



HAL
open science

Sur la corrosion intergranulaire de l'aluminium en milieu chlorhydrique

Colette Vignaud

► **To cite this version:**

Colette Vignaud. Sur la corrosion intergranulaire de l'aluminium en milieu chlorhydrique. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1973. Français. NNT: . tel-04885491

HAL Id: tel-04885491

<https://hal.science/tel-04885491v1>

Submitted on 14 Jan 2025

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

THESES présentées
pour l'obtention
du titre
de DOCTEUR de l'UNIVERSITE
de PARIS
(mention Sciences)
à
l'UNIVERSITE de PARIS VI

par Mme Colette VIGNAUD

Sujet de la 1ère Thèse : *Sur la corrosion intergranulaire de l'aluminium
en milieu chlorhydrique.*

Sujet de la 2e Thèse :

Soutenues le 06/07/1973 devant la Commission composée de :

M. C. MAGNAN	Président
M. J. TALBOT	examineur
M. I. EPELBOIN	" "
M. M. FROMENT	" "
M. P. GUIRALDENQ	invité

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université de Paris VI.

Je tiens à témoigner ma plus vive reconnaissance à Monsieur I. EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche. Après m'avoir proposé de présenter une thèse d'Université, il m'a accordé le maximum de facilités pour que ce travail parvienne jusqu'à son terme dans de bonnes conditions.

Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a proposé ce sujet et m'a constamment guidée, ne ménageant pas ses efforts pour me prodiguer conseils et encouragements. Qu'il trouve ici l'expression sincère de ma plus vive gratitude.

Les observations au microscope électronique à balayage ont été faites au Laboratoire de Réactivité des Solides de la Faculté des Sciences de Dijon. Je remercie vivement le Professeur P. BARRET de nous avoir généreusement accueillis. Je ne saurais oublier Monsieur P. BERT qui s'est toujours dépensé sans compter pour que le microscope fonctionne dans les meilleures conditions.

Je remercie également toutes les personnes de notre laboratoire, chercheurs, techniciens et secrétaires, qui m'ont aidée dans mon travail et ont facilité l'achèvement de ce mémoire. Je remercie, en particulier, Monsieur L. BEAUNIER dont la collaboration sympathique m'a été très précieuse.

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

Depuis un certain nombre d'années, les métaux et alliages sont employés dans des conditions de plus en plus sévères. Même en absence de précipitations on observe fréquemment que les zones situées au voisinage des joints de grains subissent une attaque préférentielle. Ce type de corrosion dépend étroitement de l'organisation structurale des zones intergranulaires. Les recherches sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire ont longtemps souffert, d'une part de l'insuffisance de nos connaissances sur l'arrangement des atomes dans le plan du joint, d'autre part de l'existence de données souvent imprécises sur l'importance de l'attaque au niveau des joints. Or, ces dernières années, la situation a considérablement évolué :

- Le développement des techniques d'élaboration des bicristaux orientés, présentant des joints aux caractéristiques cristallographiques bien déterminées, permet une meilleure connaissance du comportement des joints de grains vis-à-vis de la corrosion.
- Parallèlement, l'emploi des ordinateurs a conduit à la détermination des propriétés de ces joints, comme l'énergie intergranulaire ; des modèles représentant la configuration des atomes au niveau des joints ont pu également être proposés.
- Enfin, le développement des techniques de microscopie électronique à balayage ouvre de nouvelles possibilités pour une détermination précise des caractéristiques morphologiques de l'attaque intergranulaire.

Ce travail est une contribution à l'étude du mécanisme de la corrosion intergranulaire de l'aluminium en milieu chlorhydrique. Nous avons utilisé des bicristaux présentant des joints de flexion symétriques autour de l'axe $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$. Nous avons systématiquement mis en oeuvre la microscopie électronique à balayage pour suivre l'évolution de l'attaque intergranulaire en fonction de l'angle de désorientation entre les deux cristaux. Il nous a semblé important de connaître dans chaque cas le profil du sillon intergranulaire formé après attaque, à l'aplomb du joint. Nous pensons que,

grâce à ces mesures, on pourrait non seulement étudier le rôle des propriétés intrinsèques des joints de grains mais également, et ceci est nouveau, dégager l'influence de facteurs comme l'orientation cristalline des zones entourant les joints, sur l'importance de la corrosion intergranulaire.

Nous rappellerons dans un premier chapitre les données les plus récentes concernant la structure atomique des joints de grains, leur énergie et les phénomènes de ségrégation d'impuretés au niveau des zones intergranulaires, qui même dans un métal de bonne pureté, ne sont pas à négliger

Dans un second chapitre, après avoir précisé les conditions optimales d'étude de l'attaque intergranulaire de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique, nous considérerons le comportement spécifique des joints d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ et d'axe $\langle 110 \rangle$ afin de mettre en évidence l'influence des caractéristiques cristallographiques sur l'importance de l'attaque. Des résultats complémentaires concernant la présence d'impuretés et l'anisotropie de corrosion générale de l'aluminium seront ensuite exposés.

Dans le troisième chapitre, après avoir confronté nos résultats expérimentaux à des données de la littérature, nous proposerons une interprétation des phénomènes observés qui tient compte non seulement de la structure intrinsèque du joint mais aussi du caractère anisotrope de la dissolution anodique de l'aluminium.

Notre exposé se présentera selon le plan suivant :

	Page
INTRODUCTION	I
<u>CHAPITRE I</u>	1
I STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS	2
II ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS	4
III INTERACTION JOINTS-IMPURETES	8
IV INFLUENCE MUTUELLE DES DIFFERENTS FACTEURS : CORROSION INTERGRANULAIRE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITQUES AU SILICIUM	10
V CONCLUSION	12
<u>CHAPITRE II</u>	15
A <u>CARACTERISATION DES MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	15
I DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE	15
II ELABORATION DES BICRISTAUX D'ALUMINIUM	21
III DESCRIPTION DES BICRISTAUX	22
IV MISE EN OEUVRE DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES D'OBSERVATION	23
B <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	25
I JOINTS DE FLEXION SYMETRIQUES D'AXE <100>	25
1 Description du faciès d'attaque	25
a Influence de la pureté	25
b Influence de la durée d'attaque	27
c Anisotropie de l'attaque intergranulaire	27
d Conclusion	28

2.	Influence de la désorientation sur le profil du sillon intergranulaire	28
a	Pénétration dans la direction normale à l'axe $\langle 100 \rangle$	28
b	Pénétration dans la direction parallèle à l'axe $\langle 100 \rangle$	29
c	Anisotropie de l'attaque intergranulaire	30
II	JOINTS DE FLEXION SYMETRIQUES D'AXE $\langle 110 \rangle$	31
1	Description du faciès d'attaque	31
2	Influence de la désorientation sur le profil du sillon intergranulaire	31
a	Pénétration dans la direction normale à l'axe $\langle 110 \rangle$	31
b	Pénétration dans la direction parallèle à l'axe $\langle 110 \rangle$	32
c	Anisotropie de l'attaque intergranulaire	32
III	ANISOTROPIE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM ET SEGREGATIONS D'IMPURETES	33
1	Vitesse de dissolution des faces $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$	33
2	Figures de corrosion	36
a	"Queue" des bicristaux	37
b	Zone médiane des bicristaux	40

CHAPITRE III

I	CONFRONTATIONS DE NOS RESULTATS AVEC DES DONNEES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES	43
1	Influence du milieu sur la corrosion intergranulaire de l'aluminium	43
2	Diffusion intergranulaire dans les joints de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$	44
3	Précipitations intergranulaires	46
4	Données énergétiques et corrosion intergranulaire de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique	46
a	Axe de flexion $\langle 100 \rangle$	46
b	Axe de flexion $\langle 110 \rangle$	47

5.	Structure des joints étudiés	49
a	Axe de flexion $\langle 100 \rangle$	49
b	Axe de flexion $\langle 110 \rangle$	50
II	INFLUENCE DE L'ANISOTROPIE DE DISSOLUTION DES FACES CRISTALLINES DE L'ALUMINIUM SUR LE PROFIL DU SILLON INTERGRANULAIRE	51
1	Joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$	53
2	Joints de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$	57

	CONCLUSION	59
--	------------	----

LEGENDE DES PLANCHES ET DES FIGURES

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

On sait le rôle important joué par les défauts cristallographiques de matériaux comme les métaux et alliages mis en présence d'un environnement agressif. Si le phénomène de corrosion peut être décrit par deux stades, un stade d'initiation puis un stade de propagation, les facteurs déterminant ces deux stades sont souvent complètement différents. Pour des réactions de corrosion localisée, l'étape d'initiation est fortement influencée par la structure du matériau ; les sites d'initiation et leur distribution sont alors déterminés par des facteurs métallurgiques. Nous nous intéresserons ici aux défauts intergranulaires responsables d'un type de corrosion localisée, particulièrement dangereux et difficile à combattre pour les métaux et alliages. Cette corrosion intergranulaire est une attaque préférentielle de la zone séparant deux grains adjacents du métal. On observe fréquemment que cette zone intergranulaire est chargée de phases précipitées dont le comportement chimique ou électrochimique est différent de celui de la matrice. Dans certaines conditions le précipité est moins noble que la matrice et l'attaque a lieu préférentiellement sur le précipité : c'est ce que l'on observe souvent dans le cas des alliages légers à base d'aluminium et ayant subi certains traitements thermiques [1]. Par contre, le précipité peut être plus noble que la matrice mais bordé d'un liseré constitué d'une zone de moindre résistance. La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques ayant subi un traitement de sensibilisation est ainsi attribuée à un appauvrissement en chrome des régions de la matrice adjacentes aux grains par suite de la formation de phases riches en chrome comme le carbure de chrome Cr_{23}C_6 ; les régions où la teneur locale en chrome tombe en dessous de 12 % ne peuvent aussi facilement se recouvrir d'une couche passive et, par conséquent, se corrodent préférentiellement [2]. Si le métal est pur ou si l'alliage est une solution stable et homogène à toute température, la précipitation d'une seconde phase est impossible. Dans ces conditions on peut malgré tout observer des phénomènes de corrosion intergranulaire dont les causes doivent être recherchées dans la structure même du

joint; c'est à ce type de corrosion que nous nous intéresserons dans ce travail. Dans les paragraphes suivants nous allons donc examiner les relations entre les propriétés structurales des joints de grains et leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

I - STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS

Il est signalé fréquemment, lors d'études de corrosion, la sensibilité peu importante des joints à faible désorientation, ainsi que des joints de macles [3]. S'il est bien établi que l'augmentation de la désorientation θ entre les grains, jusqu'à une valeur de 20° , entraîne une pénétration intergranulaire de plus en plus profonde, en revanche on ne dispose que de peu de données concernant l'influence des fortes désorientations sur la corrosion intergranulaire. Un rappel des connaissances actuelles concernant la structure des joints de grains n'est pas superflu pour éclairer ces phénomènes.

On a considéré le joint de grain comme une zone de désordre entre les grains; la théorie de la couche amorphe cimentant deux grains adjacents a été abandonnée depuis longtemps et remplacée par celle du réseau de transition [4]: dans le joint les atomes sont déplacés de la position qu'ils auraient dans l'un ou l'autre des deux cristaux adjacents de manière à occuper les sites d'un réseau de transition qui permet de passer de l'un à l'autre des réseaux des deux grains.

La structure réelle de ce réseau est encore hypothétique puisque même les techniques d'exploration les plus fines telles que la microscopie électronique [5] [6] et la microscopie ionique à émission de champ [7] [8] ne permettent pas encore de connaître la position réelle des atomes au niveau du joint. Cependant, des études expérimentales ont permis de dégager un certain nombre de caractéristiques essentielles des joints et différents modèles ont été proposés pour les interpréter [9] [10] [11]. Par ailleurs, des méthodes reposant sur des critères géométriques logiques [12] [13] ou sur des critères énergétiques précis [14] ont permis de proposer des modèles représentant la structure atomique des joints de grains.

Cinq paramètres sont nécessaires pour définir géométriquement un

joint de grain : deux paramètres précisent l'axe de la rotation par laquelle se correspondent les deux réseaux, un paramètre mesure l'angle θ de cette rotation, deux paramètres fixent la position du plan du joint par rapport à l'axe de rotation et par rapport aux deux réseaux.

On distingue généralement les joints de faible et de forte désorientation ; pour des valeurs faibles de l'angle de désorientation θ , la plupart des atomes du joint peuvent être considérés comme appartenant aux deux réseaux ; le joint est alors constitué d'une famille de dislocations qui, dans le cas simple du joint de flexion, sont des dislocations coins parallèles à l'axe de rotation et de vecteur de Burgers \vec{b} perpendiculaire au plan du joint [15]. La structure précise du réseau de transition, pour un joint de forte désorientation, varie d'un modèle à l'autre [14][16][17] mais la notion de réseau de coïncidence permet de décrire certains joints particuliers [18][19] : dans le système cubique à faces centrées, par exemple, et pour des angles de rotation bien définis, les deux réseaux des grains 1 et 2 peuvent avoir un sous-réseau commun dont la maille est un multiple simple de chacune des mailles élémentaires respectives. Les deux réseaux sont alors en position de macles et ce sous-réseau s'appelle réseau de coïncidence ; dans ce cas le joint doit être un plan réticulaire du réseau de coïncidence. Le nombre de coïncidences au joint peut déterminer ses propriétés : un joint de forte désorientation mais de forte coïncidence se comporte généralement différemment d'un joint quelconque. Si un joint n'est pas un joint de coïncidence, il est toujours plus ou moins proche d'un tel joint et peut donc être construit par la superposition d'un joint de coïncidence et d'un joint de faible désorientation, c'est-à-dire d'une paroi de défauts linéaires.

A partir du concept de coïncidence au joint, d'autres auteurs [20][21] ont proposé des modifications de ce modèle susceptibles de diminuer encore l'énergie du joint : par exemple, une légère translation d'un cristal par rapport à l'autre, parallèlement au plan du joint, conserve la périodicité du motif mais ne permet plus de parler de sites communs aux deux réseaux.

En partant de considérations énergétiques sur lesquelles nous reviendrons plus loin, Hasson [22] propose de représenter la structure des joints par une composition de défauts linéaires parallèles à l'axe de flexion. Aux faibles désorientations on peut les considérer comme des parois de dislocations de vecteur de Burgers \vec{b} perpendiculaire au joint, séparées par des

zones de bon cristal. Aux fortes désorientations le coeur du défaut est plus complexe et les zones de bon cristal tendent à disparaître quand la désorientation augmente ; le joint est alors constitué de défauts juxtaposés identiques. Pour certaines valeurs de θ , les deux cristaux sont en position de macle ; pour la macle (111) l'arrangement atomique est parfait au voisinage immédiat du joint. Dès que θ s'écarte de cette valeur, il y a remplacement progressif de l'empilement caractéristique de la macle par des zones de défauts. D'une façon générale, entre les défauts les zones de bon accord sont d'autant plus larges que θ est plus faible. L'intérêt de cette conception est de pouvoir décrire la structure des joints, de façon continue, en fonction de la désorientation, sans se limiter, comme c'est le cas pour les modèles de coïncidence précédents, à l'étude de joints bien particuliers.

Il est certain qu'une grande attention devra être donnée par la suite aux relations entre la corrosion intergranulaire et l'arrangement des atomes au voisinage du joint tel qu'il peut être proposé dans les différents modèles dont nous venons de parler. A ce sujet remarquons qu'un certain nombre d'auteurs ont mis en évidence des relations entre certaines propriétés et la structure des joints. En particulier, les canaux de mauvais accord ou les lignes de dislocations favoriseraient, pendant les phénomènes de diffusion, la pénétration intergranulaire parallèlement à l'axe du joint [23] ; certains phénomènes d'anisotropie observés lors de la corrosion de l'aluminium par l'eau chaude pressurisée sont expliqués de la même façon [24].

II - ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS

Soulignons que l'influence de l'énergie du joint sur la corrosion intergranulaire a été invoquée par plusieurs auteurs : en effet, on conçoit bien qu'une augmentation de l'énergie de l'atome dans le réseau puisse conduire à une énergie plus faible pour le faire passer en solution.

Read et Shockley [25] ont pu établir une expression théorique de l'énergie des joints à faible désorientation en utilisant le modèle de dislocations. L'énergie intergranulaire varie avec la différence d'orientation θ entre deux grains adjacents suivant la formule : $E = E_0 \theta (A - \text{Log} \theta)$. E_0 est une constante dépendant des propriétés élastiques du cristal qui fait

intervenir le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. Cette expression n'est valable que pour des angles de désorientation inférieurs à 20° , c'est-à-dire quand les coeurs des défauts ne se chevauchent pas.

Aux fortes désorientations il est généralement admis que l'énergie dépend peu de l'angle θ sauf dans le cas particulier des joints de macles [25]. Certaines observations montrent effectivement l'existence de joint à forte désorientation mais à plus faible énergie [26]. Cependant, il existe peu de résultats expérimentaux mettant en évidence de façon quantitative l'existence de minimum d'énergie pour des valeurs bien déterminées des fortes désorientations. Aust et al. [27] ont mesuré, sur des tricristaux de plomb, pour un joint désorienté de 38° autour d'un axe $\langle 111 \rangle$, qui est un joint de haute coïncidence, une énergie plus faible de 15 % par rapport à l'énergie des joints de forte désorientation et de faible coïncidence. Ce n'est que très récemment que des calculs ont été menés pour tout le domaine de variation θ et pour plusieurs axes de rotation.

Boos [13] définit l'énergie interne d'un joint de grain comme l'énergie qu'il faut dépenser pour introduire une unité d'aire de ce joint dans un échantillon initialement monocristallin ; l'introduction de l'unité d'aire du joint nécessite la suppression d'un certain nombre d'atomes n qu'il peut calculer selon des critères géométriques simples en fonction de la désorientation. En admettant que la suppression de n atomes équivaut à la formation de n lacunes, l'énergie du joint est alors $E_j = nE_V^F$, E_V^F étant l'énergie de formation d'une lacune. L'accord satisfaisant entre les valeurs obtenues par cette méthode et les données existantes pour différents métaux a pu permettre de conclure que la part essentielle de l'énergie intergranulaire provient du défaut de densité de la structure intergranulaire.

Baroux, Biscondi et Goux [12], à partir d'hypothèses géométriques simples, ont pu décrire une structure de transition et en déduire le déplacement individuel des atomes par rapport aux noeuds des deux réseaux ainsi que l'énergie du joint due à la déformation élastique des deux cristaux. Le calcul fait apparaître une forte influence de la désorientation sur l'énergie du joint.

Un calcul plus complexe effectué par Hasson et al. [14] met en évidence une faible variation de l'énergie aux fortes désorientations car il prend en compte non seulement l'énergie élastique calculée primitivement

mais aussi l'énergie chimique estimée comme étant l'énergie des atomes qui ont au moins un plus proche voisin de l'autre côté du cristal ; alors que l'énergie élastique et l'énergie chimique sont du même ordre de grandeur aux faibles désorientations ($\theta < 15^\circ$ ou $\theta > 75^\circ$) par contre aux fortes désorientations ($15^\circ < \theta < 75^\circ$) l'énergie chimique est plus importante.

Plus récemment, Hasson [22] par une méthode reposant non plus sur des critères géométriques toujours sujets à discussion, mais sur des critères énergétiques précis, a confirmé et précisé un certain nombre de points. Sa méthode consiste à rechercher la structure d'énergie libre minimale du joint de grain considéré : l'énergie du système est la somme des énergies de liaison entre atomes. Ce calcul sur ordinateur nécessite donc le choix d'un potentiel et la définition de la "zone de calcul". Hasson admet tout d'abord que les forces de liaison ne dépendent que de la distance entre atomes ; il limite d'autre part sa "zone de calcul" à une dizaine de distance interatomique du joint. Le potentiel de Morse choisi par Hasson s'exprime par :

$$\phi(r) = D \left| e^{-2\beta(r-r_0)} - 2e^{-\beta(r-r_0)} \right|$$

D (eV) est l'énergie de rupture d'une liaison ; elle tient compte de l'énergie de formation d'une lacune,

r_0 (Å) est la distance d'équilibre, soit $\frac{a\sqrt{2}}{2}$,

β (Å⁻¹) est une constante évaluée à partir de la compressibilité du métal.

Dans une structure fictive où les atomes placés aux noeuds des deux réseaux cristallins se superposent sur une épaisseur de quelques angstroms, Hasson élimine d'abord l'atome d'énergie maximale et soumet ensuite la structure résultante à un processus de relaxation. Le nombre et la disposition des atomes dans la zone du joint est atteinte ainsi par élimination successive.

Un certain nombre d'auteurs ont cherché à relier l'énergie des joints et l'attaque préférentielle des zones intergranulaires. On peut admettre qu'à l'interface métal-électrolyte l'énergie d'un joint affecte soit les conditions thermodynamiques de stabilité du métal constituant les zones intergranulaires, soit la cinétique de sa dissolution. L'existence d'une énergie intergranulaire peut entraîner en effet une différence de potentiel ΔV entre les zones situées au coeur des grains et les zones voisines des joints. Si ΔG est l'énergie correspondant aux régions intergranulaires,

cette différence de potentiel ΔV peut s'exprimer par $\Delta V = - \frac{\Delta G}{ZF}$ où Z est la valence des ions passant en solution et F le faraday. Flis [28] a appliqué cette formule au cas du fer en supposant que la largeur du joint correspond à trois fois le paramètre du réseau et que l'énergie moyenne des joints est de l'ordre de 850 ergs/cm^2 ; on obtient $\Delta G = 168 \text{ Kcal/Mole}$, ce qui entraîne une différence de potentiel non négligeable ($\Delta V = 36,4 \text{ mV}$) . La cinétique de dissolution anodique peut également être modifiée au voisinage des zones intergranulaires. A potentiel constant V , le courant de dissolution $I(I = I_0 e^{bV})$ pourrait être augmenté par suite d'une modification du terme préexponentiel I_0 : élévation du nombre de sites actifs ou diminution de l'énergie d'activation. Flis admet que l'énergie d'activation est diminuée d'une quantité égale à l'apport d'énergie ΔG liée aux zones intergranulaires ; dans le cas de la corrosion du fer, dans une solution 5N de nitrate d'ammonium, il en conclut qu'au potentiel de corrosion le courant de dissolution serait onze fois plus fort au voisinage des joints qu'au coeur des grains. Plusieurs tentatives ont été effectuées pour mettre directement en évidence des différences de propriétés électrochimiques des zones intergranulaires. Armijo et al. [29] ont mené une série d'expériences sur des aciers inoxydables austénitiques au silicium. Ils observent qu'en milieu sulfurique le potentiel de corrosion du grain est plus noble que celui du joint (40 à 60 mV), quelle que soit la teneur en silicium de l'acier ; mais puisqu'une seule des deux nuances d'acier étudiées est sensible à l'attaque intergranulaire, ce ne sont pas des effets galvaniques qui sont responsables de cette attaque. Par contre, dans le cas de l'acier à 1 % de silicium, qui présente une forte corrosion intergranulaire , ils mesurent en polarisation anodique un courant dix fois plus important pour les joints que pour les grains, quel que soit le potentiel ; ils interprètent ce phénomène par différence de composition chimique entre la zone du joint et l'intérieur du grain qui peut expliquer alors les différences de vitesse de dissolution de ces deux régions. Cette hypothèse est appuyée par des observations effectuées sur des métaux de haute pureté qui ne manifestent pas de corrosion intergranulaire [30] . Dans ces conditions, en effet, il est difficile d'admettre que l'énergie intergranulaire soit le seul paramètre susceptible de causer une augmentation de la vitesse de corrosion au niveau du joint.

III - INTERACTIONS JOINTS-IMPURETES

Montuelle a montré [30] qu'il est possible d'améliorer la résistance de certains alliages (aciers inoxydables 18-10 hypere trempés à bas carbone) à la corrosion intergranulaire, en utilisant pour leur fabrication des éléments préalablement purifiés par fusion de zone. Ainsi, ces alliages de haute pureté présentent alors une résistance élevée à la corrosion généralisée et une immunité parfaite à la corrosion intergranulaire. La sensibilité à ce type de corrosion des aciers industriels serait donc liée à la ségrégation d'un ou de plusieurs types d'impuretés au niveau du joint. Dans le cas précis de l'aluminium, Montarolo [31] a observé qu'en milieu chlorhydrique les joints d'un métal préparé par la méthode de la zone fondue se corrodent moins vite que ceux d'un aluminium raffiné. Un joint de grain se caractérise par une plus ou moins grande densité atomique et par une plus ou moins bonne coïncidence ; on conçoit alors fort bien qu'il puisse être le siège de ségrégation et on peut s'attendre dans le cas d'une bonne coïncidence à une plus faible interaction du joint avec les atomes étrangers. Par exemple, il a pu être noté [32] que pendant un traitement thermique les joints spéciaux à forte coïncidence se déplaçaient plus vite que les joints quelconques et que la mobilité de ces joints quelconques était beaucoup plus affectée par la présence d'impuretés dans le métal que celle des joints spéciaux. On en déduit donc là une plus faible interaction des joints spéciaux avec les atomes étrangers.

Les phénomènes de corrosion intergranulaire et de fragilisation intergranulaire sont souvent expliqués par des ségrégations d'impuretés en équilibre aux joints [33]. Une ségrégation en équilibre se produit à haute température sous l'effet de tensions superficielles ; des atomes étrangers de plus petit rayon atomique que ceux de la matrice se logeraient dans les régions en compression et les atomes de plus grand rayon atomique dans les régions en tension ; il en résulterait une diminution de l'énergie du joint. A l'état d'équilibre on ne doit trouver un enrichissement en impuretés que dans la zone perturbée, soit quelques angstroms. Des études expérimentales [34][35] ont montré que ces impuretés sont présentes et distribuées sur des distances plus importantes que quelques couches monoatomiques ; il s'agirait alors d'un mécanisme de ségrégation en non-équilibre liée à l'interaction lacune-impureté [36][37]. Pendant la trempe il y aurait un flux de

lacunes vers le joint qui tendrait à annihiler l'excès de lacunes formées à haute température et à diminuer ainsi l'énergie du système ; le flux de lacunes s'accompagnerait d'un flux d'impuretés de même sens ou de sens opposé suivant l'énergie de liaison lacune-impureté considérée. Cette théorie rend bien compte des phénomènes de durcissement intergranulaire [36] qui seraient dus aux ségrégations d'impuretés de part et d'autre du joint. Elle a été vérifiée, en corrosion, dans le cas du zinc avec 0,1 % de cadmium [38] : la ségrégation de cadmium au joint, mesurée après attaque intergranulaire, serait équivalente à une couche de 60 Å d'épaisseur de cadmium pur et ne peut donc être attribuée à une ségrégation en équilibre.

Augmenter la température de traitement thermique diminuerait par homogénéisation la ségrégation, à condition qu'elle soit en équilibre ; par contre, dans le cas d'une ségrégation hors d'équilibre, l'élévation de la température augmenterait la ségrégation due aux interactions lacunes-impuretés, sous réserve que la teneur en impuretés soit suffisante [38].

Il a été montré, par ailleurs, [39] que ce mécanisme peut expliquer les effets de corrosion intergranulaire dans les aciers austénitiques hyper-trempés. Aust et al. pensent que la corrosion intergranulaire des aciers austénitiques est due à la présence au joint, disposées de façon continue, soit d'impuretés ségrégées (P ou Si), soit d'une seconde phase [40] [41]. Après trempe à 1050°C, cette ségrégation régulière se manifeste par un durcissement au voisinage du joint ; un traitement de sensibilisation à 500°-600°C provoque l'apparition d'une phase continue de carbure mais un traitement à 800°C-900°C favorise l'apparition de carbures isolés qui concentrent toutes les impuretés. Aust et Armijo ont pu vérifier que sous cette forme les carbures sont beaucoup moins nocifs car, séparés par des zones exemptes d'impuretés, ils ne permettent plus un cheminement continu de la corrosion. Si cette interprétation est discutable [42], il est cependant intéressant de noter que, dans le cas de ségrégation sans précipitation, Aust et al. trouvent une bonne corrélation entre la sensibilité à la corrosion intergranulaire et le durcissement aux joints liés à la présence de ségrégation en non-équilibre [43]. Avec un matériau de haute pureté, Armijo vérifie, par contre, l'absence de sensibilité à la corrosion et de durcissement aux joints [41]. Signalons également que des expériences récentes mettant en oeuvre la spectroscopie Auger de fractures intergranulaires ont montré une étroite corrélation entre la corrosion intergranulaire en milieu très oxy-

dant et la présence dans le plan du joint de certains éléments (S - Mn - P - Si) [44]. Il faut d'autre part souligner que si les ségrégations d'impuretés en non-équilibre dues à un excès de lacunes de trempe jouent un rôle très important dans la corrosion intergranulaire de nombreux matériaux, cet effet peut être annulé ou diminué par l'addition d'une impureté bien choisie qui réduirait l'énergie de liaison lacune-impureté dangereuse. Cet effet est observé dans le cas de zinc contenant de l'aluminium : une addition supplémentaire de cuivre supprime la sensibilité à la corrosion intergranulaire [45].

Nous venons de voir que la concentration en atomes de soluté dans la région intergranulaire peut varier de façon appréciable par rapport à la concentration moyenne dans la matrice. Les forces d'interaction entre soluté et joint peuvent conduire à un enrichissement ou un appauvrissement de la zone voisine du joint ; ces forces dépendent de l'orientation relative des deux cristaux, c'est-à-dire de la structure du joint, et des propriétés du soluté ; c'est un effet stérique qu'il faut envisager dans le cas d'une ségrégation en équilibre, alors que dans le cas d'une ségrégation hors d'équilibre c'est la valeur de l'énergie de liaison lacune-impureté considérée qui détermine le sens de migration de cette impureté. Ces ségrégations peuvent jouer un rôle important dans le phénomène de corrosion intergranulaire ; en effet, on conçoit que les différences de vitesse de corrosion relevées entre joints de coïncidence et joints de non-coïncidence sont partiellement dues aux différences de ségrégation d'impuretés résiduelles au niveau de ces deux types de joint. Cependant, puisque l'énergie de certains joints de coïncidence est relativement plus faible que celle des joints quelconques, on devrait s'attendre à ce que ces joints de coïncidence présentent une plus faible vitesse de corrosion même en absence de toute ségrégation.

IV - INFLUENCE MUTUELLE DES DIFFERENTS FACTEURS : CORROSION INTERGRANULAIRE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES AU SILICIUM

En fait, les différents facteurs dont nous venons de discuter l'influence sur la corrosion intergranulaire ne sont pas indépendants les uns des autres. De l'arrangement des atomes dans le plan du joint dépend l'éner-

gie du joint mais également les possibilités de ségrégation d'impuretés.

Une étude récente a permis de mettre en évidence le rôle de ces différents facteurs au cours de la corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques ; nous allons maintenant les décrire rapidement. Les aciers étudiés de type 14 % Ni et 16 % Cr ne présentent à l'état hypereffluant aucune précipitation aux joints ; pourtant, lorsqu'ils sont plongés dans un milieu corrosif très oxydant ou bien maintenus à des potentiels correspondant au domaine de transpassivité, ils subissent une corrosion intergranulaire qui dépend fortement de la teneur en silicium [46]. Il n'est pas possible dans ce cas d'attribuer ce type de corrosion à des précipitations intergranulaires malgré l'importance de cet élément d'addition qui paraît avoir dans l'alliage un rôle tout à fait spécifique. Ainsi, des examens de lames minces au microscope électronique ne permettent pas de mettre en évidence la présence de précipités ou de ségrégation, même pour des teneurs en silicium de 4 %. On a cherché à montrer dans quelle mesure la présence du silicium pouvait modifier les énergies des joints de grains d'aciers à l'état hypereffluant et par suite avoir une influence directe sur le phénomène de corrosion intergranulaire. Nous avons participé à la mise au point d'une méthode de stéréomicroscopie électronique [47] effectuée sur des répliques de carbone, qui a permis d'évaluer l'importance de l'attaque, en milieu sulfurique, dans le domaine de transpassivité. L'attaque est estimée par la mesure de l'angle d'ouverture du sillon intergranulaire. Parallèlement, nous avons mesuré l'angle d'ouverture des sillons formés à l'aplomb du joint après un traitement d'attaque thermique de 72 heures à 1050°C sous atmosphère d'argon. Dans ces conditions, en effet, le profil observé correspond à l'équilibre des forces superficielles et interfaciales et l'angle du sillon est relié directement à l'énergie du joint E_j par la relation $\frac{E_j}{E_s} = 2 \cos \frac{\theta}{2}$ [33]. L'énergie superficielle E_s ne variant pas sensiblement avec la teneur en silicium, la variation du rapport $\frac{E_j}{E_s}$ représente alors la variation de l'énergie de joint en fonction de la teneur en silicium. Celle-ci passe par un maximum pour une teneur voisine de 1 %, teneur correspondant sensiblement au maximum de corrosion intergranulaire observé précédemment. L'énergie étudiée ici correspond à l'énergie moyenne des joints quelconques de forte désorientation. Les différences de comportement observées pendant la corrosion de ces aciers à teneur variable en silicium semblent

dues essentiellement à la modification de l'énergie du joint par cet élément d'addition [48][49]. Pour préciser ce phénomène on a étudié la diffusion intergranulaire au moyen de traceur radioactif. L'autodiffusion du ^{59}Fe dans ces aciers ayant subi des traitements thermiques appropriés, a permis d'atteindre les coefficients d'autodiffusion en volume D_v et intergranulaire D_j [50]. La diffusion du ^{59}Fe dans le réseau austénitique n'est pas indépendante de la teneur en silicium. Le coefficient D_v est multiplié par 3 quand on passe de 0 à 6 % en Si ; le silicium augmenterait donc la densité de défauts ponctuels dans le réseau cristallin. Par ailleurs, le coefficient D_j passe par un maximum pour une teneur en Si de 1,5 à 2 % puis diminue pour 4 % de Si. Le silicium modifie donc de façon importante les joints de grains et le parallélisme frappant entre les résultats d'attaque thermique, de corrosion intergranulaire et de diffusion intergranulaire tend à prouver que l'énergie de joint joue un rôle important dans le processus de corrosion intergranulaire. Par autoradiographie il a été possible de vérifier que les joints qui subissent la plus forte dissolution anodique sont ceux où la diffusion intergranulaire a été la plus marquée [51]. Cependant, la ségrégation du silicium au voisinage des joints doit jouer également un rôle important. En effet, on a observé que les courants de dissolution anodique de la matrice austénitique augmentent régulièrement avec la teneur en silicium de l'alliage. On peut donc admettre également que vers 1 % un effet de ségrégation important du silicium au voisinage du joint cause une dissolution plus rapide de ces zones. Par ailleurs, aux fortes teneurs en silicium l'effet de ségrégation ne se fait plus sentir car il n'existe plus de gradient de concentration important entre les zones intergranulaires et la matrice ; c'est l'ensemble de l'échantillon qui se dissout à une vitesse rapide et on n'observe donc plus d'attaque préférentielle des régions intergranulaires.

V - CONCLUSION

Les joints dont le comportement a été étudié dans le cas de ces aciers sont des joints quelconques et il est bien évident que la ségrégation évoquée doit dépendre fortement de leur structure ; il n'est malheureusement pas possible sur un matériau polycristallin de déterminer la part qui

revient, dans le phénomène de corrosion intergranulaire, à la structure propre du joint, à son énergie et à la ségrégation d'impuretés qui est elle-même directement liée à la nature du joint. Aussi, nous nous sommes proposés dans ce travail de dégager, dans la mesure du possible, le rôle de la structure propre du joint en utilisant pour ce faire des bicristaux orientés de caractéristiques géométriques bien déterminées. L'utilisation des bicristaux s'est déjà révélée intéressante dans un certain nombre de cas [52][53][54]. Nous avons choisi d'étudier l'aluminium, d'une part parce que l'attaque intergranulaire de ce métal peut être facilement réalisée dans l'acide chlorhydrique et que, d'autre part, on sait qu'elle dépend fortement de l'orientation relative des deux cristaux [3]. Par ailleurs, lorsque nous avons commencé ce travail, on pouvait disposer de bicristaux d'aluminium aux caractéristiques cristallographiques bien définies. Depuis, peu des bicristaux d'acier inoxydable austénitique ont pu être élaborés [54]; leur étude fait actuellement l'objet, au laboratoire, de la thèse de L. BEAUNIER. Enfin, le choix de l'aluminium est encore justifié par l'existence de calculs énergétiques et de descriptions structurales dans le cas précis de ce métal.

Les bicristaux d'aluminium ont déjà fait l'objet d'étude en ce qui concerne la corrosion intergranulaire. Ainsi, Arora et al. [53] ont examiné de façon systématique l'influence de la désorientation sur l'attaque intergranulaire de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique. Cependant, l'utilisation de la microscopie optique pour évaluer l'attaque intergranulaire ne leur a pas permis de déceler de quelconques variations aux fortes désorientations. Par contre, lors de l'étude de la corrosion de bicristaux d'aluminium dans l'eau chaude pressurisée, Boos et al. [24] ont mis en évidence une évolution caractéristique de la pénétration intergranulaire en fonction de la désorientation.

CHAPITRE II

Dans ce deuxième chapitre, nous exposerons les techniques mises en oeuvre pour analyser le comportement intergranulaire de bicristaux d'aluminium soumis à la corrosion dans l'acide chlorhydrique non désaéré, puis nous présenterons les résultats expérimentaux concernant ces bicristaux. Cependant, dans un premier temps, il nous a paru important de contrôler la vitesse de dissolution de l'aluminium constituant les bicristaux, à l'état bicristallin comme à l'état polycristallin, et de la comparer aux cinétiques de dissolution d'aluminium d'autres provenances.

A - CARACTERISATION DES MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Le comportement de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique a été étudié de longue date mais les résultats recueillis dans la littérature sont quelquefois contradictoires [55] [56] [57]. Si ces auteurs ont noté l'influence notable du taux d'impuretés sur la vitesse de dissolution, par contre, l'influence des différents traitements thermiques susceptibles de modifier la répartition et l'état de ces impuretés n'a pas toujours été dégagée nettement [56]. La nature des impuretés, mises en cause, variant suivant les auteurs, peut expliquer certains désaccords. Penyman [57] constate qu'après trempe depuis 640°C l'importance de l'attaque intergranulaire augmente avec la teneur en fer ; il attribue ce résultat à une ségrégation en équilibre du fer au niveau du joint. Selon Hendrikson et Metzger [58], l'impureté fer, sous forme de microségrégations, ne serait responsable que des légères piqûres observées sur la surface. Par contre, Metzger et al. [59] constatent une action autocatalytique du cuivre qui, après dissolution dans l'acide chlorhydrique, se redéposerait sur l'aluminium, constituant alors des zones cathodiques où la surtension de dégagement d'hydrogène serait faible. Cette

réaction serait suffisamment violente pour camoufler une quelconque corrosion due à une ségrégation au niveau du joint. Plus tard, Hendrikson et Metzger précisent le rôle du cuivre [58] : tant que le cuivre passé en solution n'est pas suffisant pour avoir une action autocatalytique, il n'est responsable que du vallonement de la surface. Pour un échantillon contenant 22 ppm de cuivre, l'action autocatalytique apparaît par endroit au bout de cinq jours dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 16 % en volume (milieu que nous emploierons mais à une concentration plus faible : 10 % en volume) ; cette action se manifeste par des fossés étroits et très profonds ; cependant, les joints qui n'ont pas été touchés ne présentent pas une attaque plus profonde que ceux d'un aluminium à très faible teneur en cuivre. Cet effet autocatalytique, même pour un aluminium très pur, ne contenant que quelques ppm de cuivre, peut se manifester quand, au bout d'un temps très long, le taux de cuivre passé en solution a dépassé un certain seuil. D'après Hendrikson et Metzger, ce seuil correspondrait à 0,1 μg de cuivre par cm^2 de surface d'échantillon en contact avec la solution. Notons aussi que même des teneurs élevées en cuivre jusqu'à 140 ppm ne produisent pas d'accélération notable en milieu nitrique [60]. Toutes ces données justifient une attention particulière du comportement de l'aluminium constituant les bicristaux utilisés.

Tous les bicristaux d'aluminium que nous étudierons ont été élaborés à partir de lingots fournis par Aluminium Suisse, dont le titre donné par le fournisseur est 99,998 %. Ce taux de 20 ppm d'impuretés n'est pas très significatif puisque chaque élément peut avoir un rôle très spécifique qui dépend, de plus, du milieu agressif. Nous avons réuni dans un tableau les données du fournisseur, une analyse par activation effectuée au laboratoire de l'Ecole des Mines de St-Etienne d'une part sur un échantillon polycristallin, d'autre part sur un bicristal : nous verrons, en effet, que la méthode de fabrication d'un bicristal consiste en une fusion de zone et qu'elle entraîne donc un drainage des impuretés le long de l'éprouvette ; on peut donc s'attendre à des taux différents de certains éléments entre polycristal et bicristal. La première colonne de ce tableau N°1 présente les données indiquées par le fournisseur et concerne donc l'aluminium polycristallin ; la deuxième colonne présente les résultats d'analyse par activation de ce même aluminium polycristallin ; la troisième correspond à l'analyse d'un bicristal. Nous y avons joint dans la quatrième colonne la

composition d'un aluminium polycristallin d'origine Johnson Matthey à titre de comparaison. Remarquons que pour certains éléments comme le fer la valeur indiquée par le fournisseur est un peu faible. Par ailleurs, les éléments non mentionnés ne sont présents qu'en faible quantité, inférieure à 1 ppm. Les deux éléments à considérer sont donc le fer et le cuivre. L'analyse par activation n'a pu être effectuée dans le cas du silicium. Comme prévu, le bicristal contient moins de fer et de cuivre que le polycristal.

	Aluminium Suisse polycristallin x	Aluminium Suisse polycristallin xx	Aluminium Suisse "tête de bicristal" xx	Aluminium Johnson Matthey x
Fe	3 ppm	5,6 ppm	1,4 ppm	10 ppm
Cu	2 "	1 "	0,21 "	2 "
Si	6 "			3 "
Mg	< 5 "			30 "
Na				2 "
Ga		0,3 "	0,02 "	
Cr		0,2 "	0,26 "	
Sb		0,2 "	< 0,002 "	
Zn	< 10 "	0,16 "	1,2 "	
Mn	< 5 "	0,15 "	0,18 "	
Sc		0,14 "	0,13 "	
Ag et Au		< 0,05 "	< 0,01 "	

^x données du fournisseur

^{xx} analyse par activation

Tableau 1

Nous avons alors réalisé un certain nombre d'essais de corrosion dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 10 % en volume à 25°C pour comparer le comportement de ces aluminiums d'origine et de pureté différentes. A titre de comparaison, nous avons également examiné le comportement d'un aluminium de titre 99,9 % et d'un aluminium de titre 99,998 % d'origine Péchiney mais dont on ne dispose pas d'analyse détaillée.

Après polissage électrolytique les échantillons sont très brillants. Ils n'en sont pas moins recouverts d'une mince couche protectrice d'alumine qui rend ce métal inaltérable au contact de l'air. Quand l'aluminium est immergé dans l'acide chlorhydrique, un dégagement d'hydrogène est observable d'autant plus intense que l'aluminium est impur. Ces différences de dégagement d'hydrogène correspondraient à des différences de "qualité" de la couche d'oxyde, les facteurs importants étant la composition et l'absence de défauts cristallins ; en effet, la présence de cuivre rendrait l'oxyde meilleur conducteur électronique, la couche d'oxyde serait dissoute d'autant plus rapidement par l'acide qu'elle serait moins parfaite [61].

Lors d'un premier essai, après polissage mécanique et électrolytique, trois échantillons (A_1 99,9 % - A_2 99,998 % Péchiney - A_3 99,998 % bicristal) ont été suspendus par un fil de nylon et immergés dans la même cellule dans le bain d'attaque à 25°C : le dégagement d'hydrogène est très intense sur l'aluminium A_1 99,9 % et anormalement intense sur l'aluminium 99,998 % A_2 et A_3 . Au bout de 2h 30 le tiers supérieur de la plaquette A_1 a disparu par attaque intergranulaire et déchaussement des grains qui se séparent. L'échantillon A_1 est séché et pesé, les deux autres restent dans la solution pour 290 heures. Les pertes en poids sont présentées dans le tableau N°2.

Comme prévu l'aluminium le plus impur se dissout beaucoup plus rapidement ; cependant, les échantillons A_2 et A_3 sont anormalement attaqués et ont perdu tout leur brillant. Cette accélération peut s'expliquer par l'apport d'impuretés produit par la dissolution rapide de l'échantillon impur A_1 . Des ions métalliques plus nobles (cuivre par exemple) pourraient se déposer sur la surface de l'aluminium et accélérer la corrosion en jouant le rôle de cathode plus efficacement que l'alumine. Dans une deuxième série d'expériences nous avons immergé isolément les échantillons dans la solution d'acide chlorhydrique ; les pertes en poids mesurées sont notées dans le tableau N°2.

Tableau 2

Essai n°1 HCl 10 % 25°C			
	<u>Durée de l'essai</u>	<u>Vitesse de dissolution</u> <u>en mg/cm²/heure</u>	
A ₁ 99,9 %	2 h 30	43	
A ₂ 99,998 %	290 h	39	
A ₃ 99,998 %	290 h	33	
Essai n°2 HCl 10 % 25°C			
A ₁ 99,9 %	1 h	10	
A ₂ 99,998 %	290 h	58 10 ⁻³	
A ₃ 99,998 %	290 h	18 10 ⁻³	

L'attaque de l'échantillon A₁ a été réduite à une durée de 1 heure afin d'éviter la décohésion du métal qui donne une valeur de perte en poids par excès ne correspondant pas à la dissolution : ceci explique le rapport 4 entre les vitesses de dissolutions observées pour les deux essais.

Pendant l'essai n°2, l'échantillon bicristallin est resté brillant ; on observe au niveau du joint une attaque régulière en forme de sillon très fin ; l'échantillon polycristallin a perdu une partie de son éclat ; on observe des fissures assez profondes au niveau des joints et l'intérieur des grains est gravé par de nombreuses figures d'attaque ; le processus de corrosion rapide qui se porte préférentiellement sur les joints de grains avec gravage à l'intérieur des grains dans le cas de l'aluminium impur est considérablement ralenti dans le cas de l'aluminium très pur, et encore plus

dans le cas du bicristal qui ne présente plus comme défaut cristallin que son unique joint de grain.

Afin d'éviter l'effet de "pollution" entre aluminium impur et aluminium pur, les échantillons ont été isolés dans des cellules différentes, dans tous les essais suivants. Les résultats sont résumés dans le tableau N°3.

T a b l e a u 3

	Durée de l'essai		Vitesse de dissolution en mg/cm ² /h
Aluminium 99,9 %	1 h		10
Aluminium Johnson Matthey 99,995 %	290 h	essai 1 " 2 " 3	83 10 ⁻³ 93 10 ⁻³ 87 10 ⁻³
Aluminium Péchiney 99,998 %	64 h 89 h 290 h		12,5 10 ⁻³ 12 10 ⁻³ 58 10 ⁻³
Aluminium Suisse polycristallin	290 h	essai 1 " 2	13 10 ⁻³ 33 10 ⁻³
Aluminium Suisse bicristallin	290 h		14 10 ⁻³

Remarquons que lorsque le taux d'impuretés varie d'un rapport 20, le taux de corrosion varie d'un rapport 100 ; l'aluminium Suisse 99,998 % présente peu de différence de comportement entre l'état polycristallin et l'état bicristallin. Cependant, la répartition des impuretés dans le barreau polycristallin n'est certainement pas homogène : un rapport 3 a été observé entre les taux correspondant à deux échantillons différents taillés dans le même barreau. Les observations effectuées au microscope à balayage montrent

que sur le polycristal les joints sont marqués d'un fin sillon comme sur le bicristal, cependant les piqûres sont plus nombreuses sur le polycristal mais sont dispersées dans les grains sans rapport avec la structure. Par contre, l'aluminium A₃ Pêchiney contient certainement un taux de cuivre plus important que l'Aluminium Suisse : en effet, on note une accélération du taux de corrosion en fonction du temps et les joints sont marqués d'un fossé profond caractéristique de l'effet autocatalytique observé par Metzger et al.

En conclusion, il est intéressant de noter que l'aluminium constituant les bicristaux que nous allons étudier est celui qui a la meilleure tenue à la corrosion et que le taux de cuivre résiduel est suffisamment faible pour que l'on soit à l'abri, même pour des temps d'attaque relativement longs, d'un effet autocatalytique qui serait très gênant pour analyser, comme c'est le but de notre travail, le rôle propre de la structure du joint de grains dans la corrosion intergranulaire.

II - ELABORATION DES BICRISTAUX D'ALUMINIUM

Les bicristaux utilisés dans notre travail ont été préparés au Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne, par la méthode maintenant classique de fusion et solidification contrôlées [54]^x.

Elle consiste à solidifier dans une direction et à une vitesse déterminées un échantillon métallique préalablement fondu dans une nacelle horizontale. L'orientation cristallographique est imposée par un germe convenablement disposé au contact du métal liquide à partir duquel la solidification débute. Le germe est un monocristal ou un bicristal ; la fabrication d'un tel germe est assez délicate : on effectue dans un monocristal un trait de scie sur la moitié de sa longueur, les deux branches ainsi obtenues sont ensuite tordues et leur position respective est ajustée et contrôlée optiquement puis par rayons X. Cet ensemble sert de germe intermédiaire à la fabrication du germe définitif. Un tube chauffant porte l'ensemble de l'échantillon à une température légèrement inférieure au point de fusion du

^xNous sommes très heureux de remercier ici M. le Professeur GOUX et ses collaborateurs qui ont bien voulu mettre à notre disposition, dès 1966, des bicristaux d'aluminium.

métal. Un anneau mobile à l'intérieur du tube fournit le complément nécessaire à la fusion de la partie la plus chaude de l'échantillon. Le mouvement de translation de l'anneau permet alors de déplacer l'interface solide-liquide du germe jusqu'à l'autre extrémité. Le métal de base est un aluminium d'origine industrielle de titre conventionnel 99,998 % [13] dont l'analyse pondérale a été présentée auparavant. La vitesse de solidification a été limitée à 3 cm/heure pour éviter des déformations autour de l'axe de croissance décelables aux rayons X quand la vitesse est trop importante. L'échantillon est maintenu sous un vide de 10^{-2} torr pour diminuer les piqûres dues à l'hydrogène adsorbé ; au cours de la fusion, l'échantillon se recouvre cependant d'une couche d'alumine. Après refroidissement complet l'échantillon est extrait du four et séparé du germe par découpage à la scie électrolytique.

III - DESCRIPTION DES BICRISTAUX

Un bicristal se présente sous la forme d'une plaquette de 16 cm de long, arrondie vers le haut, large de 1,6 cm et épaisse de 5 mm. Un décantage à l'acide à la sortie du four rend son état de surface plutôt rugueux. On appelle "tête" du bicristal la partie solidifiée en premier, près du germe, et "queue" du bicristal la partie solidifiée en dernier.

La plupart des impuretés présentes dans le métal, ayant un coefficient de partage $k < 1$, sont de type direct, c'est-à-dire plus solubles dans le liquide que dans le solide ; elles migrent pendant la fabrication du bicristal dans le même sens que le front de solidification. La queue du bicristal est donc plus chargée en impuretés.

Les échantillons utilisés sont des bicristaux de flexion symétriques désorientés d'un angle θ autour d'un axe Δ parallèle à la face plane.

