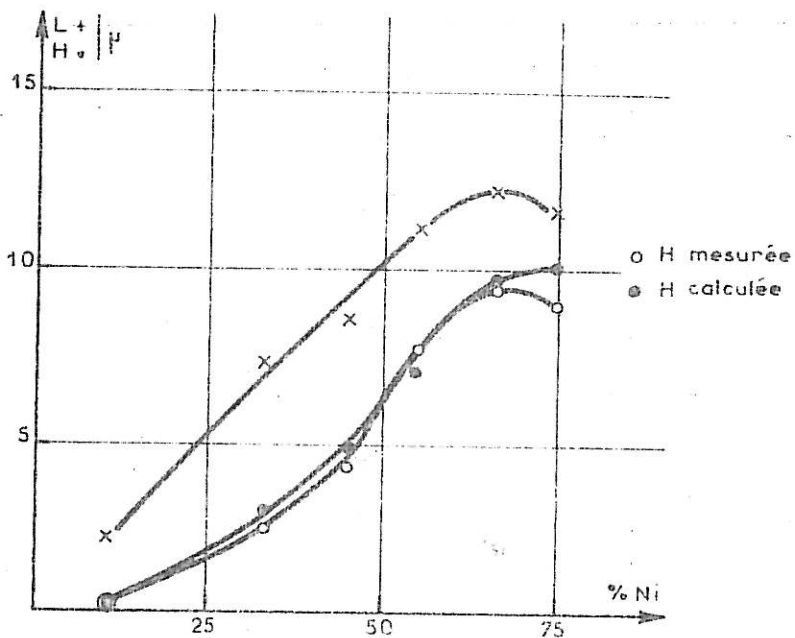
	V mV/ECS	I mA/cm ²	α°	H μ
Alliage 33% Ni	1100	3,2	110	1,8
	1198	10	105	2,5
	1330	20	103	2,7
Alliage 75% Ni	1090	10	61	8,5
	1100	13	75	7
	1165	20	56	11,7

On constate que pour des variations de potentiel correspondant à des variations de courant relativement importantes, les dimensions du sillon d'attaque intergranulaire évoluent peu d'autant qu'il faut tenir compte de l'erreur expérimentale et du fait que nous avons moyenné un ensemble de mesures. Dans le cas des alliages à base de chrome, nos conclusions sont identiques.

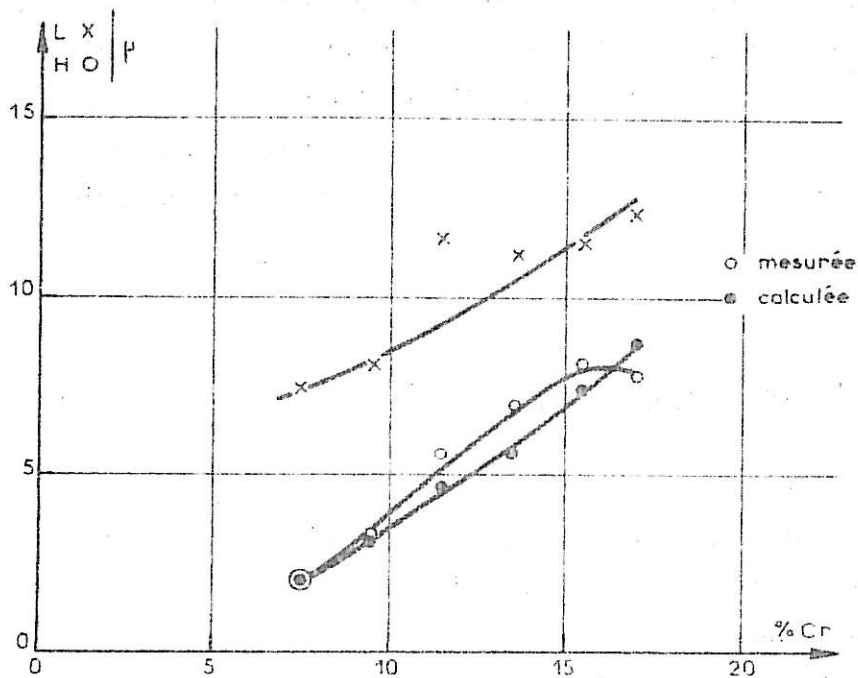
IV D ATTAQUE INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES

Afin de comparer l'attaque intergranulaire des différents alliages, nous avons imposé un courant de dissolution transpassif identique pour tous les échantillons et une quantité d'électricité de 40 C/cm² suivant en cela les conditions déterminées à partir du modèle de dissolution dans le chapitre précédent. Les échantillons sont ensuite observés au microscope électronique à balayage et l'on fait une moyenne des dimensions des sillons d'attaque mesurés. La figure IV-6 présente les variations des largeurs et hauteurs

.../...



a

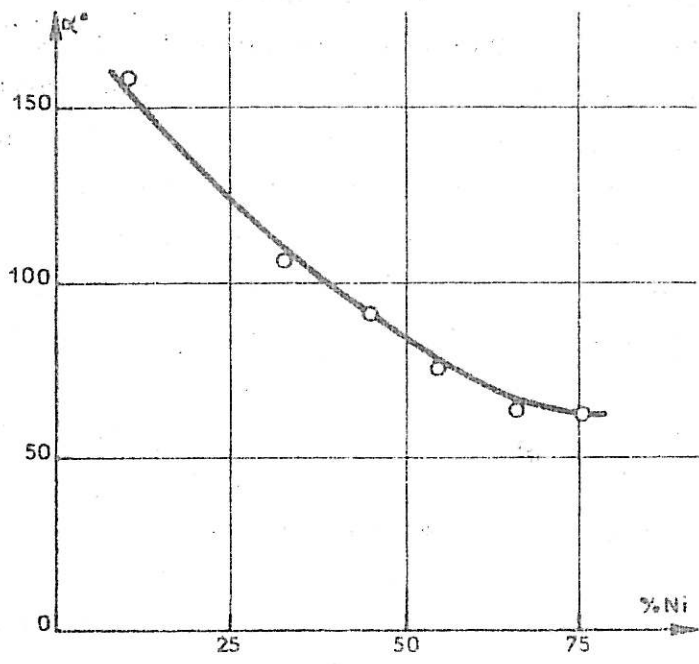


b

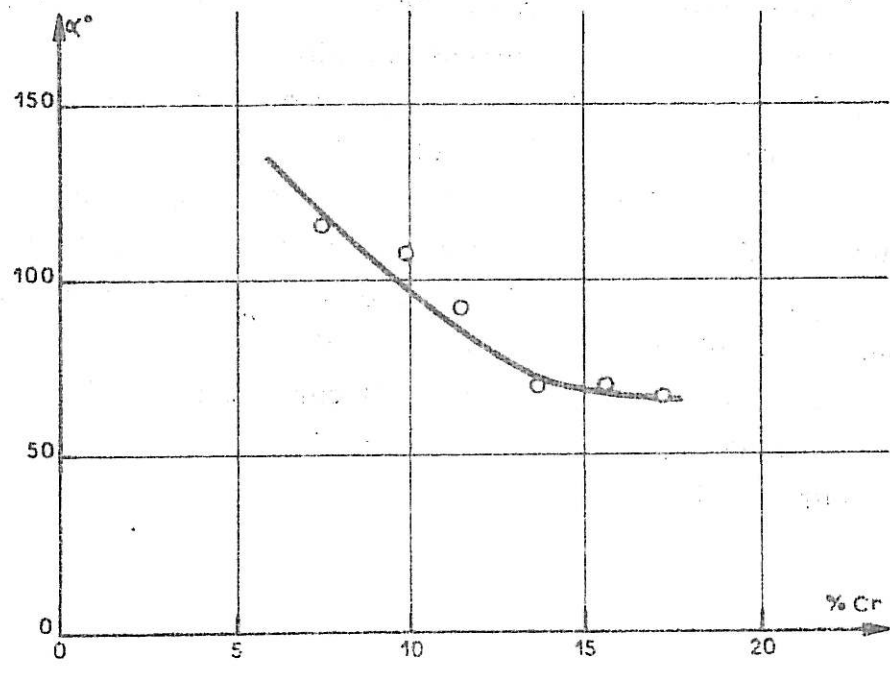
Figure IV-6 : Largeur et hauteur des sillons d'attaque intergranulaire.
 a - Fe - 18% Cr - Ni variable.
 b - Fe - Cr variable - 77% Ni.

en fonction des teneurs en nickel (IV.6.a) et en chrome (IV.6.b). Les planches IV-A et IV-B illustrent par quelques clichés de microscopie électronique à balayage, l'évolution de la corrosion intergranulaire en fonction respectivement des teneurs en chrome et en nickel. Nous notons que bien que les conditions d'attaque soient identiques pour tous les alliages, ce qui nous met à l'abri des variations observées dans les courbes courant-tension, le chrome augmente fortement la corrosion intergranulaire des alliages et ceci proportionnellement à la teneur en chrome. Par contre, dans le cas de la variation en nickel, si nos conclusions sont les mêmes jusqu'à 55% Ni, nous avons pour les teneurs plus élevées stabilisation de l'attaque. Cette remarque est à rapprocher de l'observation identique faite pour les courbes courant-tension qui au-delà de 55% Ni sont peu différenciées. A titre de comparaison, nous avons reporté sur la figure IV-6, les hauteurs calculées à partir de l'angle α d'ouverture des sillons mesurés suivant la formule établie au chapitre précédent sur le modèle de dissolution des joints de grains. Nous avons calculé ces valeurs en faisant l'hypothèse que le joint de grains a la même composition chimique que la matrice, c'est-à-dire qu'il n'y a pas ségrégation d'un des éléments présents en particulier de chrome. Nous voyons qu'il y a une bonne corrélation entre les valeurs calculées et mesurées aux erreurs expérimentales près, ce qui indique l'absence de ségrégation importante. Sur les figures IV.7.a et IV.7.b, nous avons reporté l'évolution de l'angle α d'ouverture des sillons intergranulaires en fonction des teneurs en nickel et en chrome. Dans les deux cas, nous observons une diminution de l'angle quand croît la teneur de l'élément considéré et l'angle semble atteindre une valeur limite. Si nous comparons les figures IV-6 et IV-7, nous voyons que plus l'angle est étroit, plus la largeur et la hauteur sont grands. Ceci nous permet de conclure que la corrosion intergranulaire des alliages ternaires fer, chrome, nickel est d'autant plus importante que les teneurs en chrome et nickel sont grandes. Rappelons que nous sommes arrivés précédemment à la même conclusion pour la corrosion générale et par ailleurs, dans les deux cas, le chrome influence beaucoup plus fortement la corrosion que le nickel pour une augmentation identique de la teneur.

.../...



a



b

Figure IV-7 : Evolution de l'angle d'ouverture du sillon d'attaque intergranulaire.
 a - Fe - 18% Cr - Ni variable.
 b - Fe - Cr variable - 77% Ni

IV E INTERPRETATION DES RESULTATS

Afin de comparer la corrosion intergranulaire de ces séries d'alliages nous avons rapporté la mesure du rapport I_J/I_S à l'alliage de base contenant 18% Cr et 75% Ni. Pour ce faire, nous définissons un facteur d'influence K.

$$\left(\frac{I_J}{I_S}\right)_{X\% \text{ en Cr ou Ni}} = K \left(\frac{I_J}{I_S}\right)_{18\% \text{ Cr} - 75\% \text{ Ni}}$$

Les valeurs calculées du facteur K sont reportées sur la figure IV-8 en fonction des teneurs en chrome ou en nickel. Nous voyons ici que l'effet du chrome est beaucoup plus important que celui du nickel puisqu'il faut moins de chrome pour obtenir le même changement au niveau du joint de grains. Notons que ces résultats comparés sont pris pour $I_S = 10 \text{ mA/cm}^2$. A titre de complément, la figure IV-9 donne la valeur du courant I_J correspondant à cette valeur de I_S pour tous les alliages. Ces valeurs vérifient les valeurs calculées à partir des dimensions des sillons d'attaques à l'aide de notre modèle de dissolution.

Les courbes courant-tension, figures IV-3 et IV-4, montrent une augmentation des courants de dissolution I_S et de la réactivité des matériaux lorsque la teneur en chrome ou nickel croît. En effet, la pente de ces courbes représente un terme dont les dimensions sont celles d'une résistance que nous appellerons résistance d'activation R_a puisqu'elle présente une similitude avec l'énergie d'activation de surface précédemment discutée. Si dans l'équation du courant (38) on isole les termes d'énergie électrique dépendant du potentiel V, on a :

$$I = Z F K \left[\exp \frac{-(E_f + E_d + \alpha Z F V_o + \epsilon V_o)}{RT} \right] \exp \frac{(\alpha Z F + \epsilon)V}{RT}$$

.../...

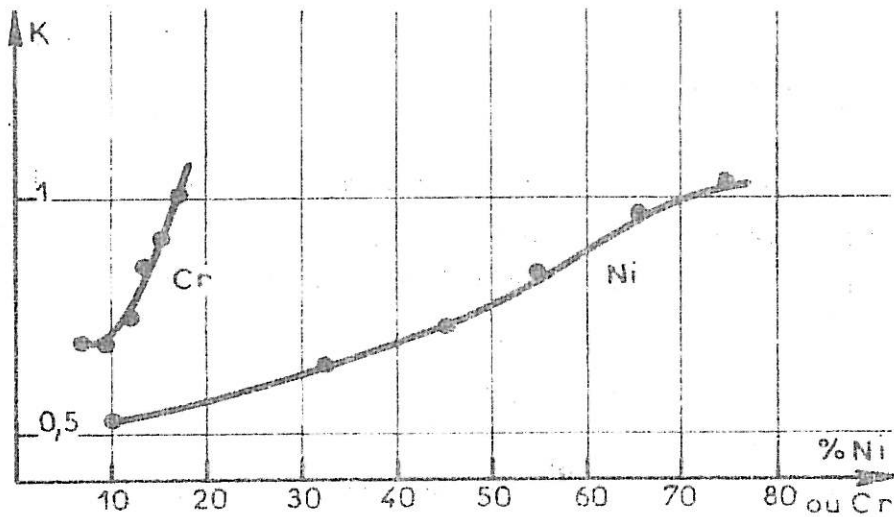


Figure 8 : Facteur d'influence du chrome et du nickel sur la corrosion intergranulaire des alliages Fe-Cr-Ni.

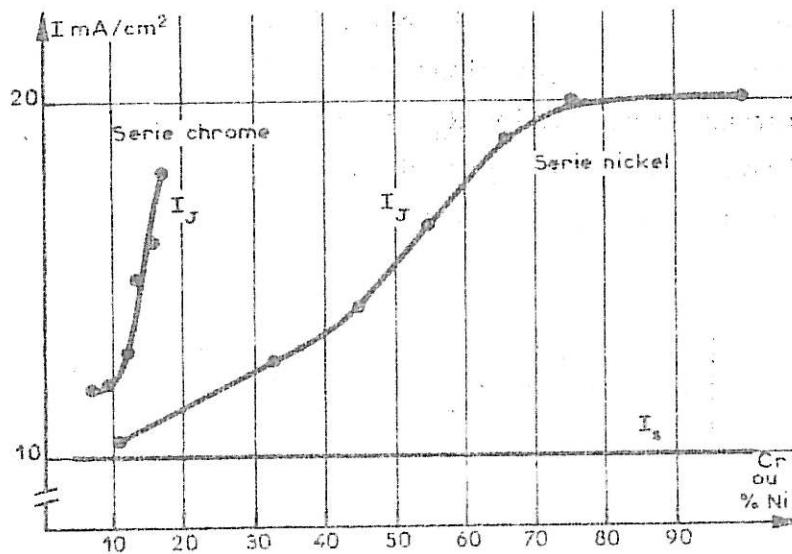
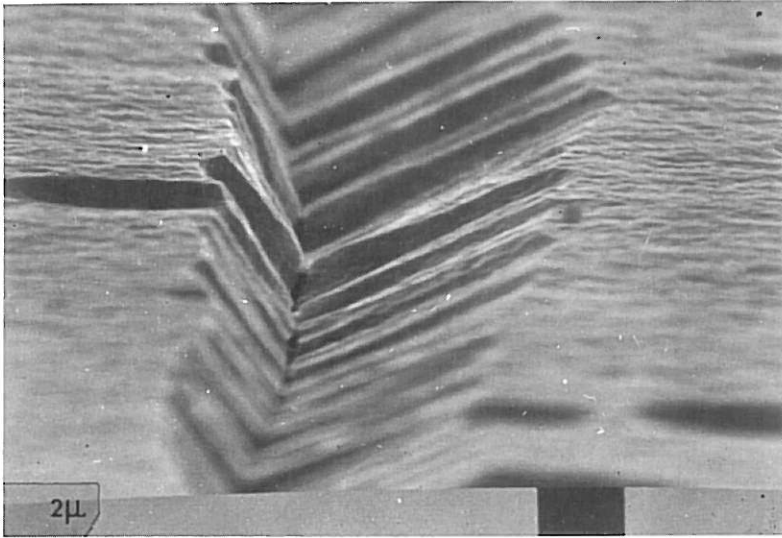
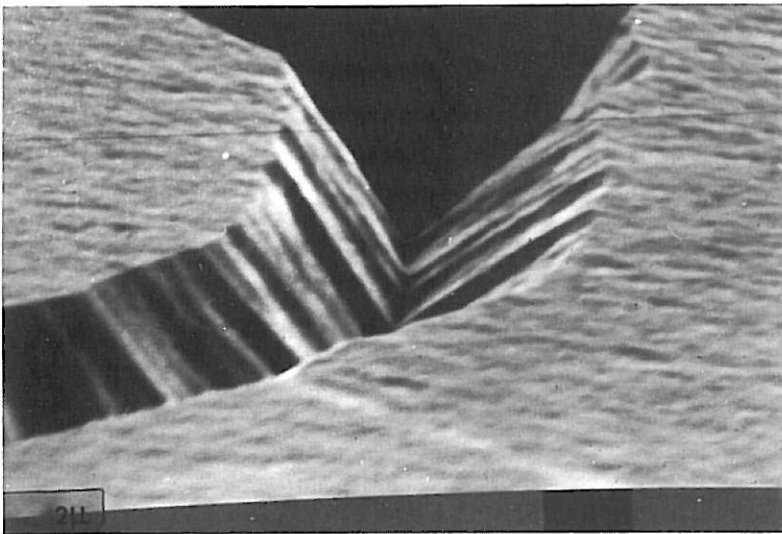


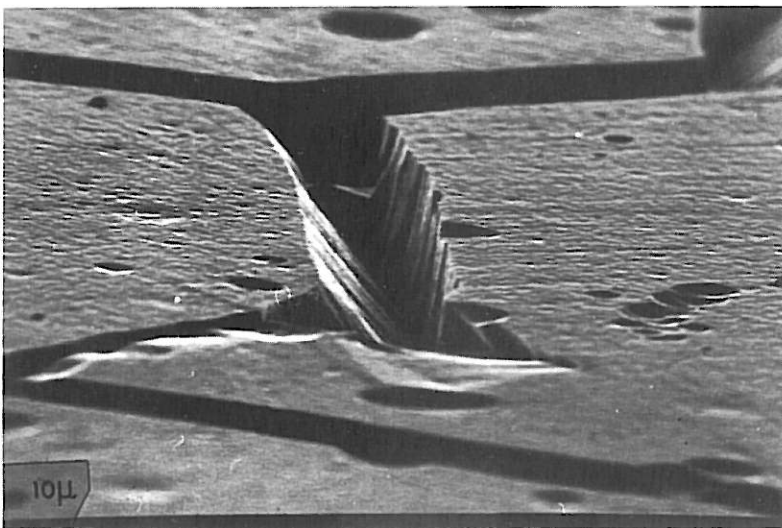
Figure IV-9 : Variation des courants de dissolution intergranulaire I_j pour un courant global de surface I_s des alliages Fe-Cr-Ni.



8% Cr - 75% Ni

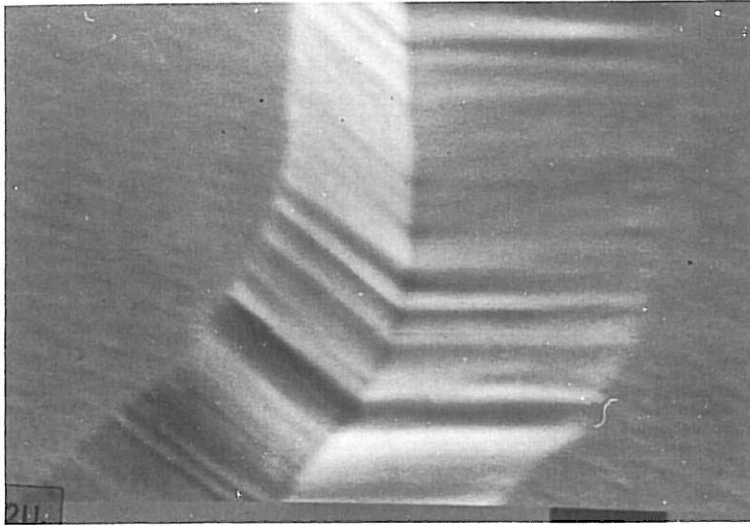


12% Cr - 75% Ni

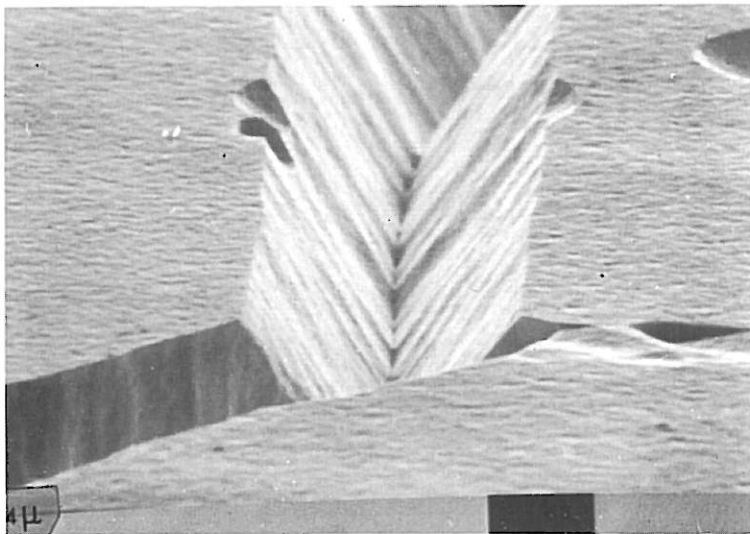


18% Cr - 75% Ni

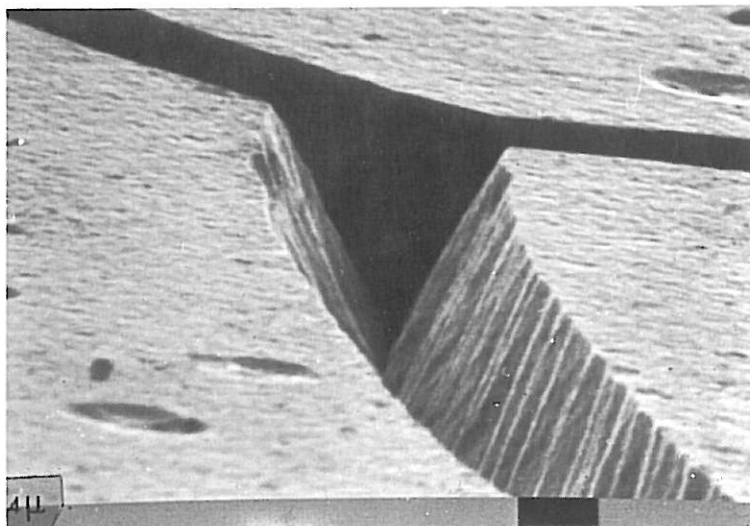
Planche IV A



11% Ni - 18% Cr



55% Ni - 18% Cr



75% Ni - 18% Cr

Planche IV B

On voit qu'en fait le potentiel V n'apparaît que dans une exponentielle et qu'ainsi le facteur placé entre crochets n'est pas une résistance. Par ailleurs, nous avons reporté sur la figure IV-10, les valeurs des potentiels de maintien à $I_S = 10 \text{ mA/cm}^2$ et les valeurs correspondantes des angles α mesurés sur les sillons intergranulaires en fonction des teneurs en chrome et en nickel. Nous voyons que les évolutions sont similaires. Dans les deux cas, le potentiel et l'angle α atteignent une limite, d'ailleurs identique, pour les fortes teneurs des éléments considérés. La figure IV-4 nous montre que, simultanément, les réactivités des matériaux atteignent une limite. Si nous portons les pentes en fonction de l'angle α sur la figure IV-11, nous observons une évolution presque linéaire pour le nickel où les angles diminuent alors qu'augmente la pente. Dans le cas du chrome, nous distinguons deux domaines autour de la valeur 11% Cr, les fortes teneurs en chrome ayant une réactivité très grande alors que celles des teneurs inférieures à 11% Cr sont plus faibles mais très sensibles à la teneur en chrome.

Finalement, nous avons observé que la corrosion générale des alliages étudiés croît très rapidement avec l'augmentation des teneurs en chrome et un peu moins rapidement dans le cas du nickel. Par ailleurs, nous avons montré que simultanément il y a augmentation de la corrosion intergranulaire. Bien que nous n'ayons pas mesuré les énergies d'activation absolues par la méthode décrite à la fin du chapitre précédent, nous avons vu que les pentes des courbes $I = f(V)$ leur sont proportionnelles. Par ailleurs, notre modèle prévoit que cette énergie s'applique aux joints de grains et que le courant de dissolution du joint et de la matrice ne diffère que par le nombre de sites actifs lui-même rendant compte du désordre atomique donc de l'énergie du joint de grains. Ce facteur, comme nous l'avons vu, contient un terme d'énergie électrique $e(V - V_0)$, ce terme étant proportionnel au terme $\alpha ZF(V - V_0)$ correspondant à la matrice. L'augmentation d'énergie d'activation de la matrice entraîne donc un accroissement du nombre de sites actifs et donc un accroissement du courant de dissolution des joints de grains. En estimant que le rapport de l'énergie de joint de grains sur l'énergie de surface est proportionnelle au rapport de l'angle α à la pente des courbes $I = f(V)$ dans le domaine trans-

.../...

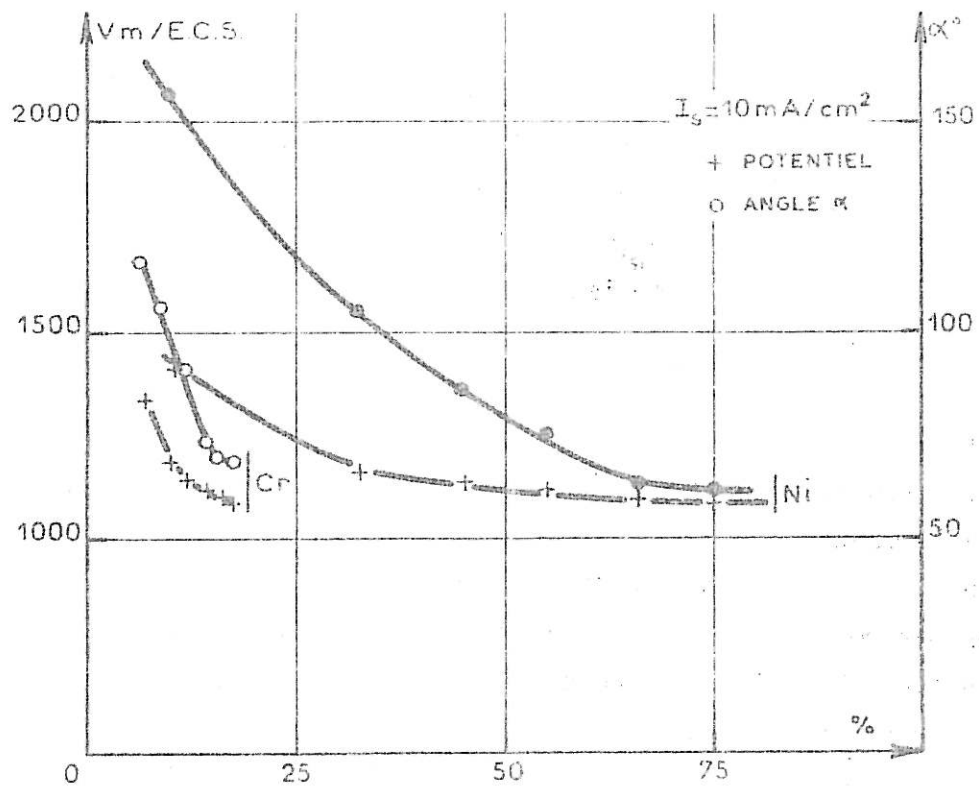


Figure IV-10 : Variation de l'angle α et du potentiel de maintien en corrosion en fonction de la teneur de l'élément variable pour les alliages Fe-Cr-Ni.

passif, nous avons établi la courbe IV-12 où le rapport α/P est porté en fonction de la teneur des éléments considérés.

Nous concluons que dans la série à nickel variable, le rapport croît légèrement et presque linéairement de 75 à 32,9% Ni pour croître ensuite très rapidement. Dans le cas de la série à chrome variable, l'évolution rapide présente une transition à 11% Cr.

En résumé, nous avons montré dans ce travail que la variation des concentrations en éléments majeurs d'un alliage à base de nickel (75% Ni - 17% Cr) modifie fortement les propriétés de dissolution de l'alliage et la susceptibilité des joints de grains à la corrosion intergranulaire. L'application de notre modèle de dissolution montre qu'il n'y a pas phénomène de ségrégation dans les joints de grains. Cependant, la corrosion intergranulaire croît avec la teneur en chrome et en nickel. La discussion de ce résultat permet d'estimer que l'énergie des joints de grains de la série à nickel variable varie peu sauf pour l'alliage 11% Ni et que l'importance de la corrosion intergranulaire résulte de l'importance de la dissolution générale lorsque la teneur en nickel croît. Nous arrivons à une conclusion différente dans le cas des séries à chrome variable. Dans cette série, il semble que l'énergie des joints de grains varie fortement par effet du chrome en présentant deux domaines distincts autour de l'alliage à 11% Cr. Ces deux séries montrent le même effet global de variation de la corrosion générale, de la corrosion intergranulaire et de l'énergie des joints de grains alors que la concentration en nickel varie de 64% et celle du chrome de 10%, ce qui montre que ce dernier est très actif.

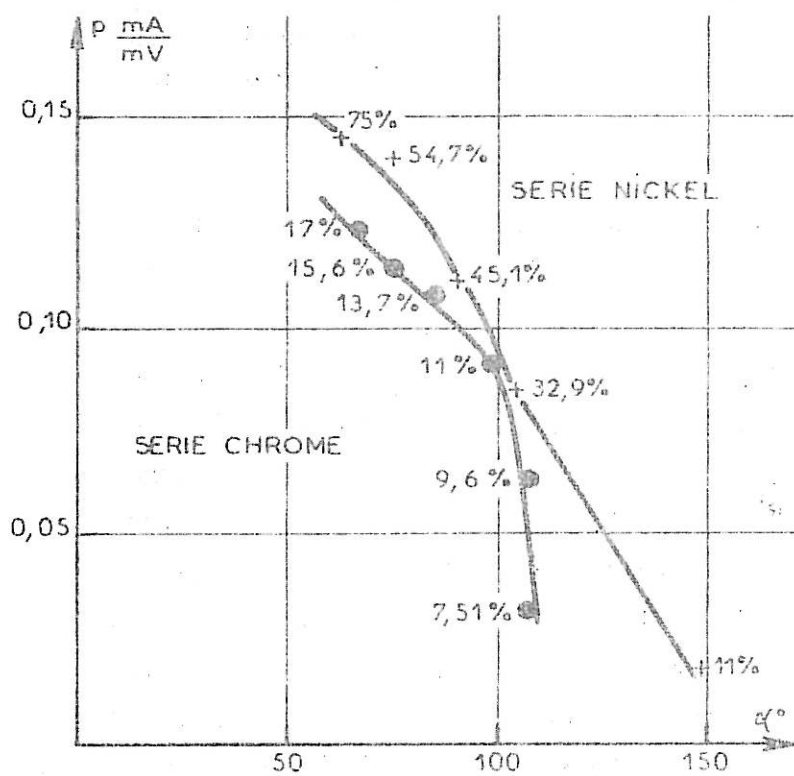


Figure IV-11

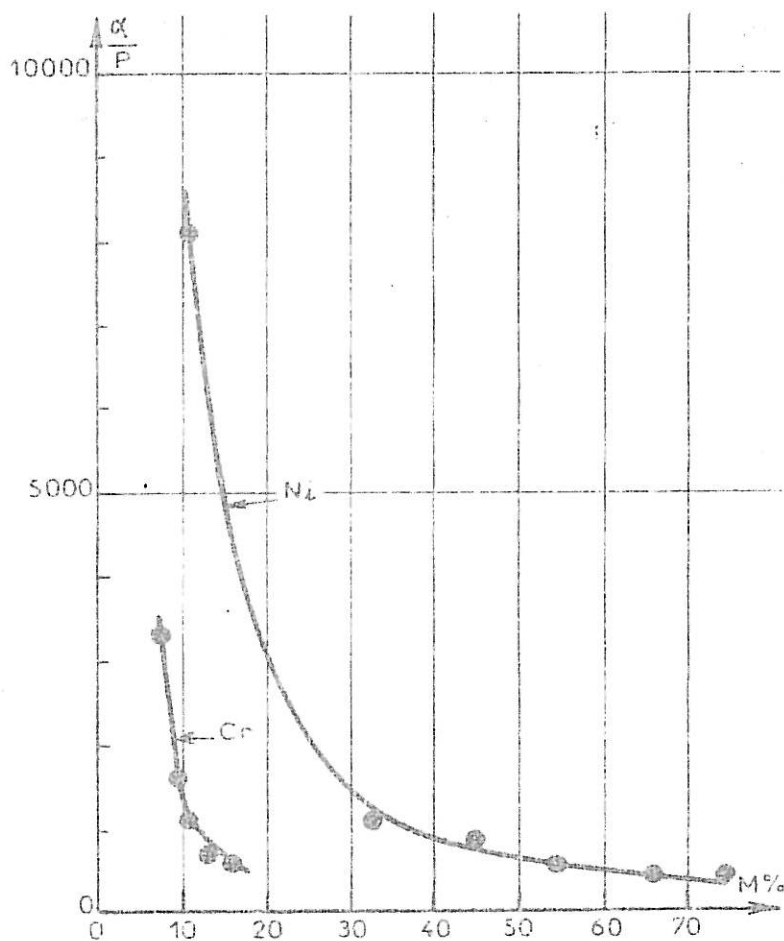


Figure IV-12

CHAPITRE IV

- IV-1 - A.P. POND, H.H. UHLIG
J. Electrochem. Soc., 107, 6, p 488 (1960).
- IV-2 - Ph. BERGE, J.R. DONATI, D. GUTTMANN, D. LAURENT, S. PALOUS
Mém. Sci. Rev. Metallurg., 71, n°12, p 773 (1974).

CHAPITRE V

INFLUENCE DES IMPURETES SUR
LA CORROSION INTERGRANULAIRE

ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE DE L'ALLIAGE NICKEL-SILICIUM

De nombreux travaux de corrosion ont souligné l'influence néfaste ou bénéfique d'éléments d'addition en faible proportion dans les métaux et alliages. En particulier, le silicium qui est une impureté toujours présente dans les aciers influe fortement sur leur temps à la corrosion. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier les alliages de la solution solide du silicium dans le nickel pour souligner l'importance que peut avoir une impureté et montrer la complexité de son action.

Dans cette partie, après avoir caractérisé les alliages de la solution solide Ni-Si, nous allons en établir les propriétés électrochimiques puis discuter les modifications qu'elles entraînent sur la corrosion intergranulaire. Enfin, nous comparerons l'attaque des différents alliages et nous interpréterons les résultats.

V A CARACTERISTIQUES DES ALLIAGES DE LA SOLUTION SOLIDE Ni-Si

Les alliages et composés du mélange binaire Ni-Si dont nous donnons le diagramme sur la figure V-1, ont fait l'objet de rares études portant principalement sur leurs propriétés cristallographiques, électriques et magnétiques. Depuis le développement des composants électroniques, on s'intéresse de plus en plus à la formation des siliciures et à l'interaction du nickel avec le silicium. Le nickel dopé par le silicium présente une solution solide dont la limite est comprise entre 10 et 13% Si atomique suivant la température.

.../...

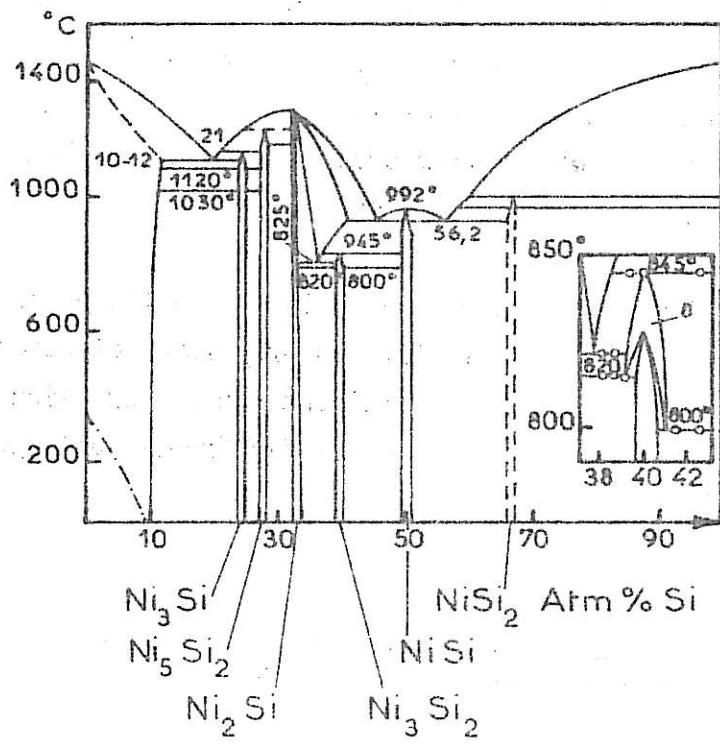


Figure V-1 : *Diagramme nickel-silicium.*

Dans ce domaine de solubilité, le silicium est en solution dans le réseau cubique faces centrées du nickel. Nous avons fait une étude de densité et de mesure du paramètre cristallin en fonction de la teneur en silicium. La figure V-2 donne l'ensemble des résultats obtenus. Nous voyons en accord avec les résultats de différents auteurs que le paramètre cristallin du nickel décroît très faiblement lorsque les teneurs en silicium croissent [9-10-11-12]. En outre, nous observons une baisse de la densité de l'alliage. L'analyse de tous ces résultats semble indiquer que le silicium occupe les sites de substitution dans le réseau du nickel car dans le cas d'insertion, la densité du métal aurait augmenté et la maille aurait été dilatée puisque l'atome de silicium a presque la même taille que celui du nickel qui est de 1,24 Å. En effet, le silicium pur présente une liaison Si-Si covalente à électrons localisés, le rayon de l'atome est alors de 1,17 Å. Par ailleurs, on sait que ce rayon est de 1,34 Å lorsque le silicium prend un caractère métallique [13]. Or dans le cas des solutions solides dans un métal, le silicium perd une partie plus ou moins importante de son caractère covalent pour tendre vers un caractère métallique. Dans le cas de l'alliage Ni-Si, G. Chevrier [10] a calculé un rayon moyen de 1,22 Å pour l'atome de silicium, ce qui prouve une délocalisation des électrons et par là-même un caractère métallique alors que dans les siliciures [14], le caractère covalent est important. Ces résultats, de même que l'étude des propriétés magnétiques de la solution solide [10] montrent l'influence de la structure électronique. La limite de la solution solide entre autres n'est pas limitée par les dimensions des atomes en présence mais par leurs caractères électro-négatifs (Ni : 1,65 - Si : 1,8). Les propriétés électrochimiques de l'alliage sont elles-mêmes modifiées progressivement : Quand le silicium est en faible proportion (< 0,2% Si), le nickel de l'alliage conserve le même comportement anodique. Par contre, même pour des teneurs de 0,3% Si, les modifications sont importantes comme nous allons le voir dans le paragraphe ci-dessous. Il n'existe dans la littérature, aucune donnée sur les propriétés chimiques du silicium dispersé dans un métal sauf dans le cas de l'alliage liquide où son activité a été étudiée [15] ainsi que sa tension superficielle [16], on y signale la très forte interaction du silicium avec le nickel.

.../...

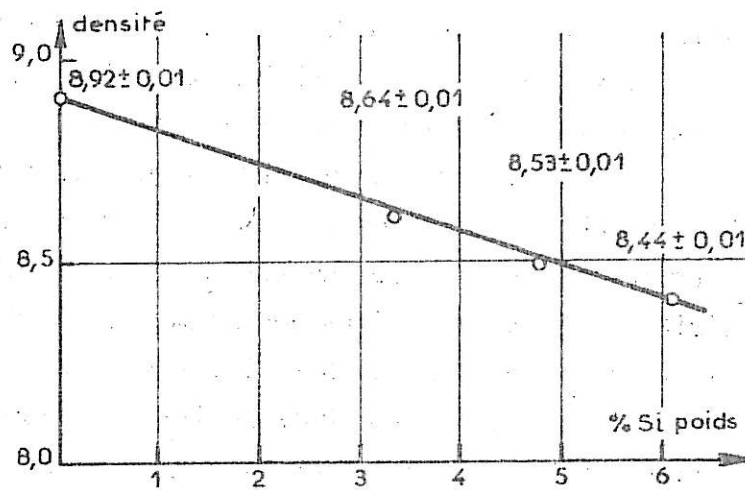
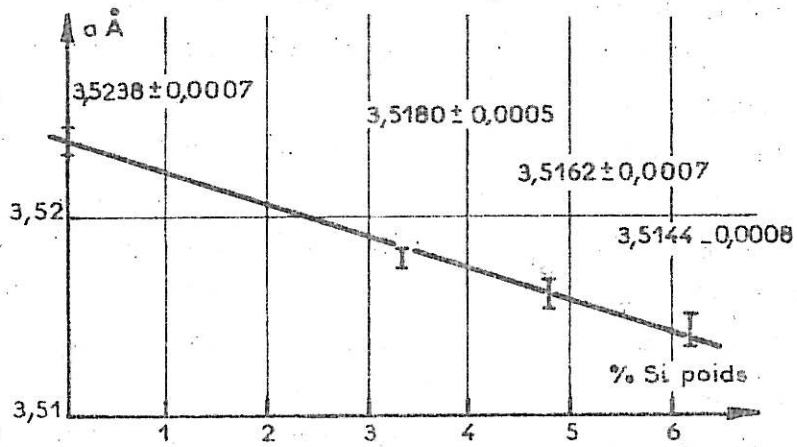


Figure V-2 : Variation du paramètre cristallin et de la densité avec la concentration en silicium.

Le tableau V-3 donne la liste de tous les alliages étudiés en corrosion intergranulaire avec leurs teneurs atomique ou pondérale en silicium.

Si % poids	Si % atomique
0	0
0,01	0,020
0,05	0,102
0,64	1,309
1	2,045
1,15	2,352
2	4,091
2,18	4,460
2,35	4,808
3	6,138
3,30	6,751
4	8,188
4,76	9,739
6,07	12,419

TABLEAU V-3

V B DISSOLUTION ELECTROCHIMIQUE DES ALLIAGES Ni-Si

V-B-a ACTION DEPASSIVANTE DU SILICIUM

Dans un premier temps, nous avons tracé les courbes intensité potentiel des différents alliages dans l'acide sulfurique 2N à la température ambiante. La figure V-4 reproduit l'ensemble de nos courbes obtenues sur un enregistreur semi-logarithmique. L'observation de ces courbes nous amène à faire les remarques suivantes :

- Pour les tracés aller, tous les échantillons présentent un pic équivalent dans le domaine d'activité; par contre il n'y a réactivation au tracé retour que pour les fortes teneurs en silicium.

- Dans le domaine passif, nous remarquons que les courants de passivité sont de plus en plus élevés lorsque croît la teneur en silicium. Ceci est important car cela signifie que le silicium dépassive l'alliage.

Nous avons alors repris ces courbes avec un enregistrement linéaire des courants de façon à mieux définir les tracés dans le domaine transpassif et pour les fortes densités de courant. La figure V-5 rassemble nos résultats obtenus dans l'acide sulfurique 2N à 25°C sans correction de chute ohmique. Dans ce cas, la surface des échantillons en contact avec la solution est de un centimètre carré. Nous remarquons que les potentiels de fin de passivité sont déplacés vers les faibles potentiels lorsque croît la teneur en silicium. Afin de bien montrer cette variation, nous avons reporté sur la figure V-6, les potentiels correspondants à des courants de 2 et 10 mA/cm² pour les différentes teneurs en silicium. Ces courbes montrent une évolution monotone du caractère dépassivant du silicium sur les alliages dans le cas des faibles densités de courant. Plus il y a de silicium, plus le potentiel de fin de passivité est faible.

.../...

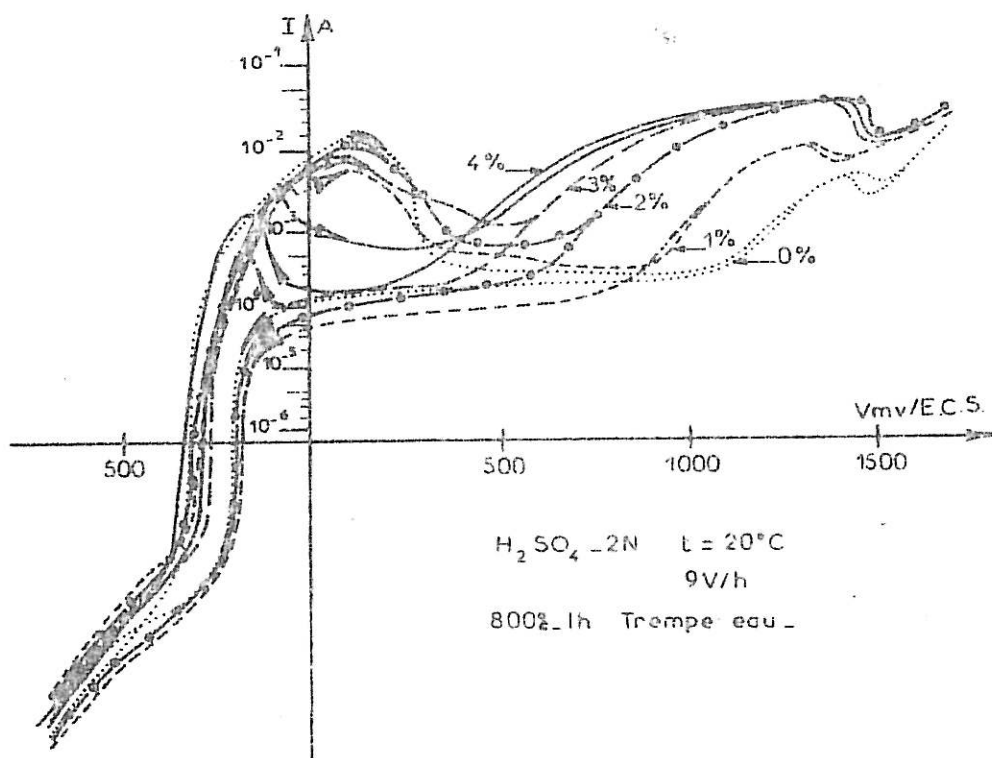


Figure V-4 : Caractéristiques intensité potentiel.

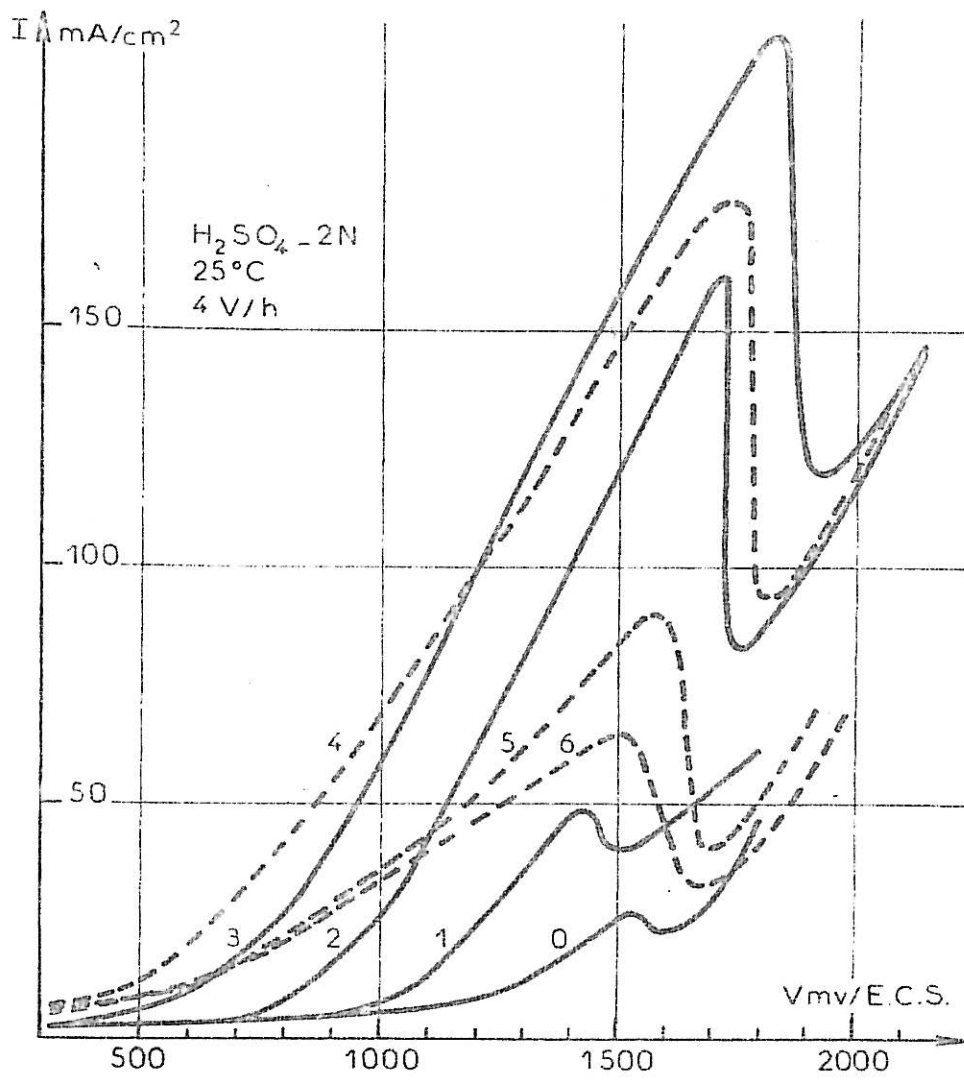


Figure V-5 : Caractéristiques intensité potentiel dans le domaine des potentiels transpassifs.

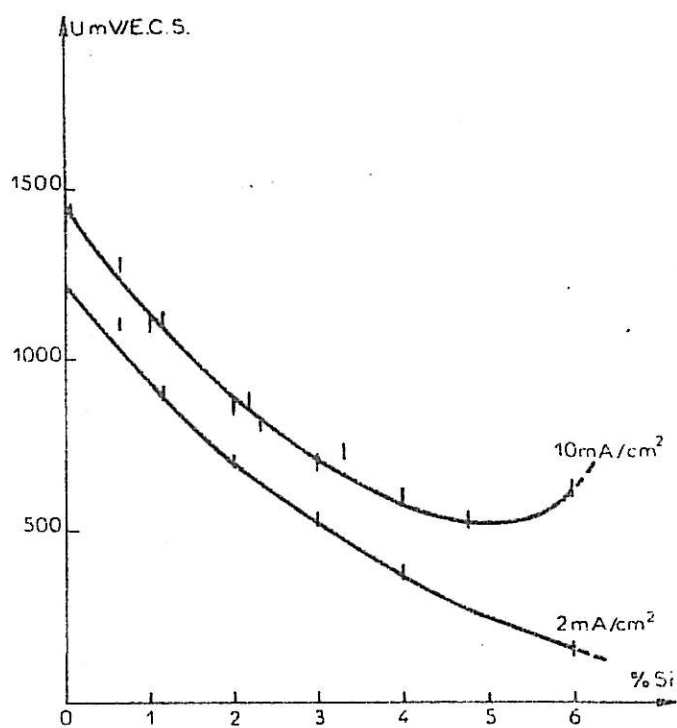


Figure V-6

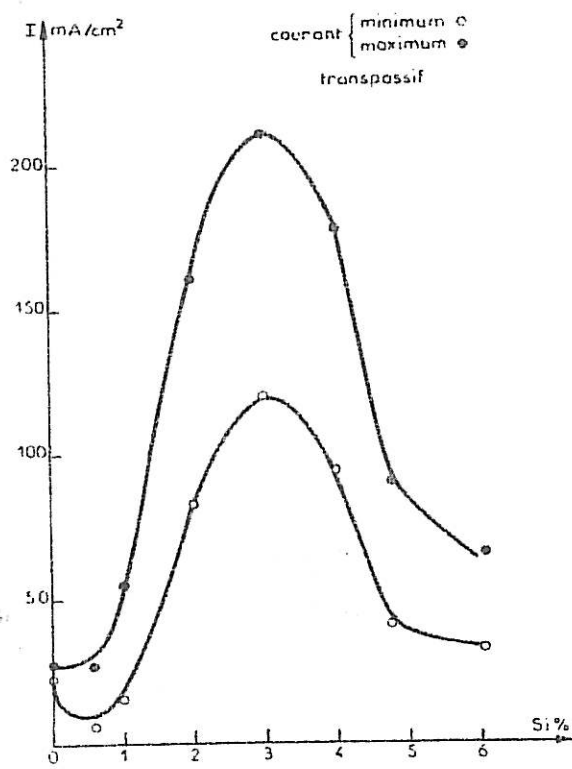


Figure V-7

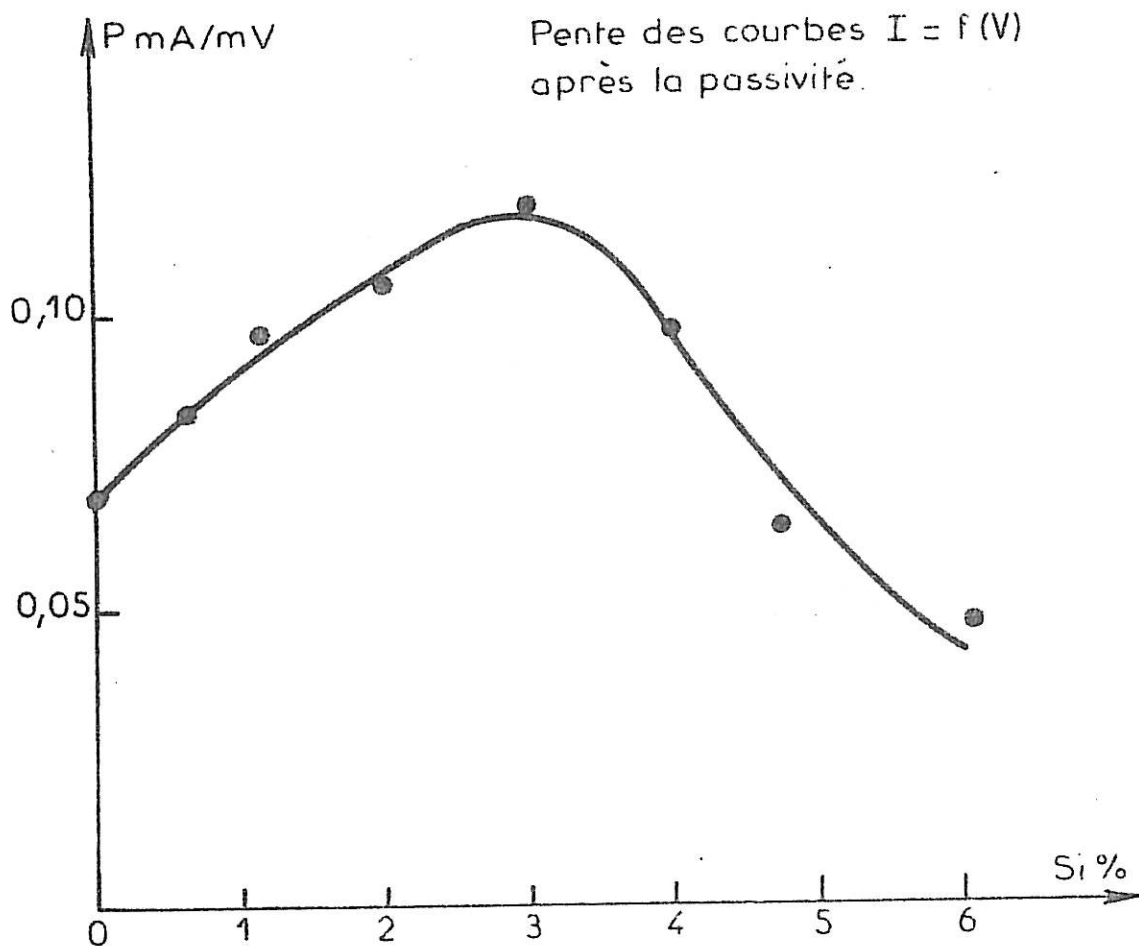


Figure V-8

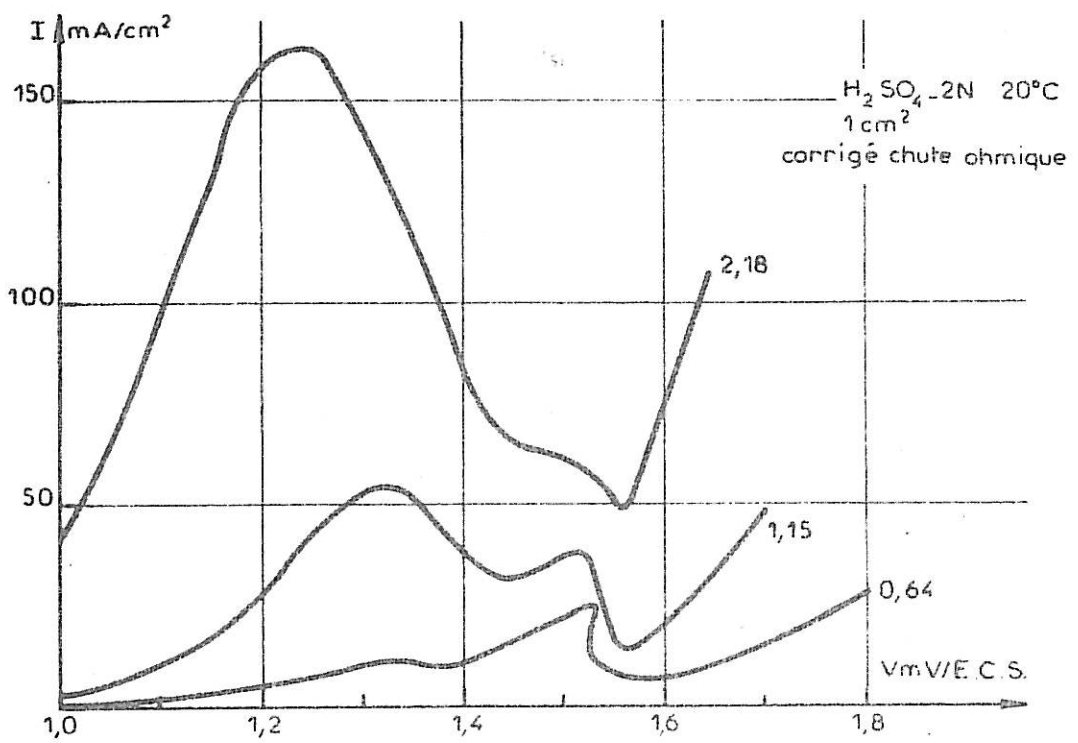


Figure V-9 : *Détail des caractéristiques intensités potentiel en transpassivité pour des teneurs de 2,18 - 1,15 et 0,64 % en silicium.*

La figure V-5 montre que le silicium modifie très fortement les intensités des courants des différents alliages dans le domaine transpassif et que ceux-ci présentent une passivité secondaire sur laquelle nous reviendrons ultérieurement. A partir de ces enregistrements nous avons reporté sur la figure V-7 les maxima et les minima de courants de passivité secondaire et sur la figure V-8, la pente des courbes transpassives pour les différentes teneurs en silicium. Dans la première figure, nous voyons que les densités de courants sont de plus en plus élevées jusqu'à une teneur de 3% en Si, puis décroissent. Sur la deuxième figure, nous voyons que les alliages se dissolvent de plus en plus vite jusqu'à 3% Si, puis moins vite. Les alliages à 5 et 6% Si se dissolvent même moins facilement que le nickel pur.