Une première série se compose de quatorze échantillons de désorientations différentes et d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$; l'angle de désorientation varie entre 0° et 90° ; certaines valeurs particulières de θ ont été choisies de manière à étudier des positions caractéristiques du plan du joint vis-à-vis des deux réseaux : ainsi, aux valeurs θ de 28° - 37° - $43^\circ 30'$ - 53° correspondent respectivement les joints de macles $\{410\}$, $\{310\}$, $\{520\}$ et

{210} dans la structure cubique à faces centrées.

La deuxième série se compose de onze échantillons de désorientations différentes et d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$. L'angle de désorientation varie entre 0° et 180° avec certaines valeurs particulières auxquelles correspondent des joints de macles : $70^\circ 30' \{111\}$ - $109^\circ 30' \{211\}$ - $129^\circ 30' \{311\}$.

Dans les deux cas, figure 1, l'angle de désorientation, dans un plan normal à l'axe de flexion, est repéré entre les directions $\langle 100 \rangle_A$ et $\langle 100 \rangle_B$ respectives du cristal A et du cristal B. L'axe de flexion est un axe commun aux deux réseaux, le plan du joint qui contient l'axe de flexion est plan de symétrie pour les deux réseaux.

IV - MISE EN OEUVRE DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES D'OBSERVATION

Grâce à un dispositif de scie électrolytique du laboratoire, les plaquettes bicristallines sont découpées en plusieurs parties égales dont la position vis-à-vis de la "tête" et de la "queue" est repérée avec soin.

Les échantillons sont polis mécaniquement aux papiers abrasifs, sur la face à étudier, jusqu'à la granulométrie 800, puis ensuite polis électrolytiquement dans un bain contenant 100 gr de perchlorate de magnésium anhydre par litre d'alcool éthylique sous une tension de 20 volts aux bornes, pendant une heure. Le bain est maintenu à une température inférieure à 10°C . Lavés et séchés les échantillons présentent alors un aspect brillant. Ils sont ensuite pesés.

Nous avons vérifié que cette durée de 1 heure suffisait pour faire disparaître la couche d'aluminium écrouie créée par le polissage mécanique antérieur. Les diagrammes de rayons X de Laue en retour sont ceux d'un métal parfaitement monocristallin. Dans nos conditions expérimentales l'épaisseur de la couche dissoute que l'on peut calculer par la loi de Faraday, en prenant comme valence apparente pour l'aluminium 1,3 |62|, ou mesurer avec un palmer, est d'environ 100μ .

Les bicristaux sont ensuite immergés dans le bain d'attaque maintenu à 25°C ; ils reposent au fond du récipient sur la face opposée à celle qui nous intéresse et qui reste libre. Les bicristaux destinés à être comparés

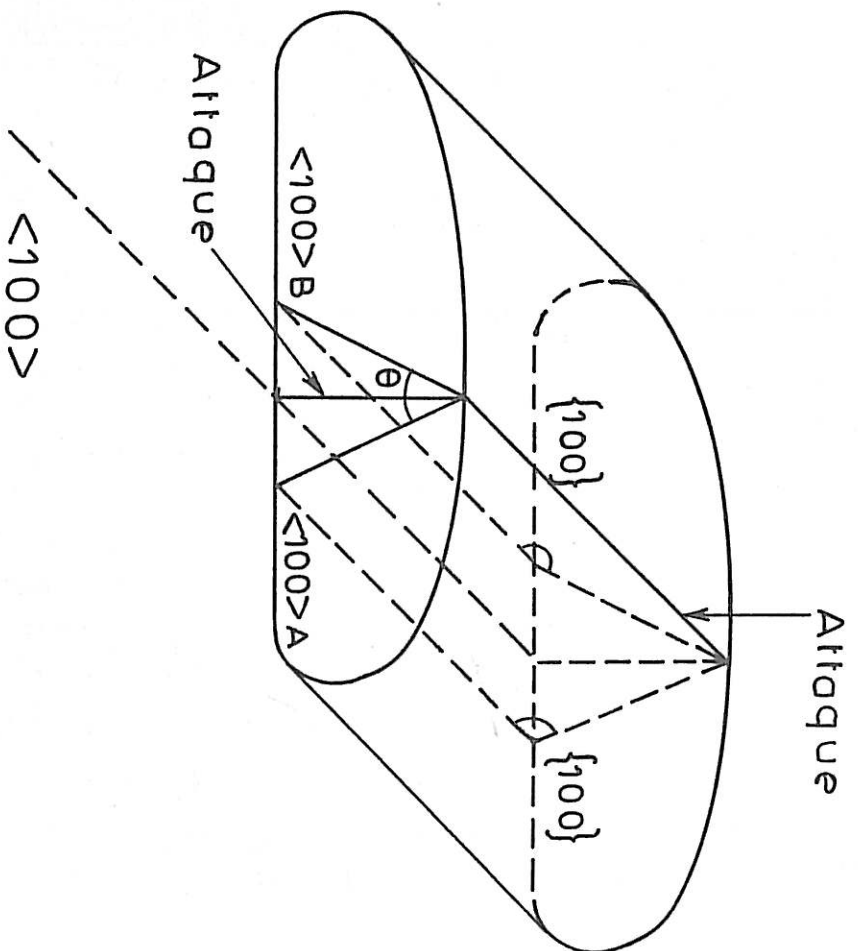
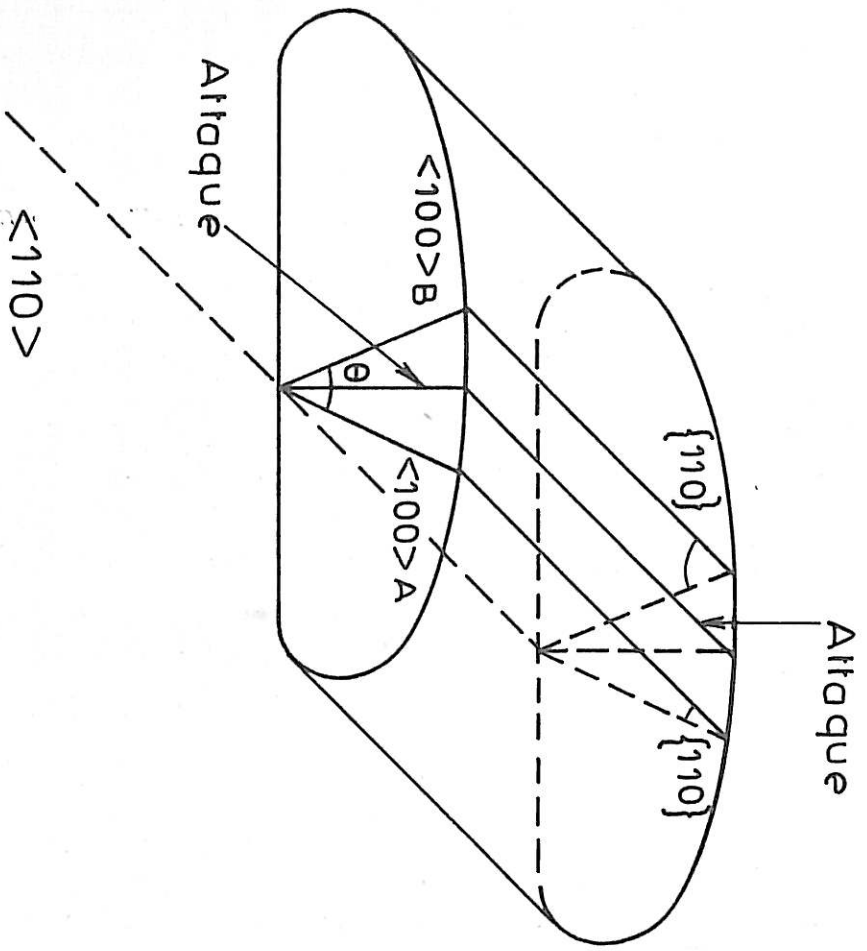
sont, en général immergés en même temps dans le même récipient ; nous avons retenu, des essais préliminaires, l'importance de la teneur en impuretés de l'aluminium étudié sur la vitesse d'attaque ainsi que l'intensification notable du processus produit par la présence de très faibles quantités d'impuretés dans le bain d'attaque ; c'est pourquoi, nous n'attaquerons simultanément dans la même cellule que des échantillons de même pureté, polis électrolytiquement dans les meilleures conditions : un échantillon, poli uniquement mécaniquement, pouvant apporter des traces d'émeri ou d'autres corps étrangers incrustés dans la couche écrouie. Puisqu'il existe un gradient de concentration en impureté le long des bicristaux, il convient donc de ne comparer que des échantillons pris à des abscisses identiques et de toujours considérer la même face puisque les deux faces n'ont pas la même perfection cristalline.

Le bain d'attaque est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % en volume. Nous avons utilisé pour faire nos solutions l'acide chlorhydrique RP à 37 % de chez Prolabo dont la teneur en impuretés métalliques est inférieure à 1 ppm.

Pour que le joint soit observable, il a été nécessaire de faire des maintiens de longue durée : plusieurs centaines d'heures. Les échantillons sont ensuite lavés, séchés et pesés. Nous obtenons ainsi des données sur les pertes en poids qui nous renseignent sur l'attaque générale ; l'échantillon est ensuite observé en microscopie optique et photographié. Avec un objectif de 85 et un dispositif de contraste interférentiel, il est possible dans le cas de forte attaque de voir nettement la forme du joint, mais des mesures sont impossibles compte tenu des faibles dimensions du sillon creusé par l'attaque.

La microscopie électronique classique est sans intérêt ici : les répliques de carbone ou de plastique-carbone se déchirant toujours au niveau du joint. Seule, la microscopie électronique à balayage nous a permis, grâce à la forte profondeur de champ associée à un grossissement élevé, d'atteindre les dimensions du sillon. Observé sous incidence rasante (80° du porte-échantillon), on observe le profil du sillon d'attaque formé à l'aplomb du joint. Toutes nos observations ont été faites sur le microscope Cambridge Stéréoscan de la Faculté des Sciences de Dijon. Les échantillons sont directement observables en microscopie électronique à balayage puisque

Fig. 1



l'image est formée à partir des électrons secondaires émis par l'échantillon. Cependant, dans la plupart des cas, nous avons dû passer par l'intermédiaire de répliques pour résoudre des problèmes d'encombrement et de mouvement du porte-objet. Nous prenons une réplique plastique de la zone intéressante que nous fixons sur un porte-objet de microscope ; nous effectuons sur cette réplique une évaporation métallique pour obtenir une fine couche conductrice d'or ou d'or-palladium. Des comparaisons avec des observations directes nous ont montré que les images ainsi obtenues sont très fidèles. La seule précaution à prendre est de limiter l'intensité du faisceau électronique aux forts grossissements. Ceci évite ainsi la déformation de la réplique plastique.

Nous avons pratiquement toujours travaillé dans la gamme de grossissement 5000 ; dans ces conditions le grossissement est connu à 2 % près. L'erreur de mesure, pour un pointé sur les clichés, peut être évaluée à 2 %, ce qui entraîne une connaissance de la grandeur mesurée à 4 % près.

L'étude qui va maintenant être présentée est divisée en deux parties, la première concerne les joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$, la deuxième les joints de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - JOINTS SYMETRIQUES DE FLEXION D'AXE $\langle 100 \rangle$

1 - Description du faciès d'attaque

a - Influence de la pureté

Nous avons cherché si le gradient de concentration en impuretés le long d'un bicristal pouvait avoir une influence notable sur l'importance de l'attaque.

La planche I présente de façon qualitative l'évolution du faciès d'attaque le long d'une même éprouvette. Il s'agit du bicristal désorienté de 53° après un maintien de 290 heures dans HCl 10 %. Appelons "a", "b", "c", "d", les quatre échantillons constituant le bicristal ; "a" correspond

à la "tête" et "d" à la "queue". Quelques figures d'attaque marquent l'intérieur des grains de la tête "a", micrographie (a), la densité des figures augmente quand on se déplace vers la "queue" de l'échantillon, elles apparaissent aussi superposées au sillon intergranulaire, micrographie (c), pour le masquer complètement, micrographie (d), sur la zone la plus impure.

Des données quantitatives ont été obtenues, par mesure de perte en poids, sur la vitesse de dissolution, et par microscopie électronique à balayage sur le profil du sillon intergranulaire. Le tableau n°4 donne les pertes en poids et les vitesses de dissolution en fonction de l'abscisse après attaque du bicristal $53^\circ\langle 100 \rangle$ pendant 290 h, dans HCl 10 % à 25°C, ainsi que le profil du sillon intergranulaire.

T a b l e a u 4

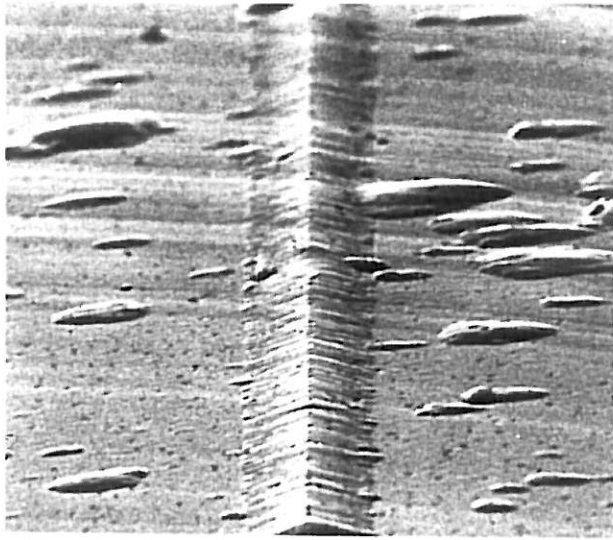
Abscisse	Perte en poids en mg/cm ²	Vitesse de dissolution en mg/cm ² /h	Largeur en μ du sillon intergranulaire	Profondeur en μ	angle d'ouverture en °
"a"	5,2	0,018	10,7±0,1	1,6±0,05	147±2
"b"	5,3	0,018	11,2±0,1	1,7±0,05	146±2
"c"	6,4	0,022	11,1±0,1	1,8±0,05	142±3
"d"	7,3	0,025	non mesurable		

Les mesures de perte en poids mettent bien en évidence l'accélération de la dissolution quand le taux d'impuretés augmente.

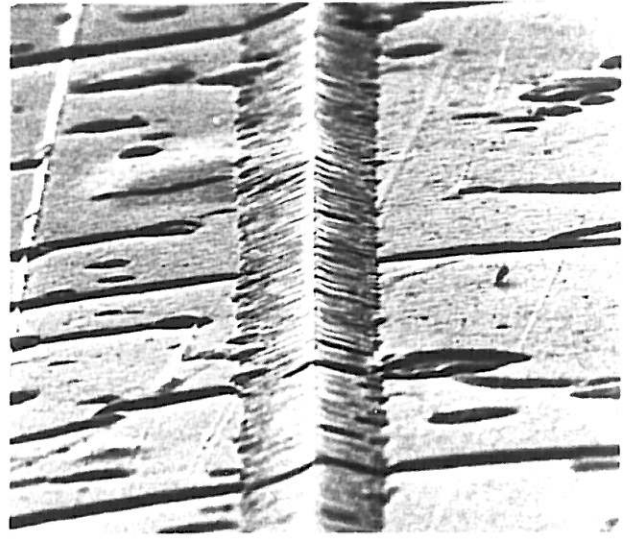
Le profil du sillon n'a pu être reconstitué sur l'échantillon "d" car la perturbation causée par les figures d'attaque est trop importante. Il est possible, cependant, de comparer les zones "a" et "c". Les dimensions du sillon ne sont pas notablement modifiées; on constate cependant une légère augmentation de sa hauteur et sa largeur vers la zone plus impure et surtout un défaut de régularité dû aux piqûres.

Nous retiendrons que le gradient en impuretés le long du bicristal affecte surtout la corrosion générale sous forme de piqûres de plus ou moins

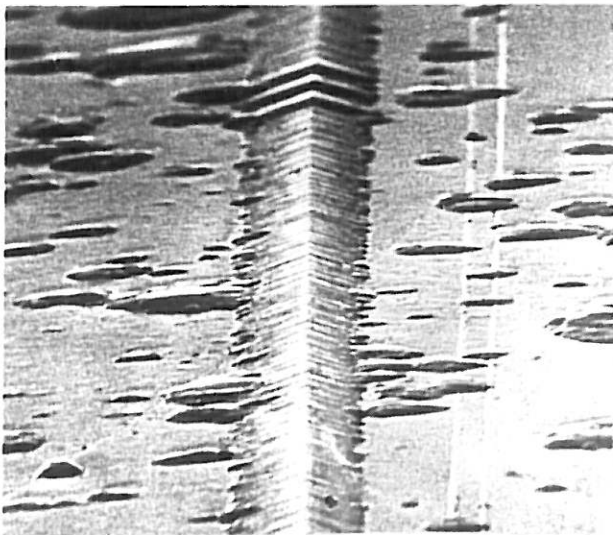
PLANCHE I



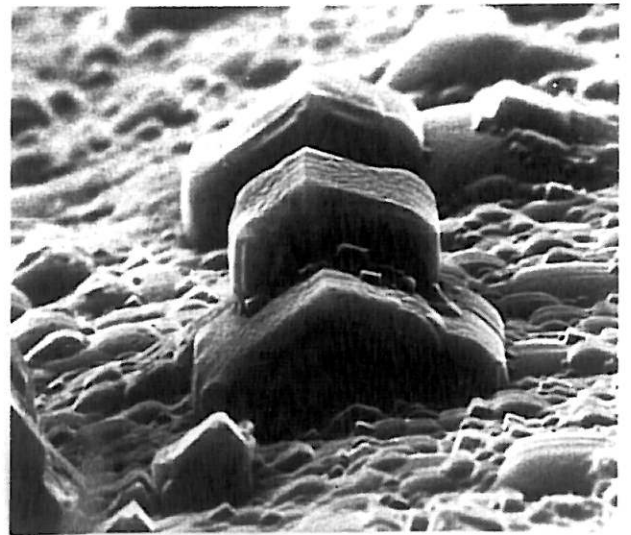
- a -



- b -



- c -



- d -

2μ

grande densité sur toute la surface de l'échantillon allant jusqu'à masquer le joint dans la partie la plus impure. Nous choisirons donc toujours la moitié la plus pure pour effectuer des mesures de précision meilleure sur le profil du sillon intergranulaire.

b - Influence de la durée d'attaque

C'est sur la "tête" du bicristal 53° où l'attaque décrite précédemment est bien régulière que nous effectuerons ces essais. Ils se résument dans le tableau n°5.

T a b l e a u 5

Durée de l'attaque en heures	Perte en poids en mg/cm ²	Largeur en μ du sillon intergranulaire	Profondeur en μ	Angle d'ouverture en °
89	1,25	2,65	0,63	130
166	1,98	4,90	1,15	131
290	5,20	10,70	1,60	147
462	9,35	18,85	2,55	149

Alors que la perte en poids est quasi proportionnelle au temps, dans le domaine étudié, il semble (figure 2) qu'une attaque prolongée de 400 h tende à élargir le sillon plus vite qu'il ne se creuse.

La planche II illustre les faciès observés : ces micrographies optiques mettent bien en évidence l'évolution caractéristique de l'attaque générale. Les traces des plans {100}, peu visibles après 89 h, apparaissent sur le sillon au bout de 166 h. Très net pour 290 h, le sillon est pour des temps plus longs (462 h) perturbé par le gravage plus marqué des grains adjacents.

c - Anisotropie de l'attaque intergranulaire

Après observations d'un bicristal sur la face perpendiculaire et sur

la face parallèle à l'axe de flexion nous avons pu constater que le joint est dans les deux cas révélé par l'attaque mais que son profil a des caractéristiques notablement différentes. L'étude sera donc divisée en deux parties : la première concernera une pénétration du milieu agressif dans la direction normale à l'axe de flexion et la seconde dans la direction parallèle à l'axe de flexion.

Les observations précédentes concernant l'influence de l'abscisse ou l'influence de la durée d'attaque ont toutes été faites sur la grande face des échantillons, c'est-à-dire pour une pénétration perpendiculaire à l'axe de flexion.

d - Conclusion

Nous pouvons définir maintenant les conditions optimales d'étude du profil du sillon intergranulaire en fonction de la désorientation.

Nous ne considérerons que la moitié la plus pure de chaque bicristal. L'attaque consistera en un maintien de 290 heures sans interruption dans un bain d'acide chlorhydrique dilué à 10 % maintenu à 25°C. Après observation au microscope électronique à balayage et prise de clichés le long du joint, on effectuera un nombre suffisant de mesures de la largeur et de la profondeur du sillon d'attaque afin d'obtenir des valeurs moyennes représentatives des deux paramètres caractéristiques du sillon d'attaque.

2 - Influence de la désorientation sur le profil du sillon intergranulaire

a - Pénétration dans la direction normale à l'axe <100>

La planche III montre, à titre d'exemple, l'aspect des joints observés pour quatre valeurs de la désorientation θ . L'attaque entraîne la formation d'un sillon à bords nets ; elle fait également apparaître tout le long du joint la trace des plans {100}. On observe d'autre part que l'attaque est beaucoup plus marquée pour des joints de forte désorientation comme 37° et 53° que pour des joints de faible désorientation, telle que 15°.

La figure 3 montre l'évolution de la largeur L et de la hauteur H en fonction de la désorientation θ [63]. Ces points expérimentaux correspondent à une expérience, c'est-à-dire qu'ils sont la moyenne des valeurs

Fig.2

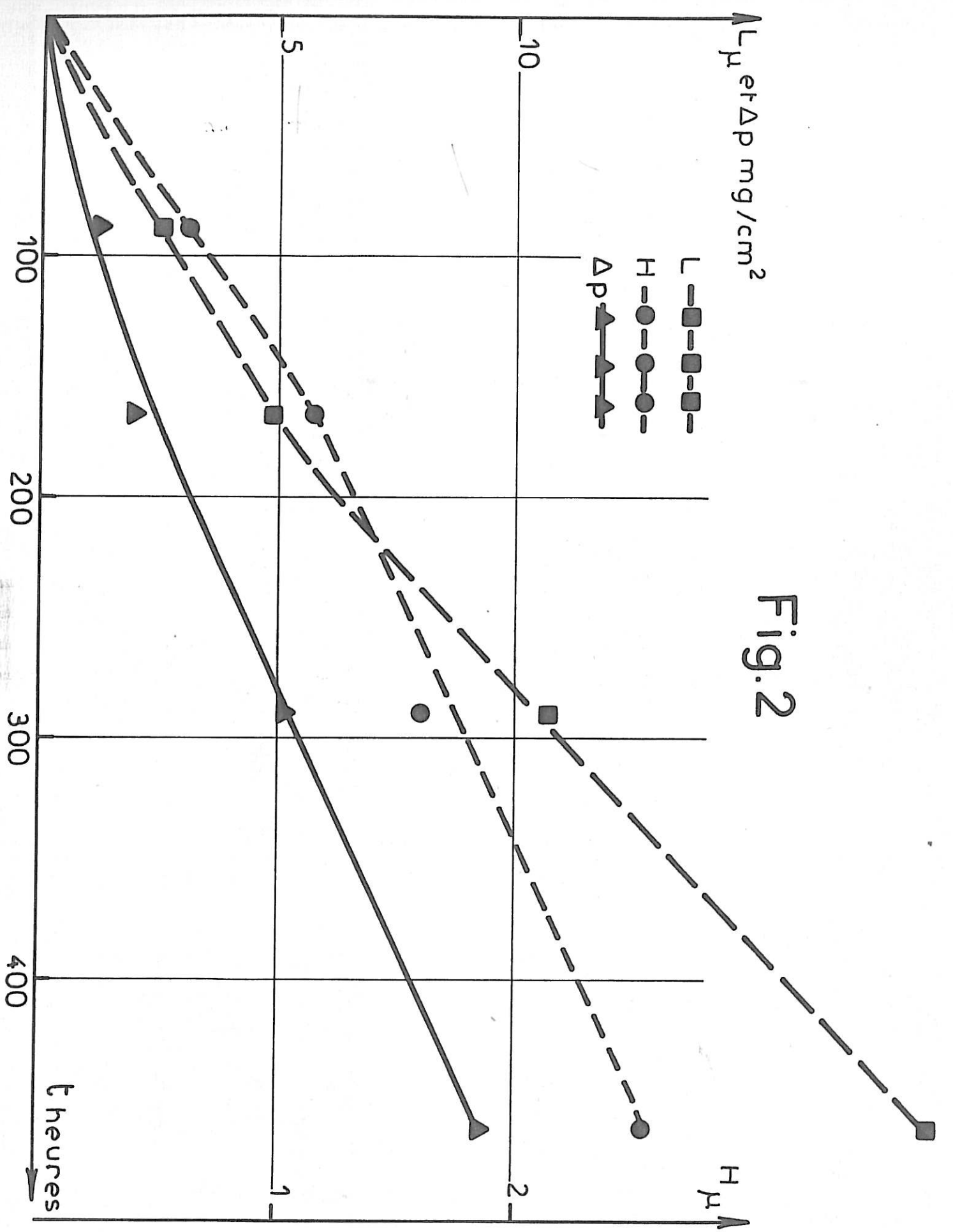
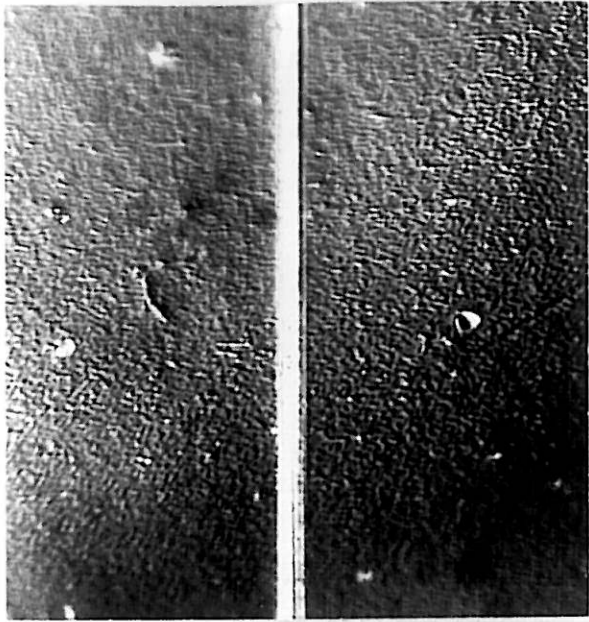


PLANCHE II



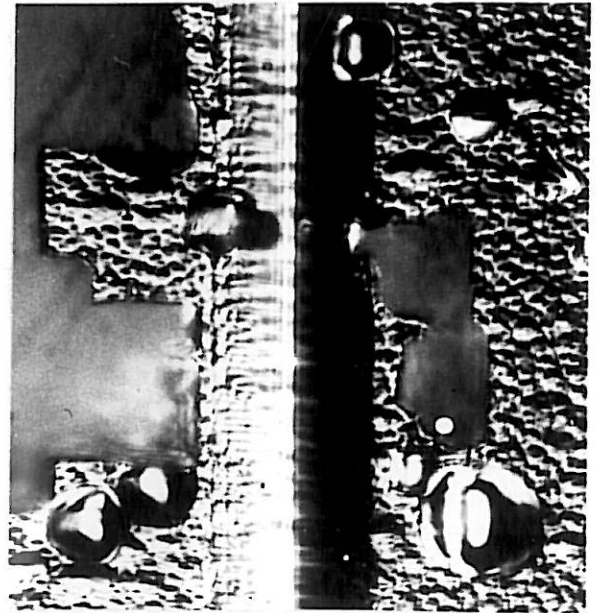
89h



166h



290h



462h

20 μ

obtenues pour un certain nombre de points sur le joint. On peut évaluer la dispersion des résultats à 4 % autour de cette valeur moyenne. Ces courbes ne sont pas complètement définies puisque rien ne nous permet de prévoir avec certitude le comportement des joints dont la désorientation n'a pas été étudiée. Notons pourtant que les désorientations étudiées ont été choisies de façon à ne pas ignorer les joints présentant une structure particulière et donc susceptibles de provoquer des points de rebroussement sur ces courbes. De nombreuses expériences ont été menées et ont montré que cette évolution des paramètres en fonction de la désorientation est bien caractéristique. Remarquons toutefois que d'une expérience à l'autre le niveau général de l'attaque peut varier, ce qui justifie entièrement les précautions prises : ne peuvent être comparés que des échantillons immergés en même temps, pour la même durée, dans la même solution. En effet, pour une expérience donnée, les pertes en poids mesurées sont très voisines pour toutes les désorientations ; par contre, la perte en poids moyenne peut différer notablement d'une expérience à l'autre.

Remarquons d'abord :

- une augmentation rapide de l'attaque au voisinage de 0° ,
- une augmentation un peu plus lente au voisinage de 90° ,
- l'absence de symétrie par rapport à $\theta = 45^\circ$,
- l'attaque passe par un maximum pour une désorientation voisine de 50° .
- Le joint de macles $\{310\}$ d'angle de désorientation 37° est légèrement moins creusé que les deux joints de désorientation voisine 30° et 40° .
- Le joint de macles $\{210\}$ d'angle de désorientation 53° ne présente pas de résistance particulière à la corrosion puisque le maximum d'attaque en fonction de la désorientation semble être voisin de cette valeur.

b - Pénétration dans la direction parallèle à l'axe $\langle 100 \rangle$

La planche IV est relative à une attaque sur la section des bicristaux, c'est-à-dire que la pénétration s'effectue parallèlement à l'axe $\langle 100 \rangle$. Bien que la durée de maintien soit identique, on constate que l'attaque est moins importante et qu'elle dépend peu de la désorientation.

La figure 4 montre l'évolution de L et de H en fonction de la désorientation θ .

Notons que ces deux courbes présentent deux maxima pour les déso-

orientations 15° et 60° ; l'évolution de l'attaque est donc rapide près de 0° et de 90° .

Aux fortes désorientations, $20^\circ < \theta < 53^\circ$, l'attaque est indépendante de la désorientation.

Les joints de macles ne provoquent pas de point de rebroussement sur la courbe et n'ont donc pas un comportement spécial.

L'absence de symétrie par rapport à $\theta = 45^\circ$, déjà observée pour la pénétration perpendiculaire à l'axe, montre que la corrosion ne dépend pas seulement de la désorientation entre les deux réseaux mais aussi de la configuration des atomes dans le plan du joint.

c - Anisotropie de l'attaque intergranulaire

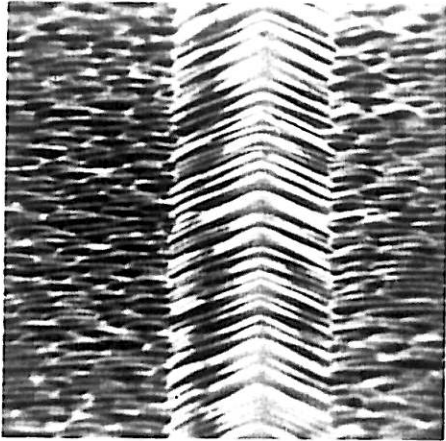
L'observation simultanée de la figure 3 et de la figure 4 met en évidence une égale et souvent meilleure résistance à la corrosion quand celle-ci se propage parallèlement à l'axe de flexion du joint. Pour des valeurs inférieures à 15° , l'anisotropie reste faible alors qu'elle est très marquée pour des valeurs de θ comprises entre 20° et 70° [64].

Quelle que soit la direction considérée, les joints de macles ne présentent pas une résistance particulière à la corrosion ; on note seulement un minimum d'attaque pour $\{310\}$ et un maximum pour $\{210\}$ lorsque celle-ci s'effectue perpendiculairement à l'axe.

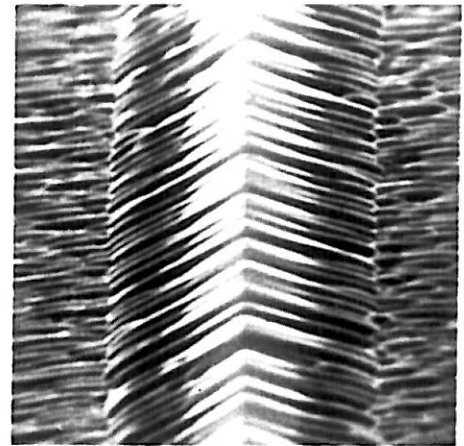
Notons que pour une pénétration parallèle à l'axe le plan de la surface qui est corrodée est, quel que soit l'angle de désorientation, un plan $\{100\}$, alors que pour une pénétration normale à l'axe le plan de surface concerné varie avec θ ; c'est un plan $\{pq0\}$ qui fait un angle $\frac{\theta}{2}$ avec le plan $\{100\}$.

S'il y a une anisotropie dans la vitesse de dissolution des faces en fonction de l'orientation cristalline, elle contribue à la formation du sillon intergranulaire au même titre que l'attaque au niveau du joint. Dans le cas de l'attaque parallèle à l'axe, le rôle joué par l'anisotropie de la corrosion générale doit rester le même quelle que soit la désorientation, et la variation du profil du sillon en fonction de la désorientation est due essentiellement aux modifications de la structure au niveau du joint.

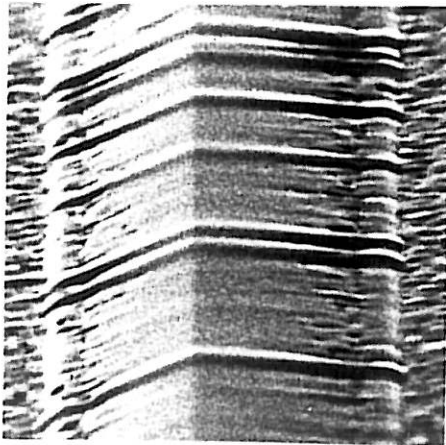
PLANCHE III



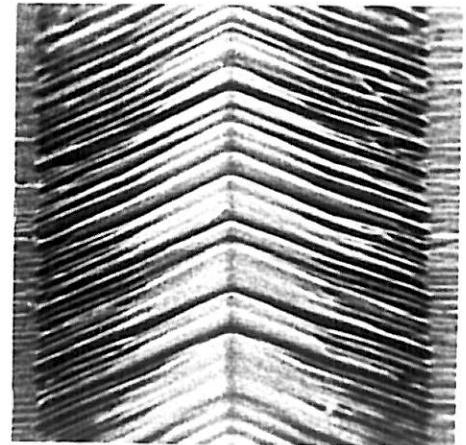
15°



28°



37°



53°

3μ

Attaque perpendiculaire à l'axe $\langle 100 \rangle$

Fig.3

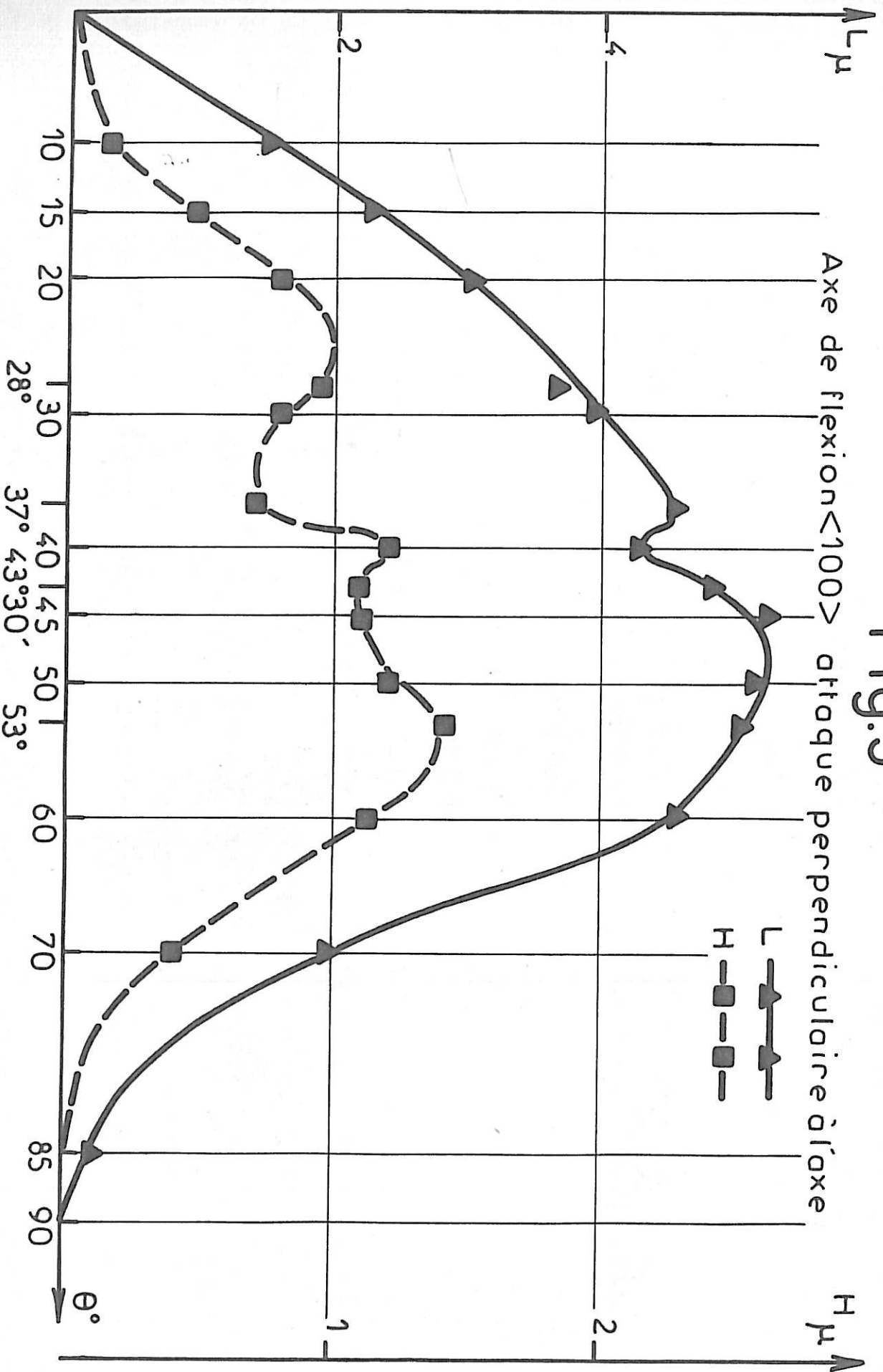
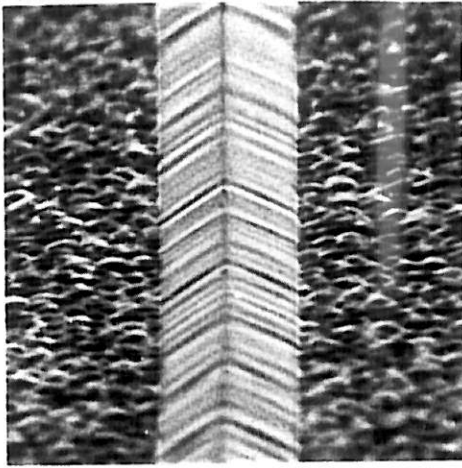
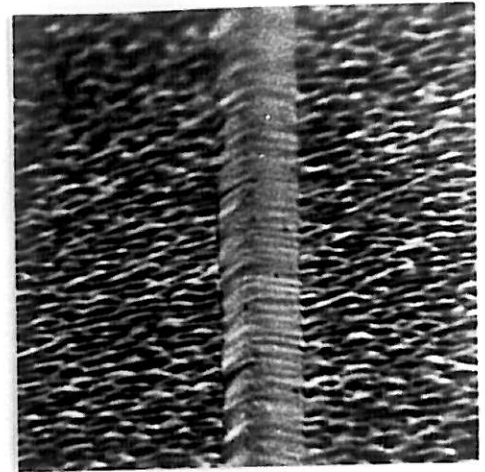


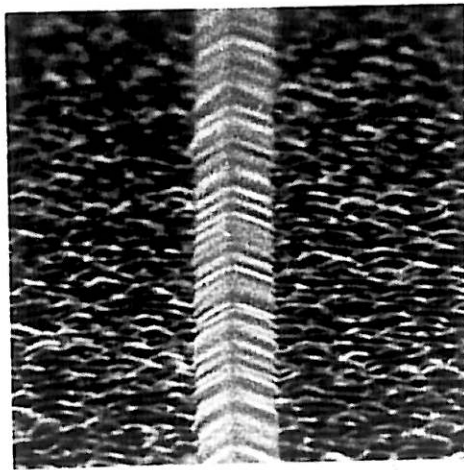
PLANCHE IV



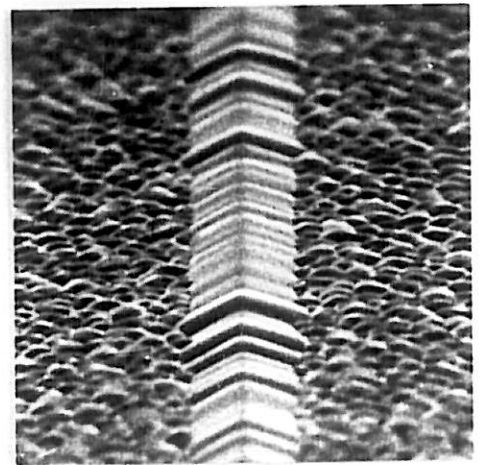
15°



37°



53°



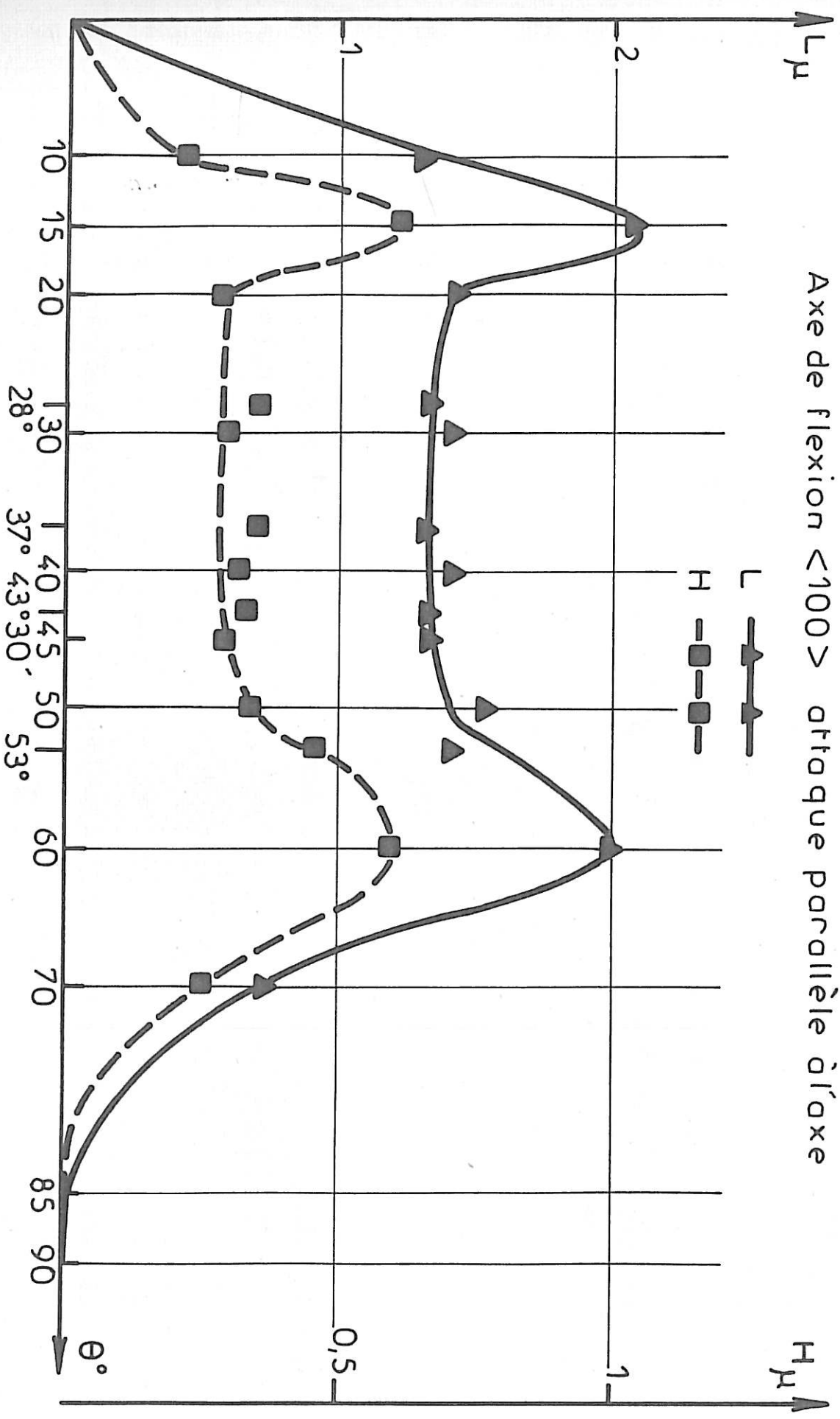
60°

3μ

Attaque parallèle à l'axe $\langle 100 \rangle$

Fig.4

Axe de flexion <100> attaque parallèle à l'axe



II - JOINTS SYMETRIQUES DE FLEXION D'AXE <110>

1 - Description du faciès d'attaque

Nous avons d'abord opéré dans les mêmes conditions que précédemment et nous avons pu constater qu'après 290 heures de maintien dans HCl 10 % à 25°C, le faciès à l'aplomb du joint varie considérablement suivant l'angle de désorientation. S'il est encore possible dans certains cas de parler de sillon à bords nets, pour d'autres (90°) au contraire c'est une zone perturbée plutôt large mais peu profonde, comme une cuvette à fond plat que nous observons; par ailleurs, pour certaines valeurs (109° - 120° - 129°), seules quelques piqûres, par leur alignement, nous signalent la position du joint. Nous avons alors pour faciliter les mesures porté la durée de l'attaque à 400 heures.

Après comparaison du faciès sur la "tête" et la "queue" d'un même bicristal, nous avons observé, comme dans le cas des bicristaux d'axe <100>, que les impuretés ségréguées en "queue" augmentaient l'attaque par piqûres sur toute la surface allant jusqu'à cacher l'attaque purement intergranulaire de forme géométrique.

2 - Influence de la désorientation sur le profil du sillon intergranulaire

a - Attaque dans la direction normale à l'axe de flexion

La planche V présente le faciès obtenu après 400 heures dans l'acide chlorhydrique pour quatre valeurs de la désorientation θ . On note un profil similaire à celui observé lors de l'étude des joints de flexion <100> pour les désorientations 70°30' et 150°. Par contre, l'aspect de l'attaque diffère considérablement pour la désorientation 90° : la zone perturbée très large est peu creusée. Pour une désorientation de 109°30', le joint de grain est invisible ; seule une différence de contraste laisse deviner le passage d'un grain à l'autre. Grâce à une observation sous une incidence de 40° en microscopie à balayage, le cliché correspondant fait apparaître les arêtes des petits cubes qui ont été dégagées.

La figure 5 montre l'évolution de L et de H en fonction de la désorientation.

rientation θ . Comme le laissait prévoir la planche précédente, les variations sont très importantes. Les évolutions de L et de H sont tout à fait analogues : deux maxima marqués vers $70^{\circ}30'$ et 150° . Les macles $109^{\circ}30'$ {211} et $129^{\circ}30'$ {311} restent peu ou pas attaquées par opposition à la macle mécanique {111} qui présente un maximum d'attaque.

b - Attaque dans la direction parallèle à l'axe de flexion

La planche VI illustre nos observations. Dans tous les cas l'attaque fait apparaître sur la face {110} observée les directions $\langle 100 \rangle_A$ et $\langle 100 \rangle_B$ des deux cristaux qui font entre elles l'angle θ de désorientation. On remarque un profil en sillon, déjà observé, pour les valeurs de θ égales à 40° et 150° . Par contre, pour les deux macles {111} et {211}, le joint n'est repérable que grâce aux directions $\langle 100 \rangle$ qui ont été révélées.

La figure 6 présente l'évolution de L et de H en fonction de la désorientation. On note une forte variation aux faibles désorientations, au voisinage de 0° et 180° avec deux maxima pour 40° et 150° . Par contre, pour les fortes désorientations comprises entre 60° et 140° , l'attaque reste faible ou pratiquement nulle, en particulier pour les trois plans de macle $70^{\circ}30'$ {111}, $109^{\circ}30'$ {211} et $129^{\circ}30'$ {311}.

c - Anisotropie de l'attaque intergranulaire

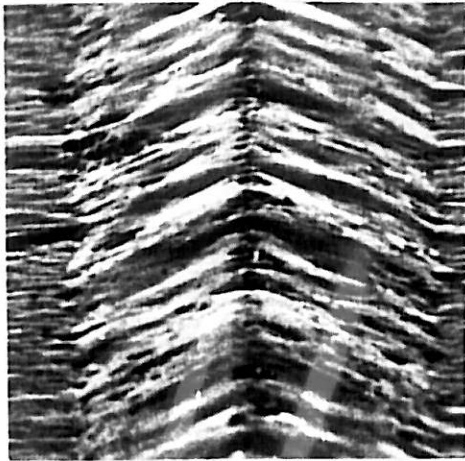
L'examen simultané des variations de L et de H dans les deux directions sur les figures 5 et 6 met en évidence une forte anisotropie d'attaque aux désorientations élevées.

Pour les valeurs de θ comprises entre 40° et $109^{\circ}30'$, la pénétration intergranulaire est beaucoup plus rapide dans la direction perpendiculaire à l'axe ; le même phénomène a été noté dans le cas des joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$. Par contre, aux désorientations comprises entre 140° et 180° , l'inverse se produit : l'attaque est plus intense dans la direction parallèle à l'axe.

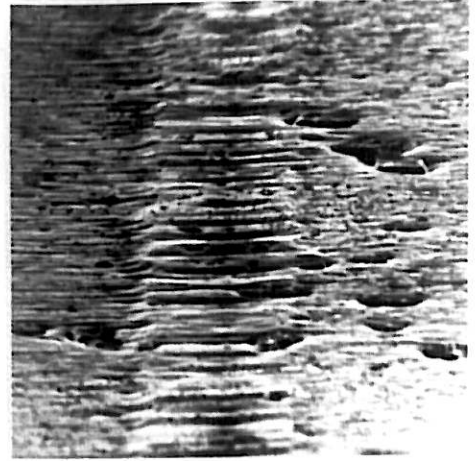
Remarquons le comportement très particulier de la macle {111}: fortement attaquée dans la direction perpendiculaire à l'axe, elle a par contre dans le sens parallèle à l'axe une parfaite résistance à la corrosion.