Passivité secondaire

Sur la figure V-5, nous voyons qu'il y a déplacement progressif de la position du maximum de courant transpassif lorsque croît la teneur en silicium et nous avons remarqué une instabilité de courant pour certains échantillons au voisinage de ce maximum. Des enregistrements des courbes caractéristiques en régime stationnaire (courant stabilisé) nous ont alors permis de mettre en évidence 2 passivités secondaires sur les teneurs 0,64 - 1,15 et 2,18 % Si poids. Nous avons reporté ces enregistrements sur la figure V-9. A 0,64% Si, le 1er pic (~ 1300 mV) est faible par rapport au 2ème pic (~ 1500 mV) qui correspond au pic observé pour le nickel pur. Lorsque la teneur en silicium croît, le 1er pic augmente d'intensité au détriment du 2ème pic. Ce phénomène est lié à un changement des réactions de dissolution dû au silicium et montre bien la forte influence du silicium sur la transpassivité et la passivité secondaire du nickel.

V-B-b VALENCE DE DISSOLUTION DU NICKEL

Les observations précédentes nous ont amené à rechercher des variations possibles de valence de dissolution du nickel en fonction de la teneur en silicium et du potentiel de dissolution. Dans l'acide sulfurique, il est admis

.../...

que celui-ci se dissout à la valence 2^+ quel que soit le potentiel transpassif appliqué. Nous avons donc soumis deux teneurs en silicium à différents potentiels de dissolution. A chaque fois, nous avons mesuré des pertes en poids de l'ordre de 0,1 gramme pour des échantillons de 3 grammes. Par application à la dissolution anodique de la loi de Faraday, nous calculons la valence Z de dissolution du nickel et la valence Z'' corrigée de la masse de silicium en faisant l'hypothèse que celui-ci ne participe pas à la réaction électrochimique. Nos résultats sont regroupés dans le tableau V-10a. Aux erreurs expérimentales près, la valence du nickel est bien égale à 2. Le tableau V-10-b fait état des résultats d'une autre étude de rendements qui a été réalisée par colorimétrie [17]. Finalement, si les résultats diffèrent légèrement sur la valeur absolue de valence du nickel, ils s'accordent à montrer que la valence n'évolue pas avec le potentiel ni avec la teneur en silicium pour les faibles concentrations.

RENDEMENTS

a - Méthode par pesées

Potentiel (mV/ECS)	Z Ni	Z ^{**} Ni	% Si poids
1300	2,22	2,19	
1440	2,14	2,13	0,64
1550	2,43	2,41	
800	1,97	2,12	
1100	2,17	2,13	2,15
1300	2,20	2,16	

TABLEAU V-10

b - Méthode Colorimétrique

Potentiel (mV/ECS)	Z Ni	% Si poids
900	2,00	
1100	2,03	
1200	2,01	1,15
1300	1,99	
1400	2,01	
<hr/>		
875	2,06	
1000	2,06	
1100	2,10	
1300	2,06	2,15
1400	2,12	
1500	2,03	
1550	2,06	

TABLEAU V-10-b

V C OXYDATION ANODIQUE DES ALLIAGES Ni-Si

Lorsque le nickel est placé à un potentiel correspondant à la passivité, nous savons qu'il se recouvre d'une couche très peu épaisse (quelques angströms à quelques dizaines d'angströms) qui bloque la surface ; par ailleurs, une étude faite au laboratoire a montré que sous certaines conditions, on pouvait former sur le nickel des couches d'oxyde de plusieurs milliers d'angströms d'épaisseur ; Ces couches se forment à un potentiel correspondant à la passivité mais en milieu sulfurique très concentré (14N) [V-18]. Le processus proposé pour expliquer ce phénomène est l'incorporation du soufre dans la couche passive ce qui a pour effet de la rendre moins protectrice bien que plus épaisse. Les défauts créant un gonflement de la couche, la densité est alors inférieure à celle de NiO massif.

Dans le cas des alliages Ni-Si, nous avons également observé la formation de couches épaisses mais dans des conditions très différentes : pour certaines teneurs en silicium et à des potentiels correspondant à la transpassivité (et non plus à la passivité) dans de l'acide sulfurique peu concentré (2 N au lieu de 14 N) et pour de faibles densités de courant . Ces couches étant observées dans le domaine transpassif où a lieu la corrosion intergranulaire, nous avons tenté de mieux caractériser ces couches et de rechercher une influence éventuelle sur la corrosion intergranulaire [V-3]. La figure V-11 montre que pour un alliage Ni-Si, l'épaisseur limite maximum atteinte par la couche dépend du potentiel de maintien anodique et de la teneur en silicium. L'alliage à 2% Si présente les couches les plus épaisses. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, ces couches ne modifient pas le faciès de l'attaque intergranulaire comme nous le verrons au paragraphe V-3. En particulier, sur la figure V-15, nous voyons que l'angle du sillon d'attaque n'est pas modifié, aux erreurs de mesure près, par les couches d'oxyde dans la zone de potentiels où elles existent. Cela signifie que ces couches ne constituent pas un des

.../...

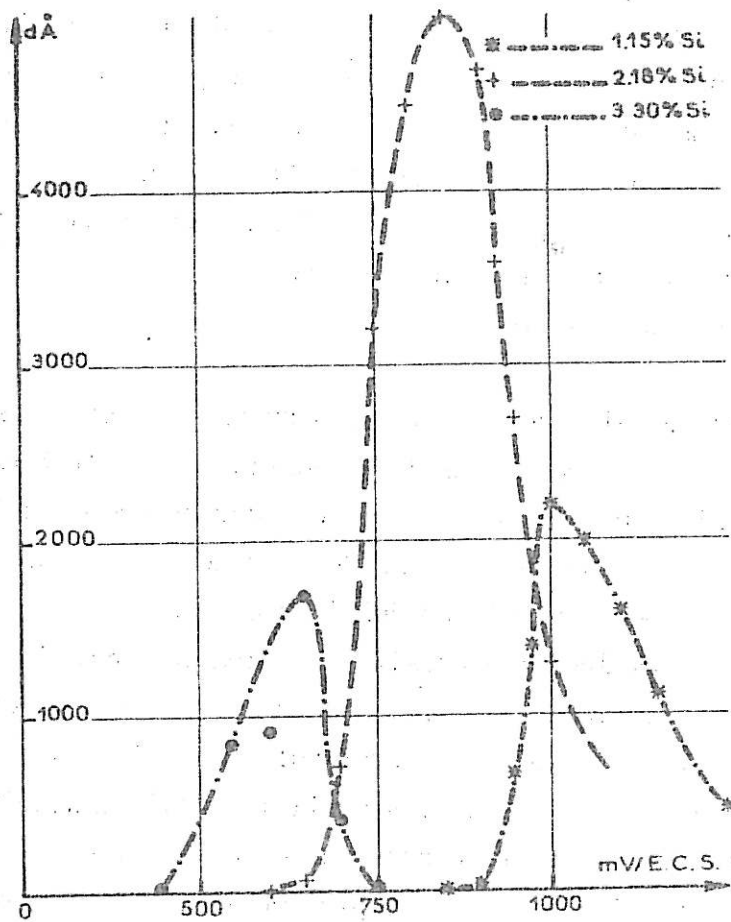


Figure V-11 : Épaisseurs limites des couches d'oxydes en fonction du potentiel de maintien pour 1,15 - 2,18 - 3,30 % Si.

paramètres actifs du processus de dissolution des joints de grains. Par contre, il est tout à fait remarquable que ces couches épaisses commencent à exister là où se termine la passivité et ceci à des potentiels différents pour chaque alliage concerné. Cela tend à prouver que le silicium dépassive le métal en s'introduisant, au cours de la dissolution, dans la couche passive, ce qui la rend imparfaite et épaisse. Grâce à la microscopie et à la diffraction électronique, il a en effet été possible de mettre en évidence la présence de défauts dans la couche épaisse d'oxyde identifiée comme étant de l'oxyde simple de NiO. Les études sur les propriétés optiques de ces couches semblent indiquer que le silicium s'incorpore dans l'oxyde en se substituant, au moins partiellement, sur les sites cationiques d'où une non stoéchiométrie apparente [V-33]. Quant aux défauts, nous avons observé qu'ils ont des dimensions relativement importantes, ce qui peut expliquer que les couches d'oxyde ne modifient ni les densités, ni les répartitions des courants de dissolution. En effet, nous n'avons observé aucun accident sur les courbes $I = f(V)$ (figures V-4 et V-5) dans les domaines de potentiel où existent ces couches épaisses. Les diagrammes d'impédance réalisés sur ces mêmes échantillons montrent que l'évolution de ces diagrammes en fonction du potentiel de maintien est identique sur le nickel-silicium et le nickel pur. Seules leurs dimensions varient ce qui indique que les étapes du processus électrochimique sur les alliages restent les mêmes que celles du nickel. Seule la contribution de chacune de ces étapes est différente d'un alliage à l'autre. Cela explique pourquoi nous avons une évolution continue des propriétés de corrosion de nos échantillons en fonction de la teneur en silicium. En particulier, comme seuls les courants de dissolution sont modifiés, le schéma de formation des sillons d'attaque que nous avons proposé au chapitre III reste valable. Expérimentalement, nous n'observons d'ailleurs, aucun effet dû aux couches d'oxyde sur l'évolution de la corrosion intergranulaire dans le domaine transpassif des potentiels.

.../...

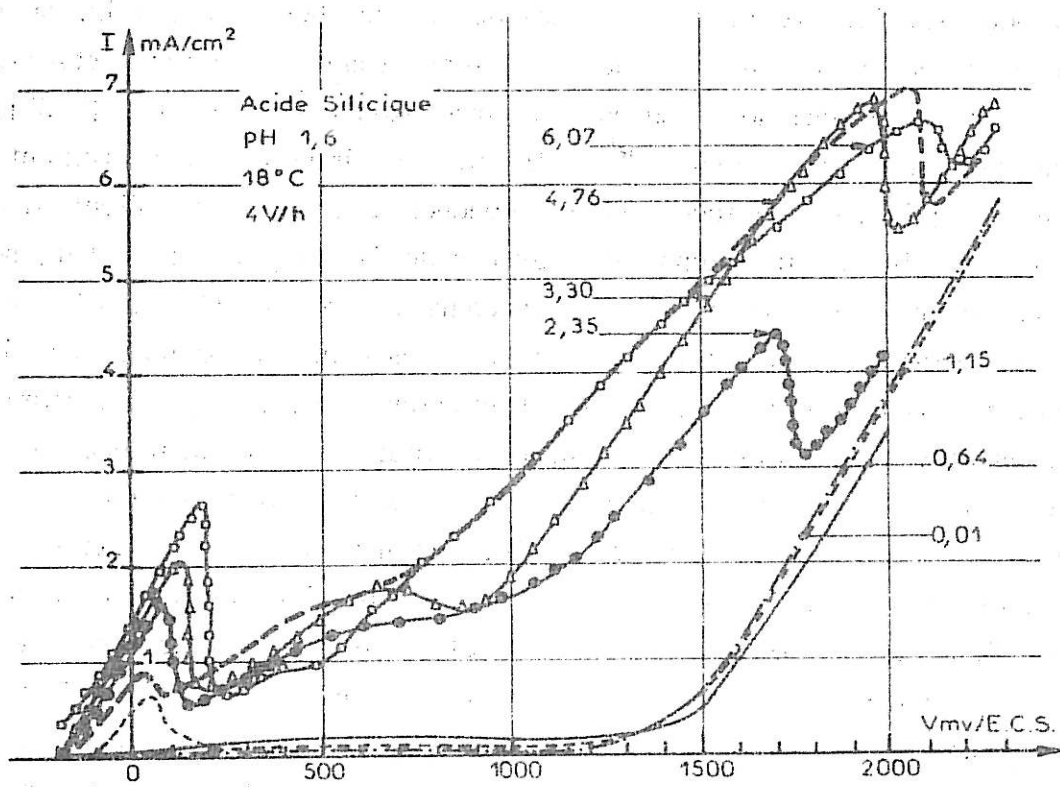


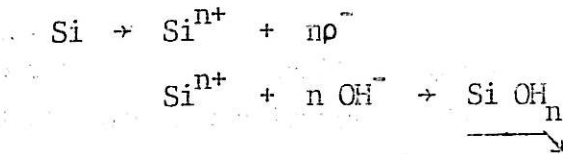
Figure V-12 : Caractéristiques intensité-potentiel des alliages Ni-Si dans l'acide silicique.

V-B-d PROPRIETES DES ALLIAGES Ni-Si DANS L'ACIDE SILICIQUE

FELLER [19], dans une étude des alliages Ni-Si a observé l'apparition de couches instables, lorsque le milieu corrosif est l'acide sulfurique. Ces couches sont attribuées à la présence d'acide silicique à la surface des alliages lorsque ceux-ci sont placés en transpassivité. En fait, ce domaine de potentiel correspond à celui où nous avons observé les couches épaisses d'oxyde de nickel. D'après FELLER, le silicium serait chimisorbé et l'ion OH^- adsorbé à la surface du métal. Il y aurait ensuite réticulation de l'acide silicique $\text{Si O}_3\text{H}_2$ puis polymérisation et peut être formation d'un gel ce qui expliquerait que cet acide n'est pas visible en diffraction électronique. Il nous a paru intéressant de suivre les propriétés électrochimiques des alliages Ni-Si dans l'acide silicique à pH 1,6 (18°C). L'enregistrement des courbes courant-tension -figure V-12- nous montre que les échantillons à 0,01 et 0,64 % Si ne présentent pas de pic d'activité contrairement aux teneurs plus élevées de silicium. Jusqu'à 1,15 %, les échantillons se passivent mais ne présentent pas de passivité secondaire. A partir de 2,35 % Si, il n'y a plus de passivité mais nous notons la présence d'une passivité secondaire. Par ailleurs, nous constatons que les densités de courant restent faibles et que dans le domaine transpassif, elles croissent avec la teneur en silicium. Dans ce domaine de potentiel, nous avons aussi observé la formation de couches épaisses mais celles-ci se détruisent très rapidement dans l'acide silicique contrairement au cas de l'acide sulfurique. Si effectivement, il y a formation d'acide silicique sur nos échantillons maintenus à un potentiel donné dans l'acide sulfurique, une partie importante du comportement des alliages Ni-Si dans ce milieu peut être due à l'acide silicique. En effet, la dépassivation et l'augmentation des densités de courant sont observées dans les deux cas, néanmoins ces phénomènes sont peut-être liés uniquement aux propriétés du matériau et non à la nature de la couche formée à la surface du métal. Cependant pour nos alliages, nous pouvons imaginer qu'il y a passivation du silicium

.../...

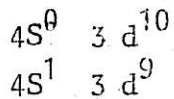
suivant les réactions



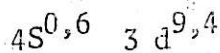
Parallèlement il y a oxydation du nickel. Par cette oxydation du silicium, d'autant plus facile que celui-ci est très divisé dans la solution solide, et les réactions qui en découlent, le silicium déplace les ions hydroxyle de la couche et faciliterait l'oxydation directe du nickel. Cet effet peut rendre compte de l'apparition de couches épaisses sur la surface des alliages et de la dépassivation des alliages, ces deux phénomènes ayant lieu simultanément dans le même domaine de potentiel juste après la passivité.

V-B-e ROLE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES

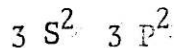
Pour tenter d'expliquer la différence de comportement des alliages vis à vis de la dissolution anodique, on peut faire appel à d'autres hypothèses. Différents auteurs ont développé l'hypothèse selon laquelle la structure électronique du métal influe sur certaines de ses propriétés de dissolution anodique [25]. Le nickel présente deux états électroniques



Expérimentalement, on mesure une moyenne soit



Nous avons donc 0,6 lacune électronique dans la couche extérieure d de l'atome de nickel. Nous savons que la bande d contribue à la cohésion du métal. Dans nos alliages, le silicium admet la structure



.../...

Il peut donc être donneur d'électrons et remplir les lacunes de la bande d du nickel, en fait nous ne connaissons pas sa structure électronique réelle quand il est divisé et intégré dans la matrice du nickel. En admettant qu'il est donneur de 4 électrons, un calcul simple montre qu'il faut 13,04 % atomique de silicium pour remplir la bande d du nickel. Il s'agit là de la concentration limite de la solution solide. Plus on ajoute du silicium dans le nickel, plus la bande d de celui-ci se remplit. On a donc une évolution progressive des propriétés électroniques des alliages nickel-silicium. Parallèlement, avec d'autres alliages tels que Ni-Cu, Ni-Zn, le remplissage de la bande d favorise la dépassivation.

Par ailleurs, il est bien connu dans les semi-conducteurs que le silicium "catalyse" les transferts électroniques. Or le passage en solution d'un métal nécessite un tel transfert. Pour que le nickel passe en solution, on doit donc avoir réarrangement électronique de la surface par l'absorbant. Si, comme dans notre cas, c'est l'oxygène qui intervient (oxydation anodique), on a formation d'une liaison ionique, un électron du nickel entre dans la liaison avec l'oxygène ce qui crée une lacune supplémentaire dans la bande d du nickel. Le calcul montre alors que pour le nickel oxydé, il faut 28,6 At% de silicium pour remplir la bande d du nickel.

Ces considérations montrent que l'augmentation du taux de silicium dans le nickel modifierait la structure électronique du nickel et du nickel oxydé et pourrait de ce fait altérer le comportement de dissolution anodique des alliages de la solution solide de nickel-silicium. D'ailleurs, l'étude du magnétisme de ces alliages [10] montre une modification très importante du point de Curie qui baisse de 21° et du moment magnétique qui baisse de $0,025 \mu$ pour 1% At de silicium conduisant à une disparition du ferromagnétisme de l'alliage pour passer à un état paramagnétique. Le soluté Si remplit par ses électrons les "trous" de la bande 3d du nickel. Un taux de 0,6 électron par atome de Ni annule le moment à saturation. Cela confirme les hypothèses précédemment décrites sur la structure électronique de nos alliages.

.../...

V C ATTAQUE INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES Ni-Si

Les meilleures conditions d'attaque pour comparer la susceptibilité à la corrosion des zones intergranulaires de différents alliages ont été définies au chapitre III : I_S le courant global de dissolution et Q_S la quantité d'électricité ayant traversé la surface des échantillons doivent être identiques pour toutes les éprouvettes d'essai. Dans cette étude, différentes expériences nous ont amené à choisir $I_S = 10 \text{ mA/cm}^2$ et $Q_S = 20 \text{ C/cm}^2$. Mais, comme nous avons mis en évidence dans les paragraphes précédents que la teneur en silicium influence fortement la caractéristique courant-tension $I = f(V)$ du nickel pour chaque alliage, nous devons définir le potentiel de maintien permettant d'avoir $I_S = 10 \text{ mA/cm}^2$. Ces potentiels sont donnés dans le tableau V-16 pour chaque métal étudié.

V-C-a OBSERVATION DES ATTAQUES

L'observation au microscope électronique à balayage montre que l'aspect de la dissolution, hors des zones intergranulaires, évolue pour des teneurs croissantes en silicium : en effet, pour les faibles teneurs la surface des échantillons est plane après attaque, et seulement gravée par les sillons à l'aplomb des joints de grains : par contre, pour les teneurs supérieures à 3% Si, si la dissolution est toujours régulière à la surface des grains, nous observons de l'un à l'autre des dénivellations qui sont d'autant plus importantes que la teneur en silicium est élevée. Ce phénomène indique que l'incorporation du silicium dans la matrice de nickel fait apparaître une anisotropie de dissolution suivant l'orientation cristallographique des grains du matériau étudié.

.../...

POTENTIEL D'ATTAQUE A 10 mA/cm²

Si % poids	U mV / E.C.S.
0,05	1440
(0)	1413
0,23	1420
0,64	1280
1,15	1120
(1)	1100
2,18	880
(2)	855
2,35	805
3,30	720
(3)	694
(4)	585
4,76	530
6,07	610

Les chiffres entre parenthèses correspondent à des teneurs nominales.

TABLEAU V-16

Parallèlement à cette anisotropie, nous avons noté une augmentation très forte du nombre de macles pour des teneurs croissantes en silicium. Cela est en accord avec L. DELEHOZEE et coll. [V-2] qui ont mesuré la densité de fautes d'empilement de différents alliages dont Ni-Si. Comme on peut le voir sur la figure V-17, ils montrent que la fréquence d'apparition des fautes d'empilement croît de façon exponentielle avec la teneur en soluté. Ce résultat tend à prouver que le silicium facilite la présence de défauts de faible énergie ou plutôt, qu'il diminue l'énergie des défauts conformément aux observations faites dans certains cas de ségrégation [V-21]. Dans cette étude, il est montré que la ségrégation de certains éléments abaisse plus fortement l'énergie des joints de grains d'énergie élevée que ceux de faible énergie qui correspondent aux faibles désorientations et aux macles. Dans notre travail, nous avons en effet observé que plus la teneur en silicium de l'alliage croît, moins il y a de joints de grains fortement attaqués.

La planche V-1 illustre ces observations. Nous y voyons des vues générales des attaques des différents alliages. On remarque en particulier que les alliages à 5 et 6% Si présentent peu de sillons d'attaque intergranulaire mais de fortes dénivellations entre grains.

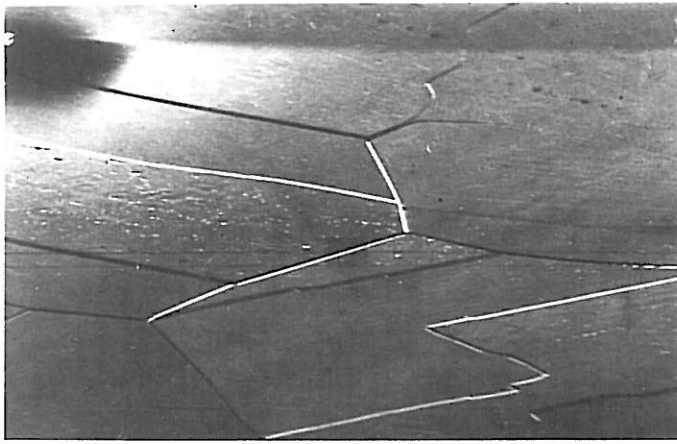
V-C-b RESULTATS DES MESURES

Suivant la technique décrite au chapitre II, les clichés photographiques obtenus au microscope électronique à balayage nous permettent de mesurer les dimensions des sillons d'attaque intergranulaire.

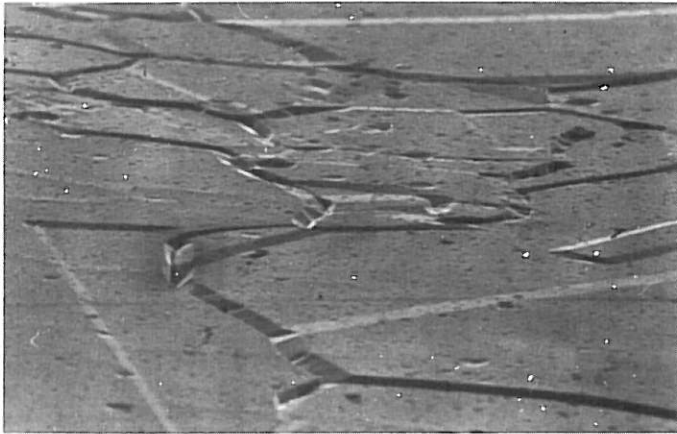
Evolution de l'angle α avec la teneur en silicium

La figure V-18 regroupe les résultats de mesures faites sur divers sillons d'attaque pour chaque alliage. Nous observons que pour chacun d'eux, l'ensemble des angles α d'ouverture des sillons d'attaque couvre une fourchette étroite de valeurs. Cela est dû au fait que les alliages sont polycristallins

.../...



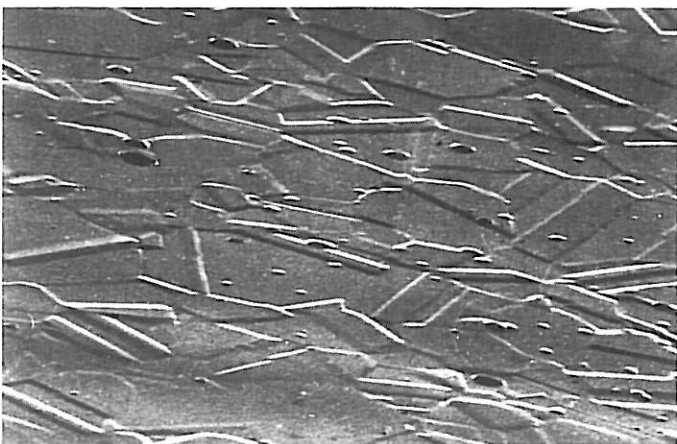
20 μ 2% Si



20 μ 2% Si



40 μ 4% Si



40 μ 6% Si

Planche V 1

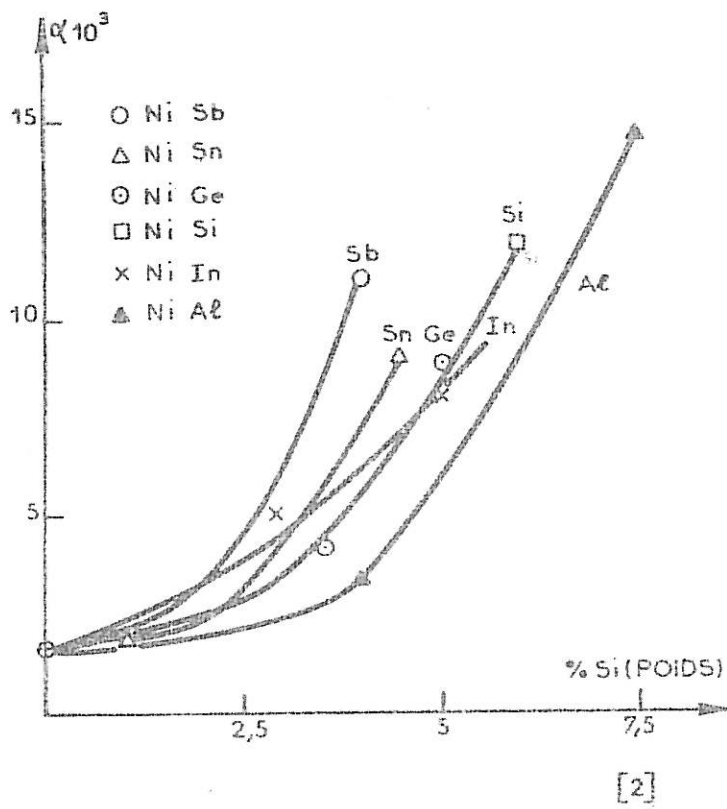


Figure V-17 : Probabilité de faute d'empilement.

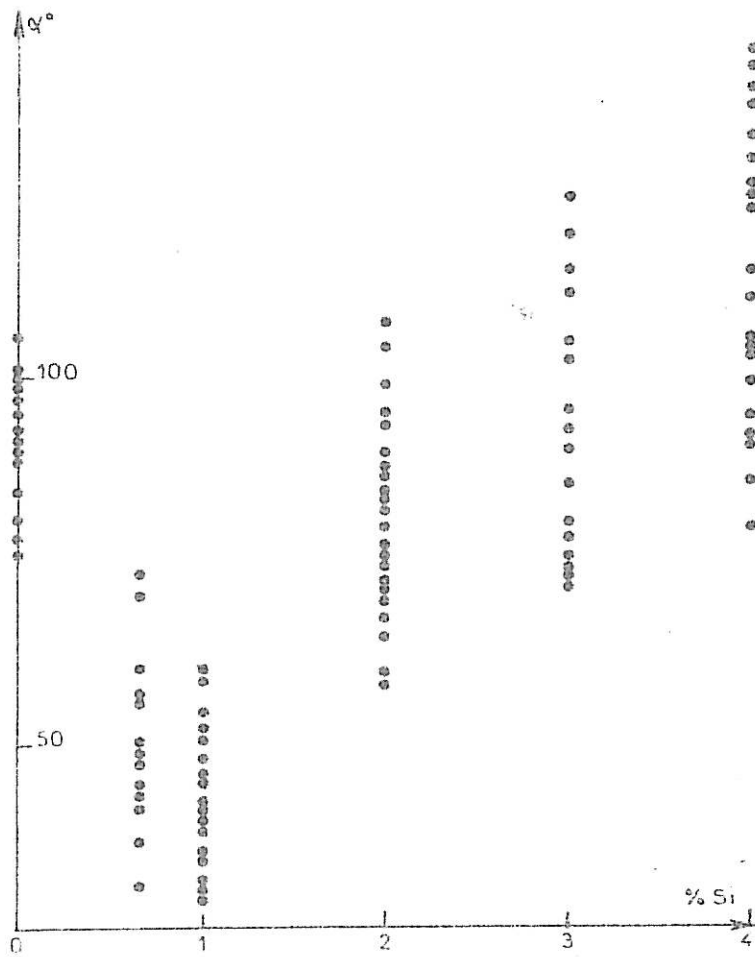


Figure V-18 : Dispersion des mesures d'angle des sillons intergranulaires pour les différents alliages Ni-Si.

et présentent des grains de différentes orientations cristallographiques. Or, comme nous le verrons au chapitre VI, la désorientation peut être un facteur important du taux de corrosion intergranulaire. Nous remarquons en outre, que la dispersion des angles est d'autant plus grande que la teneur en silicium est élevée. Cependant, les différents alliages se distinguent suffisamment pour que l'on note une évolution non monotone de l'angle α avec la teneur en silicium. Afin de mieux définir cette variation, nous avons réalisé plusieurs attaques de corrosion intergranulaire sur chaque métal et vérifié la reproductibilité des résultats. Pour avoir le plus de précision possible, nous avons alors fait la moyenne de toutes les mesures effectuées. La figure V-19 regroupe les résultats obtenus sur les différents échantillons. Nous observons qu'une faible augmentation de la concentration en silicium dans le nickel détermine une diminution très forte de l'angle α . On atteint un minimum pour une teneur voisine de 0,64 % en Si puis les sillons d'attaque s'ouvrent de plus en plus de façon monotone jusqu'aux fortes concentrations en silicium (5 et 6% en Si). Remarquons que vers 2% en Si, l'angle α a, à peu près, la même valeur que celle présentée par le nickel. La dispersion des mesures obtenue pour les fortes teneurs est le résultat de l'apparition en nombre croissant de macles, de l'anisotropie de dissolution entre les grains qui modifie le profil des sillons d'attaque (comme nous l'avons discuté au chapitre III) et du fait qu'il y a peu de joints de grains suffisamment attaqués avec des sillons de dimensions mesurables.

Evolution des dimensions des sillons d'attaque

Nous avons reporté sur la figure V-20 l'évolution des largeurs et hauteurs moyennes des sillons d'attaque intergranulaire en fonction de la teneur en silicium de l'alliage. Nous voyons que la largeur et la hauteur croissent pour les teneurs comprises entre 0 et 0,64 % en Si. Or, nous avons vu précédemment que parallèlement l'angle α des sillons décroît, ce qui fait que la quantité de matière dissoute est de plus en plus grande et que la corrosion intergranulaire maximum se situe vers 0,64 % en Si. Pour les teneurs

.../...

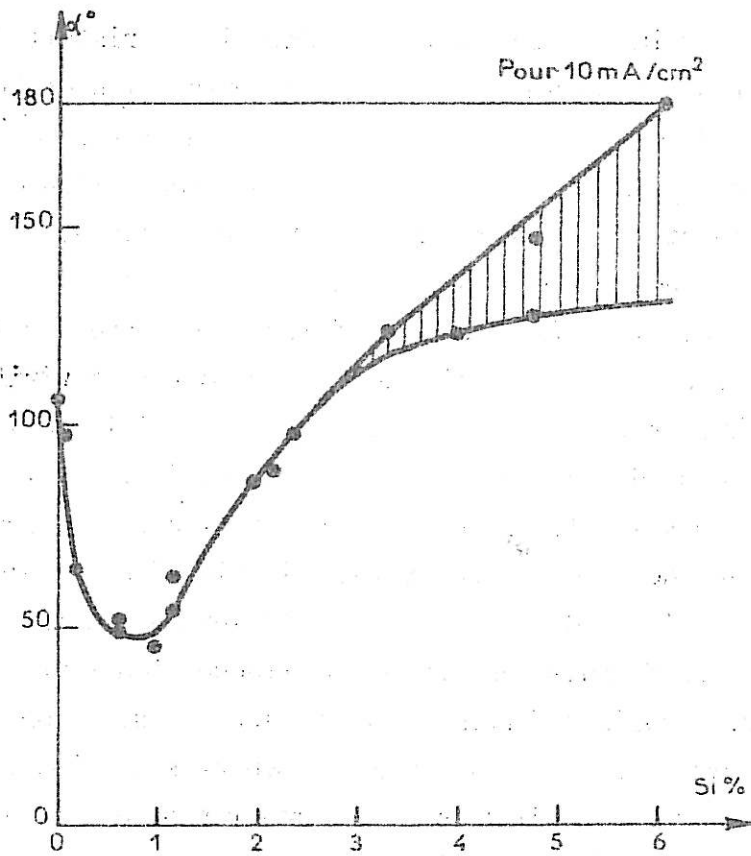


Figure V-19 : Variation de l'angle α moyen des sillons d'attaque avec la teneur en silicium.

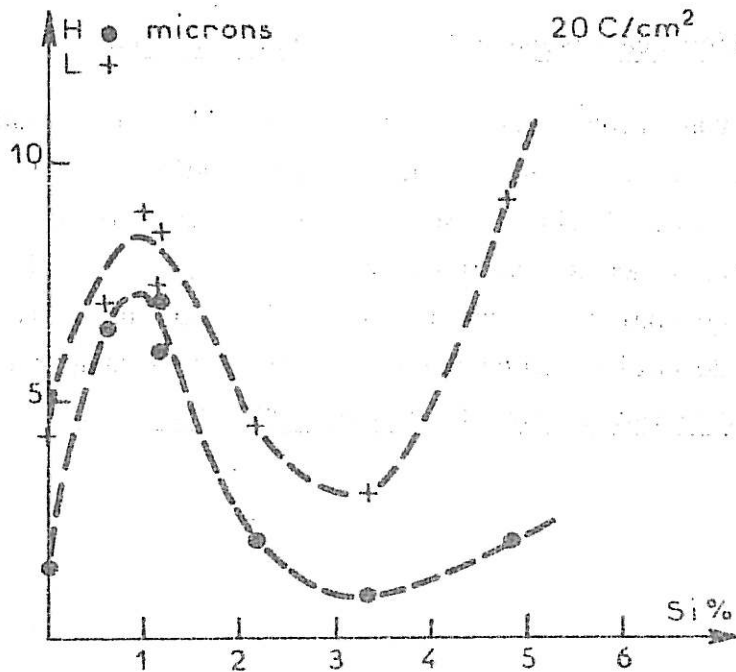


Figure V-20 : Variation de dimensions des sillons d'attaque avec la teneur en silicium.

plus élevées, largeur et hauteur décroissent alors que l'angle α croît, ce qui signifie que la corrosion intergranulaire décroît. Elle est à peu près équivalente à celle du nickel vers 2% en Si, puis encore plus faible pour les teneurs supérieures. Aux fortes concentrations, les hauteurs de sillon sont faibles et l'angle α s'ouvre, ce qui fait que la largeur croît à nouveau. La planche V-2 illustre ces résultats : nous voyons que plus l'angle α est étroit, plus la largeur et la hauteur sont grandes, la corrosion intergranulaire des alliages Ni-Si est maximum vers 0,64% en Si, puis décroît et atteint le taux de corrosion du nickel vers 2% en Si. Elle devient quasiment nulle pour les fortes teneurs en silicium.

V-C-c FACTEUR D'INFLUENCE DU SILICIUM

Les résultats que nous venons de décrire montrent que pour un même courant I_S appliqué aux différents échantillons, le courant I_J associé aux joints de grains varie fortement avec la teneur en silicium (le courant I_J a été défini au chapitre III). Afin de mieux caractériser le rôle du silicium sur l'attaque intergranulaire du nickel, nous avons déterminé un facteur d'influence du silicium - K - défini par la formule suivante sachant que suivant les résultats du chapitre III

$$\frac{I_J}{I_S} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

$$\left[\frac{I_J}{I_S} \right]_{x\% \text{ Si}} = K \left[\frac{I_J}{I_S} \right]_{0\% \text{ Si}}$$

.../...

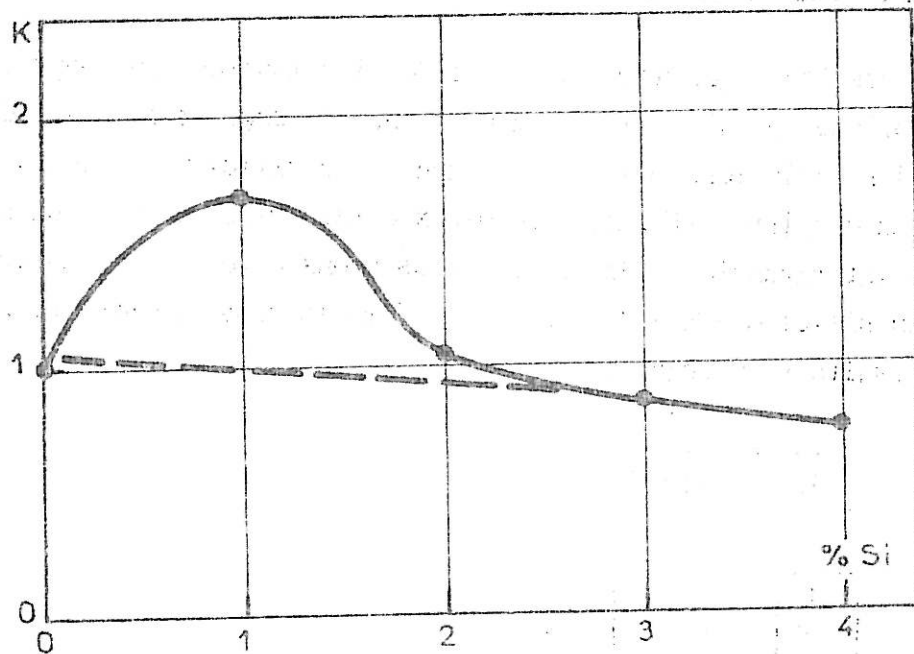
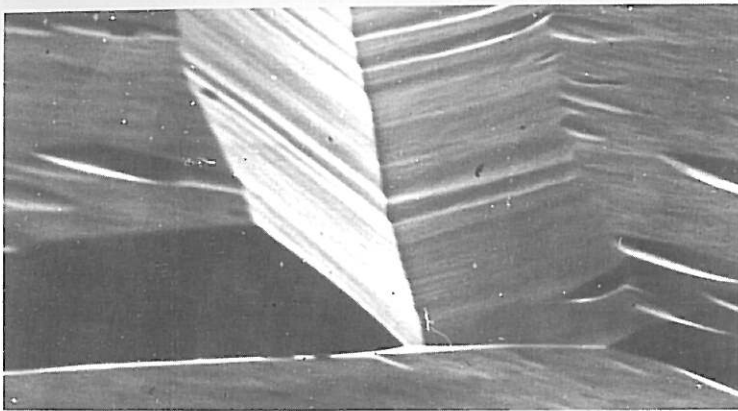
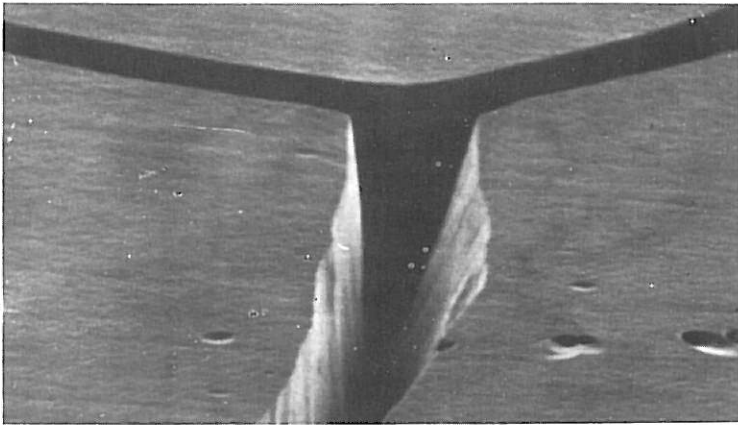


Figure V-21 : Variation du facteur d'influence du silicium sur la corrosion intergranulaire des alliages Ni-Si.



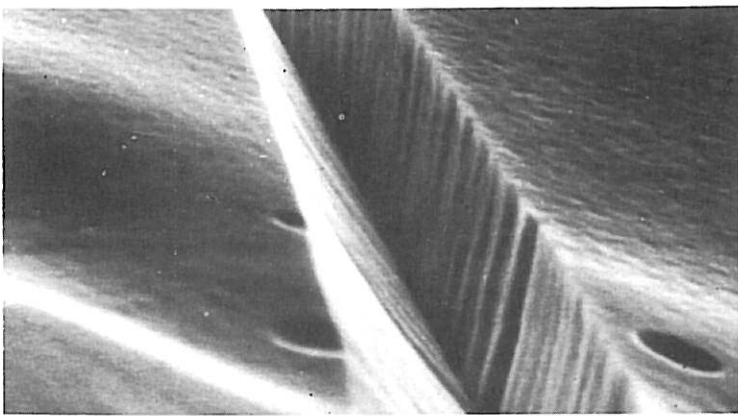
0,05 % Si

2 μ



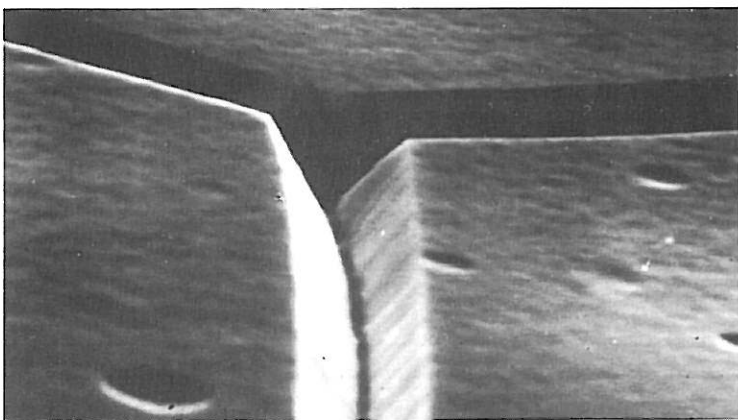
0,64 % Si

10 μ



1,15 % Si

10 μ



2,15 % Si

4 μ



4,73 % Si

10 μ

Le rapport des courants de joint et de surface caractérisant l'importance de la corrosion intergranulaire, nous le rapportons à celui du nickel pris comme référence à l'aide du facteur K. La figure V-21 donne l'évolution de ce paramètre en fonction de la teneur en silicium : pour le nickel, le facteur K est par définition égal à l'unité puis croît. On voit que la corrosion est à peu près 1,7 fois plus grande pour l'alliage à 0,64 % en Si que pour le nickel puis devient égale (K=1) à celle du nickel vers 2% en Si et décroît encore pour les fortes teneurs en silicium. Nous remarquons en outre, courbe en pointillé, que le facteur K présente approximativement une évolution linéaire pour les teneurs 2,3,4 % en Si et que cette droite passe par K = 1 : cela semble indiquer un comportement continu des alliages à teneurs croissantes en silicium sauf pour ceux compris entre 0% et 2% en Si qui présentent un accroissement particulier de corrosion intergranulaire.

V D INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté les caractéristiques électrochimiques des alliages Ni-Si dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. Ensuite nous avons donné les résultats des mesures des attaques intergranulaires. Nous allons maintenant tenter d'interpréter ces résultats en les éclairant de quelques expériences complémentaires.

V-D-a DISSOLUTION ELECTROCHIMIQUE COMPAREE DES JOINTS DE GRAINS ET DE LA MATRICE

Nous voyons sur la figure V-5 que les courbes courant-tension de nos alliages présentent dans le domaine transpassif une portion quasi-linéaire de pente positive. Cela traduit le fait qu'une légère augmentation du potentiel de maintien ΔV entraîne une augmentation du courant de dissolution I_S . L'amplitude de la variation de courant engendrée ΔI_S dépend du matériau étudié ; nous caractériserons donc chaque alliage placé en dissolution dans le domaine des potentiels transpassifs, par la pente $P_S = \frac{\Delta I_S}{\Delta V}$ de la courbe $I = f(V)$ dans sa partie quasi-linéaire. Ce paramètre représente en fait la

.../...

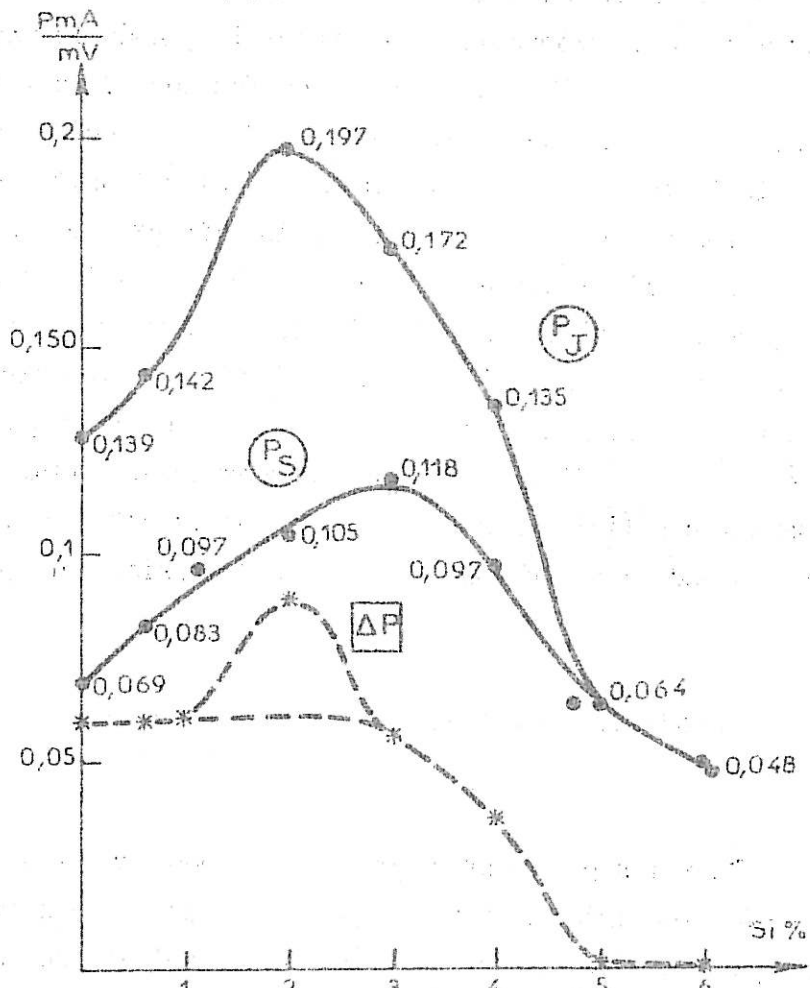


Figure V-22

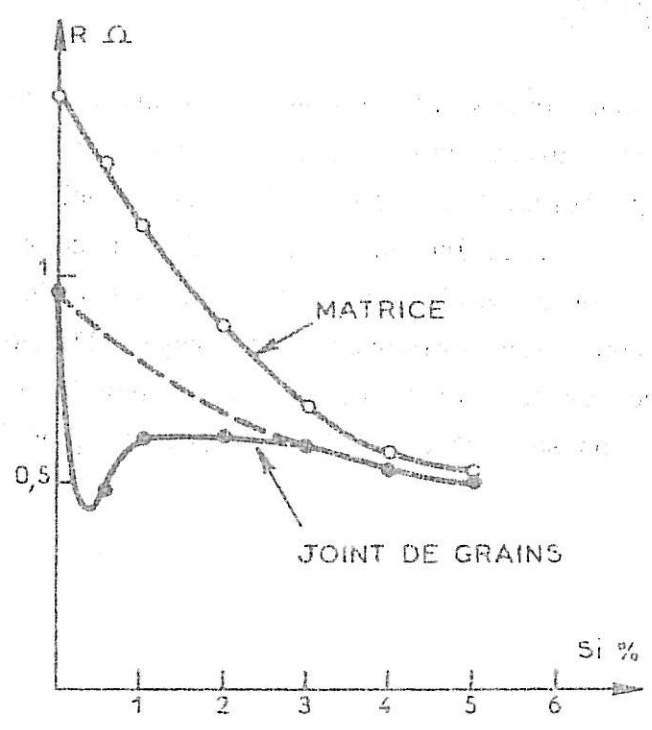


Figure V-23

facilité qu'a le métal étudié à passer en solution lorsque l'on est dans le domaine des potentiels transpassifs. De la même façon, comme nous avons établi au chapitre III que la formation des sillons d'attaque peut s'expliquer par un courant I_J et que celui-ci dépend comme I_S du potentiel de maintien, nous pouvons associer aux joints de grains une courbe courant-tension $I_J = f(V)$ que l'on caractérise aussi par sa pente P_J . Cette courbe est déduite de $I_S = f(V)$ à l'aide de la formule $I_J/I_S = 1/\sin \alpha/2$. Nous avons donc pour chaque alliage une pente P_S caractérisant la dissolution au coeur des grains et une pente P_J associée aux zones intergranulaires. Ces deux valeurs ainsi que leur différence $\Delta P = P_J - P_S$ sont reportées pour nos alliages sur la figure V-22 en fonction de la teneur en silicium. Nous remarquons que les pentes des courbes courant-tension augmentent avec la teneur en silicium, puis présentent un maximum situé vers 1% en Si pour P_J , et 3% en Si pour P_S . Cela montre pour P_S que l'accroissement de la teneur en silicium dans la matrice facilite de plus en plus la dissolution jusqu'à 3% en Si puis la freine fortement. Par contre, pour les joints de grains, le changement de comportement se manifeste pour des échantillons contenant 2% de Si dans la matrice. Cela semblerait indiquer que les joints de grains se dissolvent dans cet échantillon à 2% en Si comme s'ils avaient une concentration de 3% en Si. C'est là l'indice d'une ségrégation. Sur la figure V-22, on voit en outre que jusqu'à 1% en Si la différence ΔP des pentes est constante ce qui traduit un effet du silicium qui est identique pour la matrice et les joints de grains. Nous avons ensuite un maximum à 2% en Si qui est imputable à l'accroissement de P_J . Enfin, à 3% en Si, ΔP est proche de la valeur trouvée pour le nickel de base. Pour les fortes teneurs en silicium, ΔP tend à devenir nul ce qui implique que les joints de grains montrent un comportement de dissolution qui devient identique à celui de la matrice. C'est d'ailleurs bien pour ces teneurs que l'on note une disparition de l'attaque intergranulaire.

Les pentes P que nous avons définies rendent compte des différences apparentes de cinétique de dissolution entre les joints de grains et la matrice.

.../...

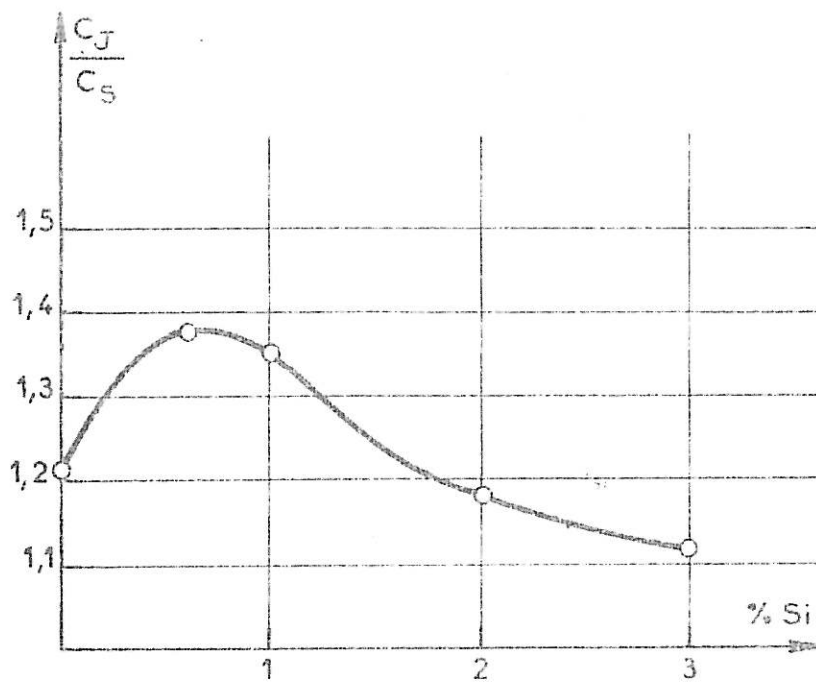
Une autre façon de caractériser les matériaux est de calculer leur résistance apparente de dissolution R_1 suivant la relation

$$V = R I$$

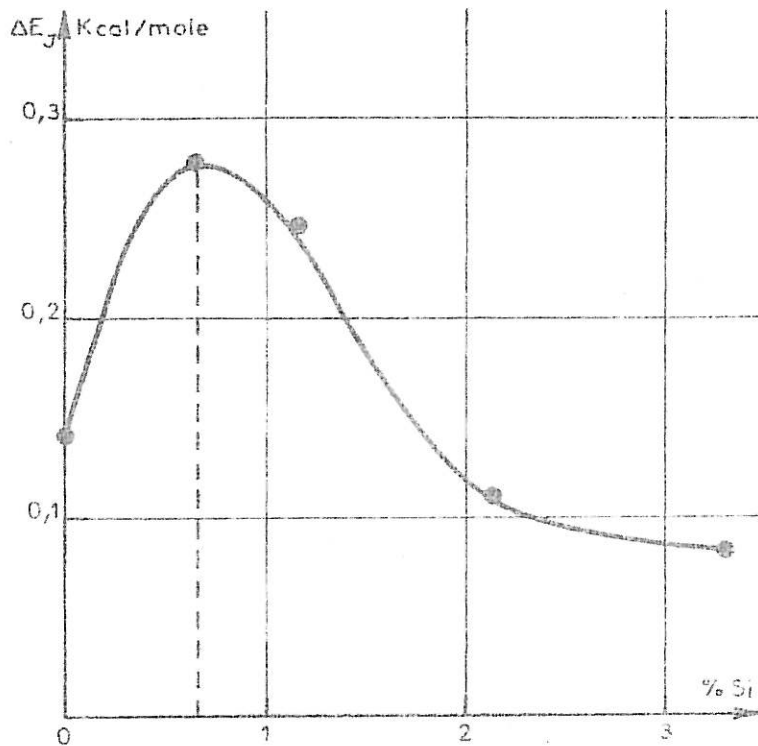
avec

$$R = R_0 + R_1$$

Dans cette formule R_0 est liée aux caractéristiques de l'appareillage et à la chute ohmique dans la cellule de corrosion. R_0 reste constant pour tous les échantillons si l'on applique un courant constant ($I_C = 10 \text{ mA/cm}^2$ dans notre cas). Dans cette hypothèse, R_1 est la résistance du matériau à la dissolution. Sur la figure V-23, nous avons reporté les valeurs de R_1 obtenues pour les matrices des différents alliages et celles des joints de grains correspondant à ces matrices. On voit que plus l'on ajoute du silicium dans le nickel, plus sa résistance à la dissolution décroît suivant une loi tout à fait monotone. Cette observation est en accord avec l'étude de résistivité des alliages Ni-Si massifs faite par ARRAJS [V-22] qui note aussi une évolution monotone avec la teneur en silicium. La structure du joint de grains étant différente de celle de la matrice, sa résistance de polarisation est plus faible et il se dissout plus vite. C'est pourquoi, la courbe d'évolution de R_1 pour les joints de grains est située sous celle de la matrice. Nous voyons que pour les joints de grains, cette courbe n'est pas monotone. Si tel avait été le cas, on aurait eu la variation tracée en tirets. La résistance des joints de grains diminue en fait très rapidement dès que l'on incorpore de faibles concentrations de silicium et ceci jusqu'à 0,5 % en Si dans le nickel. Valeur pour laquelle on a un minimum. Ensuite, la résistance croît jusqu'à 1% en Si puis reste presque constante jusqu'à 3% Si. Elle suit ensuite la variation de la résistance de matrice, les valeurs associées aux joints de grains et à la matrice étant d'ailleurs très proches ce qui fait que l'on n'a pratiquement plus de corrosion intergranulaire. En résumé, nous avons montré que les matériaux étudiés présentent la plus forte sensibilité à la dissolution intergranulaire pour une teneur proche de 2% en Si alors que la résistance de dissolution est minimum vers 0,5% en Si. Afin d'interpréter ces résultats, nous allons maintenant introduire les résultats du modèle de dissolution présenté au chapitre III.