Notons que le plan de surface étudié, lorsqu'il s'agit d'une péné-

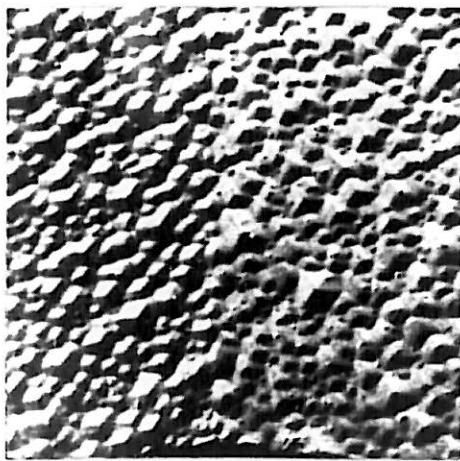
PLANCHE V



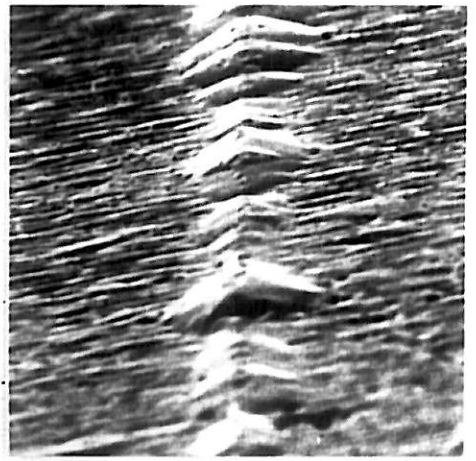
70°30'



90°



109°30'



150°

5 μ

Attaque perpendiculaire à l'axe $\langle 110 \rangle$

Fig.5

Axe de flexion <110> attaque perpendiculaire à l'axe

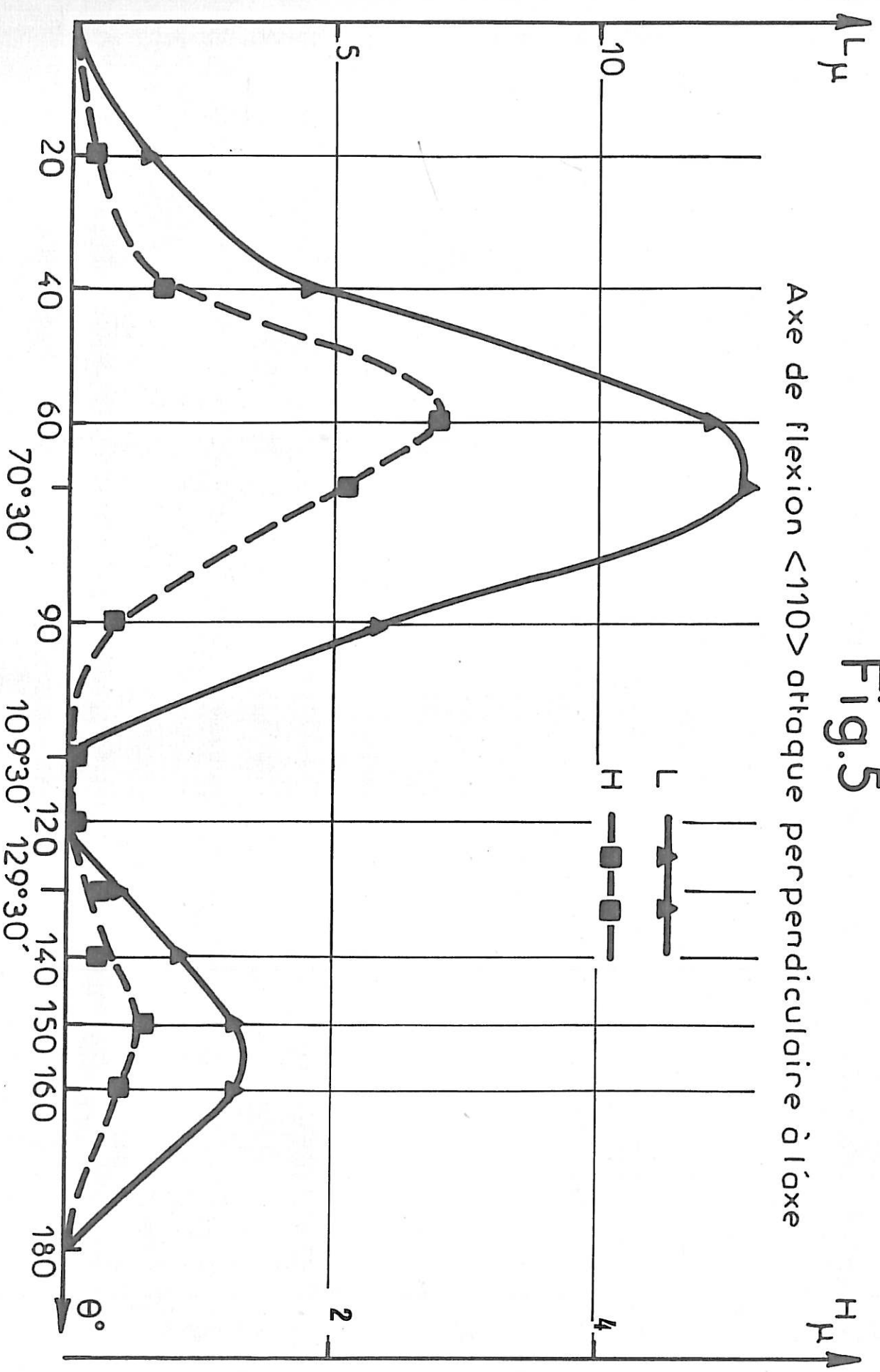
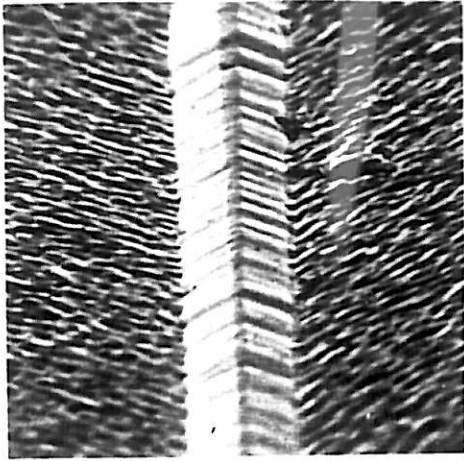
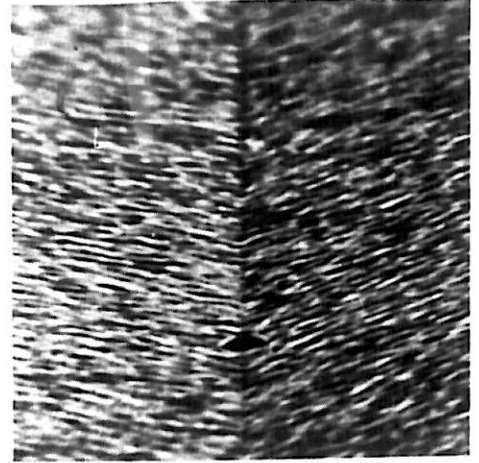


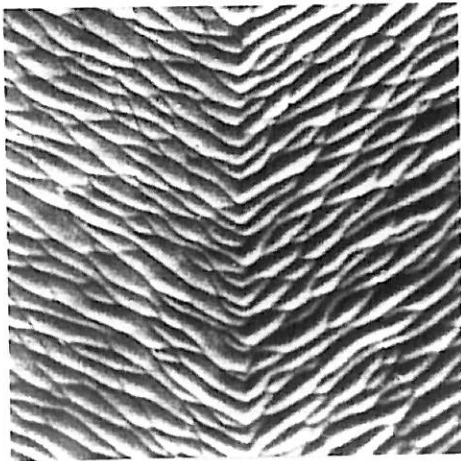
PLANCHE VI



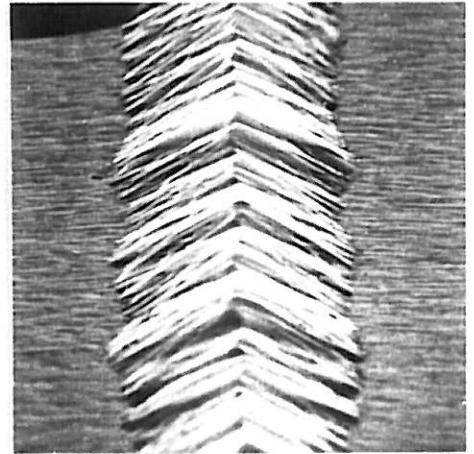
40°



70° 30'



109° 30'



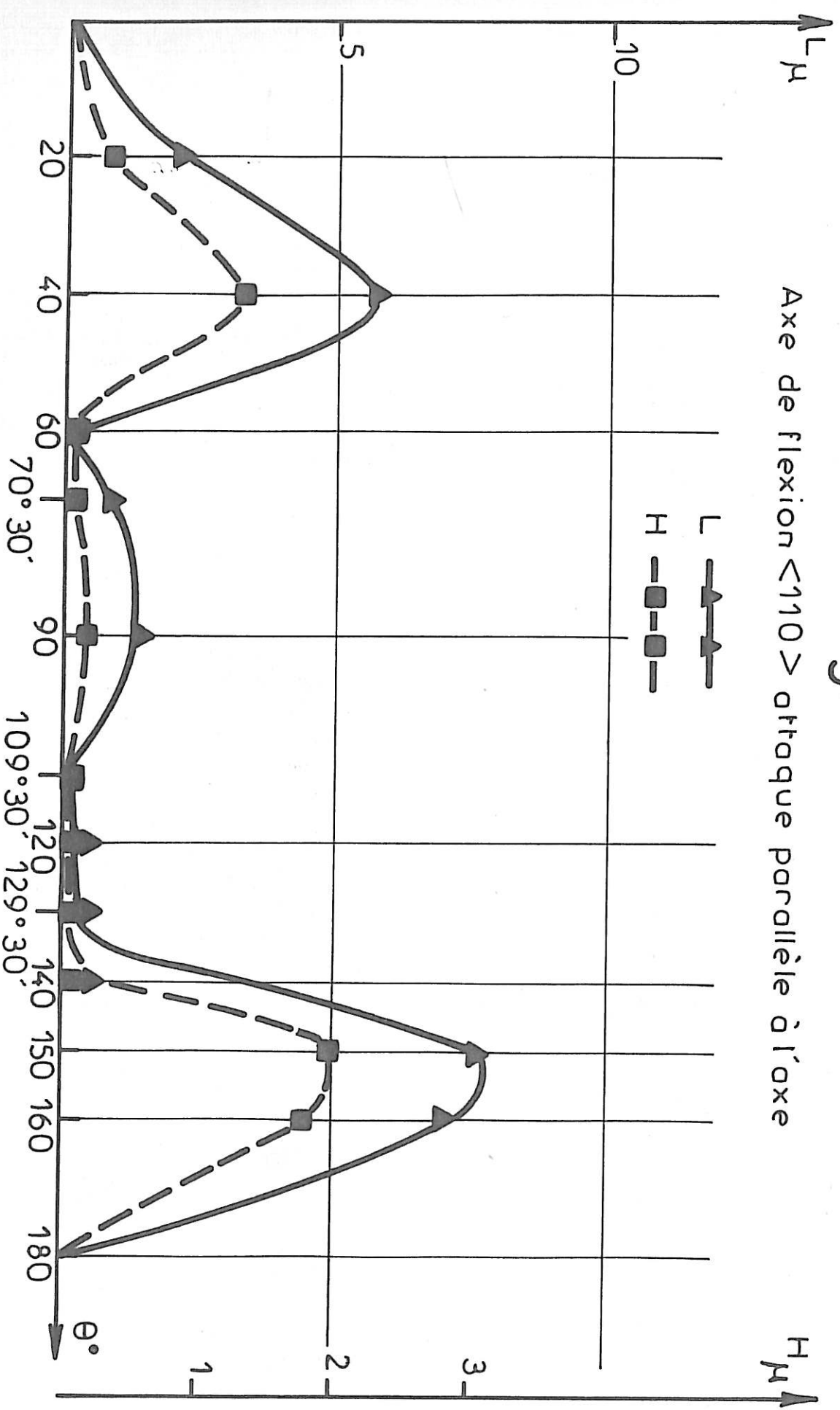
150°

5 μ

Attaque parallèle à l'axe $\langle 110 \rangle$

Fig. 6

Axe de flexion $<110>$ attaque parallèle à l'axe



tration parallèle à l'axe est un plan $\{110\}$ indépendant de la désorientation, alors que pour une pénétration perpendiculaire à l'axe le plan de surface corrodée varie avec l'angle θ : c'est un plan $\{pqq\}$ qui fait un angle $\frac{\theta}{2}$ avec le plan $\{100\}$.

Nous pensons qu'il faudrait également tenir compte d'une éventuelle anisotropie de la vitesse de dissolution des faces qui interviendrait en plus de l'attaque purement intergranulaire observée au niveau des joints.

L'absence de symétrie par rapport à $\theta = 90^\circ$ montre que la désorientation entre les deux réseaux ne suffit pas à expliquer le phénomène étudié, il faut encore tenir compte, comme nous l'avons remarqué dans le cas des joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$, de la configuration des atomes dans le plan du joint [65].

III - ANISOTROPIE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM ET SEGREGATIONS D'IMPURETES

Compte tenu des résultats expérimentaux que nous venons de présenter, nous avons été amenés à effectuer des expériences complémentaires pour préciser un certain nombre de points. Nous avons essayé d'une part de chiffrer la vitesse de dissolution des principales faces cristallines $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$ de l'aluminium dans notre milieu d'attaque, d'autre part nous avons tenté de détecter la présence de ségrégations au niveau du joint en utilisant la technique des figures de corrosion. Ces données complémentaires seront confrontées avec les résultats déjà obtenus dans une discussion générale qui fait l'objet du troisième chapitre.

1 - Vitesses de dissolution des faces $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$

Plusieurs observations effectuées au cours de l'attaque des bicristaux tendent à faire penser que la dissolution générale de l'aluminium s'effectue à une vitesse variable selon l'orientation cristallographique de la face concernée. Ainsi, la direction $\langle 100 \rangle$ est révélée sur les plans $\{110\}$: nous avons vu dans le cas des bicristaux de flexion $\langle 110 \rangle$ que les sections $\{110\}$ sont gravées et que l'on peut repérer l'angle θ de désorientation entre les directions $\langle 100 \rangle_A$ et $\langle 100 \rangle_B$ des deux cristaux. Par ailleurs la grande face du bicristal $85^\circ \langle 100 \rangle$, proche d'un plan $\{110\}$, est finement

striée parallèlement au joint $\langle 100 \rangle$. Si nous revenons à la planche V qui présente, entre autres, l'attaque du bicristal désorienté de $109^\circ 30'$ autour de $\langle 110 \rangle$, on y observe de minuscules figures à base triangulaire ; or, le plan de surface est un plan $\{111\}$. Il en résulte que les faces qui limitent ces figures semblent être de type $\{100\}$.

Par ailleurs, à cette attaque générale, se superposent, surtout sur les bicristaux d'axe $\langle 110 \rangle$ qui ont subi un maintien plus long, quelques figures de corrosion dont les caractéristiques géométriques sont plus difficiles à interpréter. Deux types de figures peuvent coexister sur le même échantillon : les unes d'aspect géométrique à base losange dont la grande diagonale correspond aux directions $\langle 110 \rangle_A$ et $\langle 110 \rangle_B$ de part et d'autre du joint, les autres plus arrondies mais allongées cette fois selon les directions $\langle 100 \rangle_A$ et $\langle 100 \rangle_B$ de chaque cristal. Il n'a pas été possible d'indexer les facettes de ces figures alors qu'une anisotropie de type face $\{100\}$ stable, aurait dû faire apparaître dans ce cas des figures rectangulaires. Nous avons donc cherché à effectuer une mesure directe de la vitesse de dissolution en fonction des indices cristallographiques du cristal pour pouvoir conclure de façon plus nette.

Si par mesure de perte en poids il est possible de déterminer la vitesse de dissolution sur chaque bicristal en évaluant sa surface, il est impossible d'en déduire les vitesses spécifiques d'attaque de chaque face cristallographique. En effet, chaque échantillon est immergé totalement et présente à la corrosion une surface dont l'orientation varie d'un bord à l'autre : les faibles variations de perte en poids observées en fonction de la désorientation ne sont pas significatives.

Afin de préciser l'influence de l'orientation sur la vitesse de dissolution nous avons, sur une face d'orientation connue, protégé une région avec un vernis de manière à observer après attaque une dénivellation entre la zone protégée et celle corrodée. Malheureusement, quel que soit le type de protection que l'on adopte, il est impossible d'éviter la pénétration de l'acide sous le bord du vernis de telle sorte qu'au lieu d'obtenir une limite nette sous forme d'une marche, on obtient une zone assez large et perturbée. Avec ce type de profil il n'est pas aisé d'atteindre par mesure optique la différence de niveau entre les deux zones. Nous avons eu recours à l'enregistrement du profil de la surface par déplacement d'une pointe

diamant très fine. Les difficultés d'exploitation de ces enregistrements proviennent en grande partie du fait que la surface de l'échantillon est toujours légèrement bombée et qu'il est nécessaire, pour faire les mesures, d'extrapoler le niveau supérieur, ceci contribue considérablement à l'incertitude sur les résultats. Les enregistrements ont été obtenus à l'aide d'un profilographe PERTHEN type FTK 225, muni d'une pointe diamant de 2μ . Cette tête de lecture permet, dans des conditions appropriées, de mesurer des dénivellations jusqu'à 600 \AA . Soulignons ici que l'aluminium très pur est un métal qui se prête mal à ce type d'enregistrement : le métal très mou est rayé même par les pointes les plus légères ; il est donc impossible d'obtenir deux enregistrements successifs au même endroit. Les mesures sont présentées dans le tableau 6. Les valeurs reliées par une accolade correspondent à plusieurs passages différents sur le même échantillon. Ces dénivellations ont été observées après une attaque de 192 heures sur des bicristaux convenablement choisis, dans HCl 10 % à 25°C . Dans les mêmes conditions nous avons traité des monocristaux d'aluminium d'une autre provenance et de pureté 99,9 % car nous ne disposions pas de monocristaux de même pureté que celle des bicristaux.

T a b l e a u 6

Face {100}		Face {110}		Face {111}	
Bicristaux	Monocristaux	Bicristaux	Monocristaux	Bicristaux	Monocristaux
{ 6,5 μ	{ 9 μ	{ 8 μ	{ 8 μ	{ 8 μ	{ 14 μ
{ 5 μ	{ 11 μ	{ 8 μ	{ 8 μ	{ 6,5 μ	{ 7 μ
{ 5,5 μ	{ 8,5 μ	{ 6,5 μ	{ 8,5 μ	{ 8 μ	{ 8 μ
{ 7 μ	{ 8 μ	{ 8,5 μ	{ 8,5 μ	{ 8 μ	{ 8 μ
valeur moyenne		{ 7 μ	{ 7 μ	{ 10,5 μ	{ 11 μ
6 $\mu \pm 1\mu$	9 $\mu \pm 2\mu$	valeur moyenne		{ 10 μ	{ 10 μ
		7,5 $\mu \pm 1\mu$		{ 10 μ	{ 10 μ
				valeur moyenne	
				9 $\mu \pm 2\mu$	10,5 $\mu \pm 3,5\mu$

Les valeurs moyennes obtenues permettent de conclure à une certaine anisotropie ; la vitesse de dissolution de l'aluminium étant de plus en plus

grande quand on considère un plan {100} puis un plan {110} et {111}. On a alors, dans le cas des bicristaux, les rapports suivants :

$$\frac{v \{111\}}{v \{100\}} = 1,50 \quad \frac{v \{110\}}{v \{100\}} = 1,25 \quad \text{et} \quad \frac{v \{111\}}{v \{110\}} = 1,20$$

Remarquons au passage que ces rapports sont plus faibles que ceux proposés dans la littérature [66] par Bussy qui indique

$$\frac{v \{hkl\}}{v \{100\}} = \frac{h+k+1}{\sqrt{h^2+k^2+1^2}} \quad \text{soit} \quad \frac{v \{111\}}{v \{100\}} = 1,73 \quad \frac{v \{110\}}{v \{100\}} = 1,41 \quad \text{et} \quad \frac{v \{111\}}{v \{110\}} = 1,23$$

Seul, le rapport des vitesses de la face {111} et {110} est très proche de la valeur calculée. Arora et Metzger [53] ont pu mesurer le rapport des vitesses de dissolution de ces mêmes faces {111} et {110} en milieu chlorhydrique plus concentré (16 %) et trouvent une valeur plus importante 1,5.

Nous retiendrons donc que, dans nos conditions expérimentales, la face {111} se dissout 20 % plus vite que la face {110} et 50 % plus vite que la face {100}. Il s'agit là d'un phénomène qui n'est pas à négliger.

2 - Figures de corrosion

On sait que certains bains d'attaque font apparaître des figures de corrosion dont les caractères géométriques sont liés à la structure de l'échantillon. Leur emploi est basé sur le fait que les points d'émergence de dislocations à la surface des cristaux ont des propriétés particulières dues à l'énergie de défaut, à la perturbation locale du réseau ou à la présence d'impuretés associées à la dislocation. Comme l'a montré Wyon dans le cas de l'aluminium, seules les dislocations associées à des atmosphères d'impuretés sont en fait perceptibles à l'aide des réactifs utilisés [67].

Nous espérons, en appliquant cette méthode sur nos bicristaux, d'une part établir une corrélation entre l'apparition de figures d'attaque et la présence d'émergences de dislocations en fonction de la structure du joint, d'autre part préciser la présence et la répartition des impuretés en observant avec attention la distribution des figures dans les grains et au voisinage du joint.

Ces essais se sont révélés assez délicats : la reproductibilité des résultats étant liée à des conditions de mise en oeuvre des bains d'attaque très précises. Nous avons utilisé un bain très simple contenant en volume $\frac{1}{3}$ d'acide nitrique, $\frac{1}{3}$ d'acide chlorhydrique et $\frac{1}{3}$ d'eau à 25°C sans addition d'acide fluorhydrique. Les facettes limitant les figures géométriques sont les faces les plus lentes à se dissoudre ; on observe ainsi des figures à base carrée sur les plans {100} , à base rectangulaire sur le plan {110} et triangulaire sur le plan {111} . Il est possible de vérifier sur les sections des bicristaux d'axe de flexion {100} que les côtés des carrés dans un grain et dans l'autre font entre eux un angle θ ou $\pi-\theta$ qui correspond à l'angle θ de désorientation du bicristal ; de la même façon sur les sections des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ les côtés des rectangles nous indiquent respectivement les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ dans chaque grain.

Nous avons considéré successivement la "queue" puis la zone médiane des bicristaux pour tenter de mettre en évidence d'une part une ségrégation d'impuretés le long des bicristaux, d'autre part pour révéler des effets de ségrégations spécifiques liés à la nature propre du joint ; on peut penser que c'est dans la "queue" du bicristal où la teneur en impuretés est la plus élevée que de tels effets seront plus faciles à observer.

a - "Queue" des bicristaux

Les planches VII et VIII présentent les résultats obtenus sur les faces et les sections de quelques bicristaux d'axe $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

On peut dégager de ces micrographies trois comportements différents selon l'angle de désorientation et la nature du joint :

1 - Le joint n'est pas marqué par des figures, de plus il est bordé de part et d'autre d'une zone de plusieurs microns de large exempte de figures ($28^\circ \langle 100 \rangle$, $37^\circ \langle 100 \rangle$, $120^\circ \langle 110 \rangle$, $160^\circ \langle 110 \rangle$).

2 - On remarque de nombreuses figures accolées le long du joint et une zone libre plus ou moins large de part et d'autre du joint ($15^\circ \langle 100 \rangle$, $53^\circ \langle 100 \rangle$).

3 - Le joint n'est pas marqué et la distribution homogène des figures de corrosion n'est pas perturbée au voisinage du joint. Cette distribution est caractéristique de certains joints de macles telles les macles {111}, {211} et {311} , c'est-à-dire $70^\circ \langle 110 \rangle$ $109^\circ 30' \langle 110 \rangle$ et $129^\circ 30' \langle 110 \rangle$.

La distribution du premier type s'observe pour des joints de forte ou de faible désorientation, la largeur de la zone "propre" étant un peu plus faible dans ce dernier cas.

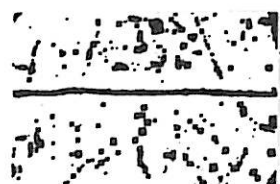
La distribution du deuxième type correspond à celle du premier type mais semble révéler en outre un taux d'impuretés global plus important et un joint fortement chargé d'impuretés.

Les macles {210} et {310} se comportent comme les joints de faible désorientation c'est-à-dire que leur présence modifie la répartition des figures de corrosion en leur voisinage. La zone exempte de figures est cependant assez étroite.

Comme on peut le voir sur les planches VII et VIII, les phénomènes que nous venons de décrire sont beaucoup plus nets sur la face que sur la section des échantillons, en effet la densité des figures observées est en général plus faible sur la section et les défauts de répartition des figures moins perceptibles ; par ailleurs, les joints $15^\circ\langle 100 \rangle$ et $53^\circ\langle 100 \rangle$ qui présentent une forte attaque sur la face ne sont plus révélés sur la section. On peut cependant supposer que ces "queues" de bicristaux ont concentré une plus grande quantité d'impuretés.

Pour expliquer les concentrations de figures sur le joint et les zones exemptes de figures au voisinage du joint, il faut se rappeler que le joint de grain agit comme un piège à impuretés et un piège à lacunes. Si toutes les lacunes au voisinage du joint sont absorbées par le joint, la possibilité ultérieure de diffusion des impuretés dans cette région est en conséquence fortement réduite ; aussi la formation d'atmosphères d'impuretés au voisinage des dislocations est peu probable : ces dislocations non décorées ne peuvent donc être révélées au cours de l'attaque. Par ailleurs, le joint peut attirer fortement les impuretés et se révéler comme dans le deuxième type chargé d'impuretés mais entouré d'une zone appauvrie en impuretés. En fait, sauf exception comme les joints $15^\circ\langle 100 \rangle$ et $53^\circ\langle 100 \rangle$, tous les joints étaient pratiquement exempts de figures de corrosion, ce qui est caractéristique [67] d'un taux global d'impuretés très faible. Cette absence d'attaque au joint dans la plupart des cas ne permet donc pas de conclure à un enrichissement relatif des joints en impuretés vis-à-vis de la matrice. Cependant, il est très intéressant de noter le comportement particulier des macles {111} {211} et {311}. La distribution uniforme des figures de corro-

PLANCHE VII



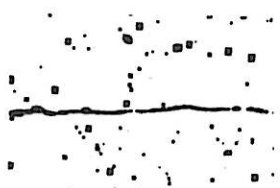
15°



28°



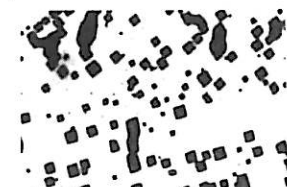
37°



53°



70°



Face

500μ

Section

Axe de flexion $\langle 100 \rangle$

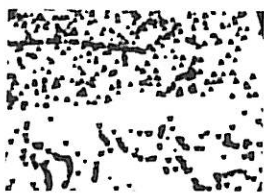
PLANCHE VIII



70°30'



109°30'



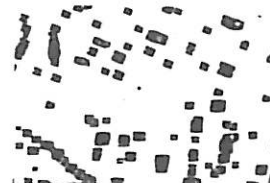
120°



129°30'



160°



Face

500 μ

Section

Axe de flexion $\langle 110 \rangle$

sion en leur voisinage laisse supposer l'absence d'interaction avec les lacunes, donc une très bonne organisation des atomes au niveau du joint. Ceci est particulièrement net dans le cas de la macule {211} qui, comme nous l'avons vu, résiste très bien à la corrosion. Comme nous le constaterons plus loin, les calculs d'énergie ne prévoient pas un tel comportement.

Ces résultats sont relatifs à des échantillons attaqués dans un milieu différent de celui mis en oeuvre au cours de notre attaque intergranulaire. Il nous a paru intéressant dans quelques cas de reconsidérer le comportement de la "queue" des bicristaux dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Pour accélérer les phénomènes nous avons effectué un maintien à une température supérieure (50°C) pendant 48 h. La micrographie (a) de la planche IX illustre le faciès observé dans ces conditions. Il s'agit d'un joint $28^{\circ}\langle 100 \rangle$. Le sillon intergranulaire est bordé de part et d'autre d'une zone large d'une centaine de microns où la densité des figures apparues est beaucoup plus faible que dans les grains. Dans ce cas nous pouvons conclure que cette zone est plus "propre", c'est-à-dire que la teneur en impuretés est plus faible que dans le coeur des grains. Cette conclusion est étayée par le fait que la vitesse de dissolution dans ce milieu est plus importante dans la partie impure des bicristaux, en bonne corrélation avec les vitesses de dissolution mesurées sur des aluminium de pureté différente.

Nous avons déjà vu que cette zone est appauvrie en lacunes; cet appauvrissement en lacunes s'est donc accompagné d'une migration des impuretés; or l'absence de figures de corrosion du joint ne révèle pas d'enrichissement du joint lui-même en impuretés; on en conclut donc à un mouvement inverse des lacunes et des impuretés. Ce mouvement peut s'expliquer dans le cas du cuivre étant donné l'énergie de liaison lacune-cuivre dans l'aluminium [68]. Le fer et le silicium sont les éléments qui se trouvent en plus forte proportion dans le métal que nous avons utilisé; cependant, les données concernant les énergies de liaison lacune-fer et lacune-silicium dans l'aluminium sont insuffisantes pour préciser avec certitude le sens éventuel de déplacement de ces éléments par rapport au déplacement des lacunes. Selon Wyon [67], la présence de fer au niveau du joint lui-même serait, pour des teneurs en fer de quelques ppm dans la matrice, non détectable par la méthode des figures de corrosion car ce fer s'y trouverait, après refroidissement lent, sous forme de Al_3Fe . Le peu de fer en solution dans le plan du joint serait alors insuffisant pour décorer le réseau des

défauts cristallins.

b - Zone médiane des bicristaux

Nous avons opéré dans les mêmes conditions sur la partie médiane des bicristaux où le taux global en impuretés a diminué presque de moitié |13|.

Pour toutes les désorientations autour de l'axe $\langle 110 \rangle$ la distribution des figures apparues immédiatement après polissage est parfaitement uniforme et le joint n'est absolument pas marqué. Dans ce cas il semble que le nombre de dislocations révélées, donc décorées, d'une atmosphère d'impuretés ne soit plus limité par le plus ou moins grand taux de lacunes mais plutôt par le taux très faible des impuretés. En ce qui concerne les joints d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$, un défaut de densité est encore légèrement observable pour quelques désorientations comme 30° et 40° . Les possibilités de migration et de ségrégation d'impuretés associées au déplacement des lacunes piégées par le joint sont fortement réduites lorsque la pureté du métal augmente, et deviennent alors impossibles à déceler.

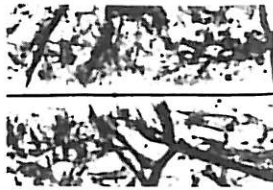
Il est important de remarquer que l'attaque de l'aluminium dépend non seulement de sa structure mais aussi des propriétés de la couche d'oxyde le recouvrant. Des résultats reproductibles ne peuvent être obtenus que si les attaques sont effectuées dans des conditions rigoureusement identiques. En particulier, le vieillissement de la couche d'oxyde formée après polissage électrolytique modifie considérablement les résultats. Les micrographies (b) (c) (d) de la planche IX illustrent nos observations. Il s'agit du joint $40^\circ \langle 100 \rangle$. Menée immédiatement après polissage électrolytique, l'attaque ne marque pas le joint (micrographie (b)); le même échantillon réattaqué un mois après dans les mêmes conditions présente une physionomie différente : la micrographie (c) montre, en effet, une succession de petites figures qui soulignent la trace du joint. La micrographie (d) présente l'aspect de l'échantillon attaqué, une seule fois, un mois après le polissage électrolytique. Le dégagement d'hydrogène observé après le "vieillissement" de la couche protectrice est moins violent et les figures formées, pour le même temps d'immersion, plus petites. Une modification des propriétés de la couche d'oxyde formée à l'air après polissage électrolytique est assez probable ; cette couche peut croître en épaisseur, elle peut aussi adsorber de la vapeur d'eau. Nous avons simulé le vieillissement de la couche d'oxyde, soit

en augmentant son épaisseur, soit en lui faisant subir un traitement d'hydratation. L'épaisseur de la couche a été augmentée artificiellement par oxydation anodique dans un bain saturé de phosphate d'ammonium bibasique ; la tension aux bornes de la cellule est de 15 volts. L'épaisseur limite de la couche d'alumine est d'environ 200 Å. Un deuxième échantillon, après polissage électrolytique, a été maintenu plusieurs heures dans l'eau bouillante de façon à examiner le comportement d'une couche d'oxyde hydratée. Dans les deux cas décrits, il semble que la couche soit plus protectrice ; le dégagement gazeux est peu violent et les figures d'attaque de petites dimensions ; cependant, il n'apparaît en aucun cas de figures à l'aplomb du joint. La décoration du joint par des figures est donc liée au temps mais ne peut cependant être expliquée, à la température ambiante, par une diffusion des impuretés dans le joint avec en conséquence un enrichissement en impuretés de la couche d'oxyde à l'aplomb du joint. Il peut s'agir plutôt d'une adsorption préférentielle d'impuretés provenant de l'atmosphère à la limite des grains où la couche d'oxyde présente un défaut de structure. S'il s'agit en fait d'un défaut de structure à l'aplomb du joint, remarquons qu'effectivement les joints de faibles désorientations, tels $15^\circ < 100 \rangle$ et $85^\circ < 100 \rangle$, ne semblent pas être sensibles au phénomène de vieillissement décrit. A ce sujet, nous avons spécialement testé le comportement de la macle $\{211\}$ de forte énergie : quel que soit le vieillissement et le temps d'attaque, il n'apparaît aucune figure sur le joint ; la couche est donc parfaitement régulière, ce qui confirme la bonne résistance à l'attaque que nous avons toujours observée pour ce joint.

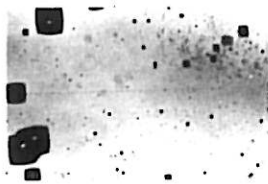
L'ensemble des observations que nous avons effectuées en utilisant ces bains d'acides montre que les résultats fournis par la technique des figures de corrosion doivent être utilisés avec prudence. Cette technique nous a permis cependant de caractériser l'absence d'interaction de certains joints de macle avec les défauts et les impuretés de la matrice.

Pour les joints quelconques, seule une technique d'analyse très fine (sonde de Castaing - analyseur ionique) pourrait permettre l'identification des éléments étrangers ségrégués aux joints, encore que les faibles dimensions de la zone à explorer et la quantité de matière à détecter soient à l'heure actuelle à la limite de résolution de ces appareils. Il faudrait plutôt, comme cela a été fait dans le cas des aciers inoxydables, atteindre la nature des zones intergranulaires par des méthodes de spectroscopie des électrons Auger [44].

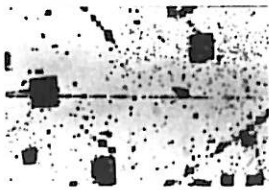
PLANCHE IX



- a -



- b -



- c -



- d -

CHAPITRE III

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats expérimentaux décrits dans le précédent chapitre. Nous confronterons tout d'abord nos résultats avec des données expérimentales de la littérature concernant le comportement des joints de grains de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion, de la précipitation et de la diffusion intergranulaires. Dans une deuxième partie, nous étendrons cette comparaison à des données théoriques relatives aux calculs d'énergie et aux modèles décrivant la structure des joints de grains. Comme nous le verrons, cette confrontation ne permet pas d'expliquer de façon satisfaisante l'ensemble des résultats exposés dans le deuxième chapitre. Aussi, nous montrerons pour terminer que l'évolution du faciès du sillon d'attaque, en fonction de la désorientation, peut en partie s'expliquer si l'on tient compte de l'anisotropie de dissolution des différentes faces cristallines de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique.

I - CONFRONTATIONS DE NOS RESULTATS AVEC DES DONNEES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES

1 - Influence du milieu sur la corrosion intergranulaire de l'aluminium

Boos et al. [24] ont étudié de façon systématique le comportement dans l'eau pressurisée de joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Le corrosion, par l'eau chaude à 150° , provoque sur les bicristaux la formation à l'aplomb du joint d'un sillon dont ils ont mesuré la profondeur par microscopie optique.

La figure n°7 présente ces résultats pour les deux axes de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ en fonction de la désorientation θ .

La pénétration par l'eau chaude dans la direction normale à l'axe $\langle 100 \rangle$ croît presque régulièrement jusqu'à la désorientation 50° puis décroît jusqu'à 90° ; dans la direction parallèle à l'axe, cette pénétration est

fortement favorisée et passe par un maximum pour une valeur très faible de la désorientation 15° . Remarquons que, dans l'acide chlorhydrique, si la pénétration normale à l'axe croît aux fortes désorientations jusqu'à la position de macle $53^\circ\{210\}$, il existe cependant un joint qui présente une meilleure résistance à la corrosion : c'est la macle $\{310\}$ de désorientation 37° . Contrairement à ce qui a lieu dans l'eau chaude, l'attaque parallèlement à l'axe en milieu chlorhydrique est réduite et présente deux maxima pour des valeurs faibles de la désorientation.

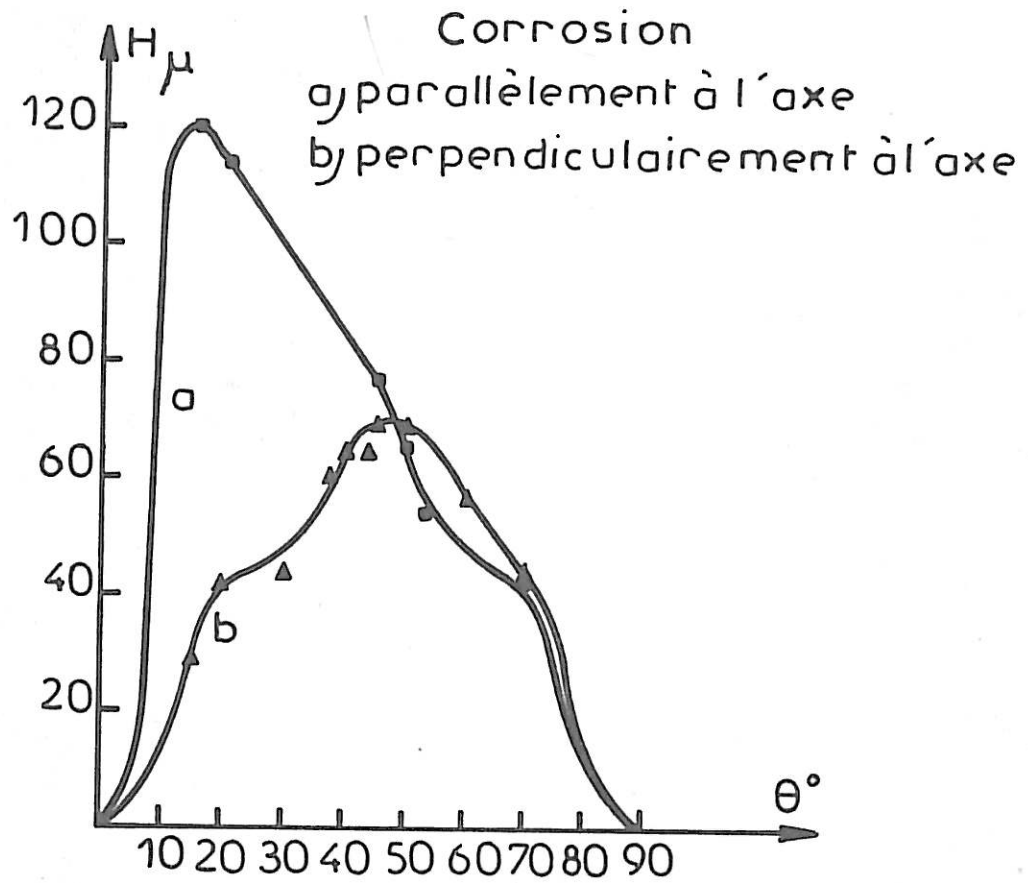
Comparons maintenant la pénétration perpendiculaire à l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$: très importante aux fortes désorientations, elle présente cependant dans l'eau chaude deux minima très marqués pour les joints de macle $\{111\} 70^\circ 30'$ et $\{311\} 129^\circ 30'$. Nos observations sont ici très différentes puisque la macle $\{111\}$ présente, elle, une très forte pénétration dans cette direction et que les macles $\{211\}$ et $\{311\}$ sont très peu attaquées.

Finalement, le comportement des joints de grains diffère sensiblement suivant le milieu agressif. Ceci est lié à la nature même des phénomènes de corrosion. On sait qu'un aluminium de pureté courante se montre beaucoup plus résistant à la corrosion dans l'eau pressurisée qu'un aluminium de haute pureté qui subit une attaque intergranulaire très marquée [24]. Compte tenu de ce comportement, Boos fait intervenir la diffusion d'hydrogène interstitiel selon des directions privilégiées pour expliquer d'une part le rôle des impuretés et d'autre part l'anisotropie du joint dans l'eau pressurisée : celle-ci ne résulterait pas de la structure intrinsèque du joint mais de sa position par rapport aux deux réseaux qu'il sépare. Or, nous avons vu que dans l'acide chlorhydrique les phénomènes sont complètement différents puisque les impuretés accélèrent notablement la corrosion de l'aluminium. Comme nous le verrons plus loin, nous pensons que dans ce milieu l'anisotropie de la vitesse de dissolution en fonction de la densité des plans peut jouer un rôle important.

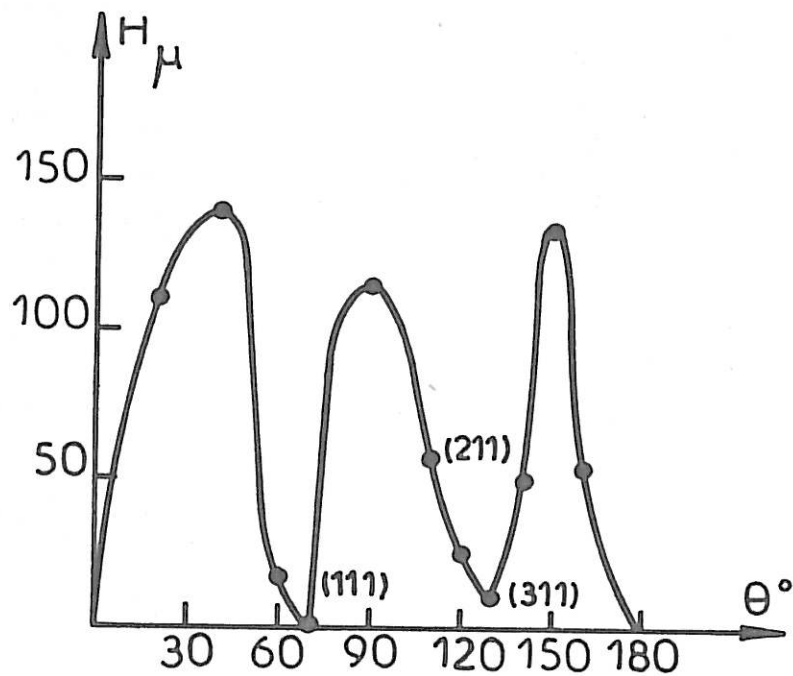
2 - Diffusion intergranulaire dans des joints de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$

Les phénomènes de diffusion intergranulaire ont souvent été utilisés pour caractériser le degré d'organisation des joints de grains. En effet, on conçoit bien que, plus la zone intergranulaire est perturbée, plus

Fig.7



A) joints de flexion $\langle 100 \rangle$ (Boos 1970)



B) joints de flexion $\langle 110 \rangle$ (Boos 1970)

la diffusion de l'élément y est facilitée. Plusieurs auteurs ont remarqué de plus une importante anisotropie de ce phénomène : il est généralement admis que ce sont les canaux de mauvais accord ou les lignes de dislocations parallèles à l'axe du joint qui favorisent la pénétration intergranulaire dans cette direction : le rapport du coefficient de diffusion dans une direction parallèle et une direction perpendiculaire à l'axe de flexion du joint est toujours supérieur à 1 mais dépend de la désorientation des deux cristaux [69] | 70 |.

A ce sujet, il est intéressant de rappeler les résultats de Herbeuval et al. (Fig.8) concernant l'hétérodifusion du zinc dans des bicristaux d'aluminium de mêmes caractéristiques que ceux que nous étudions ici ; il est manifeste que, quels que soient l'axe et la désorientation, la pénétration est toujours plus importante dans la direction parallèle à l'axe. Pour l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ (Fig.8B), les deux courbes de pénétration parallèle et perpendiculaire à l'axe, en fonction de l'angle de désorientation, ont la même allure ; les joints de macles $\{111\}\{211\}$ et $\{311\}$ ne permettent pas une pénétration plus rapide que dans les grains adjacents. Il est intéressant de noter que malgré son énergie relativement élevée la macle $\{211\}$ a une organisation telle qu'elle favorise peu la diffusion intergranulaire. Ce fait peut être rapproché de la très bonne tenue à la corrosion dans l'acide chlorhydrique que nous avons toujours observée lors de notre étude. En ce qui concerne les autres désorientations, nous remarquons un assez bon parallélisme entre une forte pénétration du zinc et une forte attaque intergranulaire dans l'acide chlorhydrique. Seul reste inexpliqué le comportement en milieu chlorhydrique de la macle $\{111\}$ qui présente une très faible résistance à la corrosion dans la direction normale à l'axe du joint.

Considérons maintenant les joints d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ (Fig. 8A) : la pénétration perpendiculaire à l'axe croît nettement avec la désorientation jusqu'à la valeur 50° puis décroît ; par contre, on observe parallèlement à l'axe un maximum très marqué pour une faible désorientation ($\theta=15^\circ$) puis une pénétration de plus en plus faible même pour des fortes désorientations ; seules, les macles $\{210\}$ et $\{310\}$ semblent accélérer quelque peu la pénétration par rapport aux désorientations voisines. Bien que des joints de désorientation comprise entre 30° et 60° ne diffèrent, énergétiquement parlant, pratiquement pas, la pénétration par diffusion perpendiculaire à l'axe double entre 30° et 50° , comme double la profondeur du sillon inter-

granulaire formé dans l'acide chlorhydrique. De même, on remarque parallèlement à l'axe un maximum de diffusion et un maximum d'attaque dans l'acide chlorhydrique pour une très faible désorientation de 15° .

En conclusion, on constate une assez bonne corrélation entre l'hétérodiffusion du zinc dans l'aluminium et la corrosion en milieu chlorhydrique. Ceci est probablement lié au rôle important joué par l'organisation structurale des joints de grains dans ces deux phénomènes.

3 - Précipitations intergranulaires

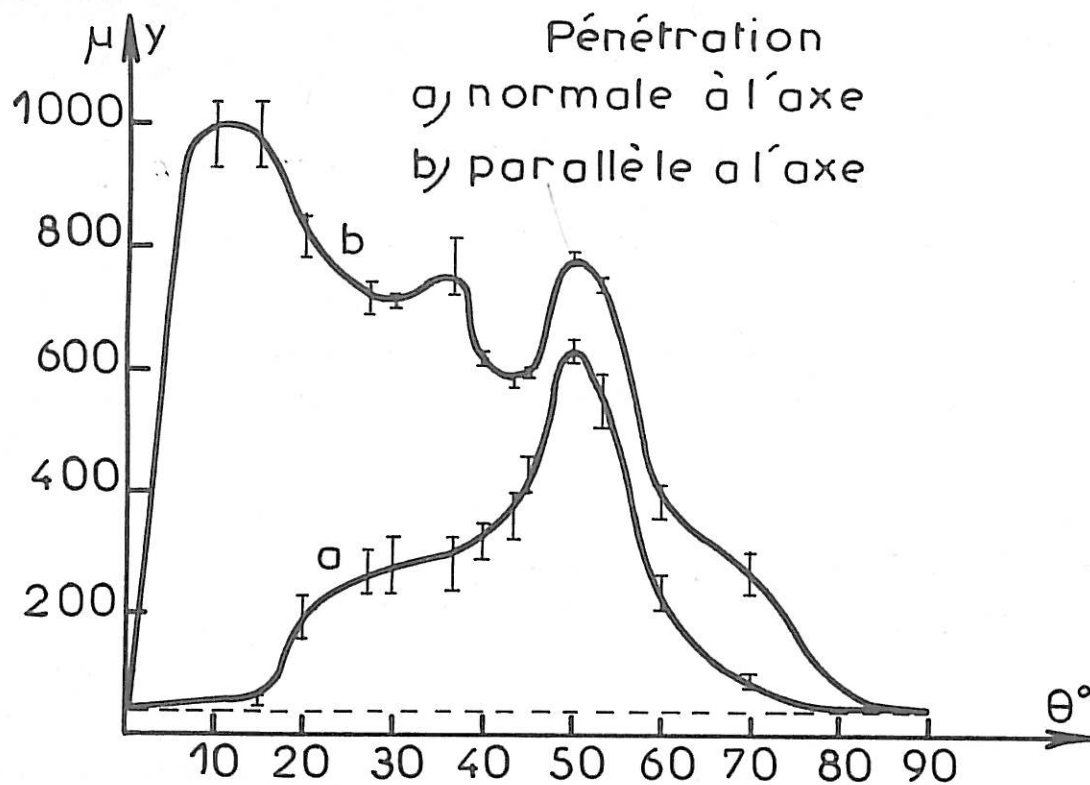
La technique des figures de corrosion n'a pas permis de détecter un enrichissement préférentiel des joints de grains en éléments étrangers sauf dans le cas des joints $15^\circ \langle 100 \rangle$ et $53^\circ \langle 100 \rangle$; cependant, nous avons noté que cette méthode est aveugle dans le cas où l'élément étranger, comme le fer, se trouve à l'état de microprécipités de Al_3Fe . Lecoze et al. [71] ont étudié la densité et le volume des précipités dans le cas de bicristaux d'un alliage d'aluminium à 3,5 % de cuivre ayant subi divers traitements thermiques. Le nombre de précipités de Al_2Cu par unité de surface du joint, qu'il s'agisse de joints d'axe $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$, augmente d'autant plus que le raccordement des réseaux est meilleur au niveau du joint ; par suite, le volume moyen d'un précipité est d'autant plus petit que leur densité est grande. Les deux bicristaux de joint $15^\circ \langle 100 \rangle$ et $53^\circ \langle 100 \rangle$ pour lesquels nous avons observé, en "queue" d'échantillon, l'apparition de figures de corrosion, correspondent donc, selon Lecoze, à des joints qui favorisent la nucléation de petits précipités nombreux et bien individualisés. Cependant, pour les autres désorientations nos observations n'ont pas suggéré la présence de précipités au niveau des joints. Il ne semble donc pas que des phases étrangères au niveau du joint puissent jouer un rôle important dans les phénomènes de corrosion que nous avons étudiés.