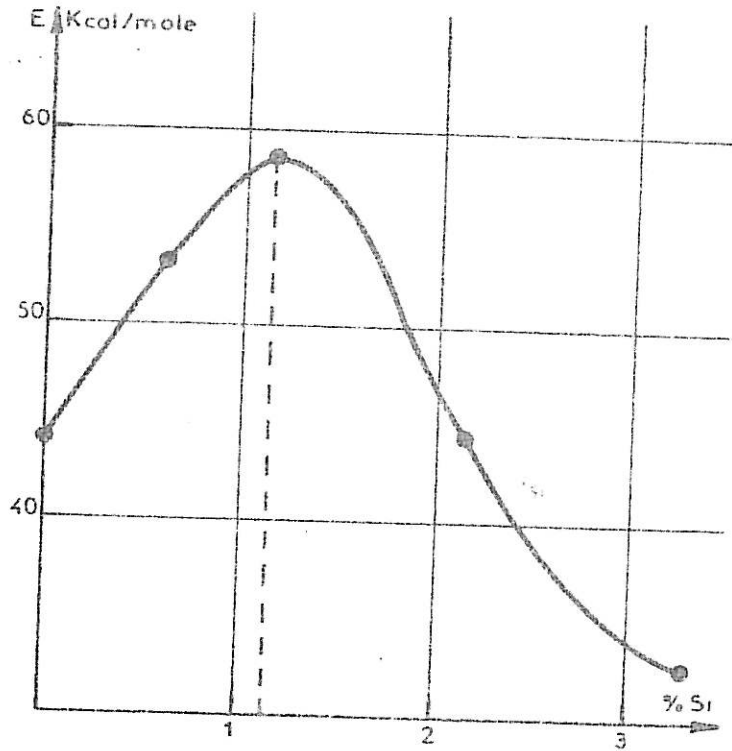


1.

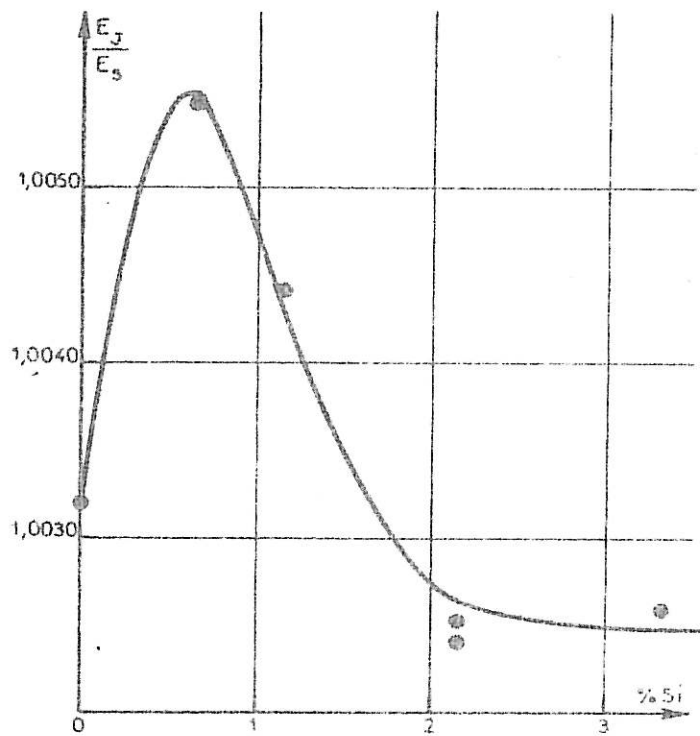


2

Figure V-24 : Influence de la teneur en silicium sur :
 1 - le rapport des concentrations de sites actifs
 2 - le surplus d'énergie au niveau du joint de grains



3



4

Figure V-24 : Influence de la teneur en silicium sur :
 3 - l'énergie de dissolution des alliages
 4 - le rapport de l'énergie de dissolution au surplus d'énergie des joints de grains.

Application du modèle de dissolution des joints de grains

Les considérations faites au chapitre III nous ont permis de caractériser les alliages étudiés par les paramètres α_0 , I_J , I_S et $(\frac{C_J}{C_S})_0$ qui sont calculés à l'état de référence. Le tableau V-24-1 rassemble l'ensemble des valeurs obtenues dans le cas des alliages Ni-Si. Nous y avons reporté l'écart ΔE_J que présente l'énergie de formation des sites actifs au niveau des joints de grains par rapport à ceux de la surface. Nous remarquons que toutes les grandeurs données ici passent par un maximum pour l'alliage à 0,64 % en Si. Toutes ces valeurs caractérisent la susceptibilité des joints de grains à la corrosion intergranulaire par rapport aux grandeurs liées à la surface des alliages considérés. On peut se reporter aux courbes V-24-1 et V-24-2 qui montrent l'évolution des paramètres $\frac{C_J}{C_S}$ et ΔE_J en fonction de la concentration en silicium des différents alliages.

Nous avons déterminé par ailleurs les paramètres caractérisant les propriétés de dissolution anodique de la matrice des échantillons. Le tableau V-24-2 rassemble nos résultats. Nous voyons que ces paramètres passent par un maximum pour la teneur 1,15 % en Si. La figure V-24-3 montre l'évolution de E_S avec la teneur en silicium et la figure V-24-4 celle du rapport E_J/E_S avec $E_J = E_S + \Delta E_J$.

- Pour la matrice, l'énergie E_S est par définition proportionnelle à l'énergie d'activité de dissolution des échantillons au potentiel standard V_0 . Comme nous l'avons précisé, elle comporte des termes liés à l'énergie de formation des sites actifs E_f , à l'énergie de dissolution E_d et à l'énergie électrique $\alpha Z F V_0$.

$$E_S = E_f + E_d + \alpha Z F V_0$$

Pour les joints de grains, ΔE_J représente le gain d'énergie apporté à l'énergie de formation des sites actifs de la surface.

Afin de caractériser la susceptibilité relative des joints de grains à la dissolution par rapport à la dissolution de la matrice, on fait le rapport E_J/E_S . Ces valeurs calculées sont reportées dans le tableau V-24-3. La courbe V-24-4 en présente l'évolution avec la teneur en silicium.

.../...

% Si	α degrés	I_{J_0} (mA)	ΔE_J cal/cm ² .mole	ΔE_J ergs/cm ² .mole	$\frac{C_J}{C_S}$	I_{S_0} (mA)
0,05	104,18	0,43	- 140	- 31	0,212	1,6
0,64	77,20	8,56	- 279	- 62	0,376	14,2
1,15	80,55	5,73	- 258	- 57	0,354	10,5
2,15	111,47	2,06	- 113	- 24	0,174	9,6
3,30	120,00	1,28	- 85	- 18	0,134	8,3

TABLEAU V-24-1

% Si	α	$E = Ef+Bd+\alpha ZF V_0$ Kcal/mole	ϵ	$\log K - \epsilon V_0$
0,05	0,115	- 44,285	26,83	- 68,40
0,64	0,146	- 50,325	35,89	- 76,95
1,15	0,210	- 59,019	57,32	- 97,65
2,15	0,185	- 44,642	49,02	- 74,65
3,30	0,132	- 52,705	36,28	- 60,1

TABLEAU V-24-2

% Si	E_J / E_S
0,05	1,0032
0,64	1,0055
1,15	1,0044
2,15	1,0025
3,30	1,0026

TABLEAU V-24-3

.../...

Ce rapport de l'énergie d'activation des joints de grains à ceux de la matrice caractérise en fait la susceptibilité à la corrosion intergranulaire. Nous voyons qu'à partir du nickel, la susceptibilité est maximum pour des alliages ayant une concentration voisine de 0,64 % en Si. Celle-ci décroît ensuite pour atteindre une valeur plus faible que celle du nickel vers 2,15 % en Si. Remarquons que l'écart des rapports E_G/E_J trouvés reste très faible. Cela montre l'extrême sensibilité de cette méthode d'étude.

V-D-b CORROSION ANORMALE DES ALLIAGES A FAIBLE TENEUR EN SILICIUM

Les variations des dimensions des sillons d'attaque en fonction de la teneur en silicium - figure V-19 et 20 - nous ont montré que les alliages compris entre 0 et 3% Si ont un comportement anormal puisqu'ils sont très sensibles à la corrosion intergranulaire. Les remarques que nous avons faites dans le paragraphe précédent soulignent ce résultat.

Nos échantillons ayant été attaqués à $I_S = 10 \text{ mA/cm}^2$ pour 20 C/cm^2 nous avons, après mesure de l'angle α des sillons intergranulaires, calculé les courants I_J de dissolution des joints de grains pour chaque teneur en silicium. Ces valeurs sont reportées sur la figure V-25. Nous voyons que ces courants croissent rapidement jusque vers 1% Si puis décroissent vite jusqu'à 3% Si pour diminuer ensuite très lentement. La courbe (1) est la courbe expérimentale. La courbe (2) montre que les courants I_J des alliages à concentration silicium supérieure à 3,15 % en Si sont alignés avec le courant I_J des joints de grains du nickel de base. Cela laisse supposer que l'on a une évolution monotone de I_J avec le pourcentage en silicium.

Dans cette hypothèse, on a donc une diminution de la susceptibilité à la corrosion intragranulaire pour des teneurs croissantes en silicium. L'écart entre la courbe expérimentale (1) et la courbe (2) met alors en évidence un phénomène anormal pour les teneurs comprises entre 0 et 3% en Si.

.../...

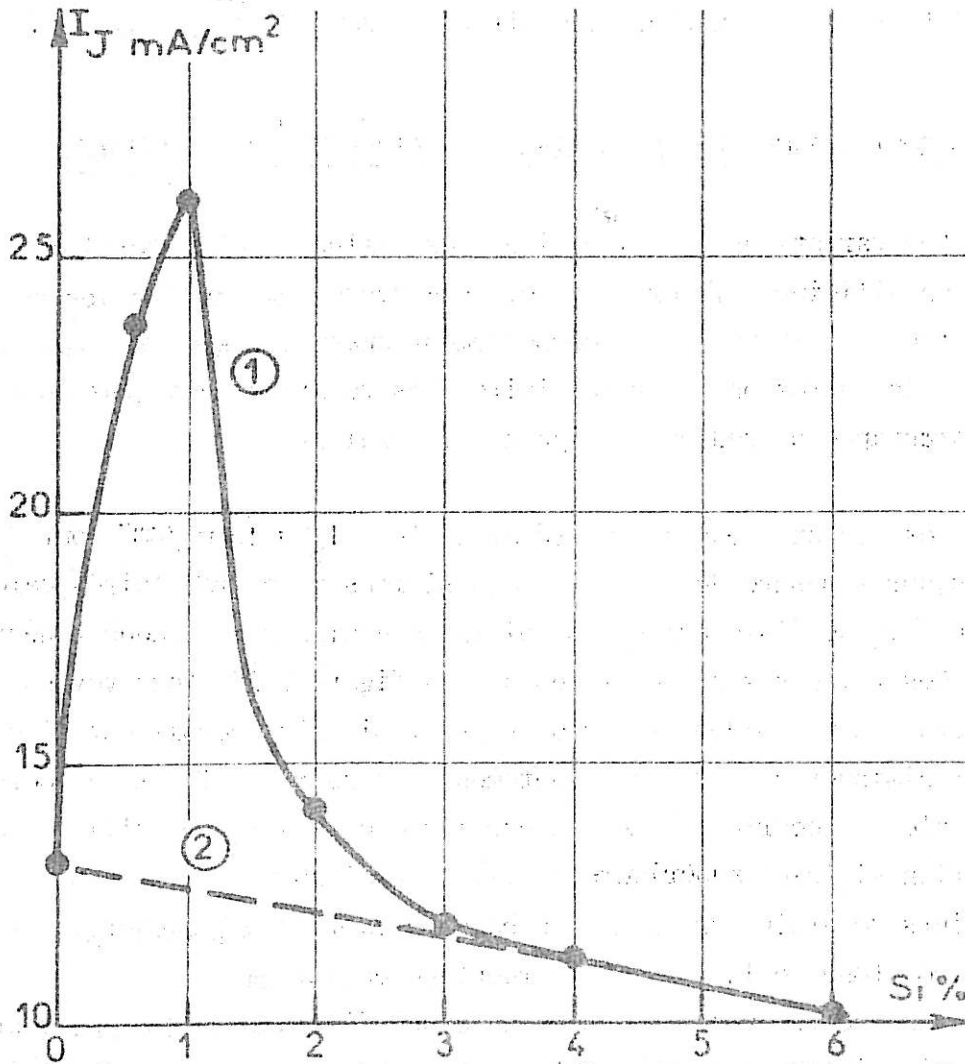


Figure V-25 : Variation des courants de joints de grains I_J avec la teneur globale en silicium pour un courant $I_S = 10 \text{ mA/cm}^2$.

On peut penser qu'il s'agit d'une ségrégation de silicium.

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que les courants de dissolution sont plus élevés dans les joints de grains du fait d'une différence d'énergie d'activation des sites actifs par rapport à ceux de la surface. Par ailleurs, au début de ce chapitre, nous avons souligné l'influence dépassivante du silicium sur le nickel. Sur cette base, nous pouvons alors faire l'hypothèse que la courbe $I = f(V)$ du joint de grains correspond à une teneur en silicium différente de celle de la matrice. En comparant les courbes courant-tension des différents alliages de Ni-Si -figure V-5- nous avons tenté d'évaluer la ségrégation du silicium dans les joints de grains. Les courants I_J donnés sur la figure V-25 correspondent à un courant de surface $I_S = 10 \text{ mA/cm}^2$. Ce courant est ajusté en réglant le potentiel de maintien transpassif. A chaque échantillon correspond donc un potentiel différent. La liste en a été donnée précédemment dans le tableau V-16. Sur la figure V-26, nous avons reporté pour chaque potentiel la densité de courant I_S de tous les échantillons soit $I_S = f(\% \text{ en Si})_V$. Par exemple, un échantillon de 1% en silicium donne un courant de 10 mA/cm^2 au potentiel $V = 1120 \text{ mV}$. Cela correspond au point A de la courbe. A ce potentiel, l'alliage à 2% Si correspond au point B et ainsi de suite. Il en résulte que si un échantillon à 1% en Si contient une zone à 2% en Si, elle se dissolva avec la densité de courant correspondant au point B. Dans notre cas, nous allons rechercher ainsi sur les courbes V-26 à quelles concentrations en silicium correspondent les courants I_J des joints de grains (figure V-25). Ainsi les joints de grains de l'échantillon à 1% en Si correspondent au point Z de la figure V-26 dont l'abscisse correspond à une certaine concentration en silicium. Cette procédure étant appliquée à tous les échantillons, nous obtenons la courbe V-27 qui donne l'enrichissement en silicium des joints de grains par rapport à la matrice (différence de concentration). La figure V-28 est une autre représentation de ces résultats. La courbe 1 est la droite de pente égale à un, qui représente l'état de non ségrégation ; c'est-à-dire qu'il y a autant de silicium dans les joints de grains que dans la matrice. La courbe 2 est

.../...

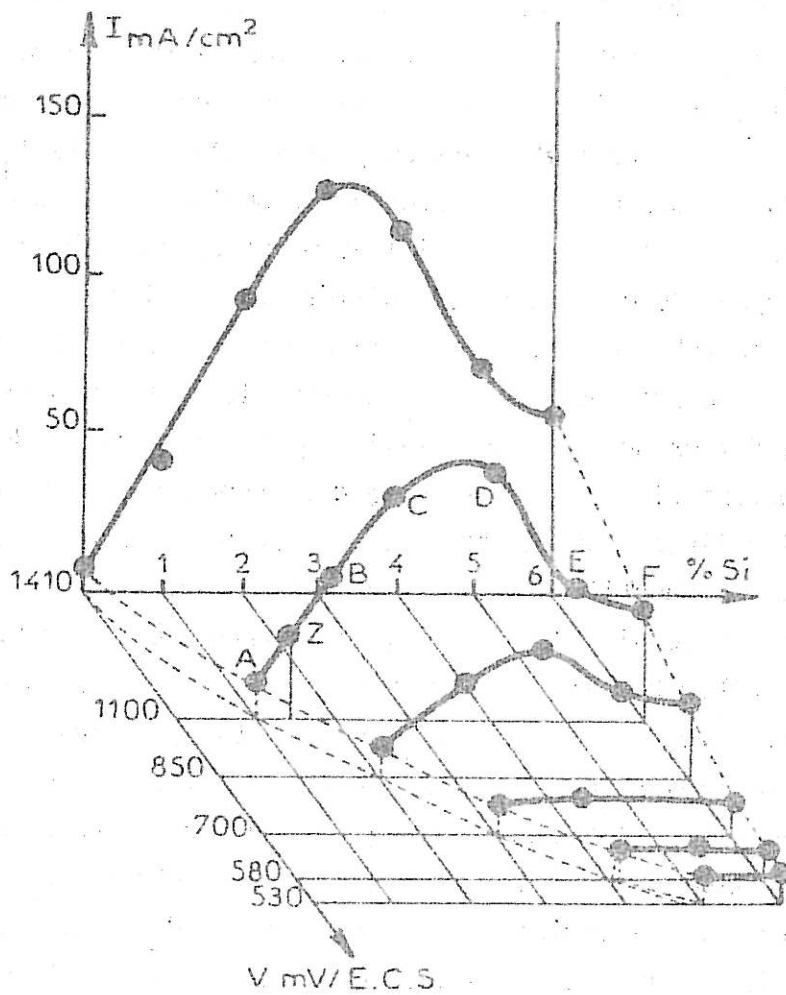


Figure V-26 : Diagramme courant-potentiel-teneur en silicium.

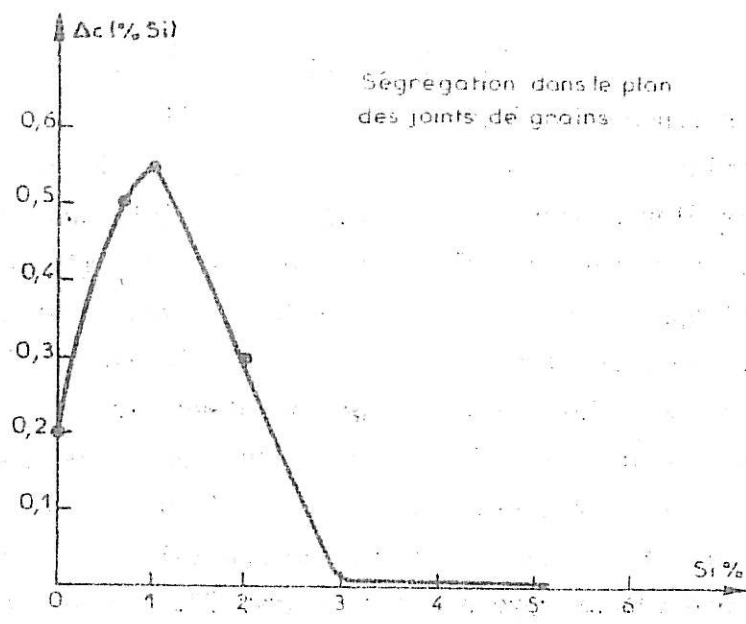


Figure V-27 : Variation de la concentration en silicium au niveau des joints de grains en fonction de la teneur dans la matrice.

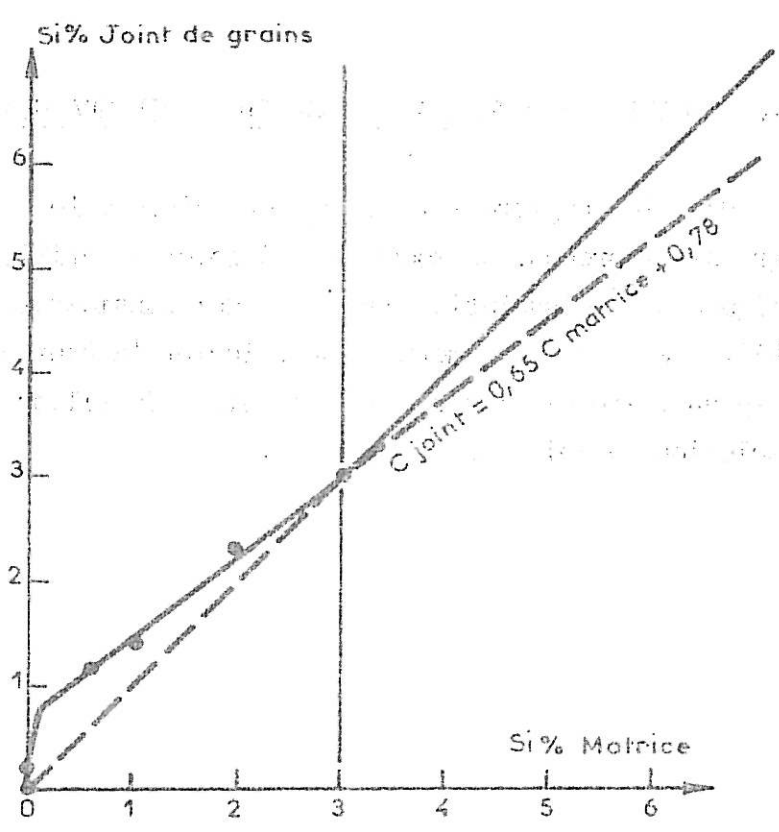


Figure V-28

la courbe expérimentale que nous avons obtenue. Comme les valeurs trouvées sont alignées, nous pouvons semble-t-il extrapoler pour les teneurs inférieures à 0,64% Si, ce qui nous donne la relation suivante entre la concentration dans la matrice et celle du joint de grains.

$$C_J = 0,65 C_{\text{matrice}} + 0,78$$

Pour les teneurs supérieures à 3% en Si, il n'y a plus d'effet observable de ségrégation. On voit que la ségrégation du silicium dans les joints de grains est très élevée pour les échantillons à faible teneur en silicium. Par exemple, lorsque la matrice contient 0,64% en poids de silicium, le joint de grains en contient approximativement le double soit cent pour cent d'enrichissement. Ensuite, la concentration en silicium croît dans la matrice et on a un effet de nivellement des concentrations joint-matrice. C'est pour une teneur voisine de 3% en Si que l'effet de ségrégation n'est plus visible. Il faut bien voir que ces valeurs d'enrichissement des joints de grains ne sont que des indications car notre méthode n'a pas une sensibilité suffisante. Elle ne donne en effet qu'une valeur moyennée car on travaille sur un ensemble de joints de grains qui peuvent avoir des ségrégations différentes en fonction de l'orientation relative des grains. De plus, nous ne savons pas si la ségrégation est uniquement localisée dans le plan du joint de grains ou s'il y a un gradient de concentration. Par ailleurs, il n'est pas exclu que d'autres espèces chimiques ségrègent avec le silicium. Nous allons voir maintenant comment le modèle développé au chapitre III apporte un nouvel argument pour la ségrégation.

V-D-c ECARTS AU MODELE DE DISSOLUTION INTERGRANULAIRE

Dans le chapitre III, nous avons discuté le mécanisme d'attaque des joints de grains et proposé un modèle de dissolution utilisant la loi de Faraday appliquée à la dissolution anodique. Ces considérations nous ont amené à établir une formule permettant de calculer la hauteur d'un sillon d'attaque intergranulaire si l'on connaît l'angle α du sillon ou bien le courant de dissolution du joint de grains :

.../...

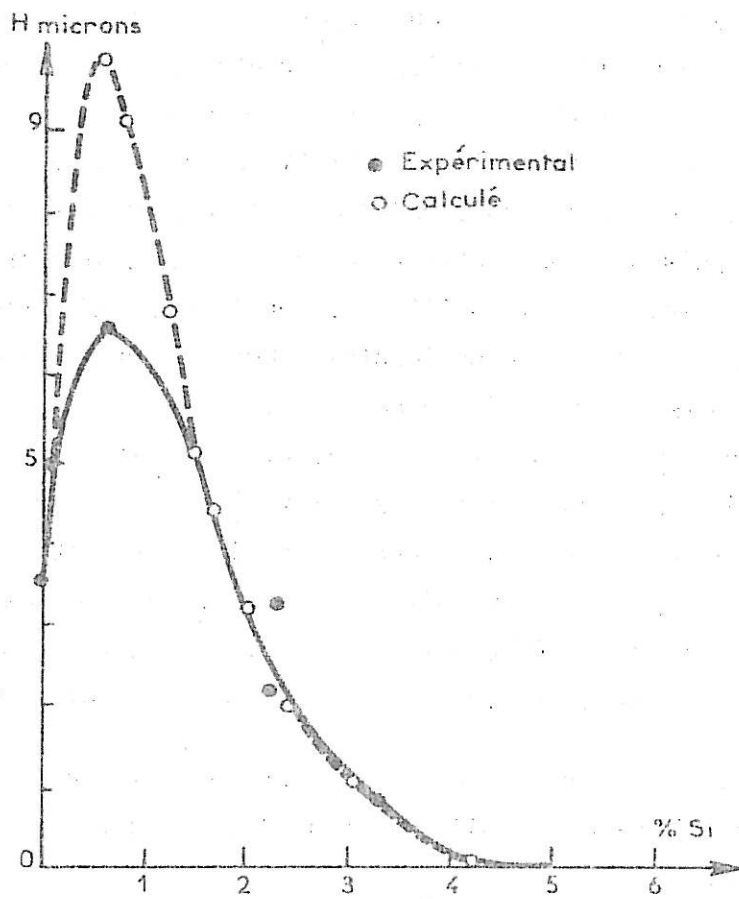


Figure V-29 : Comparaison des hauteurs mesurées et calculées des sillons d'attaque.

$$H_{\text{calculé}} = \frac{I_J t}{\left[\frac{Z F \rho}{M} \right]_J} - \frac{I_S t}{\left[\frac{Z F \rho}{M} \right]_S} \quad \text{avec} \quad \frac{I_J}{I_S} = \frac{1}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (1) \quad (2)$$

L'indice S se rapporte à la surface du métal et l'indice J se rapporte au joint de grains. Z est la valence de dissolution, F le Faraday, ρ la densité, M la masse moléculaire.

Sur la figure V-29, nous avons reporté les hauteurs mesurées et calculées des sillons d'attaques pour les différents teneurs en silicium après des maintiens à 10 mA/cm² et 20 C/cm². Nous voyons que les résultats divergent fortement entre 0 et 2% Si. Cela implique donc que un ou plusieurs facteurs de l'équation ci-dessus sont modifiés. Il ne peut s'agir du deuxième terme de l'équation puisqu'il ne contient que des facteurs expérimentaux mesurés, c'est donc le premier terme qu'il faut considérer. Celui-ci doit être plus petit puisque H calculé > H expérimental. Pour corriger l'équation 1 dans ce sens, nous pouvons modifier trois paramètres :

- Diminuer le courant I_J de dissolution des joints de grains : en fait I_J est calculé par l'équation 2 et pour être plus petit il faudrait que l'angle α soit plus grand. Or nous avons vérifié que cet angle a atteint sa valeur d'équilibre. La seule erreur que l'on pourrait faire serait dans le cas d'un angle α trop étroit où la diffusion empêcherait d'atteindre l'équilibre et ce ne peut être le cas puisque nous pouvons mesurer des angles encore plus faibles.

- Augmenter la valence de dissolution Z : or, dans nos alliages, nous avons vu au début de ce chapitre que le silicium n'influe pas sur la valence de dissolution du nickel.

.../...

- Augmenter le rapport ρ/n : Ce facteur relie la masse atomique du joint de grains à sa masse volumique, il représente le volume atomique moyen. Dire que le volume atomique est accru, cela signifie que le volume de la maille du réseau atomique est augmenté. Or cela ne peut être réalisé que si le silicium se place dans les sites interstitiels du réseau auquel cas il dilate la maille. Nous aurions donc une ségrégation interstitielle dans le joint de grains. Cela est tout à fait plausible puisqu'un joint de grains est constitué de défauts pouvant accueillir des atomes de silicium.

Simultanément, nous avons donc une augmentation de la densité dans le joint de grains. Par exemple, l'échantillon qui correspond à une teneur moyenne de 0,64 % en Si dans la matrice et dont la densité est de 8,5 présente des joints de grains dont la densité est de 9,8. Cette valeur a été calculée de telle sorte que la hauteur mesurée du sillon d'attaque corresponde à la hauteur calculée par la formule (1). A titre d'indication, cette densité correspondrait dans le plan du joint de grains à une concentration de 20% en Si. On peut s'étonner qu'un alliage de cette teneur s'attaque beaucoup puisque d'après les études cinétiques (limitées il est vrai à 6% en Si) plus un alliage contient de silicium moins il s'attaque. En fait, ce raisonnement est vrai pour un alliage homogène mais dans notre cas, le joint de grains a 20% en Si et la matrice a 0,64 % en Si. C'est comme si nous avions deux phases. Dans cette optique, c'est donc la corrosion d'une interphase que nous avons observé avec une modification chimique et énergétique importante due au silicium.

V-D-d INFLUENCE DU SILICIUM SUR L'ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS DU NICKEL

Nous avons montré à l'aide de la figure V-17 [V-2] que la densité de fautes d'empilement dans le nickel est considérablement accrue par le silicium. L'inverse de cette densité est proportionnelle à l'énergie de ces fautes et cela d'autant plus que l'on s'approche de la limite de solution solide. Cela est en accord avec P. Coulomb [V-26] qui a mesuré une variation

.../...

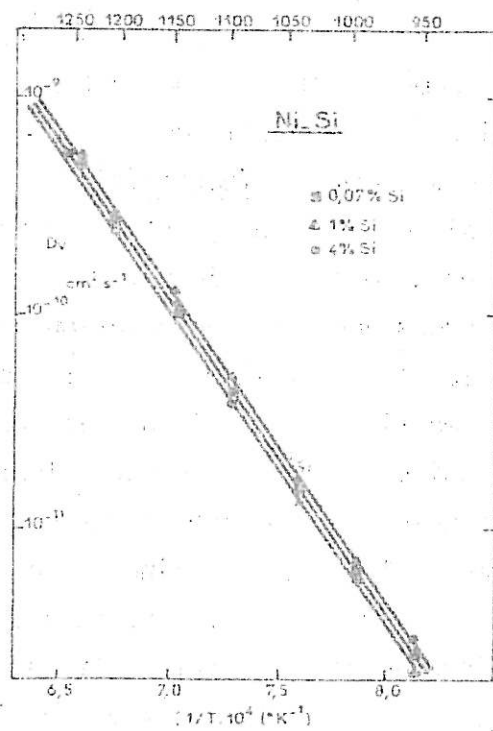


Figure V-30 : Coefficients de diffusion en volume.

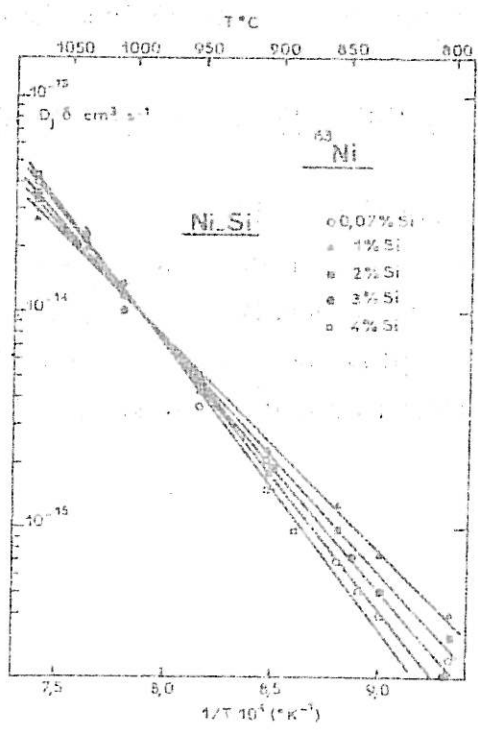


Figure V-31 : Coefficients de diffusion aux joints de grains.

de la probabilité de faute d'empilement de $3 \cdot 10^{-3}$ à $14 \cdot 10^{-3}$ pour une augmentation de 3,94% Si dans l'acier inoxydable austénitique. Si on prend une énergie de faute de 128 ergs pour le nickel, on atteint une énergie de faute de 31 ergs pour l'alliage à 6% en Si. Par contre, des auteurs Russes [V-23] ont trouvé un accroissement de la densité de dislocations dans les joints de grains d'autant plus forte que l'on s'approche de la teneur 0,83 % Si dans l'acier inoxydable. Cela signifie que pour les faibles teneurs en silicium, on a une augmentation de l'énergie intergranulaire. En résumé, en partant du nickel pur, on aurait accroissement de l'énergie par création de défauts puis abaissement de l'énergie des défauts des joints de grains. D'après [V-21], quand une impureté abaisse l'énergie des joints de grains, elle l'abaisse plus fortement pour les joints de forte énergie que ceux de faible énergie (faibles désorientations et macles). Cela peut expliquer le fait que pour les fortes teneurs en silicium, nous n'avons quasiment plus que des macles et des joints de grains qui ne s'attaquent que très faiblement.

Afin de caractériser l'influence du silicium sur l'énergie des joints de grains du nickel, une étude de diffusion par radio-traceur a été faite sur les mêmes alliages [V-24]. La diffusion a été étudiée à l'aide du traceur Ni 63.

Les recuits de diffusion sont réalisés entre 950° et 1150° C avec des temps de maintien compris entre 1 heure et 3 jours. La figure IV-30 où est reporté le coefficient de diffusion en volume en fonction de l'inverse de la température montre que la loi d'Arrhénius est la même pour les différents échantillons. L'énergie d'activation est de $62 \text{ Kcal.at.g.}^{-1}$. Seul le facteur de fréquence $D_{OV} \sim 1,6 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ varie légèrement d'un alliage à l'autre. Ce résultat montre que le silicium a peu d'effet sur la mobilité des défauts ponctuels dans le réseau C.F.C. du nickel. Sur la figure V-31, nous avons reporté les résultats obtenus par l'analyse de Wipple pour

.../...

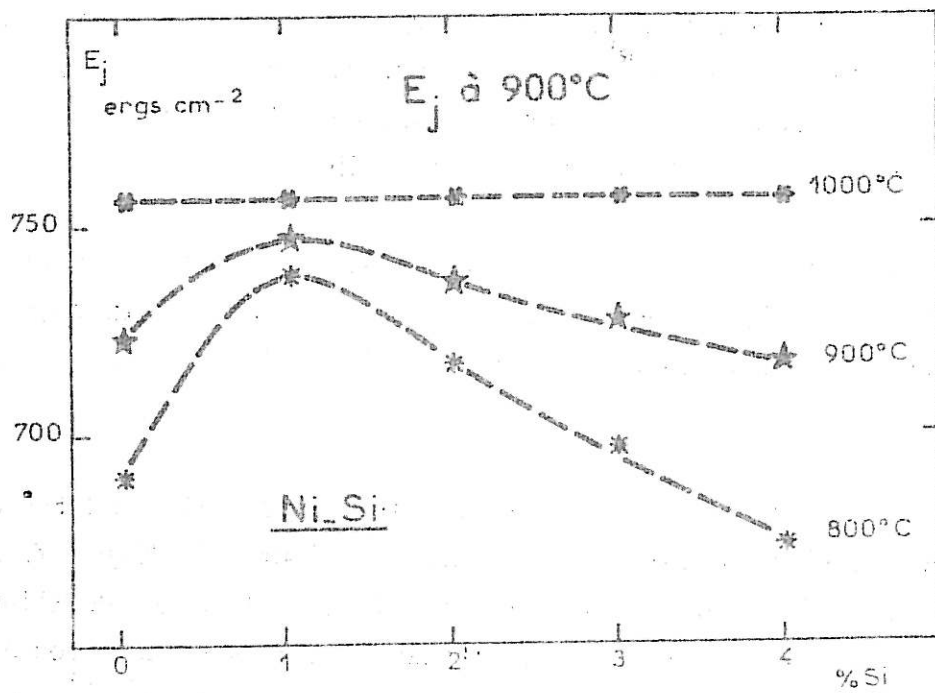


Figure V-32 : Estimation de l'énergie intergranulaire.

l'autodiffusion intergranulaire. Les coefficients de diffusion sont reportés en fonction de l'inverse de la température et la variation de pente des droites d'Arrhénius montre que l'énergie d'activation passe par un minimum pour l'alliage à 1% en Si, $Q_J = 44 \text{ K cal.at.g}^{-1}$, alors que le nickel de base a une énergie plus forte $Q_J = 56 \text{ K cal.at.g}^{-1}$ et l'alliage à 4% Si une énergie encore plus forte $Q_J = 60 \text{ Kcal.at.g}^{-1}$. Ces différents résultats traités par la méthode de Borisov ont permis de calculer l'énergie E_J des joints de grains de ces alliages. En fait, il ne s'agit pas de l'énergie absolue des joints de grains mais d'un facteur énergétique qui traduit le désordre atomique à une température donnée. Ce désordre est mis en évidence par la mobilité du traceur radioactif dans le joint de grains. La figure V-32 donne pour nos alliages la variation de l'énergie E_J pour différentes teneurs et températures. Nous voyons qu'à 1000°C , les échantillons ne sont pas différenciés. Par contre, à 800°C on observe que l'échantillon à 1% en Si présente une énergie plus forte que celle du nickel de base et qu'ensuite pour des teneurs plus élevées, l'énergie décroît et devient inférieure à l'énergie intergranulaire du nickel.

On voit donc que cette évolution de l'énergie E_J est identique à celle que nous avons mis en évidence pour la corrosion. De plus, comme les différentes expériences de diffusion ont été réalisées de façon à ce que le facteur $(D_v \cdot t)^{1/2}$ soit constant, ces résultats semblent indiquer que le silicium est plus actif dans les joints de grains du nickel pour des températures de maintien élevées et des temps de diffusion longs. Cette remarque va dans le sens d'une mise en évidence de la ségrégation intergranulaire.

V E MISE EN EVIDENCE DE LA SEGREGATION

V-E-a- Essai de caractérisation

Nous avons montré depuis le début de ce chapitre comment l'étude de la susceptibilité intergranulaire des alliages Ni-Si nous a permis d'établir des présomptions sur l'existence d'une ségrégation dans les joints de grains des échantillons contenant entre 0 et 3% en Si. Parallèlement, nous avons cherché à utiliser différentes techniques pour mettre en évidence cette ségrégation.

Comme dans toute étude de la chimie des joints de grains, nous nous sommes heurtés à des difficultés inhérentes à la sensibilité des moyens mis en jeu pour l'étude des phénomènes localisés. En effet, le succès de l'analyse dépend de plusieurs facteurs : premièrement, de la nature et de la concentration de l'élément à détecter. Deuxièmement, de la différence maximum de concentration qui existe entre le joint de grains et la matrice. Troisièmement, de l'amplitude de la ségrégation (celle-ci est localisée dans les défauts du joint de grains, sinon elle peut former un gradient de concentration dont les dimensions atteignent parfois quelques dizaines de microns de part et d'autre du joint. Quatrièmement, de l'appareillage utilisé; en effet, chaque méthode a sa sensibilité propre et permet de travailler sur des zones d'une dizaine d'angströms à quelques millimètres de diamètre. Cinquièmement, des interactions possibles entre le faisceau et la matière étudiée. Dans notre cas, nous avons tenté en premier lieu de faire des analyses ponctuelles sur les matériaux massifs que nous avons étudiés et en particulier l'alliage à 0,64 % en Si traité quatre heures à 1050°C qui présente la plus forte corrosion. Nous avons fait des essais avec une sonde électronique puis un ensemble d'analyse ponctuelle en spectroscopie d'électrons AUGER. Dans les deux cas, nous n'avons obtenu aucun résultat car la dimension de la zone analysée (de l'ordre du micron) était trop grande par rapport aux dimensions de la zone de ségrégation. Par ailleurs, dans les deux cas la sensibilité était perturbée par un phénomène d'interaction faisceau-

.../...

matière, qui initie par diffusion une redistribution de certains éléments dans la zone analysée, ceci malgré un vide de 10^{-10} Torr dans le cas de l'analyse Auger.

Des essais de fracture sur nos alliages n'ont pas permis d'observer de rupture intergranulaire même sur les échantillons sensibilisés ; ceci prouve qu'il n'y a pas fragilisation par le silicium. Nous n'avons pu réaliser d'analyse directe des joints de grains comme cela a pu être réalisé avec succès sur d'autres alliages [V-36].

Nous avons alors commencé une étude de ségrégation de surface sur les alliages Ni-Si. En effet, de nombreux auteurs ont montré qu'il existe un parallélisme certain entre les ségrégations de surface et les ségrégations d'interfaces que constituent les joints de grains [V-32-34-35]. Cette étude a été effectuée en collaboration avec le Laboratoire de Métallurgie du CNRS de Vitry. L'appareillage utilisé est un spectroscope Auger, de marque RIBER, équipé d'un four à haute température (1000°C) et d'un système de décapage ionique. L'étude étant en cours, les résultats actuels montrent que l'on a ségrégation de silicium sur l'alliage 0,64 % Si. Cette étude montre cependant qu'il y a ségrégation compétitive entre le soufre et le silicium sur la surface libre. Nous avons observé que le soufre monte en surface à partir de la matrice ; ce n'est qu'après décapage ionique du soufre superficiel qu'une accumulation du silicium apparaît, ceci dans le domaine de température compris entre 400 et 1000°C . Une étude récente sur le nickel confirme nos résultats et montre que le soufre observé sur la surface ne provient pas de l'enceinte à vide [V-23]. A haute température, la ségrégation superficielle du soufre n'est plus observable (diffusion du soufre vers la matrice ou évaporation dans l'enceinte). La ségrégation du silicium est alors très nette pour les températures supérieures à 1000°C . Ces résultats nous ont amenés à penser que la corrosion intergranulaire anormale des alliages Ni-Si peut être due en partie à la ségrégation du soufre et/ou du silicium. En effet, on peut imaginer que

.../...

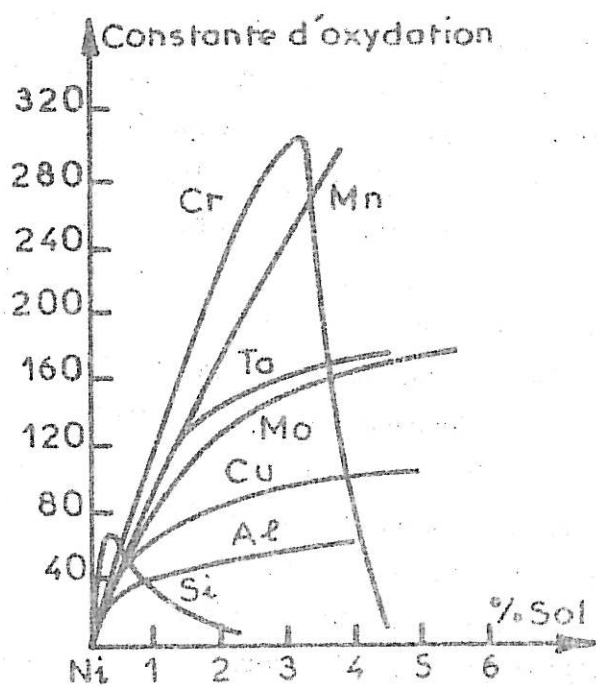


Figure V-33 : Constantes d'oxydation de nickel contenant différents solutés.

le silicium introduit par teneurs croissantes dans le nickel modifie l'équilibre de solubilité d'autres éléments présents en impuretés dont le soufre de telle sorte que ceux-ci ségrègent dans les joints de grains. Afin de préciser ce point, nous avons réalisé une étude de corrosion sur des alliages Ni-S dopés jusqu'à 120 ppm en S. Nous avons observé sur l'alliage brut de coulée une très forte corrosion intergranulaire comme on peut le voir sur la planche V-3-a. Après un traitement de remise en solution du soufre à 1200°C pendant un mois, cet alliage ne présente plus qu'une corrosion intergranulaire dont l'importance est voisine de celle du nickel. Comme on peut le voir sur la planche V-3-b, l'angle du sillon d'attaque est très ouvert et sa valeur est proche de 100°. Nous avons ensuite sensibilisé ce matériau à 600°C pour nous assurer qu'à 1200°C le soufre est en solution dans la matrice. Dans ce cas, nous observons des angles de sillons étroits, ce qui prouve la ségrégation du soufre - Planche V-3-c. Le traitement thermique d'un mois à 1200°C est alors appliqué à l'alliage à 0,64% en Si pour remettre éventuellement le soufre en solution. Une étude de la corrosion montre alors qu'aucune modification de la susceptibilité intergranulaire n'est apparue. Ce qui tend à prouver que la sensibilité de cet alliage à la corrosion intergranulaire est bien due au silicium et non au soufre. Bien entendu, pour être complet, il faudrait envisager la possibilité de ségrégations d'autres éléments que le soufre et le silicium tel que le fer, le phosphore et le carbone. En fait, comme nous le verrons par la suite, l'analyse des joints de grains n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'autres éléments que le silicium et le nickel. En particulier, comme le métal contient de l'oxygène dissout, on aurait pu s'attendre à trouver des particules d'oxyde de silicium aux joints de grains. En effet, le silicium est très oxydable à haute température. Une étude a d'ailleurs montré comme on peut le voir sur la figure V-33 que la surface des alliages Ni-Si s'oxyde plus que celle du nickel pour des concentrations de silicium comprises entre 0 et 2% At [V-28]. Un autre travail effectué à haute température sur des siliciures a mis en évidence une très forte décohésion des zones intergranulaires provoquée par une oxydation, celle-ci étant due à un apport important d'oxygène par diffusion [V-29]. En fait, dans notre cas, nous n'avons étudié que des échantillons pris

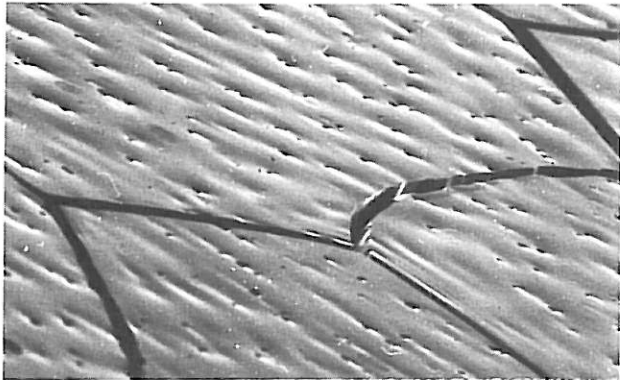
.../...

au sein d'un lingot et recuits en atmosphère neutre sous tube de quartz ce qui nous met à l'abri d'une contamination par l'oxygène. Le matériau lui-même contient peu d'oxygène dissout. Par ailleurs, il a été montré que les liaisons Ni-Si sont plus énergétiquement favorables que les liaisons Ni-O [V-17]. Les échecs rencontrés dans les tentatives de rupture intergranulaire prouvent enfin qu'il n'y a pas dans nos alliages décohesion des joints de grains par le silicium et l'oxygène.

L'influence d'éventuels traitements thermiques pour augmenter l'importance de la ségrégation n'ayant jamais été étudiée, il nous a fallu tester un certain nombre de traitements. Il est alors apparu que des temps de maintien courts ne permettent pas d'obtenir le résultat escompté tant pour les basses que pour les fortes températures. Nous avons finalement réussi à obtenir l'effet recherché en traitant l'échantillon contenant 0,64 % en Si pendant cinq jours à 550°C. Nous avons alors fait un test de corrosion intergranulaire. La planche V-4 illustre nos résultats : Sur le cliché V-4-a- nous avons reporté à titre de comparaison la photo d'un sillon d'attaque intergranulaire avant le traitement thermique de sensibilisation de l'échantillon. Pour cet alliage attaqué à $Q = 20 \text{ C/cm}^2$ pour un courant $I_S = 10 \text{ mA/cm}^2$, l'angle moyen mesuré sur de nombreux sillons est proche de $\alpha \approx 45^\circ$. L'échantillon sensibilisé a été étudié dans les mêmes conditions. Comme on peut le voir sur le cliché V-4-b-, l'effet est tel qu'on a une attaque des joints de grains très importante et qu'on ne peut plus mesurer d'angle de sillon. Pour pouvoir faire une évaluation, nous avons alors réduit le temps d'attaque. Comme on peut le voir sur le cliché V-4-c-, on observe un faciès identique à celui du cliché -a- mais les angles des sillons sont beaucoup plus étroits ($\alpha \approx 30^\circ$) ce qui prouve une ségrégation beaucoup plus importante que précédemment. Disposant maintenant d'échantillons mieux adaptés aux techniques d'analyses localisées, nous avons alors repris des mesures ponctuelles.

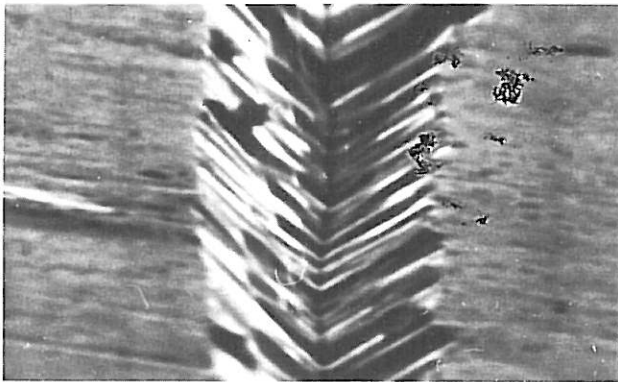
.../...

Ni - 120 ppm S



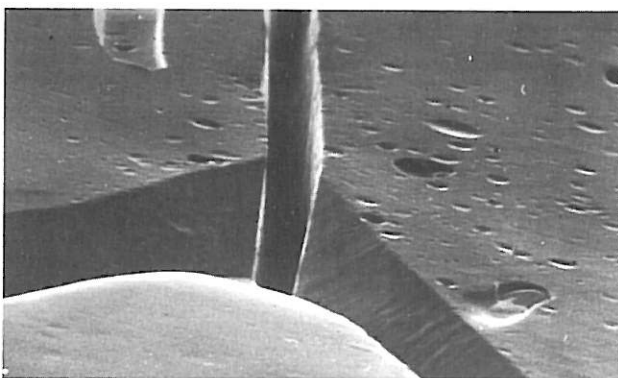
BRUT DE COULÉE

40 μ



1200°C - 1 MOIS

4 μ

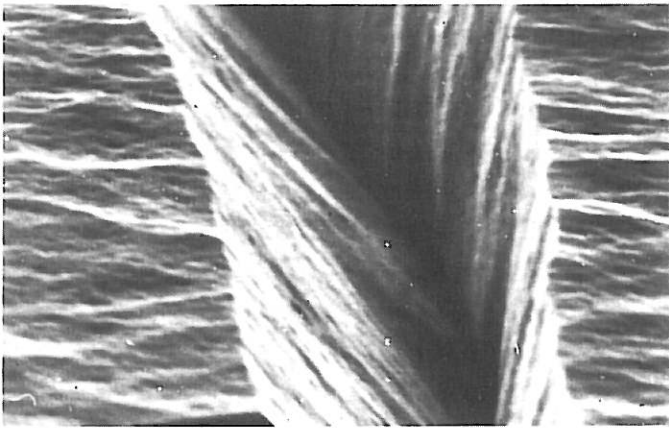


600°C - 1h

20 μ

Planche V 3

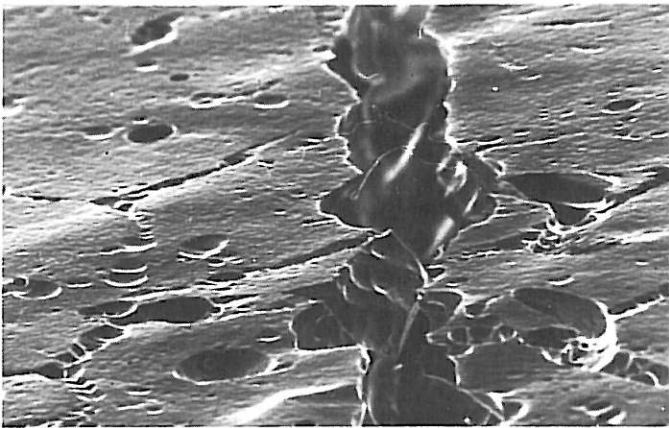
Ni - 0,64% Si



1050°C - 4h

20 C

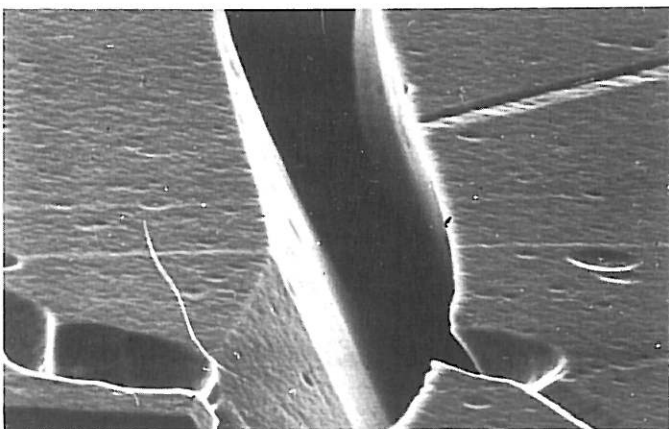
2 μ



550°C - 1 SEMAINE

20 C

20 μ



550°C - 1 SEMAINE

6 C

4 μ

Planche V 4

V-E-b- Observation et analyse de la ségrégation du silicium

Grâce au traitement thermique de sensibilisation de cinq jours à 550°C, nous avons pu augmenter la ségrégation. Notre objectif a été alors de mettre directement en évidence la ségrégation du silicium dans les joints de grains du nickel au cours de l'observation de lames minces. Dans cette étude, [V-40], nous avons mis en oeuvre une méthode d'analyse par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis sur un microscope électronique à haute tension [37], et l'analyse X en microscopie électronique à balayage en transmission (STEM).

V-E-b-1- Observation en microscopie électronique à transmission et analyse en perte d'énergie d'électrons transmis

L'observation de lames minces de l'alliage 0,64 % en Si non sensibilisé sur un microscope JEOL.100B montre que cet alliage est homogène et qu'il n'y a pas de précipitation visible aux joints de grains. Après sensibilisation, nous avons pu observer sur les lames minces des joints de grains de type classique cliché V-5-A. En outre, il apparaît de façon reproductible des joints de grains d'un type particulier cliché V-5-B. Ceux-ci sont toujours très inclinés par rapport au plan de la lame et présentent une quantité importante de défauts. C'est ce type de joints dont nous avons entrepris l'analyse ponctuelle.

La méthode d'analyse par mesure des pertes d'énergie d'électrons a été mise en oeuvre sur le microscope électronique à haute tension (1MV) de Toulouse [V-38]. Le diaphragme de sélection utilisé permet de définir dans cette expérience une zone analysée de 1000 Å de diamètre. Les spectres sont obtenus par accumulation de 50 analyses d'une durée totale de dix secondes sur

.../...

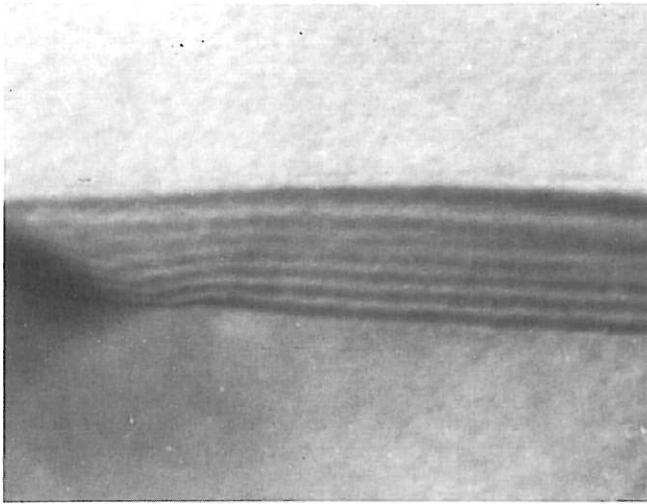
un point donné. Ce dernier est choisi dans une zone où l'épaisseur de la lame est favorable. Sur les figures V-34-A et B, nous avons reporté respectivement les spectres enregistrés sur les matrices d'alliages contenant 0,64% et 6% en Si et sur un joint de grains particulier du type précédemment décrit de l'alliage à 0,64 % en Si. On remarque sur la figure V-34-A que le pic silicium (Si K, $\Delta E = 1830$ eV) n'a pas été observé sur l'alliage à 0,64% Si mais qu'il est présent pour l'alliage à 6 % Si. Ces spectres présentent tous le pic du nickel (Ni L_{23} , $\Delta E = 855$ eV) mais ne révèle pas la présence d'autres éléments tel que le soufre et l'oxygène dont la teneur est certainement inférieure à la sensibilité de la méthode. Par contre, dans le cas des joints de grains étudiés, on note la présence d'un pic silicium aussi intense que celui de la matrice 6% Si, alors que la matrice adjacente contenant 0,64 % Si ne présente pas de pic silicium. Cette analyse montre bien que l'enrichissement du silicium dans les joints de grains doit être importante compte tenu du fait qu'un joint de grains a une épaisseur faible par rapport à la dimension de la zone analysée. La section efficace d'excitation du niveau K du silicium à 1 MV étant faible ($0,1 \cdot 10^{-20}$ cm² pour un angle d'ouverture de $2,5 \cdot 10^{-3}$ rad), il ne nous a pas été possible de faire une approche semi-quantitative de la ségrégation des joints de grains.