4 - Données énergétiques et corrosion intergranulaire de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique

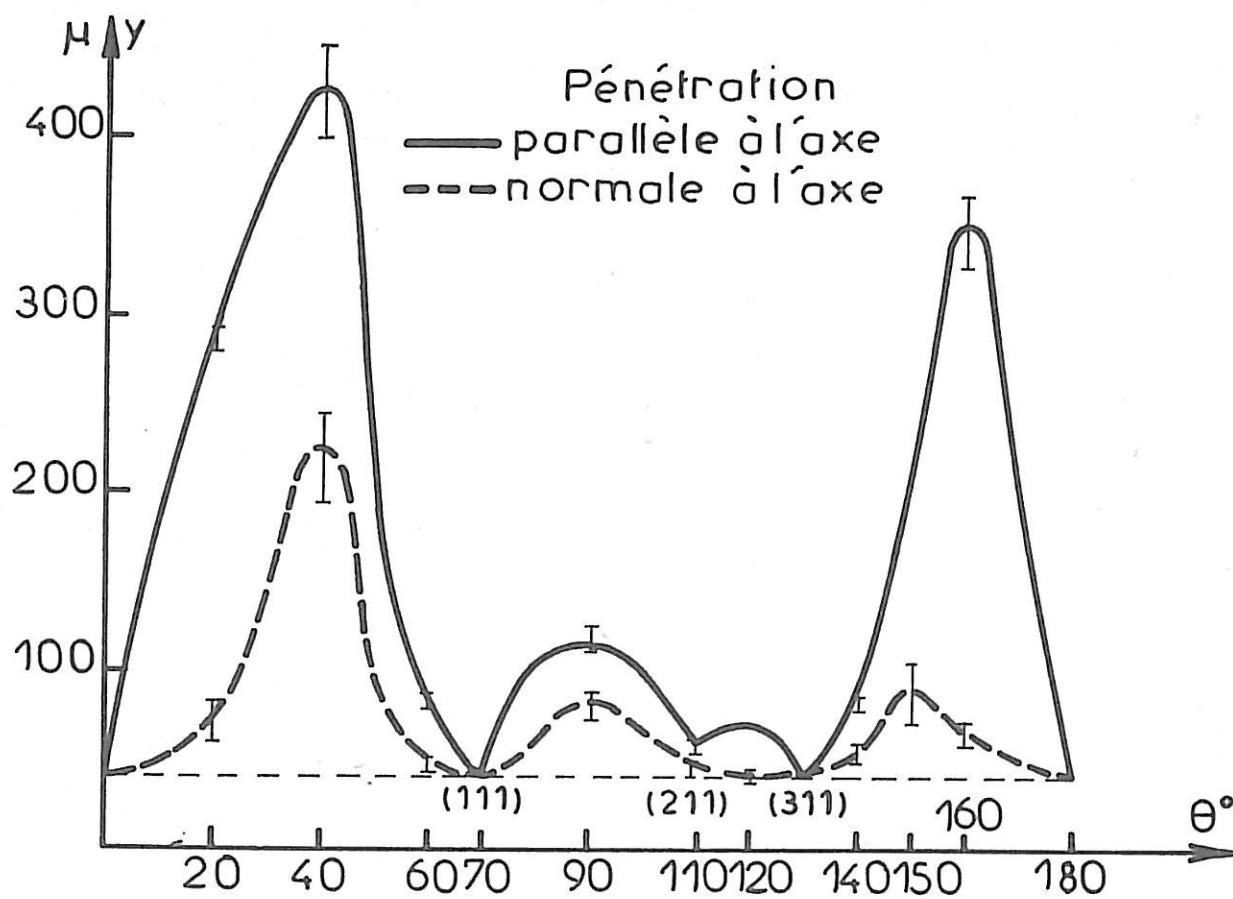
a - Axe de flexion $\langle 100 \rangle$

Considérons d'abord les prévisions théoriques : l'énergie intergranulaire d'un joint de grain est la somme de son énergie élastique et de son

Fig.8



A) joints de flexion $\langle 100 \rangle$ (HERBEUVAL 1971)



B) joints de flexion $\langle 110 \rangle$ (HERBEUVAL 1972)

énergie chimique : l'énergie élastique est l'énergie des atomes situés dans la zone de déformation élastique, alors que l'énergie chimique est l'énergie des atomes situés au coeur du défaut.

Le calcul [22], dont nous avons indiqué le principe dans le premier chapitre, fait apparaître qu'aux fortes désorientations le champ de contrainte est localisé au voisinage immédiat du joint et que l'énergie chimique vaut environ trois fois l'énergie élastique ; par ailleurs, l'énergie élastique présente de faibles minima pour des joints de relativement haute coïncidence ($22^\circ - 37^\circ - 53^\circ - 67^\circ$), alors que l'énergie chimique ne montre qu'un maximum très plat ; l'énergie intergranulaire présente alors une forte variation au voisinage de 0° et 90° ; par contre, entre 20° et 60° , elle dépend peu de la désorientation comme le montre la figure 9(a).

Hasson et al [72] par la méthode du noeud triple, sur des tricristaux orientés d'aluminium 99,998 %, ont pu mesurer l'énergie intergranulaire des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$. Ils montrent que l'énergie intergranulaire à 640°C ne dépend de l'angle θ que pour les valeurs voisines de 0° et 90° . Dans le domaine des joints de grand angle, cette énergie est sensiblement constante ; les variations d'énergie calculées qui restent très faibles ne sont donc pas détectables par cette méthode de mesure.

Si nous nous reportons aux figures 3 et 4 qui présentent la largeur et la profondeur du sillon intergranulaire formé pendant l'attaque dans HCl dans deux directions, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$, nous remarquons que dans la direction perpendiculaire à l'axe l'importance de l'attaque ne cesse de croître jusqu'à la désorientation 53° puis redécroît jusqu'à 90° ; il faut noter de plus un minimum pour le joint de macles $\{310\}$ de 37° de désorientation. Aux fortes désorientations l'attaque intergranulaire ne suit donc pas l'évolution de l'énergie intergranulaire. Dans la direction parallèle à l'axe, l'attaque aux fortes désorientations est plus faible que celle des joints peu désorientés (15° et 60°).

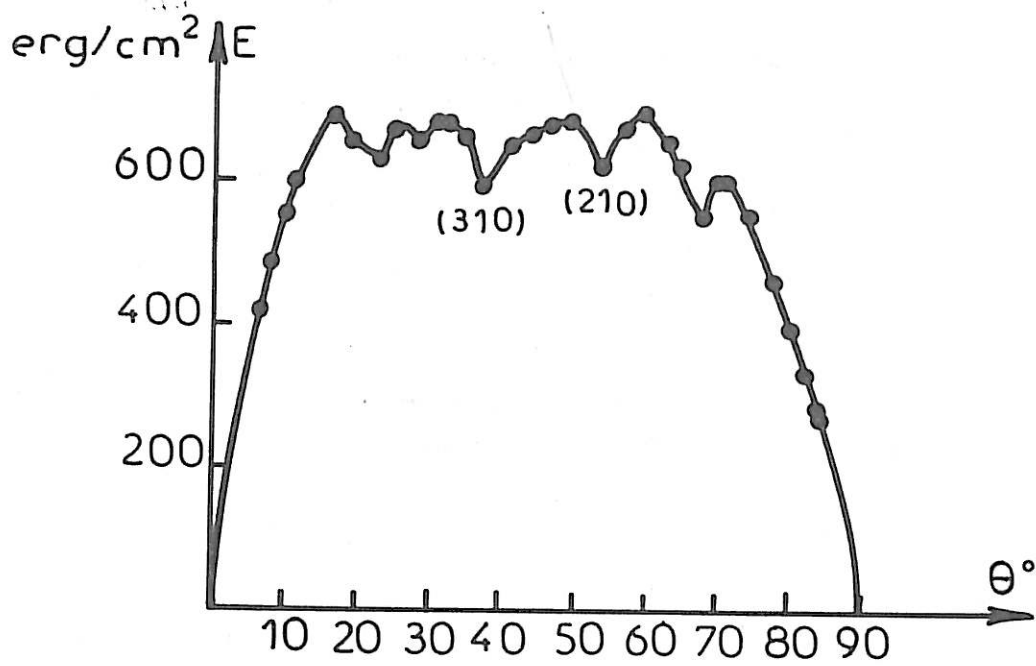
b - Axe de flexion $\langle 110 \rangle$

Les travaux théoriques et expérimentaux de Hasson [22] ont montré que pour des joints symétriques d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ l'énergie dépend fortement de la désorientation (Fig. 9 b), d'une part pour les joints peu

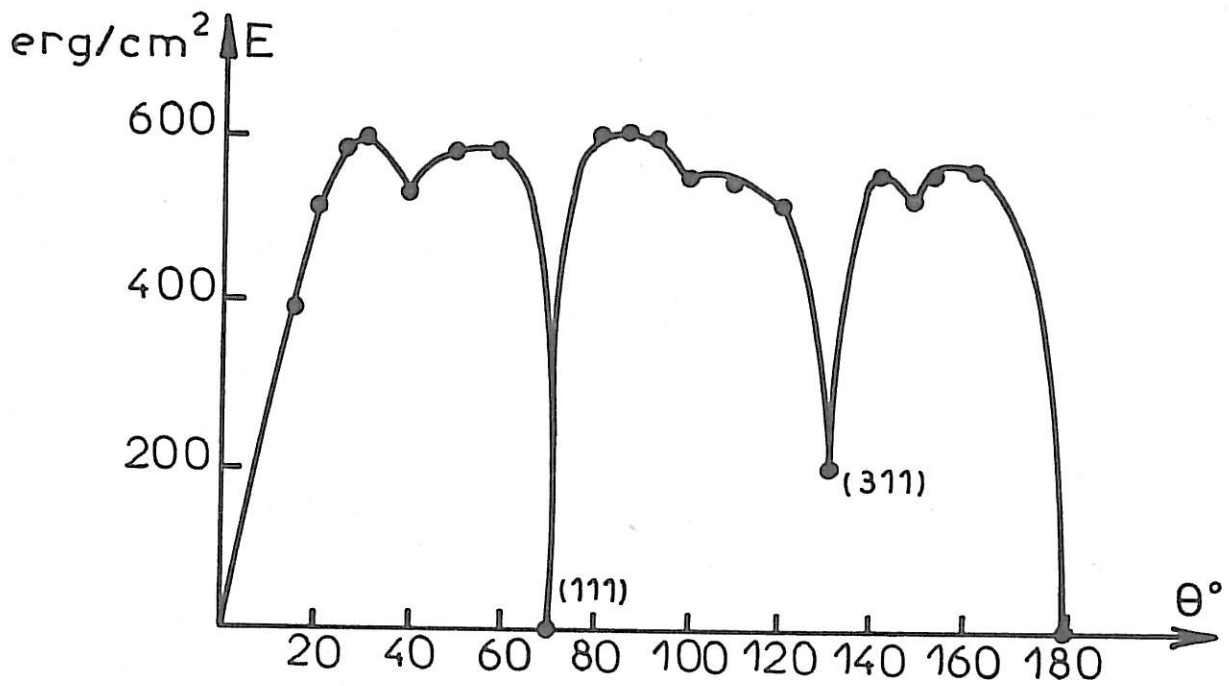
désorientés (θ voisin de 0° ou de 180°), d'autre part, au voisinage de désorientations qui correspondent aux macles $\{111\}$ et $\{311\}$. En se reportant aux figures 5 et 6, on voit une correspondance entre l'attaque importante observée vers 50° et 150° et les maxima d'énergie mesurées et calculées par Hasson pour ces mêmes désorientations. Il faut noter par contre que l'attaque reste faible dans le domaine de désorientations voisin de 100° , domaine où l'énergie intergranulaire est élevée. Il est surprenant par ailleurs de constater que la macle $\{211\}$ qui présente la meilleure résistance à la corrosion est celle qui, énergétiquement, ne se distingue pas des joints quelconques et que la macle d'énergie minimale $\{111\}$ se corrode fortement dans la direction perpendiculaire à l'axe. Soulignons que le calcul de Hasson conduit à une énergie pratiquement nulle pour le joint de macle $\{111\}$. Ceci est valable pour certains métaux cubiques faces centrées mais pas pour l'aluminium. Différentes déterminations expérimentales permettent d'estimer celle-ci à environ une centaine d'ergs par cm^2 [73]. Hasson explique cette valeur particulièrement faible par le choix de l'hypothèse de centralité des forces interatomiques utilisée dans le calcul. En effet, lorsque les deux cristaux sont en position de macle $\{111\}$, tous les atomes du joint ont leurs premiers et seconds voisins aux mêmes distances que s'ils étaient dans un cristal parfait ; or, le potentiel de Morse utilisé n'est fonction que de la distance et ne tient pas compte de la variation d'énergie due à la "rotation" des liaisons. La forte énergie trouvée par Hasson dans le cas de la macle $\{211\}$ est confirmée par la mesure et par le comportement de cette même macle dans l'eau pressurisée. Si l'énergie de la macle $\{111\}$ est légèrement sous-estimée par le calcul, il ne semble pas que celle de la macle $\{211\}$ puisse être mise en doute.

Weins [74] dans le cas très particulier du joint de macle $\{210\}$ a cherché, par calcul sur ordinateur, la structure d'énergie minimale en utilisant trois types de potentiel : potentiel de Morse, potentiel 6-12 de Lennard-Jones et potentiel 4-7. Il s'est avéré que si le type de potentiel choisi affecte peu la structure du joint, par contre l'énergie intergranulaire en est fortement modifiée : les valeurs extrêmes dans ce cas étant 40 ergs/cm^2 et 13400 ergs/cm^2 ; la valeur la plus raisonnable 1500 ergs/cm^2 obtenue avec le potentiel de Morse paraît relativement élevée. D'autre part, les potentiels attribués à des métaux différents entraînent des structures différentes ; il apparaît donc que la structure du joint dépende non seule-

Fig.9



a) joints de flexion $\langle 100 \rangle$ (HASSON 1972)



b) joints de flexion $\langle 110 \rangle$ (HASSON 1972)

ment de la géométrie des deux cristaux mais aussi du matériau considéré ; il est intéressant de retenir qu'il semble que ce soit le potentiel de Morse qui rende le mieux compte de la nature du métal puisqu'il fait intervenir sa compressibilité. En fait, les résultats de Hasson sont basés sur le potentiel le mieux adapté actuellement ; cependant, il n'est pas interdit de penser que l'on pourrait obtenir des valeurs énergétiques qui rendent mieux compte des résultats expérimentaux en utilisant d'autres potentiels : en réalité, étant donné le caractère de la liaison métallique, il faudrait faire appel à un calcul introduisant simultanément tous les électrons mobiles puisque les atomes sont liés par le nuage électronique [75].

En conclusion, nous dirons que l'énergie intergranulaire est une donnée insuffisante pour interpréter complètement la corrosion des joints de grains. D'une part c'est une valeur scalaire qui ne peut donc rendre compte d'un phénomène anisotrope, d'autre part elle ne peut expliquer les différences de comportement en milieu chlorhydrique non désaéré et dans l'eau pressurisée : en particulier, les joints de macle semblent présenter une réactivité qui dépend étroitement du milieu agressif.

5 - Structure des joints étudiés

Nous analyserons ici les données les plus récentes concernant la structure des joints de grains afin de relever les éléments qui pourraient rendre compte en partie de nos résultats expérimentaux.

Nous nous référons également aux travaux effectués dans le laboratoire du Professeur Goux et exposés dans la thèse de Hasson [22] : ce sont les seuls auteurs qui aient entrepris, pour un axe de flexion donné, une étude systématique de la totalité du domaine possible de désorientations.

a - Axe de flexion <100>

Quelle que soit la désorientation, il apparaît que la structure du joint peut être analysée comme formée de défauts linéaires parallèles à l'axe de flexion ; le calcul et des considérations cristallographiques permettent de dire quelle est la morphologie du coeur des défauts et leur équidistance.

Aux faibles désorientations le joint serait constitué de défauts

linéaires d'axe $\langle 100 \rangle$ séparés par des zones de bon cristal. Quand la désorientation augmente, les zones de bon cristal diminuent et disparaissent pour la désorientation 53° : le joint est alors constitué de défauts juxtaposés identiques ; lorsque la désorientation dépasse 53° , les défauts s'espacent de nouveau et laissent apparaître des zones de bon cristal ; le coeur du défaut est différent ; vers 90° on peut décrire le joint en terme de dislocations de vecteur de Burger de type $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$.

Ce dernier point permet d'expliquer pourquoi toutes les courbes présentant la variation, en fonction de la désorientation, de la corrosion, de la diffusion, de la ségrégation intergranulaires, sont asymétriques par rapport à la désorientation 45° .

Par ailleurs, la densité des défauts augmente avec la désorientation jusqu'à la valeur 53° , nous avons là une analogie avec l'évolution de l'attaque, perpendiculaire à l'axe de flexion en milieu chlorhydrique : les défauts étant séparés par des zones de bon cristal de plus en plus restreintes quand la désorientation augmente, nous permettent de penser que la pénétration est de plus en plus facilitée dans la direction perpendiculaire à l'axe.

Vis-à-vis de la pénétration parallèle à l'axe, la structure du joint constitué des canaux de bon accord bien séparés par des canaux de mauvais accord, permet d'expliquer dans le cas des faibles désorientations pourquoi les dimensions des sillons observés sur la section des bicristaux sont plus importantes pour les désorientations $15^\circ \langle 100 \rangle$ et $60^\circ \langle 100 \rangle$ que pour les fortes désorientations ; cependant, ces caractéristiques structurales ne permettent pas de comprendre le plus faible niveau de l'attaque intergranulaire sur les sections.

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

Lorsque la désorientation est faible, la structure serait analogue à celle obtenue pour la désorientation voisine de 90° dans le cas de l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ puisque le plan de joint est voisin d'un plan $\{110\}$.

Lorsque la désorientation croît, la densité de défauts croît jusqu'à la valeur de $\theta = 26^\circ 32'$. Au-delà, les zones de bon cristal sont remplacées par des zones peu perturbées dans lesquelles l'arrangement atomique est celui de la macule $\{111\}$; pour $\theta = 70^\circ 30'$ l'arrangement atomique

est parfait au voisinage du joint : les deux cristaux sont en position de macle. Lorsque θ augmente, le joint redevient une paroi de défauts avec cependant des formes plus compactes. Pour $\theta = 129^{\circ}30'$ - macle $\{311\}$ - le nombre de liaisons perturbées est minimum. Quand on approche 180° le coeur des défauts s'élargit et apparaissent des zones de bon accord comme dans le cas des joints de flexion $\langle 100 \rangle$ de faible désorientation (le plan de joint tend vers un plan $\{100\}$).

Aux faibles et très fortes désorientations les défauts parallèles à l'axe de flexion sont bien séparés les uns des autres par des zones de bon accord, ils constituent des zones où la pénétration est favorisée, ce qui rend bien compte du fait qu'entre 150° et 180° l'attaque observée en milieu chlorhydrique est plus rapide sur la section que sur la face.

La structure de la macle $\{211\}$ rend compte de son énergie relativement élevée : son organisation est à peine moins perturbée que celle d'un joint assez voisin de forte énergie : 99° soit (533). L'absence de corrosion observée dans le cas de cette macle $\{211\}$ reste donc encore inexplicée. Ce point a été vérifié ultérieurement sur un certain nombre de bicristaux provenant de différentes séries de fabrication.

Par ailleurs, si l'on considère nos résultats, il apparaît que lorsque l'on s'écarte d'une position de joint d'énergie minimum, comme $129^{\circ}30'$, les propriétés ne sont pas considérablement modifiées: les joints de 120° et 140° restent des joints assez peu attaqués dans nos conditions.

II - INFLUENCE DE L'ANISOTROPIE DE DISSOLUTION DES FACES CRISTALLINES DE L'ALUMINIUM SUR LE PROFIL DU SILLON INTERGRANULAIRE

Nous avons confronté précédemment nos résultats avec des données expérimentales et théoriques. Nous avons pu dégager certaines corrélations entre les données structurales et le comportement des joints de grains vis-à-vis de la corrosion dans l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas pu, cependant, expliquer l'ensemble des phénomènes observés. Pour aller plus loin, il semble qu'il ne faille pas considérer uniquement le phénomène de corrosion comme localisé au niveau du plan du joint mais tenir compte de l'ensemble des phénomènes qui provoquent l'apparition d'un sillon aux carac-

téristiques géométriques bien définies. Ainsi, l'anisotropie de dissolution des différentes faces cristallines peut influencer fortement le développement de l'attaque initiée par la perturbation cristalline. Cette dernière ne concerne que quelques distances interatomiques et se chiffre en angströms alors que les sillons apparus sont larges de plusieurs microns. Ce phénomène pourrait être comparé à la formation de figures de corrosion où un défaut cristallin est nécessaire pour initier une figure, alors que la forme de cette figure ne dépend plus que des vitesses relatives de dissolution des différentes faces cristallines dans le milieu considéré [76].

Aussi est-il intéressant dans cette optique de reconsidérer les profils des sillons, connus avec une assez bonne précision, grâce à la microscopie électronique à balayage. Rappelons que lorsque l'on considère l'attaque perpendiculaire à l'axe de flexion, le plan de surface exposé au milieu agressif varie continuellement avec l'angle de désorientation, alors que dans le cas d'une attaque parallèle à l'axe le plan de surface est, pour un axe de flexion donné, indépendant de l'angle de désorientation. C'est pourquoi, ayant mis en évidence et mesuré précédemment en milieu chlorhydrique des différences de vitesse de dissolution entre les faces {100}, {110}, {111} de l'aluminium, nous allons essayer maintenant de considérer l'incidence de cette anisotropie sur le profil des sillons formés sur la face supérieure des bicristaux, en fonction de la désorientation.

Dans deux cas limites on peut facilement concevoir la forme du sillon intergranulaire ; la dissolution sur la face, en cours d'attaque à une vitesse V_1 , est au moins aussi rapide qu'au niveau du joint : il ne se forme pas de sillon, ce qui peut correspondre à un joint très peu désorienté ; par ailleurs, l'absence d'attaque intergranulaire sera d'autant plus nette que la face exposée aura une vitesse propre de dissolution plus grande. Dans le cas contraire, l'attaque au niveau du joint est concentrée dans une zone étroite et se propage très vite. La forte perturbation cristallographique et chimique engendre une vitesse de dissolution V_2 , à l'aplomb du joint, beaucoup plus grande que V_1 : le fossé très profond provoque la désagrégation rapide du métal ; ce comportement est facilement observable en milieu chlorhydrique pour un aluminium chargé d'impuretés. Or, dans le cas de nos bicristaux, même pour des joints très attaqués, la profondeur du sillon est très faible vis-à-vis de l'épaisseur de métal dissout uniformément sur toute la surface : par exemple, dans le cas d'un joint $53^\circ \langle 100 \rangle$, la profon-

deur, mesurée après 290 h d'attaque, du sillon est de $1,6\mu$ alors que la couche dissoute uniformément est épaisse d'une vingtaine de microns. Il faut bien souligner que le défaut à l'aplomb du joint est visible et mesurable uniquement parce que l'attaque générale est parfaitement régulière et que l'amplitude des défauts superficiels est restée très faible. Il en résulte que la vitesse V_2 à l'aplomb du joint est très peu supérieure à la vitesse V_1 dans tous les cas étudiés. Il est bien évident que ces vitesses ne sont définies que pour les conditions de notre étude. Une modification de la teneur en oxygène de la solution ou des conditions hydrodynamiques du fluide pourrait conduire à des rapports des vitesses V_1 et V_2 différents.

1 - Joints d'axe de flexion <100>

Nous appellerons α , l'angle d'ouverture du sillon intergranulaire. Cet angle α est évalué sur les clichés de microscopie électronique à balayage en même temps que sont effectuées les mesures de largeur et profondeur données dans le précédent chapitre.

Nous présentons sur la figure 10, en fonction de la désorientation, la valeur moyenne de l'angle α du sillon observé sur la face supérieure des bicristaux après un certain nombre d'attaques de 290 h à 25°C , ainsi que les écarts maxima observés. Ces écarts s'expliquent, d'une part par la précision des mesures qui dans le meilleur des cas est de $\pm 1^\circ$ et peut atteindre $\pm 5^\circ$ quand le sillon est moins bien formé ; d'autre part, on observe des différences dans l'importance de l'attaque d'une expérience à l'autre. Ces différences sont dues au fait que ces expériences sont menées en corrosion libre ; le potentiel de corrosion peut pour diverses raisons fluctuer d'un essai à l'autre. Il serait intéressant pour des essais ultérieurs de l'imposer grâce à un montage potentiostatique.

Sur la même figure nous avons schématisé et mis en évidence la nature des plans susceptibles d'intervenir dans la formation du profil du sillon : il existe deux familles de plans $\{100\}$ dont l'une (qui sert à définir la désorientation) est mal disposée pour intervenir sur le faciès d'un sillon formé sur la face supérieure. Par contre, la première famille de plans $\{100\}_1$ émerge à la surface en cours de dissolution sous un faible angle d'incidence ; cette position est assez favorable pour être révélée pendant l'attaque. Nous avons donc porté sur cette figure l'angle formé par les plans $\{100\}_{A1}$ et

{100}_{B1} respectifs des deux cristaux en fonction de la désorientation ; de même, nous avons fait figurer les angles formés par les deux familles de plans {110}. Les variations de ces trois angles sont représentées, en fonction de la désorientation, par trois droites parallèles.

En confrontant nos valeurs expérimentales et ces droites, il apparaît que l'angle du sillon est toujours supérieur à 115° et que les plans de la famille {110}₁ émergent sous une incidence trop forte pour être révélés dans ces conditions.

Aux fortes désorientations (θ compris entre 30° et 53°), il semble que le sillon intergranulaire soit limité par des faces {100}. Rappelons que dans ce domaine de désorientation l'énergie intergranulaire ne varie pratiquement pas, ce qui explique assez bien que l'attaque observée sur la section, c'est-à-dire parallèlement à l'axe, reste constante ; par contre, sur la face supérieure la profondeur et la largeur d'attaque continuent à augmenter avec la désorientation. Si l'on se souvient pourtant que les défauts de structure sont de plus en plus rapprochés quand la désorientation augmente jusqu'à 53° , on peut imaginer que la profondeur d'attaque suive aussi cette évolution et augmente jusqu'à 53° ; le profil du sillon serait alors lui-même contrôlé par la position des plans {100} dégagés par l'attaque.

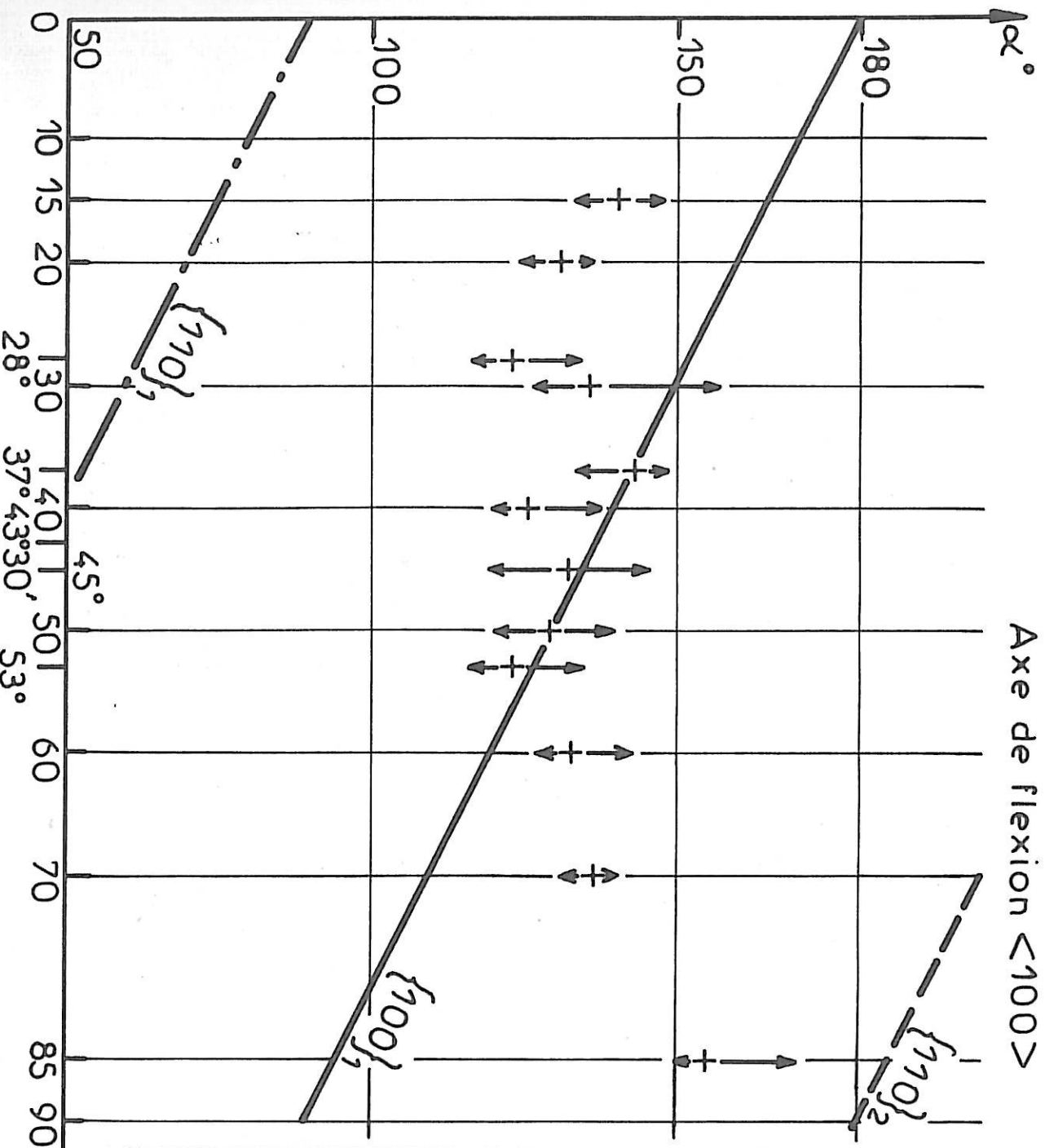
Le rôle de l'anisotropie de la dissolution anodique dans la formation du sillon intergranulaire peut également être mis en évidence si l'on tient compte du sens de l'attaque sur la direction normale à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$. En effet, comme le montre le schéma de la figure 10, l'angle d'émergence des plans {100} et {110} sur le plan de surface n'est pas le même si l'on considère la face supérieure et la face inférieure du bicristal ; aussi, il nous a paru intéressant de comparer le profil apparu à l'aplomb du joint sur ces deux faces au cours d'une même attaque du bicristal.

Nous avons choisi les joints $28^\circ \langle 100 \rangle$ et $70^\circ \langle 100 \rangle$ pour faire ces comparaisons parce que la géométrie de ces bicristaux est susceptible de produire des différences notables dans les profils étudiés.

L'attaque a été effectuée à 50°C pour accélérer la dissolution et observer des sillons de bonnes dimensions. Nous avons, par ailleurs, vérifié que ces modifications des conditions expérimentales n'entraînaient pas de changements fondamentaux dans les cinétiques respectives de dissolution

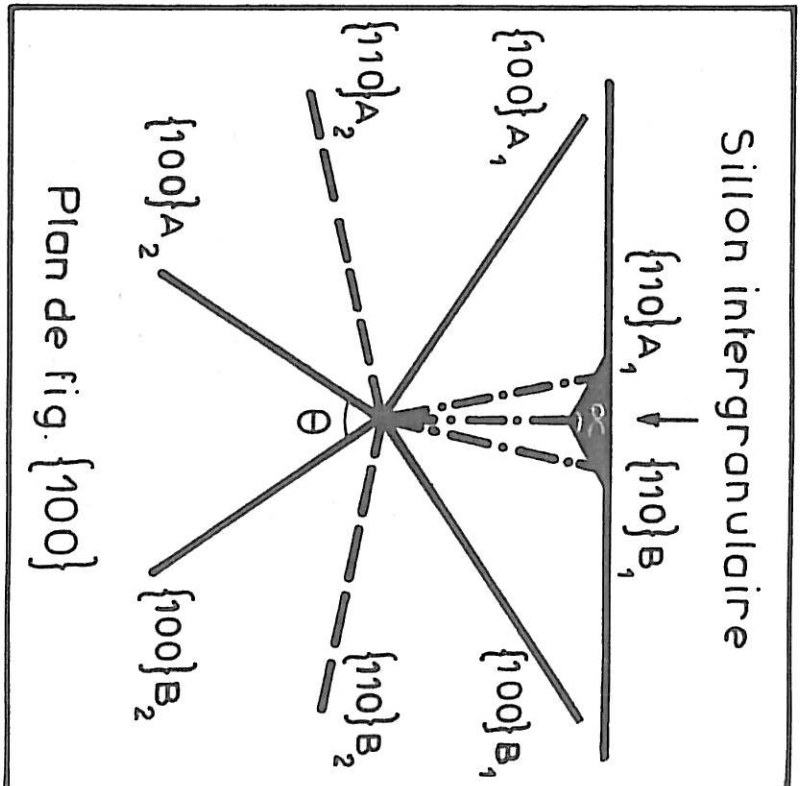
Fig.10

Axe de flexion $\langle 100 \rangle$



Attaque

sur la face supérieure des bicristaux



de la matrice et de la zone intergranulaire.

Le tableau 7 suivant présente les mesures effectuées sur ces deux échantillons après maintien de 72 h à 50°C dans HCl 10 %.

T a b l e a u 7

	28°<100>			70°<100>		
	L	H	α	L	H	α
Face supérieure	17,7 μ	3 μ	145°±5°	9 μ	1,25 μ	151°±4°
Face inférieure	14,3 μ	2,9 μ	133°±3°	13 μ	0,75 μ	166°±5°

Les schémas (a) et (b) de la figure 11 présentent la géométrie de ces deux bicristaux ainsi que les profils des sillons observés.

Dans le cas du joint 28°<100> , il apparaît d'abord que la profondeur perturbée est pratiquement identique sur l'une et l'autre face. Les faces des sillons seraient limitées par des plans {100}₁ sur la face supérieure et {110}₂ sur la face inférieure. L'angle formé par les plans {100}₁ étant plus obtus que l'angle formé par les plans {110}₂ , il en résulte que pour une même profondeur la largeur mesurée est plus importante sur la face supérieure. Cette observation révèle donc là encore le rôle non négligeable de l'orientation cristalline de la matrice.

Considérons maintenant le joint 70°<100> ; le schéma (b) de la figure 11 fait apparaître que les faces du sillon inférieur sont proches des plans {110}₂. Par contre, les plans {100}₁ et {110}₁ semblent trop fortement inclinés par rapport à la surface pour pouvoir être dégagés sur la face supérieure. Néanmoins, ceci entraîne une plus forte largeur du sillon sur la face inférieure et une profondeur d'attaque moins importante sur cette face.

Il nous a paru également intéressant d'examiner le rôle du sens de l'attaque sur le profil du sillon en utilisant un tricristal désorienté de 50°<100> et présentant la géométrie rappelée sur le schéma(c) de la figure 11.

Ce type d'échantillon qui contient deux joints de grains de même désorientation permet d'observer sur la même face l'attaque correspondant aux deux sens de pénétration perpendiculaire à l'axe $\langle 100 \rangle$.

Nous avons maintenu ce tricristal 48 h à 50°C dans HCl 10 %. Le tableau 8 rassemble les résultats observés.

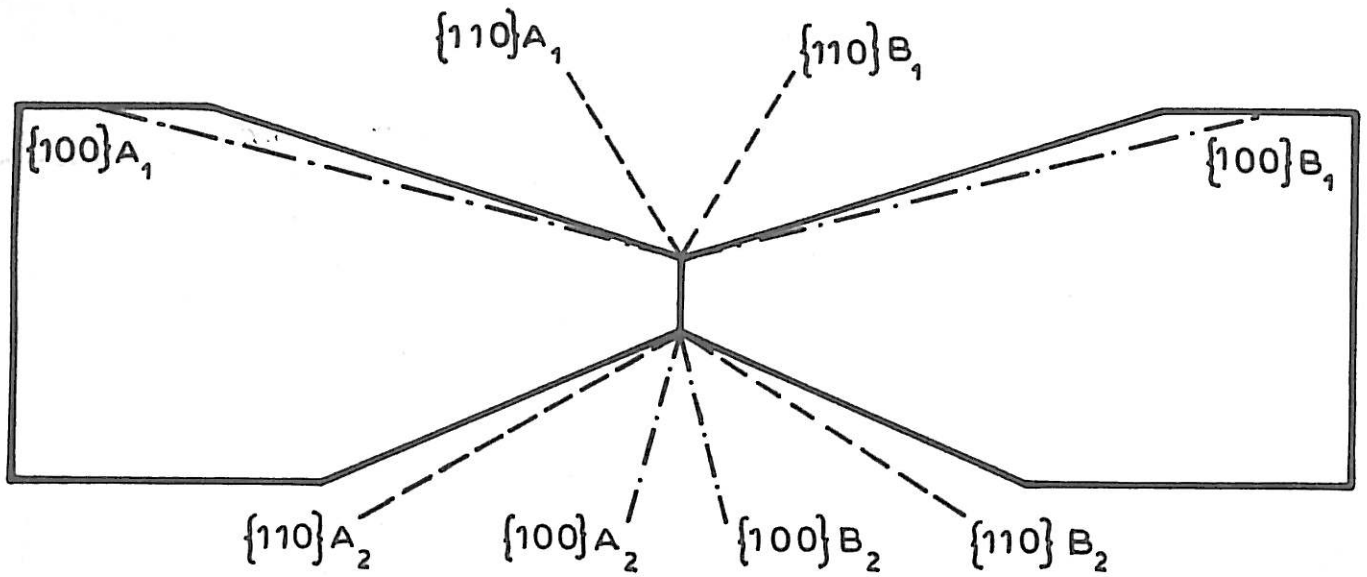
T a b l e a u 8

Tricristal 50° $\langle 100 \rangle$							
Joint A	L	H	α	Joint B	L	H	α
Géométrie				Géométrie			
correspondant				correspondant			
à une face	9,6 μ	2,5 μ	125 \pm 3°	à une face	8,1 μ	2 μ	131 \pm 2°
supérieure				inférieure			

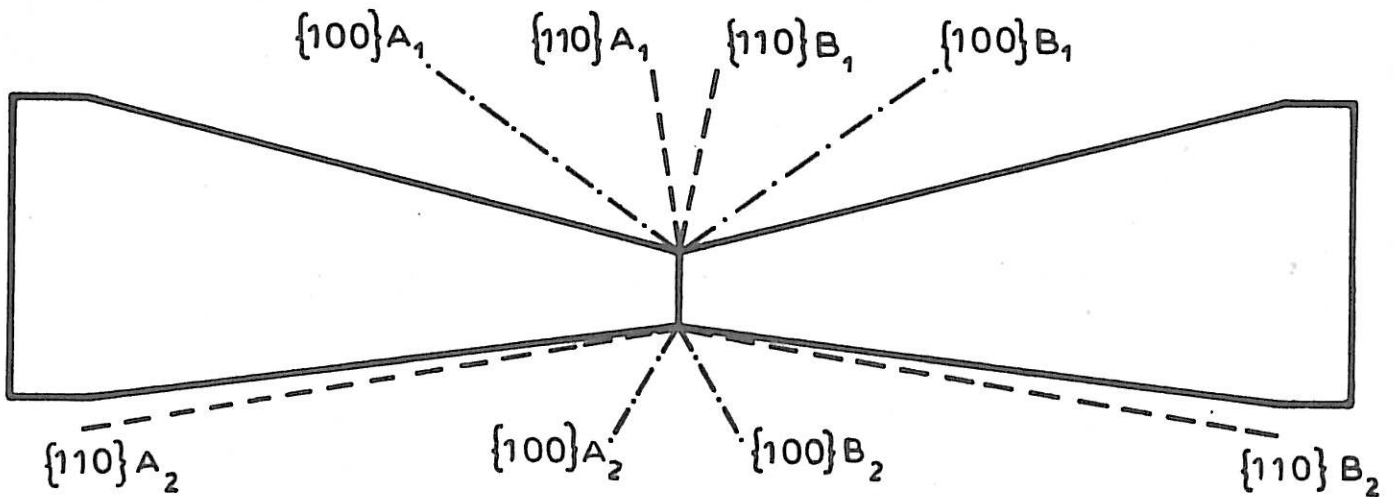
Les sillons observés sur la même face de l'échantillon à l'aplomb des joints A et B présentent des angles très voisins. Ce résultat est logique si l'on remarque que l'angle formé par les plans $\{100\}$ qui limitent le sillon A, et l'angle formé par les plans $\{110\}$ qui limitent le sillon B, ne diffèrent que de 10°.

Ces conclusions concernent des observations effectuées sur la face supérieure des bicristaux. Sur la section des échantillons (pénétration parallèle à l'axe), le plan de surface exposé est indépendant de la désorientation, mais la disposition des plans sous-jacents varie avec la désorientation ; il n'est donc plus possible d'appliquer sans modification les considérations géométriques utilisées dans le cas précédent. Par ailleurs, dans le cas des joints de flexion $\langle 100 \rangle$, le seul plan de forte densité $\{110\}$, susceptible de contrôler le profil du sillon, émerge sous un angle trop important pour être révélé ; les plans qui émergent à la surface sous des angles faibles ont une densité trop faible et pas assez différenciée pour que l'attaque révèle systématiquement les uns ou les autres.

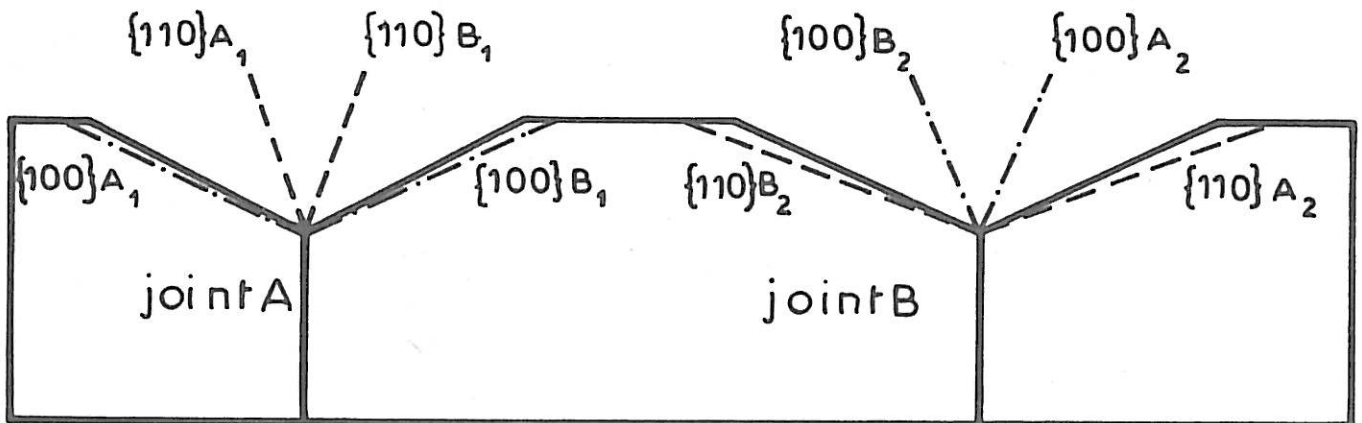
Fig.11



-a-



-b-



-c-

2. - Joints d'axe de flexion <110>

La figure 12 présente pour une série d'expériences la variation de l'angle d'ouverture α du sillon intergranulaire formé après 400 heures d'attaque à 25°C, en fonction de la désorientation θ .

Les données cristallographiques rappelées dans un schéma permettent de constater que deux types de plans simples $\{110\}$ et $\{111\}$ sont susceptibles d'influencer le profil du sillon intergranulaire. Nous avons donc tracé les deux droites représentatives de la variation de l'angle formé par ces deux types de plan en fonction de la désorientation.

Aux faibles désorientations, les faces du sillon ont pu être indexées ; elles sont proches, respectivement pour 20° et 40° de désorientation, de plan $\{211\}$ et $\{322\}$.

Remarquons qu'entre les désorientations 60° et 120°, l'angle α suit remarquablement l'angle formé par les plans $\{111\}_A$ et $\{111\}_B$ respectifs des deux cristaux. Or, dans ce domaine de désorientations, l'importance de l'attaque décroît fortement, alors qu'au contraire les mesures et les calculs mettent en évidence que l'énergie est maximale entre 90° et 120°. Il apparaît donc que l'existence de plans à vitesse de dissolution rapide ($\{111\}$) très proches de la surface, ait empêché l'apparition d'un sillon profond et aigu qui aurait été justifiée, compte tenu de la forte énergie intergranulaire de ces joints.

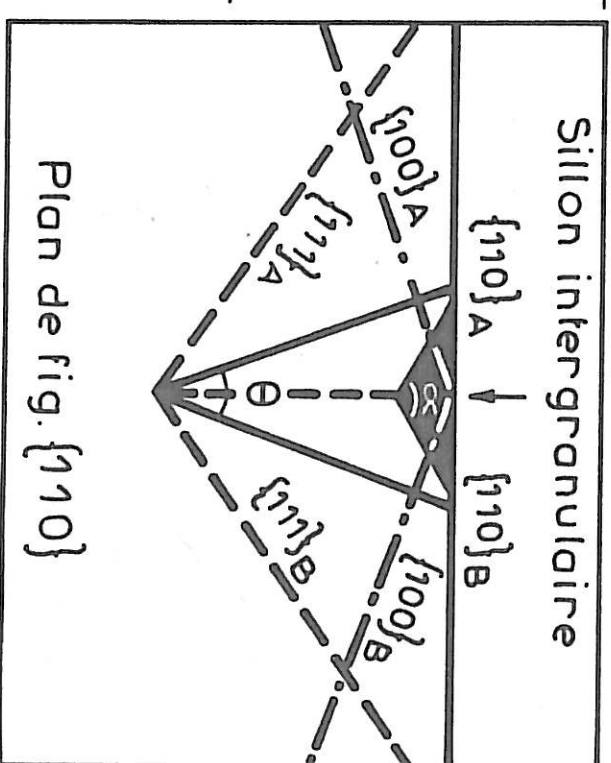
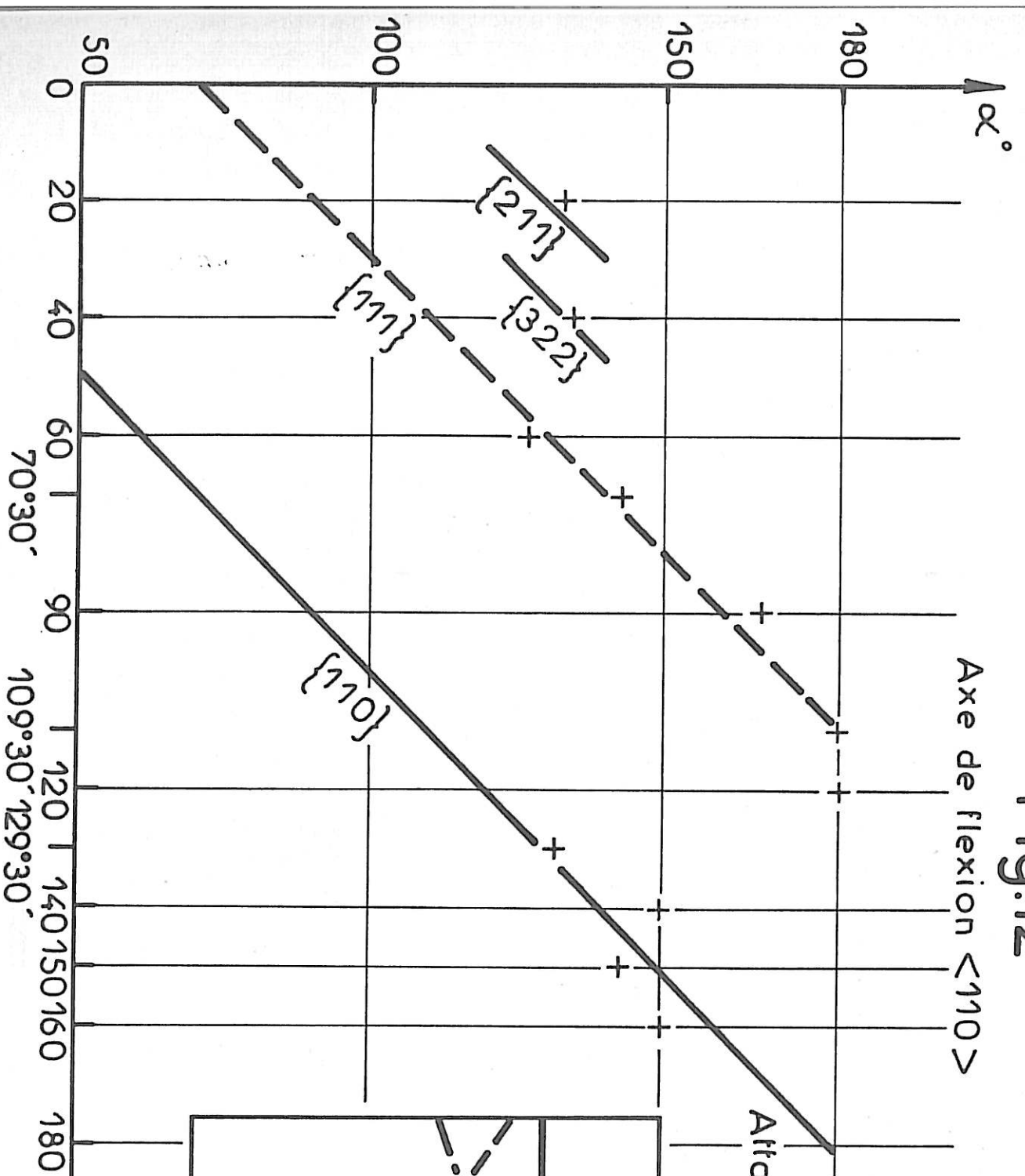
Pour les désorientations comprises entre 129°30' et 160°, nous avons vu que l'attaque intergranulaire passe par un maximum pour 150°. Cependant, il semble que le profil du sillon soit, là encore, contrôlé par la position des plans de bas indices $\{110\}$. En effet, l'angle d'ouverture α du sillon suit assez bien la variation de l'angle formé par les plans $\{110\}_A$ et $\{110\}_B$ des deux cristaux.

Il apparaît donc nettement que l'anisotropie de dissolution des faces cristallines n'est pas un phénomène à négliger puisque, dans un large domaine de désorientations, le profil du sillon dépend étroitement de l'angle d'émergence des plans d'indices simples à la surface exposée au milieu agressif. Aux faibles désorientations, c'est-à-dire au voisinage de 0° et 180°, l'évolution des dimensions du sillon suit assez bien la variation d'énergie intergranulaire. Aux fortes désorientations, la présence de

plans {111} très proches de la surface et de vitesse de dissolution élevée masque l'attaque préférentielle au niveau du joint.

En conclusion, les données énergétiques et structurales concernant les joints de flexion étudiés nous ont permis d'expliquer certaines caractéristiques de la corrosion intergranulaire de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique. Cependant, il apparaît qu'il faut aussi tenir compte, dans ces conditions, de l'anisotropie de dissolution des différentes faces cristallines : en effet, pour les deux axes de flexion étudiés, il a été possible, dans un large domaine de désorientations, d'identifier les faces des sillons intergranulaires à des plans de grande densité atomique. La précision avec laquelle ont été obtenues ces corrélations est satisfaisante si l'on sait que, de façon générale, l'identification, à des plans d'indices faibles, des facettes limitant les figures de corrosion, ne se vérifie souvent qu'à 10° près.

Fig.12



C O N C L U S I O N

L'étude du comportement de l'aluminium dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique nous a conduit à dégager le rôle de différents facteurs comme le temps et la pureté des matériaux sur la corrosion générale et intergranulaire ; les conditions expérimentales de notre travail ont pu ainsi être précisées.

L'utilisation de bicristaux présentant des joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'axe $\langle 110 \rangle$ a permis de mettre en évidence, pour un axe donné, une évolution caractéristique de l'importance de l'attaque en fonction de la désorientation.

Quel que soit l'axe considéré, l'absence de symétrie des courbes représentant la variation de la largeur ou de la profondeur d'attaque en fonction de la désorientation, confirme qu'il faut non seulement considérer la désorientation entre les cristaux mais aussi la position du joint vis-à-vis de ces deux cristaux, c'est-à-dire la configuration des atomes dans le plan même du joint.

Par ailleurs, comme cela a déjà été observé lors de phénomènes de diffusion ou de corrosion en eau pressurisée, il apparaît nettement que la pénétration de la corrosion n'est pas indépendante de la direction dans laquelle elle se propage.

Nous avons considéré plus particulièrement la résistance à la corrosion d'un certain nombre de joints de macles. Il faut d'abord souligner que leur comportement dépend étroitement du milieu corrosif considéré, donc non seulement de leur structure mais aussi des mécanismes de corrosion mis en jeu. Parmi les joints de macles étudiés, il en existe trois ($\{111\}$, $\{211\}$ et $\{311\}$) qui présentent une très bonne ou assez bonne résistance à la corrosion ; des observations complémentaires ont montré que ces macles interagissaient peu avec les lacunes ou les impuretés de la matrice ; ceci confirme donc une très bonne organisation des atomes au niveau de ces joints. Par contre, les joints de macles $\{310\}$ et $\{210\}$ se distinguent peu des joints

quelconques ; ce comportement s'explique bien si l'on considère leur structure atomique et leur énergie relativement élevée.

Si les données énergétiques et structurales concernant les joints de flexion étudiés permettent d'expliquer un certain nombre d'observations, elles ne suffisent pas à l'interprétation de l'ensemble de nos résultats. Aussi, après avoir dégagé certaines corrélations entre les données structurales et le comportement des joints de grains dans l'acide chlorhydrique, nous nous sommes efforcés d'expliquer l'apparition à l'aplomb du joint d'un sillon aux caractéristiques géométriques bien définies. La microscopie électronique à balayage nous a permis d'obtenir, avec une bonne précision, l'angle d'ouverture du sillon intergranulaire en fonction de la désorientation. La comparaison de cet angle d'ouverture avec l'angle formé par des plans de bas indices, susceptibles d'être dégagés par l'attaque, a mis en évidence que, dans un large domaine de désorientations, les faces limitant le sillon intergranulaire peuvent être assimilées à des plans de bas indices. Ce phénomène serait provoqué par l'existence d'une anisotropie de la vitesse de dissolution anodique de l'aluminium en fonction de l'orientation cristalline des faces exposées, que nos mesures ont mis en évidence. La profondeur de l'attaque serait fortement influencée par la perturbation cristalline au niveau du joint, alors que le profil du sillon intergranulaire serait contrôlé par la position de plans de bas indices dégagés par l'attaque. Ce rôle de l'anisotropie de la dissolution anodique dans la formation du sillon intergranulaire a pu être aussi mis en évidence en considérant sur le même joint les deux sens de pénétration sur la direction normale à l'axe du joint : les profils observés sont, en effet, différents et sont fonction de l'angle d'émergence des plans de grande densité à la surface étudiée.

Enfin, pour des joints de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$ et de désorientation comprise entre 60° et 120° , ce phénomène d'anisotropie explique pourquoi l'importance de l'attaque observée décroît fortement alors que l'énergie intergranulaire reste maximum : l'existence de plans à vitesse de dissolution rapide $\{111\}$ très proches de la surface empêche l'apparition d'un sillon profond et aigu.

Les phénomènes d'anisotropie que nous avons mis en évidence ne sont certainement pas spécifiques de l'aluminium. Il faudrait, à notre avis, en

tenir compte lors de l'étude de la corrosion intergranulaire d'autres métaux comme les aciers inoxydables.

Par ailleurs, nos expériences ont mis en évidence que les bicristaux étudiés pouvaient présenter encore d'éventuelles ségrégations d'impuretés ; il serait très intéressant d'étudier le comportement de bicristaux d'aluminium de très grande pureté. Le dopage en un seul élément étranger permettrait ensuite d'atteindre le rôle spécifique de cet élément dans la corrosion intergranulaire.

LEGENDES DES PLANCHES

- Planche I - Faciès de l'attaque intergranulaire en fonction de l'abscisse du bicristal depuis la "tête" (a) jusqu'à la "queue" (d) du bicristal. Bicristal $53^\circ\langle 100 \rangle$ - 290 h - HCl 10 % - 25°C .
- Planche II - Faciès de l'attaque en fonction du temps. Bicristal $53^\circ\langle 100 \rangle$ - HCl 10 % - 25°C .
- Planche III - Profil du sillon intergranulaire. 290 h - HCl 10 % - 25°C . Attaque normale à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$.
- Planche IV - Profil du sillon intergranulaire. 290 h - HCl 10 % - 25°C . Attaque parallèle à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$.
- Planche V - Profil du sillon intergranulaire. 400 h - HCl 10 % - 25°C . Attaque normale à l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$.
- Planche VI - Profil du sillon intergranulaire. 400 h - HCl 10 % - 25°C . Attaque parallèle à l'axe $\langle 110 \rangle$.
- Planche VII - Figures de corrosion formées sur la "queue" des bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ (HCl 1/3 - HNO_3 1/3 - H_2O 1/3).
- Planche VIII - Figures de corrosion formées sur la "queue" des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ (HCl 1/3 - HNO_3 1/3 - H_2O 1/3).
- Planche IX - a) Attaque générale de 48 h dans HCl 10 % à 50°C , de la "queue" du bicristal désorienté de 28° autour de l'axe $\langle 100 \rangle$.
Figures de corrosion formées sur la partie médiane du bicristal désorienté de 40° autour de l'axe $\langle 100 \rangle$
b) immédiatement après polissage électrolytique,
c) même échantillon réattaqué un mois après,
d) échantillon attaqué une seule fois un mois après polissage.

LEGENDES DES FIGURES

- Fig. 1 - Schéma des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.
- Fig. 2 - Largeur L et hauteur H du sillon intergranulaire, perte en poids ΔP de l'échantillon en fonction de la durée de l'attaque. Bicristal $53^\circ \langle 100 \rangle$. Attaque dans HCl 10 % à 25°C .
- Fig. 3 - Influence de la désorientation θ sur le profil du sillon intergranulaire (largeur L et hauteur H) pour une attaque normale à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$. Attaque de 290 h, dans HCl 10 % à 25°C .
- Fig. 4 - Influence de la désorientation θ sur le profil du sillon intergranulaire (largeur L et hauteur H) pour une attaque parallèle à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$. Attaque de 290 h, dans HCl 10 % à 25°C .
- Fig. 5 - Influence de la désorientation θ sur le profil du sillon intergranulaire (largeur L et hauteur H) pour une attaque normale à l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$. Attaque de 400 h, dans HCl 10 % à 25°C .
- Fig. 6 - Influence de la désorientation θ sur le profil du sillon intergranulaire (largeur L et hauteur H) pour une attaque parallèle à l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$. Attaque de 400 h, dans HCl 10 % à 25°C .
- Fig. 7 - Corrosion de l'aluminium dans l'eau pressurisée (Boos 1970). Profondeur du sillon d'attaque H en fonction de la désorientation θ
- A) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$
 - a) corrosion parallèle à l'axe,
 - b) " " perpendiculaire à l'axe ;
 - B) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 110 \rangle$
 - corrosion perpendiculaire à l'axe.
- Fig. 8 - Hétérodifusion du zinc (Herbeuval 1971-1972). Profondeur de pénétration Y en fonction de la désorientation θ
- A) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$
 - a) pénétration normale à l'axe,
 - b) pénétration parallèle à l'axe ;
 - B) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 110 \rangle$
 - pénétration parallèle à l'axe,
 - - - - " " normale à l'axe.
- Fig. 9 - Variation de l'énergie intergranulaire E en fonction de la désorientation θ (Hasson 1972)
- a) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$,
 - b) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 110 \rangle$.

Fig. 10 - Comparaison, en fonction de la désorientation θ , de l'angle d'ouverture α du sillon intergranulaire formé sur la face supérieure des bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ et de l'angle formé par les plans $\{100\}_1$ et $\{110\}_2$ schématisés à droite de la figure.

----- angle formé par les plans $\{110\}_{A1}$ et $\{110\}_{B1}$,
 _____ angle formé par les plans $\{100\}_{A1}$ et $\{100\}_{B1}$,
 ----- angle formé par les plans $\{110\}_{A2}$ et $\{110\}_{B2}$.
 Attaque normale à l'axe $\langle 100 \rangle$ - 290 h - HCl 10 % - 25°C.

Fig. 11 - Profil du sillon intergranulaire formé sur la face supérieure et inférieure d'un bicristal.

a) joint de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et de désorientation 28°,
 b) joint de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et de désorientation 70°,
 Attaque normale à l'axe - 72 h - HCl 10 % - 50°C.
 c) profil des sillons intergranulaires A et B formés sur la même face d'un tricristal.
 joint de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ de désorientation 50°.
 Attaque normale à l'axe - 48 h - HCl 10 % - 50°C.

Fig. 12 - Comparaison, en fonction de la désorientation θ , de l'angle d'ouverture α du sillon intergranulaire formé sur la face supérieure des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ et de l'angle formé par les plans $\{111\}$ et $\{110\}$ (schématisés à droite de la figure).

----- angle formé par les plans $\{111\}_A$ et $\{111\}_B$,
 _____ angle formé par les plans $\{110\}_A$ et $\{110\}_B$.
 Attaque normale à l'axe $\langle 110 \rangle$ - 400 h - HCl 10 % - 25°C.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 KAESCHE H. : U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion, Williamsburg, Virginie (1971).
- 2 WILSON F.G. : Brit. Corros. J. G.B. (1971), 6, n°3, 100.
- 3 LACOMBE P., YANNAQUIS N. : C.R. Acad. Sc. (1947), 224, 921.
- 4 HARGREAVES F., HILLS R.J. : J. Inst. Metals (1929), 41, 257.
- 5 LEVY J. : Mém. Scient. Rev. Mét. (1967), 64, 663.
- 6 SCHOBER T., BALLUFI R.W. : Phil. Mag. (1970), 21, 109.
- 7 BRANDON D.G., RALPH B., RANGANATHAN S., WALD M.S. : Acta Met. (1964), 12, 813.
- 8 LOBERG B., NORDEN H., SMITH D.A. : Phil. Mag. (1971), 24, 897.
- 9 MOTT N.F. : Proc. Roy. Soc. (1948), 60, 391.
- 10 KE T.S. : J. of Appl. Phys. (1949), 20, 274.
- 11 SMOLUCHOWSKY R. : Phys. Rev. (1951), 83, 69.
- 12 BAROUX B., BISCONDI M., GOUX C. : Phys. Stat. Sol. (1970), 38, 415.
- 13 BOOS J.Y. : Thèse, Paris (1971), n°C.N.R.S. A.O. 5807.
- 14 HASSON G.C., GUILLOT J.B., BAROUX B., GOUX C. : Phys. Stat. Sol.a) (1970), 2, 551.
- 15 READ W.T., SHOCKLEY W. : Phys. Rev. (1950), 78, 275.
- 16 WEINS M., GLEITER H., CHALMERS B. : Scripta Met. (1970), 4, 235.
- 17 BALLUFI R.W., SCHOBER T. : Scripta Met. (1972), 6, 697.
- 18 BRANDON D.G. : Acta Met. (1966), 14, 1479.
- 19 BISHOP G.H., CHALMERS B. : Scripta Met. (1968), 2, 133.
- 20 WEINS M.J., GLEITER H., CHALMERS B. : J. of Appl. Phys. (1971), 42, 2639.
- 21 CHALMERS B., GLEITER H. : Phil. Mag. (1971), 23, 1541.

- 22 HASSON G.C. : *Thèse, Paris (1972), n° C.N.R.S. A.O. 6818.*
- 23 HERBEUVAL I., BISCONDI M. : *C.R. Acad. Sc. (1971), 273, 1416.*
- 24 BOOS J.Y., GOUX C. : *C.R. Acad. Sc. (1970), 271, 978.*
- 25 READ W.T., *traduit par P. Coulomb : Les dislocations dans les cristaux, Dunod (1957).*
- 26 FULLMAN R.L., FISHER J.C. : *J. of Appl. Phys. (1951), 22, 1350.*
- 27 AUST R.T., CHALMERS B. : *Metallurg. Trans. (1970), 1, 1095.*
- 28 FLIS J. : *Br. Corrosion Int. (1968), 3, 182.*
- 29 ARMIJO J.S., WILDE B.E. : *Corrosion Science (1968), 8, 649.*
- 30 MONTUELLE J. : *Corrosion - Protection - Finition (1968), 16, 279.*
- 31 MONTARIOL F. : *Corrosion - Anti Corrosion (1958), 6, 101.*
- 32 AUST K.T., RUTTER J.W. : *Trans TMS-AIME (1959), 215, 119.*
- 33 MAC LEAN : *Grain Boundaries in Metals, Oxford, Clarendon Press (1957).*
- 34 FORTES M.A., RALPH B. : *Acta Met. (1967), 15, 707.*
- 35 INMAN M.C., TIPLER H.R. : *Acta Met. (1958), 6, 73.*
- 36 AUST K.T., HANNEMAN R.E., NIESSEN P., WESTBROOK J.H. : *Acta Met. (1968), 16, 291.*
- 37 AUST K.T., HANNEMAN R.E. : *Scripta Met. (1968), 2, 235.*
- 38 BERCOVICI S.J., NIESSEN P., BYERLEY J.J. : *Scripta Met. (1969), 3, 663.*
- 39 AUST K.T. : *Trans TMS-AIME (1969), 245, 2117.*
- 40 AUST K.T., ARMIJO J.S., WESTBROOK J.H. : *Trans TMS-AIME (1966), 59, 544.*
- 41 ARMIJO J.S. : *Corrosion (1968), 24, 24.*
- 42 TEDMON C.S., VERMILYEA D.A., ROSOLOWSKI J.H. : *J. of Electrochem. Soc. (1971), 2, 192.*
- 43 AUST K.T., ARMIJO J.S., KOCH E.F., WESTBROOK J.H. : *Trans TMS-AIME (1968), 61, 270.*
- 44 JOSHI A., STEIN D.F. : *Corrosion (1972), 28, n°9, 321.*
- 45 ANTHONY T.R. : *Acta Met. (1969), 17, 603.*
- 46 CORIOU M., DESESTRET A., GRALL L., HOCHMAN J. : *C.R. Acad. Sc. (1962), 254, 4467.*

- 47 CAMUS A. : D.E.S. Paris (1966).
- 48 CAMUS A., DESESTRET A., FROMENT M., GUIRALDENQ P. : C.R. Acad. Sc. (1967), 264, 425.
- 49 DESESTRET A., EPELBOIN I., FROMENT M., GUIRALDENQ P. : Corrosion Science (1968), 8, 225.
- 50 DESESTRET A., FROMENT M., GUIRALDENQ P. : C.R. Acad. Sc. (1969), 269, 1505.
- 51 DESESTRET A., FROMENT M., GUIRALDENQ P. : Mém. Scient. Rev. Mét. (1969), 66, n°5, 389.
- 52 LEGGETT J.R., PAXTON H.W. : Corrosion Science (1962), 2, 217.
- 53 ARORA O.P., METZGER M. : Trans TMS-AIME (1966), 236, 1205.
- 54 BOOS J.Y., DUQUAIRE B., FAURE F., LEROY F., RANSON C., RIEU J. : Mém. Scient. Rev. Mét. (1971), LXVIII, 443.
- 55 ROHRMAN F. : Trans Electrochem. Soc. (1934), 66, 229.
- 56 ROALD B., STREICHER M.A. : J. Electrochem. Soc. (1950), 97, 28.
- 57 PERRYMAN E.C.W. : Trans TMS-AIME (1953), 197, 911.
- 58 HENDRIKSON L.E., METZGER M. : Trans TMS-AIME (1968), 242, 2329.
- 59 METZGER M., ARORA O.P. : Trans TMS-AIME (1963), 227, 1305.
- 60 ISASI J.A., METZGER M. : Corrosion Science (1971), 11, 631.
- 61 EVANS U.R. : The corrosion and oxydation of metals, Edward Arnold LTD, London (1960).
- 62 FROMENT M. : Thèse, Paris (1958) n° C.N.R.S. A.O. 4051.
- 63 FROMENT M., VIGNAUD C. : C.R. Acad. Sc. (1971), 272, 165.
- 64 FROMENT M., VIGNAUD C. : Congrès Miami Beach Florida, Electrochem. Soc., octobre (1972).
- 65 FROMENT M., VIGNAUD C. : C.R. Acad. Sc. (1972), 275, 75.
- 66 BUSSY P. : Publ. Sc. Tech. Min. Air France (1957), n°325.
- 67 WYON G. : Métaux - Corrosion - Industrie (1970), 541, 308.
- 68 EADIE R.L., AUST K.T. : Scripta Met. (1970), 4, 641.
- 69 HOFFMAN R.E. : Acta Met. (1956), 4, 97.
- 70 HERBEUVAL I., BISCONDI M., GOUX C. : Mém. Scient. Rev. Mét. (1973), LXX, n°1, 39.

- 71 LE COZE J., BISCONDI M., GOUX C. : *C.R. Acad. Sc.* (1973), 276, 479.
- 72 HASSON G., GOUX C. : *C.R. Acad. Sc.* (1971), 273, 469.
- 73 FULLMAN : *Imperfections in nearly perfect crystals*, Wiley- New York (1952), 336.
- 74 WEINS M.J. : *Surface Science* (1972), 31, 138.
- 75 JULG A., BOURG M. : *Surface Science* (1972), 34, 705.
- 76 FRANCK F.C., IVES M.B. : *J. of Appl. Phys.* (1960), 31, 11, 1996.

THESES

présentées
A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université
(mention Physique)

par

Colette VIGNAUD

Première thèse :

**Sur la corrosion intergranulaire de l'aluminium
en milieu chlorhydrique**

Deuxième thèse :

Propositions faites par l'Université

Soutenues le 6 juillet 1973
devant la Commission d'examen

MM. MAGNAN Président

TALBOT
EPELBOIN
FROMENT
GUIRALDENQ

} Examineurs

Sur la corrosion intergranulaire de l'aluminium en milieu chlorhydrique

INTRODUCTION

Depuis un certain nombre d'années, les métaux et alliages sont employés dans des conditions de plus en plus sévères. Même en absence de précipitations on observe fréquemment que les zones situées au voisinage des joints de grains subissent une attaque préférentielle. Ce type de corrosion dépend étroitement de l'organisation structurale des zones intergranulaires. Les recherches sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire ont longtemps souffert, d'une part, de l'insuffisance de nos connaissances sur l'arrangement des atomes dans le plan du joint, d'autre part, de l'existence de données souvent imprécises sur l'importance de l'attaque au niveau des joints. Or, ces dernières années, la situation a considérablement évolué :

— Le développement des techniques d'élaboration des bicristaux orientés, présentant des joints aux caractéristiques cristallographiques bien déterminées, permet une meilleure connaissance du comportement des joints de grains vis-à-vis de la corrosion.

— Parallèlement, l'emploi des ordinateurs a conduit à la détermination des propriétés de ces joints, comme l'énergie intergranulaire; des modèles représentant la configuration des atomes au niveau des joints ont pu également être proposés.

— Enfin, le développement des techniques de microscopie électronique à balayage ouvre de nouvelles possibilités pour une détermination précise des caractéristiques morphologiques de l'attaque intergranulaire.

Ce travail est une contribution à l'étude du mécanisme de la corrosion intergranulaire de l'aluminium en milieu chlorhydrique. Nous avons utilisé des bicristaux présentant des joints de flexion symétriques autour de l'axe $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$. Nous avons systématiquement mis en œuvre la microscopie électronique à balayage pour suivre l'évolution de l'attaque intergranulaire en fonction de l'angle de désorientation entre les deux cristaux. Il nous a semblé important de connaître dans chaque cas le profil du sillon intergranulaire formé après attaque, à l'aplomb du joint. Nous pensons que, grâce à ces mesures, on pourrait non seulement étudier le rôle des propriétés intrinsèques des joints de grains mais également, et ceci est nouveau, dégager l'influence de facteurs comme l'orientation cristalline des zones entourant les joints, sur l'importance de la corrosion intergranulaire.

I - Les facteurs de la corrosion intergranulaire

On sait le rôle important joué par les défauts cristallographiques de matériaux comme les métaux et alliages mis en présence d'un environnement agressif. Si le phénomène de corrosion peut être décrit par deux stades, un stade d'initiation, puis un stade de propagation, les facteurs déterminant ces deux stades sont souvent complètement différents. Pour des réactions de corrosion localisée, l'étape d'initiation est fortement influencée par la structure du matériau; les sites d'initiation et leur distribution sont alors déterminés par des facteurs métallurgiques. Nous nous intéresserons ici aux défauts intergranulaires responsables d'un type de corrosion localisée, particulièrement dangereux et difficile à combattre pour les métaux et alliages. Cette corrosion intergranulaire est une attaque préférentielle de la zone séparant deux grains adjacents du métal. On observe fréquemment que cette zone intergranulaire est chargée de phases précipitées dont le comportement chimique ou électrochimique est différent de celui de la matrice. Dans certaines conditions le précipité est moins noble que la matrice et l'attaque a lieu préférentiellement sur le précipité : c'est ce que l'on observe souvent dans le cas des alliages légers à base d'aluminium et ayant subi certains traitements thermiques¹. Par contre, le précipité peut être plus noble que la matrice mais bordé d'un liséré constitué d'une zone de moindre résistance. La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques ayant subi un traitement de sensibilisation est ainsi attribuée à un appauvrissement en chrome des régions de la matrice adjacentes aux grains par suite de la formation de phases riches en chrome comme le carbure de chrome Cr_{23}C_6 ; les régions où la teneur locale en chrome tombe en dessous de 12 % ne peuvent aussi facilement se recouvrir d'une couche passive et, par conséquent, se corrodent préférentiellement². Si le métal est pur ou si l'alliage est une solution stable et homogène à toute température, la précipitation d'une seconde phase est impossible. Dans ces conditions on peut malgré tout observer des phénomènes de corrosion intergranulaire dont les causes doivent être recherchées dans la structure même du joint; c'est à ce type de corrosion que nous nous intéresserons dans ce travail. Dans les paragraphes suivants nous allons donc examiner les relations entre les propriétés structurales des joints de grains et leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

I. — STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS

Il est signalé fréquemment, lors d'études de corrosion, la sensibilité peu importante des joints à faible désorientation, ainsi que des

joints de macle³. S'il est bien établi que l'augmentation de la désorientation θ entre les grains, jusqu'à une valeur de 20° , entraîne une pénétration intergranulaire de plus en plus profonde, en revanche on ne dispose que de peu de données concernant l'influence des fortes désorientations sur la corrosion intergranulaire. Un rapport des connaissances actuelles concernant la structure des joints de grains n'est pas superflu pour éclairer ces phénomènes.

On a considéré le joint de grains comme une zone de désordre entre les grains; la théorie de la couche amorphe cimentant deux grains adjacents a été abandonnée depuis longtemps et remplacée par celle du réseau de transition⁴: dans le joint les atomes sont déplacés de la position qu'ils auraient dans l'un ou l'autre des deux cristaux adjacents de manière à occuper les sites d'un réseau de transition qui permet de passer de l'un à l'autre des réseaux des deux grains.

La structure réelle de ce réseau est encore hypothétique puisque même les techniques d'exploration les plus fines telles que la microscopie électronique^{5,6} et la microscopie ionique à émission de champ^{7,8} ne permettent pas encore de connaître la position réelle des atomes au niveau du joint. Cependant, des études expérimentales ont permis de dégager un certain nombre de caractéristiques essentielles des joints et différents modèles ont été proposés pour les interpréter^{9,10,11}. Par ailleurs, des méthodes reposant sur des critères géométriques logiques^{12,13} ou sur des critères énergétiques précis¹⁴ ont permis de proposer des modèles représentant la structure atomique des joints des grains.

5 paramètres sont nécessaires pour définir géométriquement un joint de grains : 2 paramètres précisent l'axe de la rotation par laquelle se correspondent les deux réseaux, un paramètre mesure l'angle θ de cette rotation, deux paramètres fixent la position du plan du joint par rapport à l'axe de rotation et par rapport aux deux réseaux.

On distingue généralement les joints de faible et de forte désorientation; pour des valeurs faibles de l'angle de désorientation θ , la plupart des atomes du joint peuvent être considérés comme appartenant aux deux réseaux; le joint est alors constitué d'une famille de dislocations qui, dans le cas simple du joint de flexion, sont des dislocations coins parallèles à l'axe de rotation et de vecteur de Burgers \vec{b} perpendiculaire au plan du joint¹⁵. La structure précise du réseau de transition, pour un joint de forte désorientation, varie

d'un modèle à l'autre^{14, 16, 17} mais la notion de réseau de coïncidence permet de décrire certains joints particuliers^{18, 19} : dans le système cubique à faces centrées, par exemple, et pour des angles de rotation bien définis, les deux réseaux des grains 1 et 2 peuvent avoir un sous-réseau commun dont la maille est un multiple simple de chacune des mailles élémentaires respectives. Les deux réseaux sont alors en position de macle et ce sous-réseau s'appelle réseau de coïncidence; dans ce cas le joint doit être un plan réticulaire du réseau de coïncidence. Le nombre de coïncidences au joint peut déterminer ses propriétés : un joint de forte désorientation mais de forte coïncidence se comporte généralement différemment d'un joint quelconque. Si un joint n'est pas un joint de coïncidence, il est toujours plus ou moins proche d'un tel joint et peut donc être construit par la superposition d'un joint de coïncidence et d'un joint de faible désorientation, c'est-à-dire d'une paroi de défauts linéaires.

A partir du concept de coïncidence au joint, d'autres auteurs^{20, 21} ont proposé des modifications de ce modèle susceptibles de diminuer encore l'énergie du joint : par exemple, une légère translation d'un cristal par rapport à l'autre, parallèlement au plan du joint, conserve la périodicité du motif mais ne permet plus de parler de sites communs aux deux réseaux.

En partant de considérations énergétiques sur lesquelles nous reviendrons plus loin, Hasson²² propose de représenter la structure des joints par une composition de défauts linéaires parallèles à l'axe de flexion. Aux faibles désorientations on peut les considérer comme des parois de dislocations de vecteur de Burgers \vec{b} perpendiculaire au joint, séparées par des zones de bon cristal. Aux fortes désorientations le cœur du défaut est plus complexe et les zones de bon cristal tendent à disparaître quand la désorientation augmente; le joint est alors constitué de défauts juxtaposés identiques. Pour certaines valeurs de θ , les deux cristaux sont en position de macle; pour la macle (111) l'arrangement atomique est parfait au voisinage immédiat du joint. Dès que θ s'écarte de cette valeur, il y a un remplacement progressif de l'empilement caractéristique de la macle par des zones de défauts. D'une façon générale, entre les défauts les zones de bon accord sont d'autant plus larges que θ est plus faible. L'intérêt de cette conception est de pouvoir décrire la structure des joints, de façon continue, en fonction de la désorientation, sans se limiter, comme c'est le cas pour les modèles de coïncidence précédents, à l'étude de joints bien particuliers.

Il est certain qu'une grande attention devra être donnée par la suite aux relations entre la corrosion intergranulaire et l'arrangement des

atomes au voisinage du joint tel qu'il peut être proposé dans les différents modèles dont nous venons de parler. A ce sujet remarquons qu'un certain nombre d'auteurs ont mis en évidence des relations entre certaines propriétés et la structure des joints. En particulier, les canaux de mauvais accord ou les lignes de dislocations favoriseraient, pendant les phénomènes de diffusion, la pénétration intergranulaire parallèlement à l'axe du joint²³; certains phénomènes d'anisotropie observés lors de la corrosion de l'aluminium par l'eau chaude pressurisée sont expliqués de la même façon²⁴.

II. — ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS

Soulignons que l'influence de l'énergie (du joint sur la corrosion intergranulaire a été invoquée par plusieurs auteurs : en effet, on conçoit bien qu'une augmentation de l'énergie de l'atome dans le réseau puisse conduire à une énergie plus faible pour le faire passer en solution.

Read et Shockley²⁵ ont pu établir une expression théorique de l'énergie des joints à faible désorientation en utilisant le modèle de dislocations. L'énergie intergranulaire varie avec la différence d'orientation θ entre deux grains adjacents suivant la formule :

$$E = E_0 \theta (A - \log \theta).$$

E_0 est une constante dépendant des propriétés élastiques du cristal qui fait intervenir le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. Cette expression n'est valable que pour des angles de désorientation inférieurs à 20°, c'est-à-dire quand les cœurs des défauts ne se chevauchent pas.

Aux fortes désorientations il est généralement admis que l'énergie dépend peu de l'angle θ sauf dans le cas particulier des joints de macle²⁵. Certaines observations montrent effectivement l'existence de joints à forte désorientation mais à plus faible énergie²⁶. Cependant, il existe peu de résultats expérimentaux mettant en évidence de façon quantitative l'existence de minimum d'énergie pour des valeurs bien déterminées des fortes désorientations. Aust et al.²⁷ ont mesuré, sur des tricristaux de plomb, pour un joint désorienté de 38° autour d'un axe $\langle 111 \rangle$, qui est un joint de haute coïncidence, une énergie plus faible de 15 % par rapport à l'énergie des joints de forte désorientation et de faible coïncidence. Ce n'est que très récemment que des calculs ont été menés pour tout le domaine de variation θ et pour plusieurs axes de rotation.

Boos¹³ définit l'énergie interne d'un joint de grains comme l'énergie qu'il faut dépenser pour introduire une unité d'aire de ce joint

dans un échantillon initialement monocristallin; l'introduction de l'unité d'aire du joint nécessite la suppression d'un certain nombre d'atomes n qu'il peut calculer selon des critères géométriques simples en fonction de la désorientation. En admettant que la suppression de n atomes équivaut à la formation de n lacunes, l'énergie du joint est $E_j = nE^F_v$, E^F_v étant l'énergie de formation d'une lacune. L'accord satisfaisant entre les valeurs obtenues par cette méthode et les données existantes pour différents métaux a pu permettre de conclure que la part essentielle de l'énergie intergranulaire provient du défaut de densité de la structure intergranulaire.

Baroux, Biscondi et Goux¹², à partir d'hypothèses géométriques simples, ont pu décrire une structure de transition et en déduire le déplacement individuel des atomes par rapport aux nœuds des deux réseaux, ainsi que l'énergie du joint due à la déformation élastique des deux cristaux. Le calcul fait apparaître une forte influence de la désorientation sur l'énergie du joint.

Un calcul plus complexe effectué par Hasson et al.¹⁴ met en évidence une faible variation de l'énergie aux fortes désorientations car il prend en compte non seulement l'énergie élastique calculée primitivement mais aussi l'énergie des atomes qui ont au moins un plus proche voisin de l'autre côté du cristal; alors que l'énergie élastique et l'énergie chimique sont du même ordre de grandeur aux faibles désorientations ($\theta < 15^\circ$ ou $\theta > 75^\circ$), par contre aux fortes désorientations ($15^\circ < \theta < 75^\circ$) l'énergie chimique est plus importante.

Plus récemment, Hasson²² par une méthode reposant non plus sur des critères géométriques toujours sujets à discussions, mais sur des critères énergétiques précis, a confirmé et précisé un certain nombre de points. Sa méthode consiste à rechercher la structure d'énergie libre minimale du joint de grains considéré: l'énergie du système est la somme des énergies de liaison entre atomes. Ce calcul sur ordinateur nécessite donc le choix d'un potentiel interatomique et la définition de la « zone de calcul ». Hasson admet tout d'abord que les forces de liaison ne dépendent que de la distance entre atomes; il limite, d'autre part sa « zone de calcul » à une dizaine de distances interatomiques du joint. La potentiel de Morse choisi par Hasson s'exprime par :

$$\Phi(r) = D \left| e^{-2\beta(r-r_0)} - 2e^{-\beta(r-r_0)} \right|$$

D (eV) est l'énergie de rupture d'une liaison; elle tient compte de l'énergie de formation d'une lacune;

r_0 (Å) est la distance d'équilibre, soit $\frac{a\sqrt{2}}{2}$

β (Å⁻¹) est une constante évaluée à partir de la compressibilité du métal.

Dans une structure fictive où les atomes placés aux nœuds des deux réseaux cristallins se superposent sur une épaisseur de quelques angströms, Hasson élimine d'abord l'atome d'énergie maximale et soumet ensuite la structure résultante à un processus de relaxation. Le nombre et la disposition des atomes dans la zone du joint est atteinte ainsi par élimination successive.

Un certain nombre d'auteurs ont cherché à relier l'énergie des joints et l'attaque préférentielle des zones intergranulaires. On peut admettre qu'à l'interface métal-électrolyte l'énergie d'un joint affecte soit les conditions thermodynamiques de stabilité du métal constituant les zones intergranulaires, soit la cinétique de sa dissolution. L'existence d'une énergie intergranulaire peut entraîner en effet une différence de potentiel ΔV entre les zones situées au cœur des grains et les zones voisines des joints. Si ΔG est l'énergie correspondant aux régions intergranulaires, cette différence de potentiel ΔV peut s'exprimer par

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

où Z est la valence des ions passant en solution et F le faraday. Flis²⁵ a appliqué cette formule au cas du fer en supposant que la largeur du joint correspond à trois fois le paramètre du réseau et que l'énergie moyenne des joints est de l'ordre de 850 ergs/cm²; on obtient $\Delta G = 168$ Kcal/mole, ce qui entraîne une différence de potentiel non négligeable ($\Delta V = 36,4$ mV). La cinétique de dissolution anodique peut également être modifiée au voisinage des zones intergranulaires. A potentiel constant V , le courant de dissolution I ($I = I_0 e^{bV}$) pourrait être augmenté par suite d'une modification du terme préexponentiel I_0 : élévation du nombre de sites actifs ou diminution de l'énergie d'activation. Flis admet que l'énergie d'activation est diminuée d'une quantité égale à l'apport d'énergie ΔG liée aux zones intergranulaires; dans le cas de la corrosion du fer, dans une solution 5N de nitrate d'ammonium, il en conclut qu'au potentiel de corrosion le courant de dissolution serait onze fois plus fort au voisinage des joints qu'au cœur des grains. Plusieurs tentatives ont été effectuées pour mettre directement en évidence des différences de propriétés électrochimiques des zones intergranulaires. Armijo et al.²⁹ ont mené une série d'expériences sur des aciers inoxydables austénitiques au silicium. Ils observent qu'en milieu sulfurique le potentiel de corrosion du grain est plus noble que celui du joint (40 à 60 mV), quelle que soit la teneur en silicium de l'acier; mais puisqu'une seule des deux nuances d'acier étudiées est sensible à l'attaque intergranulaire, ce ne sont pas des effets galvaniques qui sont responsables de cette attaque. Par contre, dans le cas de l'acier à 1 %

de silicium, qui présente une forte corrosion intergranulaire, ils mesurent en polarisation anodique un courant dix fois plus important pour les joints que pour les grains, quel que soit le potentiel; ils interprètent ce phénomène par différence de composition chimique entre la zone du joint et l'intérieur du grain qui peut expliquer alors les différences de vitesse de dissolution de ces deux régions. Cette hypothèse est appuyée par des observations effectuées sur des métaux de haute pureté qui ne manifestent pas de corrosion intergranulaire³⁰. Dans ces conditions, en effet, il est difficile d'admettre que l'énergie intergranulaire soit le seul paramètre susceptible de causer une augmentation de la vitesse de corrosion au niveau du joint.

III. — INTERACTIONS JOINTS-IMPURETÉS

Montuelle a montré³⁰ qu'il est possible d'améliorer la résistance de certains alliages (aciers inoxydables 18-10 hypereux à bas carbone) à la corrosion intergranulaire, en utilisant pour leur fabrication des éléments préalablement purifiés par fusion de zone. Ainsi, ces alliages de haute pureté présentent alors une résistance élevée à la corrosion généralisée et une immunité parfaite à la corrosion intergranulaire. La sensibilité à ce type de corrosion des aciers industriels serait donc liée à la ségrégation d'un ou de plusieurs types d'impuretés au niveau du joint. Dans le cas précis de l'aluminium, Montariol³¹ a observé qu'en milieu chlorhydrique les joints d'un métal préparé par la méthode de la zone fondue se corrodent moins vite que ceux d'un aluminium raffiné. Un point de grains se caractérise par une plus ou moins grande densité atomique et par une plus ou moins bonne coïncidence; on conçoit alors fort bien qu'il puisse être le siège de ségrégation et on peut s'attendre dans le cas d'une bonne coïncidence à une plus faible interaction du joint avec les atomes étrangers. Par exemple, il a pu être noté³² que pendant un traitement thermique les joints spéciaux à forte coïncidence se déplaçaient plus vite que les joints quelconques et que la mobilité de ces joints quelconques était beaucoup plus affectée par la présence d'impuretés dans le métal que celle des joints spéciaux. On en déduit donc là une plus faible interaction des joints spéciaux avec les atomes étrangers.

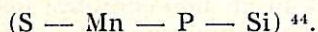
Les phénomènes de corrosion intergranulaire et de fragilisation intergranulaire sont souvent expliqués par des ségrégations d'impuretés en équilibre aux joints³³. Une ségrégation en équilibre se produit à haute température sous l'effet de tensions superficielles; des atomes étrangers de plus petit rayon atomique que ceux de la matrice se logeraient dans les régions en compression et les atomes de plus grand rayon atomique dans les ré-

gions en tension; il en résulterait une diminution de l'énergie du joint. A l'état d'équilibre on ne doit trouver un enrichissement en impuretés que dans la zone perturbée, soit quelques angströms. Des études expérimentales^{34, 35} ont montré que ces impuretés sont présentes et distribuées sur des distances plus importantes que quelques couches monoatomiques; il s'agirait alors d'un mécanisme de ségrégation en non-équilibre liée à l'interaction lacune-impureté^{36, 37}. Pendant la trempe il y aurait un flux de lacunes vers le joint qui tendrait à annihiler l'excès de lacunes formées à haute température et à diminuer ainsi l'énergie du système; le flux de lacunes s'accompagnerait d'un flux d'impuretés de même sens ou de sens opposé suivant l'énergie de liaison lacune-impureté considérée. Cette théorie rend bien compte des phénomènes de durcissement intergranulaire³⁸ qui seraient dus aux ségrégations d'impuretés de part et d'autre du joint. Elle a été vérifiée, en corrosion, dans le cas du zinc avec 0,1 % de cadmium³⁵: la ségrégation de cadmium au joint, mesurée après attaque intergranulaire, serait équivalente à une couche de 60 Å d'épaisseur de cadmium pur et ne peut donc être attribuée à une ségrégation en équilibre.

Augmenter la température de traitement thermique diminuerait par homogénéisation la ségrégation, à condition qu'elle soit en équilibre; par contre, dans le cas d'une ségrégation hors d'équilibre, l'élévation de la température augmenterait la ségrégation due aux interactions lacunes-impuretés, sous réserve que la teneur en impuretés soit suffisante³⁸.

Il a été montré, par ailleurs³⁹ que ce mécanisme peut expliquer les effets de corrosion intergranulaire dans les aciers austénitiques hypereux. Aust et al. pensent que la corrosion intergranulaire des aciers austénitiques est due à la présence au joint, disposées de façon continue, soit d'impuretés ségrégées (P ou Si), soit d'une seconde phase^{40, 41}. Après trempe à 1 050 °C, cette ségrégation régulière se manifeste par un durcissement au voisinage du joint; un traitement de sensibilisation à 500 °C-600 °C provoque l'apparition d'une phase continue de carbure mais un traitement à 800 °C-900 °C favorise l'apparition de carbures isolés qui concentrent toutes les impuretés. Aust et Armijo ont pu vérifier que sous cette forme les carbures sont beaucoup moins nocifs car, séparés par des zones exemptes d'impuretés, ils ne permettent plus un cheminement continu de la corrosion. Si cette interprétation est discutée⁴², il est cependant intéressant de noter que, dans le cas de ségrégation sans précipitation, Aust et al. trouvent une bonne corrélation entre la sensibilité à la corrosion intergranulaire et le durcissement aux joints liés à la présence de ségrégation en non-équilibre⁴³. Avec un ma-

tériau de haute pureté, Armijo vérifie, par contre, l'absence de sensibilité à la corrosion et de durcissement aux joints⁴¹. Signalons également que des expériences récentes mettant en œuvre la spectroscopie Auger de fractures intergranulaires ont montré une étroite corrélation entre la corrosion intergranulaire en milieu très oxydant et la présence dans le plan du joint de certains éléments



Il faut, d'autre part, souligner que si les ségrégations d'impuretés en non-équilibre dues à un excès de lacunes de trempe jouent un rôle très important dans la corrosion intergranulaire de nombreux matériaux, cet effet peut être annulé ou diminué par l'addition d'une impureté bien choisie qui réduirait l'énergie de liaison lacune-impureté dangereuse. Cet effet est observé dans le cas de zinc contenant de l'aluminium : une addition supplémentaire de cuivre supprime la sensibilité à la corrosion intergranulaire⁴⁵.

Nous venons de voir que la concentration en atomes de soluté dans la région intergranulaire peut varier de façon appréciable par rapport à la concentration moyenne dans la matrice. Les forces d'interaction entre soluté et joint peuvent conduire à un enrichissement ou un appauvrissement de la zone voisine du joint; ces forces dépendent de l'orientation relative des deux cristaux, c'est-à-dire de la structure du joint, et des propriétés du soluté; c'est un effet stérique qu'il faut envisager dans le cas d'une ségrégation en équilibre, alors que dans le cas d'une ségrégation hors d'équilibre c'est la valeur de l'énergie de liaison lacune-impureté considérée qui détermine le sens de migration de cette impureté. Ces ségrégations peuvent jouer un rôle important dans le phénomène de corrosion intergranulaire; en effet, on conçoit que les différences de vitesse de corrosion relevées entre joints de coïncidence et joints de non-coïncidence sont partiellement dues aux différences de ségrégation d'impuretés résiduelles au niveau de ces deux types de joint. Cependant, puisque l'énergie de certains joints de coïncidence est relativement plus faible que celle des joints quelconques, on devrait s'attendre à ce que ces joints de coïncidence présentent une plus faible vitesse de corrosion même en absence de toute ségrégation.

IV. — INFLUENCE MUTUELLE DES DIFFÉRENTS FACTEURS : CORROSION INTERGRANULAIRE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNIQUES AU SILICIUM

En fait, les différents facteurs dont nous venons de discuter l'influence sur la corrosion

intergranulaire ne sont pas indépendants les uns des autres. De l'arrangement des atomes dans le plan du joint dépend l'énergie du joint mais également les possibilités de ségrégation d'impuretés.

Une étude récente a permis de mettre en évidence le rôle de ces différents facteurs au cours de la corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques; nous allons maintenant les décrire rapidement. Les aciers étudiés de type 14 % Ni et 16 % Cr ne présentent à l'état hypereutecté aucune précipitation aux joints; pourtant, lorsqu'ils sont plongés dans un milieu corrosif très oxydant ou bien maintenus à des potentiels correspondant au domaine de transpassivité, ils subissent une corrosion intergranulaire qui dépend fortement de la teneur en silicium⁴⁶. Il n'est pas possible dans ce cas d'attribuer ce type de corrosion à des précipitations intergranulaires malgré l'importance de cet élément d'addition qui paraît avoir dans l'alliage un rôle tout à fait spécifique. Ainsi, des examens de lames minces au microscope électronique ne permettent pas de mettre en évidence la présence de précipités ou de ségrégation, même pour des teneurs en silicium de 4 %. On a cherché à montrer dans quelle mesure la présence du silicium pouvait modifier les énergies des joints de grains d'aciers à l'état hypereutecté et par suite avoir une influence directe sur le phénomène de corrosion intergranulaire. Nous avons mis en œuvre une méthode de stéréomicroscopie électronique⁴⁷ effectuée sur des répliques de carbone, qui a permis d'évaluer l'importance de l'attaque, en milieu sulfurique, dans le domaine de transpassivité. L'attaque est estimée par la mesure de l'angle d'ouverture du sillon intergranulaire. Parallèlement, nous avons mesuré l'angle d'ouverture des sillons formés à l'aplomb du joint après un traitement d'attaque thermique de 72 heures à 1 050 °C sous atmosphère d'argon. Dans ces conditions, en effet, le profil observé correspond à l'équilibre des forces superficielles et interfaciales et l'angle du sillon est relié directement à l'énergie du joint E_j par la relation $\frac{E_j}{E_s} = 2 \cos \frac{\theta}{2}$ ⁴⁸.

L'énergie superficielle E_s ne variant pas sensiblement avec la teneur en silicium, la variation du rapport $\frac{E_j}{E_s}$ représente alors la variation de l'énergie de joint en fonction de la teneur en silicium. Celle-ci passe par un maximum pour une teneur voisine de 1 %, teneur correspondant sensiblement au maximum de corrosion intergranulaire observé précédemment. L'énergie étudiée ici correspond à l'énergie moyenne des joints quelconques de forte désorientation. Les différences de comportement observées pendant la corrosion de ces aciers, à teneur variable en silicium semblent dues essentiellement à la modification de l'énergie du joint par cet élé-

ment d'addition^{48, 49}. Pour préciser ce phénomène on a étudié la diffusion intergranulaire au moyen de traceur radioactif. L'autodiffusion du ⁵⁹Fe dans ces aciers ayant subi des traitements thermiques appropriés, a permis d'atteindre les coefficients d'autodiffusion en volume D_v et intergranulaire $D_{j\delta}$ ⁵⁰. La diffusion du ⁵⁹Fe dans le réseau austénitique n'est pas indépendante de la teneur en silicium. Le coefficient D_v est multiplié par 3 quand on passe de 0 à 6 % en Si; le silicium augmenterait donc la densité de défauts ponctuels dans le réseau cristallin. Par ailleurs, le coefficient $D_{j\delta}$ passe par un maximum pour une teneur en Si de 1,5 à 2 %, puis diminue pour 4 % de Si. Le silicium modifie donc de façon importante les joints de grains et le parallélisme frappant entre les résultats d'attaque thermique, de corrosion intergranulaire et de diffusion intergranulaire tend à prouver que l'énergie de joint joue un rôle important dans le processus de corrosion intergranulaire. Par autoradiographie il a été possible de vérifier que les joints qui subissent la plus forte dissolution anodique sont ceux où la diffusion intergranulaire a été la plus marquée⁵¹. Cependant, la ségrégation du silicium au voisinage des joints doit jouer également un rôle important. En effet, on a observé que les courants de dissolution anodique de la matrice austénitique augmentent régulièrement avec la teneur en silicium de l'alliage. On peut donc admettre également que vers 1 % un effet de ségrégation important du silicium au voisinage du joint cause une dissolution plus rapide de ces zones. Par ailleurs, aux fortes teneurs en silicium l'effet de ségrégation ne se fait plus sentir car il n'existe plus de gradient de concentration important entre les zones intergranulaires et la matrice; c'est l'ensemble de l'échantillon qui se dissout à une vitesse rapide et on n'observe donc plus d'attaque préférentielle des régions intergranulaires.

V. — CONCLUSION

Les joints dont le comportement a été étudié dans le cas de ces aciers sont des joints

quelconques et il est bien évident que la ségrégation évoquée doit dépendre fortement de leur structure; il n'est malheureusement pas possible sur un matériau polycristallin de déterminer la part qui revient, dans le phénomène de corrosion intergranulaire, à la structure propre du joint, à son énergie et à la ségrégation d'impuretés qui est elle-même directement liée à la nature du joint. Aussi, nous nous sommes proposés dans ce travail de dégager, dans la mesure du possible, le rôle de la structure propre du joint en utilisant pour ce faire des bicristaux orientés de caractéristiques géométriques bien déterminées. L'utilisation des bicristaux s'est déjà révélée intéressante dans un certain nombre de cas^{52, 53, 54}. Nous avons choisi d'étudier l'aluminium, d'une part parce que l'attaque intergranulaire de ce métal peut être facilement réalisée dans l'acide chlorhydrique et que, d'autre part, on sait qu'elle dépend fortement de l'orientation relative des deux cristaux³. Par ailleurs, lorsque nous avons commencé ce travail, on pouvait disposer de bicristaux d'aluminium aux caractéristiques cristallographiques bien définies. Depuis, peu des bicristaux d'acier inoxydable austénitique ont pu être élaborés⁵⁴; leur étude a déjà fait l'objet d'une publication⁷⁷. Enfin, le choix de l'aluminium est encore justifié par l'existence de calculs énergétiques et de descriptions structurales dans le cas précis de ce métal.

Les bicristaux d'aluminium ont déjà fait l'objet d'études en ce qui concerne la corrosion intergranulaire. Ainsi Arora et al.⁵³ ont examiné de façon systématique l'influence de la désorientation sur l'attaque intergranulaire de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique. Cependant, l'utilisation de la microscopie optique pour évaluer l'attaque intergranulaire ne leur a pas permis de déceler de quelconques variations aux fortes désorientations. Par contre, lors de l'étude de la corrosion de bicristaux d'aluminium dans l'eau chaude pressurisée, Boos et al.²⁴ ont mis en évidence une évolution caractéristique de la pénétration intergranulaire en fonction de la désorientation.

2 - Caractérisation des matériaux et mise en œuvre des techniques expérimentales

I. — DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Le comportement de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique a été étudié de longue date mais les résultats recueillis dans la littérature sont quelquefois contradictoires^{55, 56, 57}. Si ces auteurs ont noté l'influence notable du taux d'impuretés sur la vitesse de dissolution,

par contre, l'influence des différents traitements thermiques susceptibles de modifier la répartition et l'état de ces impuretés n'a pas toujours été dégagée nettement⁵⁶. La nature des impuretés, mises en cause, variant suivant les auteurs peut expliquer certains désaccords. Perryman⁵⁷ constate qu'après trempe depuis 640 °C l'importance de l'attaque intergranulaire augmente avec la teneur en fer; il attribue ce résultat à une ségrégation en équi-

libre du fer au niveau du joint. Selon Hendrikson et Metzger⁵⁸, l'impureté fer, sous forme de microségrégations, ne serait responsable que des légères piqûres observées sur la surface. Par contre, Metzger et al.⁵⁹ constatent une action autocatalytique du cuivre qui, après dissolution dans l'acide chlorhydrique, se redéposerait sur l'aluminium, constituant alors des zones cathodiques où la surtension de dégagement d'hydrogène serait faible. Cette réaction serait suffisamment violente pour causer une quelconque corrosion due à une ségrégation au niveau du joint. Plus tard, Hendrikson et Metzger précisent le rôle du cuivre⁵⁸ : tant que le cuivre passé en solution n'est pas suffisant pour avoir une action autocatalytique, il n'est responsable que du vallonement de la surface. Pour un échantillon contenant 22 ppm de cuivre, l'action autocatalytique apparaît par endroits au bout de cinq jours dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 16 % en volume (milieu que nous emploierons mais à une concentration plus faible : 10 % en volume); cette action se manifeste par des fossés étroits et très profonds; cependant, les joints qui n'ont pas été touchés ne présentent pas une attaque plus profonde que ceux d'un aluminium à très faible teneur en cuivre. Cet effet autocatalytique, même pour un aluminium très pur, ne contenant que quelques ppm de cuivre, peut se manifester quand, au bout d'un temps très long, le taux de cuivre passé en solution a dépassé un certain seuil. D'après Hendrikson et Metzger, ce seuil correspondrait à 0,1 µg de cuivre par cm² de surface d'échantillon en contact avec la solution. Notons aussi que même des teneurs élevées en cuivre jusqu'à 140 ppm ne produisent pas d'accélération notable en milieu nitrique⁶⁰. Toutes ces données justifient

une attention particulière du comportement de l'aluminium constituant les bicristaux utilisés.