V-E-b-2- Analyse X sur lames minces

Ces mêmes lames minces ont été examinées sur un microscope électronique à transmission JEOL-100B (100 KV) équipé d'un système d'analyse X dispersive en énergie et d'un accessoire de balayage (Centre de Recherche Creusot-Loire - Imphy). Nous avons dans ce cas utilisé un faisceau de 100 Å de diamètre permettant une zone analysée de 1000 Å. Les figures V-34-C et D présentent des types de spectres d'énergie de rayonnement X obtenus respectivement sur la matrice 0,64 % Si et sur un joint de grains. La hauteur du pic nickel a été fixée à 10.000 coups (Ni K_{α} - 7,472 KeV). Nous avons alors mesuré l'intégrale du pic Si (Si K_{α} - 1,740 KeV) et du bruit de fond proche de ce

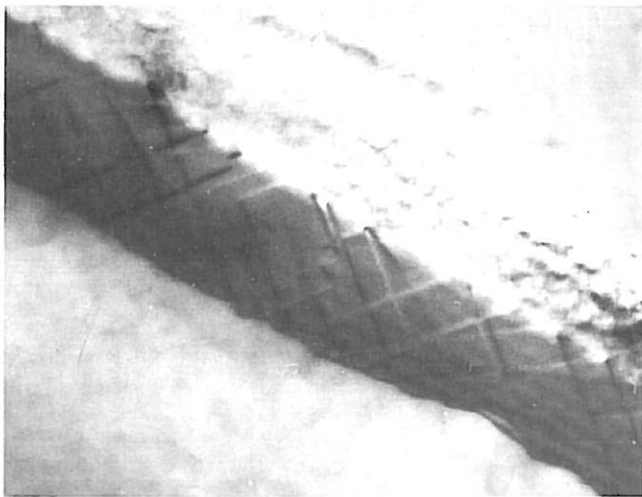
.../...

Ni - 0,64% Si



1050°C - 1 h

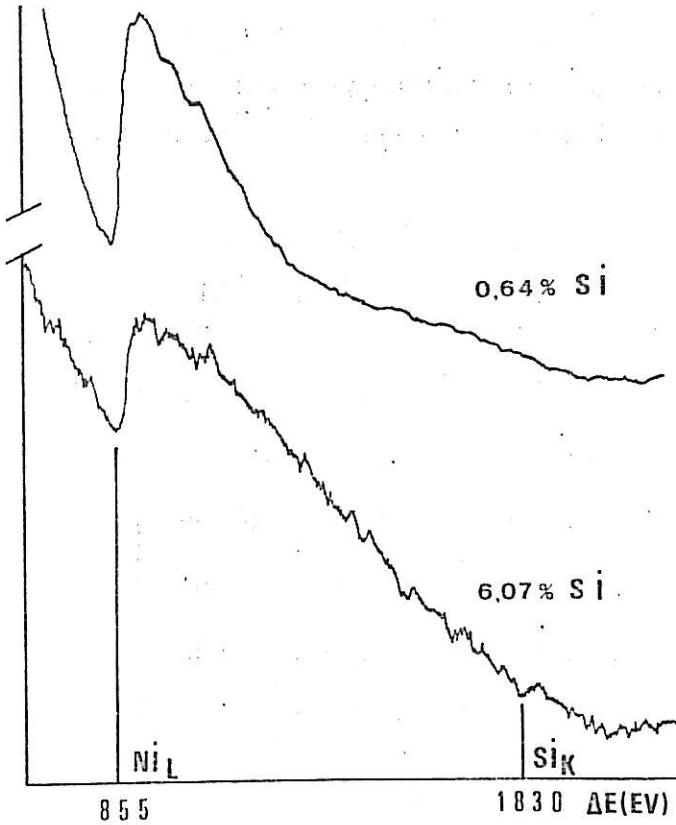
0,1μ



550°C - 1 SEMAINE

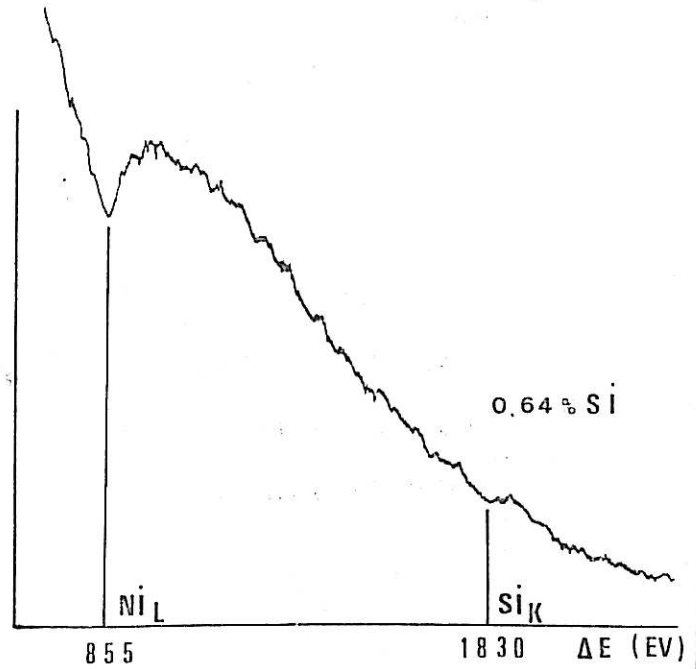
0,1μ

MATRICE

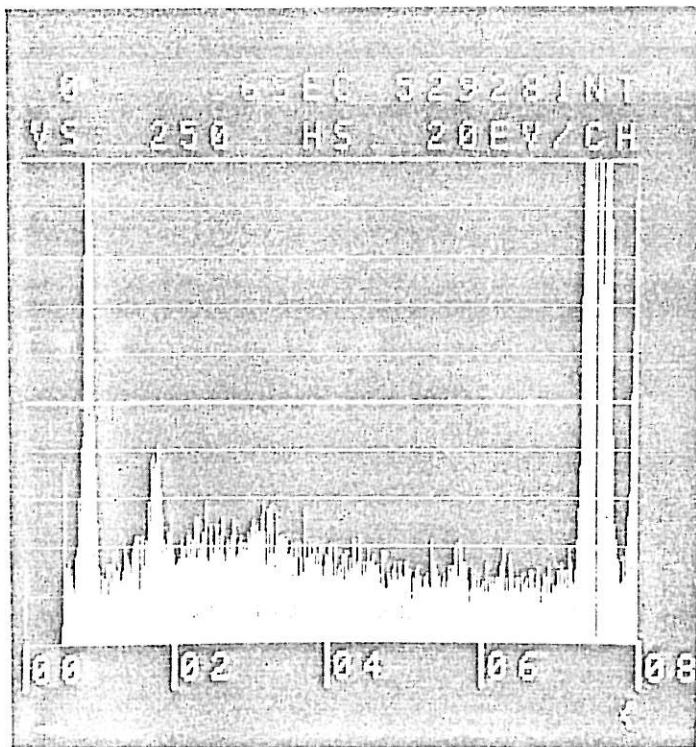


a
c

JOINT DE GRAINS

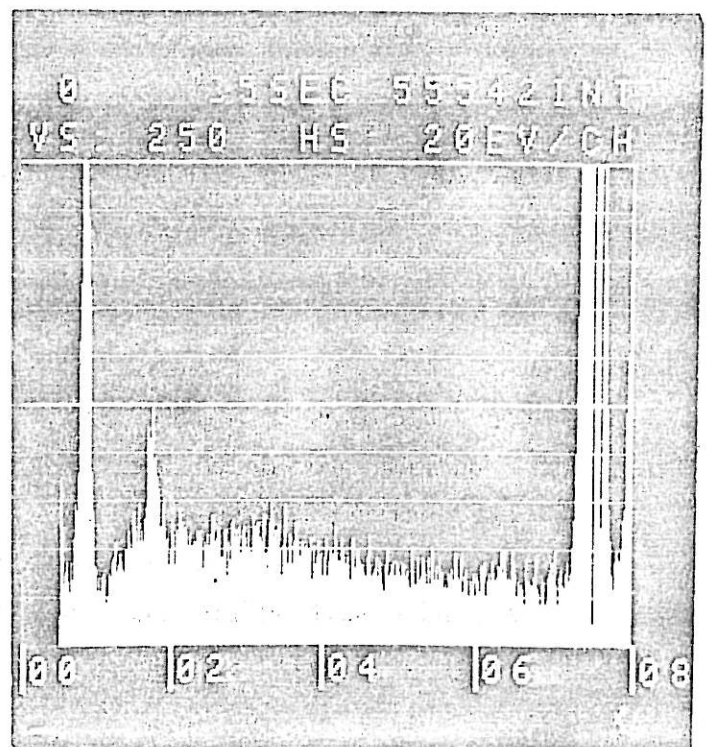


b
d



Si

Ni



Si

Ni

Figure V-34 : Spectres d'analyse :

- A - B Perte d'énergie d'électrons transmis
- C - D Energie de rayons X

dernier pic. Le tableau suivant donne des exemples d'analyses effectuées sur les mêmes zones que celles étudiées précédemment en perte d'énergie d'électrons.

	I_{Si}	W	I_{Si}/W	ΔI	C_{Si}
Matrice A	797	450	1,77	347	(0,64)
Matrice B	882	510	1,73	372	(0,64)
Joint de grains C	901	466	1,93	435	0,706
Joint de grains D	871	460	1,89	411	0,691
Joint de grains E	893	490	1,82	403	0,666

Les deux premières colonnes donnent l'intégrale du pic Si et du bruit de fond puis les deux suivantes, le rapport et la différence de ces deux valeurs. La dernière colonne donne la concentration en silicium dans le volume analysé. Si C_X est la concentration massique et K_V un facteur de correction tenant compte en première approximation de la nature de l'élément analysé, de l'absorption du rayonnement et de la fluorescence dans une même matrice d'épaisseur donnée, on peut écrire [V-39].

$$C_X = K_X \frac{I_X}{W_X}$$

En admettant que K_X varie peu entre le joint de grains et la matrice nous calculons K_X pour la matrice 0,64 % Si. Le report de cette valeur dans l'équation précédente permet d'évaluer la concentration en silicium dans la zone analysée contenant le joint de grains. Pour qu'une mesure de RX soit significative, il faut que la différence entre le pic Si - I_{Si} - et le bruit de fond W soit suffisamment importante. Nous avons admis le critère : (suivant [V-39]).

.../...

$$I - W > 2 (I - W)^{1/2}$$

dans le cas le plus défavorable de nos mesures, nous obtenons

$$I_{Si} = 893 \text{ et } W = 490$$

soit $(403) > 2(37,19)$

ce qui prouve que nous nous trouvons dans de bonnes conditions d'analyse. Par ailleurs, dans les mêmes conditions d'analyse, le minimum détectable s'estime à l'aide de la formule

$$C_{\text{minimum}} = \frac{C_{\text{matrice}} (2W)^{1/2}}{I - W}$$

ce qui dans notre cas donne $C_{\text{min}} = 0,05\% \text{ Si}$. La concentration en silicium calculée dans le tableau est celle du volume analysé. Or, si l'on considère que la zone analysée a un diamètre de 1000 Å, que l'épaisseur de la lame est de 1000 Å et que la zone de ségrégation, perpendiculaire au faisceau, a une épaisseur de 10 Å, on a un rapport 100 de contribution et on peut écrire :

$$C_{\text{mesuré}} = 0,99 C_{\text{matrice}} + 0,01 C_{\text{joint}}$$

en prenant $C_{\text{mes}} = 0,688$ (valeur moyenne) et $C_{\text{mat}} = 0,64 \% \text{ Si}$, on obtient une concentration estimée au joint de grains de $C_{\text{joint}} = 5,44 \% \text{ Si}$ soit un facteur d'enrichissement de 8,5. En fait, si nous estimons l'épaisseur de la lame comprise entre 500 et 1500 Å, le facteur d'enrichissement passe de 3 à 12.

Nous avons étudié au cours de ce chapitre, différentes méthodes permettant d'évaluer la ségrégation intergranulaire dans les joints de grains des alliages nickel silicium. On peut comparer ces résultats obtenus à ceux estimés à partir de la méthode employée par M.P. SEAH et E.D. HONDROS [V-41-42]. Ces auteurs ont comparé le niveau de ségrégation de différents alliages déduit du théorème d'absorption de GIBBS appliqué aux interfaces solide-solide avec des mesures directes sur fracture intergranulaire faites par spectroscopie d'électrons Auger et d'évaluations déduites de mesures d'énergies interfaciales. Les observations sont traitées à partir de la

.../...

théorie générale d'absorption des joints de grains. Ces résultats servent d'argument à une corrélation empirique entre l'activité interfaciale d'un soluté et sa limite de solution solide. Le tableau suivant permet de comparer les différents résultats obtenus sur les alliages Ni-Si.

METHODE D'EVALUATION	FACTEUR D'ENRICHISSEMENT
Courants de dissolution V D b:	2
Modèle de dissolution V D c:	15
Analyse X dispersive V E b2:	8 à 12
E.D. Hondross - H.P. Seah	7 à 35

On voit que l'ensemble des résultats est assez cohérent sauf pour la méthode des courants de dissolution. En effet, dans ce cas nous avons fait l'hypothèse qu'un joint de grains contenant X% Si présente au cours de la dissolution la même courbe courant-tension qu'un matériau massif contenant X% Si. Or a priori, on peut penser que cela n'est vérifié que si la matrice entourant le joint de grains a la même composition que celui-ci, ce qui n'est pas le cas lorsqu'il y a ségrégation. Ce tableau montre que l'évaluation de la ségrégation faite à partir de notre modèle est en bon accord avec la mesure directe obtenue sur les joints de grains par analyse X, bien que dans ce cas nous ayons travaillé sur un matériau sensibilisé. Cela peut signifier que notre méthode est sensible à des ségrégations plus localisées que l'analyse X. Dans les deux cas, il s'agit en effet de mesures moyennes mais dans le cas de l'analyse X, nous avons dû faire une hypothèse sur l'épaisseur de la zone de ségrégation alors que dans notre modèle nous n'avons pas à faire intervenir ce paramètre. En outre, les valeurs obtenues sont en bon accord avec les prévisions obtenues à partir du modèle de E.S. HONDROS et H.P. SEAH.

.../...

En résumé, l'étude du comportement anodique de dissolution transpassive des alliages Ni-Si nous a permis de montrer que le silicium dépassive le nickel puisque le plateau de passivité est réduit lorsqu'on augmente la teneur en silicium. Mais dans le même temps, les électrons du silicium remplissent progressivement les lacunes de la bande 3d du nickel et le silicium apporte un caractère covalent de plus en plus marqué aux alliages. Nous avons donc deux effets en compétition. Jusqu'à 3% Si, c'est la dépassivation qui l'emporte, les courants de dissolution augmentent ; après 3% en Si, on a une diminution des courants car le caractère covalent augmente. De plus, il faut certainement considérer la formation en surface de l'alliage de composés, produits de réaction du silicium avec la solution d'acide sulfurique et le nickel, du type de l'acide silicique H_3SiO_3 , H_4SiO_4 et d'oxydes du type Ni_2SiO_4 .

L'étude de la susceptibilité des joints de grains à la corrosion montre que la corrosion intergranulaire de ces alliages est diminuée lorsqu'on augmente la teneur en silicium mais qu'il y a une forte anomalie entre 0 et 3% en Si. Cette amélioration de la tenue à la corrosion s'explique par le fait que le silicium est un petit atome à caractère covalent ce qui crée une diminution de la densité et du paramètre cristallin des alliages. Il en résulte une diminution de l'énergie de réseau et donc des énergies de défauts d'empilement et de l'énergie intergranulaire. Grâce à l'étude électrochimique de la corrosion et à notre modèle de dissolution nous avons réussi à établir de fortes présomptions sur l'existence d'une importante ségrégation intergranulaire pour expliquer l'anomalie de susceptibilité des joints de grains des échantillons contenant moins de 3% en Si. Cette hypothèse a été renforcée par une étude de diffusion de radiotraceurs puis par une étude sur la ségrégation de surface de ces alliages en spectroscopie d'électrons Auger. Grâce à la mise en oeuvre de techniques de mesures de pertes d'énergie d'électrons transmis et de mesures d'analyse X dispersive en énergie sur des lames minces d'alliage, nous avons pu mettre en évidence et mesurer la surconcentration de silicium aux joints de

.../...

grains. Cela n'a été possible qu'après avoir exalté cet effet de ségrégation par un traitement thermique approprié. La ségrégation intergranulaire de nos alliages avec un maximum de corrosion à 0,64 % en Si peut être interprétée de la façon suivante : Dès que l'on augmente la teneur en silicium, il s'établit un équilibre de répartition du silicium entre les joints de grains (surfaces internes) et la matrice. Compte tenu de la forte interaction des atomes de nickel et de silicium et de la présence d'un nombre de défauts non négligeable dans les joints de grains, les atomes de nickel dans la région intergranulaire tendent à admettre plus d'atomes de silicium comme proches voisins. Ceci explique l'enrichissement préférentiel des joints de grains en silicium. Cette augmentation de concentration en silicium confère alors un caractère covalent au joint de grains qui peut être à l'origine de la décohésion des zones intergranulaires et donc de l'augmentation de la corrosion. L'accumulation de silicium dans les joints de grains atteint alors une valeur limite dépendant du traitement thermique. La surconcentration maximum dans les joints de grains a été trouvée pour l'échantillon contenant 0,64 % Si dans la matrice qui présente la corrosion intergranulaire la plus prononcée. Cette ségrégation limite étant obtenue, si l'on accroît la teneur en Si dans la matrice, on diminue la différence de concentration entre le joint et la matrice d'où une diminution de la pénétration intergranulaire par rapport à la dissolution de la matrice.

C H A P I T R E V

- V-1 - F. VARAILHON de la FILOLIE
D.E.A. 1977
- V-2 - L. DELEHOUZEE, A. DER VYTERRE
Acta Met. 15 May 1967 - p 787
- V-3 - G. BLONDEAU, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF, C. VIGNAUD
C.R. Acad. Sc. , Série C 282-407 (1976).
- V-4 - J.S. ARMIJO, J.E. WILDE
Corrosion 8 (1968) p 649.
- V-5 - H. CORIOU, A. DESESTRET, J. GRALL, J. HOCHMANN
Mem. Sci. Rev. Metall. 61 (1964) p 177.
- V-6 - A. DESESTRET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ
Corr. Sci. (1968) vol. 8 p 225.
- V-7 - W. BARKER, T.E. EVANS, K.J. WILLIAMS
Br. Corros. J. (1970), vol. 5, mars, p 77.
- V-8 - E.H.B. BATIEV, O.S. PETRUSHKOVA, L.A. PANTELEJMONOV
Vest. Moskov. Univ. (1974) 29 n°3 p 367.
- V-9 - OSAWA, M. OKAMOTO
Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 27 p 326 (1939).
- V-10- G. CHEVRIER, P. LECOCQ, A. MICHEL
Ann. Chim. (1971) 6 p 103.
- V-11- W. KLEMENT
Canad. Journal of Physics - Vol. 40 (1962) p 1397.
- V-12- W.B. PEARSON
Handbook of the lattice spacings and structure of metals and alloys
(1958) (Pergamon Press).

- V-13- A. HIRAKI, A. SHIMIZU, M. IWAMI, T. NARUSAJA, S. KOMIYA
Appl. Phys. Lett. (1975) 26 p 57.
- V-14- M.A. BLOKIN, Ya.I. DUTCHAK, I.V. KABITCH
Zach. Metallov. 1974 p 116.
- V-15- L. MARTIN-GARIN, I. ANSARA, P. DESRE
C.R. Acad. Science t266, juin (1968), p 1595.
- V-16- P. LATY, J.C. JOUD, P. DESRE
Surface Science 60 (1976) p 109-124.
- V-17- A.M. SEARCY, L.H. FINNIE
J. Am. Ceram. Soc., 45, 268 (1969).
- V-18- G. BLONDEAU
Thèse d'Etat (1973) Paris
- V-19- G. ENTERLEIN, H.G. FELLER
Z. Metallkunde 66 (1975) p 612.
- V-20- G.A. DIBARI, J.V. PETROCELLI
J. of the electrochemical Society (janvier 1965) p 99.
- V-21- H. SAUTER, H. GLEITER, G. BÄRO
Acta Metall. Vol. 25 p 467-473 (1977).
- V-22- ARAJS
Z. Metallkunde 58 n°4 (1967) p 263.
- V-23- I.A. LEVIN, I.K. BURTSEVA, L.P. LOZOVAT SKAYA, L.K. ZAMIRVAKIN (L.K.)
Zasch. Metallov. SSSR (1974) - 10 n°1 - p 3.
- V-24- W. ASSASSA
Thèse Docteur Ingénieur (1975) Lyon.
- V-25- H.H. HULIG
Corrosion and Corrosion Control (1963) [J. WILEY & Sons].
- V-26- A. CLEMENT, P. COULOMB
Phys. Stat. Sol. (1965) - 12(1) - 291.
- V-27- H. CHAUNG, J.B. LUMSDEN, R.W. STAEHLE
Corr. 77 - International Corr. Forum mars (1977) - San Francisco.
H.E. CHAUNG
Ph. D. - Ohio (1976) U.S.A.

- V-28- L. HORN
Zeit. Metallkunde 40-73 (1949).
- V-29- J.H. WESTBROOCK, D.L. WOOD
Journal of nuclear materials 12-2 (1964) 208-215.
- V-30- E.D. HONDROS, M.P. SEAH
Scripta Metallurgica (1972) vol. 6, n°10, p 1007.
- V-31- H. SAUTER, H. GLEITER, G. BÁRD
Acta Metall. Vol. 25 (1977) p 467-473.
- V-32- M.P. SEAH, C. LEA
Phil. Mag. (1975) 31 n°3 p 627.
- V-33- G. BLONDEAU, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF, C. VIGNAUD
Fourth Internat. Symposium on passivity.
17-21 Octobre (1977) Warrenton, Virginie p 314.
- V-34- E.D. HONDROS
Metall. Trans. A - Vol. 8A (1977) p 1363.
- V-35- M. LAGUES, J.L. DOMANGE
Surface Science 47 (1975) 77-85.
- V-36- A. JOSHI, D.F. STEIN
Corr. Science Vol. 28 n°9 Sept. (1972) p 321.
- V-37- B. JOUFFREY, J. SEVELY
Rev. de Physique Appliquée n. 11, (1976) p 101.
- V-38- H. PINNA, V. KIHN, J. SEVELY, B. JOUFFREY
J. Microsc. Spectrosc. Electron. Vol. 3 (1978) p 1-14.
- V-39- J.A. CHANDLER
X-Ray microanalysis in the electron microscope (Ed. Audrey M. GLAVERT
Hollande) (1977).
- V-40- L. BEAUNIER, M. FROMENT, C. VIGNAUD
J. Microsc. Spectrosc. Electr. (1978) vol. p .
- V-41- M.P. SEAH, E.D. HONDROS
Proc. R. Soc. Lond. A. 335 p 191-212 (1973).
Scripta Metallurgica Vol. 7 p 735 (1973).

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS
SUR LA CORROSION INTERGRANULAIRE

BICRISTAUX D'ACIER INOXYDABLE D'AXES DE FLEXION $\langle 100 \rangle$ ET $\langle 110 \rangle$

JOINTS DE GRAINS SYMETRIQUES ET ASYMETRIQUES

Dans les chapitres précédents, l'application de notre modèle de dissolution sélective des joints de grains a permis de montrer qu'il est possible de caractériser l'influence d'éléments d'alliages (tel que le fer, le chrome et le nickel) et l'influence d'éléments mineurs (tel que le silicium) sur la susceptibilité des joints de grains à la corrosion. Les échantillons utilisés sont polycristallins et présentent une grande longueur de joints de grains. A chaque expérience, les valeurs moyennes caractéristiques de la corrosion (hauteur H et angle d'ouverture α des sillons d'attaques) sont le résultat d'un grand nombre de mesures. Pour chaque alliage, nous enregistrons une faible dispersion de nos mesures autour de la valeur moyenne ; elle est de l'ordre de $\pm 10^\circ$ pour l'angle α et de 15% pour la hauteur. Si l'on admet qu'il n'y a pas de ségrégation dans les joints de grains de l'alliage étudié, c'est que, comme l'ont suggéré de nombreux auteurs pour d'autres propriétés, il s'agit d'un effet dû à la variation aléatoire de l'orientation relative des grains du métal. Ayant pu disposer de bicristaux d'acier inoxydable ne présentant par définition qu'un joint de grains, nous avons tenté de mettre en évidence le rôle de la structure et de l'énergie des joints de grains sur la susceptibilité intergranulaire à la corrosion.

VI - A DESCRIPTION STRUCTURALE DES BICRISTAUX

La définition, la méthode de fabrication et l'analyse des bicristaux d'acier inoxydable que nous avons étudiés, ont été données au chapitre II. Rappelons simplement que chaque échantillon est désigné par son angle de désorientation θ° mesuré entre les directions $[100]_A$ et $[100]_B$ de chaque cristal. Les deux cristaux admettent en outre un axe cristallographique commun dit "axe de flexion". Dans cette étude, nous avons deux séries : l'une d'axe $\langle 100 \rangle$ l'autre d'axe $\langle 110 \rangle$.

.../...

Les tableaux VI-1 et VI-2 donnent la liste des désorientations étudiées : nous y avons reporté outre la valeur de l'angle de désorientation θ , l'erreur Δ° sur la coïncidence des axes et les caractéristiques de désorientation θ et d'indices $\{hkl\}$ des joints de grains les plus proches présentant une position de haute coïncidence des réseaux cristallographiques. Dans le cas des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$, certains échantillons contenaient un cristal parasite dont nous avons pu déterminer les relations d'orientation grâce aux rayons X (méthode de Laue en retour). Ces valeurs ont été reportées dans le tableau VI-2 avec entre crochets, l'indication de la désorientation du cristal hôte : A titre d'exemple, on voit qu'un joint de grains de désorientation 109° a été observé dans le bicristal 39° .

θ°	Δ°	θ'°	$\{hkl\}$
10 ($9^\circ 45'$)	0,5	$10^\circ 27'$	$\{01\ 11\}$
20	1,0		
28 ($28^\circ 30'$)	0,5	$28^\circ 04'$	$\{014\}$
32	1,0		
37	0,5	$36^\circ 52'$	$\{013\}$
40	< 0,5		
50 ($49^\circ 30'$)	< 0,5		
53 ($53^\circ 15'$)	0,5	$53^\circ 08'$	$\{012\}$
60	—	$61^\circ 58'$	$\{035\}$
67	0,5	$67^\circ 20'$	$\{023\}$
70	—		
83	< 0,5	$82^\circ 22'$	$\{078\}$

TABLEAU VI-1

AXE DE FLEXION $\langle 100 \rangle$

θ°	Δ°	θ'°	{hkl}
10° [59°]	0,5		
22°	—	22°,84	{117}
39°	—	38°,94	{221}
59°	—		
69°30	—	70°,5	{111}
69°30 [59°]	—	70°,5	{111}
69°30 [39°]	—	70°,5	{111}
109° [39°]	—	109°,47	{112}
120°	—	120°,05	{113}

TABLEAU VI-2

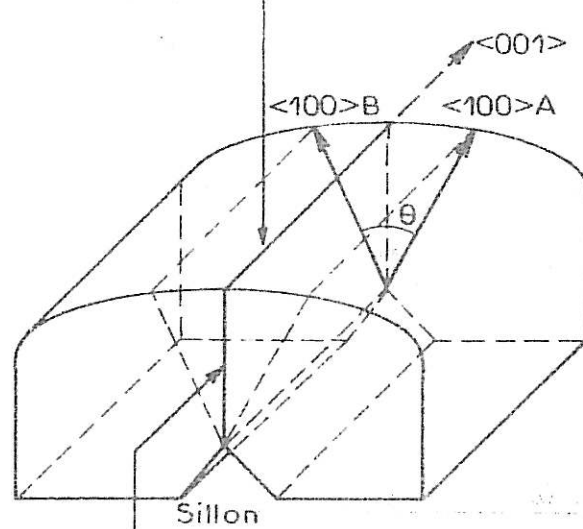
AXE DE FLEXION <110>

Caractérisation des joints de grains

Les échantillons bicristallins sont prélevés à la scie électrolytique sur les bicristaux bruts de fabrication puis taillés sous forme de parallélépipèdes d'un centimètre cube environ. Après polissage électrolytique ceux-ci sont totalement immergés dans les solutions d'attaque. Cette façon de procéder nous permet d'obtenir simultanément une attaque parallèle et une attaque perpendiculaire à l'axe de flexion comme nous l'avons schématisé sur la figure VI-3 pour un bicristal d'axe de flexion <100> θ ; il en est de même pour un bicristal <110> θ . Avant toute étude, nous avons observé et caractérisé les joints de

.../...

Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion



Attaque parallèle à l'axe de flexion

Géométrie d'un bicristal d'axe de flexion $\langle 001 \rangle$
de désorientation θ .

Le joint est mis en évidence par des attaques
parallèle et perpendiculaire à l'axe de flexion.

Figure VI-3

grains des bicristaux dont nous avons pu disposer. Dans ce but, les échantillons sont soumis à une attaque chimique, mise au point au laboratoire [1/3 H₂O₂ - 1/3 H₂O - 1/3 HCl] [VI-1], permettant de révéler la trace des joints de grains. Lorsqu'on observe les surfaces parallèles par rapport à l'axe de flexion, on observe des joints de grains rectilignes. Par contre, si l'on fait une observation perpendiculairement à l'axe de flexion (axe de croissance) on observe, comme on peut le voir sur la planche VI-4 pour quelques bicristaux, que le joint de grains n'est pas rectiligne et de ce fait présente divers degrés d'asymétrie. La planche VI-4 présente aussi un montage réalisé en microscopie optique à plus fort grandissement pour un bicristal. Nous observons que la trace des joints de grains se présente sous forme d'une ligne brisée formée de segments parfaitement rectilignes. Des observations similaires ont déjà été réalisées à l'échelle macroscopique entre autres sur des bicristaux de zinc (H.C.) [VI-3], d'argent CFC [VI-4] et à l'échelle atomique par microscopie ionique à émission de champ sur le fer (C.C) [VI-5]. Afin de pouvoir répertorier les portions de joints de grains et les caractériser par un paramètre d'asymétrie ϕ , nous avons réalisé pour toutes les sections perpendiculaires à l'axe de flexion, un montage photographique de cinquante centimètres de hauteur pour une trace de joints de grains de cinq millimètres (grandissement 100). L'attaque chimique que nous avons utilisée permet en outre de mettre en évidence les directions cristallographiques sur les sections des échantillons. Il nous est donc possible de vérifier à quelques 3 degrés près, l'angle de désorientation du bicristal et surtout de calculer ainsi la valeur du paramètre d'asymétrie ϕ pour chaque portion de joint de grains. La planche VI-5 illustre ce type d'attaque. De plus, dans tous les cas, nous contrôlons quelques portions de joints de grains à l'aide des rayons X pour vérifier nos mesures suivant la technique de Laue en retour décrite au chapitre II. Pour chaque bicristal de désorientation $\langle 100 \rangle \theta$ ou $\langle 110 \rangle \theta$, nous avons fait notre étude de corrosion intergranulaire sur quatre sections perpendiculaires à l'axe de flexion. Chaque section est répertoriée à l'aide d'un montage photographique tel que celui de la planche VI-6 (réduit trois fois) où les segments des joints

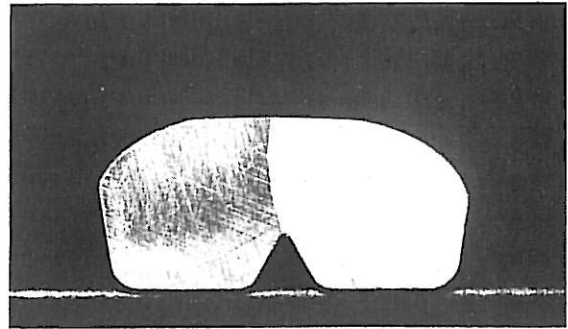
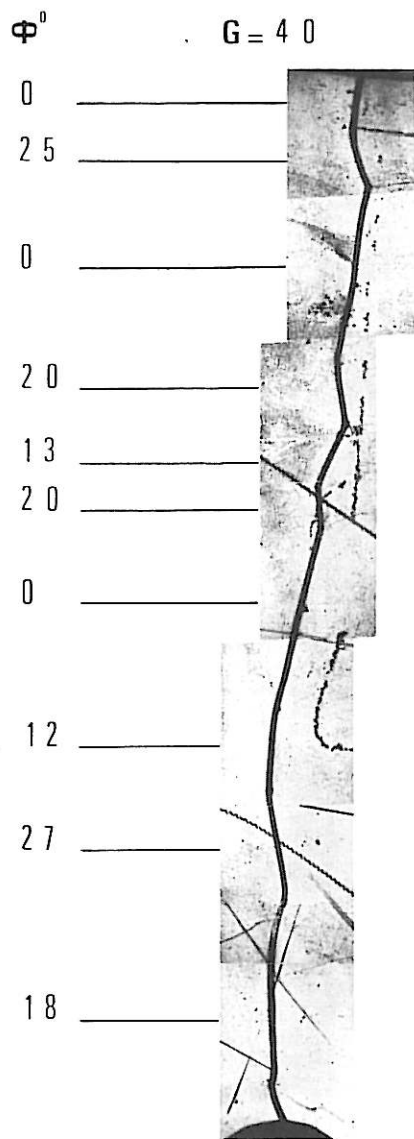
.../...

de grains sont repérés. Une fiche descriptive accompagne ce montage en donnant la désorientation des cristaux, la valeur du paramètre d'asymétrie ϕ et si besoin est, sa fréquence d'apparition. Après attaque intergranulaire, nous pouvons ainsi observer nos échantillons au microscope électronique à balayage et à fort grandissement et corréler l'attaque intergranulaire aux paramètres cristallographiques. D'après une étude que nous avons réalisée sur les bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ [VI-1], il semble que pour certaines positions d'asymétrie, il faut faire appel à d'autres causes que le hasard pour en expliquer la présence : soit ces positions se rencontrent fréquemment, soit elles donnent des portions de joints rectilignes sur de grandes longueurs. Dans les deux cas, cela indique une certaine stabilité. Cependant, il n'a pas été possible de préciser une relation directe avec l'indexation des plans de joints dans l'un ou l'autre cristal. La stabilité d'un joint de grains dépend en fait de nombreux paramètres : équilibre d'un noeud triple, relaxation de contraintes, propriétés de densité atomique, ségrégation, etc

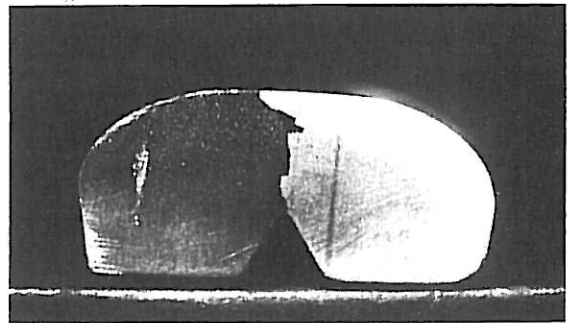
VI - B INFLUENCE DES CONDITIONS D'ATTAQUE

Après avoir tracé la courbe courant-tension de nos échantillons dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 2N, nous avons choisi des conditions d'attaque conformément à notre modèle de dissolution : de façon à avoir des dimensions de sillon intergranulaire suffisamment importantes, nous avons choisi un potentiel de 1100 mV/E.C.S. en début de transpassivité correspondant à un courant moyen de 10 mA/cm^2 . Devant la faible pénétration de la corrosion, nous avons alors été amenés à travailler à une température de 50°C , ceci afin de réduire le temps d'attaque qui reste cependant de l'ordre de 12 heures. La quantité d'électricité qui a traversé la cellule est alors de 410 C/cm^2 .

.../...

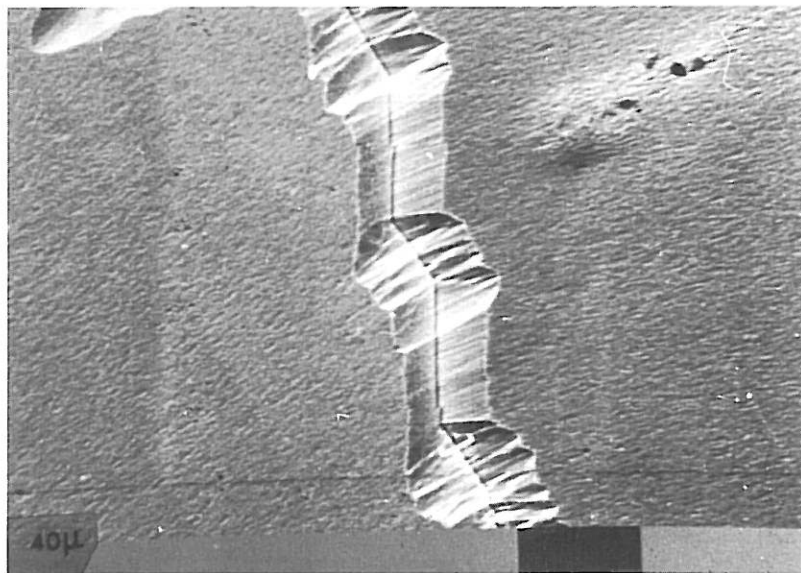


$\langle 110 \rangle \theta = 59^\circ$

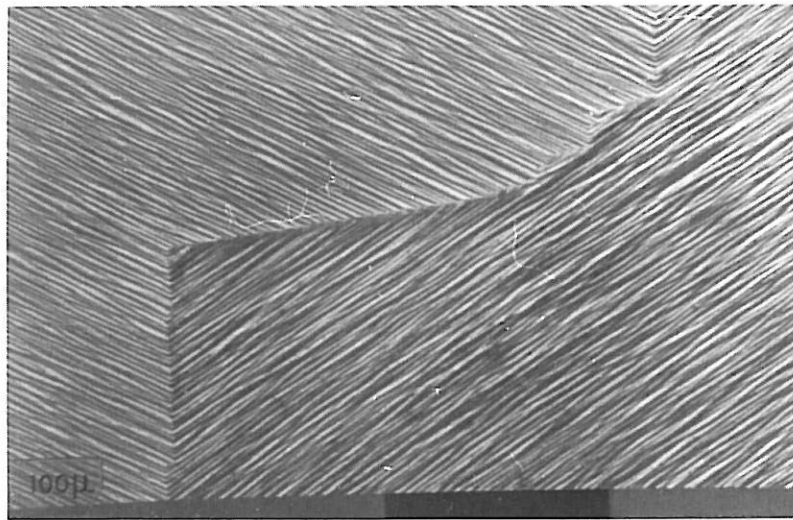


$\langle 110 \rangle \theta = 69^\circ$

$\langle 100 \rangle \theta = 40^\circ$



$\langle 110 \rangle \theta = 22^\circ$



$\langle 110 \rangle$

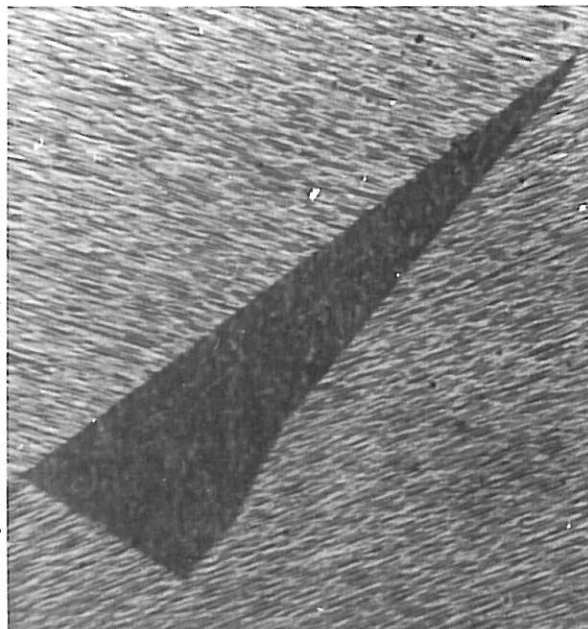
$\theta = 59^\circ$

MACLE

(111) →

MACLE

(211) →



MACLE

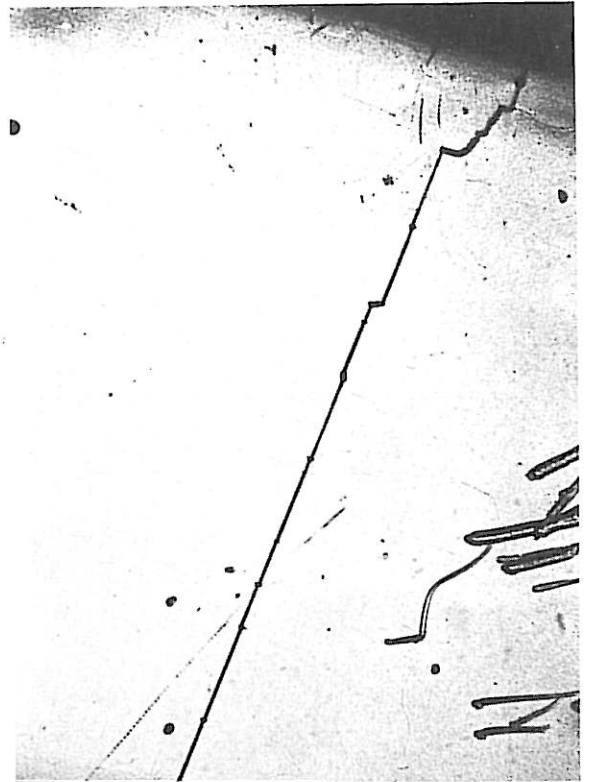
(211) ←

Planche VI 5



$\langle 110 \rangle \theta = 59^\circ$

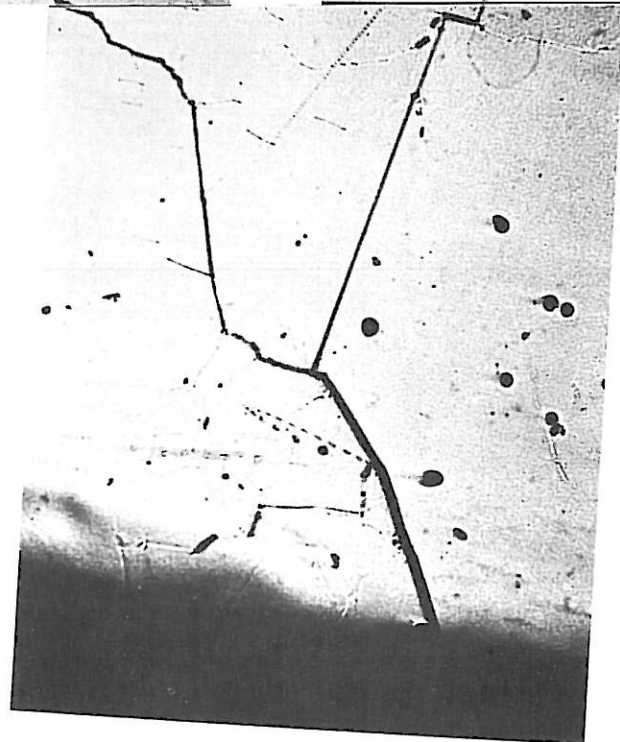
$\theta = 10^\circ$



$\theta = 70^\circ$



$\theta = 59^\circ$



VI-B-a Influence du temps d'attaque

Nous avons tenté dans ce travail de relier les caractéristiques des sillons d'attaque à des données structurales et cristallographiques. Il était donc important de s'assurer que les conditions d'attaque choisies entraînaient la formation d'un sillon ayant atteint un profil d'équilibre, c'est-à-dire un angle d'ouverture α constant.

Nous nous sommes d'abord assurés de la reproductibilité des caractéristiques du sillon après des attaques à quantité d'électricité constante puis nous avons progressivement augmenté le temps d'attaque. A titre d'exemple, le tableau suivant résume les résultats obtenus sur la face parallèle à l'axe de flexion du bicristal $\langle 100 \rangle$, $\theta = 40^\circ$.

Q C/cm ²	410	746	1520
α degrés	135	127	127
Temps d'attaque (heures)	15	27	56

Etant donné que la précision sur la mesure de l'angle est de l'ordre de 4° , on peut estimer que le profil atteint est stable après le passage d'environ 400 coulombs. Sur la section de cet échantillon perpendiculaire à l'axe de flexion, nous avons vérifié qu'il en était de même : ce dont nous voulions nous assurer puisque sur les sections, le joint de grains est asymétrique. Quant aux dimensions des sillons d'attaque intergranulaire, nous avons vérifié qu'elles suivaient bien une loi de progression linéaire pour des quantités d'électricité croissantes conformément au modèle de dissolution.

.../...

VI-B-b Influence de la pureté

L'analyse comparée de la tête et de la queue des bicristaux donnée au chapitre II a révélé un accroissement du taux d'impuretés en fin de la solidification. Nous avons donc attaqué deux échantillons en vue de déterminer une éventuelle influence de la pureté sur le taux d'attaque et le faciès du sillon. Le tableau ci-dessous indique à titre d'exemple, la largeur, la hauteur et l'angle d'ouverture α du sillon ainsi que leurs rapports pour l'échantillon <100> 70° pour lequel nous avons pu disposer de parties provenant de la tête et de la queue. Nous avons aussi rappelé le taux global d'impuretés T puis les concentrations en éléments majeurs chrome et nickel, ceci à titre indicatif, car rien ne nous permet d'affirmer que certains éléments ne sont pas ségrégués au joint de grains.

	L	H	α	T	Cr	Ni
	microns	microns	degrés	%	%	%
Tête	26,0	5,1	140	0,085	17,2	13,5
Queue	42,2	7,5	140	0,111	20,0	14,3
Rapport	1,62	1,48	1	1,42	1,16	1,06

On remarque que l'angle du sillon est conservé alors que le taux d'impuretés entraîne une augmentation importante des dimensions du sillon d'attaque. Notons aussi la présence d'un gradient en chrome et en nickel ; ceci peut avoir une influence sur les propriétés des joints de grains. En effet, une étude récente [VI-2] sur la diffusion du fer et du nickel (à dilution infinie) dans différents alliages fer-chrome-nickel austénitiques à teneur variable en nickel a permis de montrer que l'énergie des joints de grains croît avec une augmentation relative de la teneur en chrome par rapport à une diminution de celle du nickel. Cependant, dans notre cas, la variation en chrome est trop

.../...

faible pour que l'on enregistre un effet sur l'angle α . Cet angle étant resté constant entre la tête et la queue du bicristal et conformément à notre modèle, il semble que nous n'avons pas d'effet de ségrégation visible. L'observation au microscope électronique à balayage a montré que le faciès du sillon est très régulier en tête de cristal alors qu'à la queue il est constitué sur toute sa longueur d'une série de piqûres imbriquées les unes dans les autres. La forte augmentation de la teneur en impuretés et la densité de défauts cristallins pourraient expliquer l'évolution du faciès du sillon d'attaque vers la queue du bicristal. L'augmentation des dimensions du sillon, quant à elle, est expliquée par l'influence des impuretés sur l'énergie d'activation de la dissolution et en particulier sur l'énergie de formation des sites actifs. Dans le reste de notre travail, nous n'avons travaillé que sur des échantillons prélevés à la même distance proche de la tête des bicristaux.

VI-B-c Anisotropie des vitesses de dissolution en fonction de l'orientation cristalline

La surface des sections perpendiculaires à l'axe de flexion est toujours de type $\{100\}$ pour les échantillons de flexion $\langle 100 \rangle$ et la surface parallèle à l'axe de flexion de type $\{0 k l\}$. Pour les bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$, on aurait respectivement des faces $\{110\}$ et $\{k k l\}$. Or l'anisotropie d'un certain nombre de propriétés du joint a déjà été remarquée (corrosion, diffusion ...). C'est pourquoi, dans cette étude structurale faisant intervenir des vitesses de dissolution, nous avons recherché un éventuel effet d'anisotropie des vitesses de dissolution en fonction de l'orientation cristalline.

.../...

Cette étude a été réalisée dans une cellule d'attaque qui permet de n'exposer qu'une partie de la surface de l'échantillon. Nous mesurons la différence de niveau entre la surface attaquée et la surface isolée après dissolution pendant un temps fixé à 15h pour toutes les expériences. Nous évaluons les dénivellations à l'aide d'un profilograph Perthen type FTK 225 muni d'une pointe de diamant. Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour quelques plans cristallographiques.

θ degrés	{h k l}	H microns
0	001	65
28	014	50
37	013	47
53	012	45
67	023	44
83	\approx 011	45
	111	40

Les valeurs données dans ce tableau résultent de deux déterminations expérimentales. Les vérifications faites à l'aide des rayons X montrent que nous ne sommes jamais éloignés de plus de trois degrés de la surface recherchée. Nos résultats montrent que les plans de type {100} se dissolvent très rapidement, près de 50% plus vite que les autres plans, lesquels, étant donné la précision des mesures, à 2-3 microns près, ne se distinguent guère les uns des autres. Cela permet de conclure que l'anisotropie de dissolution est peu importante pour les désorientations étudiées et que nos mesures de

.../...

largeur et de hauteur des sillons seront comparables entre elles. Du fait de la dissolution rapide des plans $\{100\}$, seules les valeurs de désorientation proches de 0° peuvent être influencées par l'anisotropie, et ceci uniquement lors de l'attaque perpendiculaire à l'axe de flexion puisque l'attaque parallèle se fait toujours sur une face de type $\{001\}$ ou $\{011\}$.

VI - C ATTAQUE PERPENDICULAIRE A L'AXE DE FLEXION

VI-C-a Axe de flexion $\langle 100 \rangle$

Sur la planche VI-7, nous présentons dans le cas de l'attaque perpendiculaire à l'axe de flexion, le faciès de quelques sillons d'attaque obtenus pour des bicristaux de désorientations différentes. Rappelons que dans ce cas, la surface générale, de type $\{h k 0\}$, admet les mêmes indices que le plan du joint de grains et varie d'une désorientation à l'autre. L'observation ayant été faite par l'intermédiaire de répliques plastiques, l'empreinte apparaît en relief. On remarque que l'attaque est uniforme sur la surface et dans le sillon sauf pour quelques rares échantillons dont l'attaque est en fait une succession de piqûres imbriquées les unes dans les autres comme dans le cas du cliché 1. Dans certains cas, ces piqûres peuvent atteindre des dimensions importantes ce qui crée une dispersion dans les mesures. Ce phénomène est dû à une accumulation d'impuretés dans le plan du joint de grains. Les clichés 4 et 5 révèlent une dissymétrie géométrique du sillon d'attaque. Nous avons montré [VI-1] que ce phénomène est lié au fait que le plan du joint de grains n'est pas perpendiculaire à la surface de l'échantillon et qu'il est bissecteur de l'angle dièdre du sillon d'attaque. La figure VI-8 présente l'ensemble de nos résultats. Nous y avons reporté l'évolution de la largeur et de la hauteur des sillons d'attaques en fonction de l'angle de désorientation θ . La corrosion est faible pour les joints proches de $\theta = 0$ et 90° : en effet, ces joints de grains, dit de faible désorientation, sont constitués de parois de dislocations et leur énergie mesurée expérimentalement ou évaluée par les calculs de Read [VI-17] est faible.

.../...

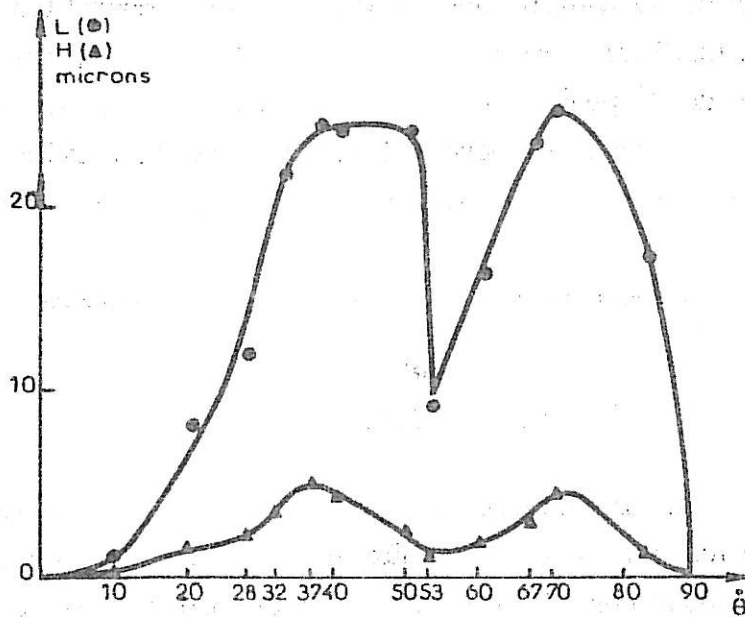


Figure VI-8 : Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$: Variation des dimensions des sillons d'attaque avec la désorientation θ .

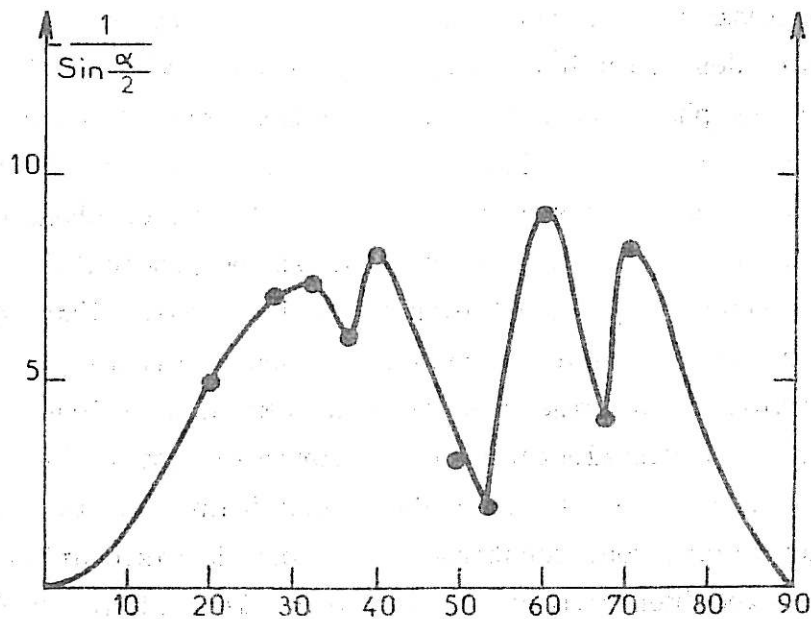
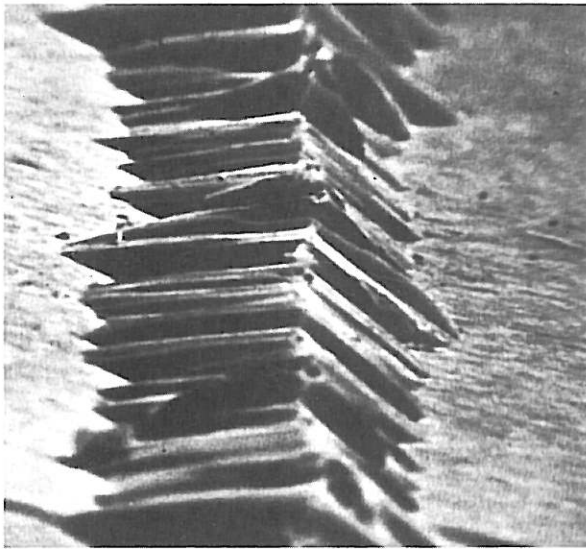
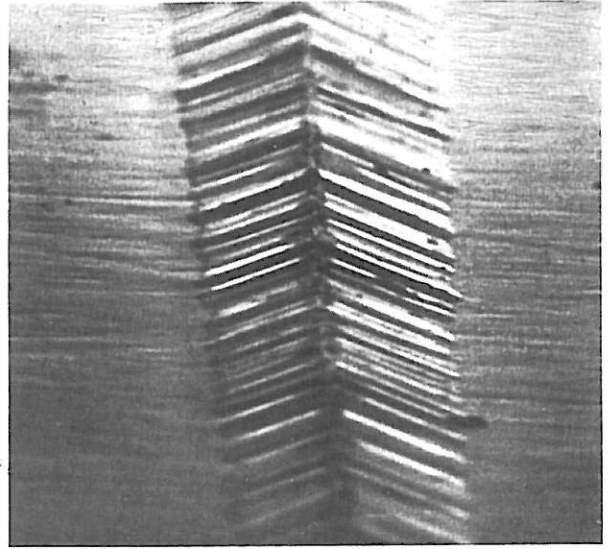


Figure VI-9 : Evolution du facteur $(\sin \frac{\alpha}{2})^{-1}$ en fonction de la désorientation.



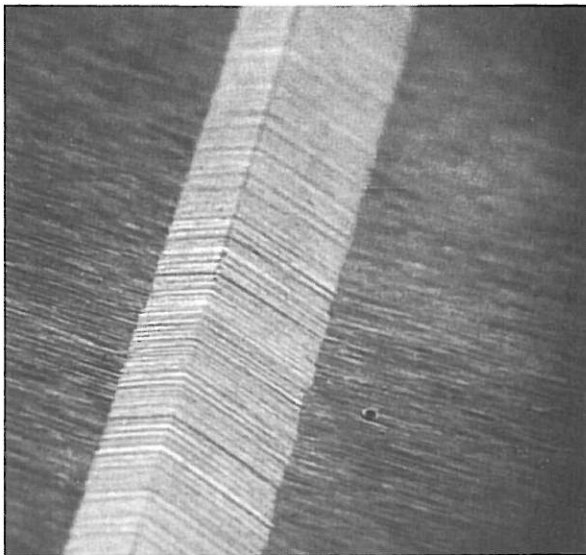
1

$$\theta = 37^{\circ}$$



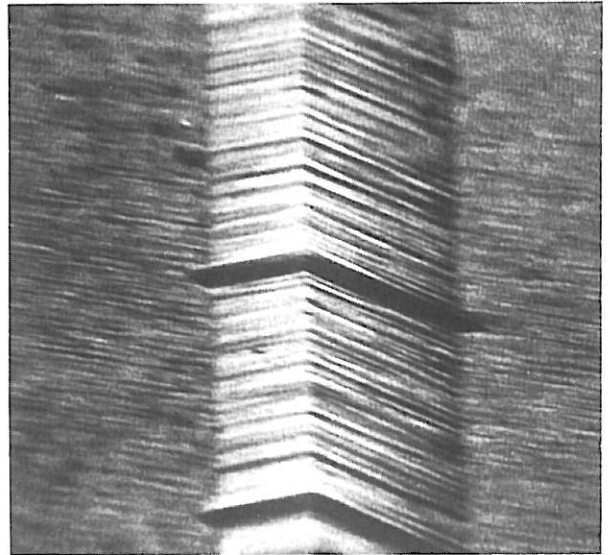
2

$$\theta = 40^{\circ}$$



3

$$\theta = 60^{\circ}$$

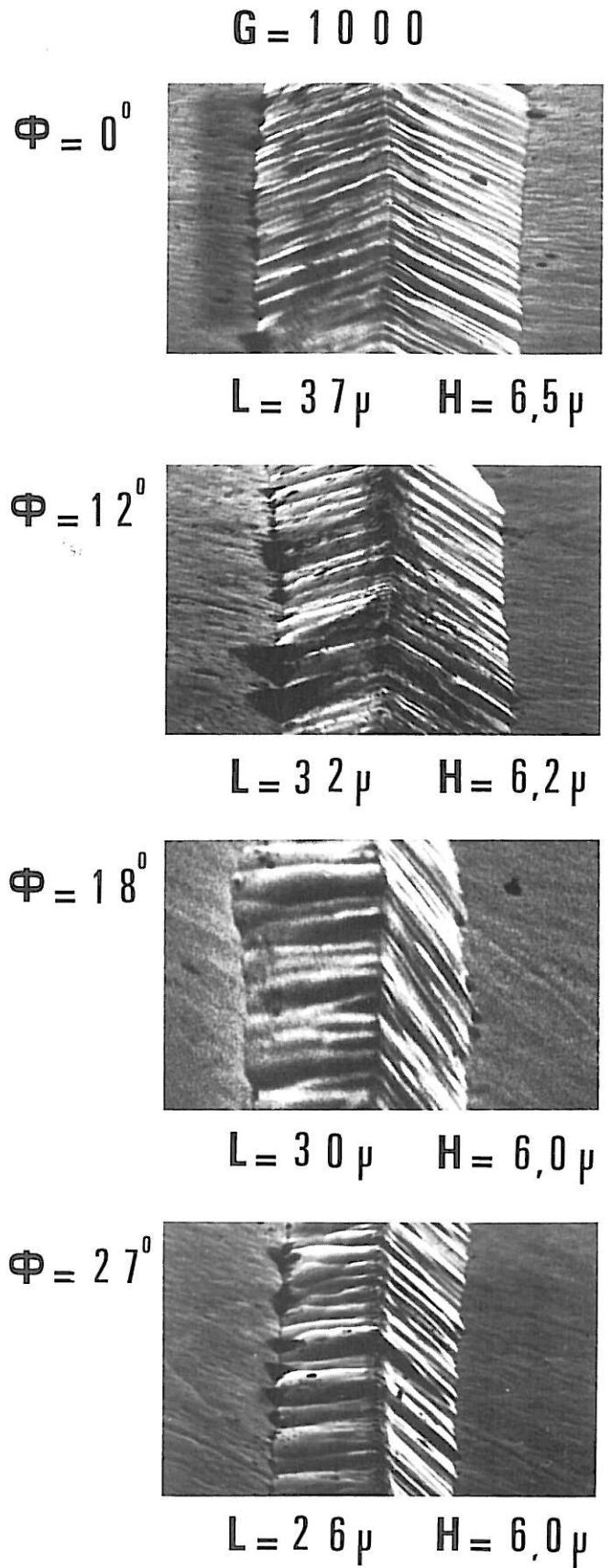
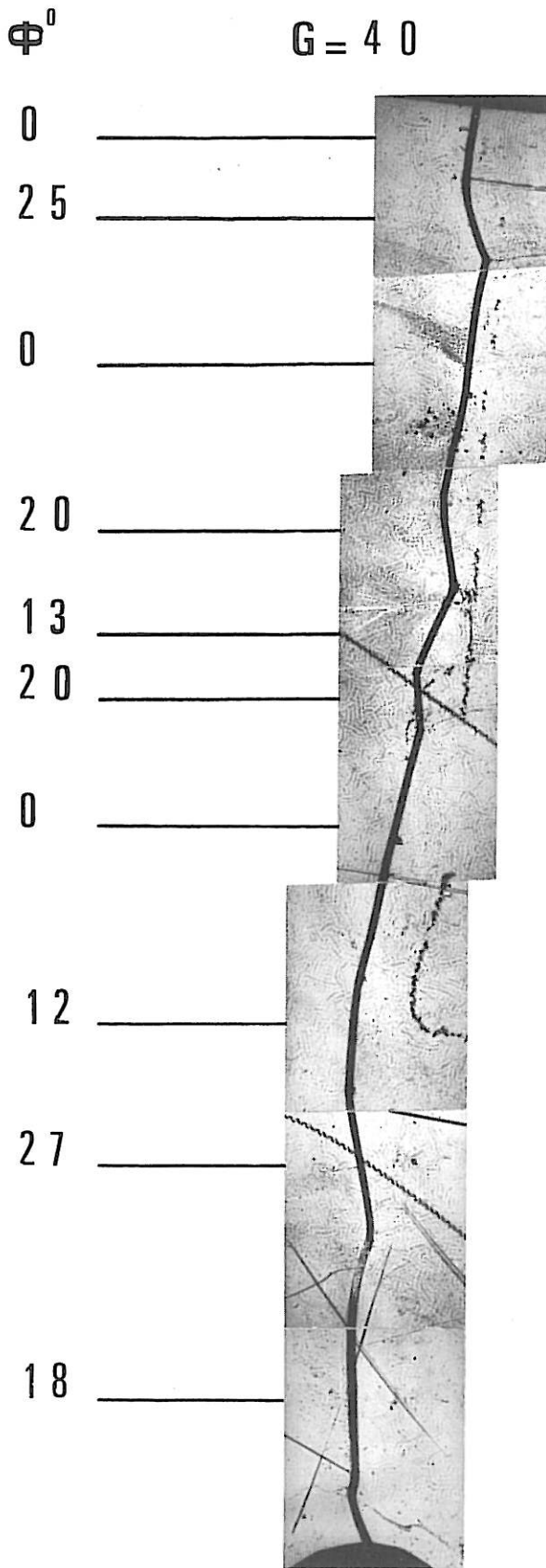


4

$$\theta = 67^{\circ}$$

$$G = 1600$$

PLANCHE VI 7



$\theta = 40^0$

De plus, le plan des joints de grains est proche, respectivement, d'un plan cristallographique dense de bas indices {100} ou {110}. A zéro degré, la surface de l'échantillon est proche d'un plan {100} et à quatre vingt dix degrés d'un plan {110} ; or, nous avons vu précédemment que les plans {100} se dissolvent plus vite que les plans {110} ; cela explique que la corrosion évolue lentement à partir de $\theta = 0^\circ$ alors qu'elle évolue vite à partir de $\theta = 90^\circ$. Entre $\theta = 30^\circ$ et $\theta = 80^\circ$, les joints de grains dits de grande désorientation sont fortement attaqués et la corrosion présente un palier. On remarque que la macle $\langle 100 \rangle \theta = 37^\circ$ {130} ne présente pas un caractère particulier alors que la macle complémentaire $\frac{\pi}{2} - 37^\circ = 53^\circ$ soit $\langle 100 \rangle \theta = 53^\circ$ {120} présente un minimum de corrosion. On observe en outre la dissymétrie de cette courbe par rapport à $\theta = 45^\circ$ qui comme nous le verrons ultérieurement est due au type de défauts présents dans les joints de grains. Sur la figure VI-9, conformément au modèle de dissolution du chapitre III, nous avons reporté l'évolution de $I_J/I_S = (\sin \frac{\alpha}{2})^{-1}$ en fonction de la désorientation θ . Les angles α sont les angles d'ouverture α expérimentaux des sillons d'attaque intergranulaires. Comme nous avons travaillé à $I_S = \text{cste}$, cette courbe traduit l'importance de la pénétration intergranulaire (proportionnelle à I_J le courant de joint). Cette courbe nécessite les mêmes remarques que la courbe VI-8. Cependant, on met ici en évidence la moindre susceptibilité à la corrosion intergranulaire des macles $\langle 100 \rangle \theta = 37^\circ$ {130}, $\langle 100 \rangle \theta = 53^\circ$ {120} et $\langle 100 \rangle \theta = 67^\circ$ {230}.

VI-C-b Axe de flexion $\langle 110 \rangle$

Dans le cas de l'attaque perpendiculaire à l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$, l'observation de la corrosion intergranulaire montre qu'il n'y a pas de pénétration intergranulaire. Pour toutes les désorientations, on met seulement en évidence une trace au niveau du joint de grains. Cette trace est suivant le cas une simple ligne ou bien un sillon très large et plat d'angle d'ouverture proche de 180° . Dans ce dernier cas, il n'est pas possible de faire de mesure car on est à la limite de la résolution. Nous pouvons

.../...

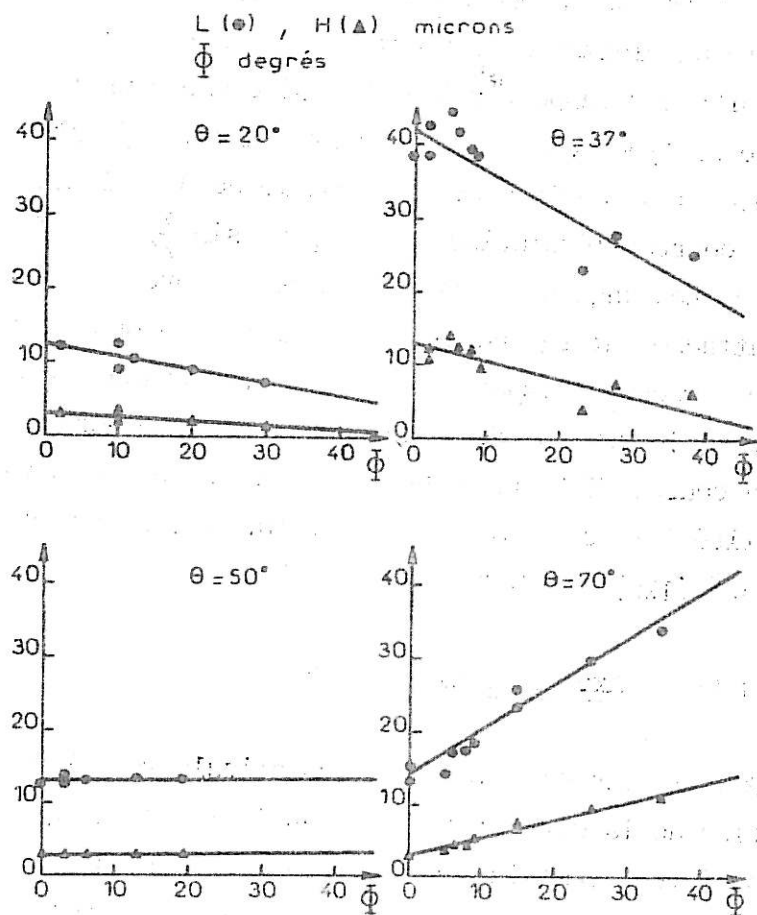


Figure VI-11 : Axe de flexion $\langle 100 \rangle$: Evolution des largeurs et hauteurs en fonction de l'asymétrie Φ pour $\theta = 20^\circ - 37^\circ - 50^\circ - 70^\circ$.

expliquer l'absence de pénétration de la corrosion aux joints de grains par le fait que la dissolution des surfaces (ici de type $\{h h 1\}$) due au courant I_S est au moins aussi rapide que celle des joints de grains due au courant I_J .

VI - D ATTAQUE PARALLELE A L'AXE DE FLEXION

VI-D-a Axe de flexion $\langle 100 \rangle$

Dans le cas de l'attaque parallèle à l'axe de flexion, la surface générale ici de type $\{100\}$ est identique pour tous les échantillons. Cet état de chose nous permet donc de comparer directement la corrosion intergranulaire des différents bicristaux. Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, la trace des joints de grains est une ligne brisée dont les éléments admettent différentes valeurs du paramètre d'asymétrie ϕ . Rappelons que l'angle ϕ est mesuré entre la position du joint symétrique de flexion et la position du joint réel (chapitre II). La planche VI-10 illustre le cas d'un bicristal $\langle 100 \rangle \theta = 40^\circ$. Nous y avons reporté les paramètres d'asymétrie ϕ et quelques clichés de microscopie électronique à balayage faits sur réplique plastique. Pour tous les bicristaux, nous avons reporté les dimensions des sillons d'attaque (largeur et hauteur) en fonction du paramètre d'asymétrie ϕ . Nous présentons sur la figure VI-11 quelques aspects de cette évolution pour quatre désorientations. Les incertitudes sur le grandissement et sur les mesures conduisent à une certaine dispersion des points expérimentaux. De plus, les valeurs d'asymétrie observées ne couvrent pas tout le domaine angulaire possible ($0^\circ < \phi < 45^\circ$). Les positions asymétriques des segments des joints rencontrés sont, semble-t-il, aléatoires. Cependant, il paraît logique de penser que puisque le joint de grains du germe bicristallin initial a une asymétrie nulle, le joint de grains qui sera généré s'écartera peu de cette position. Par ailleurs, il n'est pas exclu que certaines positions d'asymétrie correspondent à des structures plus stables que celle du joint initial $\phi = 0$.

.../...

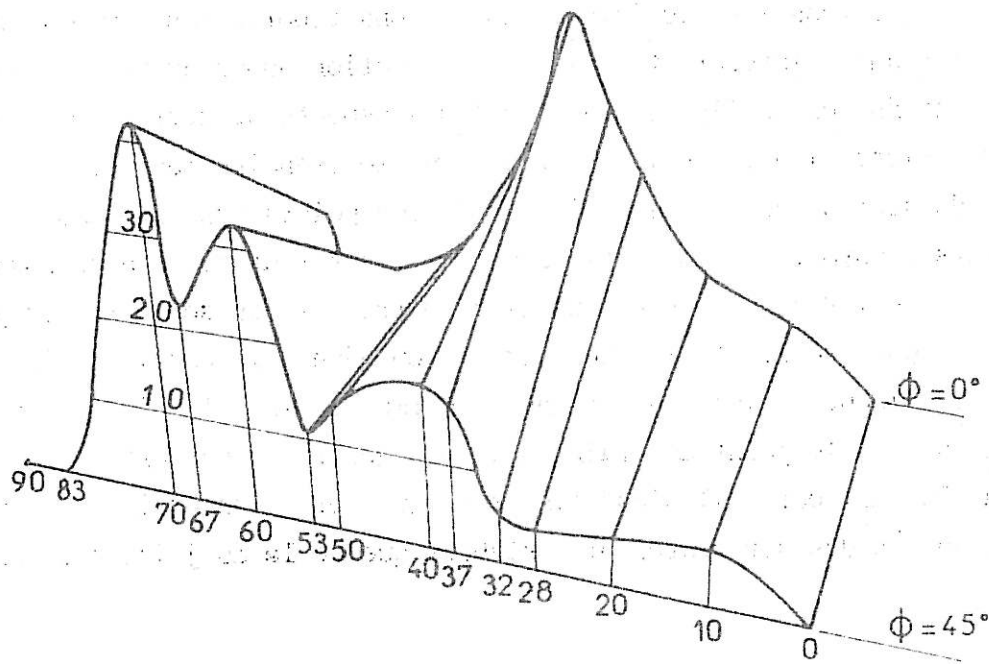
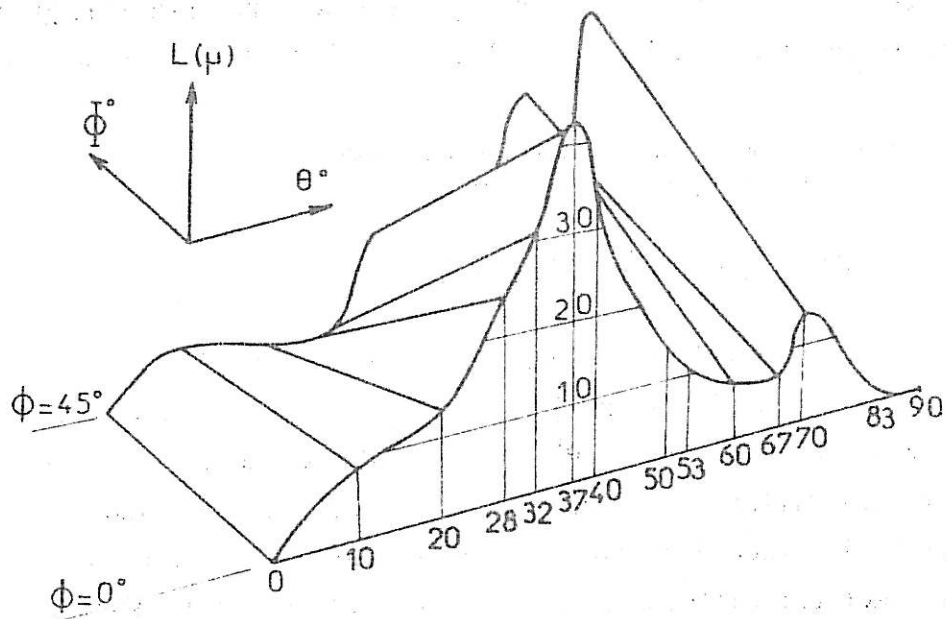


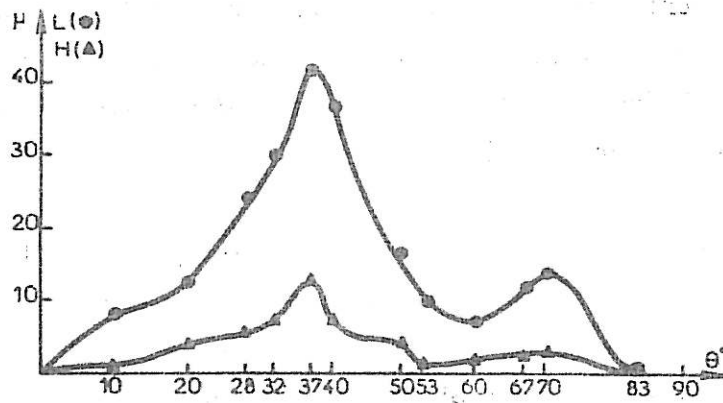
Figure VI-12 : Variation de la largeur L des sillons en fonction de la désorientation θ et de l'asymétrie ϕ .

En examinant l'ensemble des résultats, nous notons dans tous les cas une variation de la corrosion que nous pouvons considérer comme linéaire en fonction de l'asymétrie. Devant la dispersion des mesures, nous n'écartons pas la possibilité de variations caractéristiques fines s'écartant de la linéarité ; mais, il faudrait avoir beaucoup plus de données en fonction de l'asymétrie pour préciser ce point.

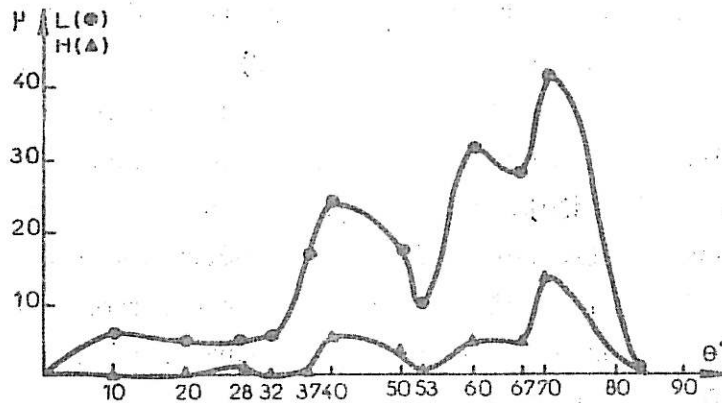
Nous avons mis en évidence que la pente de ces droites montre une évolution caractéristique en fonction de la désorientation θ° . La figure VI-12 résume nos résultats en prenant comme paramètre la largeur des sillons d'attaque. L'évolution y est portée en fonction de la désorientation θ de 0° à 90° et de l'asymétrie ϕ de 0° à 45° (du premier au deuxième plan du montage).

Sur la figure VI-13, nous avons reporté l'évolution de la largeur et de la hauteur des sillons d'attaques à $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 45^\circ$: on remarque à $\phi = 0^\circ$ que pour les angles de désorientations proches de $\theta = 0^\circ$ et 90° , l'importance de la corrosion est faible puis croît rapidement. Un minimum est observé près de la macle $\langle 100 \rangle \theta = 53^\circ \{120\}$ alors que l'on a un maximum pour la macle $\langle 100 \rangle \theta = 37^\circ \{130\}$ et pour les désorientations proches de $\langle 100 \rangle \theta = 67^\circ \{230\}$. Il faut surtout remarquer que le maximum de corrosion est obtenu pour la macle $37^\circ \{130\}$. Pour l'asymétrie à $\phi = 45^\circ$, l'évolution de la corrosion est assez différente puisque la pénétration intergranulaire reste faible jusqu'à $\theta = 35^\circ$ puis croît et passe par un minimum pour $\langle 100 \rangle \theta = 53^\circ \{120\}$, croît à nouveau jusqu'à $\theta = 70^\circ$ en marquant un minimum pour $\langle 100 \rangle \theta = 67^\circ \{230\}$ et décroît vers $\theta = 90^\circ$. Pour $\phi = 45^\circ$, le maximum de corrosion est observé à $\theta = 70^\circ$ alors que pour $\phi = 0^\circ$, on obtenait à $\theta = 37^\circ$. Ce phénomène explique l'inversion de pente des droites d'évolution de la corrosion en fonction de l'asymétrie ($\phi = 0^\circ \rightarrow \phi = 45^\circ$). La figure VI-14 montre qu'à partir de $\theta = 0^\circ$, les pentes sont négatives et de plus en plus fortes ; puis l'on passe par un maximum à $\theta = 37^\circ \{130\}$. La pente s'annule vers $\theta = 53^\circ \{120\}$, croît et devient positive jusqu'à $\theta = 70^\circ$, un minimum marque la macle

.../...



- joint symétrique $\phi = 0^\circ$.



- joint asymétrique $\phi = 45^\circ$.

Figure VI-13 : Attaque parallèle à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$:
Variation de la largeur et de la hauteur.

Evolution des grandeurs mesurées avec l'asymétrie (Φ)
 et la désorientation (θ).
 Largeur (—) Hauteur (---).

Figure VI-14

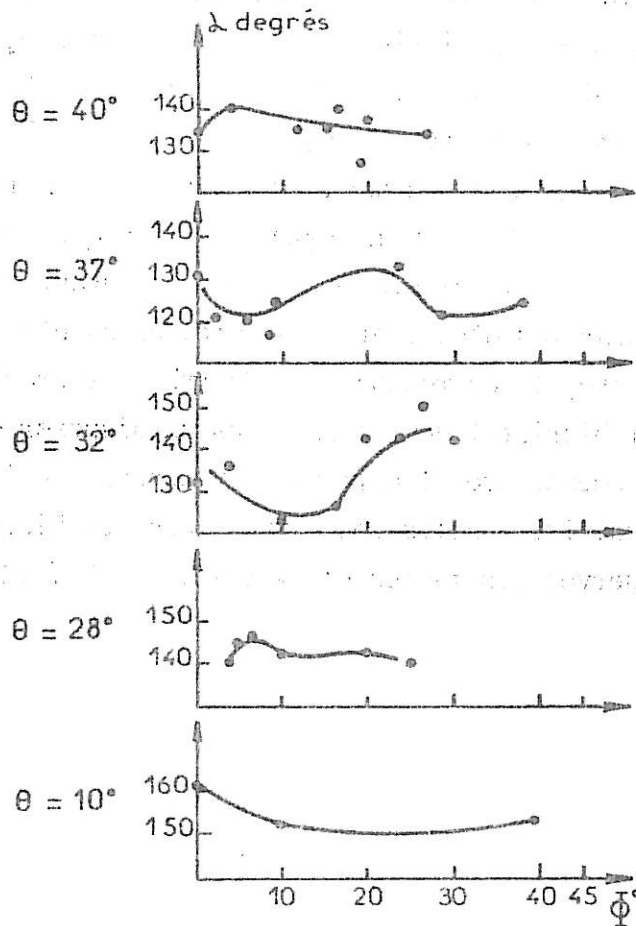
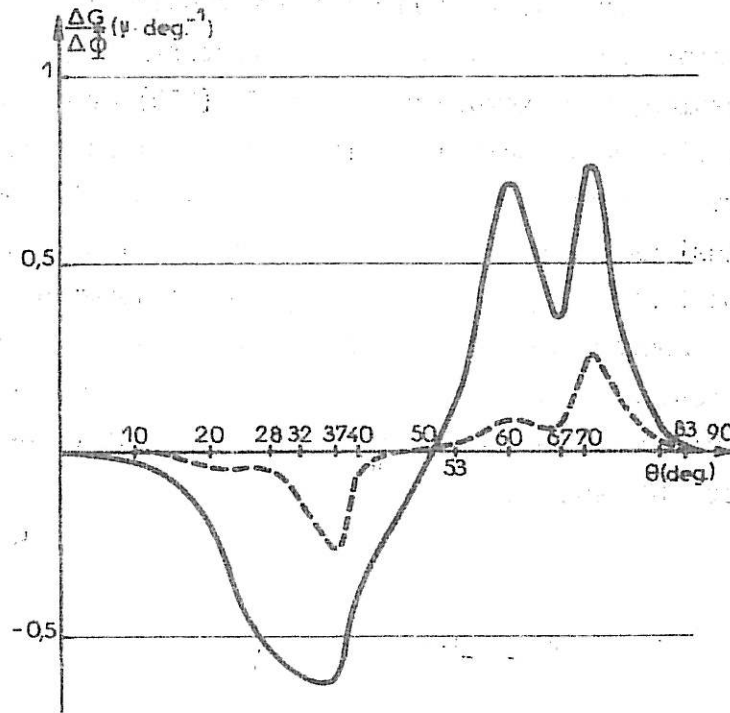


Figure VI-15 : Variation de l'angle α en fonction de l'asymétrie Φ .

$\theta = 67^\circ$ {230} puis s'annule vers $\theta = 90^\circ$. Il faut à nouveau remarquer que nous n'avons ^{pas} de symétrie de la corrosion par rapport à $\theta = 45^\circ$ et que les désorientations complémentaires ne sont pas caractérisées par des pentes égales en valeur absolue, par exemple pour $\theta = 37^\circ$ {130} et $\frac{\pi}{2} - \theta = 53^\circ$ {120}. Quant à la variation de l'angle d'ouverture des sillons d'attaques en fonction de l'asymétrie ϕ , nous voyons sur la figure VI-15 qu'il est difficile d'en tirer des conclusions parce que pour une désorientation θ donnée, la dispersion est assez importante et que nous n'avons pas suffisamment de points expérimentaux. Cependant, conformément à notre modèle qui associe un angle faible à une plus forte corrosion, on note que $\theta = 37^\circ$ est très sensible à la corrosion intergranulaire alors que les valeurs θ des faibles désorientations $\theta = 28^\circ$ et 10° sont peu sensibles.

VI-D-b Axe de flexion <110>

Dans le cas de l'attaque parallèle à l'axe de flexion <110>, la surface générale identique pour tous les bicristaux, est de type {110}. Comme dans le cas des bicristaux d'axe de flexion <100>, nous avons observé une variation de la corrosion avec le paramètre d'asymétrie. Sur la figure VI-16, nous avons reporté la largeur des sillons d'attaque intergranulaire en fonction du paramètre d'asymétrie qui pour les joints de flexion <110> peut varier de 0 à 90° , en indiquant dans chaque cas la désorientation correspondante du bicristal étudié, celle-ci pouvant varier de 0 à 180° . Nous voyons que pour les désorientations situées avant $\theta = 90^\circ$ et pour une asymétrie croissante, la corrosion décroît très fortement et qu'au-delà de $\theta = 90^\circ$ pour le seul bicristal dont nous avons pu disposer <110> $\theta = 120^\circ$, la corrosion augmente avec l'asymétrie. Cependant, grâce à la présence de cristaux insulaires maclés rencontrés dans les bicristaux 39° et 59° , nous avons pu observer les macles <110> $\theta = 109^\circ,47$ {112} et <110> $\theta = 70^\circ,53$ {111}.

.../...

Par exemple, dans le bicristal $\theta = 59^\circ$, nous avons observé une dissociation du joint de grains en deux joints de grains dont l'un correspondait à la macle $70^\circ,53 \{111\}$ et l'autre au complément $70^\circ,53 - 59^\circ = 11^\circ$. Ce joint de grains a été présenté sur la planche VI-6. Cette macle ne s'attaque pas à $\phi = 0^\circ$ car elle correspond à un plan dense $\langle 110 \rangle \theta = 70^\circ,53 \{111\}$ et donne une interface de faible énergie donc peu sensible à la corrosion. Pour la macle complémentaire $\langle 110 \rangle \theta = 109^\circ,47 \{112\}$ observée dans le bicristal $\theta = 39^\circ$, l'attaque à $\phi = 0^\circ$ est nulle mais croît très fortement avec l'asymétrie. Ceci parce qu'on s'éloigne de la position de coïncidence où le joint de grains, plan $\{112\}$ de faible énergie, est plan de symétrie entre les deux cristaux. Sur la figure VI-7, nous avons reporté la variation de l'angle d'ouverture α des sillons d'attaque en fonction de la désorientation et de l'angle d'asymétrie ϕ . On observe que les deux macles $\theta = 109^\circ,47$ et $\theta = 70^\circ,53$ ne sont pas attaquées puisqu'elles présentent un angle α proche de $\theta = 180^\circ$. Hormis ces deux cas particuliers, comme pour les résultats des bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ nous voyons que l'angle α varie peu avec l'asymétrie ϕ . D'une façon générale, sa variation est de l'ordre d'une dizaine de degrés et semble présenter une légère décroissance lorsque ϕ augmente ce qui peut être dû à une augmentation du nombre de défauts parce qu'on s'éloigne de la position du joint de grains symétrique $\phi = 0^\circ$ normalement imposé par le germe bicristallin, mais cette variation est peu significative. On remarque que les sillons intergranulaires ont des angles α largement ouverts (fortes valeurs de α) ce qui indique une faible susceptibilité à la corrosion des zones intergranulaires donc certainement une énergie de joint de grains assez faible. De plus, l'angle α varie peu avec le paramètre d'asymétrie ϕ (sauf pour les macles) ce qui indique une faible variation de l'énergie intergranulaire avec ϕ . Par contre, comme l'angle α est grand, la largeur des sillons est très sensible à toute variation de l'angle α et c'est pourquoi ce paramètre peut présenter de grandes variations avec l'asymétrie ϕ (figure VI-16).

.../...

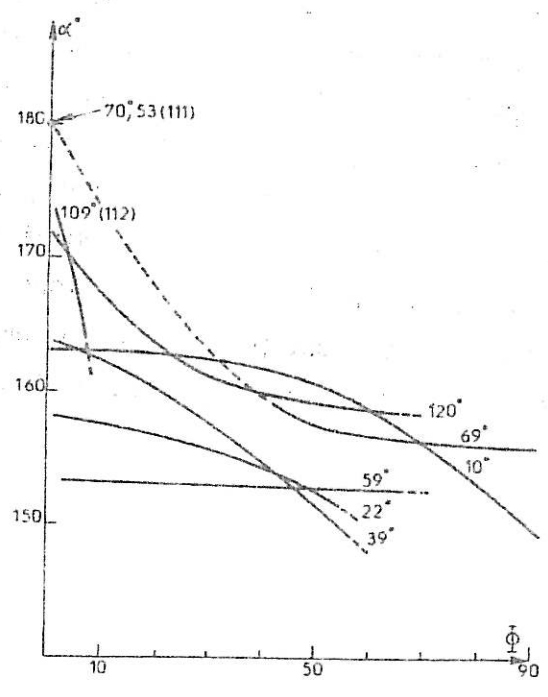
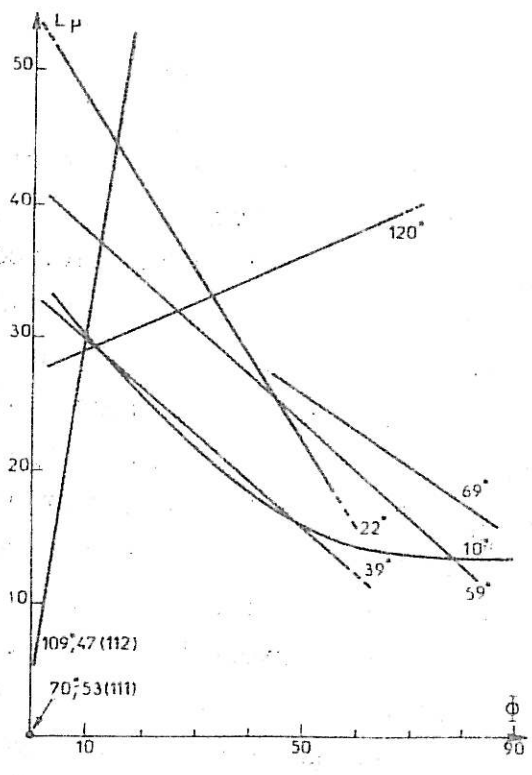


Figure VI-16 : largeur L.
 Figure VI-17 : Angle α .

Considérons maintenant les joints de grains symétriques de flexion $\langle 110 \rangle$. Sur la figure VI-18, nous avons reporté pour $\phi = 0^\circ$, la largeur L et l'angle d'ouverture α des sillons d'attaque intergranulaire. Bien que nous n'ayons pas de bicristaux de désorientation supérieure à $\theta = 120^\circ$, nous pouvons résumer les résultats de corrosion intergranulaire de la façon suivante :

- pour les désorientations correspondant à des plans de coïncidence de bas indice, la corrosion est faible, presque nulle pour les bicristaux de désorientations proches de $\langle 110 \rangle \theta = 0^\circ \{110\}$, $\langle 110 \rangle \theta = 180^\circ \{100\}$ et de la macle $\langle 110 \rangle \theta = 70^\circ,53 \{111\}$, faible pour la macle $\langle 110 \rangle \theta = 109^\circ,47 \{112\}$. Dès que la désorientation s'écarte de ces valeurs particulières, la corrosion s'accroît fortement. On peut en outre noter que les angles α sont d'une façon générale plus grands pour les sillons des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ que pour ceux d'axe $\langle 100 \rangle$, ce qui traduit une plus faible susceptibilité à l'attaque intergranulaire d'autant plus que la surface générale de type $\{110\}$ s'attaque moins que celle de type $\{100\}$ (axe de flexion $\langle 100 \rangle$).

En conclusion de ce paragraphe, grâce aux conditions d'attaques définies par notre modèle de dissolution des joints de grains (chapître III), nous avons pu mener à bien cette étude de l'influence des paramètres cristallographiques sur la susceptibilité des joints de grains à la corrosion. L'étude des bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ a montré l'importance du rôle de l'angle de désorientation θ et du paramètre d'asymétrie ϕ . Nous allons voir maintenant comment ces résultats sont en accord avec une étude de diffusion intergranulaire avant d'aborder le problème en considérant la structure propre des joints de grains.

.../...

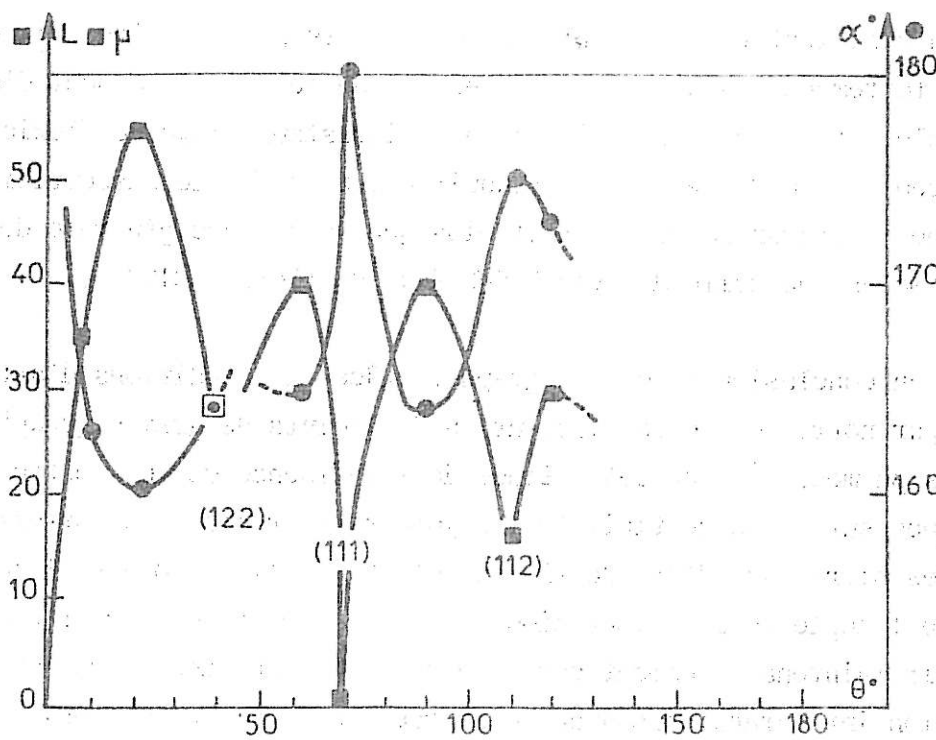


Figure VI-18 : Axe de flexion $\langle 110 \rangle$: asymétrie nulle.
Variation des largeurs et angles des sillons intergranulaires.

VI - E AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE

Ce paragraphe rassemble les résultats d'une étude de diffusion [VI-6] faite au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Ecole Centrale de Lyon* sur les bicristaux d'acier inoxydable d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ que nous avons employé dans notre étude de corrosion. Le but de ce travail a été de réaliser une autodiffusion intergranulaire de l'isotope Fe 59 associée à la technique d'autoradiographie pour étudier l'influence de la désorientation θ des bicristaux. Comme nous le verrons, le rôle du paramètre d'asymétrie ϕ a aussi été mis en évidence et les auteurs ont cherché à relier les constantes de diffusion à l'énergie des joints de grains.

Dans un premier temps, l'autodiffusion en volume a été étudiée. La mesure de l'activité et le calcul de la concentration en radiotraceur pour différentes températures sont réalisés par la méthode de Gruzin généralisée [VI-7 et 8]. La diffusion intergranulaire est ensuite traitée avec des temps de recuit tels que le terme $\sqrt{D_V t}$ soit constant ($3,2 \cdot 10^{-4}$ cm) et petit de façon à minimiser la diffusion en volume à partir du joint de grains. L'analyse des résultats est faite par la méthode de Wipple [VI-8 et 9]. A la profondeur limite de diffusion, les poses autoradiographiques sont effectuées. Le noircissement du film au niveau du joint de grains est ensuite mesuré par microdensitométrie.

Les résultats obtenus [VI-10] donnent une énergie d'activation en volume $Q_V = 62$ Kcal/at.g et un facteur de fréquence $D_{0V} = 0,06$ cm²s⁻¹. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues sur des échantillons polycristallins de composition voisine [VI-11]. Pour l'autodiffusion intergranulaire, l'énergie d'activation calculée est $Q_J = 57$ K_{cal}/at.g. Elle est à peu près identique pour toutes les désorientations. Finalement, après le calcul des paramètres $D_J \cdot \delta$ pour chaque bicristal, on calcule une énergie moyenne de joint de grains par la formule de Borisov [VI-12 et 13]. La figure VI-19 montre que

* dont nous remercions particulièrement le Directeur,
Monsieur Le Professeur P. GUIRALDENQ.

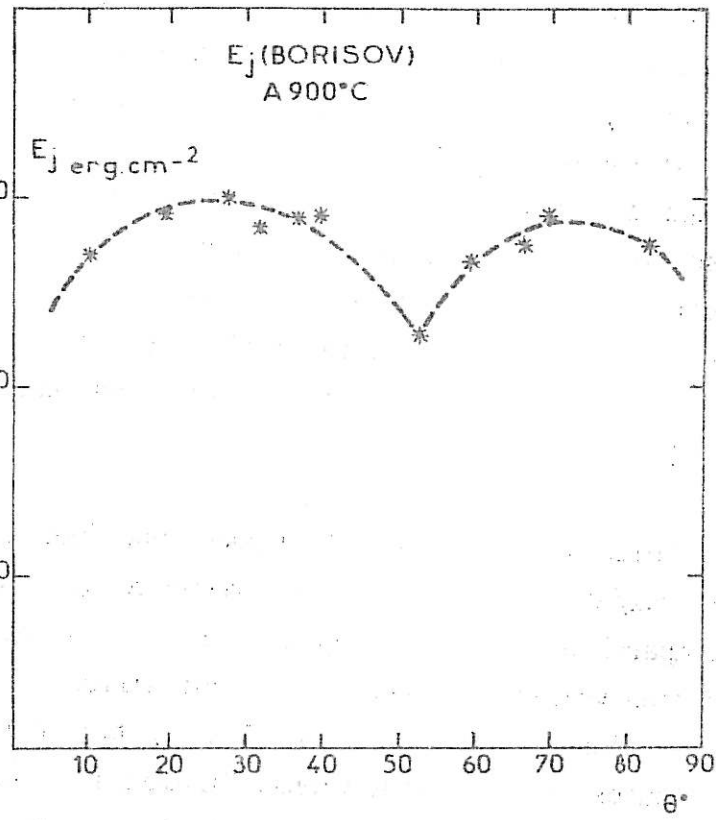
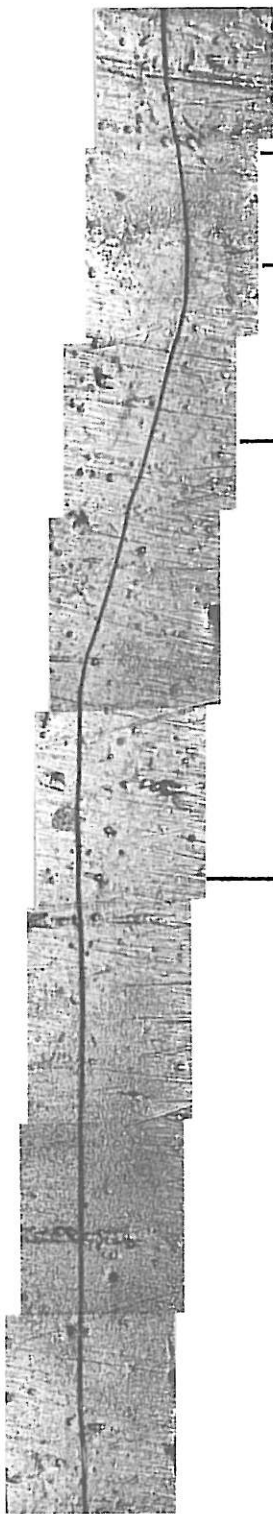
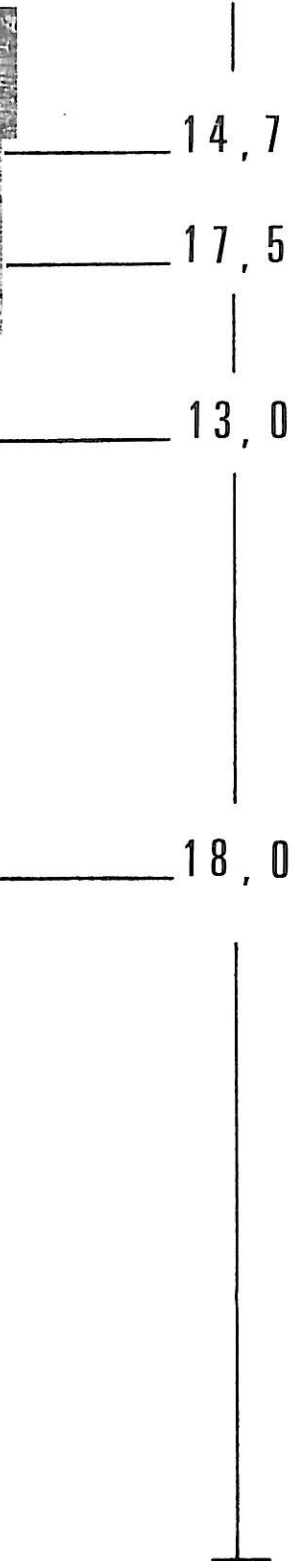


Figure VI-19 : Variation de l'énergie intergranulaire avec l'angle de désorientation dans le cas de l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$.

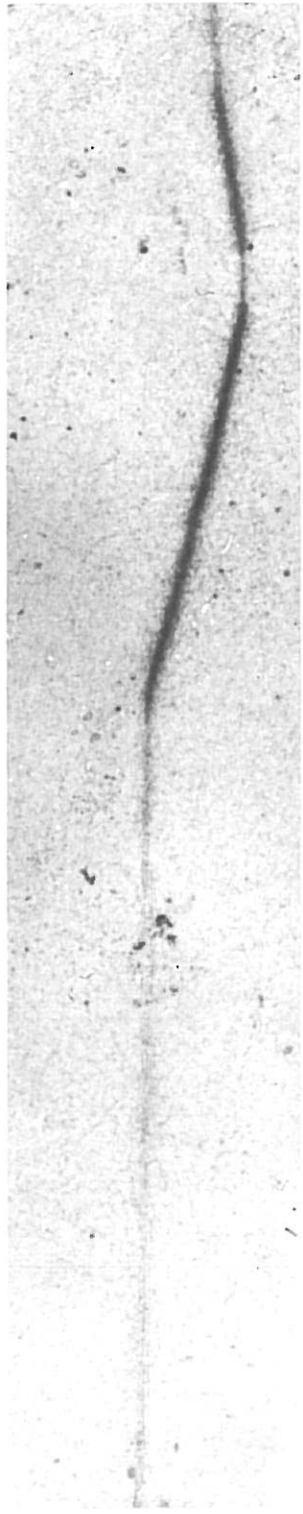


— A —



$L(\mu)$

$\theta = 53^\circ$



— B —

les bicristaux se distinguent peu les uns des autres et que seules la macle $\langle 100 \rangle \theta = 53^\circ \{120\}$ et les faibles désorientations se distinguent par une plus faible énergie. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques [VI-14-15 et 16] qui ont montré qu'aux températures élevées (800 à 1050°C pour cette étude de diffusion) l'énergie ou plutôt le désordre atomique des joints de grains est estompé et varie peu avec la désorientation.

Comme dans le cas de la corrosion, on a remarqué par autoradiographie que la diffusion dans les joints de grains évolue avec le paramètre d'asymétrie. La planche VI-20 illustre cette observation pour le bicristal $\langle 100 \rangle \theta = 53^\circ \{120\}$: à gauche, nous avons un montage correspondant à un joint de grains de 5 mm de long puis les largeurs des sillons de corrosion intergranulaires et à droite l'autoradiographie correspondante. Dans ce cas précis, on note que le noircissement du cliché d'autoradiographie est plus prononcé lorsque la corrosion est plus faible ce qui correspond à un paramètre d'asymétrie plus élevé. En fait, il a été montré que comme pour la corrosion intergranulaire, il y a évolution de la diffusion intergranulaire avec l'asymétrie : avant $\theta = 53^\circ$, les joints de grains asymétriques $\phi > 0^\circ$ sont moins favorables à la diffusion que le joint $\phi = 0^\circ$ et inversement après $\theta = 53^\circ$. Cependant, il n'a pas été possible de calculer l'énergie des joints asymétriques car si la technique d'autoradiographie permet une mise en évidence locale de la diffusion, il n'est pas possible de faire des mesures locales de l'activité du radiotraceur et de calculer l'énergie.

En conclusion, la technique d'autodiffusion bien que mal adaptée à des mesures localisées nous a permis de mettre en évidence une évolution similaire à celle de la corrosion en fonction de la désorientation θ et du paramètre d'asymétrie ϕ .

VI - INTERPRETATION DE LA CORROSION INTERGRANULAIRE -
MODELE DE JOINTS DE GRAINS

VI-F-a Discussion

Grâce à notre modèle de dissolution des zones intergranulaires, nous avons montré dans les chapîtres précédents que la susceptibilité des joints de grains à la corrosion intergranulaire peut dépendre très fortement : premièrement de la composition en éléments majeurs de l'alliage (cas des alliages Fe-Cr-Ni) du fait de la plus ou moins grande sensibilité de ceux-ci à la corrosion générale; Deuxièmement de la concentration, de la nature et de la localisation des éléments solutés, présents en faible concentration. Enfin, dans ce chapitre, nous avons montré en utilisant des bicristaux de composition constante et sans précipitation intergranulaire (traitement à haute température suivi d'une hypertrempe) que l'orientation relative des cristaux peut avoir aussi une forte influence sur l'importance de la corrosion intergranulaire. Cet effet d'orientation a déjà été mis en évidence dans d'autres cas de corrosion [VI-18] : J.Y. BOOS [VI-19] a étudié la corrosion de bicristaux d'aluminium d'axe de flexion $\langle 001 \rangle$ par l'eau chaude pressurisée. C. VIGNAUD [VI-20] a montré l'influence de la désorientation de bicristaux d'aluminium d'axes de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ en solution aqueuse à 10% H Cl en corrosion libre. D'autres propriétés sont également sensibles à l'orientation des cristaux adjacents :

- fluage intergranulaire, par exemple dans le cas de bicristaux d'aluminium [VI-21], ou de bicristaux d'acier inoxydable [VI-22] ;
- densité de précipités intergranulaires dans le cas de bicristaux d'aluminium-cuivre [VI-23] ;
- diffusion dans des bicristaux d'argent [VI-24] et [VI-25], dans le cuivre [VI-26][VI-27] ;
- énergie intergranulaire dans le cas de l'aluminium [VI-28], du cuivre [VI-27][VI-29], d'alliages Ni-Cr [VI-30], [VI-31]. De nombreux travaux sont aussi exposés dans la littérature que nous ne pouvons citer ici. Cependant, il faut signaler que toutes ces études sont faites sur des joints de grains symétriques de flexion et que peu d'entre elles ont porté sur des joints de torsion [VI-32] ou des joints asymétriques [VI-23 et 33] .

.../...

Dans la majorité des cas, les auteurs ont tenté d'interpréter leurs résultats en faisant appel aux calculs et mesures d'énergie de joints de grains. Cependant, ces corrélations se sont souvent révélées très spécifiques de certains cas particuliers et insuffisantes à expliquer toutes les propriétés des joints de grains. Par exemple, certains joints de grains de faible énergie présentent une importante sensibilité à la corrosion alors qu'on aurait pu s'attendre à une bonne résistance en milieu agressif. Dans ces études, les auteurs ont alors cherché à établir des corrélations avec d'autres propriétés des joints de grains telles que leur structure de défauts d'empilement atomique, dislocations ... J.Y. BOOS [VI-19] a invoqué, par exemple, le nombre d'atomes privés de leur environnement normal, ce qu'il a appelé à calculer le défaut de densité intergranulaire. H.B. AARON et G.F. BOLLING [VI-29] ont calculé la variation du volume libre intergranulaire en fonction de la désorientation. Ces propriétés s'étant révélées insuffisantes pour interpréter nos résultats de corrosion, nous proposons dans ce travail un critère original qui nous a permis d'interpréter la variation de susceptibilité des joints de grains à la corrosion en fonction de la désorientation θ et du paramètre d'asymétrie ϕ : Pour arriver à ce résultat, nous allons tout d'abord proposer une "description cristallographique des joints de grains de coïncidence"; puis, sur la base de cette étude nous formulerons un schéma de la structure atomique des joints de grains. Les critères habituels de coïncidence, comme nous le verrons, ne sont pas applicables à ce modèle et c'est pourquoi nous avons été amenés à définir un nouveau critère de stabilité des joints de grains qui est applicable à la corrosion intergranulaire. Nous avons vu en effet, au chapitre III que la dissolution d'un métal se produit sur des "sites actifs" terme qui caractérise un site de la surface où la combinaison de nombreux facteurs a permis à l'étape de dissolution d'être plus rapide. Parmi ces facteurs, on peut imaginer qu'il en est un qui traduit la force de cohésion du cristal autour du site c'est-à-dire les forces d'interaction des atomes avec le réseau cristallin. Or, comme tous les joints de grains comportent au niveau atomique des zones contraintes et des zones peu contraintes, il est logique de penser qu'une zone de décohésion se dissolva plus facilement qu'une zone énergétiquement plus stable. D'après ce schéma et comme la corrosion que nous observons n'est que le résultat global moyen de la dissolution de tous les sites des joints de grains, nous nous proposons de caractériser la sensibilité des joints de grains à la corrosion par le critère de stabilité D/C qui exprime la proportion relative des zones de décohésion (D) par rapport aux

zones de cohésion (C), termes que nous expliciterons ultérieurement.

VI-F-b Propriétés cristallographiques des joints de grains

Les caractéristiques des matériaux polycristallins résultent dans de larges proportions des propriétés des joints de grains. Celles-ci sont en général très complexes. Les joints de grains sont en partie constitués de joints de coïncidence parfaite assujettis à des plans cristallographiques, mais ils sont fréquemment perturbés par des lignes de défauts, des marches et contiennent souvent des dislocations. C'est pourquoi, pour interpréter les propriétés des joints de grains, il est nécessaire de faire de ceux-ci une description cristallographique claire même si, dans un premier temps, celle-ci peut paraître simpliste.

Aujourd'hui, même les joints de coïncidence exacte ne sont pas expliqués de façon satisfaisante bien qu'ils soient la base nécessaire à l'étude de structures plus complexes. La plupart des modèles de joints de grains, tels que les modèles de coïncidence sont purement géométriques et reflètent mal les propriétés énergétiques et le détail des structures atomiques des joints de grains. Dans les premières formulations des modèles de coïncidence [VI-34 et 35], il a été suggéré que les atomes des joints de grains qui sont communs aux deux réseaux relient les deux cristaux de telle sorte qu'il en résulte une énergie de configuration faible. Cette faible énergie de configuration est associée avec des joints de faible densité réciproque de coïncidence $\Sigma = h^2 + k^2 + l^2$ et/ou une faible périodicité. Cependant, de récentes simulations [VI-36-37-38-39] ne sont pas en accord total avec ces corrélations. Des calculs plus précis [VI-40-41] ont montré que le minimum d'énergie des joints de coïncidence est fréquemment rencontré lorsque les deux cristaux sont en plus translatés de façon rigide l'un par rapport à l'autre. L'existence de telles translations a été montrée expérimentalement par une technique d'interférence en microscopie électronique à transmission [VI-42]. Il semble donc qu'il y ait peu de relation entre l'énergie des joints de grains et leurs propriétés de coïncidence et qu'il vaudrait mieux s'attacher à considérer la coordinence et l'encombrement atomique dans les zones intergranulaires [VI-59].

.../...

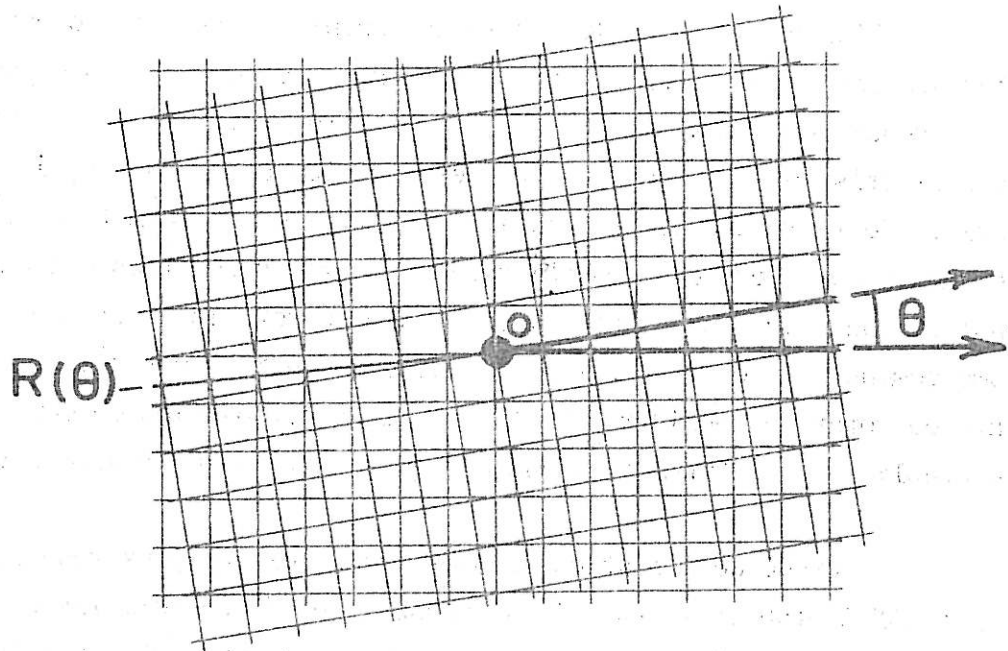
VI-F-b-1 Description des interfaces

Un cristal est représenté par un empilement périodique et tridimensionnel de sphères. Nous pouvons le décrire comme un réseau rigide emplissant l'espace dont les noeuds sont ou ne sont pas occupés par des atomes.