Tous les bicristaux d'aluminium que nous étudierons ont été élaborés à partir de lingots fournis par Aluminium-Suisse, dont le titre donné par le fournisseur est 99,998 %. Ce taux de 20 ppm d'impuretés n'est pas très significatif puisque chaque élément peut avoir un rôle très spécifique qui dépend, de plus, du milieu agressif. Nous avons réuni dans un tableau les données du fournisseur, une analyse par activation effectuée au laboratoire de l'École des Mines de Saint-Etienne, d'une part, sur un échantillon polycristallin, d'autre part, sur un bicristal : nous verrons, en effet, que la méthode de fabrication d'un bicristal consiste en une fusion de zone et qu'elle entraîne donc un drainage des impuretés le long de l'éprouvette; on peut donc s'attendre à des taux différents de certains éléments entre polycristal et bicristal. La première colonne de ce tableau n° 1 présente les données indiquées par le fournisseur et concerne donc l'aluminium polycristallin; la deuxième colonne présente les résultats d'analyse par activation de ce même aluminium polycristallin; la troisième correspond à l'analyse d'un bicristal. Nous y avons joint dans la quatrième colonne la composition d'un aluminium polycristallin d'origine Johnson Matthey à titre de comparaison. Remarquons que pour certains éléments comme le fer la valeur indiquée par le fournisseur est un peu faible. Par ailleurs, les éléments mentionnés ne sont présents qu'en faible quantité, inférieure à 1 ppm. Les deux éléments à considérer sont donc le fer et le cuivre. L'analyse par activation n'a pu être effectuée dans le cas du silicium. Comme prévu, le bicristal contient moins de fer et de cuivre que le polycristal.

TABLEAU 1

	ALUMINIUM Suisse polycristallin x	ALUMINIUM Suisse polycristallin xx	ALUMINIUM Suisse « tête de bicristal » xx	ALUMINIUM Johnson Matthey x
Fe	3 ppm	5,6 ppm	1,4 ppm	10 ppm
Cu	2 »	1 »	0,21 »	2 »
Si	6 »			3 »
Mg	< 5 »			30 »
Na				2 »
Ga		0,3 »	0,02 »	
Cr		0,2 »	0,26 »	
Sb		0,2 »	< 0,002 »	
Zn	< 10 »	0,16 »	1,2 »	
Mn	< 5 »	0,15 »	0,18 »	
Sc		0,14 »	0,13 »	
Ag et Au		< 0,05 »	< 0,01 »	

x données du fournisseur
xx analyse par activation

Nous avons alors réalisé un certain nombre d'essais de corrosion dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 10 % en volume à 25 °C pour comparer le comportement de ces aluminiums d'origine et de pureté différentes. A titre de comparaison, nous avons également examiné le comportement d'un aluminium de titre 99,9 % et d'un aluminium de titre 99,998 % d'origine Pêchiney mais dont on ne dispose pas d'analyse détaillée.

Après polissage électrolytique les échantillons sont très brillants. Ils n'en sont pas moins recouverts d'une mince couche protectrice d'alumine qui rend ce métal inaltérable au contact de l'air. Quand l'aluminium est immergé dans l'acide chlorhydrique, un dégagement d'hydrogène est observable d'autant plus intense que l'aluminium est impur. Ces différences de dégagement d'hydrogène correspondraient à des différences de « qualité » de la couche d'oxyde, les facteurs importants étant la composition et l'absence de défauts cristallins; en effet, la présence de cuivre rendrait l'oxyde meilleur conducteur électronique, la couche d'oxyde serait dissoute d'autant plus rapidement par l'acide qu'elle serait moins parfaite⁶¹.

Lors d'un premier essai, après polissage mécanique et électrolytique, trois échantillons (A₁ 99,9 % — A₂ 99,998 % Pêchiney — A₃ 99,998 % bicristal) ont été suspendus par un fil de nylon et immergés dans la même cellule dans le bain d'attaque à 25 °C : le dégagement d'hydrogène est très intense sur l'aluminium A₁ 99,9 % et anormalement intense sur l'aluminium 99,998 % A₂ et A₃. Au bout de 2 h 30 le tiers supérieur de la plaquette A₁ a disparu par attaque intergranulaire et déchaussement des grains qui se séparent. L'échantillon A₁ est séché et pesé, les deux autres restent dans la solution pour 290 heures. Les pertes en poids sont présentées dans le tableau n° 2.

Comme prévu l'aluminium le plus impur se dissout beaucoup plus rapidement; cependant, les échantillons A₂ et A₃ sont anormalement attaqués et ont perdu tout leur brillant. Cette accélération peut s'expliquer par l'apport d'impuretés produit par la dissolution rapide de l'échantillon impur A₁. Des ions métalliques plus nobles (cuivre par exemple) pourraient se déposer sur la surface de l'aluminium et accélérer la corrosion en jouant le rôle de cathode plus efficacement que l'alumine. Dans une deuxième série d'expériences nous avons immergé isolément les échantillons dans la

solution d'acide chlorhydrique; les pertes en poids mesurées sont notées dans le tableau n° 2.

TABLEAU 2

ESSAI n° 1 HCl 10 % 25 °C		
	Durée de l'essai	Vitesse de dissolution en mg/cm ² /h
A ₁ 99,9 %	2 h 30	43
A ₂ 99,998 %	290 h	39
A ₃ 99,998 %	290 h	33
ESSAI n° 2 HCl 10 % 25 °C		
	Durée de l'essai	Vitesse de dissolution en mg/cm ² /h
A ₁ 99,9 %	1 h	10
A ₂ 99,998 %	290 h	58 10 ⁻³
A ₃ 99,998 %	290 h	18 10 ⁻³

L'attaque de l'échantillon A₁ a été réduite à une durée d'une heure afin d'éviter la décohésion du métal qui donne une valeur de perte en poids par excès ne correspondant pas à la dissolution : ceci explique le rapport 4 entre les vitesses de dissolutions observées pour les deux essais.

Pendant l'essai n° 2, l'échantillon bicristallin est resté brillant; on observe au niveau du joint une attaque régulière en forme de sillon très fin; l'échantillon polycristallin a perdu une partie de son éclat; on observe des fissures assez profondes au niveau des joints et l'intérieur des grains est gravé par de nombreuses figures d'attaque; le processus de corrosion rapide qui se porte préférentiellement sur les joints de grains avec gravage à l'intérieur des grains dans le cas de l'aluminium impur est considérablement ralenti dans le cas de l'aluminium très pur, et encore plus dans le cas du bicristal qui ne présente plus comme défaut cristallin que son unique joint de grains.

Afin d'éviter l'effet de « pollution » entre aluminium impur et aluminium pur, les échantillons ont été isolés dans des cellules différentes, dans tous les essais suivants. Les résultats sont résumés dans le tableau n° 3.

TABLEAU 3

	DURÉE DE L'ESSAI		VITESSE de dissolution en mg/cm ² /h
Aluminium 99,9 %	1 h		10
Aluminium J. Matthey 99,995 %	290 h	essai 1	83 10 ⁻³
		» 2	93 10 ⁻³
		» 3	87 10 ⁻³
Aluminium Péchiney 99,998 %	64 h		12,5 10 ⁻³
	89 h		12 10 ⁻³
	290 h		58 10 ⁻³
Aluminium suisse polycristallin	290 h	essai 1	13 10 ⁻³
		» 2	33 10 ⁻³
Aluminium suisse bicristallin	290 h		14 10 ⁻³

Remarquons que lorsque le taux d'impu- retés varie d'un rapport 20, le taux de cor- rosion varie d'un rapport 100; l'aluminium suisse 99,998 % présente peu de différence de comportement entre l'état polycristallin et l'état bicristallin. Cependant, la répartition des impuretés dans le barreau polycristallin n'est certainement pas homogène : un rapport 3 a été observé entre les taux correspondant à deux échantillons différents taillés dans le même barreau. Les observations effectuées au microscope à balayage montrent que sur le polycristal les joints sont marqués d'un fin sillon comme sur le bicristal, cependant les piqûres sont plus nombreuses sur le polycris- tal et sont dispersées dans les grains sans rapport avec la structure. Par contre, l'aluminium A₃ Péchiney contient certaine- ment un taux de cuivre plus important que l'aluminium suisse : en effet, on note une accélération du taux de corrosion en fonction du temps et les joints sont marqués de l'effet autocatalytique observé par Metzger et al.

En conclusion, il est intéressant de noter que l'aluminium constituant les bicristaux que nous allons étudier est celui qui a la meilleure tenue à la corrosion et que le taux de cuivre résiduel est suffisamment faible pour que l'on soit à l'abri, même pour des temps d'attaque relativement longs, d'un effet autocatalytique qui serait très gênant pour analyser, comme c'est le but de notre travail, le rôle propre de la structure du joint de grains dans la corrosion intergranulaire.

II. — ÉLABORATION DES BICRISTAUX D'ALUMINIUM

Les bicristaux utilisés dans notre travail ont été préparés au Département de Métallur- gie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, par la méthode maintenant classique de fusion et solidification contrô- lées⁵⁴ *.

Elle consiste à solidifier dans une direction et à une vitesse déterminées un échantillon métallique préalablement fondu dans une nacelle horizontale. L'orientation cristallogra- phique est imposée par un germe convenable- ment disposé au contact du métal liquide à partir duquel la solidification débute. Le ger- me est un monocristal ou un bicristal; la fa- brication d'un tel germe est assez délicate : on effectue dans un monocristal un trait de scie sur la moitié de sa longueur, les deux branches ainsi obtenues sont ensuite tordues et leur position respective est ajustée et con- trôlée optiquement, puis par rayons X. Cet en- semble sert de germe intermédiaire à la fabri- cation du germe définitif. Un tube chauffant porte l'ensemble de l'échantillon à une tempé- rature légèrement inférieure au point de fu- sion du métal. Un anneau mobile à l'intérieur du tube fournit le complément nécessaire à la fusion de la partie la plus chaude de l'échan- tillon. Le mouvement de translation de l'an- neau permet alors de déplacer l'interface so- lide-liquide du germe jusqu'à l'autre extré- mité. Le métal de base est un aluminium d'origine industrielle de titre conventionnel 99,998 %¹³ dont l'analyse pondérale a été pré- sentée auparavant. La vitesse de solidification a été limitée à 3 cm/heure pour éviter des dé- formations autour de l'axe de croissance dé- celables aux rayons X quand la vitesse est trop importante. L'échantillon est maintenu sous un vide de 10⁻² torr pour diminuer les piqûres dues à l'hydrogène adsorbé; au cours de la fusion, l'échantillon se recouvre cepen- dant d'une couche d'alumine. Après refroidis- sement complet l'échantillon est extrait du four et séparé du germe par découpage à la scie électrolytique.

III. — DESCRIPTION DES BICRISTAUX

Un bicristal se présente sous la forme d'une plaquette de 16 cm de long, arrondie vers le haut, large de 1,6 cm et épaisse de 5 mm. Un décapage à l'acide à la sortie du four rend son état de surface plutôt rugueux. On appelle « tête » du bicristal la partie solidifiée en pre-

* Nous sommes très heureux de remercier ici M. le professeur Goux et ses collaborateurs qui ont bien voulu mettre à notre disposition dès 1966, des bicristaux d'aluminium.

mier, près du germe, et « queue » du bicristal la partie solidifiée en dernier.

La plupart des impuretés présentes dans le métal, ayant un coefficient de partage $k < 1$, sont de type direct, c'est-à-dire plus solubles dans le liquide que dans le solide; elles migrent pendant la fabrication du bicristal dans le même sens que le front de solidification. La queue du bicristal est donc plus chargée en impuretés.

Les échantillons utilisés sont des bicristaux de flexion symétriques désorientés d'un angle θ autour d'un axe Δ parallèle à la face plane.

Une première série se compose de quatorze échantillons de désorientations différentes et d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$; l'angle de désorientation varie entre 0° et 90° ; certaines valeurs particulières de θ ont été choisies de manière à étudier des positions caractéristiques du plan du joint vis-à-vis des deux réseaux: ainsi, aux valeurs θ , de 28° , 37° , $43^\circ 30'$, 53° correspondent respectivement les joints de maile $\{410\}$, $\{310\}$, $\{520\}$ et $\{210\}$ dans la structure cubique à faces centrées.

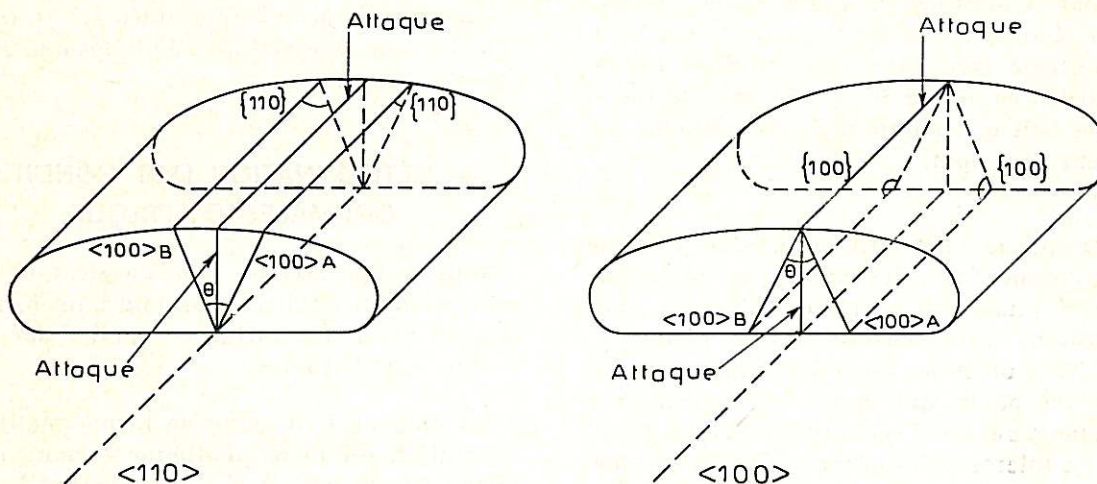


Fig. 1

Schéma des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.

La deuxième série se compose de 11 échantillons de désorientations différentes et d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$. L'angle de désorientation varie entre 0° et 180° avec certaines valeurs particulières auxquelles correspondent des joints de maile: $70^\circ 30'$ $\{111\}$, $109^\circ 30'$ $\{211\}$, $129^\circ 30'$ $\{311\}$.

Dans les deux cas, figure 1, l'angle de désorientation, dans un plan normal à l'axe de flexion, est repéré entre les directions $\langle 100 \rangle_A$

et $\langle 100 \rangle_B$ respectives du cristal A et du cristal B. L'axe de flexion est un axe commun aux deux réseaux, le plan du joint qui contient l'axe de flexion est plan de symétrie pour les deux réseaux.

IV. — MISE EN ŒUVRE DES ÉCHANTILLONS ET TECHNIQUES D'OBSERVATION

Grâce à un dispositif de scie électrolytique du laboratoire, les plaquettes bicristallines sont découpées en plusieurs parties égales dont la position vis-à-vis de la « tête » et de la « queue » est repérée avec soin.

Les échantillons sont polis mécaniquement aux papiers abrasifs, sur la face à étudier, jusqu'à la granulométrie 800, puis ensuite polis électrolytiquement dans un bain contenant 100 g de perchlorate de magnésium anhydre par litre d'alcool éthylique sous une tension de 20 volts aux bornes, pendant une heure. Le bain est maintenu à une température inférieure à 10°C . Lavés et séchés les échantillons présentent alors un aspect brillant. Ils sont ensuite pesés.

Nous avons vérifié que cette durée d'une heure suffisait pour faire disparaître la couche d'aluminium écrouie créée par le polissage mécanique antérieur. Les diagrammes de rayons X de Laue en retour sont ceux d'un métal parfaitement monocristallin. Dans nos conditions expérimentales l'épaisseur de la couche dissoute que l'on peut calculer par la loi de Faraday, en prenant comme valence apparente pour l'aluminium $1,3^{62}$, ou mesurer avec un palmer, est d'environ 100μ .

Les bicristaux sont ensuite immergés dans le bain d'attaque maintenu à 25 °C; ils reposent au fond du récipient sur la face opposée à celle qui nous intéresse et qui reste libre. Les bicristaux destinés à être comparés sont en général immergés en même temps dans le même récipient; nous avons retenu, des essais préliminaires, l'importance de la teneur en impuretés de l'aluminium étudié sur la vitesse d'attaque ainsi que l'intensification notable du processus produit par la présence de très faibles quantités d'impuretés dans le bain d'attaque; c'est pourquoi, nous n'attaquerons simultanément dans la même cellule que des échantillons de même pureté, polis électrolytiquement dans les meilleures conditions : un échantillon, poli uniquement mécaniquement, pouvant apporter des traces d'émeri ou d'autres corps étrangers incrustés dans la couche écrouie. Puisqu'il existe un gradient de concentration en impureté le long des bicristaux, il convient donc de ne comparer que des échantillons pris à des abscisses identiques et de toujours considérer la même face puisque les deux faces n'ont pas la même perfection cristalline.

Le bain d'attaque est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % en volume. Nous avons utilisé pour faire nos solutions l'acide chlorhydrique RP à 37 % de chez Prolabo dont la teneur en impuretés métalliques est inférieure à 1 ppm.

Pour que le joint soit observable, il a été nécessaire de faire des maintiens de longue durée : plusieurs centaines d'heures. Les échantillons sont ensuite lavés, séchés et pesés. Nous obtenons ainsi des données sur les pertes en poids qui nous renseignent sur l'attaque générale; l'échantillon est ensuite observé en microscopie optique et photographié. Avec un objectif de 85 et un dispositif de contraste interférentiel il est possible, dans le cas de forte attaque, de voir nettement la forme du joint, mais des mesures sont impossibles compte tenu des faibles dimensions du sillon creusé par l'attaque.

La microscopie électronique classique est sans intérêt ici : les répliques de carbone ou de plastique-carbone se déchirant toujours au niveau du joint. Seule, la microscopie électronique à balayage nous a permis, grâce à la forte profondeur de champ associée à un grossissement élevé, d'atteindre les dimensions du sillon. Observé sous incidence rasante (80° du porte-échantillon), on observe le profil du

sillon d'attaque formé à l'aplomb du joint. Toutes nos observations ont été faites sur le microscope Cambridge Stéréoscan de la Faculté des Sciences de Dijon*. Les échantillons sont directement observables en microscopie électronique à balayage puisque l'image est formée à partir des électrons secondaires émis par l'échantillon. Cependant, dans la plupart des cas, nous avons dû passer par l'intermédiaire de répliques pour résoudre des problèmes d'encombrement et de mouvement du porte-objet. Nous prenons une réplique plastique dans la zone intéressante que nous fixons sur un porte-objet de microscope; nous effectuons sur cette réplique une évaporation métallique pour obtenir une fine couche conductrice d'or ou d'or-palladium. Des comparaisons avec des observations directes nous ont montré que les images ainsi obtenues sont très fidèles. La seule précaution à prendre est de limiter l'intensité du faisceau électronique aux forts grossissements. Ceci évite ainsi la déformation de la réplique plastique.

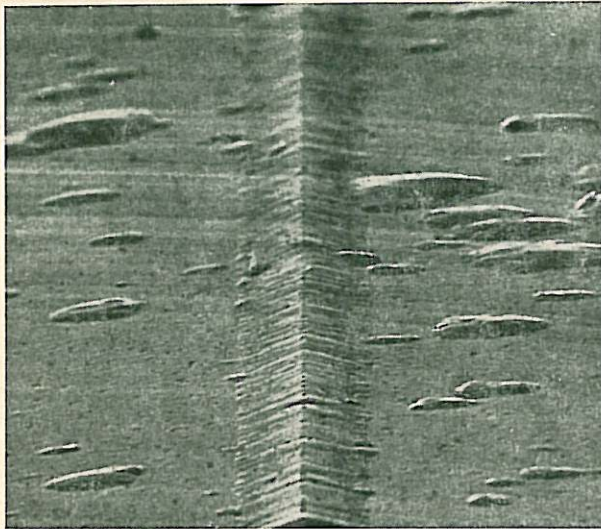
Nous avons pratiquement toujours travaillé dans la gamme de grossissement 5 000; dans ces conditions le grossissement est connu à 2 % près. L'erreur de mesure, pour un pointé sur les clichés, peut être évaluée à 2 %, ce qui entraîne une connaissance de la grandeur mesurée à 4 % près.

V. — DÉTERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES D'ATTAQUE

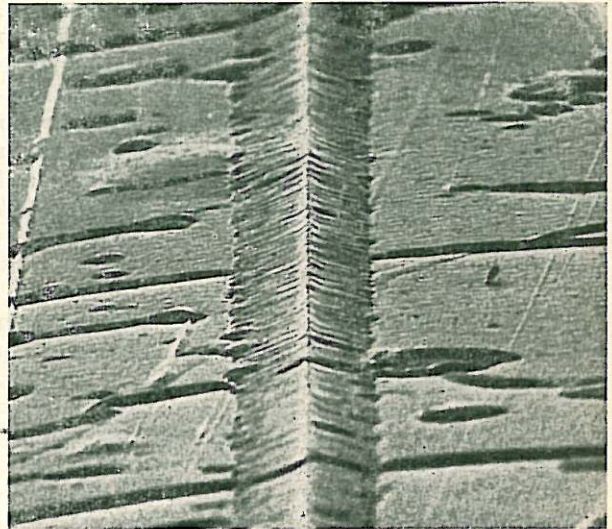
Nous avons cherché si le gradient de concentration en impuretés le long d'un bicristal pouvait avoir une influence notable sur l'importance de l'attaque.

La planche I présente de façon qualitative l'évolution du faciès d'attaque le long d'une même éprouvette. Il s'agit du bicristal désorienté de 53° après un maintien de 290 heures dans HCl 10 %. Appellons « a », « b », « c », « d » les quatre échantillons constituant le bicristal; « a » correspond à la « tête » et « d » à la « queue ». Quelques figures d'attaque marquent l'intérieur des grains de la tête « a », micrographie (a), la densité des figures augmente quand on se déplace vers la « queue » de l'échantillon, elles apparaissent aussi superposées au sillon intergranulaire, micrographie (c), pour le masquer complètement, micrographie (d), sur la zone la plus impure.

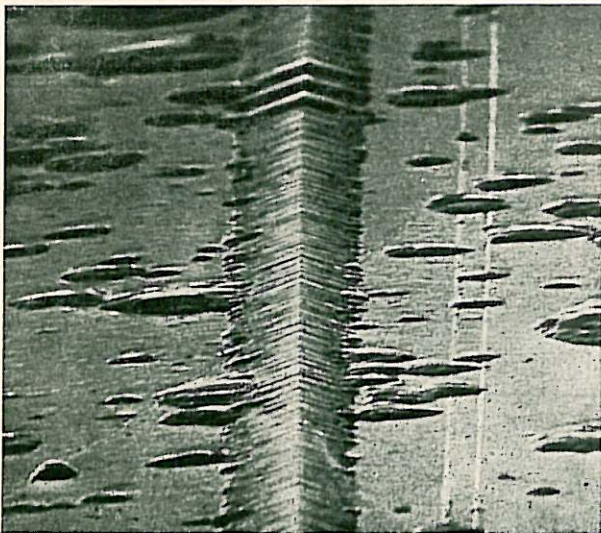
* Nous remercions très vivement M. le professeur Barret pour son généreux accueil.



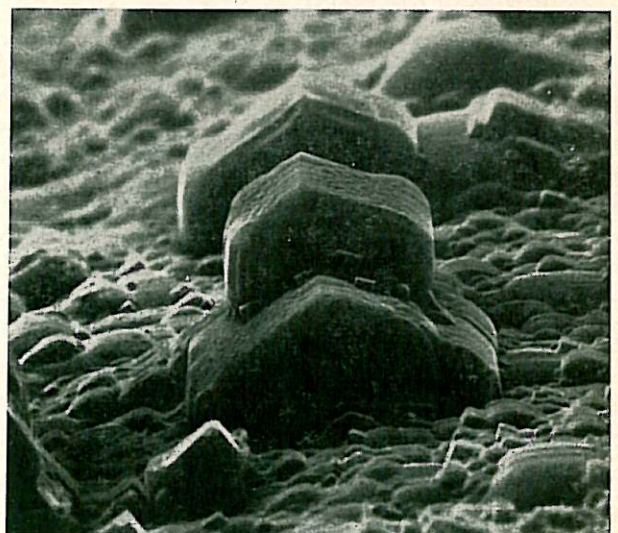
a)



b)



c)



d)

2 μ 

PLANCHE I

Faciès de l'attaque intergranulaire en fonction de l'abscisse du bicristal depuis la « tête » (a) jusqu'à la « queue » (d) du bicristal. Bicristal : $53^\circ \langle 100 \rangle$ — 290 h — HCl 10 % — 25 °C.

TABLEAU 4

ABSCISSE	PERTE en poids en mg/cm ²	VITESSE de dissolution en mg/cm ² /h	du sillon intergranulaire		
			LARGEUR en μ	PROFONDEUR en μ	ANGLE d'ouverture en °
« a »	5,2	0,018	10,7 \pm 0,1	1,6 \pm 0,05	147 \pm 2
« b »	5,3	0,018	11,2 \pm 0,1	1,7 \pm 0,05	146 \pm 2
« c »	6,4	0,022	11,1 \pm 0,1	1,8 \pm 0,05	142 \pm 3
« d »	7,3	0,025	non mesurable		

Des données quantitatives ont été obtenues, par mesure de perte en poids, sur la vitesse de dissolution et par microscopie électronique à balayage sur le profil du sillon intergranulaire. Le tableau n° 4 donne les pertes en poids et les vitesses de dissolution en fonction de l'abscisse après attaque du bicristal $53^\circ \langle 100 \rangle$ pendant 290 h, dans HCl 10 % à 25°C , ainsi que le profil du sillon intergranulaire.

Les mesures de perte en poids mettent bien en évidence l'accélération de la dissolution quand le taux d'impuretés augmente.

Le profil du sillon n'a pu être reconstitué sur l'échantillon « d », car la perturbation causée par les figures d'attaque est trop importante. Il est possible, cependant, de comparer les zones « a » et « c ». Les dimensions du sillon ne sont pas notablement modifiées;

on constate cependant une légère augmentation de sa hauteur et sa largeur vers la zone plus impure et surtout un défaut de régularité dû aux piqûres.

Nous retiendrons que le gradient en impuretés le long du bicristal affecte surtout la corrosion générale sous forme de piqûres de plus ou moins grande densité sur toute la surface de l'échantillon allant jusqu'à masquer le joint dans la partie la plus impure. Nous choisirons donc toujours la moitié la plus pure pour effectuer des mesures de précision meilleure sur le profil du sillon intergranulaire.

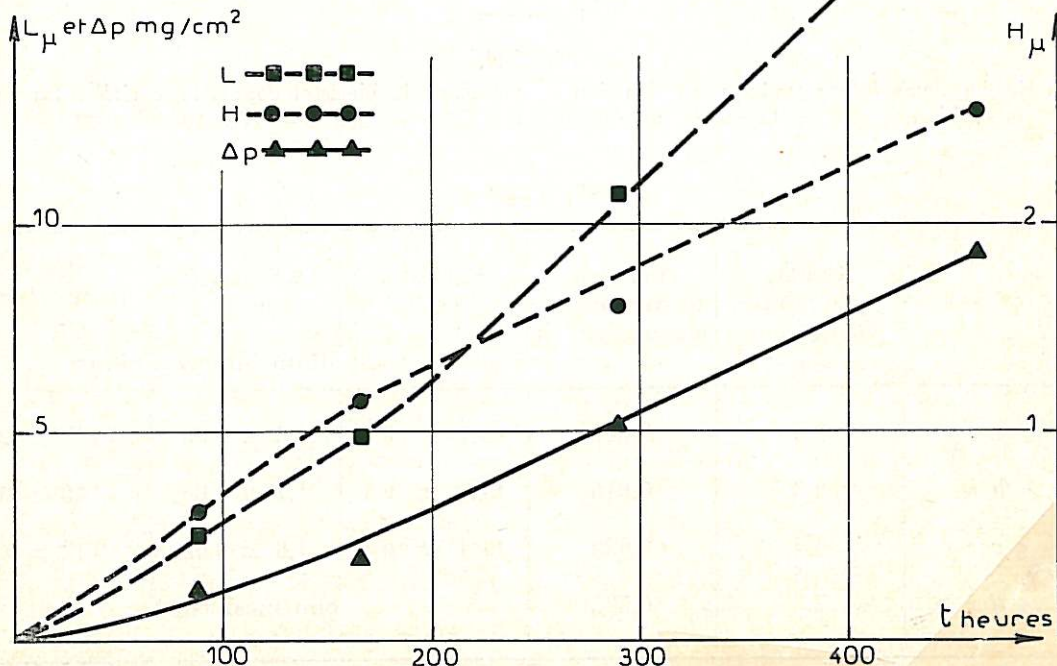
C'est sur la « tête » du bicristal 53° , où l'attaque décrite précédemment est bien régulière, que nous avons effectué des essais en fonction de la durée d'attaque. Ils se résument dans le tableau 5 :

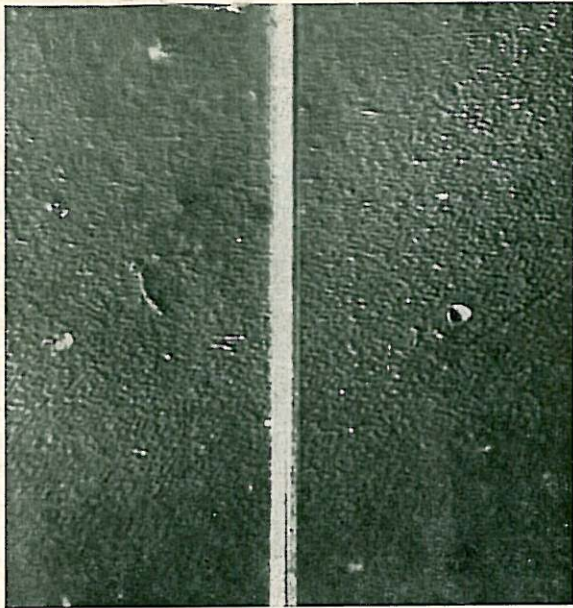
TABLEAU 5

DURÉE de l'attaque en heures	PERTE en poids en mg/cm^2	LARGEUR en μ	PROFONDEUR en μ	ANGLE d'ouverture
				en $^\circ$
du sillon intergranulaire				
89	1,25	2,65	0,63	130
166	1,98	4,90	1,15	131
290	5,20	10,70	1,60	147
462	9,35	18,85	2,55	149

FIG. 2

Largueur L et hauteur H du sillon intergranulaire, perte en poids ΔP de l'échantillon en fonction de la durée de l'attaque. Bicristal $53^\circ \langle 100 \rangle$. Attaque dans HCl 10 % à 25°C .

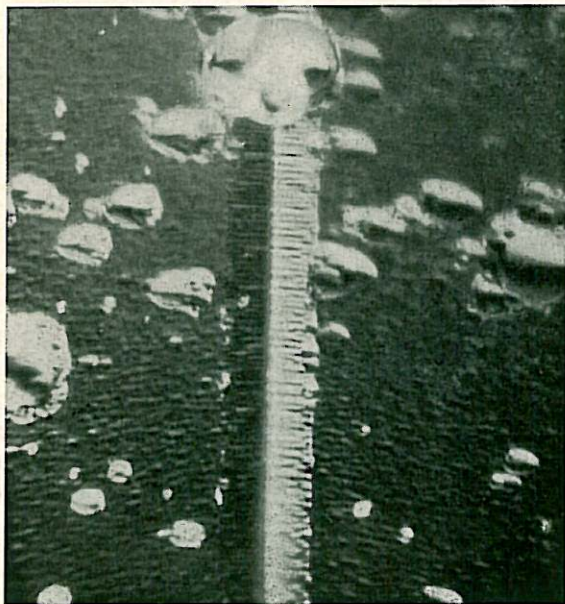




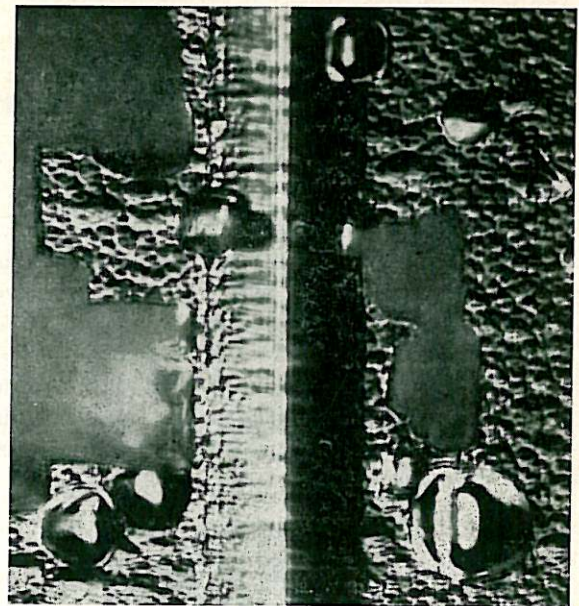
89 h



166 h



290 h



462 h

20 μ 

PLANCHE II

Faciès de l'attaque en fonction du temps.
Bicristal $53^\circ \langle 100 \rangle$ — HCl 10 % — 25°C .

Alors que la perte en poids est quasi proportionnelle au temps, dans le domaine étudié, il semble (figure 2) qu'une attaque prolongée de 400 h tende à élargir le sillon plus vite qu'il ne se creuse.

La planche II illustre les faciès observés : ces micrographies optiques mettent bien en évidence l'évolution caractéristique de l'atta-

que générale. Les traces des plans (100), peu visibles après 89 h, apparaissent sur le sillon au bout de 166 h. Très net pour 290 h, le sillon est pour des temps plus longs (462 h) perturbé par le gravage plus marqué des grains adjacents.

Après observations d'un bicristal sur la face perpendiculaire et sur la face parallèle à l'axe

de flexion nous avons pu constater que le joint est dans les deux cas révélé par l'attaque mais que son profil a des caractéristiques notablement différentes. L'étude sera donc divisée en deux parties : la première concernera une pénétration du milieu agressif dans la direction normale à l'axe de flexion et la seconde dans la direction parallèle à l'axe de flexion.

Les observations précédentes concernant l'influence de l'abscisse ou l'influence de la durée d'attaque ont toutes été faites sur la grande face des échantillons, c'est-à-dire pour une pénétration perpendiculaire à l'axe de flexion.

En conclusion nous pouvons définir maintenant les conditions optimales d'étude du profil du sillon intergranulaire en fonction de la désorientation.

Nous ne considérerons que la moitié la plus pure de chaque bicristal. L'attaque consistera en un maintien de 290 heures sans interruption dans un bain d'acide chlorhydrique dilué à 10 %, maintenu à 25 °C. Après observation au microscope électronique à balayage et prise de clichés le long du joint, on effectuera un nombre suffisant de mesures de la largeur et de la profondeur du sillon d'attaque afin d'obtenir des valeurs moyennes représentatives des deux paramètres caractéristiques du sillon d'attaque.

III - Résultats expérimentaux

L'étude qui va maintenant être présentée est divisée en deux parties : la première concerne les joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$, la deuxième les joints de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$. Elle sera complétée par un certain nombre de résultats concernant la corrosion générale de l'aluminium et les ségrégations d'impuretés au niveau des joints.

I. — JOINTS SYMÉTRIQUES DE FLEXION D'AXE $\langle 100 \rangle$

a) Pénétration dans la direction normale à l'axe $\langle 100 \rangle$.

La planche III montre, à titre d'exemple, l'aspect des joints observés pour quatre valeurs de la désorientation θ . L'attaque entraîne la formation d'un sillon à bords nets; elle fait également apparaître tout le long du joint la trace des plans (100). On observe, d'autre part, que l'attaque est beaucoup plus marquée pour des joints de forte désorientation comme 37° et 53° que pour des joints de faible désorientation, telle que 15°.

La figure 3 montre l'évolution de la largeur L et la hauteur H en fonction de la désorien-

tation θ ⁶³. Ces points expérimentaux correspondent à une expérience, c'est-à-dire qu'ils sont la moyenne des valeurs obtenues pour un certain nombre de pointés sur le joint. On peut évaluer la dispersion des résultats à 4 % autour de cette valeur moyenne. Ces courbes ne sont pas complètement définies puisque rien ne nous permet de prévoir avec certitude le comportement des joints dont la désorientation n'a pas été étudiée. Notons pourtant que les désorientations étudiées ont été choisies de façon à ne pas ignorer les joints présentant une structure particulière et donc susceptibles de provoquer des points de rebroussement sur ces courbes. De nombreuses expériences ont été menées et ont montré que cette évolution des paramètres en fonction de la désorientation est bien caractéristique. Remarquons toutefois que d'une expérience à l'autre le niveau général de l'attaque peut varier, ce qui justifie entièrement les précautions prises : ne peuvent être comparés que des échantillons immergés en même temps, pour la même durée, dans la même solution. En effet, pour une expérience donnée, les pertes en poids mesurées sont très voisines pour toutes les désorientations; par contre, la perte en poids moyenne peut différer notablement d'une expérience à l'autre.

Remarquons d'abord :

— une augmentation rapide de l'attaque au voisinage de 0° ;

— une augmentation un peu plus lente au voisinage de 90° ;

— l'absence de symétrie par rapport à $\theta = 45^\circ$;

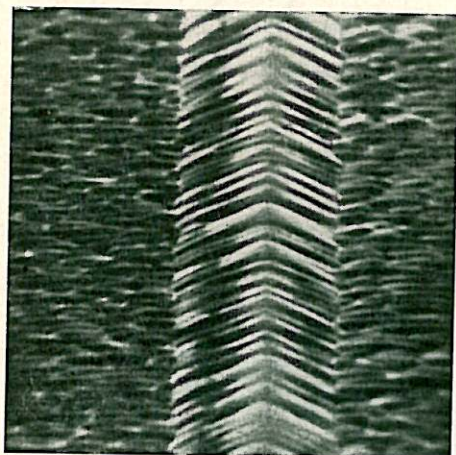
— l'attaque passe par un maximum pour une désorientation voisine de 50° .

— Le joint de macle (310) d'angle de désorientation 37° est légèrement moins creusé que les deux joints de désorientation voisine 30° et 40° .

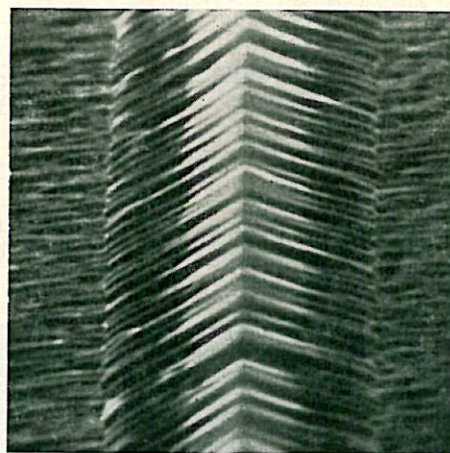
— Le joint de macle (210) d'angle de désorientation 53° ne présente pas de résistance particulière à la corrosion puisque le maximum d'attaque en fonction de la désorientation semble être voisin de cette valeur.

b) Pénétration dans la direction parallèle à l'axe $\langle 100 \rangle$

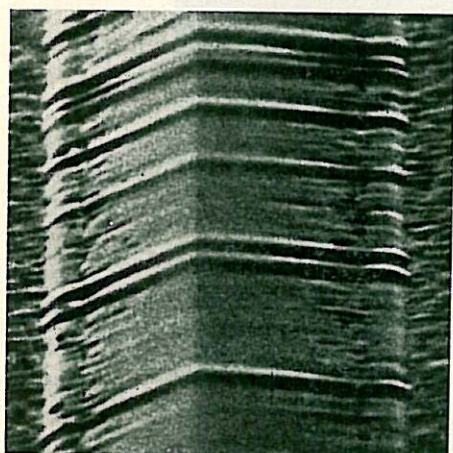
La planche IV est relative à une attaque sur la section des bicristaux, c'est-à-dire que la pénétration s'effectue parallèlement à l'axe $\langle 100 \rangle$. Bien que la durée de maintien soit identique, on constate que l'attaque est moins importante et qu'elle dépend peu de la désorientation.



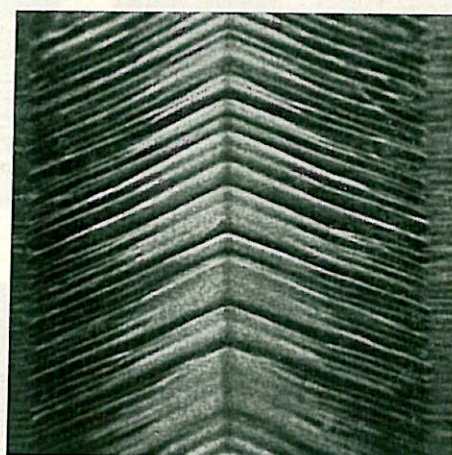
15°



28°



37°



53°

3μ

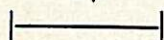


PLANCHE III

Profil du sillon intergranulaire.
290 h — HCl 10 % — 25°C .
Attaque normale à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$.

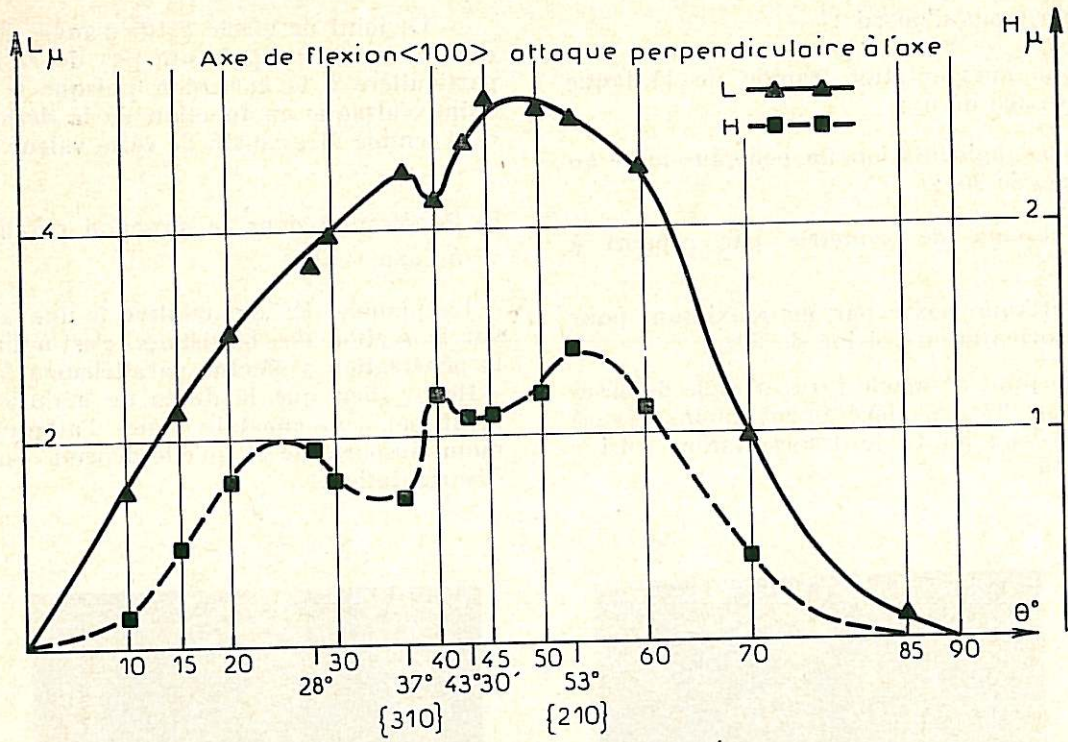
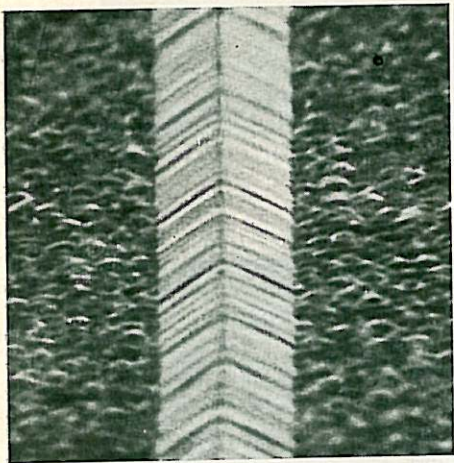
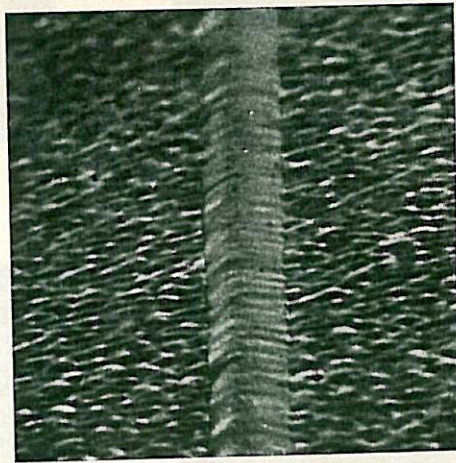


Fig. 3

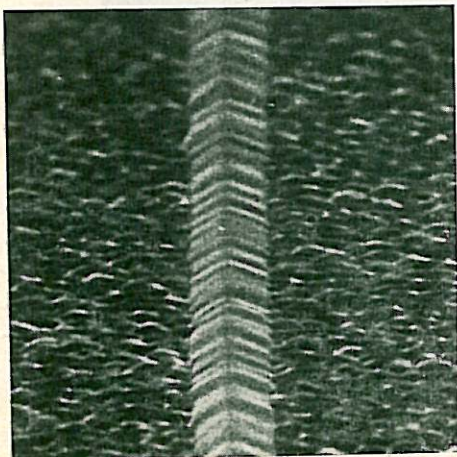
Influence de la désorientation θ sur le profil du sillon intergranulaire (largeur L et hauteur H) pour une attaque normale à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$. Attaque de 290 h, dans HCl 10 % à 25 °C.



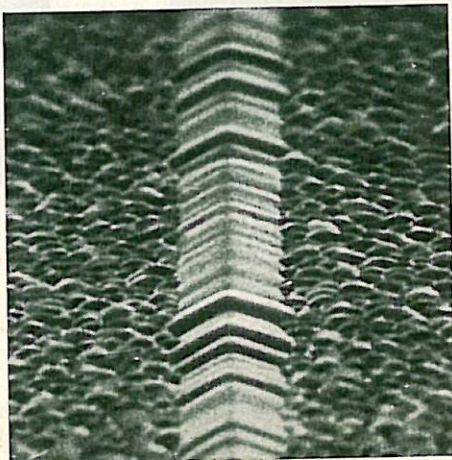
15°



37°



53°



60°

3 μ

PLANCHE IV

Profil du sillon intergranulaire.
 290 h — HCl 10 % — 25 °C.
 Attaque parallèle à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$.

La figure 4 montre l'évolution de L et de H en fonction de la désorientation θ .

Notons que ces deux courbes présentent deux maxima pour les désorientations 15° et 60°; l'évolution de l'attaque est donc rapide près de 0° et de 90°.

Quelle que soit la direction considérée, les joints de macles ne présentent pas une résistance particulière à la corrosion; on note seulement un minimum d'attaque pour {310} et un maximum pour {210} lorsque celle-ci s'effectue perpendiculairement à l'axe.

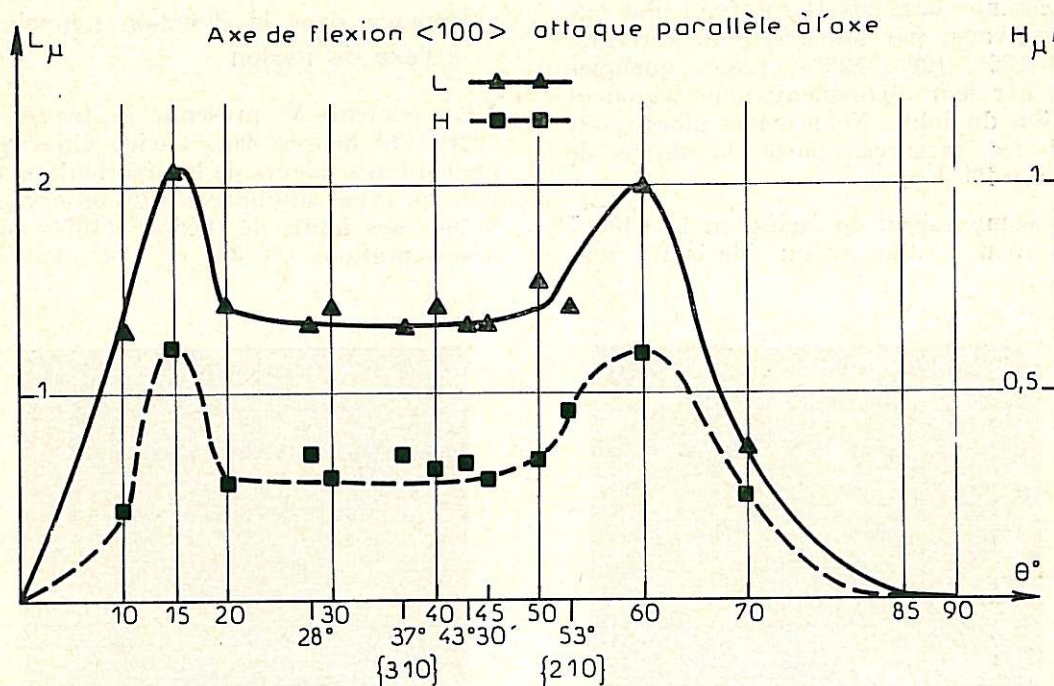


FIG. 4

Influence de la désorientation θ sur le profil du sillon intergranulaire (largeur L et hauteur H) pour une attaque parallèle à l'axe de flexion <100>. Attaque de 290 h, dans HCl 10 % à 25 °C.

Aux fortes désorientations, $20^\circ < \theta < 53^\circ$, l'attaque est indépendante de la désorientation.

Les joints de macles ne provoquent pas de point de rebroussement sur la courbe et n'ont donc pas un comportement spécial.

L'absence de symétrie par rapport à $\theta = 45^\circ$, déjà observée pour la pénétration perpendiculaire à l'axe, montre que la corrosion ne dépend pas seulement de la désorientation entre les deux réseaux mais aussi de la configuration des atomes dans le plan du joint.

c) Anisotropie de l'attaque intergranulaire

L'observation simultanée de la figure 3 et de la figure 4 met en évidence une égale et souvent meilleure résistance à la corrosion quand celle-ci se propage parallèlement à l'axe de flexion du joint. Pour des valeurs inférieures à 15°, l'anisotropie reste faible alors qu'elle est très marquée pour des valeurs de θ entre 20° et 70°⁶⁴.

Notons que pour une pénétration parallèle à l'axe le plan de la surface qui est corrodée est, quel que soit l'angle de désorientation, un plan {100}, alors que pour une pénétration normale à l'axe le plan de surface concerné varie avec θ ; c'est un plan {pqr} qui fait un angle $\frac{\theta}{2}$ avec le plan {100}.

S'il y a une anisotropie dans la vitesse de dissolution des faces en fonction de l'orientation cristalline, elle contribue à la formation du sillon intergranulaire au même titre que l'attaque au niveau du joint. Dans le cas de l'attaque parallèle à l'axe, le rôle joué par l'anisotropie de la corrosion générale doit rester le même quelle que soit la désorientation, et la variation du profil du sillon en fonction de la désorientation est due essentiellement aux modifications de la structure au niveau du joint.