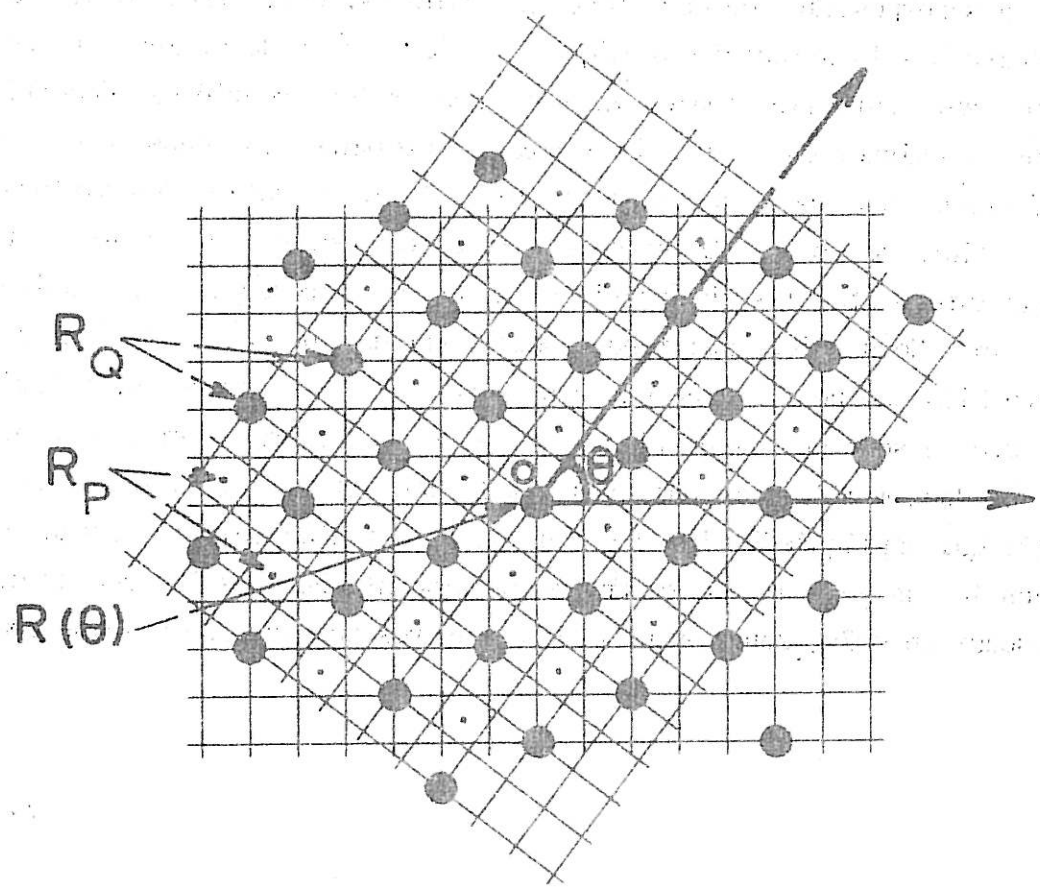
L'association de deux réseaux conduit alors à la formation d'une interface dont la structure géométrique est déduite de la superposition des deux réseaux suivant un plan. Ce plan constituant le joint de grains entre les deux cristaux. Si l'on ne considère que les deux réseaux, il est toujours possible de faire une transformation géométrique qui permet de les superposer. Dans notre cas, les deux réseaux cubiques à faces centrées ont une rangée dense commune $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ qui est l'axe de rotation. Cet axe passe par un atome commun. La rotation est alors notée $R \langle 100 \rangle \theta$ ou $R \langle 110 \rangle \theta$ suivant l'axe de rotation considéré. L'étude de la superposition de deux réseaux a été établie par W. BOLLMAN [VI-43-44] qui a défini le "réseau zéro".

L'étude des relations géométriques reliant deux réseaux a amené W. BOLLMAN à établir la théorie du "Réseau zéro". Ce formalisme purement mathématique a permis à l'auteur de prévoir les zones de contraintes résultant de la superposition de deux réseaux atomiques. Cette théorie bien qu'elle ne précise pas la structure atomique fine des joints de grains est cependant importante car elle étudie systématiquement les propriétés géométriques pouvant exister entre deux cristaux et détermine les zones de contraintes ce qui permet une approche fondamentale de la localisation des dislocations dans les joints de grains. C'est pourquoi cette théorie a été souvent utilisée pour interpréter les observations faites en microscopie électronique à transmission. Nous allons maintenant succinctement rappeler la définition du réseau zéro bien que nous n'y aurons pas recours car les réseaux de coïncidence exacte en sont un cas particulier : de façon générale, si l'on a deux réseaux ayant deux mailles élémentaires homologues, il existe au moins une rotation $R(\theta)$ qui appliquée à l'un des réseaux permet d'obtenir le second réseau. Dans le cas général, cette transformation n'amène pas les noeuds des deux réseaux en coïncidence sauf si les deux réseaux ont une origine commune.

.../...



-a-



-b-

FIGURE VI-22

Dans ce cas, on définit un ensemble de **trois** rotations qui conduisent au "réseau zéro" du biréseau : Les rotations $R(\theta)$ déjà définies ; les rotations $R_p(\theta)$ passant par des noeuds coïncidents et les rotations $R_q(\theta)$ ne passant par aucun noeud.

Dans le cas des bicristaux qui nous intéressent la transformation appliquée est une rotation simple $R(\theta)$ dont l'axe, parallèle à une rangée $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ du réseau C.F.C., passe par un atome commun aux deux réseaux. La superposition des deux réseaux forme alors un biréseau tel que celui qui est représenté sur la figure VI-22 a. Dans ce cas général, il n'y a aucune coïncidence de noeuds autre que celle du noeud situé à l'origine des réseaux. Par contre, comme nous l'avons représenté sur la figure VI-22-b, il existe, pour certaines valeurs particulières de l'angle de désorientation θ , un réseau de coïncidence c'est-à-dire un super-réseau de points communs aux deux cristaux. De nombreux travaux ont mis en évidence que les jointes de grains de coïncidence qui leur correspondent, puisqu'ils admettent un biréseau, présentent dans certains cas des propriétés particulières (fluage, diffusion, corrosion, migration, ségrégation, précipitation ...). Selon les explications proposées, ces joints de grains particuliers présenteraient souvent une énergie faible et/ou une configuration stable. Mais, la simultanéité de ces propriétés ne doit pas être systématiquement envisagée car des translations, relaxations, ségrégations et précipitations peuvent favoriser une autre configuration plus stable que la coïncidence. Cependant, malgré ces restrictions, ce type de joints de grains reste le plus simple qui soit imaginable et sert encore aujourd'hui de référence.

Dans ce travail, nous allons donc reprendre la définition cristallographique des joints de grains puis nous proposerons une interprétation de leurs structures **atomiques** basée sur une description géométrique précise de l'interface atomique de coïncidence.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure VI-23, différentes géométries d'association de deux cristaux dont les deux réseaux se correspondent par une rotation $R(\theta)$ de désorientation $\theta = 53^\circ$ suivant une rangée $\langle 100 \rangle$ du réseau cubique à faces centrées. En -1-, les deux

AXE DE ROTATION <100>

CRISTAL I

CRISTAL II

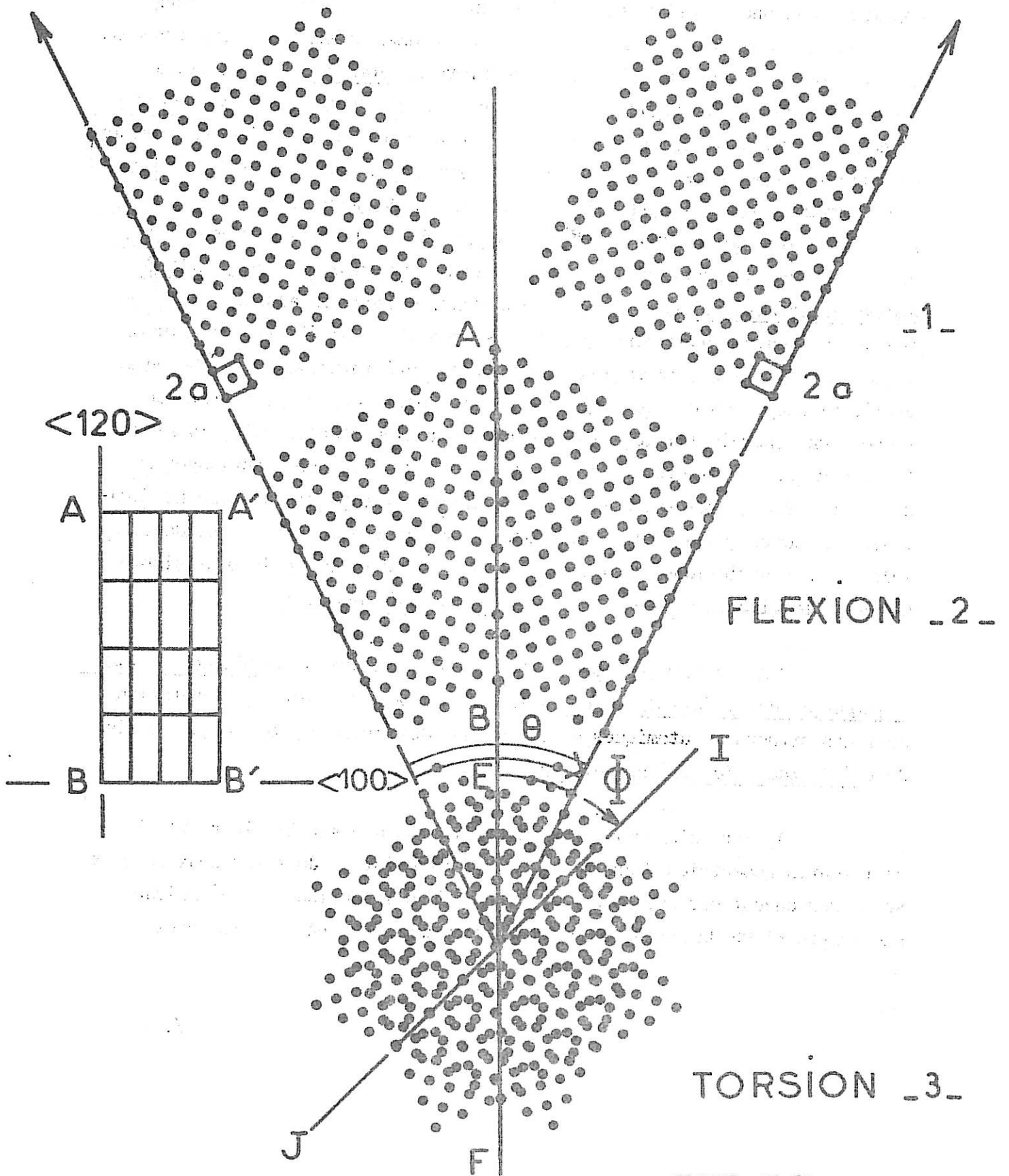


FIGURE VI-23

cristaux sont isolés, en -2- ils sont rapprochés et accolés suivant un plan de symétrie (plan $\{120\}$). Cette configuration est celle d'un joint de flexion symétrique parallèlement à l'axe de rotation $\langle 100 \rangle$ dont la trace sur la figure est AB. Le plan du joint est donc perpendiculaire au plan du dessin et sa structure schématisée en A A' B B' suivant un réseau de rangées parallèles de type $\langle 100 \rangle$ et $\langle 120 \rangle$. Enfin, en 3 les deux réseaux sont superposés et l'on observe la structure du biréseau qui représente la position des atomes dans un joint de torsion. Le plan du joint est perpendiculaire à l'axe de rotation. D'une façon générale, ce biréseau permet d'étudier la position des atomes autour d'une ligne par exemple EF qui correspond au joint symétrique de flexion AB décrit en -2- à condition de considérer la périodicité suivant l'axe de rotation. De la même façon, IJ permet de situer un joint d'asymétrie Φ .

Dans tous les cas, les joints de grains peuvent être décrits comme l'accolement de deux surfaces atomiques. Une surface atomique peut être considérée comme un empilement de sphères dures et de ce fait, elle n'est pas plane.

La figure VI-24 nous permet d'illustrer cette remarque : le plan de la figure est un plan $\{100\}$ du réseau cubique à faces centrées; les atomes noirs sont dans le plan supérieur et les atomes blancs dans le plan inférieur. Si nous faisons une coupe droite A B perpendiculaire au plan du dessin suivant une direction parallèle à une rangée dense $\langle 100 \rangle$ nous observons que certaines sphères sont coupées ; par convention, nous conserverons toutes les sphères dont le centre est placé sous la ligne A B. Sur le dessin inférieur de la figure VI-24 nous avons indiqué les différentes façons de décrire cette surface par un système de marches :

1 - Si on décompose la surface en surfaces parallèles aux rangées les plus denses de ce plan soit $\langle 110 \rangle$ on a une séquence $S_1 \dots / 1,2 - 1,3 / \dots$. Ces indices représentent le nombre de fois que l'on a rencontré une facette de longueur $[\bar{1}\bar{1}0]$ (prise entre deux atomes de la rangée). Le plan inférieur d'atomes blancs présente la même séquence translatée de $1/2 [\bar{1}\bar{1}0]$.

.../...

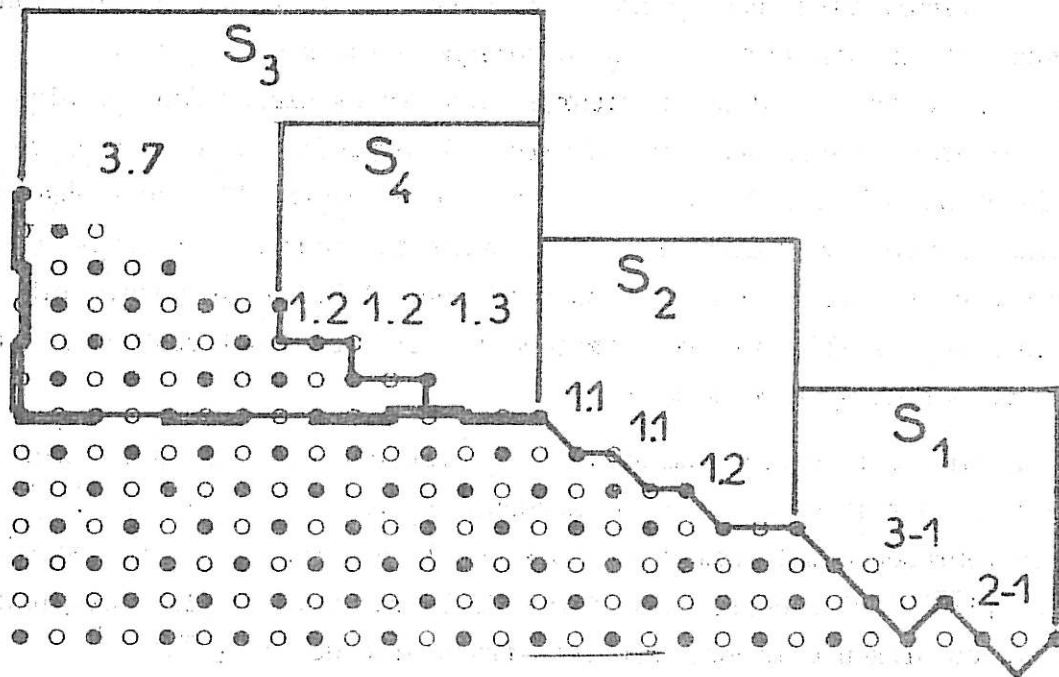
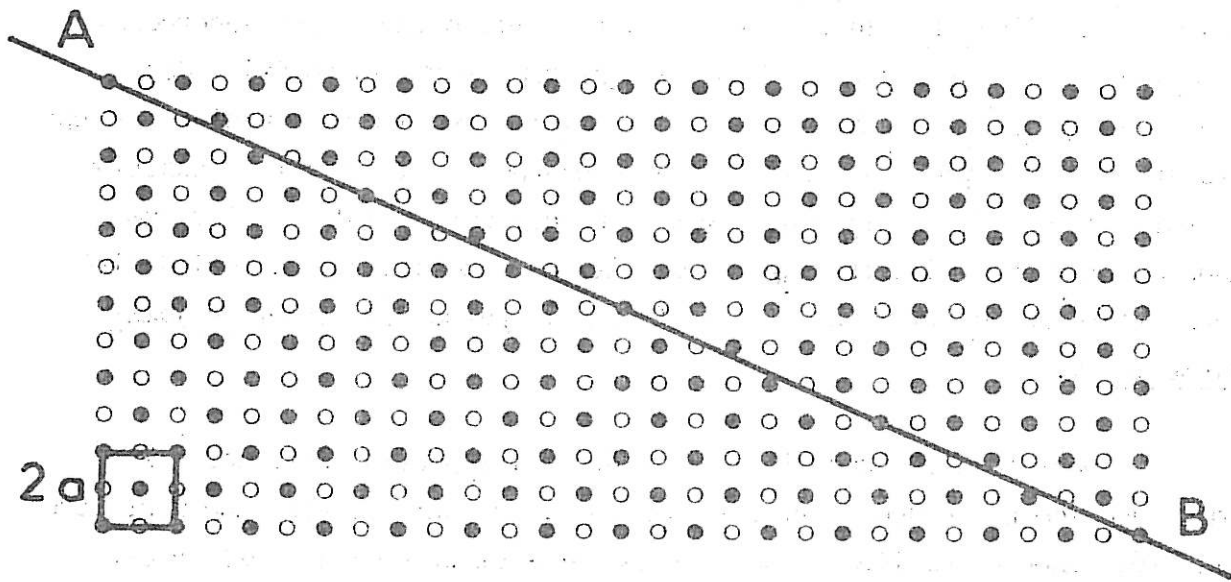


FIGURE VI-24

2 - Si la décomposition est faite suivant les plans $\{100\}$ et $\{110\}$ on a des facettes de longueur $1/2 [\overline{100}]$ et $[\overline{110}]$ d'où une séquence $S_2 \dots / 2,1 - 1,1 - 1,1 / \dots$ c'est-à-dire deux unités $1/2 [\overline{100}]$ et une unité $[\overline{110}]$ et ainsi de suite.

3 - Si on décompose suivant les unités $[\overline{100}]$ de longueur $2a$ on a une séquence $S_3 \dots / 3,7 / \dots$ mais cette séquence ne permet pas de tenir compte de nombreux atomes. Dans ce cas il est donc préférable d'utiliser une description suivant des unités $1/2 [\overline{100}] = a$ et l'on a une description totale par la séquence $S_4 \dots / 3,1 - 2,1 - 2,1 / \dots$. Cette formulation décrivant complètement la structure de marches atomiques est celle que nous adapterons dans ce travail.

VI-F-b-2 Description des joints de flexion symétriques de coïncidence

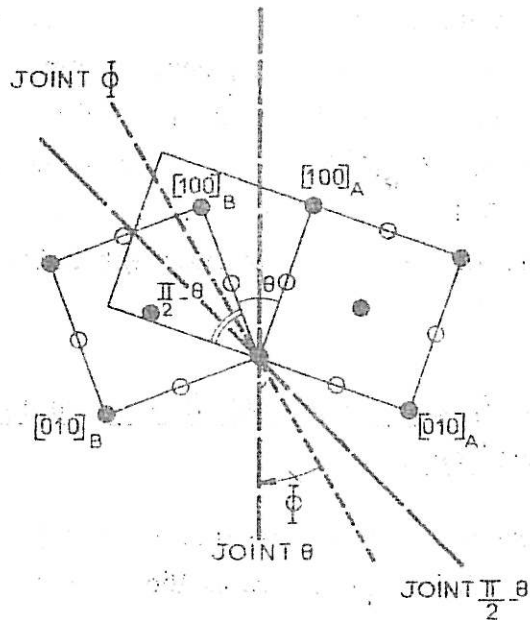
Dans ce paragraphe, nous considérerons les joints de grains d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ dont la géométrie est rappelée sur la figure VI-25 : le réseau est cubique à faces centrées, les points noirs représentent les atomes dans un plan $\{100\}$ et les ronds blancs les atomes dans le plan inférieur dont il faut tenir compte du fait de la périodicité suivant l'axe $\langle 100 \rangle$ perpendiculaire au plan de figure. L'angle de désorientation θ est mesuré pour la rotation $R(\theta)$ entre les directions $\langle 100 \rangle$ de chaque cristal. Dans ce travail, nous prendrons par convention la longueur de l'arête du cube égale à $2a$ ce qui nous permettra de donner des indices entiers aux noeuds du réseau et de décrire plus facilement les marches constituant les joints de grains suivant le modèle précédemment décrit.

Les rangées du plan $\{100\}$ de la figure sont du type $\langle u,v,0 \rangle$. De ce fait, à chaque fois que deux rangées homologues des cristaux A et B se superposent, on a coïncidence de tous les noeuds de cette rangée. La distance séparant deux atomes de cette rangée est appelée périodicité et a pour longueur

$$I = 2a (u^2 + v^2 + w^2)^{\frac{1}{2}}$$

.../...

JOINT DE FLEXION <100>



COUPE PERPENDICULAIRE
À L'AXE DE FLEXION.

Figure VI-25

où u , v , et w sont les indices correspondants. De façon générale pour les bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ il existe une relation entre les indices de la rangée de coïncidence et l'angle de désorientation θ

$$[u, v, 0] \rightarrow \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{u}{v} \quad (1)$$

Par convention, nous dirons que l'indice le plus faible donne l'ordre de la coïncidence : par exemple, si $u = 1$, on dira que l'on a une coïncidence primaire, secondaire si $u = 2$

Remarquons en outre que les valeurs des indices du plan de joint de grains, plan de symétrie entre les deux cristaux, sont égales à celles des indices de la rangée de coïncidence qui en représente la trace dans un plan $\{100\}$ aux signes et permutations près. C'est pourquoi, nous donnerons par la suite aux rangées des indices h , k , l et non u , v , w comme le voudraient les conventions des tables internationales de cristallographie.

Nous allons maintenant étudier les réseaux de coïncidence dans le plan $\{100\}$ soit avec une maille de longueur $2a$, soit avec une maille de longueur a , ce qui nous permettra de réduire la multiplicité de la coïncidence, terme que nous définissons ci-après et dans un troisième cas, nous prendrons en compte la périodicité $2a$ suivant l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ perpendiculaire au plan $\{100\}$ ce qui entrainera à considérer le plan $\{100\}$ distant de a du plan $\{100\}$ du plan de figure.

Dans le cas de la maille cubique à faces centrées de côté $2a$, la figure VI-26 présente les différentes géométries possibles d'association des cristaux A et B. Nous avons pris ici à titre d'exemple une désorientation $\theta = 53^{\circ}, 11$ entre les directions $[100]$ de chaque cristal.

- En -I- les deux cristaux A et B se recouvrent et forment un biréseau de coïncidence. Ce cas correspond à celui d'un joint de torsion que l'on définit soit par désorientation $\theta = 53^{\circ}, 11$, soit par la désorientation complémentaire $\theta' = \frac{\pi}{2} - \theta = 36^{\circ}, 87$. Ce biréseau admet un super-réseau que l'on a tracé en traits pleins. Ce super-réseau joint tous les atomes coïncidents dans le plan $\{100\}$ des cristaux A et B et admet une maille carrée.

.../...

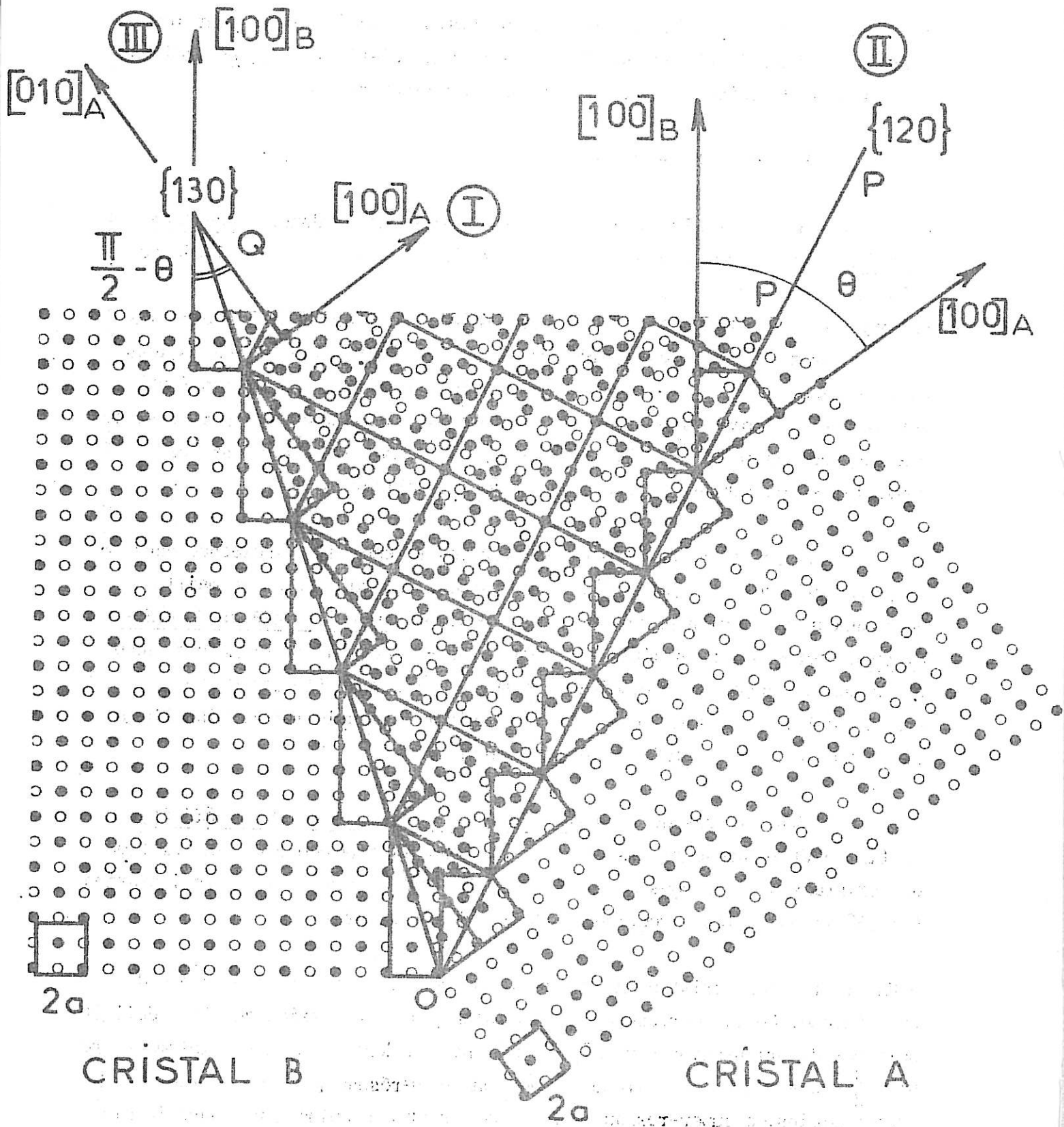


Figure VI-26

- En -II- le cristal A est désorienté de $\theta = 53^{\circ},11$ du cristal B et lui est accolé suivant un plan de type $\{120\}$ perpendiculaire au plan du dessin dont la trace CP dans ce plan est de type $\langle 120 \rangle$. Nous remarquons ici que la longueur de la période suivant cette rangée, dans le plan $\{100\}$ du dessin, correspond au côté de la maille du réseau de coïncidence. Cette géométrie est celle du joint de grains symétrique de flexion de désorientation $\langle 100 \rangle \theta = 53^{\circ},11 \{120\}$.

- En -III- de façon équivalente, nous avons représenté le cas du joint de grains symétrique de flexion correspondant à la désorientation complémentaire $\langle 100 \rangle \theta = 36^{\circ},87 \{130\}$. La trace OQ du joint de grains correspond à une rangée de type $\langle 130 \rangle$ ligne d'émergence du plan de joint $\{130\}$ sur le plan $\{100\}$ de la figure.

Ce plan est aussi un plan de coïncidence mais cette fois la désorientation est mesurée entre les directions $[010]_A$ et $[100]_B$ des cristaux. Nous donnons ci-dessous les relations entre les désorientations et les indices des joints de grains symétriques de flexion de coïncidence dans le cas général :

$$\text{Joint } \{h \ k \ 0\} \quad \text{tg } \frac{\theta}{2} = \frac{h}{k} \quad (2)$$

Joint complémentaire $\{h'k'0\}$

$$\theta' = \frac{\pi}{2} - \theta \quad (3)$$

$$\text{tg } \frac{\theta'}{2} = \text{tg} \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2} \right) = \frac{h'}{k'} \quad (4)$$

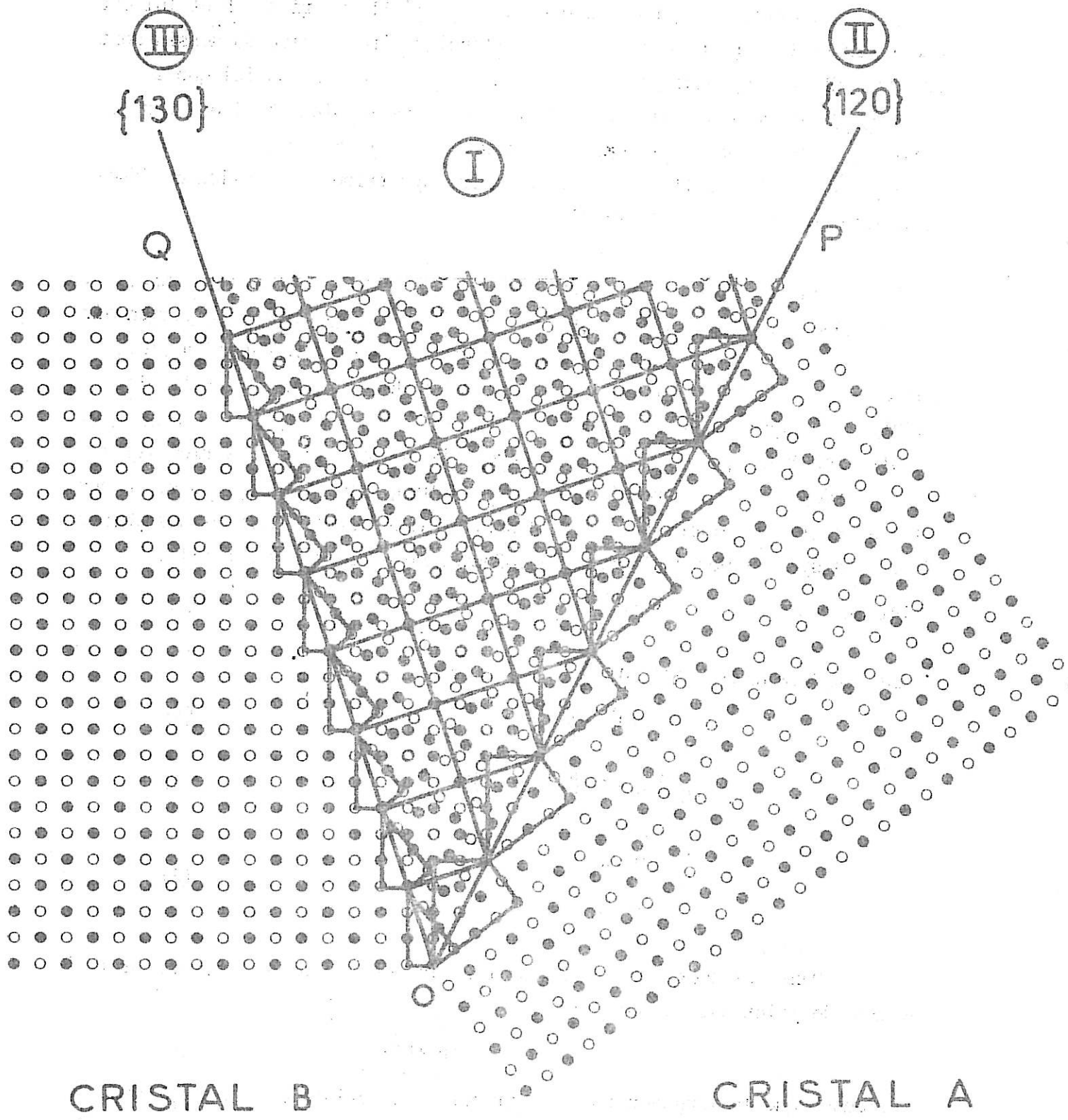
$$h' = k - h \quad (5)$$

$$k' = k + h$$

Dans les deux cas, la longueur de la période de coïncidence dans le plan de joint est donnée par

$$I = 2a \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + 1^2}} \quad (6)$$

Remarquons que la longueur I de la période de coïncidence du joint $\langle 100 \rangle \theta = 53^{\circ},11 \{130\}$ est le côté de la maille de coïncidence du super-réseau et que la longueur de la période de coïncidence du joint complémentaire $\langle 100 \rangle \theta = 36^{\circ},87 \{120\}$ correspond à la diagonale de la maille du super-réseau et a donc pour longueur $I' = I \sqrt{2}$.



CRISTAL B

CRISTAL A

Figure VI-27

Si l'on considère la multiplicité de la coïncidence, on voit que la période I correspond pour le joint $\theta = 53^\circ,11$ à un atome coïncident par période dans le plan $\{100\}$ de figure (atomes noirs) ; nous dirons que la multiplicité est unitaire. Par contre pour le bicristal $\theta = 36^\circ,87$, la période $I' = I/2$ correspond à deux atomes coïncidents par période, la multiplicité est dite double. Ceci est dû au fait que nous n'avons pas tenu compte des atomes d'indices fractionnaires (centre de la maille). Si nous voulons travailler avec des multiplicités simples, il va donc nous falloir réduire la maille de coïncidence du super-réseau. Pour ce faire, nous allons établir une autre représentation du super-réseau en prenant cette fois une description basée sur une maille du réseau cubique à faces centrées quatre fois plus petite que dans le cas précédent. Nous prenons donc une maille de côté a . Ceci implique immédiatement un critère définissant les sites occupés. Dans ce cas, les atomes présents aux noeuds du réseau obéissent à la règle.

$$h + k + l \text{ pair} \quad (7)$$

la longueur des périodes de coïncidence est alors

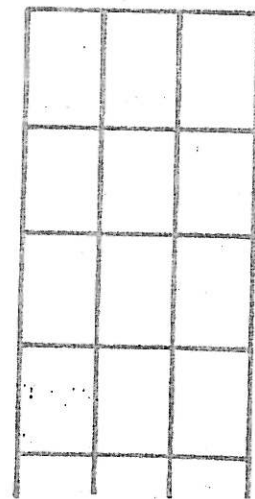
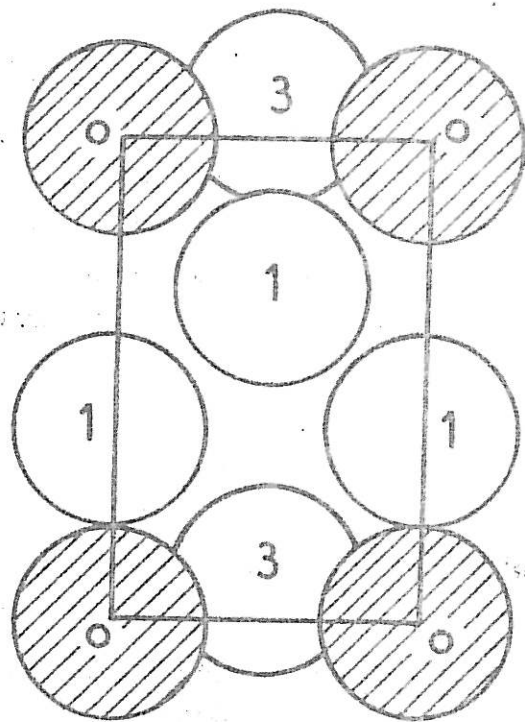
$$I = a Q (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (8)$$

$$Q = 1 \text{ si } h+k+l \text{ pair}$$

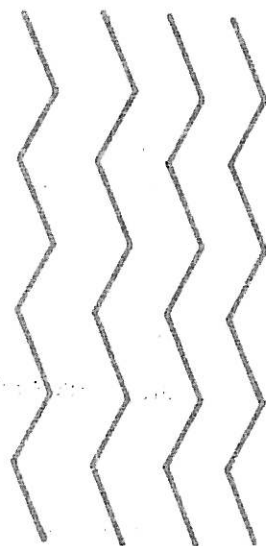
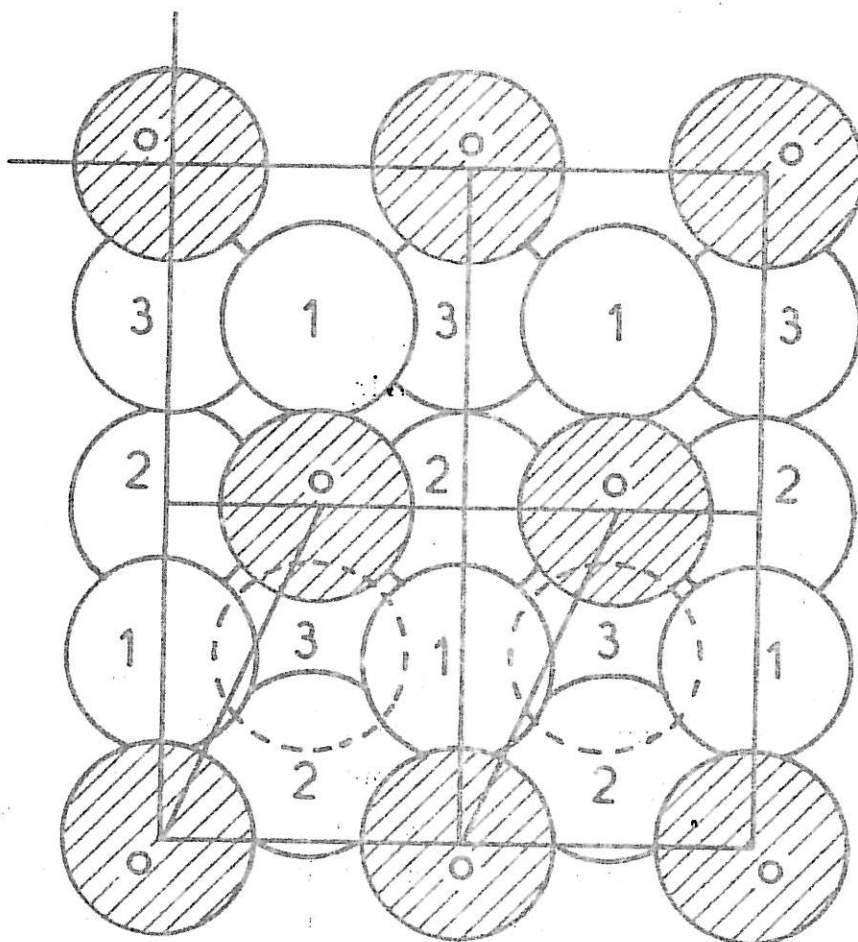
$$Q = 2 \text{ si } h+k+l \text{ impair}$$

Dans ce cas, nous avons donné sur la figure VI-27 les géométries des bicristaux de la figure VI-26 mais cette fois le super-réseau est différent, sa maille est plus petite. La période, cette fois unitaire, du joint $\theta = 36^\circ,87$ est le côté de la maille du super-réseau et la diagonale de cette maille carrée est la période du joint $\theta = 53^\circ,11$ qui est aussi unitaire. Nous avons donc défini ici le réseau de coïncidence le plus petit permettant de décrire le super-réseau dans un plan de type $\{100\}$.

Cependant, et c'est le troisième cas que nous voulons envisager, on remarque que si l'on considère le plan de type $\{100\}$ inférieur (atomes blancs) distant de a du plan de figure $\{100\}$ supérieur il y a un atome au milieu de la période du joint $\theta = 53^\circ,11$ $\{120\}$. Tous les joints pour lesquels $h+k+l$ est impair sont de multiplicité double si l'on considère le plan $\{100\}$ inférieur. Afin de réduire toutes les multiplicités à un atome coïncident par longueur de coïncidence, il faudrait donc réduire la multiplicité des joints impairs.



$\theta = 37^\circ$ (130) $h + k + l$ pair



$\theta = 53^\circ$ (120) $h + k + l$ unpair

Figure VI-29

La représentation du super-réseau serait alors celle de la figure VI-28. Les longueurs de périodes sont alors

$$I = a (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (9)$$

En fait, comme on peut le voir sur la figure VI-28, le super-réseau ne peut pas être décrit ainsi car sa maille est construite sur deux atomes noirs (plan de figure) et deux atomes blancs (plan inférieur). Nous retiendrons donc que cette représentation n'est pas utilisable et nous adapterons la représentation de la figure VI-27 sachant que si $h+k+l$ pair la période est simple et que si $h+k+l$ impair la période est double.

Si l'on considère la structure des joints pairs et impairs en tenant compte de la périodicité $2a$ suivant l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ dans le plan du joint la maille coïncidente dans ce plan est toujours un rectangle de côtés de longueur I et $2a$. La figure VI-29 représente à titre d'exemple la structure des mailles des joints $\theta = 53^\circ, 11$ $\{120\}$ et $\theta = 36^\circ, 87$ $\{130\}$. On remarque que la maille est rectangulaire centrée pour $\theta = 53^\circ, 11$ car en effet la maille des joints impairs est double. On peut cependant décrire ceux-ci à l'aide d'une maille simple parallélogramme. Cette remarque souligne la différence de structure des joints pairs ($h+k+l$ pair) et impairs ($h+k+l$ impair) :

- Les joints pairs ont dans le plan du joint des rangées denses de coïncidence parallèles à l'axe de flexion et parallèle à la rangée $\langle h, k, l \rangle$ correspondante à la trace du joint sur le plan $\{100\}$.

- Les joints impairs ont une rangée dense de coïncidence dans le plan de joint parallèle à l'axe de flexion mais la deuxième rangée dense est inclinée par rapport au plan $\{100\}$. Dans le premier cas, on a donc un réseau rectangulaire et dans le deuxième cas un réseau en chevrons.

.../...

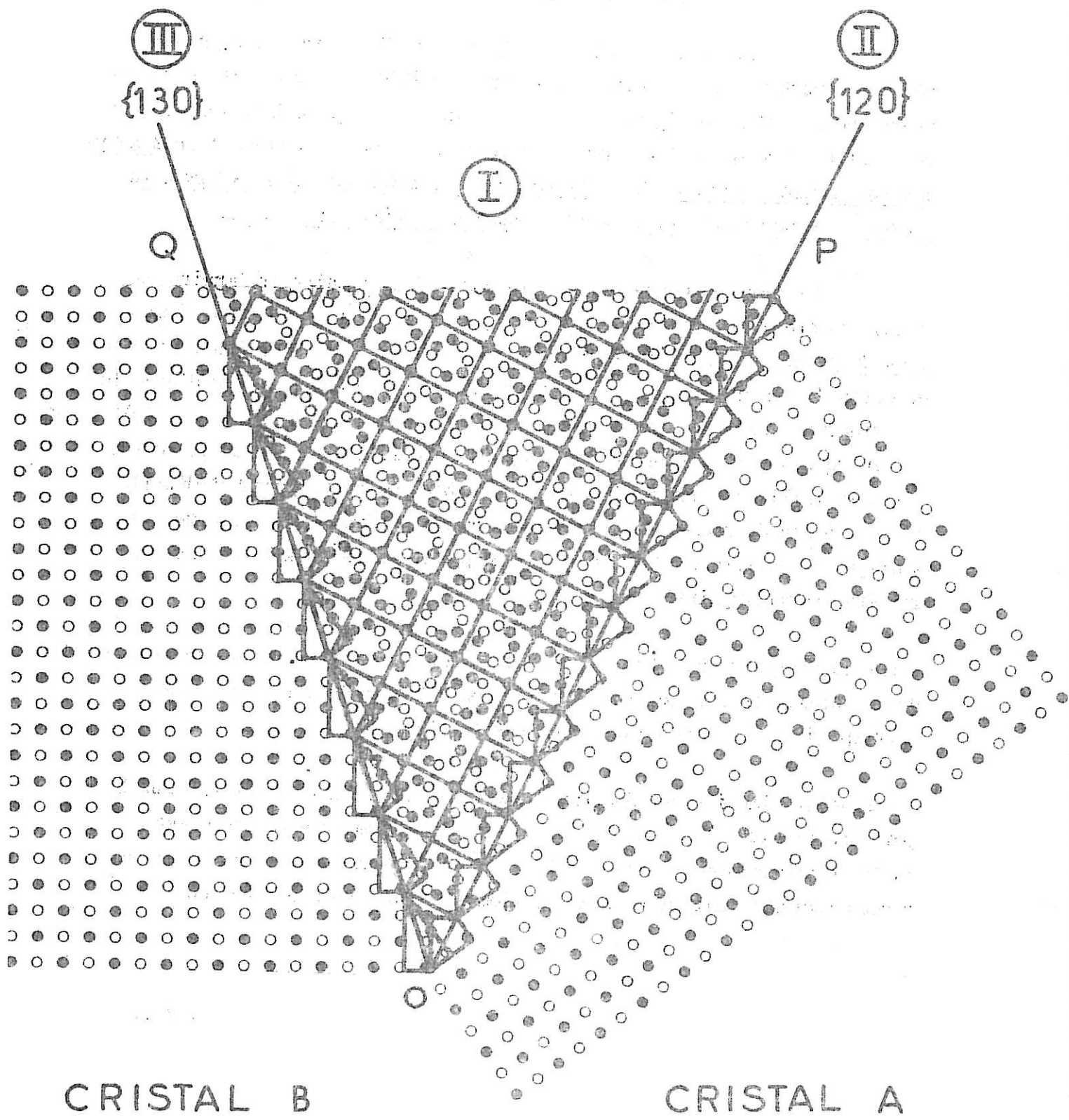


Figure VI-28

CARACTERISTIQUES DES JOINTS DE GRAINS COINCIDENTS

COMPLEMENTAIRES POUR LES BICRISTAUX SYMETRIQUES DE FLEXION <100>

Désorientation θ

Désorientation $\theta' = \frac{\pi}{2} - \theta$

Plan $(n, k, 0)$

Plan $(h', k', 0)$

$$h' = k - h$$

$$k' = k + h$$

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{h}{k}$$

$$\operatorname{tg} \theta' = \frac{k - h}{k + h}$$

$h + k$ impair \rightarrow période double

$h' + k'$ pair \rightarrow période simple

longueur de la période la plus courte

longueur de la période

$$I = a(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

$$I' = a(h'^2 + k'^2 + l'^2)^{1/2}$$

VI-F-b-3 Calcul des périodes de coïncidences

En nous limitant à une longueur inférieure à dix fois l'arête de la maille cubique à faces centrées, nous avons calculé à l'aide des formules précédentes les longueurs de période de joints de grains de coïncidence. Celle-ci correspond à la période de la rangée coïncidente perpendiculaire à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ dans le plan du joint de grains. Ces résultats sont regroupés dans le tableau VI-30 : sur chaque ligne, nous avons reporté les deux angles de désorientation θ correspondant aux joints de grains complémentaires (θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$ précédemment définis) et les indices des plans de joints. Cette série constitue un ensemble de valeurs discrètes d'angles compris entre zéro et quatre-vingt dix degrés. Pour chaque joint, on a indiqué la longueur de la période de coïncidence "I réduite" : en effet, comme les joints comportent soit un soit deux atomes coïncidents par période, suivant que $h+k+l$ est pair ou impair, on a calculé la *période associée à un atome coïncident*". Sur les figures VI-31 et 32, on a reporté la valeur de "I réduite" en fonction de la désorientation θ . Sur la figure VI-31, les lignes en pointillés joignent les points correspondant à des joints de grains de même coïncidence (primaire, secondaire ...) dont l'ordre est rappelé par un chiffre : par exemple, à partir des angles θ faibles, les points de la série 2 (ordre secondaire) correspondent aux bicristaux $\theta = 25^\circ,06$ {290}, $\theta = 31^\circ,89$ {270}, $\theta = 43^\circ,60$ {250} et $\theta = 67^\circ,38$ {230}. Sur la figure VI-32 dont les valeurs reportées sont identiques à celle de la figure VI-31, on voit en suivant la courbe en traits pleins que la grandeur des périodes ne varient pas de façon simple avec l'angle de désorientation θ . La valeur de "I réduite" ne permet donc pas d'interpréter les courbes expérimentales de corrosion VI-8 et 12. Les courbes pointillées de la figure VI-32 ont la même signification que précédemment mais dans le cas où chaque joint est décrit à partir d'unités de plans {110} et non {100} comme c'est le cas dans la figure VI-31 (convention que nous avons choisie précédemment). Ces deux figures mettent bien en évidence (quelle que soit la convention prise pour décrire les joints de grains) qu'il n'y a pas de répartition symétrique de "I réduite" autour de la valeur $\theta = 45^\circ$ malgré le fait que les joints de θ inférieurs à quarante cinq degrés correspondent à un joint complémentaire de désorientation $\frac{\pi}{2} - \theta$

.../...

θ°	{ h k l }	I réduite	θ°	{ h k l }	I réduite
6,03	1 19 0	19,02	83,97	9 10 0	13,45
6,73	1 17 0	17,02	83,27	8 9 0	12,04
7,63	1 15 0	15,02	82,37	7 8 0	10,63
8,80	1 13 0	13,04	81,20	6 7 0	9,22
10,39	1 11 0	11,04	79,60	5 6 0	7,81
11,42	1 10 0	10,05	78,58	9 11 0	14,22
12,68	1 9 0	9,06	77,32	4 5 0	6,40
14,25	1 8 0	8,06	75,75	7 9 0	11,40
16,26	1 7 0	7,08	73,74	3 4 0	5,00
18,92	1 6 0	6,08	71,08	5 7 0	8,60
20,02	3 17 0	17,26	69,98	7 10 0	12,21
22,62	1 5 0	5,10	67,38	2 3 0	3,61
25,06	2 9 0	9,22	64,94	7 11 0	13,04
25,99	3 13 0	13,34	64,01	5 8 0	9,43
28,07	1 4 0	4,12	61,93	3 5 0	5,84
30,51	3 11 0	11,40	59,49	4 7 0	8,06
31,89	2 7 0	7,98	58,11	5 9 0	10,30
33,40	3 10 0	10,44	56,60	7 13 0	14,76
36,87	1 3 0	3,16	53,11	1 2 0	2,24
41,11	3 8 0	8,54	48,89	5 11 0	12,08
42,08	5 13 0	13,92	47,92	4 9 0	9,85
43,60	2 5 0	5,39	46,40	3 7 0	7,62

↑ angles complémentaires ↑
 θ et $\pi/2 - \theta$

TABLEAU VI - 30

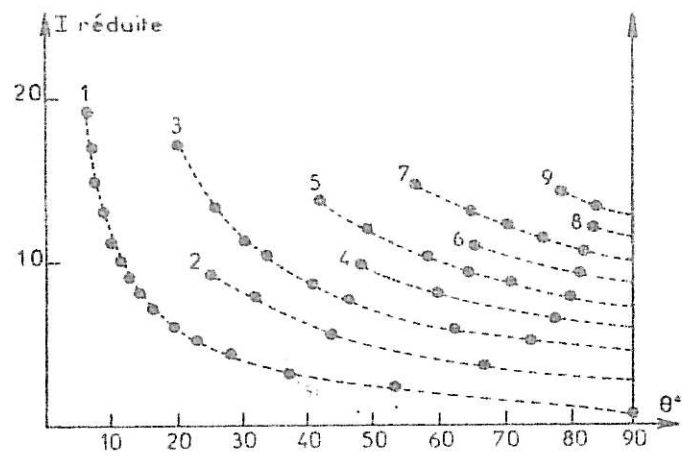


Figure VI-31

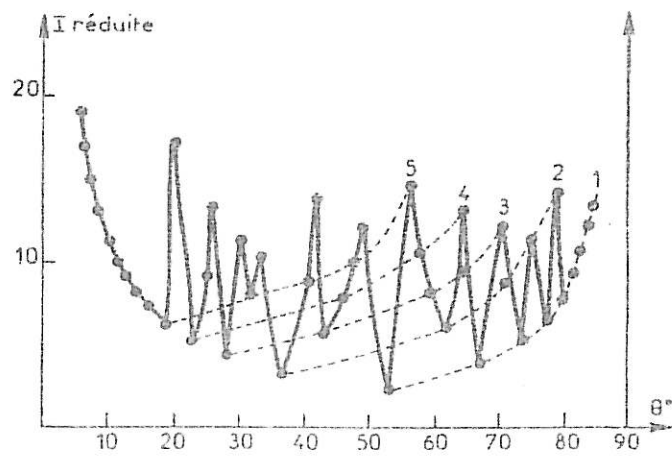


Figure VI-32

supérieur à quarante cinq degrés. Cela s'explique assez bien si l'on considère le raisonnement suivant : dans tout domaine étroit de désorientation θ , les longueurs de périodes d'ordre primaire sont plus courtes que les périodes d'ordre plus élevé. A tout joint d'ordre primaire (figure VI-31) correspond un joint complémentaire dont l'ordre est forcément supérieur. Sauf pour $\theta = 37^\circ$ {130} auquel correspond $\theta = 53^\circ$ {120}. En partant de $\theta = 0^\circ$ où le plan de joint est {100}, on rencontre beaucoup de joint d'ordre de coïncidence primaire très proches les uns des autres en angle jusque vers $\theta = 20^\circ$. Ce domaine d'angle correspond à une description des joints de grains par des parois de dislocations [VI-17]. Ensuite, les écarts d'angle entre deux joints coïncidents sont plus élevés. Entre deux joints primaires, on peut alors toujours trouver un joint d'ordre supérieur mais de période plus longue. Pour chaque ordre de coïncidence, on peut faire ce même raisonnement. Ainsi de $\theta = 0^\circ$ à $\theta = 28^\circ$ {140} on rencontre onze coïncidences primaires mais jusqu'à $\theta = 90^\circ$ {110} on ne rencontre plus que $\theta = 37^\circ$ {130} et $\theta = 53^\circ$ {120}. Entre $\theta = 53^\circ$ et $\theta = 90^\circ$, on ne rencontre que des joints d'ordre élevé. Une autre explication de la dissymétrie par rapport à $\theta = 45^\circ$ est comme on peut le voir sur la figure VI-33 l'évolution de la position des plans {100} et {110} par rapport au plan du joint de grains lorsque la désorientation θ augmente de 0° à 90° . Pour $\theta = 0^\circ$ on a un monocristal, les plans {100} sont parallèles et perpendiculaires au plan du joint de grains (fictif) et s'en écarte progressivement dès que θ augmente pour en être à 45° lorsque $\theta = 90^\circ$. Le raisonnement est exactement inversé pour les plans {110}. Le fait que ce soit un plan dense {100} ou {110} qui soit proche du plan du joint de grains influencera ses propriétés comme nous le verrons par la suite.

Coïncidences d'ordre élevé

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons la description des surfaces par rapport aux plans {100} avec le paramètre a . Un plan de joint de coïncidence d'ordre élevé est noté {h k 0} avec $h > 1$. Comme on peut le voir sur la figure VI-34, une telle notation ne rend pas compte de tous les atomes : Par exemple, pour le bicristal $\langle 100 \rangle \theta = 31,9^\circ$ {270} (marche 270) quatre atomes ne sont pas décrits, pour le bicristal $\langle 100 \rangle \theta = 43,6^\circ$ {250}, 2 atomes ne sont pas pris en compte. Cela nous amène à remarquer qu'un joint de grains d'ordre élevé peut être décrit comme un système de marches d'ordre primaire comme cela a pu être montré [par exemple VI-49-50-51].

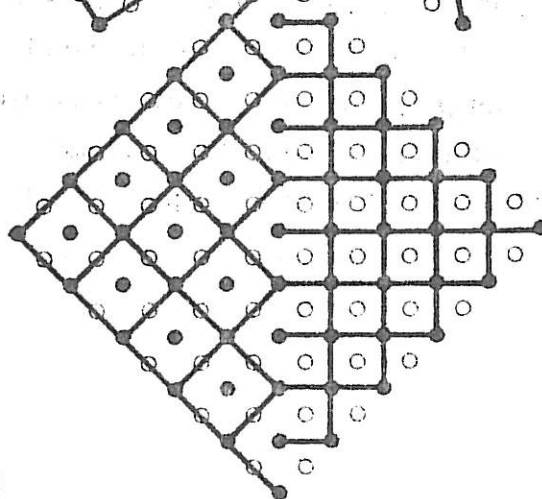
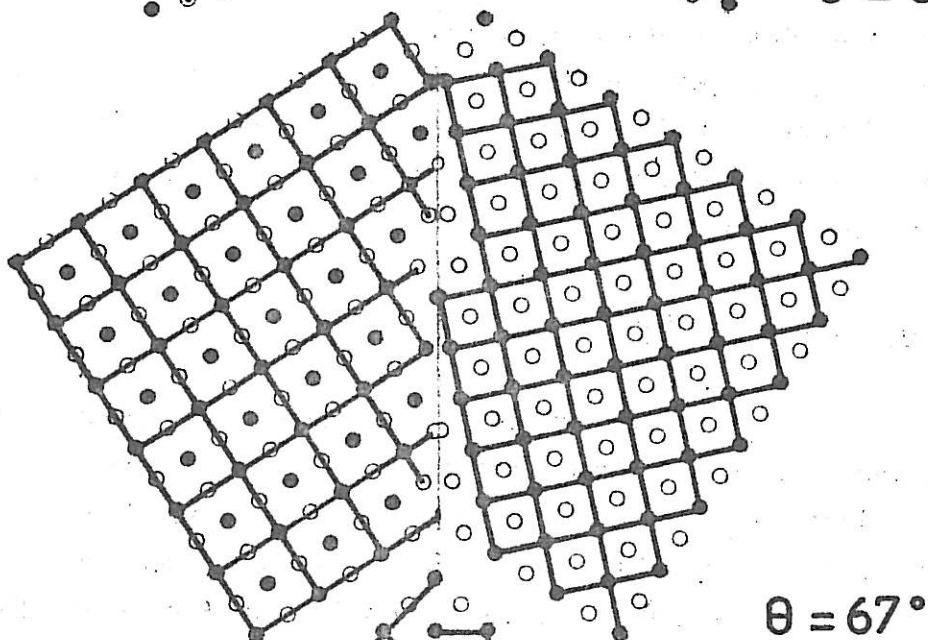
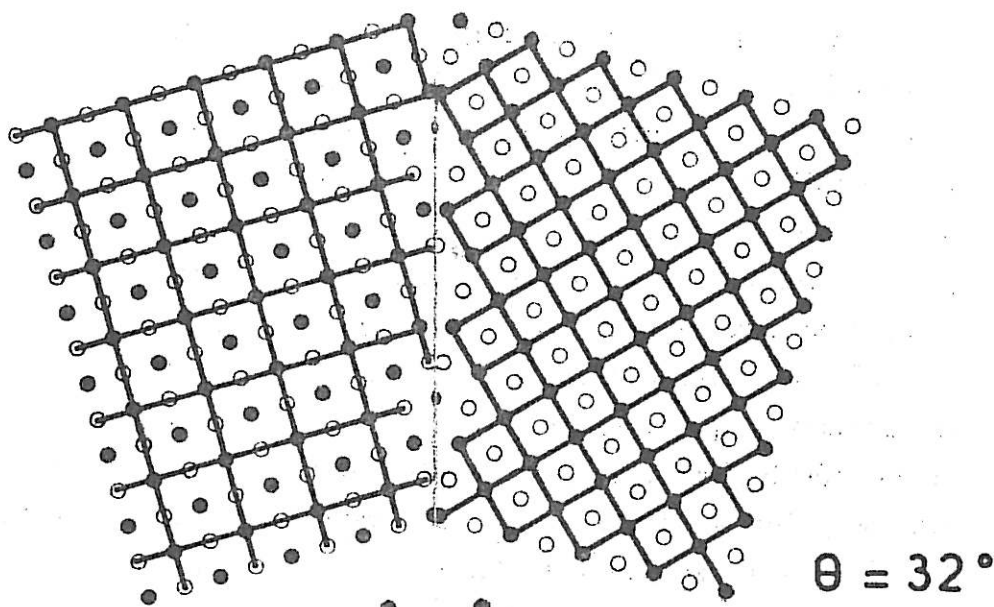
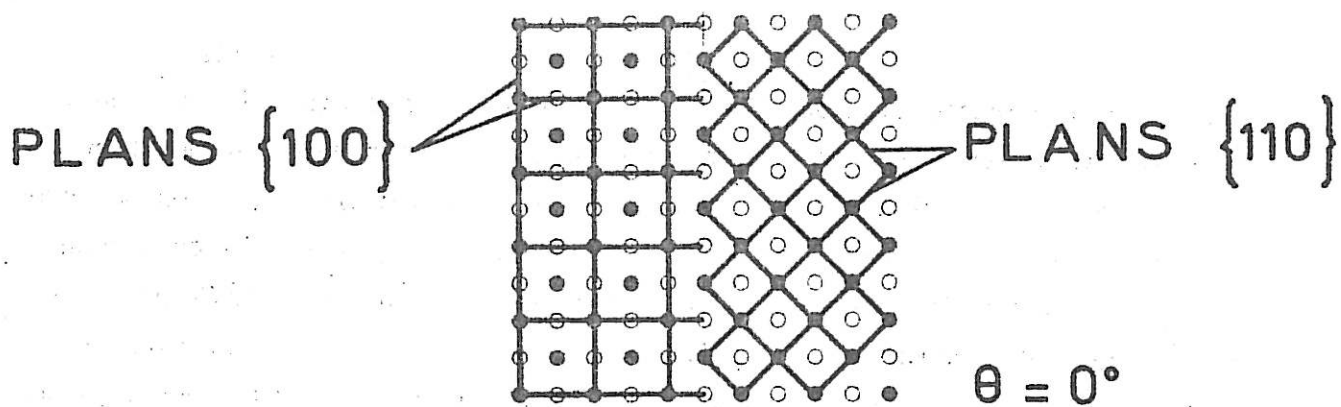


Figure VI-33

Par exemple :

$$28^{\circ},07 + 36^{\circ},87 \rightarrow 31^{\circ},9 \text{ soit } 140 + 130 \rightarrow 270$$

$$36^{\circ},87 + 53^{\circ},11 \rightarrow 43^{\circ},6 \text{ soit } 130 + 120 \rightarrow 250$$

$$28^{\circ},07 + 2.36^{\circ},87 \rightarrow 33^{\circ},4 \text{ soit } 140 + 130 + 130 \rightarrow 340$$

et de façon générale

$$2 n 0 = (1 n' 0) + (1 n'' 0) \quad (10)$$

$$3 n 0 = x' (1n' 0) + x'' (1n''0) + x''' (1n'''0) \quad (11)$$

$$\text{soit } X n 0 = \sum_i x_i (1 n_i 0) \text{ avec } X = \sum_i x_i \text{ et } n = \sum_i n_i \quad (12)$$

$$\text{ou } X n 0 = \sum_i x_i (X_i n_i 0) \quad (13)$$

$$\text{avec } X = \sum_i x_i X_i$$

$$n = \sum_i x_i n_i$$

Ainsi tout joint de coïncidence d'ordre supérieur à l'unité peut être décrit par association de structures de joints d'ordre inférieur et même primaire. Cependant, dans cette configuration les atomes de coin de marche par exemple A et B sur la figure VI-34 ne sont pas exactement dans le plan du joint et créent une contrainte. Celle-ci entraîne une distorsion angulaire des plans atomiques compacts. Ce même type de distorsion angulaire est utilisé [par exemple VI-52-53] pour décrire les joints de grains dont la désorientation θ est proche d'une désorientation θ' correspondant à une coïncidence exacte des réseaux :

$$\theta = \theta' + \Delta\theta$$

Ce type de distorsion peut être résolu par introduction de dislocations périodiquement espacées dans le plan du joint de grains. La coïncidence approchée est alors décrite comme une coïncidence exacte à laquelle on superpose une paroi de dislocations ce qui a été vérifié par l'expérience [VI-54].

.../...

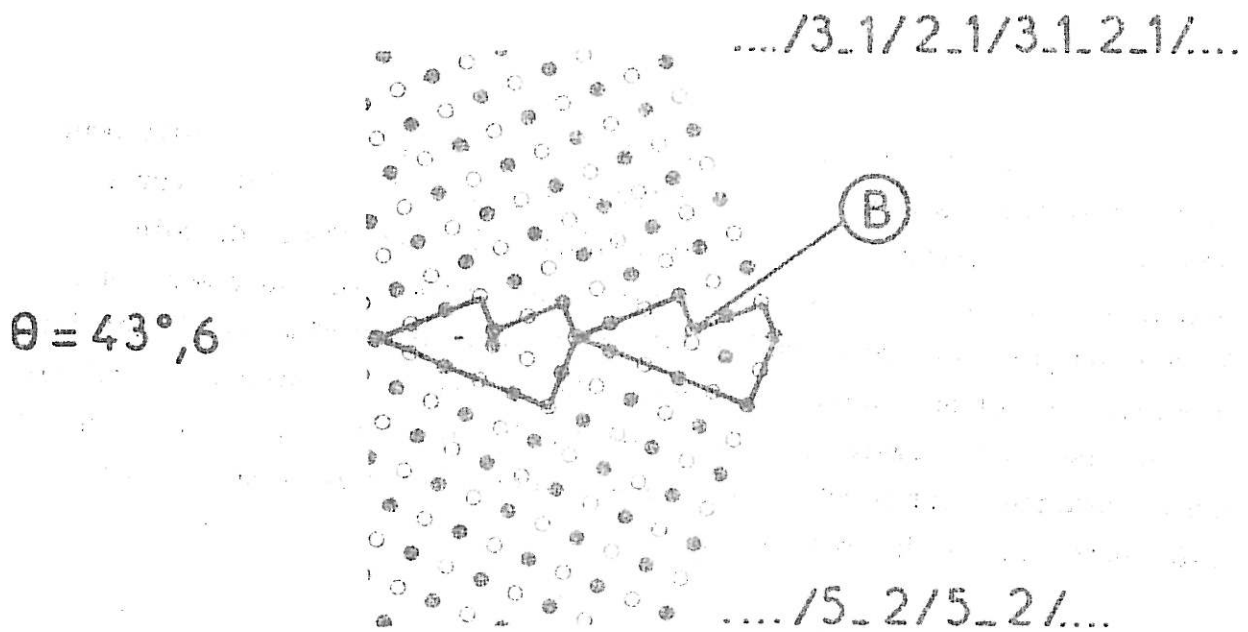
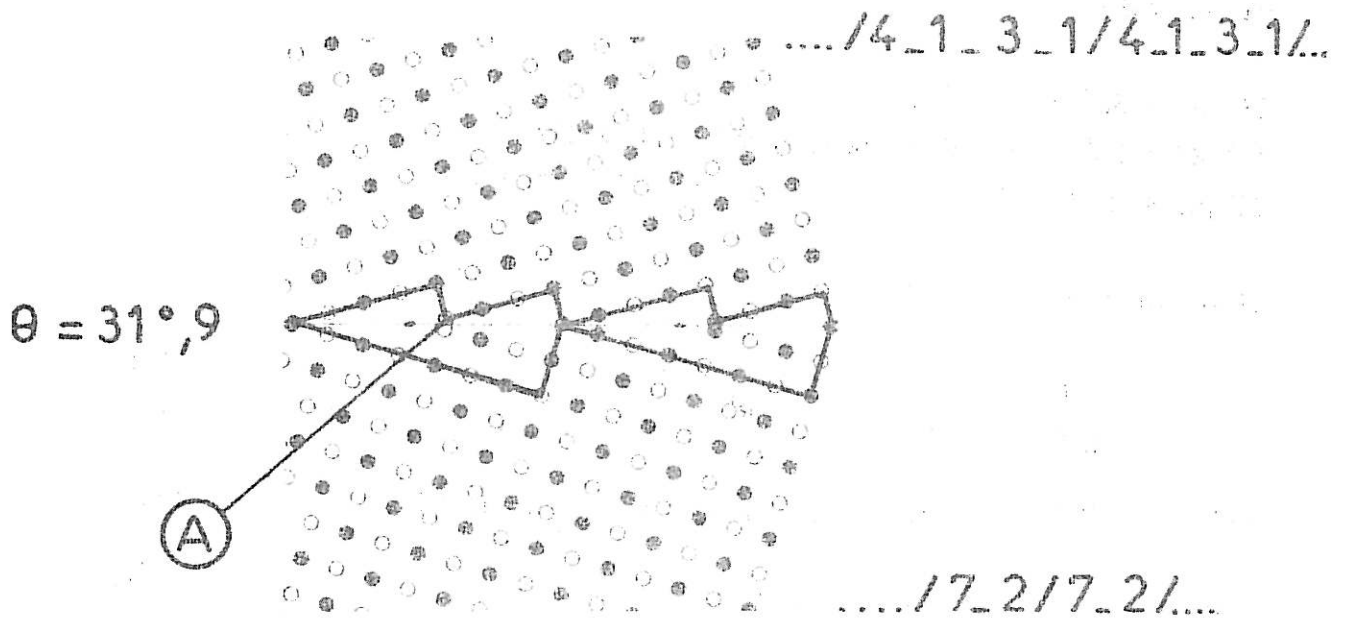


Figure VI-34

VI-F-b-4 Résolution des contraintes

Nous avons vu précédemment que lorsque l'on construit géométriquement un joint de coïncidence, certains atomes contigus au joint de grains ne sont pas en position d'équilibre. Du fait de leur taille ces atomes "presque" dans le plan du joint de grains sont en compression ou au contraire dans un site large. Sur la figure VI-35, nous avons représenté quelques configurations possibles d'atomes en vis à vis par rapport au plan du joint :

- a- les atomes sont éloignés l'un de l'autre et vont certainement tendre à se rapprocher du plan du joint.
- b- les atomes sont en équilibre de position car la distance qui les sépare correspond à une des distances dans le cristal parfait.
- c- les atomes sont en contact.
- d- les atomes se compressent et tendent à se repousser.
- f- les atomes se chevauchent fortement et il faudrait les remplacer par un seul.

Afin de donner une description géométrique correcte des joints de grains, il nous faut définir un critère pour choisir dans le cas -f- de la figure VI-35 si le couple d'atome doit être remplacé par un seul. Pour ce faire, nous prendrons comme critère de sélection, la distance de l'atome considéré au plan de joint. Cette méthode nous permettra de donner une description géométrique des joints de grains en bon accord avec celle obtenue sur ordinateur [par exemple VI-14 et 15]. D'après la discussion de la figure VI-35, nous devons choisir pour chaque désorientation si tel atome est distant du joint de grains de plus ou moins une distance interatomique à définir. Cette distance sera prise égale à la distance entre les plans atomiques les plus denses soit {100} ou {110} c'est-à-dire $\frac{a}{2}$ ou $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ suivant que l'angle de désorientation est situé proche de $\theta = 0^\circ$ ou $\theta = 90^\circ$ respectivement. De plus nous admettrons que les atomes peuvent admettre une compression de leur diamètre de 0,6 à 0,8 ce qui est en accord avec les calculs énergétiques de position de J.Y. BOOS [VI-19]. La procédure appliquée pour calculer pour chaque joint de coïncidence le nombre d'atomes à ramener dans le plan de joint est la suivante : soit un joint de grains dont le plan de joint est {h k C} .

.../...

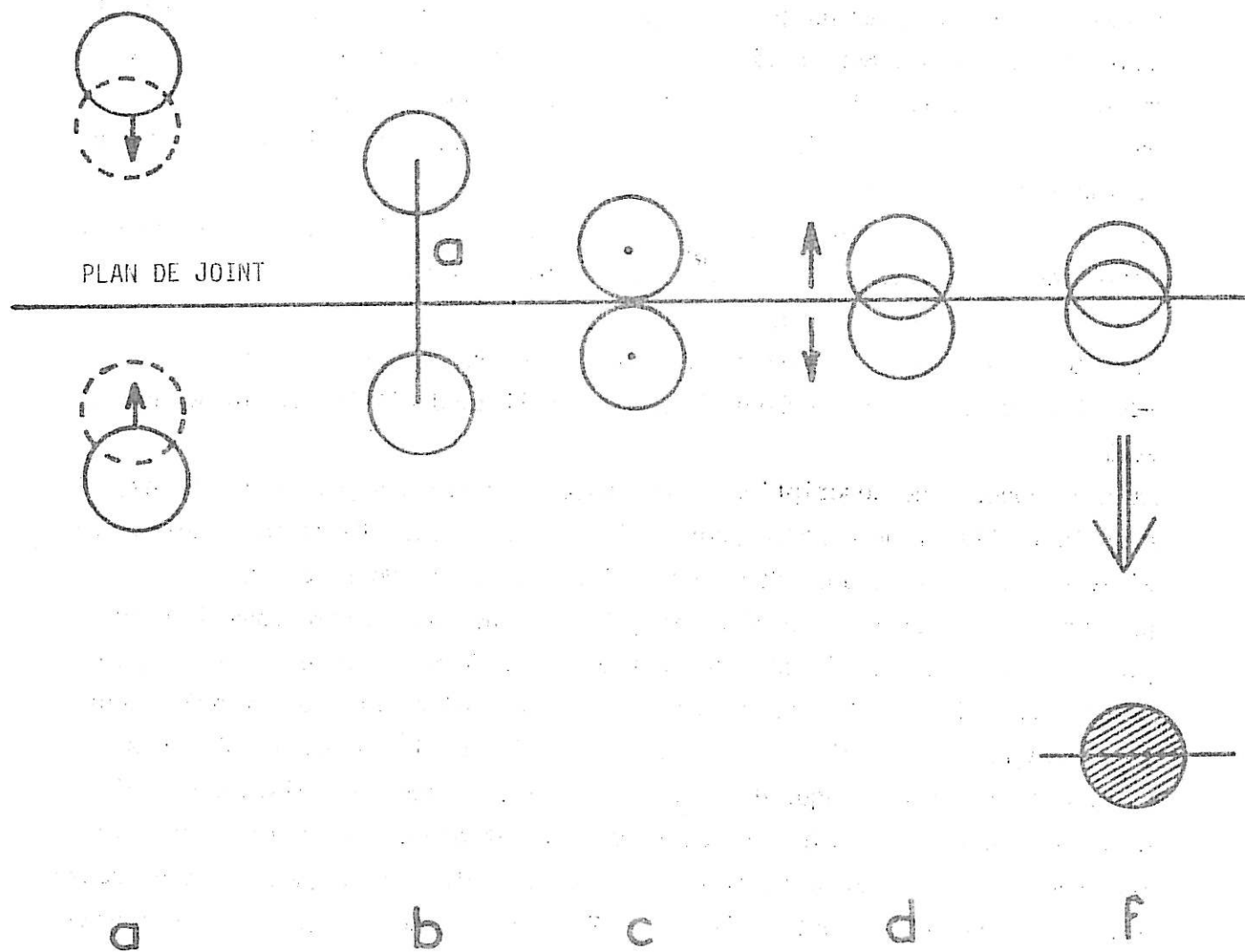


Figure VI-35 : Position des atomes par rapport au plan du joint.

Cette famille de plan a une distance interréticulaire

$$d = a (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \quad (14)$$

ainsi la distance des atomes au plan du joint est nd (n prenant des valeurs entières).

On calcule combien de fois cette distance est comprise par valeur entière dans la distance critère D soit N . Comme nous l'avons défini précédemment, nous avons choisi quatre valeurs de D : $a - a \frac{\sqrt{2}}{2} - 0,8 \frac{a\sqrt{2}}{2}$ et $0,6 \frac{a\sqrt{2}}{2}$. Le nombre N est le nombre d'atomes répondant au critère et devant être ramené dans le plan du joint de grains (en plus des atomes coïncidents de début et fin de période) de part et d'autre du joint. Chaque couple est alors remplacé par un seul atome. Il y a donc $N+1$ atomes dans le plan de joint par période de coïncidence. Pour chaque désorientation θ , on calcule N et cela pour les quatre valeurs du critère D . Lorsque deux critères donnent la même valeur de N , on prendra celui dont la valeur est la plus courte. Lorsque deux joints successifs donnent la même valeur de N , on prendra pour le deuxième, la valeur de N correspondant au critère D le plus petit. Par exemple $\{1,11,0\}$ et $\{1,10,0\}$ donnent $N = 10$ pour $D = 1/2$ et $N = 7$ pour $D = 1/\sqrt{2}$ comme on peut le voir dans le tableau VI-36, la valeur choisie pour N est soulignée. On choisira alors $\{1,11,0\}$ $N = 10$ et $\{1,10,0\}$ $N = 7$. Autre exemple, pour $\{1,4,0\}$ $N = 2$ pour $D = 1/\sqrt{2}$ et $D = 0,8/\sqrt{2}$ on choisira alors pour le joint suivant $\{3,11,0\}$ le critère $D = 0,8/\sqrt{2}$ et ainsi de suite jusqu'à $\theta = 53^\circ$ puis nous prendrons les critères croissant après $\theta = 53^\circ$. On remarque alors que pour chaque joint de grains, les distances entre atomes ramenés dans le plan du joint correspondent à la projection sur le plan de joint des distances interatomiques des rangées denses soit $\langle \overline{100} \rangle \cos \frac{\theta}{2}$, $\langle \overline{120} \rangle \cos \frac{\theta}{2}$ et $\langle \overline{110} \rangle \cos \frac{\theta}{2}$ suivant que l'on a une désorientation θ située avant $\theta = 53^\circ$, à $\theta = 53^\circ$ ou après. Par simplification nous dirons que l'on a des unités structurales $\langle \overline{100} \rangle$, $\langle \overline{120} \rangle$ ou $\langle \overline{110} \rangle$. La séquence de ces unités structurales est donnée pour chaque période de coïncidence pour chaque joint dans le tableau VI-37. Elles sont notées 10, 12 et 11. Comme on peut le voir, on peut établir la règle suivante reliant les indices de plans des joints de grains aux unités structurales :

.../...

h k 0	D =				h k 0	D =			
	$\frac{1}{2}$	N pour $\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{0,8}{\sqrt{2}}$	$\frac{0,6}{2}$		$\frac{1}{2}$	N pour $\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{0,8}{\sqrt{2}}$	$\frac{0,6}{\sqrt{2}}$
1 19 0	18	13	10	8	9 10 0	13	9	6	5
1 17 0	16	11	9	7	8 9 0	12	8	5	5
1 15 0	14	10	8	6	7 8 0	10	7	4	4
1 13 0	12	9	7	5	6 7 0	9	6	5	3
1 11 0	10	7	6	4	5 6 0	7	6	4	3
1 10 0	10	7	5	4	9 11 0	14	10	8	6
1 9 0	8	6	5	3	4 5 0	6	4	3	2
1 8 0	8	5	4	3	7 9 0	11	8	6	4
1 7 0	7	5	4	3	3 4 0	5	3	2	2
1 6 0	6	4	3	2	5 7 0	8	6	4	3
3 17 0	17	12	9	7	7 10 0	12	8	6	5
1 5 0	5	3	2	2	2 3 0	3	2	2	1
2 9 0	9	6	5	3	7 11 0	12	9	7	5
3 13 0	13	9	7	5	5 8 0	9	6	5	4
1 4 0	4	2	2	1	3 5 0	5	4	3	2
3 11 0	11	8	6	4	4 7 0	8	5	4	3
2 7 0	7	5	4	3	5 9 0	10	7	5	4
3 10 0	10	7	5	4	7 13 0	14	10	8	6
1 3 0	3	2	1	1	1 2 0	2	1	1	0
3 8 0	8	6	4	3	5 11 0	12	8	6	5
5 13 0	13	9	7	5	4 9 0	9	6	5	4
2 5 0	5	3	3	2	3 7 0	7	5	4	3

TABLEAU VI - 36

$$0^\circ < \theta < 53^\circ$$

$$0 < \frac{h}{k} < \frac{1}{2}$$

$$h \ k \ 0 = h \langle \overline{120} \rangle + (k - 2h) \langle \overline{100} \rangle$$

$$53^\circ < \theta < 90^\circ$$

$$\frac{1}{2} < \frac{h}{k} < 1$$

$$h \ k \ 0 = (k-h) \langle \overline{120} \rangle + (2h - k) \langle \overline{110} \rangle$$

On voit que pour $\theta < 53^\circ$, chaque séquence de période débute par une unité structurale $\langle \overline{100} \rangle$ notée 10 et se termine par une unité $\langle \overline{120} \rangle$ notée 12. Pour $\theta > 53^\circ$, la séquence débute par une unité $\langle \overline{120} \rangle$ et se termine par une unité $\langle \overline{110} \rangle$ notée 11. On remarque donc que toutes les périodes de coïncidence sont décrites par des séquences de deux unités structurales parmi les trois possibles. Ces structures mettent en évidence la différence des joints de grains situés avant et après $\theta = 53^\circ$ {120} et expliquent la non symétrie des courbes expérimentales autour de $\theta = 53^\circ$.

Résolution des contraintes par translation

Comme nous l'avons souligné, les encombrements d'atomes peuvent apporter de fortes contraintes. Ces contraintes peuvent être abaissées en remplaçant deux atomes par un seul qui est relaxé en position d'équilibre ce qui a été montré par des calculs énergétiques sur ordinateur [VI-37-39...] Ces contraintes peuvent être résolues d'une autre manière. Différents travaux [VI-39-45-46 ...] ont en effet montré que la structure périodique de coïncidence n'est pas forcément la plus stable. Ces auteurs à l'aide de calcul d'énergie ont établi que dans certains cas, on obtient une structure plus stable en translatant de façon rigide les deux cristaux l'un par rapport à l'autre suivant les trois directions de l'espace. Ce faisant, un certain nombre d'atomes retrouvent un environnement énergétiquement plus proche de celui qu'ils auraient dans le cristal parfait [VI-47]. La configuration des atomes tend alors vers celle de polyèdres simples qui existent dans le cristal et permet de retrouver la coïncidence des atomes [VI-37-39-47-48]. Ce type de calcul nécessite la mise en oeuvre de calculateurs puissants. D'autre part, il est nécessaire de faire le choix de différents paramètres physiques, en particulier d'un potentiel d'interaction atomique spécifique de chaque métal :

h k l	Séquence	h k l	Séquence
1 19 0	12 - 17 x 10	9 10 0	8 x 11 - 12
1 17 0	12 - 15 x 10	8 9 0	7 x 11 - 12
1 15 0	12 - 11 x 10	7 8 0	6 x 11 - 12
1 13 0	12 - 9 x 10	6 7 0	5 x 11 - 12
1 11 0	12 - 8 x 10	5 6 0	4 x 11 - 12
1 10 0	12 - 7 x 10	9 11 0	8 x 11 - 12
1 9 0	12 - 6 x 10	4 5 0	3 x 11 - 12
1 8 0	12 - 5 x 10	7 9 0	3x11-12-2x11-12
1 7 0	12 - 5 x 10	3 4 0	2 x 11 - 12
1 6 0	12 - 4 x 10	5 7 0	11-11-12-11-12
3 17 0	12-3x10-12-3x10-12-5x10	7 10 0	2x11-12-11-12-11-12
1 5 0	12 - 3 x 10	2 3 0	11 - 12
2 9 0	12-2x10-12-3x10	7 11 0	11-12-11-12-11-2x12
3 13 0	12-2x10-12-2x10-12-3x10	5 8 0	11-12-11-2x12
1 4 0	12 - 2 x 10	3 5 0	11 - 2 x 12
3 11 0	12-10-12-2x10-12-2x10	4 7 0	11 - 3 x 12
2 7 0	12-10-12-2x10	5 9 0	11 - 4 x 12
3 10 0	12-10-12-10-12-2x10	7 13 0	11 - 6 x 12
1 3 0	12 - 10	1 2 0	12
3 8 0	2x12-10-12-10	5 11 0	5 x 12 - 10
5 13 0	2x12-10-2x12-12-10	4 9 0	4 x 12 - 10
2 5 0	2 x 12 - 10	3 7 0	3 x 12 - 10

TABLEAU VI - 37

problème qui à l'heure actuelle n'est pas encore résolu de façon satisfaisante même pour les métaux purs.

VI-F-b-5 Paramètres d'homogénéité des joints de grains

VI-F-b-5-1 Critères de coïncidence

Lorsque l'on étudie les propriétés des joints de grains (diffusion, ségrégation, énergie ...) on remarque généralement que certains d'entre eux présentent des propriétés particulières. Différentes études ont tenté de relier ces phénomènes à des positions remarquables des réseaux cristallins des deux cristaux adjacents et à une densité atomique élevée dans le plan du joint de grains. Différents paramètres peuvent être utilisés pour définir ce "degré de coïncidence". Pour les joints de grains symétriques de coïncidence, le critère le plus utilisé est le paramètre Σ appelé "degré de coïncidence" qui est égal à l'inverse de la densité atomique par unité de surface de coïncidence

$$\Sigma = \frac{1}{d}$$

avec

$$\Sigma = h^2 + k^2 + l^2$$

où h, k et l sont les indices du plan de coïncidence. Dans ce cas, la longueur de la période sur la rangée de coïncidence dans le plan {100} est

$$I = a \Sigma^{1/2}$$

Entre deux macles complémentaires de désorientation θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$, on a alors une relation

$$\Sigma' = 2 \Sigma$$

par exemple

$\theta = 53^\circ$	{120}	→	$\Sigma = 5$
$\theta = 37^\circ$	{130}	→	$\Sigma' = 10$

Cependant, de nombreux travaux et tout récemment [VI-45] ont souligné qu'il n'y a pas toujours correspondance entre les propriétés des joints de grains et ce paramètre. L'énergie par exemple ne présente pas obligatoirement un minimum

.../...

lorsque Σ est très faible. Dans notre étude de corrosion, nous avons noté de la même façon un maximum de corrosion pour $\theta = 37^\circ$ {130} pour lequel on a $\Sigma = 10$ alors que nous avons un minimum pour $\theta = 55^\circ$ {120}, $\Sigma = 5$. Ce critère ne s'avère donc pas suffisant. D'autres paramètres de coïncidence sont aussi utilisables. Par exemple, la surface de la cellule de coïncidence. Dans ce cas, il y a ambiguïté car on peut prendre en compte soit la maille du super-réseau de coïncidence, précédemment définie, soit la surface de la maille dans le plan du joint. Dans la première hypothèse, la surface correspond à celle de la maille de coïncidence qui est en fait celle d'un joint de torsion S_T et dans la deuxième hypothèse celle d'un joint de flexion S_F . Enfin, on peut considérer le volume d'une maille de coïncidence tridimensionnelle. Le tableau VI-38 donne les formules correspondantes. Ces grandeurs sont ramenées à "un" seul atome coïncident.

$$I = a (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

$$S_T = a^2 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$S_F = 2a^2 (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

$$V = I_V \cdot S_F = 2 a^3 (h^2 + k^2 + l^2)$$

Tableau VI-38

D'autres critères ont été envisagés, dont l'indice de macles :

$$i = \frac{\text{nb. de noeuds dans le plan de joint}}{\text{nb. de noeuds coïncidents}}$$

ce paramètre caractérise bien les joints de torsion mais pour les joints de flexion tous les atomes sont dans le plan de joint et $i = 1$ sauf si la structure est relaxée et que des atomes sont ramenés dans le plan de joint, on a alors $i < 1$.

.../...

Un autre critère envisagé est la multiplicité en volume

$$\Sigma_V = \frac{\text{Vol. cellule de coïncidence}}{\text{Vol. maille du réseau}}$$

ce qui dans notre cas donne

$$\Sigma_V = \frac{\Sigma}{4}$$

On pourrait de la même façon calculer la multiplicité en surface

$$\Sigma_S = \frac{\text{S. cellule coïncidence}}{\text{S. maille réseau}}$$

Soit, pour un atome coïncident dans le plan de joint

$$\Sigma_{SF} = \frac{\Sigma}{2}$$

$$\Sigma_{ST} = \frac{\Sigma}{4}$$

la surface par atome coïncident est alors

$$\sigma = \frac{1/2}{\beta} \quad \begin{array}{l} \beta = 2 \quad \text{en flexion} \\ \beta = 4 \quad \text{en torsion} \end{array}$$

Dans la littérature, les auteurs emploient le plus souvent le critère Σ et cela indifféremment pour les joints de torsion et les joints de flexion. Nous avons vu sur la figure VI-26 qu'un joint de torsion est défini par deux désorientations équivalentes $\theta = 36^\circ$ et $\theta' = 53^\circ$ (dans le cas de la figure) mais en flexion cela correspond à deux joints de grains différents: le joint de flexion θ est caractérisé par Σ et le joint complémentaire $\frac{\pi}{2} - \theta$ par Σ' . Il s'agit de deux joints de structure totalement différente comme nous l'avons vu précédemment. Par contre, "le" joint de torsion que l'on peut appeler indifféremment θ ou $\frac{\pi}{2} - \theta$ sera caractérisé par le coefficient Σ le plus petit Σ et Σ' étant relié par $\Sigma' = 2\Sigma$. Les bicristaux θ et θ' complémentaires auront donc le même Σ_{ST} mais des Σ_{SF} différentes. La figure VI-39 montre l'évolution de ces deux paramètres en fonction de Σ . Σ_{SF} a été défini précédemment. Pour Σ_{ST} on tiendra compte de la multiplicité de coïncidence et on a reporté

$$\Sigma_{\text{réduit}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{\beta} \quad \begin{array}{l} \beta = 2 \quad \text{si } h^2 + k^2 + l^2 \text{ est pair} \\ \beta = 1 \quad \text{dans le cas contraire} \end{array}$$

Σ est donc un bon critère si l'on distingue les joints de torsion des joints de flexion. On remarque une variation linéaire pour les joints de torsion alors qu'elle ne l'est pas pour les joints de flexion -figure VI-39-. Soulignons encore une fois que les joints de torsion comprennent de nombreux atomes dans le plan de joint qui ne sont pas coïncidents et dont on ne tient pas compte par ce critère. Si on se borne au cas des joints de flexion que nous étudions dans cette étude, tous les atomes coïncident dans le plan du joint. En fait, nous avons vu que l'on résout les contraintes en ramenant des atomes dans le plan du joint. Il faut donc réduire les surfaces de coïncidence au nombre d'atomes ramenés.

$$\Sigma_{SF} + \Sigma'_{SF}$$

On obtient alors la courbe de variation de Σ'_{SF} en fonction de la désorientation θ pour les joints de grains de flexion symétriques figure VI-40. On note que le maximum est obtenu pour $\langle 100 \rangle \theta = 53^\circ \{120\}$. Cependant, on met ici en évidence que Σ_{SF} ou de façon équivalente Σ'_{SF} est un mauvais critère puisque cette courbe n'explique pas l'évolution de la corrosion que nous avons résumée sur la figure VI-13. En effet, la corrosion présente un maximum à $\theta = 37^\circ$ alors qu'ici Σ'_{SF} ne se dénote pas des désorientations voisines autrement que par un petit maximum ; le plus fort maximum étant obtenu pour $\theta = 53^\circ$ qui présente en fait un minimum de corrosion.

VI-F-b-5-2 Critère de décohésion

Comme les critères employés classiquement pour définir la coïncidence ne permettent pas d'expliquer la susceptibilité des joints de grains à la corrosion intergranulaire, nous avons reconsidéré le problème. En effet, ces critères ne tiennent pas compte de la structure des défauts que contiennent les joints de grains. Dans notre cas, nous avons mis précédemment en évidence que les joints de grains de flexion $\langle 100 \rangle$ sont constitués d'unités structurales $\langle \overline{100} \rangle$ et $\langle \overline{120} \rangle$ avant $\theta = 53^\circ$ et d'unités $\langle \overline{110} \rangle$ et $\langle \overline{120} \rangle$ après. Les unités $\langle \overline{120} \rangle$ correspondent à des défauts de densité formant des lignes parallèles à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ alors que les unités $\langle \overline{100} \rangle$ et $\langle \overline{110} \rangle$ sont des zones d'accord entre les cristaux mais présentent des contraintes. Les trois types d'unités structurales utilisées sont donc des zones de décohésion. Le critère que nous proposons pour caractériser les joints de grains consiste à tenir compte du type de défaut le plus fréquemment rencontré dans un joint de grains donné :

Par exemple, les unités structurales $\langle\overline{100}\rangle$ sont les plus fréquentes dans les séquences types des périodes de coïncidence pour les joints situés avant $\theta = 37^\circ$ comme on peut le voir sur le tableau VI-37. Mais ce sont les unités $\langle\overline{120}\rangle$ qui prédominent jusqu'à $\theta = 53^\circ$ puis les unités $\langle\overline{110}\rangle$. Nous proposons donc de calculer le critère D/C correspondant au rapport des longueurs d'unités en minorité D sur la longueur des unités en majorité C suivant le formalisme précédemment défini. Donnons un exemple de calcul : sur le tableau VI-37 nous voyons que le joint de grains de flexion symétrique correspondant au plan de coïncidence $\{3,11,0\}$ comporte trois unités structurales $\langle\overline{120}\rangle$, soit une longueur 3,86 et cinq unités structurales $\langle\overline{100}\rangle$, soit une longueur 7,54. Le rapport de l'un à l'autre permet de calculer la valeur $D/C = 1,95$. La figure VI-41 donne la variation du rapport D/C avec l'angle de désorientation θ pour les joints de grains de flexion symétriques. En comparant cette figure avec la courbe expérimentale de la corrosion en fonction de la désorientation figure VI-12 pour une asymétrie nulle $\phi = 0^\circ$, on voit que la variation est exactement identique. Le critère D/C que nous avons proposé pour caractériser la décohésion des joints de grains montre qu'il faut tenir compte de la proportion relative des différents types de défauts dans le joint de grains. Ce critère explique de façon satisfaisante l'influence de la structure des joints de grains sur la corrosion intergranulaire.

VI-F-b-5-3 Interprétation du rapport D/C

Les résultats précédents montrent que l'unité structurale $\langle\overline{120}\rangle$ est peu attaquée dans le bicristal $\theta = 53^\circ$ où elle est le seul défaut du joint de grains alors que la corrosion croît fortement lorsque l'unité $\langle\overline{120}\rangle$ est associée à une autre unité structurale du type $\langle\overline{100}\rangle$ ou $\langle\overline{110}\rangle$. On peut donc présumer que c'est la perturbation créée par le raccordement de deux unités structurales qui est le facteur majeur de la susceptibilité à la corrosion ; en effet, la distorsion du réseau cristallin en ce point peut modifier les propriétés électroniques locales et la coordinance des atomes.

Nous avons montré précédemment que tous les joints de grains de coïncidence peuvent être décrits à l'aide d'unités structurales $\langle\overline{100}\rangle$, $\langle\overline{110}\rangle$ et $\langle\overline{120}\rangle$. Du fait de la disposition de ces unités les unes par rapport aux autres, on remarque que les atomes n'ont pas tous l'environnement qu'ils

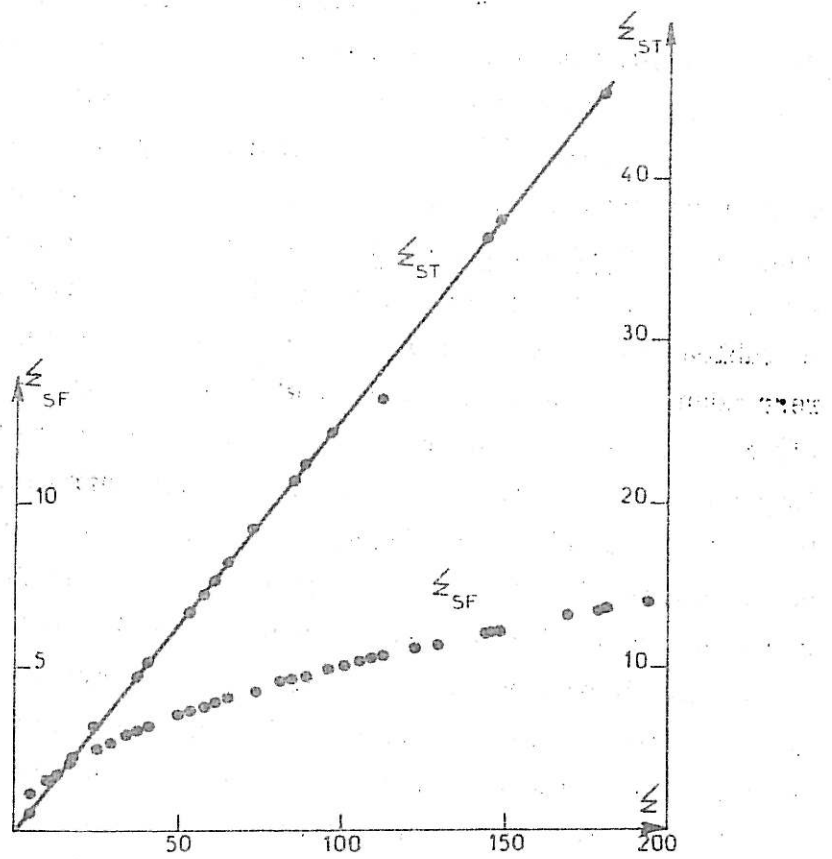


Figure VI-39

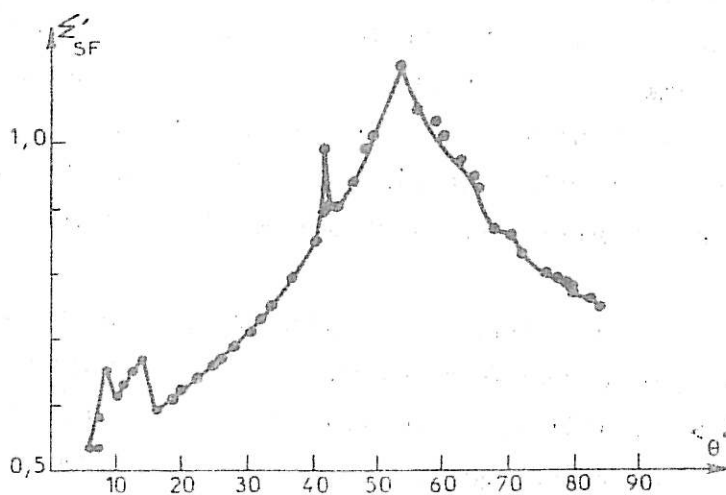


Figure VI-40

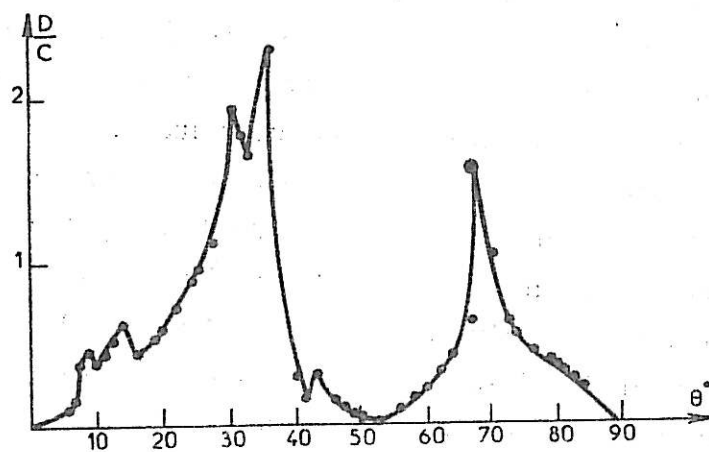
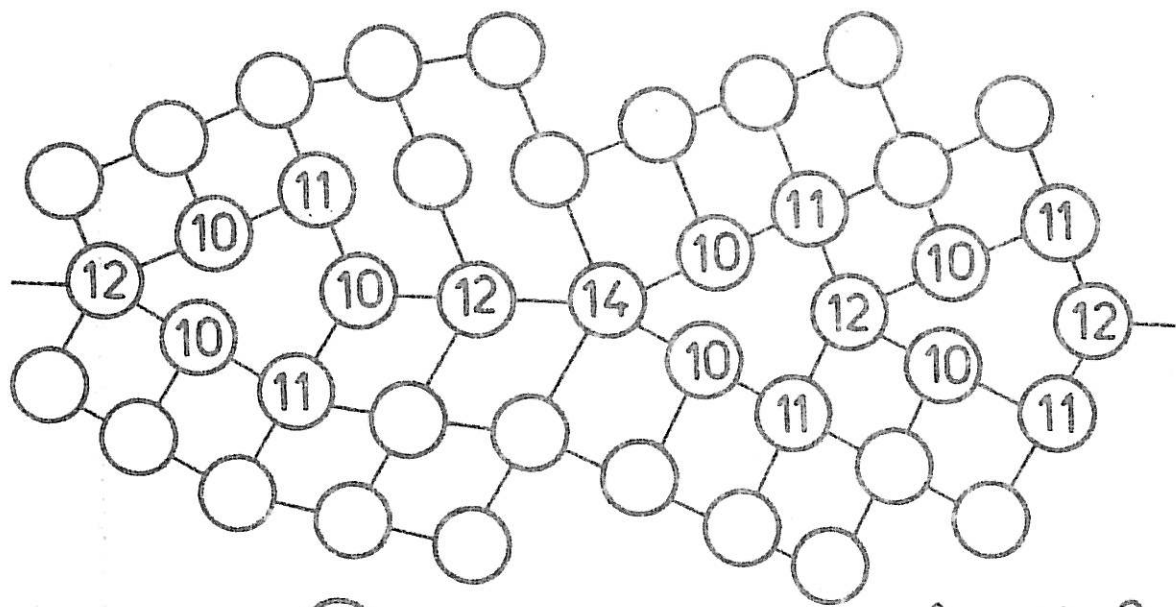


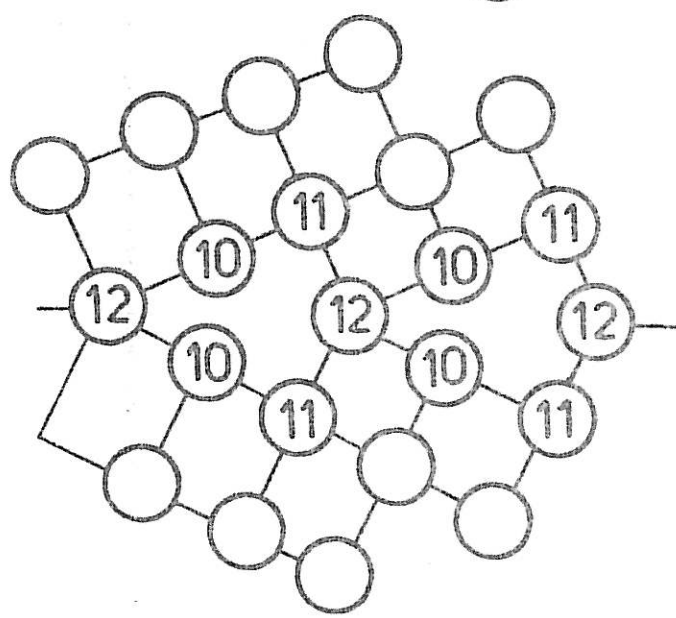
Figure VI-41

auraient dans le cristal parfait tant du point de vue nombre que des grandeurs et directions des distances entre voisins. C'est pourquoi, nous avons fait une étude systématique des configurations atomiques rencontrées. Dans chaque cas, la coordinence est calculée en considérant le nombre de premiers et seconds voisins dans le solide et non à la surface du métal, ceci afin de traduire un facteur intrinsèque des joints de grains. Sur la figure VI-42, nous avons schématisé toutes les configurations possibles en reportant la coordinence et le type de liaison concernant chaque atome. Le dessin est réalisé dans un plan $\{100\}$ perpendiculaire à l'axe de flexion. Un atome dans le cristal parfait a douze voisins et donc une coordinence $C = 12$. On remarque que les atomes hors du plan des joints de grains et inclus dans l'unité structurale $\langle \overline{120} \rangle$ sont sous-coordinés $C = 10$ et 11 ; Ceci pour toutes les désorientations. Si l'on considère maintenant les atomes dans le plan du joint, pour $\theta = 53^\circ$, ils ont tous une coordinence parfaite $C = 12$. Mais pour les autres bicristaux, il faut faire une distinction suivant qu'ils sont situés avant ou après $\theta = 53^\circ$. En effet, avant $\theta = 53^\circ$, les atomes débutant et finissant une unité structurale ont une coordinence $C = 10$ ou 12 ou 14 suivant le site où ils sont. $C = 12$ pour tout atome compris entre deux unités structurales $\langle \overline{120} \rangle$ même pour les bicristaux de désorientation $\theta > 53^\circ$. Dans ceux-ci, les atomes de début et fin d'unité $\langle \overline{120} \rangle$ ont des coordinences $C = 11$ ou 12 ou 14 . En outre, ces différents types d'atomes sont caractérisés par un environnement anormal qui se traduit par des empilements d'atomes formant des cellules polyédriques que l'on ne rencontre pas dans le cristal parfait. Ces configurations ont été signalées à partir de calculs sur ordinateur [VI-45 et 48] et semblent correspondre à des formes compactes d'empilement.

Simultanément, comme nous l'avons déjà fait remarquer les directions cristallographiques denses perpendiculaires au plan du joint de grains passent de $\langle 100 \rangle$ à $\langle 110 \rangle$ lorsque la désorientation θ croît de 0 à 90° . Parallèlement dans les zones de bon accord des joints de grains, les distances interatomiques sont de type $[\overline{100}]$ et $[\overline{110}]$ respectivement avant et après $\theta = 53^\circ$. Comme nous l'avons représenté sur la figure VI-43, le fait que les directions cristallographiques perpendiculaires aux joints de grains soient de type différent avant et après $\theta = 53^\circ$ va entraîner une déformation différente



Avant $\theta = 53^\circ$



$\theta = 53^\circ$

Après $\theta = 53^\circ$

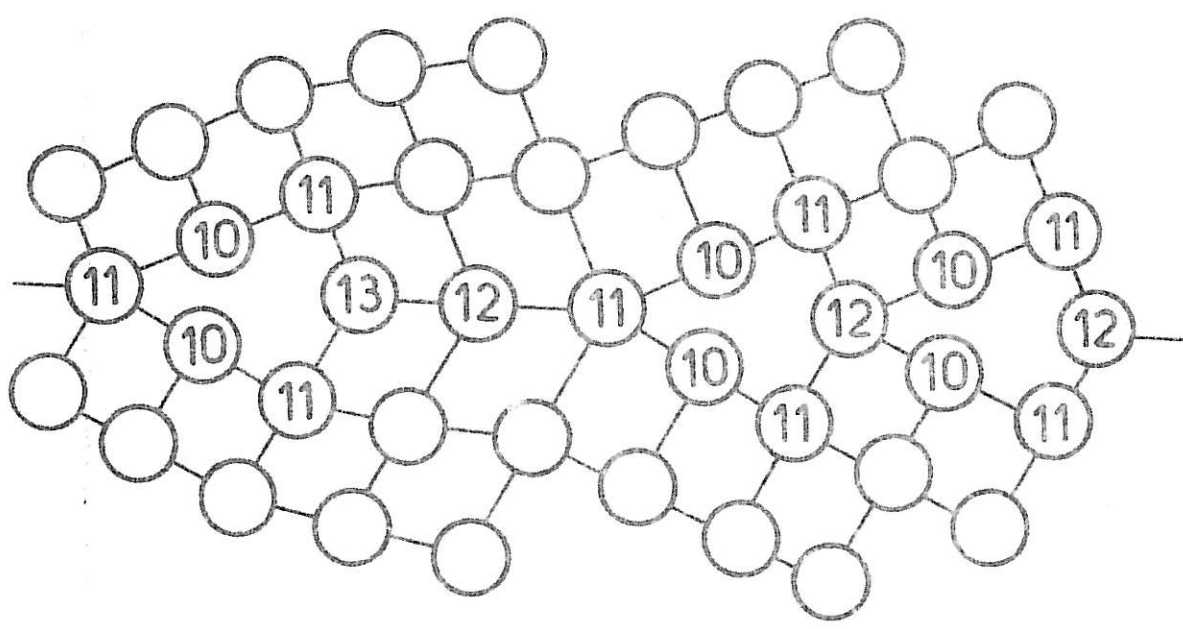


Figure VI-42

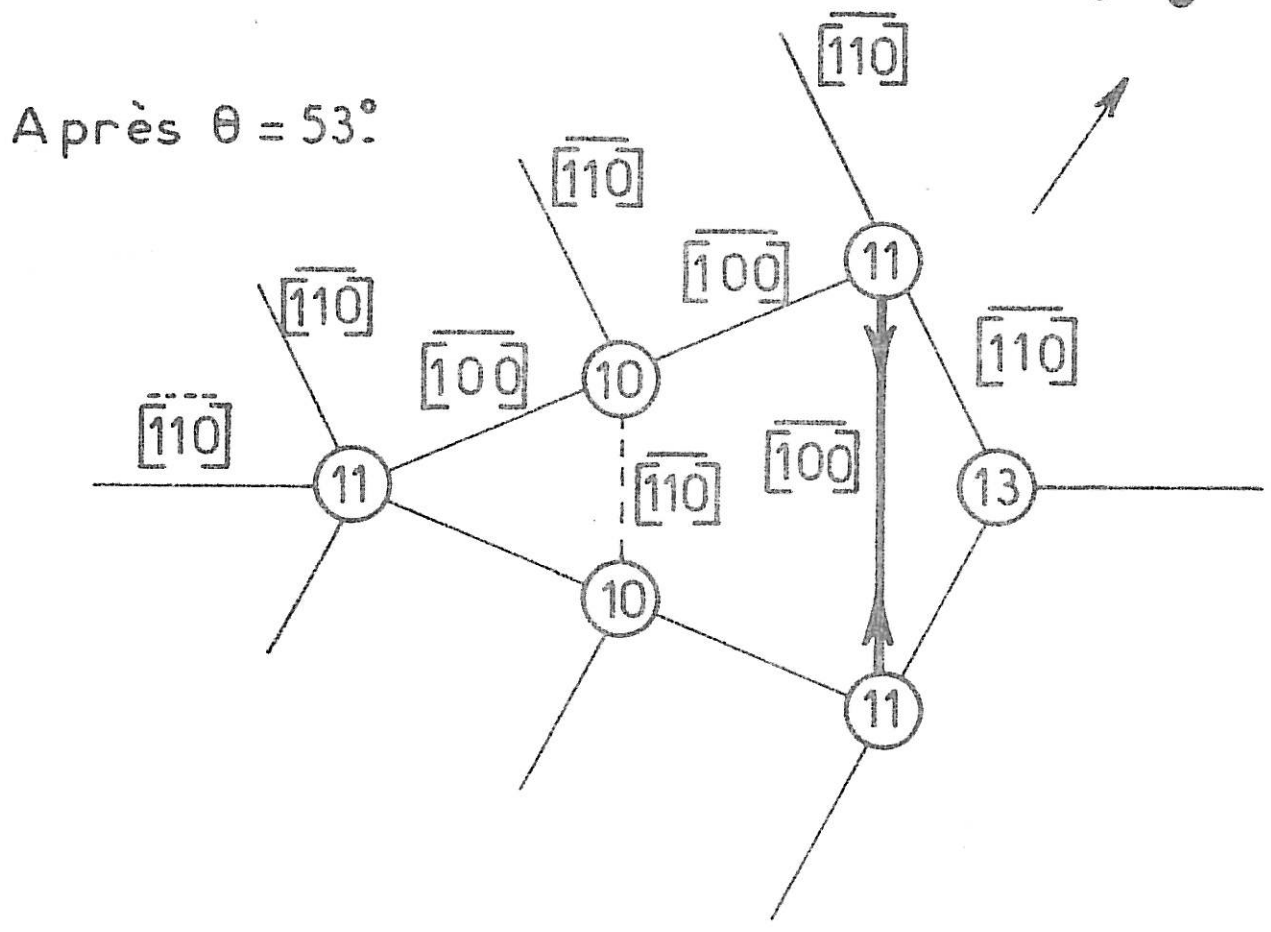
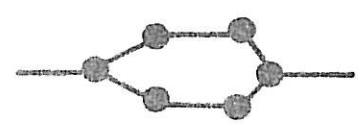
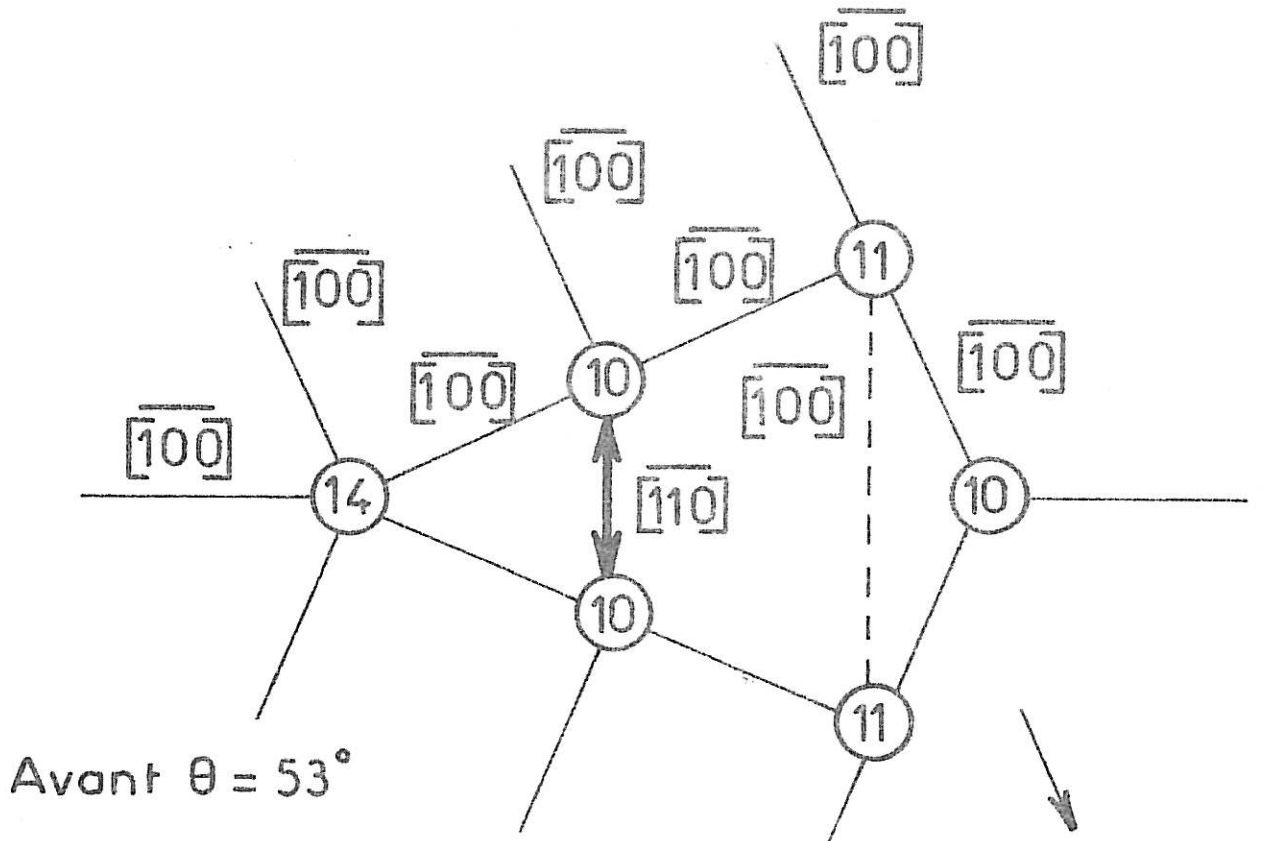


Figure VI-43

de l'unité structurale $\langle \overline{120} \rangle$ dans l'un et l'autre cas : en effet pour conserver la continuité du réseau cristallographique, on est amené à relâcher une distance interatomique traversant cette unité puis l'autre suivant que l'on est avant ou après $\theta = 53^\circ$; C'est donc bien les atomes de jonctions entre unités structurales qui du fait de leur environnement anormal (sur et sous coordinence) représentent le facteur majeur de la corrosion intergranulaire.