II. — JOINTS SYMÉTRIQUES DE FLEXION D'AXE <110>

Nous avons d'abord opéré dans les mêmes

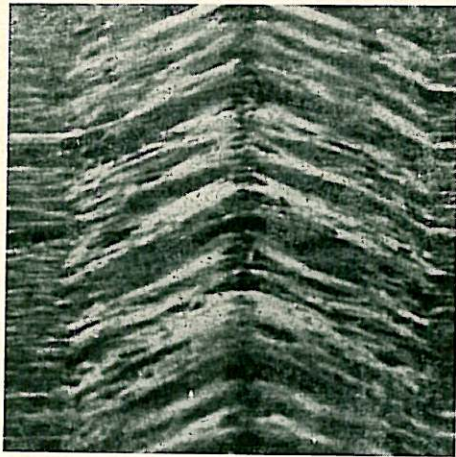
conditions que précédemment et nous avons pu constater qu'après 290 heures de maintien dans HCl 10 % à 25 °C, le faciès à l'aplomb du joint varie considérablement suivant l'angle de désorientation. S'il est encore possible dans certains cas de parler de sillon à bords nets, pour d'autres (90°) au contraire c'est une zone perturbée plutôt large mais peu profonde, comme une cuvette à fond plat que nous observons; par ailleurs, pour certaines valeurs (109°, 120°, 129°), seules quelques piqûres, par leur alignement, nous signalent la position du joint. Nous avons alors, pour faciliter les mesures, porté la durée de l'attaque à 400 heures.

Après comparaison du faciès sur la « tête » et la « queue » d'un même bicristal, nous

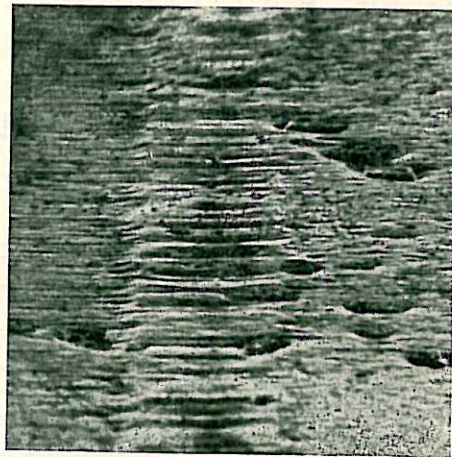
avons observé, comme dans le cas des bicristaux d'axe $\langle 100 \rangle$, que les impuretés ségréguées en « queue » augmentaient l'attaque par piqûres sur toute la surface allant jusqu'à cacher l'attaque purement intergranulaire de forme géométrique.

a) Attaque dans la direction normale à l'axe de flexion

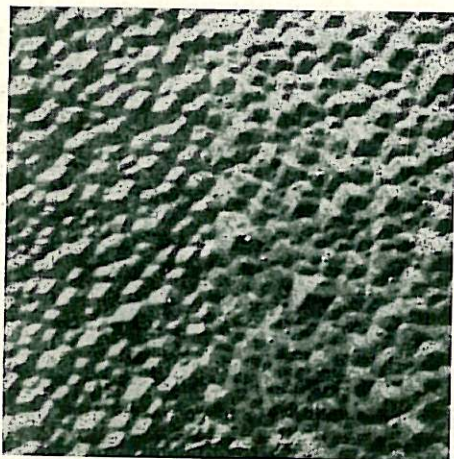
La planche V présente le faciès obtenu après 400 heures dans l'acide chlorhydrique pour quatre valeurs de la désorientation θ . On note un profil similaire à celui observé lors de l'étude des joints de flexion $\langle 100 \rangle$ pour les désorientations 70° 30' et 150°. Par contre,



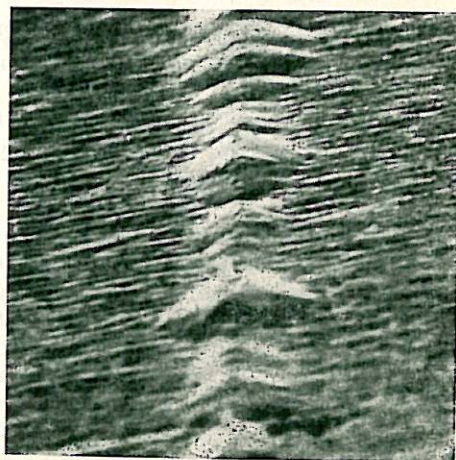
70° 30'



90°



109° 30'



150°

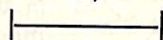
5 μ 

PLANCHE V

Profil du sillon intergranulaire.
400 h — HCl 10 % — 25 °C.
Attaque normale à l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$

l'aspect de l'attaque diffère considérablement pour la désorientation 90° : la zone perturbée très large est peu creusée. Pour une désorientation de $109^\circ 30'$, le joint de grain est invisible; seule une différence de contraste laisse deviner le passage d'un grain à l'autre. Grâce à une observation sous une incidence de 40° en microscopie à balayage, le cliché correspondant fait apparaître les arêtes des petits cubes qui ont été dégagées.

elles l'angle θ de désorientation. On remarque un profil en sillon, déjà observé, pour les valeurs de θ égales à 40° et 150° . Par contre, pour les deux macles $\{111\}$ et $\{211\}$, le joint n'est repérable que grâce aux directions $\langle 100 \rangle$ qui ont été révélées.

La figure 6 présente l'évolution de L et de H en fonction de la désorientation. On note une forte variation aux faibles désorientations,

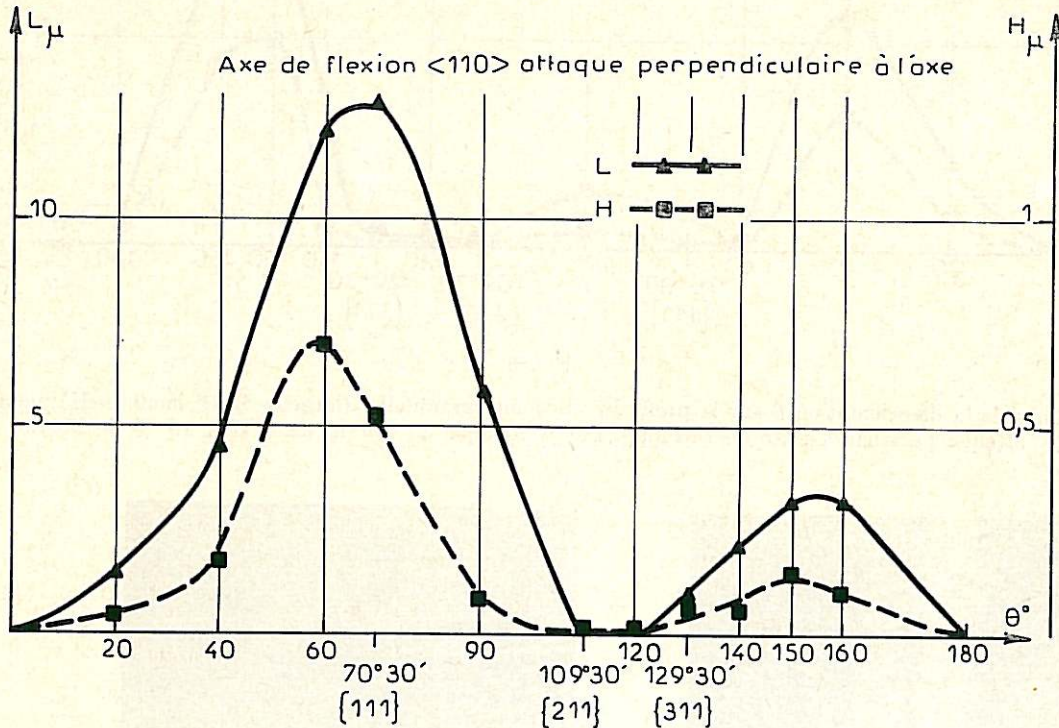


FIG. 5

Influence de la désorientation θ sur le profil du sillon intergranulaire (largeur L et hauteur H) pour une attaque normale à l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$. Attaque de 400 h, dans HCl 10 % à 25°C .

La figure 5 montre l'évolution de L et de H en fonction de la désorientation θ . Comme le laissait prévoir la planche précédente, les variations de L et de H sont tout à fait analogues : deux maxima marqués vers $70^\circ 30'$ et 150° . Les macles $109^\circ 30'$ $\{211\}$ et $129^\circ 30'$ $\{311\}$ restent peu ou pas attaquées par opposition à la macle mécanique $\{111\}$ qui présente un maximum d'attaque.

b) Attaque dans la direction parallèle à l'axe de flexion

La planche VI illustre nos observations. Dans tous les cas l'attaque fait apparaître sur la face $\{110\}$ observée les directions $\langle 100 \rangle_A$ et $\langle 100 \rangle_B$ des deux cristaux qui font entre

au voisinage de 0° et 180° avec deux maxima pour 40° et 150° . Par contre, pour les fortes désorientations comprises entre 60° et 140° , l'attaque reste faible ou pratiquement nulle, en particulier pour les trois plans de macle $70^\circ 30'$ $\{111\}$, $109^\circ 30'$ $\{211\}$ et $129^\circ 30'$ $\{311\}$.

c) Anisotropie de l'attaque intergranulaire

L'examen simultané des variations de L et de H dans les deux directions sur les figures 5 et 6 met en évidence une forte anisotropie d'attaque aux désorientations élevées.

Pour les valeurs de θ comprises entre 40° et $109^\circ 30'$, la pénétration intergranulaire est beaucoup plus rapide dans la direction perpendiculaire à l'axe; le même phénomène a

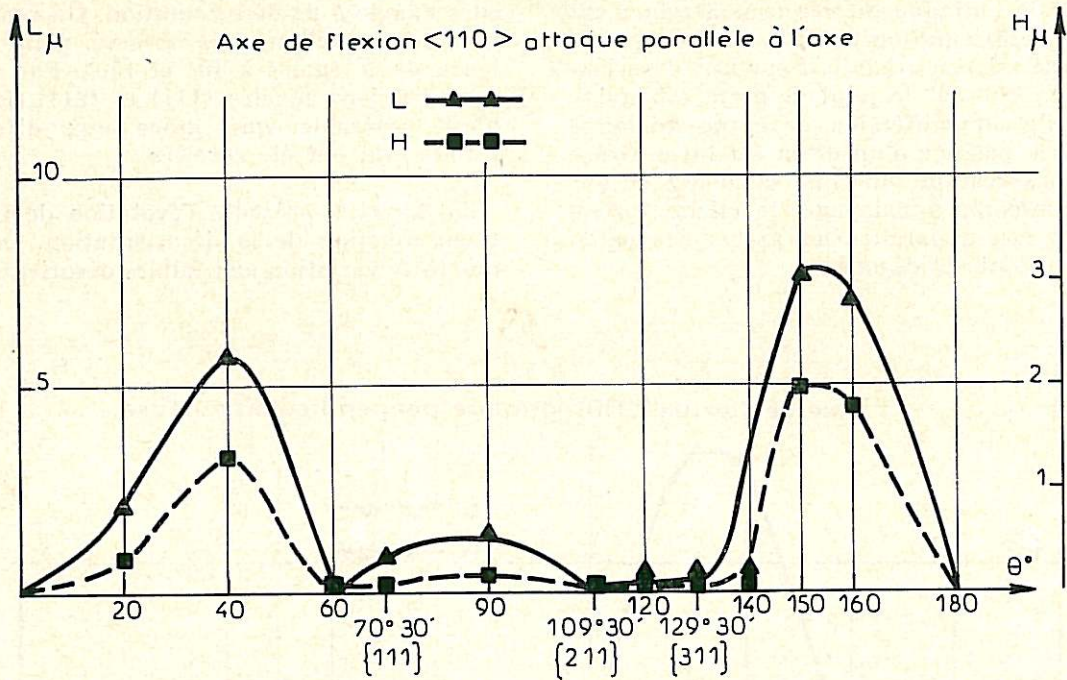
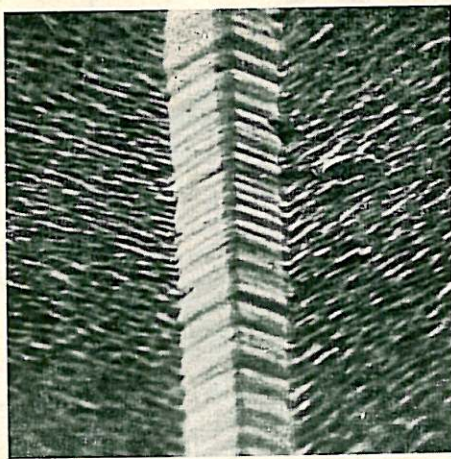
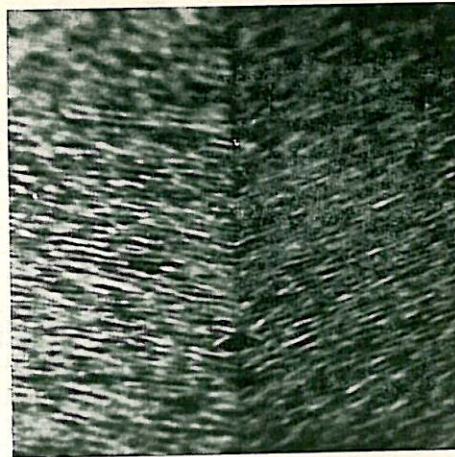


FIG. 6

Influence de la désorientation θ sur le profil du sillon intergranulaire (largeur L et hauteur H) pour une attaque parallèle à l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$. Attaque de 400 h, dans HCl 10 % à 25 °C.



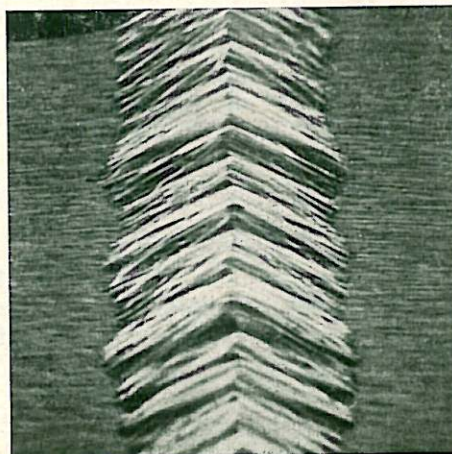
40°



70° 30'



109° 30'



150°

5 μ ——— |
PLANCHE VI

Profil du sillon intergranulaire. 400 h — HCl 10 % — 25 °C.
 Attaque parallèle à l'axe $\langle 110 \rangle$.

été noté dans le cas des joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$. Par contre, aux désorientations comprises entre 140° et 180° , l'inverse se produit : l'attaque est plus intense dans la direction parallèle à l'axe.

Remarquons le comportement très particulier de la macle $\{111\}$: fortement attaquée dans la direction perpendiculaire à l'axe, elle a, par contre, dans le sens parallèle à l'axe une parfaite résistance à la corrosion.

Notons que le plan de surface étudié, lorsqu'il s'agit d'une pénétration parallèle à l'axe est un plan $\{110\}$ indépendant de la désorientation, alors que pour une pénétration perpendiculaire à l'axe le plan de surface corrodée varie avec l'angle θ : c'est un plan $\{pqq\}$ qui fait un angle $\frac{\theta}{2}$ avec le plan $\{100\}$.

Nous pensons qu'il faudrait également tenir compte d'une éventuelle anisotropie de la vitesse de dissolution des faces qui interviendrait en plus de l'attaque purement intergranulaire observée au niveau des joints.

L'absence de symétrie par rapport à $\theta = 90^\circ$ montre que la désorientation entre les deux réseaux ne suffit pas à expliquer le phénomène étudié, il faut encore tenir compte, comme nous l'avons remarqué dans le cas des joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$, de la configuration des atomes dans le plan du joint $\{65\}$.

III. — ANISOTROPIE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM ET SÉGRÉGATIONS D'IMPURETÉS

1. - Vitesses de dissolution des faces $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$

Plusieurs observations effectuées au cours de l'attaque des bicristaux tendent à faire penser que la dissolution générale de l'aluminium s'effectue à une vitesse variable selon l'orientation cristallographique de la face concernée. Ainsi, la direction $\langle 100 \rangle$ est révélée sur les plans $\{110\}$: nous avons vu dans le cas des bicristaux de flexion $\langle 110 \rangle$ que les sections $\{110\}$ sont gravées et que l'on peut repérer l'angle θ de désorientation entre les directions $\langle 100 \rangle_A$ et $\langle 100 \rangle_B$ des deux cristaux. Par ailleurs la grande face du bicristal $85^\circ \langle 100 \rangle$, proche d'un plan $\{110\}$, est finement striée parallèlement au joint $\langle 100 \rangle$. Si nous revenons à la planche V qui présente, entre autres, l'attaque du bicristal désorienté de $109^\circ 30'$ autour de $\langle 110 \rangle$, on y observe de minuscules figures à base triangulaire; or, le plan de surface est un plan $\{111\}$. Il en résulte que les faces qui limitent ces figures semblent être de type $\{100\}$.

Par ailleurs, à cette attaque générale, se superposent, surtout sur les bicristaux d'axe $\langle 110 \rangle$ qui ont subi un maintien plus long, quelques figures de corrosion dont les caractéristiques géométriques sont plus difficiles à interpréter. Deux types de figures peuvent coexister sur le même échantillon : les unes d'aspect géométrique à base losange dont la grande diagonale correspond aux directions $\langle 110 \rangle_A$ et $\langle 110 \rangle_B$ de part et d'autre du joint, les autres plus arrondies mais allongées cette fois selon les directions $\langle 100 \rangle_A$ et $\langle 100 \rangle_B$ de chaque cristal. Il n'a pas été possible d'indexer les facettes de ces figures alors qu'une anisotropie de type face $\{100\}$ stable, aurait dû faire apparaître dans ce cas des figures rectangulaires. Nous avons donc cherché à effectuer une mesure directe de la vitesse de dissolution en fonction des indices cristallographiques du cristal pour pouvoir conclure de façon plus nette.

Si par mesure de perte en poids il est possible de déterminer la vitesse de dissolution sur chaque bicristal, en évaluant sa surface, il est impossible d'en déduire les vitesses spécifiques d'attaque de chaque face cristallographique. En effet, chaque échantillon est immergé totalement et présente à la corrosion une surface dont l'orientation varie d'un bord à l'autre : les faibles variations de perte en poids observées en fonction de la désorientation ne sont pas significatives.

Afin de préciser l'influence de l'orientation sur la vitesse de dissolution nous avons, sur une face d'orientation connue, protégé une région avec un vernis de manière à observer après attaque une dénivellation entre la zone protégée et celle corrodée. Malheureusement, quel que soit le type de protection que l'on adopte, il est impossible d'éviter la pénétration de l'acide sous le bord du vernis de telle sorte qu'au lieu d'obtenir une limite nette sous forme d'une marche, on obtient une zone assez large et perturbée. Avec ce type de profil il n'est pas aisé d'atteindre par mesure optique la différence de niveau entre les deux zones. Nous avons eu recours à l'enregistrement du profil de la surface par déplacement d'une pointe diamant très fine. Les difficultés d'exploitation de ces enregistrements proviennent en grande partie du fait que la surface de l'échantillon est toujours légèrement bombée et qu'il est nécessaire, pour faire les mesures, d'extrapoler le niveau supérieur, ceci contribue considérablement à l'incertitude sur les résultats. Les enregistrements ont été obtenus à l'aide d'un profilographe Perthen, type FTK 225, muni d'une pointe diamant de 2μ . Cette tête de lecture permet, dans des conditions appropriées, de mesurer des dénivellations jusqu'à 600 \AA . Soulignons ici que l'aluminium très pur est un métal qui se prête mal à ce type d'enregistrement : le métal très mou est rayé même par les pointes les plus

légères; il est donc impossible d'obtenir deux enregistrements successifs au même endroit. Les mesures sont présentées dans le tableau 6. Les valeurs reliées par une accolade correspondent à plusieurs passages différents sur le même échantillon. Ces dénivellations ont été observées après une attaque de 192 heures sur des bicristaux convenablement choisis, dans HCl 10 % à 25 °C. Dans les mêmes conditions nous avons traité des monocristaux d'aluminium d'une autre provenance et de pureté 99,9 % car nous ne disposions pas de monocristaux de même pureté que celle des bicristaux.

$$\frac{V \{111\}}{V \{110\}} = 1,23$$

Seul, le rapport des vitesses de la face {111} et {110} est très proche de la valeur calculée. Arora et Metzger⁵³ ont pu mesurer le rapport des vitesses de dissolution de ces mêmes faces {111} et {110} en milieu chlorhydrique plus concentré (16 %) et trouvent une valeur plus importante 1,5.

Nous retiendrons donc que, dans nos conditions expérimentales, la face {111} se dissout 20 % plus vite que la face {110} et 50 %

TABLEAU 6

FACE {100}		FACE {110}		FACE {111}	
Bicristaux	Monocristaux	Bicristaux	Monocristaux	Bicristaux	Monocristaux
6,5 μ	{ 9 μ	{ 8 μ		{ 8 μ	{ 14 μ
5 μ	{ 11 μ	{ 8 μ		{ 6,5 μ	{ 7 μ
5,5 μ	{ 8,5 μ	{ 6,5 μ		{ 8 μ	
7 μ	{ 8 μ	{ 8,5 μ		{ 8 μ	
valeur moyenne		7 μ		{ 10,5 μ	
6 μ ± 1 μ	9 μ ± 2 μ	7 μ		{ 11 μ	
		valeur moyenne		{ 10 μ	
		7,5 μ ± 1 μ		{ 10 μ	
				valeur moyenne	
				9 μ ± 2 μ	10,5 μ ± 3,5 μ

Les valeurs moyennes obtenues permettent de conclure à une certaine anisotropie : la vitesse de dissolution de l'aluminium étant de plus en plus grande quand on considère un plan {100}, puis un plan {110} et {111}. On a alors, dans le cas des bicristaux, les rapports suivants :

$$\frac{V \{111\}}{V \{100\}} = 1,50 \quad \frac{V \{110\}}{V \{100\}} = 1,25 \text{ et}$$

$$\frac{V \{111\}}{V \{110\}} = 1,20$$

Remarquons au passage que ces rapports sont plus faibles que ceux proposés dans la littérature⁶⁶ par Bussy qui indique :

$$\frac{V \{hkl\}}{V \{100\}} = \frac{h + k + l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{soit}$$

$$\frac{V \{111\}}{V \{100\}} = 1,73 \quad \frac{V \{110\}}{V \{100\}} = 1,41 \text{ et}$$

plus vite que la face {100}. Il s'agit là d'un phénomène qui n'est pas à négliger.

2. - Figures de corrosion

On sait que certains bains d'attaque font apparaître des figures de corrosion dont les caractères géométriques sont liés à la structure de l'échantillon. Leur emploi est basé sur le fait que les points d'émergence de dislocations à la surface des cristaux ont des propriétés particulières dues à l'énergie du défaut, à la perturbation locale du réseau ou à la présence d'impuretés associées à la dislocation. Comme l'a montré Wyon dans le cas de l'aluminium, seules les dislocations associées à des atmosphères d'impuretés sont en fait perceptibles à l'aide des réactifs utilisés⁶⁷.

Nous espérons, en appliquant cette méthode sur nos bicristaux, d'une part établir une corrélation entre l'apparition de figures d'attaque et la présence d'émergences de dislocations en

fonction de la structure du joint, d'autre part préciser la présence et la répartition des impuretés en observant avec attention la distribution des figures dans les grains et au voisinage du joint.

Ces essais se sont révélés assez délicats : la reproductibilité des résultats étant liée à des conditions de mise en œuvre des bains d'attaque très précises. Nous avons utilisé un bain très simple contenant en volume $\frac{1}{3}$ d'acide nitrique, $\frac{1}{3}$ d'acide chlorhydrique et $\frac{1}{3}$ d'eau à 25 °C sans addition d'acide fluorhydrique. Les facettes limitant les figures géométriques sont les faces les plus lentes à se dissoudre; on observe ainsi des figures à base carrée sur les plans (100), à base rectangulaire sur le plan (110) et triangulaire sur le plan (111). Il est possible de vérifier sur les sections des bicristaux d'axe de flexion (100) que les côtés des carrés dans un grain et dans l'autre font entre eux un angle θ ou $\pi - \theta$ qui correspond à l'angle θ de désorientation du bicristal; de la même façon sur les sections des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ les côtés des rectangles nous indiquent respectivement les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ dans chaque grain.

Nous avons considéré successivement la « queue », puis la zone médiane des bicristaux pour tenter de mettre en évidence, d'une part, une ségrégation d'impuretés le long des bicristaux; d'autre part, pour révéler des effets de ségrégations spécifiques liés à la nature propre du joint; on peut penser que c'est dans la « queue » du bicristal où la teneur en impuretés est la plus élevée que de tels effets seront plus faciles à observer.

a) « Queue » des bicristaux

Les planches VII et VIII présentent les résultats obtenus sur les faces et les sections de quelques bicristaux d'axe $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

On peut dégager de ces micrographies trois comportements différents selon l'angle de désorientation et la nature du joint :

1. — Le joint n'est pas marqué par des figures, de plus il est bordé de part et d'autre d'une zone de plusieurs microns de large exempte de figures (28° $\langle 100 \rangle$, 37° $\langle 100 \rangle$, 120° $\langle 110 \rangle$, 160° $\langle 110 \rangle$).

2. — On remarque de nombreuses figures accolées le long du joint et une zone libre plus ou moins large de part et d'autre du joint (15° $\langle 100 \rangle$, 53° $\langle 100 \rangle$).

3. — Le joint n'est pas marqué et la distribution homogène des figures de corrosion

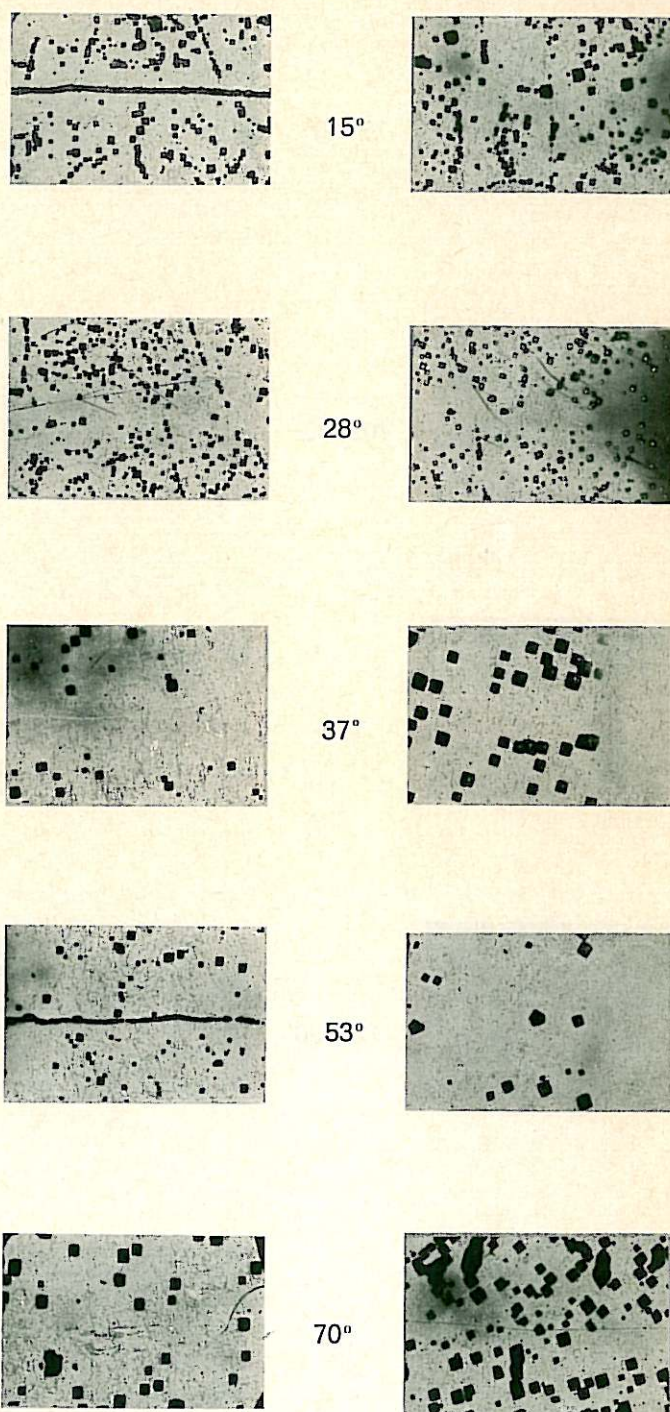


PLANCHE VII

Figures de corrosion formées sur la « queue » des bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$:
(HCl 1/3 — HNO₃ 1/3 — H₂O 1/3).

n'est pas perturbée au voisinage du joint. Cette distribution est caractéristique de certains joints de macles telles les macles (111), (211) et (311), c'est-à-dire 70° $\langle 110 \rangle$, 109° 30' $\langle 110 \rangle$ et 129° 30' $\langle 110 \rangle$.

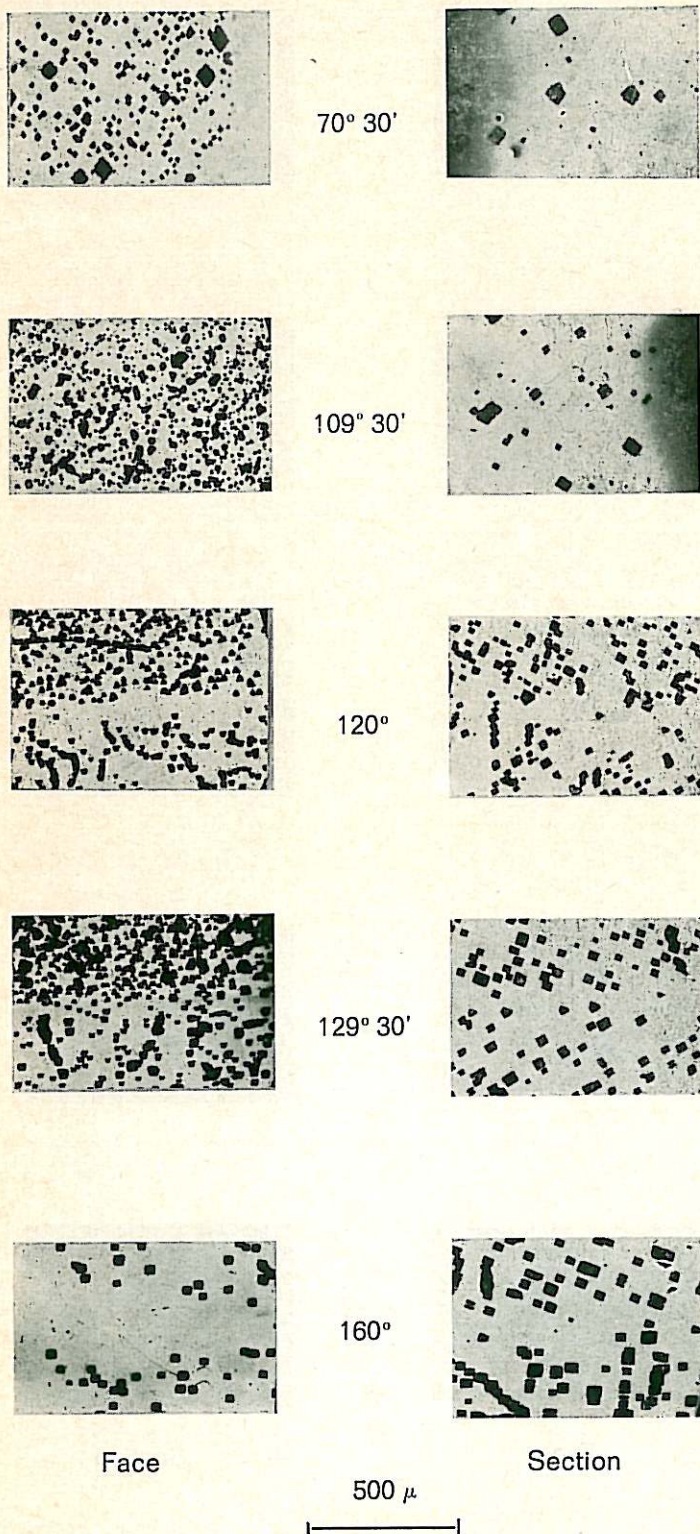


PLANCHE VIII

Figures de corrosion formées sur la « queue » des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$:

(HCl 1/3 — HNO₃ 1/3 — H₂O 1/3).

La distribution du premier type s'observe pour des joints de forte ou de faible désorientation, la largeur de la zone « propre » étant un peu plus faible dans ce dernier cas.

La distribution du deuxième type correspond à celle du premier type, mais semble révéler en outre un taux d'impuretés global plus important et un joint fortement chargé d'impuretés.

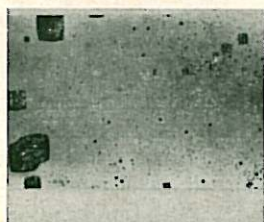
Les macles (210) et (310) se comportent comme les joints de faible désorientation, c'est-à-dire que leur présence modifie la répartition de figures de corrosion en leur voisinage. La zone exempte de figures est cependant assez étroite.

Comme on peut le voir sur les planches VII et VIII, les phénomènes que nous venons de décrire sont beaucoup plus nets sur la face que sur la section des échantillons; en effet, la densité des figures observées est en général plus faible sur la section et les défauts de répartition des figures moins perceptibles; par ailleurs, les joints 15° $\langle 100 \rangle$ et 53° $\langle 100 \rangle$ qui présentent une forte attaque sur la face ne sont plus révélés sur la section. On peut cependant supposer que ces « queues » de bicristaux ont concentré une plus grande quantité d'impuretés.

Pour expliquer les concentrations de figures sur le joint et les zones exemptes de figures au voisinage du joint, il faut se rappeler que le joint de grain agit comme un piège à impuretés et un piège à lacunes. Si toutes les lacunes au voisinage du joint sont absorbées par le joint, la possibilité ultérieure de diffusion des impuretés dans cette région est en conséquence fortement réduite; aussi, la formation d'atmosphère d'impuretés au voisinage des dislocations est peu probable: ces dislocations non décorées ne peuvent donc être révélées au cours de l'attaque. Par ailleurs, le joint peut attirer fortement les impuretés et se révéler comme dans le deuxième type chargé d'impuretés mais entouré d'une zone appauvrie en impuretés. En fait, sauf exception comme les joints 15° $\langle 100 \rangle$ et 53° $\langle 100 \rangle$, tous les joints étaient pratiquement exempts de figures de corrosion, ce qui est caractéristique⁶⁷ d'un taux global d'impuretés très faible. Cette absence d'attaque au joint dans la plupart des cas ne permet donc pas de conclure à un enrichissement relatif des joints en impuretés vis-à-vis de la matrice. Cependant, il est très intéressant de noter le comportement particulier des macles (111), (211) et (311). La distribution uniforme des figures de corrosion en leur voisinage laisse supposer l'absence d'interaction avec les lacunes, donc une très bonne organisation des atomes au niveau du joint. Ceci est particulièrement net dans le cas de la macle (211) qui, comme nous l'avons vu, résiste très bien à la corrosion. Comme nous le constaterons plus loin, les calculs d'énergie ne prévoient pas un tel comportement.



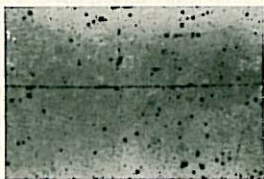
a)



b)



c)



d)

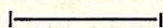
500 μ 

PLANCHE IX

- a) Attaque générale de 48 h dans HCl 10 % à 50 °C, de la queue » du bicristal désorienté de 28° autour de l'axe $\langle 100 \rangle$;
Figures de corrosion formées sur la partie médiane du bicristal désorienté de 40° autour de l'axe $\langle 100 \rangle$;
- b) immédiatement après polissage électrolytique ;
- c) même échantillon réattaqué un mois après ;
- d) échantillon attaqué une seule fois un mois après polissage.

Ces résultats sont relatifs à des échantillons attaqués dans un milieu différent de celui mis en œuvre au cours de notre attaque intergranulaire. Il nous a paru intéressant

dans quelques cas de reconsidérer le comportement de la « queue » des bicristaux dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Pour accélérer les phénomènes, nous avons effectué un maintien à une température supérieure (50 °C) pendant 48 heures. La micrographie (a) de la planche IX illustre le faciès observé dans ces conditions. Il s'agit d'un joint 28° $\langle 100 \rangle$. Le sillon intergranulaire est bordé de part et d'autre d'une zone large d'une centaine de microns où la densité des figures apparues est beaucoup plus faible que dans les grains. Dans ce cas, nous pouvons conclure que cette zone est plus « propre », c'est-à-dire que la teneur en impuretés est plus faible dans le cœur des grains. Cette conclusion est étayée par le fait que la vitesse de dissolution dans ce milieu est plus importante dans la partie impure des bicristaux, en bonne corrélation avec les vitesses de dissolution mesurées sur des aluminiums de pureté différente.

Nous avons déjà vu que cette zone est appauvrie en lacunes ; cet appauvrissement en lacunes s'est donc accompagné d'une migration des impuretés ; or l'absence de figures de corrosion du joint ne révèle pas d'enrichissement du joint lui-même en impuretés ; on en conclut donc à un mouvement inverse des lacunes et des impuretés. Ce mouvement peut s'expliquer dans le cas du cuivre étant donné l'énergie de liaison lacune-cuivre dans l'aluminium⁶⁸. Le fer et le silicium sont les éléments qui se trouvent en plus forte proportion dans le métal que nous avons utilisé ; cependant, les données concernant les énergies de liaison lacune-fer et lacune-silicium dans l'aluminium sont insuffisantes pour préciser avec certitude le sens éventuel de déplacement de ces éléments par rapport au déplacement des lacunes. Selon Wyon⁶⁷, la présence de fer au niveau du joint lui-même serait, pour des teneurs en fer de quelques ppm dans la matrice, non décelable par la méthode des figures de corrosion car ce fer s'y trouverait, après refroidissement lent, sous forme de Al_3Fe . Le peu de fer en solution dans le plan du joint serait alors insuffisant pour décorer le réseau des défauts cristallins.

b) Zone médiane des bicristaux

Nous avons opéré dans les mêmes conditions sur la partie médiane des bicristaux où le taux global en impuretés a diminué presque de moitié¹³.

Pour toutes les désorientations autour de l'axe $\langle 110 \rangle$, la distribution des figures apparues immédiatement après polissage est parfaitement uniforme et le joint n'est absolument pas marqué. Dans ce cas, il semble que le nombre de dislocations révélées, donc dé-

corées, d'une atmosphère d'impuretés ne soit plus limité par le plus ou moins grand taux de lacunes mais plutôt par le taux très faible des impuretés. En ce qui concerne les joints d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$, un défaut de densité est encore légèrement observable pour quelques désorientations comme 30° et 40° . Les possibilités de migration et de ségrégation d'impuretés associées au déplacement des lacunes piégées par le joint sont fortement réduites lorsque la pureté du métal augmente, et deviennent alors impossibles à déceler.

Il est important de remarquer que l'attaque de l'aluminium dépend non seulement de sa structure mais aussi des propriétés de la couche d'oxyde le recouvrant. Des résultats reproductibles ne peuvent être obtenus que si les attaques sont effectuées dans des conditions rigoureusement identiques. En particulier, le vieillissement de la couche d'oxyde formée après polissage électrolytique modifie considérablement les résultats. Les micrographies (b), (c), (d) de la planche IX illustrent nos observations. Il s'agit du joint $40^\circ \langle 100 \rangle$. Menée immédiatement après polissage électrolytique, l'attaque ne marque pas le joint (micrographie b); le même échantillon réattaqué un mois après dans les mêmes conditions présente une physionomie différente : la micrographie (c) montre, en effet, une succession de petites figures qui soulignent la trace du joint. La micrographie (d) présente l'aspect de l'échantillon attaqué, une seule fois, un mois après le polissage électrolytique. Le dégagement d'hydrogène observé après le « vieillissement » de la couche protectrice est moins violent et les figures formées, pour le même temps d'immersion, plus petites. Une modification des propriétés de la couche d'oxyde formée à l'air après polissage électrolytique est assez probable; cette couche peut croître en épaisseur, elle peut aussi adsorber de la vapeur d'eau. Nous avons simulé le vieillissement de la couche d'oxyde, soit en augmentant son épaisseur, soit en lui faisant subir un traitement d'hydratation. L'épaisseur de la couche a été augmentée artificiellement par oxydation anodique dans un bain saturé de phosphate d'ammonium bibasique; la tension aux bornes de la cellule est de 15 volts. L'épaisseur limite de la couche d'alumine est d'environ 200 Å. Un deuxième échantillon, après polissage électrolytique, a été

maintenu plusieurs heures dans l'eau bouillante de façon à examiner le comportement d'une couche d'oxyde hydratée. Dans les deux cas décrits, il semble que la couche soit plus protectrice; le dégagement gazeux est peu violent et les figures d'attaque de petites dimensions; cependant, il n'apparaît en aucun cas de figures à l'aplomb du joint. La décoration du joint par des figures est donc liée au temps mais ne peut cependant être expliquée, à la température ambiante, par une diffusion des impuretés dans le joint avec en conséquence un enrichissement en impuretés de la couche d'oxyde à l'aplomb du joint. Il peut s'agir plutôt d'une adsorption préférentielle d'impuretés provenant de l'atmosphère à la limite des grains où la couche d'oxyde présente un défaut de structure. S'il s'agit en fait d'un défaut de structure à l'aplomb du joint, remarquons qu'effectivement les joints de faibles désorientations, tels $15^\circ \langle 100 \rangle$ et $85^\circ \langle 100 \rangle$, ne semblent pas être sensibles au phénomène de vieillissement décrit. A ce sujet, nous avons spécialement testé le comportement de la macule {211} de forte énergie : quel que soit le vieillissement et le temps d'attaque, il n'apparaît aucune figure sur le joint; la couche est donc parfaitement régulière, ce qui confirme la bonne résistance à l'attaque que nous avons toujours observée pour ce joint.

L'ensemble des observations que nous avons effectuées en utilisant ces bains d'acides montre que les résultats fournis par la technique des figures de corrosion doivent être utilisés avec prudence. Cette technique nous a permis cependant de caractériser l'absence d'interaction de certains joints de macule avec les défauts et les impuretés de la matrice.

Pour les joints quelconques, seule une technique d'analyse très fine (sonde de Castaing, analyseur ionique) pourrait permettre l'identification des éléments étrangers ségrégués aux joints, encore que les faibles dimensions de la zone à explorer et la quantité de matière à détecter soient à l'heure actuelle à la limite de résolution de ces appareils. Il faudrait plutôt, comme cela a été fait dans le cas des aciers inoxydables, atteindre la nature des zones intergranulaires par des méthodes de spectroscopie des électrons Auger⁴⁴.

IV - Discussion des résultats

I. — CONFRONTATIONS DES RÉSULTATS AVEC DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

1. - Influence du milieu sur la corrosion intergranulaire de l'aluminium

Boos et al.²⁴ ont étudié de façon systématique le comportement dans l'eau pressurisée de joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. La corrosion, par l'eau chaude à 150° , provoque sur les bicristaux la formation à l'aplomb du joint d'un sillon dont ils ont mesuré la profondeur par microscopie optique.

La figure 7 présente ces résultats pour les deux axes de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ en fonction de la désorientation θ .

La pénétration par l'eau chaude dans la direction normale à l'axe $\langle 100 \rangle$ croît presque régulièrement jusqu'à la désorientation 50° puis décroît jusqu'à 90° ; dans la direction parallèle à l'axe, cette pénétration est fortement favorisée et passe par un maximum pour une valeur très faible de la désorientation 15° . Remarquons que, dans l'acide chlorhydrique, si la pénétration normale à l'axe croît aux fortes désorientations jusqu'à la position de macle 53° (210), il existe cepen-

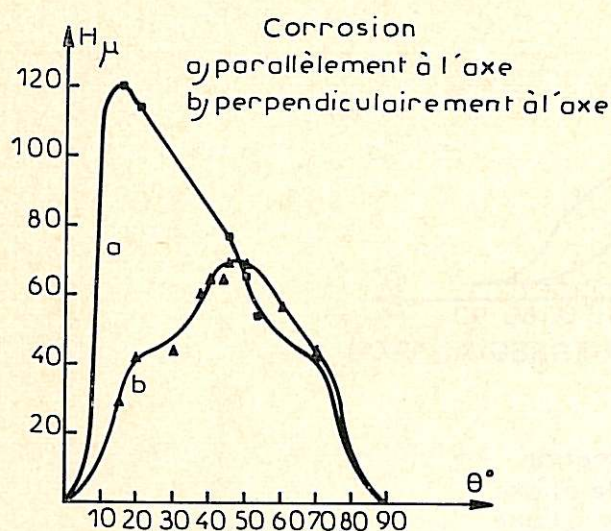
dant un joint qui présente une meilleure résistance à la corrosion : c'est la macle (310) de désorientation 37° . Contrairement à ce qui a lieu dans l'eau chaude, l'attaque parallèlement à l'axe en milieu chlorhydrique est réduite et présente deux maxima pour des valeurs faibles de la désorientation.

Comparons maintenant la pénétration perpendiculaire à l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$: très importante aux fortes désorientations, elle présente cependant dans l'eau chaude deux minima très marqués pour les joints de macle (111) $70^\circ 30'$ et (311) $129^\circ 30'$. Nos observations sont ici très différentes puisque la macle (111) présente, elle, une très forte pénétration dans cette direction et que les macles (211) et (311) sont très peu attaquées.

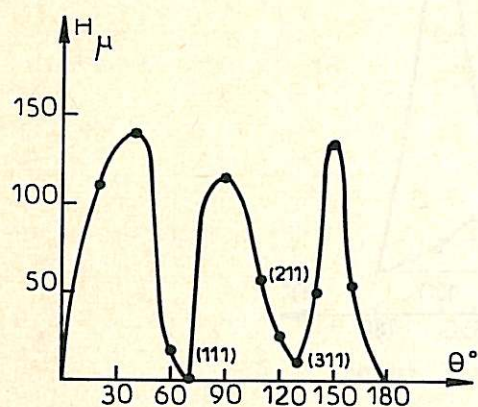
Finalement, le comportement des joints de grains diffère sensiblement suivant le milieu agressif. Ceci est lié à la nature même des phénomènes de corrosion. On sait qu'un aluminium de pureté courante se montre beaucoup plus résistant à la corrosion dans l'eau pressurisée qu'un aluminium de haute pureté qui subit une attaque intergranulaire très marquée²⁴. Compte tenu de ce comportement, Boos fait intervenir la diffusion d'hydrogène interstitiel selon des directions privilégiées pour expliquer d'une part le rôle des impuretés et d'autre part l'anisotropie du joint dans l'eau pressurisée : celle-ci ne résulterait pas de la structure intrinsèque du joint mais de sa position par rapport aux deux réseaux qu'il sépare. Or, nous avons vu que dans l'acide chlorhydrique les phénomènes sont complètement différents puisque les impuretés accélèrent notablement la corrosion de l'aluminium. Comme nous le verrons plus loin, nous pensons que dans ce milieu l'anisotropie de la vitesse de dissolution en fonction de la densité des plans peut jouer un rôle important.

2. - Diffusion intergranulaire dans des joints de flexion $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$

Les phénomènes de diffusion intergranulaire ont souvent été utilisés pour caractériser le degré d'organisation des joints de grains. En effet, on conçoit bien que, plus la zone intergranulaire est perturbée, plus la diffusion de l'élément y est facilitée. Plusieurs auteurs ont remarqué de plus une importante anisotropie de ce phénomène : il est généralement admis que ce sont les canaux de mauvais accord ou les lignes de dislocations parallèles à l'axe du joint qui favorisent la pénétration intergranulaire dans cette direction : le rapport du coefficient de diffusion dans une direction parallèle et une direction perpendiculaire à l'axe de flexion du joint est toujours supérieur à 1 mais dépend de la désorientation des deux cristaux^{69, 70}.



A) joints de flexion $\langle 100 \rangle$ (Boos 1970)



B) joints de flexion $\langle 110 \rangle$ (Boos 1970)

FIG. 7

Corrosion de l'aluminium dans l'eau pressurisée (Boos 1970). Profondeur du sillon d'attaque H en fonction de la désorientation θ :

- A) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$,
 a) corrosion parallèle à l'axe,
 b) corrosion perpendiculaire à l'axe;
- B) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 110 \rangle$ corrosion perpendiculaire à l'axe.

A ce sujet, il est intéressant de rappeler les résultats de Herbeuval et al. (fig. 8) concernant l'hétérodiffusion du zinc dans des bicristaux d'aluminium de mêmes caractéristiques que ceux que nous étudions ici; il est manifeste que, quels que soient l'axe et la désorientation, la pénétration est toujours plus importante dans la direction parallèle à l'axe. Pour l'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ (fig. 8 B), les deux courbes de pénétration parallèle et

perpendiculaire à l'axe, en fonction de l'angle de désorientation, ont la même allure; les joints de macles $\{111\}$, $\{211\}$ et $\{311\}$ ne permettent pas une pénétration plus rapide que dans les grains adjacents. Il est intéressant de noter que malgré son énergie relativement élevée, la macle $\{211\}$ a une organisation telle qu'elle favorise peu la diffusion intergranulaire. Ce fait peut être rapproché de la très bonne tenue à la corrosion dans l'acide chlo-

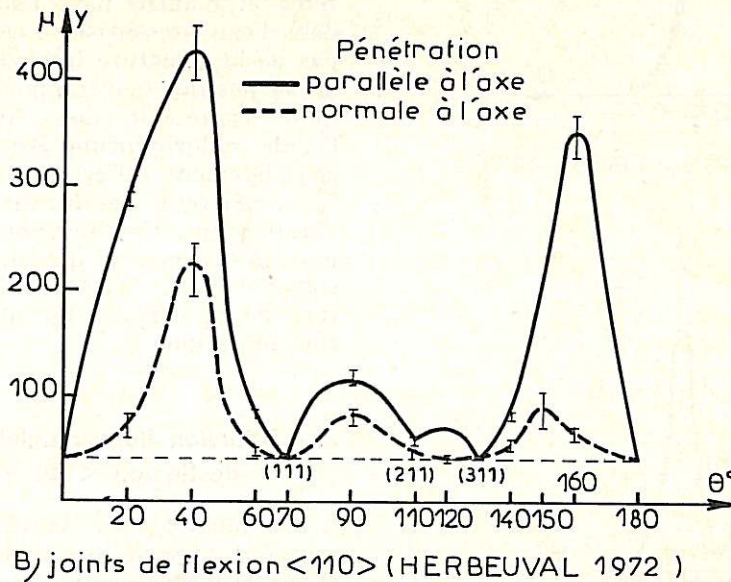
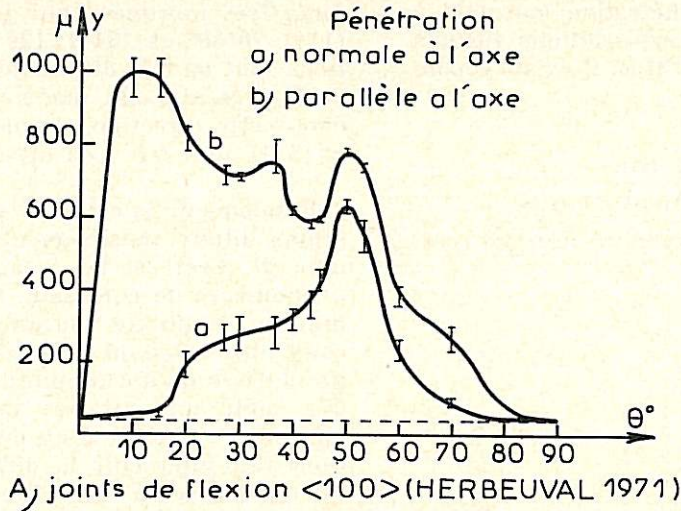


FIG. 8

Hétérodiffusion du zinc (Herbeuval 1971-1972).
Profondeur de pénétration Y en fonction de la désorientation θ :

- A) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$,
a) pénétration normale à l'axe,
b) pénétration parallèle à l'axe;
- B) pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 110 \rangle$,
— pénétration parallèle à l'axe,
- - - pénétration normale à l'axe.

rhydrique que nous avons toujours observée lors de notre étude. En ce qui concerne les autres désorientations, nous remarquons un assez bon parallélisme entre une forte pénétration du zinc et une forte attaque intergranulaire dans l'acide chlorhydrique. Seul reste inexpliqué le comportement en milieu chlorhydrique de la macle (111) qui présente une très faible résistance à la corrosion dans la direction normale à l'axe du joint.