En résumé, nous avons dans cette étude des joints de grains de coïncidence d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ montré que toute période de coïncidence peut être décrite à l'aide de deux unités structurales: l'unité de type $\langle \overline{120} \rangle$ présente pour toutes les désorientations est associée à une unité $\langle \overline{100} \rangle$ ou $\langle \overline{1\overline{1}0} \rangle$ suivant que l'on est avant ou après la désorientation $\theta = 53^\circ \{120\}$, l'unité $\langle \overline{1\overline{1}0} \rangle$ étant plus compacte que l'unité $\langle \overline{100} \rangle$. Par ailleurs, nous avons montré que la décohésion des zones intergranulaires est principalement due à la présence d'atomes de coordinence anormale à la jonction des unités structurales. La coordinence normale dans le réseau cubique à faces centrées est de douze ; or certains atomes et raccords $\langle \overline{120} \rangle \langle \overline{100} \rangle$ présentent un écart de coordinence $\Delta C = \pm 2$ pour les bicristaux situés avant $\theta = 53^\circ$ et les atomes de raccord $\langle \overline{120} \rangle \langle \overline{100} \rangle$, un écart $\Delta C = \pm 1$ pour les bicristaux de désorientation supérieure ce qui fait que les premiers sont plus réactifs que les seconds. En outre, nous observons que les atomes sur et sous coordonnés sont tous situés dans l'unité structurale $\langle \overline{120} \rangle$ qui est donc une zone de décohésion structurale alors que les unités $\langle \overline{100} \rangle$ et $\langle \overline{1\overline{1}0} \rangle$ ne comportent que des contraintes de relaxation. Nous avons alors défini le paramètre D/C qui est le rapport entre les longueurs relatives de ces unités structurales. Le paramètre D/C traduit donc l'importance des zones de décohésion par rapport aux zones de cohésion. Ce paramètre nous a permis alors d'interpréter avec succès la variation de la susceptibilité des joints de grains à la corrosion. Une étude similaire peut être entreprise dans le cas des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$. Nous allons maintenant voir comment il est possible à l'aide de cette interprétation d'aborder le cas des joints de grains asymétriques.

.../...

VI - F - C JOINTS DE GRAINS ASYMETRIQUES

VI-F-C-1 Coïncidence exacte

Dans un premier temps, nous avons étudié les joints de grains symétriques présentant à un super-réseau de coïncidence des cristaux associés. Nous avons vu précédemment que pour un bicristal de ce type, de désorientation $\langle 100 \rangle \theta$, peuvent coexister deux joints de grains symétriques complémentaires présentant entre eux une asymétrie $\phi = 45^\circ$.

$$\langle 100 \rangle \theta \quad (h, k, 0)$$

et

$$\langle 100 \rangle \theta' \quad (h', k', 0)$$

avec

$$\theta' = \frac{\pi}{2} - \theta \quad \begin{aligned} h' &= h + k \\ k' &= k - h \end{aligned}$$

A partir de chacun de ces couples, on peut donc construire un super-réseau basé sur la longueur de la période de coïncidence de l'un ou l'autre. C'est ainsi que l'on a un super-réseau de type a ou b. La figure VI-44 représente ces deux réseaux dans le cas du couple $\langle 100 \rangle \theta = 37^\circ \{130\}$ $\langle 100 \rangle \theta = 53^\circ \{120\}$ pris à titre d'exemple. La longueur de la période I étant plus longue si $h + k + l$ est pair que si $h + k + l$ est impair, on a les schémas a et b. Chacun des noeuds du super-réseau est un point de coïncidence atome noir. Les atomes blancs représentent une coïncidence au plan $\{100\}$ inférieur. Dans ce réseau, on peut alors définir un certain nombre de rangées de coïncidence qui admettent une période de coïncidence. Elles sont en nombre discret et correspondent à des joints asymétriques d'angle ϕ . Si H et K sont les indices de ces noeuds du super-réseau, on a :

$$\text{tg } \phi = \frac{H}{K} \quad H + K + L \text{ pair}$$

la période de base étant de longueur I , la période de coïncidence du joint asymétrique est

$$I' = I (H^2 + K^2 + L^2)^{1/2}$$

La figure VI-45 donne la variation de I' avec l'asymétrie ϕ dans les cas a et b de la figure précédente. Si on considère les plans cristallographiques passant par ces noeuds, ils n'ont pas les mêmes indices dans les deux cristaux. Mais comme il n'y a pas symétrie des indices de rangées de coïncidence dans les deux cristaux, on ne peut pas trouver de structure simple de coïncidence comme dans le cas des joints symétriques. Chaque est alors un cas d'espèce.

VI-F-C-2- Structure de marches

Dans un bicristal de désorientation θ , il existe deux positions possibles du joint θ situé à 90° l'une de l'autre figure VI-46-a. Il en est de même pour le joint complémentaire $\frac{\pi}{2} - \theta$. Sur les figures VI-46 b et b', on voit qu'il est possible de construire le joint $\frac{\pi}{2} - \theta$ à l'aide de marches à 90° parallèles au joint θ et inversement pour construire le joint θ à partir du joint $\frac{\pi}{2} - \theta$. En -c et c'- on voit qu'il est alors possible de construire les joints asymétriques de cette même façon par une pondération appropriée des longueurs de marches. La figure VI-46-d présente une autre possibilité de structure : dans ce cas, on utilise pour construire les joints asymétriques un système de marches faisant un angle de 45° par le fait que leurs facettes sont tantôt parallèles au joint θ tantôt au joint $\frac{\pi}{2} - \theta$. Cette structure a été mise en évidence par des calculs d'équilibre énergétique sur ordinateur [par exemple VI-28].

VI-F-C-3 Corrosion des joints asymétriques

Nous avons montré ci-dessus comment on peut représenter un joint asymétrique par un système de marches. Sur la figure VI-47, nous donnons l'exemple des joints de grains complémentaires $\theta = 36^\circ,9$ et $\theta = 53^\circ,1$.

Le cas -a- représente le joint $\theta = 53^\circ,1$ à $\phi = 45^\circ$ c'est-à-dire le joint $\theta = 36^\circ,9$ à $\phi = 0^\circ$. Ce joint est constitué de marches à 90° parallèles au joint $\theta = 53^\circ,1$ dont la structure est celle d'unités structurales $\langle \overline{120} \rangle$ comme nous l'avons vu précédemment.

Le cas -b- représente le joint $\theta = 36^\circ,9$ à $\phi = 45^\circ$ c'est-à-dire le joint $\theta = 53^\circ,1$ à $\phi = 0^\circ$. Cette fois les unités structurales sont celles du joint $\theta = 36^\circ,9$ soit $\langle \overline{130} \rangle$ qui comportent des contraintes dues au fait que

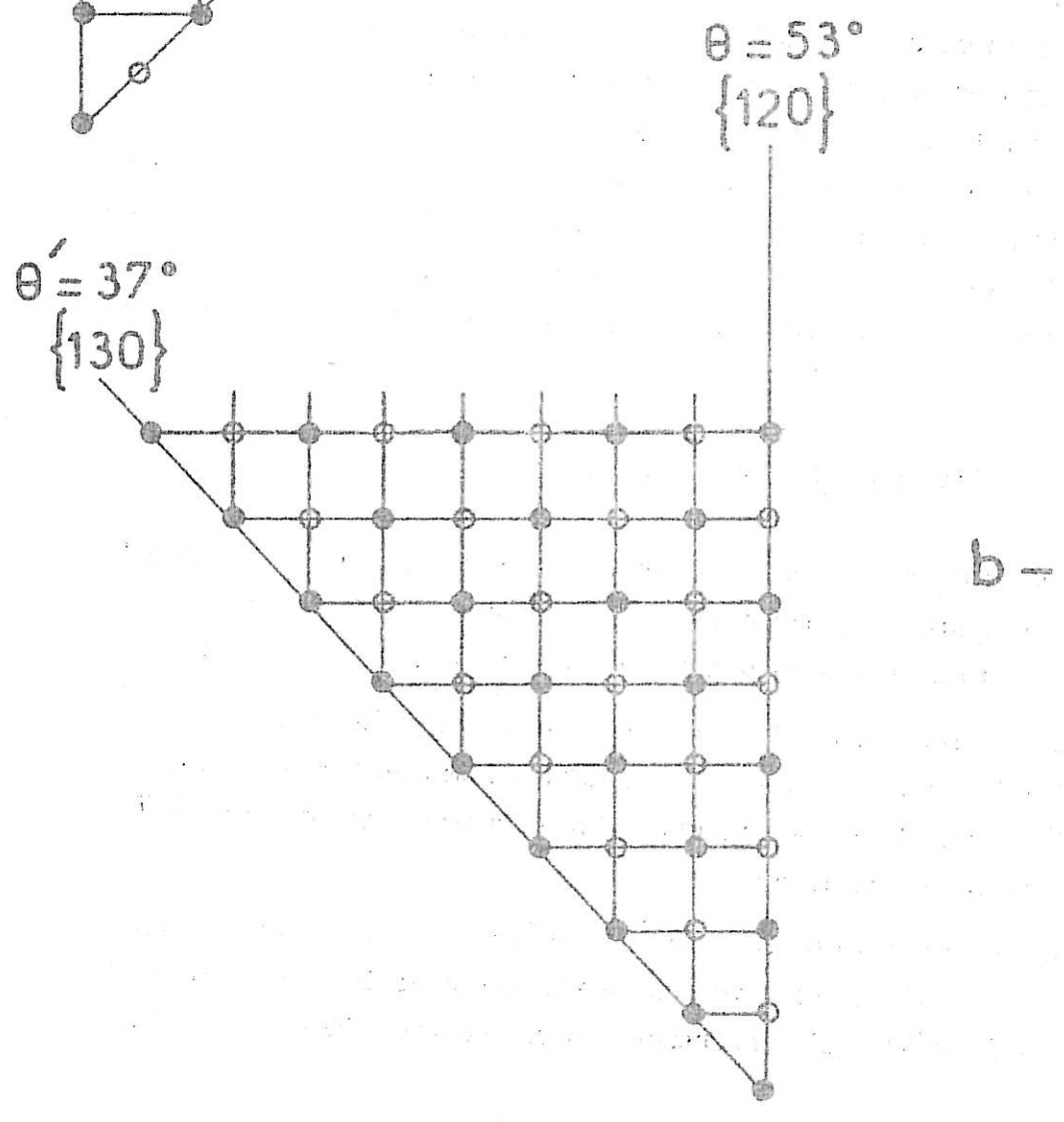
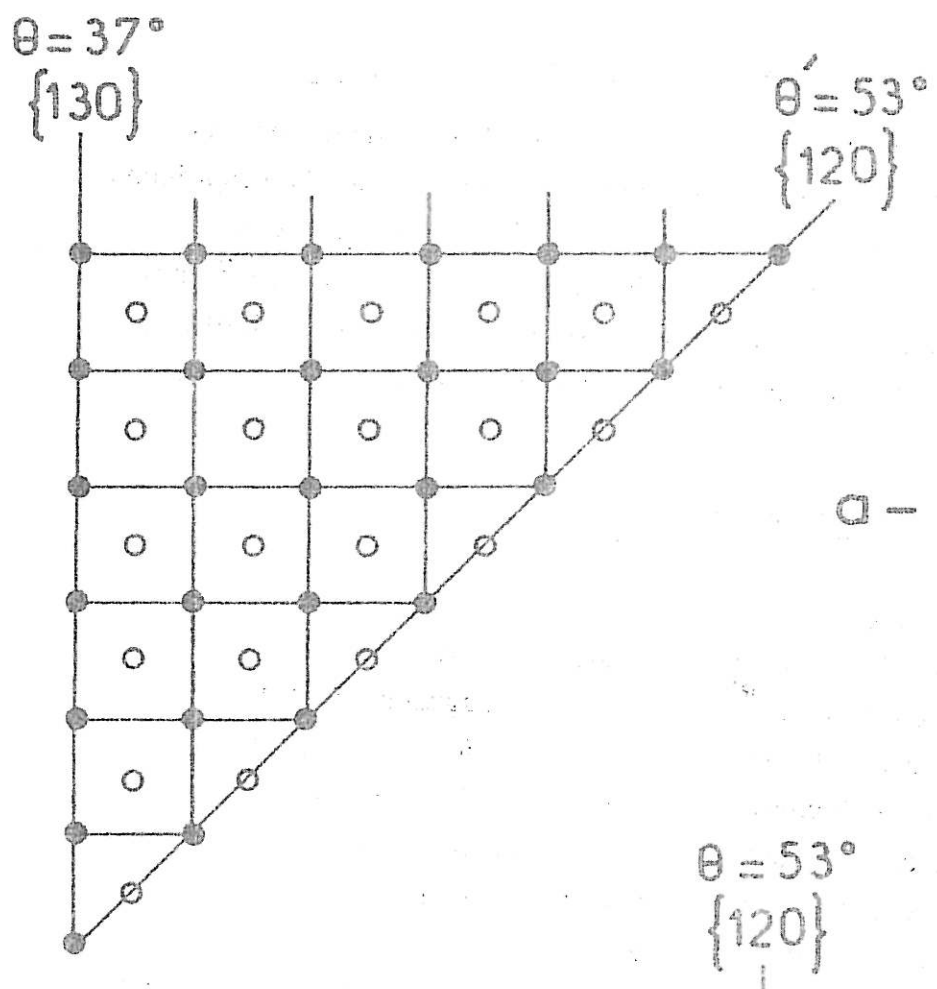


Figure VI-44 : Super-réseau

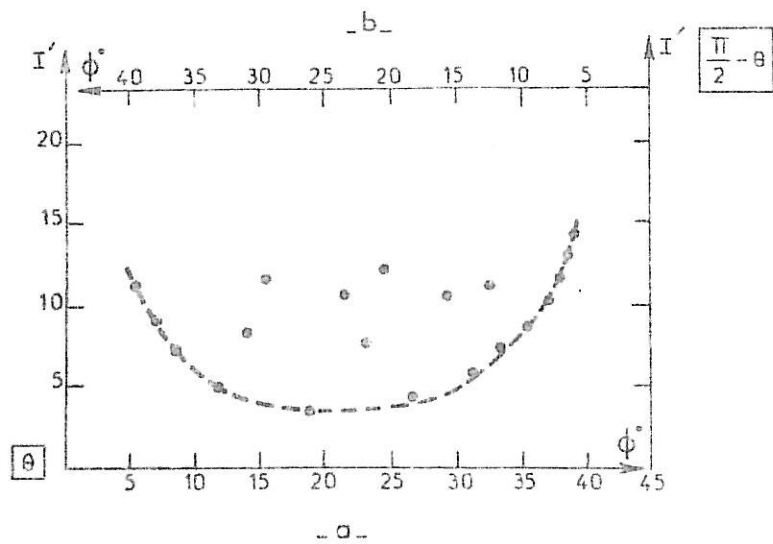


Figure VI-45

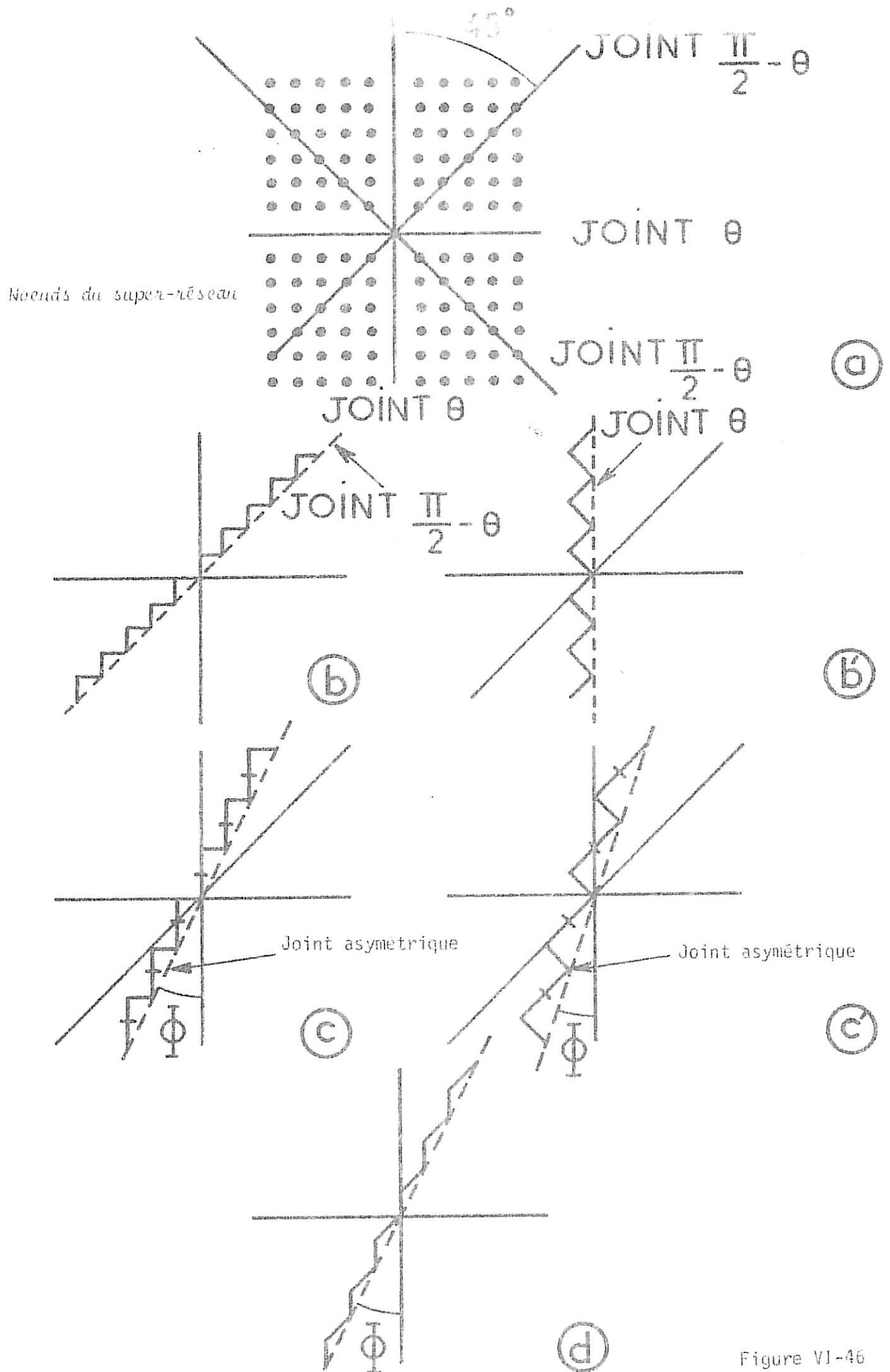
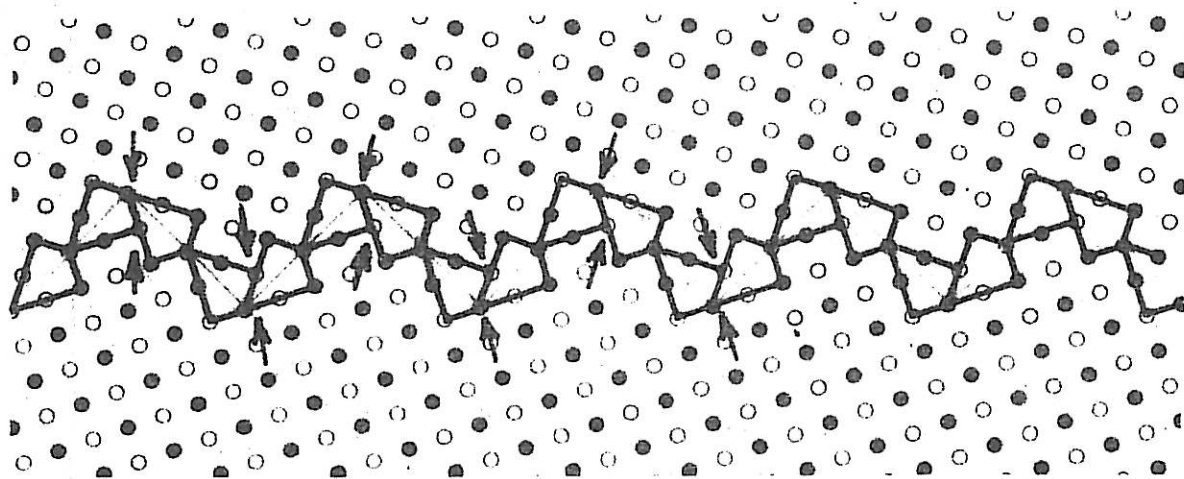


Figure VI-46

l'on relaxe des atomes dans le plan de joint. Dans ce dernier cas, on note alors que à chaque coin de marche un atome (indiqué par une flèche) doit être déplacé à cause de cette contrainte, ce qui introduit une distorsion supplémentaire.

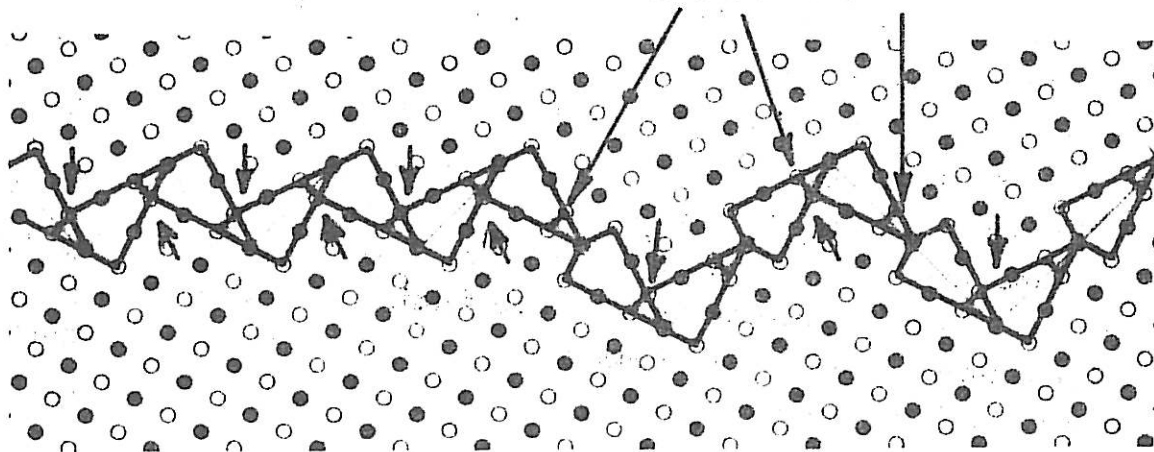
Donc, dans le cas -a- il n'y a pas de contraintes, on notera simplement que les atomes de coin de marche fléchés ont moins de voisins que dans l'unité structurale $\langle \overline{120} \rangle$ normale donc une coordinence plus faible. Dans le cas -b- par contre il y a des contraintes accrues par distorsion et en plus les atomes de coin de marche sont sous-coordinés par rapport à la coordinence normale dans l'unité structurale $\langle \overline{130} \rangle$. On peut donc prévoir que si l'on part d'un joint $\theta = 53^\circ$ à $\phi = 0^\circ$ et que l'on augmente l'asymétrie par un système de marches ($\theta = 53^\circ$ à 90° l'une de l'autre) la corrosion va demeurer faible puisque l'unité structurale $\langle \overline{120} \rangle$ s'attaque peu. Elle augmentera cependant légèrement parce que l'on fait croître par le système de marche la longueur du joint donc le nombre de sites actifs. C'est effectivement le résultat obtenu en corrosion lorsque l'asymétrie du joint $\theta = 53^\circ$, augmente de 0 à 45° . Si l'on choisit pour le joint $\theta = 37^\circ$ dont la période de coïncidence est constituée d'une unité structurale $\langle \overline{100} \rangle$ et d'une unité $\langle \overline{120} \rangle$, une construction du type marches à 90° , on obtient la configuration décrite sur la fig. VI-47b. Cette structure à 90° va donc nécessiter la relaxation d'un atome au coin de la marche d'où une contrainte supplémentaire et augmentation de la corrosion. En fait, les résultats expérimentaux ne sont pas en bon accord avec cette structure puisque le joint $\theta = 37^\circ$ présente une corrosion décroissante lorsque son asymétrie ϕ augmente. Il en serait de même pour tous les bicristaux de désorientation θ compris entre 0 et 37° puisque ceux-ci débutent leur séquence de période de coïncidence par une unité structurale $\langle \overline{100} \rangle$ et terminent toujours par une unité $\langle \overline{120} \rangle$. Pour les bicristaux de désorientation θ comprise entre $\theta = 53^\circ$ et $\theta = 90^\circ$, la période de coïncidence débute toujours par une unité structurale $\langle \overline{120} \rangle$ et se termine par une unité $\langle \overline{110} \rangle$ ce qui en structure de marches à 90° conduirait aussi à des contraintes supplémentaires aux coins de la marche.

Par contre, nous avons précédemment envisagé le cas de joints symétriques construits à l'aide de marches à 45° basées sur des unités structurales des joints complémentaires θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$. Sur la figure VI-48, nous avons représenté le cas du couple $\theta = 37^\circ$ et $\theta' = \frac{\pi}{2} - \theta = 53^\circ$ complémentaire.



- a - $\theta = 36,9^\circ$ en unités $\langle \bar{1}20 \rangle$

CONTRAINTES



- b - $\theta = 53,1^\circ$ en unités $\langle \bar{1}30 \rangle$

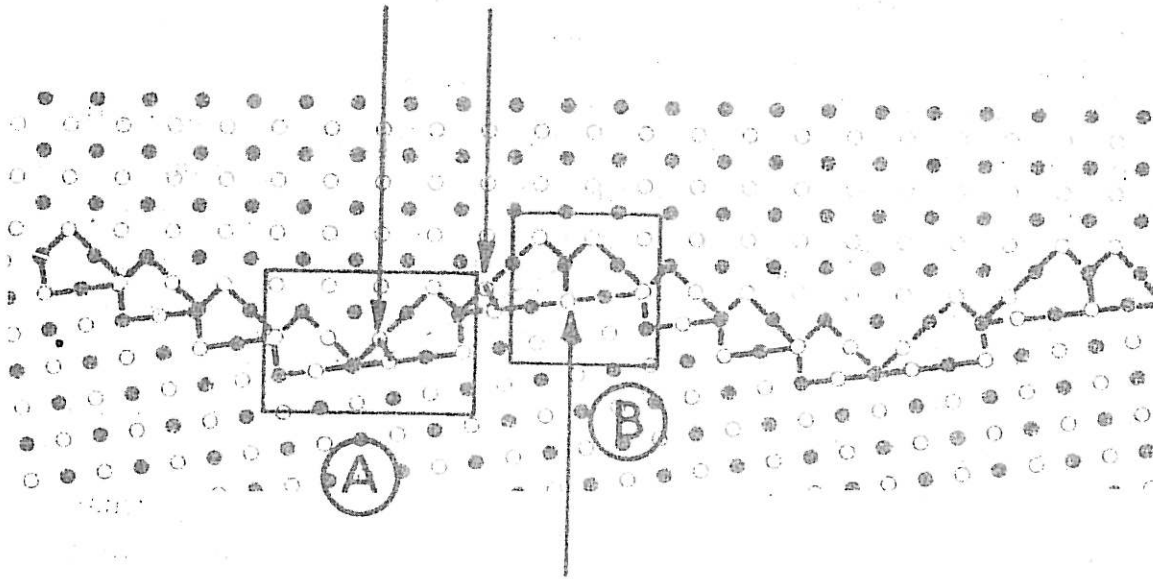
Figure VI-47

On remarque que dans le coin A, il n'y a pas d'atome à déplacer autre que celui de la période du joint $\theta = 37^\circ$ {130}. Il n'y a donc pas de facteur supplémentaire de la corrosion. A partir du joint $\theta = 37^\circ$, pour augmenter le paramètre d'asymétrie, on introduit un plus grand nombre de portions de joint $\theta = 53^\circ$. Celui-ci étant peu attaqué en corrosion, plus la proportion de joint $\theta = 53^\circ$ est importante plus la corrosion du joint asymétrique correspondant devrait diminuer. Cependant, chacune des jonctions $\theta=37^\circ$ et $\theta=53^\circ$ -cas B de la figure VI-48- est telle qu'un atome y a son nombre de voisins et donc sa coordinence abaissée par rapport à celle qu'il aurait dans le bicristal $\theta = 53^\circ$. Nous avons donc pour chaque marche comprise entre deux joints $\theta = 37^\circ$ ou deux joints $\theta = 53^\circ$ une jonction invariante, quant aux contraintes ou à la coordinence des atomes et une jonction avec un atome de coordinence plus faible ; ceci implique un site plus réactif et donc devrait entraîner une augmentation de la corrosion. On peut donc prédire en partant du joint $\theta = 37^\circ$ que par augmentation de l'asymétrie ϕ , on introduit de plus en plus de joint $\theta = 53^\circ$, joint peu attaqué et que de ce fait la corrosion diminuera avec l'asymétrie. Cependant une jonction de marche étant plus attaquée (atome sous-coordiné) la corrosion de $\theta = 37^\circ$ à $\phi = 45^\circ$ sera plus forte que celle du joint $\theta = 53^\circ$ $\phi = 0^\circ$ auquel il devrait correspondre. C'est effectivement ce que l'on enregistre expérimentalement.

Dans un bicristal du type de ceux que nous étudions, nous avons vu qu'il peut exister deux structures de joints symétriques de flexion complémentaires θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$. L'association de ces joints en proportions appropriées permet de décrire les joints asymétriques ϕ . Cela permet de passer de l'un de ces joints à l'autre, ϕ augmentant de 0 à 45° . Nous avons caractérisé chacun des joints θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$ par un paramètre D/C qui traduit l'état de décohésion. On peut penser que celui des deux qui aura le paramètre de décohésion le plus faible sera le plus stable.

Le germe bicristallin servant à la croissance des bicristaux impose au départ un joint que nous appellerons θ . Si celui-ci est stable, il existera préférentiellement au joint $\frac{\pi}{2} - \theta$. Dans ce cas, nous ferons l'hypothèse que tout joint asymétrique de ce bicristal sera construit seulement à partir de marches à 90° composées uniquement de joint θ . C'est le cas du joint $\theta = 53^\circ$. Par contre, si θ est le joint le moins stable, on supposera que les joints

Contraintes



Atome de coordinnence changée

Figure VI-48

asymétriques sont constitués de marches à 45° permettant l'existence du joint $\frac{\pi}{2} - \theta$ (le plus stable). C'est le cas du bicristal $\theta = 37^\circ$. Cette démarche permet une configuration plus stable des joints asymétriques.

Structure des joints asymétriques	
θ D/C faible \rightarrow joint stable	marches à 90° de joints θ
$\frac{\pi}{2} - \theta$ D/C plus fort \rightarrow joint instable	marches à 45° de joints θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$

Par ailleurs, il faut remarquer qu'un joint asymétrique, constitué de marches à une longueur de période L plus longue que celle de la période I' qu'il aurait s'il était en ligne droite. Il faut donc faire une correction. On peut alors d'après ces considérations calculer le facteur de décohé- sion d'un joint asymétrique. Dans la formule suivante N_1 et N_2 sont les propor- tions de facettes de marches constituées par les joints θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$ suivant que la structure du joint est faite de marches à 90° ou à 45°. D_1, D_2, C_1 et C_2 sont les longueurs totales des zones de décohé- sion D et de cohésion C de chacune des marches. On fait ensuite intervenir le facteur correctif de longueur $\frac{I'}{L}$.

Pour un joint de grains asymétrique

$$\frac{D}{C} = \frac{N_1 D_1 + N_2 D_2}{N_1 C_1 + N_2 C_2} \cdot \frac{I'}{L}$$

avec

$$\frac{I'}{L} = \frac{N_1 + N_2}{(N_1^2 + N_2^2)^{1/2}} \quad \text{pour une structure de marches à } 90^\circ.$$

.../...

et
$$\frac{I'}{L'} = \frac{N_1 I_1 + N_2 I_2}{I_1 (N_1^2 + N_2^2)^{1/2}}$$
 pour une structure de marches à 45° .

I_1 et I_2 sont les longueurs des périodes des joints symétriques θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$.

A titre d'exemple, le tableau VI-49 suivant donne les paramètres et valeurs trouvés pour le bicristal $\theta = 22^\circ,62$ et son complémentaire $\theta = 67^\circ,38$.

Le bicristal $\theta = 22^\circ,62$ correspond à un joint de grains dont $D/C = 0,73$, celui-ci est donc plus stable que le joint de grains complémentaire $\theta = 67^\circ,38$ dont le $D/C = 1,63$. Nous aurons donc une structure des joints asymétriques de marches à 90° constituées d'unités $\theta = 22^\circ,62$ dans le premier cas et de marches à 45° constituées d'unités $\theta = 22^\circ,62$ et $\theta = 67^\circ,38$ dans le deuxième cas. Sur la figure VI-50, nous donnons à titre d'exemple les variations respectives du rapport D/C en fonction de l'asymétrie pour quelques couples de joints de grains complémentaires θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$. On remarque alors que pour un bicristal θ , le joint d'asymétrie $\phi = 45^\circ$ présente un rapport D/C différent de celui du joint complémentaire $\frac{\pi}{2} - \theta$ à asymétrie $\phi = 0^\circ$ auquel il devrait correspondre. Ce fait est particulièrement intéressant puisque expérimentalement, c'est toujours ce que l'on observe. Ceci justifie à posteriori le choix du type de structure dans l'un et l'autre cas (marches à 45° ou à 90°). D'autre part, l'évolution des pentes des variations de D/C avec l'asymétrie est en bon accord avec les résultats expérimentaux, si l'on se réfère à la figure VI-13 présentant nos résultats de corrosion en fonction de la désorientation θ et de l'asymétrie ϕ .

En ce qui concerne les valeurs absolues, il faut bien entendu les considérer avec prudence. Il faudrait pour aller plus loin et affiner le calcul prendre en compte les différents types de contraintes inhérentes à la relaxation des atomes dans le plan du joint ainsi que les variations de coordination des atomes en particulier aux jonctions entre marches.

$\theta = 22^{\circ},62$				$I = 5,10$	$D = 2,16$	$C = 2,94$	$D/C = 0,73$	
$\theta' = \frac{\pi}{2} - \theta = 67^{\circ},38$				$I = 3,61$	$D = 2,22$	$C = 1,39$	$D/C = 1,63$	
$\theta = 22^{\circ},62$ structure de marches à 90°				⋮	$\theta = 67^{\circ},38$ structure de marches à 45°			
ϕ°	N_1	N_2	D/C	⋮	ϕ°	N_1	N_2	D/C
5,19	1	11	0,79	⋮	7,13	7	1	1,67
18,43	1	3	0,92	⋮	18,43	2	1	1,76
32,47	7	11	1,01	⋮	30,96	2	3	1,63
39,49	9	11	1,03	⋮	41,19	1	7	1,21

TABLEAU VI - 49

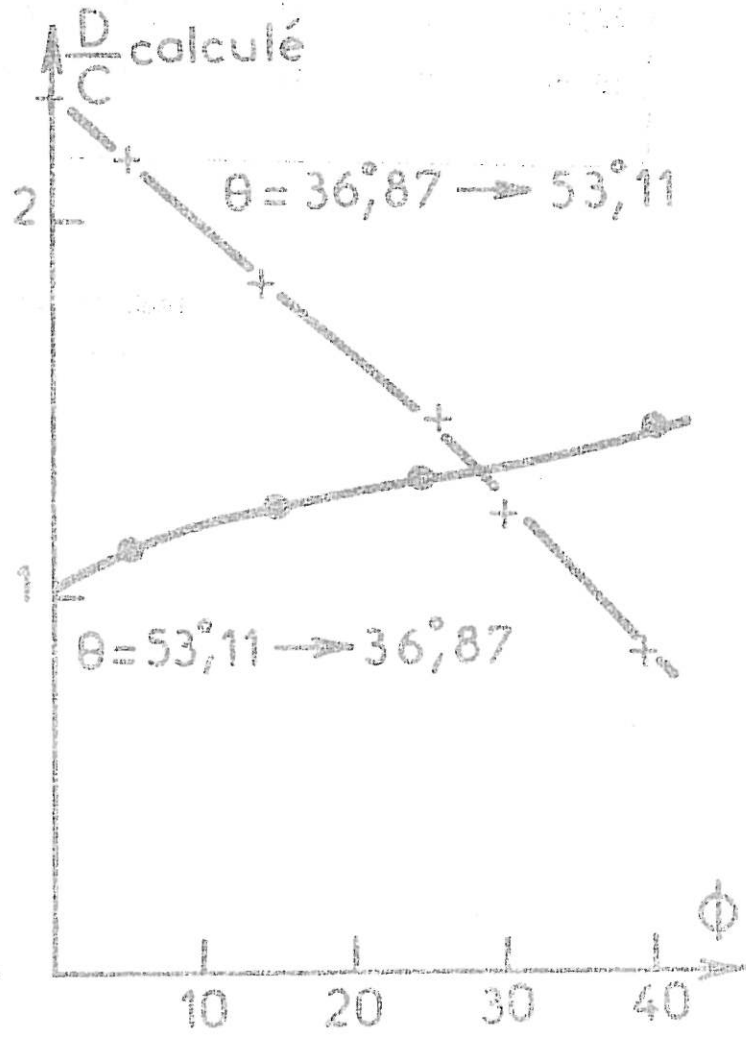
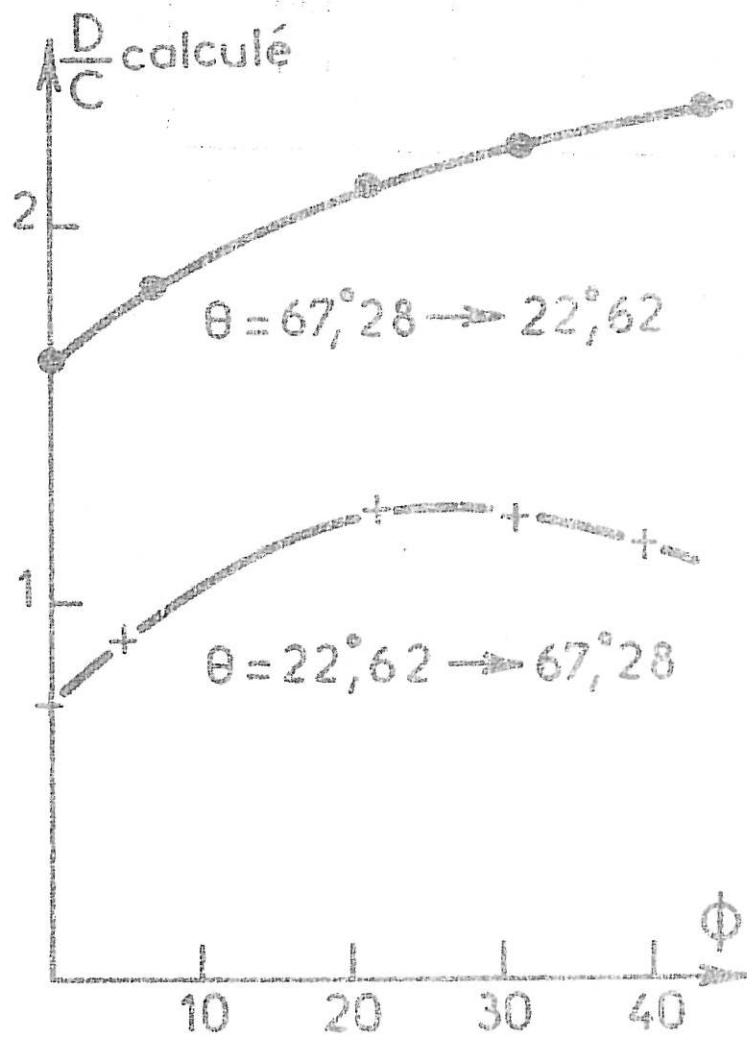
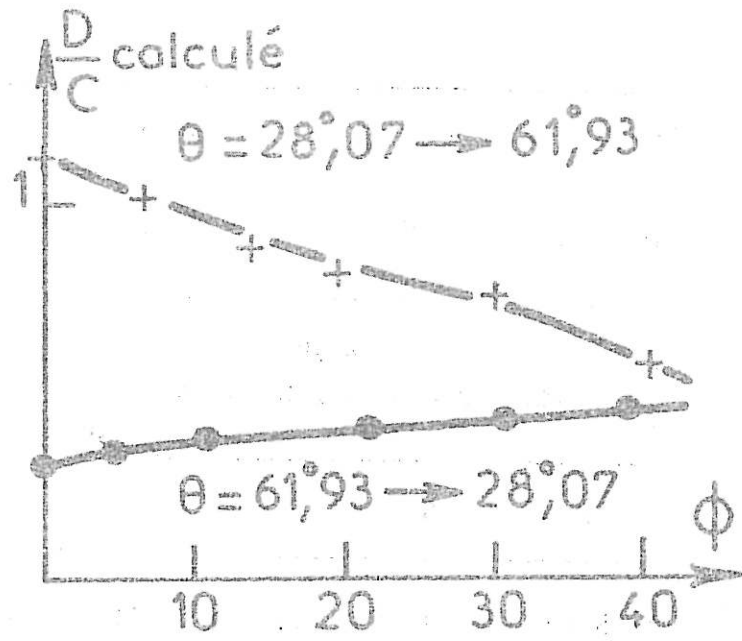
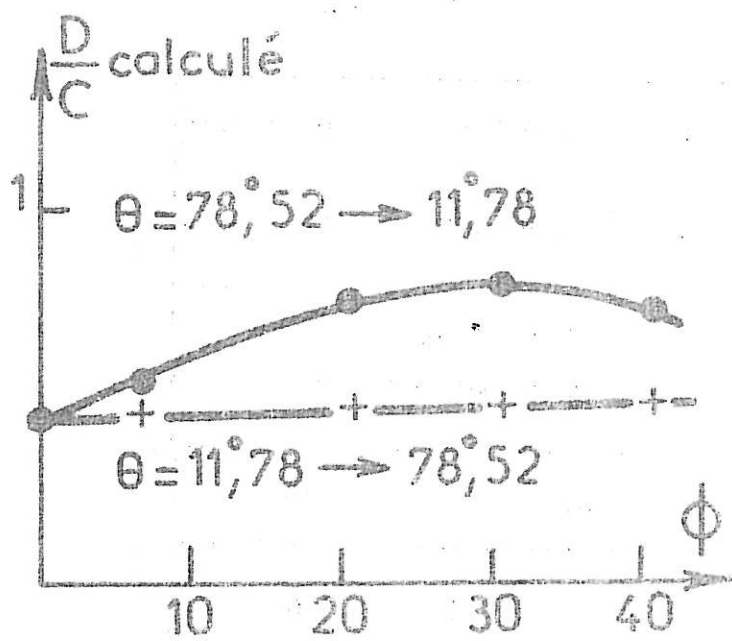


Figure VI-50

C H A P I T R E V I

- VI-1 - L. BEAUNIER
Thèse IIIème cycle (1973) Paris.
- VI-2 - P. GUIRALDENQ, P. POYET
Mem. Sci. Rev. Métallurgie, 10 (1973) p 755.
- VI-3 - G.H. BISHOP, W.H. HARTT, G.A. BRUGGEMAN
Acta Met. (Janvier 1971) Vol. 19 - p 37.
- VI-4 - M.J. WEINS, J.J. WEINS
Phil. Mag. Vol. 26 n°4 (Oct. 1972) p 885.
- VI-5 - A. MORGAN, B. RALPH
Acta Met. Vol. 15 (1967) p 341.
- VI-6 - P. GUIRALDENQ, W. ASSASSA, M. FROMENT, L. BEAUNIER, C. VIGNAUD,
M. BISCONDI, A. DESESTRET
Contrat A.T.P. n° 1185 (février 1976).
- VI-7 - P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER, P. LACOMBE
C.R. Acad. Sci. 252 (1961) p 1317.
- VI-8 - P. GUIRALDENQ
Thèse Doctorat d'Etat (1964) Paris
Métaux Corrosion n° 470, 471, 472 (1964).
- VI-9 - R.T.P. WIPPLE
Phil. Mag. 45 (1954) p 1225.
- VI-10 - W. ASSASSA
Thèse Docteur Ingénieur (1975) Lyon I.
- VI-11 - A. DESESTRET, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ
C.R. Acad. Science 269, série C (1969) p 1505.
- VI-12 - V.T. BORISOV, V.M. GOLIKOV, G.V. SCHERBEDINSKY
Physics of Metals and metallography 17 (1964) p 80.
- VI-13 - P. GUIRALDENQ
Colloque C.N.R.S. : les joints intergranulaires dans les métaux.
St Etienne 16-20 juin 1975 - J. de Physique 36 (1975) C4 p 201.
- VI-14 - G.C. HASSON, J.B. GUILLOT, B. BAROUX, C. GOUX
Phys. Stat. Sol. 2 (1970) p 551.
- VI-15 - G.C. HASSON
Thèse Paris (1972).

- VI-16 - P.H. PUMPHREY
Scripta Met. 9 (1975) p 151.
- VI-17 - W.T. READ, W. SHOCKLEY
Phys. Rev. Vol. 78 (1950) p 275.
- VI-18 - J.S. ARMIJO, B.E. WILDE
Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 8 (1968) p 649.
- VI-19 - J.V. BOOS
Thèse Paris 1971 - C.N.R.S. A.O. n° 5807.
- VI-20 - C. VIGNAUD
Thèse Paris (1973).
- VI-21 - BISCOUDI
Thèse Paris 1971 - C.N.R.S. A.O. n° 52.20.
- VI-22 - B. MICHAUT
Thèse 1972 - C.E.A. -R- 43 17.
- VI-23 - J. LE COZE
Thèse Paris 1972 - C.N.R.S. A.O. n° 7626.
- VI-24 - R.E. HOFFMAN
Acta Met. 4 (1956) p 97
D. TURNBULL, R.E. HOFFMAN
Acta Met. 2 (1954) p 419.
- VI-25 - L. de JONGHE, W. WARBURTON
Scripta Met. Vol. 6 n° 5 (1972) p 405.
- VI-26 - M.R. ACHTER, R. SMOLUCHOWSKI
J. Appl. Phys. - Vol. 22 n° 10 (1951) p 1260.
- VI-27 - N.A. GJOSTEIN, F.N. RHINES
Acta Met. Vol. 7 (1959) p 319.
- VI-28 - G. HASSON
Thèse Paris 1972 - C.N.R.S. - A.O. n° 6818.
- VI-29 - H.B. AARON, G.F. BOLLING
Surface Science 31 (1972) p 27.
- VI-30 - L.E. MURR, R.J. HORYLEV, G.I. WONG
Surface Science 26 (1971) p 184.
- VI-31 - R.A. MASUMARA, M.E. GLICKSMAN, C.L. WOLD
Scripta Metallurgica, Vol. 6 (1972) p 943.
- VI-32 - O.P. ARORA, M. METZGER
Trans. of the Metall. Soc. of AIME - 236 (1966) p 1205.

- VI-33 - H. GLEITER
Acta Met. Vol. 18 (1970) p 23.
- VI-34 - D.G. BRANDON, B. RALPH, S. RANGANATHAN, M. WALD
Acta Met. Vol. 12 (1964) p 813.
- VI-35 - D.G. BRANDON
Acta Metal. Vol. 14 (1966) p 1479.
- VI-36 - M.J. WEINS, H. GLEITER, B. CHALMERS
Scripta Met. Vol. 4 (1970) p 235.
- VI-37 - G. HASSON, J.V. BOOS, I. HERBEUVAL, M. BISCONDI, C. GOUX
Surface Science Vol. 31 (1972) p 115.
- VI-38 - R.M.J. COTTERILL, T. LEFFERS, J. LILHOLT
Phil. Mag. Vol. 30 (1974) p 265.
- VI-39 - V. VITEK, R.C. POND, D.A. SMITH
Nucl. Materials Vol. 20 (1976) p 265.
- VI-40 - M.J. WEINS
Surface Science Vol. 31 (1972) p 138.
- VI-41 - G.A. BRUGGEMAN, G.H. BISHOP
J. Appl. Physic Vol. 44 (1973) p 4468.
- VI-42 - R.C. POND, D.A. SMITH, W.A.T. CLARK
J. Microsc. Vol. 102 (1973) p 309.
- VI-43 - W. BOLLMAN
Phil. Mag. Vol. 16 - n° 140 (1967) p 363.
- VI-44 - W. BOLLMAN
Crystal defects and crystalline interfaces - Springer Verlag -
New-York (1970).
- VI-45 - R.C. POND, V. VITEK
Proc. R. Soc. A Vol. 357 (1977) p 453.
- VI-46 - P. GUYOT, J.P. SIMON
Phys. Stat. Sol. a - 38 (1976) p 207.
- VI-47 - M.J. WEINS, B. CHALMERS, H. GLEITER, M. ASBY
Scripta Met. 3 (1969) p 602.
- VI-48 - M.F. ASHBY, F. SPAEPEN
Scripta Met. Vol. 12 (1978) p 193.

- VI-49 - G.H. BISHOP, B. CHALMERS
Scripta. Met. 2 (1968) p 135.
- VI-50 - B. CHALMERS, H. GLEITER
Phil. Mag. 23 n°186 (1971) p.1541.
- VI-51 - O.A. BAMIRO, M.J. WEINS
Scripta. Met. -Vol. 8- n°3 (1974) p 277.
- VI-52 - T. SCHÖBER, R.W. BALLUFFI
Phil. Mag. 24 (1971) p 165.
- VI-53 - D.G. BRANDON, B. RALPH, S. RAGANATHAN, M.S. WALD
Acta. Met. 12 (1964) p 813.
- VI-54 - J. LEVY
Phys. Stat. Sol. 31 (1969) p 193.
- T. SCHÖBER, R.W. BALLUFFI
Phil. Mag. 21 (1970) 109.

CONCLUSION

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier quels sont les facteurs et les processus qui interviennent dans la réactivité et la susceptibilité des joints de grains à la corrosion. Pour comprendre ces phénomènes de dissolution sélective, nous avons tenté de séparer les facteurs cristallographiques, déterminant la structure atomique des joints de grains par l'orientation relative des réseaux des grains adjacents, de ceux liés à la composition de la matrice et en particulier de certains éléments qui en faible teneur peuvent entraîner des ségrégations au niveau des joints de grains. Pour ce faire, notre but a été d'établir des corrélations entre les caractéristiques de l'attaque intergranulaire électrochimique et les propriétés intrinsèques des joints de grains de matériaux métalliques en phase homogène.

Nous avons rappelé -Chapitre I- les nombreux travaux décrivant les multiples conditions pour lesquelles les joints de grains sont susceptibles à la corrosion propre soit aux matériaux, soit aux milieux agressifs. Ces facteurs de sensibilité des zones intergranulaires à la dissolution coïncident d'ailleurs souvent avec ceux entraînant la fissuration intergranulaire. De ces études, il ressort que les tests employés pour caractériser la susceptibilité à la corrosion intergranulaire sont ceux que l'on utilise pour les alliages présentant des précipitations dans les joints de grains et que ces tests ne permettent pas une évolution quantitative de la pénétration intergranulaire.

La mise en oeuvre de méthodes électrochimiques nous a permis de mettre au point un test de dissolution anodique des zones intergranulaires dans le domaine des potentiels transpassifs -chapitre II-. Le contrôle de l'attaque est ainsi rendu très rigoureux d'où une parfaite reproductibilité des expériences. La pénétration intergranulaire des alliages associant le fer, le chrome et le nickel en solution aqueuse d'acide sulfurique se traduit dans ces conditions par un sillon de section triangulaire dont nous mesurons les dimensions et l'angle d'ouverture. Grâce à l'emploi du microscope électronique à balayage, nous avons disposé d'une méthode privilégiée par laquelle nous avons pu mesurer l'importance de l'attaque des joints de grains par rapport à la corrosion générale.

.../...

Les nombreuses données ainsi recueillies sur des séries d'échantillons placés à divers courants et potentiels de maintien en corrosion nous ont permis d'interpréter le faciès de l'attaque intergranulaire et de proposer un modèle de dissolution sélective des joints de grains -chapitre III : le mécanisme envisagé fait intervenir une différence entre les quantités de matière dissoutes aux joints de grains et sur la matrice lorsque le métal est placé à un potentiel donné. Dans ce cas, on atteint un profil stable du sillon d'attaque résultant de l'équilibre des courants de dissolution du joint et de la surface générale qui se traduit par la relation $I_J/I_S = (\sin \frac{\alpha}{2})^{-1}$. Ces résultats ont ensuite été interprétés en termes de cinétique de dissolution électrochimique. En nous basant sur une équation du courant de dissolution anodique, nous avons ainsi introduit différents paramètres énergétiques et structuraux : l'énergie d'activation de dissolution, l'énergie électrique et le nombre de sites actifs caractérisés par leur énergie de formation. L'établissement de corrélations systématiques entre les dimensions des sillons d'attaque et leur évolution avec les conditions de maintien en corrosion (courant et potentiel) nous a alors conduit à définir différents paramètres liés aux propriétés intrinsèques des joints de grains qui ont été reliés aux données cinétiques. C'est ainsi que nous avons défini le rapport des concentrations de sites actifs entre le joint de grains et la surface. Comme le joint de grains est une zone de transition entre deux réseaux cristallins, on conçoit assez bien qu'il s'agit d'une zone de désordre où que le nombre de sites actifs et leur facilité à participer à la réaction de dissolution soient accrus. Le modèle de dissolution une fois établi, nous avons cherché à séparer les différents facteurs intrinsèques du matériau qui déterminent l'importance de l'attaque intergranulaire : effet de la composition chimique de la matrice et des joints de grains (ségrégation), effet énergétique et structural des joints de grains.

L'influence de la composition sur la corrosion intergranulaire a été abordée avec des matériaux polycristallins constitués d'alliages de fer de chrome et de nickel.

Nous avons étudié l'influence des éléments majeurs des alliages -chapitre IV- sur des séries d'échantillons dérivant entre autres d'un acier inoxydable austénitique classique (17% Cr - 13% Ni - 70% Fe) et d'un alliage de type Inconel 600 (17% Cr - 75% Ni - 8% Fe). La concentration en chrome étant gardée constante (17%), nous avons fait varier la concentration en nickel de 11 à 75 %, puis la teneur en nickel étant fixée à 75%, nous avons fait varier la teneur en chrome de 5 à 18%. Dans les deux cas, nous avons enregistré un fort

accroissement de la corrosion intergranulaire aussi important pour une variation de 10% de la teneur en chrome que pour 60% de celle du nickel. Pour cela, il nous a fallu tenir compte du fait que ces différents alliages ont des propriétés physico-chimiques très différenciées : densité, paramètre atomique, valence moyenne de dissolution La variation de ces paramètres implique des différences des propriétés chimiques et de l'énergie de cohésion (énergie de réseau) d'un alliage à l'autre ce qui se traduit par un comportement différent vis à vis de la corrosion générale. Comme l'énergie des joints de grains dépend de l'énergie de réseau, ceux-ci seront d'autant plus sensibles à la pénétration de l'attaque que la matrice est sensible à la corrosion générale. C'est là un facteur important dont il faut tenir compte lorsque l'on compare des alliages entre eux afin de pouvoir isoler la part de la corrosion intergranulaire qui est due aux propriétés intrinsèques des joints de grains.

L'influence d'une impureté sur la susceptibilité à l'attaque des joints de grains a été étudiée dans le cas d'une solution solide de Ni contenant jusqu'à 6% en poids de silicium -chapitre V-. L'étude des propriétés de dissolution générale de ces alliages a été prise en compte pour caractériser l'importance de l'attaque intergranulaire. En utilisant le modèle de dissolution que nous avons proposé, nous avons pu mettre en évidence un accroissement de la corrosion intergranulaire si l'on augmente la teneur de 0 à 1% en silicium puis une diminution de l'attaque, celle-ci étant même plus faible que celle du nickel de base pour les teneurs supérieures à 2% en Si. Ces résultats ont alors été interprétés par un phénomène de ségrégation intergranulaire du silicium passant par un maximum pour l'alliage à 0,64% en Si. Grâce à un traitement thermique approprié, nous avons pu renforcer cette ségrégation. C'est alors que la mise en oeuvre de la spectrométrie de pertes d'énergie d'électrons transmis sur un microscope électronique à haute tension nous a permis de déceler cet effet de ségrégation que nous avons mesuré par analyse X sur lames minces (STEM). Il serait très intéressant de poursuivre ce type d'étude et d'établir des corrélations étroites entre les phénomènes de ségrégation et l'importance de la corrosion intergranulaire en considérant la concentration de l'élément ségrégué et les conditions de traitements thermiques. Le développement des méthodes d'analyse localisée et l'amélioration de leurs performances devraient permettre d'atteindre cet objectif.

.../...

L'étude de l'influence des facteurs cristallographiques sur la corrosion intergranulaire -chapitre VI- a été abordée par l'emploi de bicristaux orientés d'acier inoxydable. Les échantillons (17% Cr - 13% Ni - 70% Fe) présentent des désorientations autour des axes de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Cette étude a révélé l'importance du caractère anisotrope de la corrosion par des différences d'attaque considérables suivant que ces phénomènes se développent parallèlement ou perpendiculairement aux axes de flexion et suivant la nature de ceux-ci. Par ailleurs, nous avons souligné l'importance du caractère asymétrique des joints de grains rencontrés. Ces résultats n'ont pu être interprétés de façon satisfaisante par de simples comparaisons avec les variations d'énergie des joints de grains en fonction de la désorientation : ainsi, par exemple si la macle $\langle 100 \rangle \theta = 53^\circ$ (120) présente un minimum d'énergie et de corrosion, la macle complémentaire $\langle 100 \rangle \theta = 37^\circ$ (130) présente un minimum d'énergie mais un maximum de corrosion. Une description cristallographique de la structure des joints de grains a conduit à caractériser ceux-ci par une association de zones de cohésion C et de décohésion D dont l'importance relative $\frac{D}{C}$ a permis d'expliquer avec succès la corrosion intergranulaire en fonction de l'angle de désorientation θ et du paramètre d'asymétrie ϕ . En effet, les atomes situés dans les zones intergranulaires n'ont pas tous l'environnement qu'ils auraient dans un cristal parfait par exemple quant à leur coordinence et à leur position d'empilement d'où des sites plus ou moins actifs suivant l'état local de décohésion. Ces considérations sur la stabilité de tel ou tel type de joints de grains nous ont conduit à sélectionner le modèle permettant de décrire les joints de grains asymétriques. Une étape ultérieure de l'interprétation consisterait à intégrer à l'équation de la cinétique de dissolution un ou plusieurs paramètres thermodynamiques rendant compte des effets chimiques et de la cohésion des zones attaquées.