Considérons maintenant les joints d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ (fig. 8 A) : la pénétration perpendiculaire à l'axe croît nettement avec la désorientation jusqu'à la valeur 50° puis décroît; par contre, on observe parallèlement à l'axe un maximum très marqué pour une faible désorientation ($\theta = 15^\circ$), puis une pénétration de plus en plus faible même pour de fortes désorientations; seules, les macles (210) et (310) semblent accélérer quelque peu la pénétration par rapport aux désorientations voisines. Bien que des joints de désorientation comprise entre 30° et 60° ne diffèrent, énergiquement parlant, pratiquement pas, la pénétration par diffusion perpendiculaire à l'axe double entre 30° et 50° , comme double la profondeur du sillon intergranulaire formé dans l'acide chlorhydrique. De même, on remarque parallèlement à l'axe un maximum de diffusion et un maximum d'attaque dans l'acide chlorhydrique pour une très faible désorientation de 15° .

3. - Précipitations intergranulaires

La technique des figures de corrosion n'a pas permis de détecter un enrichissement des joints de grains en éléments étrangers sauf dans le cas des joints $15^\circ \langle 100 \rangle$ et $53^\circ \langle 100 \rangle$; cependant, nous avons noté que cette méthode est aveugle dans le cas où l'élément étranger, comme le fer, se trouve à l'état de microprécipités de Al_3Fe . Lecoze et al.⁷¹ ont étudié la densité et le volume des précipités dans le cas de bicristaux d'un alliage d'aluminium à 3,5 % de cuivre ayant subi divers traitements thermiques. Le nombre de précipités de Al_2Cu par unité de surface du joint, qu'il s'agisse de joints d'axe $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$, augmente d'autant plus que le raccordement des réseaux est meilleur au niveau du joint; par suite, le volume moyen d'un précipité est d'autant plus petit que leur densité est grande. Les deux bicristaux de joint $15^\circ \langle 100 \rangle$ et $53^\circ \langle 100 \rangle$ pour lesquels nous avons observé, en « queue d'échantillon », l'apparition de figures de corrosion, correspondent donc, selon Lecoze, à des joints qui favorisent la nucléation de petits précipités nombreux et bien individualisés. Cependant, pour les autres désorientations, nos observations n'ont pas suggéré la présence de précipités au niveau des joints. Il ne semble donc pas que des phases étrangères au niveau du joint puissent

jouer un rôle important dans les phénomènes de corrosion que nous avons étudiés.

4. - Données énergétiques et corrosion intergranulaire de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique

a) Axe de flexion $\langle 100 \rangle$

Considérons d'abord les prévisions théoriques : l'énergie intergranulaire d'un joint de grain est la somme de son énergie élastique et de son énergie chimique : l'énergie élastique est l'énergie des atomes situés dans la zone de déformation élastique, alors que l'énergie chimique est l'énergie des atomes situés au cœur du défaut.

Le calcul⁷², dont nous avons indiqué le principe dans le premier chapitre, fait apparaître qu'aux fortes désorientations le champ de contrainte est localisé au voisinage immédiat du joint et que l'énergie chimique vaut environ trois fois l'énergie élastique; par ailleurs, l'énergie élastique présente de faibles minima pour des joints de relativement haute coïncidence (22° , 37° , 53° , 67°), alors que l'énergie chimique ne montre qu'un maximum très plat; l'énergie intergranulaire présente alors une forte variation au voisinage de 0° et 90° ; par contre, entre 20° et 60° , elle dépend peu de la désorientation, comme le montre la figure 9 (a).

Hasson et al.⁷², par la méthode du nœud triple, sur des tricristaux orientés d'aluminium 99,998 %, ont pu mesurer l'énergie intergranulaire des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$. Ils montrent que l'énergie intergranulaire à 640°C ne dépend de l'angle θ que pour les valeurs voisines de 0° et 90° . Dans le domaine des joints de grand angle, cette énergie est sensiblement constante; les variations d'énergies calculées qui restent très faibles ne sont donc pas détectables par cette méthode de mesure.

Si nous nous reportons aux figures 3 et 4 qui présentent la largeur et la profondeur du sillon intergranulaire formé pendant l'attaque dans HCl dans deux directions, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$, nous remarquons que dans la direction perpendiculaire à l'axe l'importance de l'attaque ne cesse de croître jusqu'à la désorientation 53° , puis redécroit jusqu'à 90° ; il faut noter de plus un minimum pour le joint de macle (310) de 37° de désorientation. Aux fortes désorientations, l'attaque intergranulaire ne suit donc pas l'évolution de l'énergie intergranulaire. Dans la direction parallèle à l'axe, l'attaque aux fortes désorientations est plus faible que celle des joints peu désorientés (15° et 60°).

b) Axe de flexion $\langle 110 \rangle$

Les travaux théoriques et expérimentaux de Hasson²² ont montré que pour des joints symétriques d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$, l'énergie dépend fortement de la désorientation (fig. 9 b), d'une part pour les joints peu désorientés (θ voisin de 0° ou de 180°), d'autre part au voisinage de désorientations qui correspondent aux macles $\{111\}$ et $\{311\}$. En se reportant aux figures 5 et 6, on voit une correspondance entre l'attaque importante observée vers 50° et 150° et les maxima d'énergie

la macle $\{211\}$ qui présente la meilleure résistance à la corrosion est celle qui, énergétiquement, ne se distingue pas des joints quelconques et que la macle d'énergie minimale $\{111\}$ se corrode fortement dans la direction perpendiculaire à l'axe. Soulignons que le calcul de Hasson conduit à une énergie pratiquement nulle pour le joint de macle $\{111\}$. Ceci est valable pour certains métaux cubiques faces centrées mais pas pour l'aluminium. Différentes déterminations expérimentales permettent d'estimer celle-ci à environ une centaine d'ergs par cm^2 ⁷³. Hasson explique cette

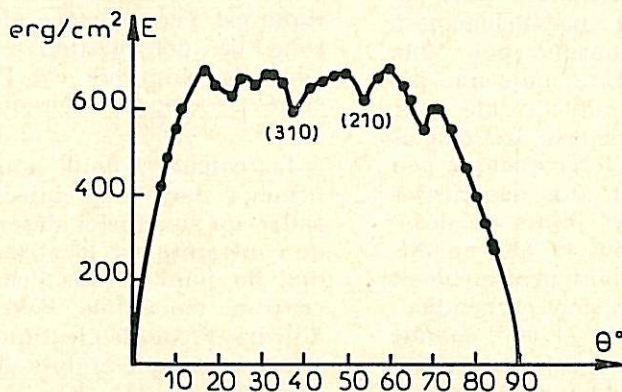
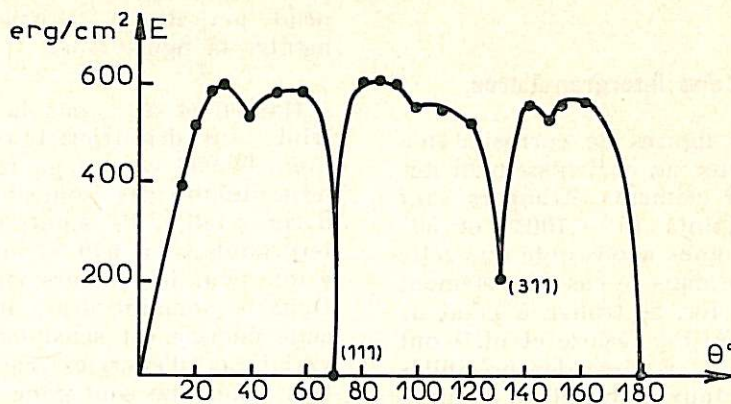
a) joints de flexion $\langle 100 \rangle$ (HASSON 1972)b) joints de flexion $\langle 110 \rangle$ (HASSON 1972)

FIG. 9

Variation de l'énergie intergranulaire E en fonction de la désorientation θ (Hasson, 1972) :

- pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 100 \rangle$,
- pour des joints de flexion symétriques d'axe $\langle 110 \rangle$.

mesurés et calculés par Hasson pour ces mêmes désorientations. Il faut noter par contre que l'attaque reste faible dans le domaine de désorientations voisin de 100° , domaine où l'énergie intergranulaire est élevée. Il est surprenant par ailleurs de constater que

valeur particulièrement faible par le choix de l'hypothèse de centralité des forces interatomiques utilisée dans le calcul. En effet, lorsque les deux cristaux sont en position de macle $\{111\}$, tous les atomes du joint ont leurs premiers et seconds voisins aux mêmes

distances que s'ils étaient dans un cristal parfait; or, le potentiel de Morse utilisé n'est fonction que de la distance et ne tient pas compte de la variation d'énergie due à la « rotation » des liaisons. La forte énergie trouvée par Hasson dans le cas de la macle (211) est confirmée par la mesure et par le comportement de cette même macle dans l'eau pressurisée. Si l'énergie de la macle (111) est légèrement sous-estimée par le calcul, il ne semble pas que celle de la macle (211) puisse être mise en doute.

Weins⁷⁴, dans le cas très particulier du joint de macle (210), a cherché, par calcul sur ordinateur, la structure d'énergie minimale en utilisant trois types de potentiels : potentiel de Morse, potentiel 6-12 de Lennard-Jones et potentiel 4-7. Il s'est avéré que si le type de potentiel choisi affecte peu la structure du joint, par contre l'énergie intergranulaire en est fortement modifiée : les valeurs extrêmes dans ce cas étant 40 ergs/cm² et 13 400 ergs/cm²; la valeur la plus raisonnable, 1 500 ergs/cm², obtenue avec le potentiel de Morse, paraît relativement élevée. D'autre part, les potentiels attribués à des métaux différents entraînent des structures différentes; il apparaît donc que la structure du joint dépend non seulement de la géométrie des deux cristaux mais aussi du matériau considéré; il est intéressant de retenir qu'il semble que ce soit le potentiel de Morse qui rende le mieux compte de la nature du métal, puisqu'il fait intervenir sa compressibilité. En fait, les résultats de Hasson sont basés sur le potentiel le mieux adapté actuellement; cependant, il n'est pas interdit de penser que l'on pourrait obtenir des valeurs énergétiques qui rendent mieux compte des résultats expérimentaux en utilisant d'autres potentiels : en réalité, étant donné le caractère de la liaison métallique, il faudrait faire appel à un calcul introduisant simultanément tous les électrons mobiles puisque les atomes sont liés par le nuage électronique⁷⁵.

En conclusion, nous dirons que l'énergie intergranulaire est une donnée insuffisante pour interpréter complètement la corrosion des joints de grains. D'une part, c'est une valeur scalaire qui ne peut donc rendre compte d'un phénomène anisotrope; d'autre part, elle ne peut expliquer les différences de comportement en milieu chlorhydrique non désaéré et dans l'eau pressurisée : en particulier, les joints de macle semblent présenter une réactivité qui dépend étroitement du milieu agressif.

5. - Structure des joints étudiés

Nous analyserons ici les données les plus récentes concernant la structure des joints de grains, afin de relever les éléments qui pour-

raient rendre compte en partie de nos résultats expérimentaux.

Nous nous référons également aux travaux effectués dans le laboratoire du professeur Goux et exposés dans la thèse de Hasson²² : ce sont les seuls auteurs qui aient entrepris, pour un axe de flexion donné, une étude systématique de la totalité du domaine possible de désorientations.

a) Axe de flexion <100>

Quelle que soit la désorientation, il apparaît que la structure du joint peut être analysée comme formée de défauts linéaires parallèles à l'axe de flexion; le calcul et des considérations cristallographiques permettent de dire quelle est la morphologie du cœur des défauts et leur équidistance.

Aux faibles désorientations, le joint serait constitué de défauts linéaires d'axe <100> séparés par des zones de bon cristal. Quand la désorientation augmente, les zones de bon cristal diminuent et disparaissent pour la désorientation 53° : le joint est alors constitué de défauts juxtaposés identiques; lorsque la désorientation dépasse 53°, les défauts s'espacent de nouveau et laissent apparaître des zones de bon cristal; le cœur du défaut est différent; vers 90°, on peut décrire le joint en terme de dislocations de vecteur de Burgers de type $\frac{a}{2}$ <110>.

Ce dernier point permet d'expliquer pourquoi toutes les courbes présentant la variation, en fonction de la désorientation, de la corrosion, de la diffusion, de la ségrégation intergranulaires, sont asymétriques par rapport à la désorientation 45°.

Par ailleurs, la densité des défauts augmente avec la désorientation jusqu'à la valeur 53°; nous avons là une analogie avec l'évolution de l'attaque, perpendiculaire à l'axe de flexion en milieu chlorhydrique : les défauts étant séparés par des zones de bon cristal de plus en plus restreintes quand la désorientation augmente, nous permettent de penser que la pénétration est de plus en plus facilitée dans la direction perpendiculaire à l'axe.

Vis-à-vis de la pénétration parallèlement à l'axe, la structure du joint constitué de canaux de bon accord bien séparés par des canaux de mauvais accord permet d'expliquer, dans le cas des faibles désorientations, pourquoi les dimensions des sillons observés sur la section des bicristaux sont plus importantes pour les désorientations 15° <100> et 60° <100> que pour les fortes désorientations; cependant, ces caractéristiques structurales ne permettent pas de comprendre le plus faible

niveau de l'attaque intergranulaire sur les sections.

b) Axe de flexion $\langle 110 \rangle$

Lorsque la désorientation est faible, la structure serait analogue à celle obtenue pour la désorientation voisine de 90° dans le cas de l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ puisque le plan de joint est voisin d'un plan $\{110\}$.

Lorsque la désorientation croît, la densité de défauts croît jusqu'à la valeur de $\theta = 26^\circ 32'$. Au delà, les zones de bon cristal sont remplacées par des zones peu perturbées dans lesquelles l'arrangement atomique est celui de la macle $\{111\}$; pour $\theta = 70^\circ 30'$, l'arrangement atomique est parfait au voisinage du joint : les deux cristaux sont en position de macle. Lorsque θ augmente, le joint redevient une paroi de défauts avec cependant des formes plus compactes. Pour $\theta = 129^\circ 30'$ — macle $\{311\}$ — le nombre de liaisons perturbées est minimum. Quand on approche 180° le cœur des défauts s'élargit et apparaissent des zones de bon accord comme dans le cas des joints de flexion $\langle 100 \rangle$ de faible désorientation (le plan de joint tend vers un plan $\{100\}$).

Aux faibles et très fortes désorientations, les défauts parallèles à l'axe de flexion sont bien séparés les uns des autres par des zones de bon accord, ils constituent des zones où la pénétration est favorisée, ce qui rend bien compte du fait qu'entre 150° et 180° l'attaque observée en milieu chlorhydrique est plus rapide sur la section que sur la face.

La structure de la macle $\{211\}$ rend compte de son énergie relativement élevée : son organisation est à peine moins perturbée que celle d'un joint assez voisin de forte énergie : 99° soit $\{533\}$. L'absence de corrosion observée dans le cas de cette macle $\{211\}$ reste donc encore inexplicée. Ce point a été vérifié ultérieurement sur un certain nombre de bicristaux provenant de différentes séries de fabrication.

Par ailleurs, si l'on considère nos résultats, il apparaît que lorsque l'on s'écarte d'une position de joint d'énergie minimum, comme $129^\circ 30'$, les propriétés ne sont pas considérablement modifiées : les joints de 120° et 140° restent des joints assez peu attaqués dans nos conditions.

II. — INFLUENCE DE L'ANISOTROPIE DE DISSOLUTION DES FACES CRISTALLINES DE L'ALUMINIUM SUR LE PROFIL DU SILLON INTERGRANULAIRE

Nous avons confronté précédemment nos résultats avec des données expérimentales et

théoriques. Nous avons pu dégager certaines corrélations entre les données structurales et le comportement des joints de grains vis-à-vis de la corrosion dans l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas pu, cependant, expliquer l'ensemble des phénomènes observés. Pour aller plus loin, il semble qu'il ne faille pas considérer uniquement le phénomène de corrosion comme localisé au niveau du plan du joint, mais tenir compte de l'ensemble des phénomènes qui provoquent l'apparition d'un sillon aux caractéristiques géométriques bien définies. Ainsi, l'anisotropie de dissolution des différentes faces cristallines peut influencer fortement le développement de l'attaque initiée par la perturbation cristalline. Cette dernière ne concerne que quelques distances interatomiques et se chiffre en angströms alors que les sillons apparus sont larges de plusieurs microns. Ce phénomène pourrait être comparé à la formation de figures de corrosion où un défaut cristallin est nécessaire pour initier une figure, alors que la forme de cette figure ne dépend plus que des vitesses relatives de dissolution des différentes faces cristallines dans le milieu considéré⁷⁶.

Aussi est-il intéressant dans cet optique de reconsidérer les profils des sillons, connus avec une assez bonne précision, grâce à la microscopie électronique à balayage. Rappelons que lorsque l'on considère l'attaque perpendiculaire à l'axe de flexion, le plan de surface exposé au milieu agressif varie continuellement avec l'angle de désorientation, alors que dans le cas d'une attaque parallèle à l'axe le plan de surface est, pour un axe de flexion donné, indépendant de l'angle de désorientation. C'est pourquoi, ayant mis en évidence et mesuré précédemment en milieu chlorhydrique des différences de vitesse de dissolution entre les faces $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$ de l'aluminium, nous allons essayer maintenant de considérer l'incidence de cette anisotropie sur le profil des sillons formés sur la face supérieure des bicristaux, en fonction de la désorientation.

Dans deux cas limites on peut facilement concevoir la forme du sillon intergranulaire; la dissolution sur la face, en cours d'attaque à une vitesse V_1 , est au moins aussi rapide qu'au niveau du joint. Il ne se forme pas de sillon, ce qui peut correspondre à un joint très peu désorienté; par ailleurs, l'absence d'attaque intergranulaire sera d'autant plus nette que la face exposée aura une vitesse propre de dissolution plus grande. Dans le cas contraire, l'attaque au niveau du joint est concentrée dans une zone étroite et se propage très vite. La forte perturbation cristallographique et chimique engendre une vitesse de dissolution V_2 , à l'aplomb du joint, beaucoup plus grande que V_1 : le fossé très profond provoque la désagrégation rapide du mé-

tal; ce comportement est facilement observable en milieu chlorhydrique pour un aluminium chargé d'impuretés. Or, dans le cas de nos bicristaux, même pour des joints très attaqués, la profondeur du sillon est très faible vis-à-vis de l'épaisseur de métal dissous uniformément sur toute la surface : par exemple, dans le cas d'un joint $53^\circ \langle 100 \rangle$, la profondeur, mesurée après 290 h d'attaque, du sillon est de $1,6 \mu$ alors que la couche dissoute uniformément est épaisse d'une vingtaine de microns. Il faut bien souligner que le défaut à l'aplomb du joint est visible et mesurable uniquement parce que l'attaque générale est parfaitement régulière et que l'amplitude des défauts superficiels est restée très faible. Il en résulte que la vitesse V_2 à l'aplomb du joint est très peu supérieure à la vitesse V_1 dans tous les cas étudiés. Il est bien évident que ces vitesses ne sont définies que pour les conditions de notre étude. Une modification de la teneur en oxygène de la solution ou des conditions hydrodynamiques du

fluide pourrait conduire à des rapports des vitesses V_1 et V_2 différents.

1. - Joints d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$

Nous appellerons α l'angle d'ouverture du sillon intergranulaire. Cet angle α est évalué sur les clichés de microscopie électronique à balayage en même temps que sont effectuées les mesures de largeur et profondeur données dans le précédent chapitre.

Nous présentons sur la figure 10, en fonction de la désorientation, la valeur moyenne de l'angle α du sillon observé sur la face supérieure des bicristaux après un certain nombre d'attaques de 290 h à 25°C , ainsi que les écarts maxima observés. Ces écarts s'expliquent, d'une part, par la précision des mesures qui, dans le meilleur des cas, est de $\pm 1^\circ$ et peut atteindre $\pm 5^\circ$ quand le sillon est moins bien formé; d'autre part, on ob-

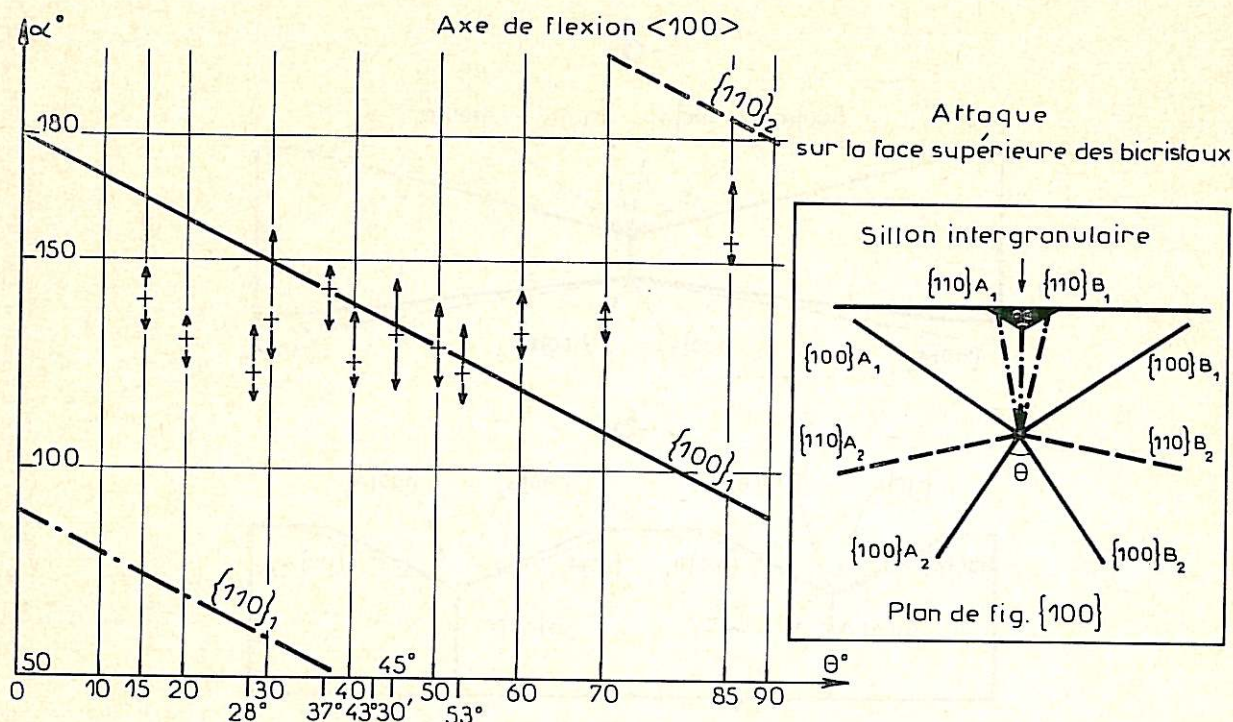


FIG. 10

Comparaison, en fonction de la désorientation θ , de l'angle d'ouverture α du sillon intergranulaire formé sur la face supérieure des bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ et de l'angle formé par les plans $\{100\}_1$ et $\{110\}_2$ schématisés à droite de la figure.

- · — · — angle formé par les plans $\{110\}_{A1}$ et $\{110\}_{B1}$;
- angle formé par les plans $\{100\}_{A1}$ et $\{100\}_{B1}$;
- · — · — angle formé par les plans $\{110\}_{A2}$ et $\{110\}_{B2}$.

Attaque normale à l'axe $\langle 100 \rangle$ - 290 h - HCl 10 %
25 °C.

serve des différences dans l'importance de l'attaque d'une expérience à l'autre. Ces différences sont dues au fait que ces expériences sont menées en corrosion libre; le potentiel de corrosion peut pour diverses raisons fluctuer d'un essai à l'autre. Il serait intéressant pour de essais ultérieurs de l'imposer grâce à un montage potentiostatique.

Sur la même figure nous avons schématisé et mis en évidence la nature des plans sus-

ceptibles d'intervenir dans la formation du profil du sillon : il existe deux familles de plans $\{100\}$ dont l'une (qui sert à définir la désorientation) est mal disposée pour intervenir sur le faciès d'un sillon formé sur la face supérieure. Par contre, la première famille de plans $\{100\}_1$ émerge à la surface en cours de dissolution sous un faible angle d'incidence; cette position est assez favorable pour être révélée pendant l'attaque. Nous avons donc porté sur cette figure l'angle formé par les

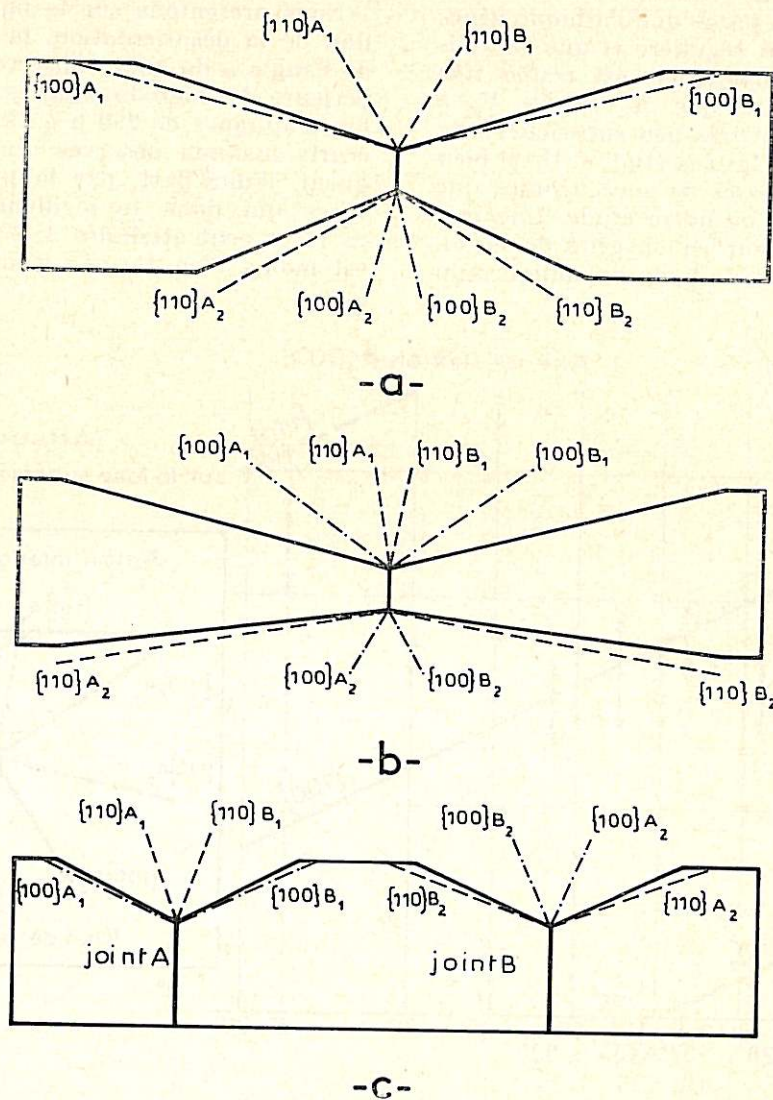


FIG. 11

Profil du sillon intergranulaire formé sur la face supérieure et inférieure d'un bicristal.

- a) joint de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et de désorientation 28° ;
- b) joint de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et de désorientation 70° ;
attaque normale à l'axe 72 h - HCl 10 % - 50°C ;
- c) profil des sillons intergranulaires A et B formés sur la même face d'un tricristal;
joint de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ de désorientation 50° ;
attaque normale à l'axe 48 h - HCl 10 % - 50°C .

plans $\{100\}_{A1}$ et $\{100\}_{B1}$ respectifs des deux cristaux en fonction de la désorientation; de même, nous avons fait figurer les angles formés par les deux familles de plans $\{110\}$. Les variations de ces trois angles sont représentées, en fonction de la désorientation, par trois droites parallèles.

En confrontant nos valeurs expérimentales et ces droites, il apparaît que l'angle du sillon est toujours supérieur à 115° et que les plans de la famille $\{110\}_1$ émergent sous une incidence trop forte pour être révélés dans ces conditions.

Aux fortes désorientations (θ compris entre 30° et 53°), il semble que le sillon intergranulaire soit limité par des faces $\{100\}$. Rappelons que dans ce domaine de désorientation l'énergie intergranulaire ne varie pratiquement pas, ce qui explique assez bien que l'attaque observée sur la section, c'est-à-dire parallèlement à l'axe, reste constante; par contre, sur la face supérieure la profondeur et la largeur d'attaque continuent à augmenter avec la désorientation. Si l'on se souvient pourtant que les défauts de structure sont de plus en plus rapprochés quand la désorientation augmente jusqu'à 53° , on peut imaginer que la profondeur d'attaque suive aussi cette évolution et augmente jusqu'à 53° ; le profil du sillon serait alors lui-même contrôlé par la position des plans $\{100\}$ dégagés par l'attaque.

tible de produire des différences notables dans les profils étudiés.

L'attaque a été effectuée à 50°C pour accélérer la dissolution et observer des sillons de bonnes dimensions. Nous avons, par ailleurs, vérifié que ces modifications des conditions expérimentales n'entraînaient pas de changements fondamentaux dans les cinétiques respectives de dissolution de la matrice et de la zone intergranulaire.

Le tableau 7 suivant présente les mesures effectuées sur ces deux échantillons après maintien de 72 h à 50°C dans HCl 10 %.

Les schémas (a) et (b) de la figure 11 présentent la géométrie de ces deux bicristaux, ainsi que les profils des sillons observés.

Dans le cas du joint $28^\circ \langle 100 \rangle$, il apparaît d'abord que la profondeur perturbée est pratiquement identique sur l'une et l'autre faces. Les faces des sillons seraient limitées par des plans $\{100\}_1$ sur la face supérieure et $\{110\}_2$ sur la face inférieure. L'angle formé par les plans $\{100\}_1$ étant plus obtus que l'angle formé par les plans $\{110\}_2$, il en résulte que pour une même profondeur la largeur mesurée est plus importante sur la face supérieure. Cette observation révèle donc là encore le rôle non négligeable de l'orientation cristalline de la matrice.

TABLEAU 7

	$28^\circ \langle 100 \rangle$			$70^\circ \langle 100 \rangle$		
	L	H	α	L	H	α
Face supérieure	17,7 μ	3 μ	$145^\circ \pm 5^\circ$	9 μ	1,25 μ	$151^\circ \pm 4^\circ$
Face inférieure	14,3 μ	2,9 μ	$133^\circ \pm 3^\circ$	13 μ	0,75 μ	$166^\circ \pm 5^\circ$

Le rôle de l'anisotropie de la dissolution anodique dans la formation du sillon intergranulaire peut également être mis en évidence si l'on tient compte du sens de l'attaque sur la direction normale à l'axe de flexion $\langle 100 \rangle$. En effet, comme le montre le schéma de la figure 10, l'angle d'émergence des plans $\{100\}$ et $\{110\}$ sur le plan de surface n'est pas le même si l'on considère la face supérieure et la face inférieure du bicristal; aussi, il nous a paru intéressant de comparer le profil apparu à l'aplomb du joint sur ces deux faces au cours d'une même attaque du bicristal.

Nous avons choisi les joints $28^\circ \langle 100 \rangle$ et $70^\circ \langle 100 \rangle$ pour faire ces comparaisons parce que la géométrie de ces bicristaux est suscep-

Considérons maintenant le joint $70^\circ \langle 100 \rangle$; le schéma (b) de la figure 11 fait apparaître que les faces du sillon inférieur sont proches des plans $\{110\}_2$. Par contre, les plans $\{100\}_1$ et $\{110\}_1$ semblent trop fortement inclinés par rapport à la surface pour pouvoir être dégagés sur la face supérieure. Néanmoins, ceci entraîne une plus forte largeur du sillon sur la face inférieure et une profondeur d'attaque moins importante sur cette face.

Il nous a paru également intéressant d'examiner le rôle du sens de l'attaque sur le profil du sillon en utilisant un tricristal désorienté de $50^\circ \langle 100 \rangle$ et présentant la géométrie rappelée sur le schéma (c) de la figure 11. Ce type d'échantillon qui contient deux joints de

grains de même désorientation permet d'observer sur la même face l'attaque correspondant aux deux sens de pénétration perpendiculaire à l'axe $\langle 100 \rangle$.

Nous avons maintenu ce tricristal 48 h à 50 °C dans HCl 10 %. Le tableau 8 rassemble les résultats observés.

TABLEAU 8

TRICRISTAL 50° $\langle 100 \rangle$							
Joint A	L	H	α	Joint B	L	H	α
Géométrie correspondant à une face supérieure ..	9,6 μ	2,5 μ	125 \pm 3°	Géométrie correspondant à une face inférieure	8,1 μ	2 μ	131 \pm 2°

Les sillons observés sur la même face de l'échantillon à l'aplomb des joints A et B présentent des angles très voisins. Ce résultat est logique si l'on remarque que l'angle formé par les plans $\{100\}$ qui limitent le sillon A, et l'angle formé par les plans $\{110\}$ qui limitent le sillon B, ne diffèrent que de 10°.

Ces conclusions concernent des observations effectuées sur la face supérieure des bicristaux. Sur la section des échantillons (pénétration parallèle à l'axe), le plan de surface exposé est indépendant de la désorientation, mais la disposition des plans sous-jacents varie avec la désorientation; il n'est donc plus possible d'appliquer sans modification les considérations géométriques utilisées dans le cas précédent. Par ailleurs, dans le cas des joints de flexion $\langle 100 \rangle$, le seul plan de forte densité $\{110\}$, susceptible de contrôler le profil du sillon, émerge sous un angle trop important pour être révélé; les plans qui émergent à la surface sous des angles faibles ont une densité trop faible et pas assez différenciée pour que l'attaque révèle systématiquement les uns ou les autres.

2. - Joints d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$

La figure 12 présente pour une série d'expériences la variation de l'angle d'ouverture α du sillon intergranulaire formé après 400 heures d'attaque à 25 °C, en fonction de la désorientation θ .

Les données cristallographiques rappelées dans un schéma permettent de constater que deux types de plans simples $\{110\}$ et $\{111\}$ sont susceptibles d'influencer le profil du sillon intergranulaire. Nous avons donc tracé

les deux droites représentatives de la variation de l'angle formé par ces deux types de plan en fonction de la désorientation.

Aux faibles désorientations, les faces du sillon ont pu être indexées; elles sont proches, respectivement pour 20° et 40° de désorientation, de plan $\{211\}$ et $\{322\}$.

Remarquons qu'entre les désorientations 60° et 120°, l'angle α suit remarquablement l'angle formé par les plans $\{111\}_A$ et $\{111\}_B$ respectifs des deux cristaux. Or, dans ce domaine de désorientation, l'importance de l'attaque décroît fortement, alors qu'au contraire les mesures et les calculs mettent en évidence que l'énergie est maximale entre 90° et 120°. Il apparaît donc que l'existence de plans à vitesse de dissolution rapide ($\{111\}$) très proches de la surface, ait empêché l'apparition d'un sillon profond et aigu qui aurait été justifiée, compte tenu de la forte énergie intergranulaire de ces joints.

Pour les désorientations comprises entre 129°30' et 160°, nous avons vu que l'attaque intergranulaire passe par un maximum pour 150°. Cependant il semble que le profil du sillon soit, là encore, contrôlé par la position des plans de bas indices $\{110\}$. En effet, l'angle d'ouverture α du sillon suit assez bien la variation de l'angle formé par les plans $\{110\}_A$ et $\{110\}_B$ des deux cristaux.

Il apparaît donc nettement que l'anisotropie de dissolution des faces cristallines n'est pas un phénomène à négliger puisque, dans un large domaine de désorientations, le profil du sillon dépend étroitement de l'angle d'émergence des plans d'indices simples à la surface exposée au milieu agressif. Aux faibles désorientations, c'est-à-dire au voisinage de 0° et 180°, l'évolution des dimensions du sillon suit assez bien la variation d'énergie intergranulaire. Aux fortes désorientations, la présence de plans $\{111\}$ très proches de la surface et de vitesse de dissolution élevée masque l'attaque préférentielle au niveau du joint.

Les données énergétiques et structurales concernant les joints de flexion étudiés nous ont donc permis d'expliquer certaines caractéristiques.

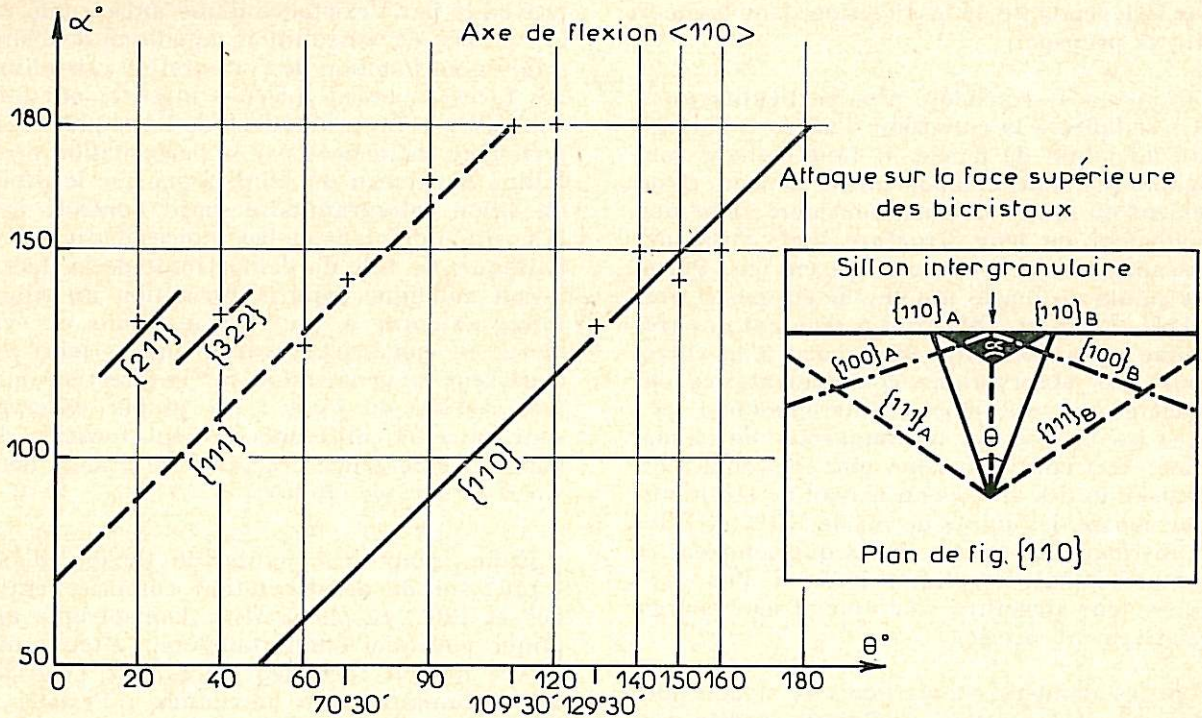


FIG. 12

Comparaison, en fonction de la désorientation θ , de l'angle d'ouverture α du sillon intergranulaire formé sur la face supérieure des bicristaux d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ et de l'angle formé par les plans $\{111\}$ et $\{110\}$ (schématisés à droite de la figure) :

- angle formé par les plans $\{111\}_A$ et $\{111\}_B$;
- angle formé par les plans $\{110\}_A$ et $\{110\}_B$;

attaque normale à l'axe - $\langle 110 \rangle$ 400 h - HCl
10 % 25 °C.

téristiques de la corrosion intergranulaire de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique. Cependant, il apparaît qu'il faut aussi tenir compte, dans ces conditions, de l'anisotropie de dissolution de différentes faces cristallines: en effet, pour les deux axes de flexion étudiés, il a été possible, dans un large domaine de désorientations, d'identifier les faces des sillons intergranulaires à des plans de grande densité atomique. La précision avec laquelle ont été obtenues ces corrélations est satisfaisante si l'on sait que, de façon générale, l'identification, à des plans d'indices faibles, des facettes limitant les figures de corrosion, ne se vérifie souvent qu'à 10° près.

CONCLUSION

L'étude du comportement de l'aluminium dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique nous a conduit à dégager le rôle de différents facteurs comme le temps et la pureté des matériaux sur la corrosion générale

et intergranulaire; les conditions expérimentales de notre travail ont pu ainsi être précisées.

L'utilisation de bicristaux présentant des joints de flexion d'axe $\langle 100 \rangle$ et d'axe $\langle 110 \rangle$ a permis de mettre en évidence, pour un axe donné, une évolution caractéristique de l'importance de l'attaque en fonction de la désorientation.

Quel que soit l'axe considéré, l'absence de symétrie des courbes représentant la variation de la largeur ou de la profondeur d'attaque en fonction de la désorientation, confirme qu'il faut non seulement considérer la désorientation entre les cristaux mais aussi la position du joint vis-à-vis de ces deux cristaux, c'est-à-dire la configuration des atomes dans le plan même du joint.

Par ailleurs, comme cela a déjà été observé lors de phénomènes de diffusion ou de corrosion en eau pressurisée, il apparaît nettement que la pénétration de la corrosion n'est

pas indépendante de la direction dans laquelle elle se propage.

Nous avons considéré plus particulièrement la résistance à la corrosion d'un certain nombre de joints de macles. Il faut d'abord souligner que leur comportement dépend étroitement du milieu corrosif considéré, donc non seulement de leur structure mais aussi des mécanismes de corrosion mis en jeu. Parmi les joints de macle étudiés, il en existe trois $\{111\}$, $\{211\}$ et $\{311\}$ qui présentent une très bonne ou assez bonne résistance à la corrosion; des observations complémentaires ont montré que ces macles interagissaient peu avec les lacunes ou les impuretés de la matrice; ceci confirme donc une très bonne organisation des atomes au niveau de ces joints. Par contre, les joints de macle $\{310\}$ et $\{210\}$ se distinguent peu des joints quelconques; ce comportement s'explique bien si l'on considère leur structure atomique et leur énergie relativement élevée.

Si les données énergétiques et structurales concernant les joints de flexion étudiés permettent d'expliquer un certain nombre d'observations, elles ne suffisent pas à l'interprétation de l'ensemble de nos résultats. Aussi, après avoir dégagé certaines corrélations entre les données structurales et le comportement des joints de grains dans l'acide chlorhydrique, nous nous sommes efforcés d'expliquer l'apparition à l'aplomb du joint d'un sillon aux caractéristiques géométriques bien définies. La microscopie électronique à balayage nous a permis d'obtenir, avec une bonne précision, l'angle d'ouverture du sillon intergranulaire en fonction de la désorientation. La comparaison de cet angle d'ouverture avec l'angle formé par des plans de bas indices, susceptibles d'être dégagés par l'attaque, a mis en évidence que, dans un large domaine de désorientations, les faces limitant le sillon intergranulaire peuvent être assimilées à des plans de bas indices. Ce phénomène serait

provoqué par l'existence d'une anisotropie de la vitesse de dissolution anodique de l'aluminium en fonction de l'orientation cristalline des faces exposées, que nos mesures ont mis en évidence. La profondeur de l'attaque serait fortement influencée par la perturbation cristalline au niveau du joint, alors que le profil du sillon intergranulaire serait contrôlé par la position de plans de bas indices dégagés par l'attaque. Ce rôle de l'anisotropie de la dissolution anodique dans la formation du sillon intergranulaire a pu être aussi mis en évidence en considérant sur le même joint les deux sens de pénétration sur la direction normale à l'axe du joint : les profils observés sont, en effet, différents et sont fonction de l'angle d'émergence des plans de grande densité à la surface étudiée.

Enfin, pour des joints de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$ et de désorientation comprise entre 60° et 120° , ce phénomène d'anisotropie explique pourquoi l'importance de l'attaque observée décroît fortement alors que l'énergie intergranulaire reste maximum : l'existence de plans à vitesse de dissolution rapide $\{111\}$ très proches de la surface empêche l'apparition d'un sillon profond et aigu.

Les phénomènes d'anisotropie que nous avons mis en évidence ne sont certainement pas spécifiques de l'aluminium. Il faudrait, à notre avis, en tenir compte lors de l'étude de la corrosion intergranulaire d'autres métaux comme les aciers inoxydables.

Par ailleurs, nos expériences ont mis en évidence que les bicristaux étudiés pouvaient présenter encore d'éventuelles ségrégations d'impuretés; il serait très intéressant d'étudier le comportement de bicristaux d'aluminium de très grande pureté. Le dopage en un seul élément étranger permettrait ensuite d'atteindre le rôle spécifique de cet élément dans la corrosion intergranulaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. KAESCHE. — U. R. Evans International Conference on Localized Corrosion, Williamsburg, Virginie (1971).
2. WILSON F. G. — *Brit. Corros., J. G.-B.* (1971), 6, n° 3, 100.
3. LACOMBE P., YANNAQUIS N. — *C. R. Acad. Sc.* (1947), 224, 921.
4. HARGREAVES F., HILLS R. J. — *J. Inst. Metals* (1929), 14, 257.
5. LEVY J. — *Mém. Scient. Rev. Mét.* (1967), 64, 663.
6. SCHOBER T., BALLUFFI R. W. — *Phil. Mag.* (1970), 21, 109.
7. BRANDON D. G., RALPH B., RANGANATHAN S., WALD M. S. — *Acta Met* (1964), 12, 813.
8. LOBERG B., NORDEN H., SMITH D. A. — *Phil. Mag.* (1971), 24, 897.
9. MOTT N. F. — *Proc. Roy. Soc.* (1948), 60, 391.
10. KE T. S. — *J. of Appl. Phys.* (1949), 20, 274.
11. SMOLUCHOWSKY R. — *Phys. Rev.* (1951), 83, 69.
12. BAROUX B., BISCONDI M., GOUX C. — *Phys. Stat. Sol.* (1970), 38, 415.
13. BOOS J. Y. — Thèse, Paris (1971), n° C.N.R.S. A.O. 5807.
14. HASSON G. C., GUILLOT J.-B., BAROUX B., GOUX C. — *Phys., Stat. Sol. a* (1970), 2, 551.
15. READ W. T., SHOCKLEY W. — *Phys. Rev.* (1950), 78, 275.
16. WEINS M., GLEITER H., CHALMERS B. — *Scripta Met.* (1970), 4, 235.
17. BALLUFFI R. W., SCHOBER T. — *Scripta Met.* (1972), 6, 697.
18. BRANDON D. G. — *Acta Met.* (1966), 14, 1479.
19. BISHOP G. H., CHALMERS B. — *Scripta Met.* (1968), 2, 133.
20. WEINS M. J., GLEITER H., CHALMERS B. — *J. of Appl. Phys* (1971), 42, 2639.
21. CHALMERS B., GLEITER H. — *Phil. Mag.* (1971), 23, 1541.
22. HASSON G. C. — Thèse, Paris (1972), n° C.N.R.S. A.O. 6818.
23. HERBEVAL I., BISCONDI M. — *C. R. Acad. Sc.* (1971), 273, 1416.
24. BOOS J. Y., GOUX C. — *C. R. Acad. Sc.* (1970), 271, 978.
25. READ W. T., traduit par P. Coulomb. — *Les dislocations dans les cristaux*, Dunod (1957).
26. FULLMAN R. L. FISHER J. C. — *J. of Appl. Phys.* 1951, 22, 1350.
27. AUST R. T., CHALMERS B. — *Metallurg. Trans.* (1970), 1, 1095.
28. FLIS J. — *Br. Corrosion Int.* (1968), 3, 182.
29. ARMIJO J. S., WILDE B.E. — *Corrosion Science* (1968), 8, 649.
30. MONTUELLE J. — *Corrosion, Protection, Finition* (1968), 16, 279.
31. MONTARIOL F. — *Corrosion, Anti-Corrosion* (1958), 6, 101.
32. AUST K. T., RUTTER J. W. — *Trans. TMS-AIME* (1959), 215, 119.
33. MAC LEAN. — *Grain Boundaries in Metals*, Oxford, Clarendon Presse (1957).
34. FORTES M. A., RALPH B. — *Acta Met.* (1967), 15, 707.
35. INMAN M. C., TIPLER H. R. — *Acta Met.* (1958), 6, 73.
36. AUST K. T., HANNEMAN R. E., NIESSEN P., WESTBROOK J. H. — *Acta Met.* (1968), 16, 291.
37. AUST K. T., HANNEMAN R. E. — *Scripta Met.* (1968), 2, 235.
38. BERCOVICI S. J., NIESSEN P., BYERLEY J. J. — *Scripta Met.* (1969), 3, 663.
39. AUST K. T. — *Trans. TMS-AIME* (1969), 245, 2117.
40. AUST K. T., ARMIJO J. S., WESTBROOK J. H. — *Trans. TMS-AIME* (1966), 59, 544.
41. ARMIJO J. S. — *Corrosion* (1968), 24, 24.
42. TEDMON C. S., VERMILYEA D. A., ROSOLOWSKI J. H. — *J. of Electrochem. Soc.* (1971), 2, 192.
43. AUST K. T., ARMIJO J. S., KOCH E. F., WESTBROOK J. H. — *Trans. TMS-AIME* (1968), 61, 270.
44. JOSHI A., STEIN D. F. — *Corrosion* (1972), 28, n° 9, 321.
45. ANTHONY T. R. — *Acta Met.* (1969), 17, 603.
46. CORIOU M., DESESTRET A., GRALL L., HOCHMAN J. — *C. R. Acad. Sc.* (1962), 254, 4467.
47. CAMUS A. — D.E.S., Paris (1966).
48. CAMUS A., DESESTRET A., FROMENT M., GUIRALDENQ P. — *C. R. Acad. Sc.* (1967), 264, 425.
49. DESESTRET A., EPELBOIN I., FROMENT M., GUIRALDENQ P. — *Corrosion Science* (1968), 8, 225.
50. DESESTRET A., FROMENT M., GUIRALDENQ P. — *C. R. Acad. Sc.* (1969), 269, 1505.
51. DESESTRET A., FROMENT M., GUIRALDENQ P. — *Mém. Scient. Rev. Mét.* (1969), 66, n° 5, 389.
52. LEGGETT J. R., PAXTON H. W. — *Corrosion Science* (1962), 2, 217.
53. ARORA O. P., METZGER M. — *Trans. TMS-AIME* (1966), 236, 1205.

54. BOOS J. Y., DUQUAIRE B., FAURE F., LEROY F., RANSON C., RIEU J. — *Mém. Scient. Rev. Mét.* (1971), LXVIII, 443.
55. ROHRMAN F. — *Trans. Electrochem. Soc.* (1934), 66, 229.
56. ROALD B., STREICHER M. A. — *J. Electrochem. Soc.* (1950), 97, 28.
57. PERRYMAN E. C. W. — *Trans. TMS-AIME* (1953), 197, 911.
58. HENDRIKSON L. E., METZGER M. — *Trans. TMS-AIME* (1968), 242, 2329.
59. METZGER M., ARORA O. P. — *Trans. TMS-AIME* (1963), 227, 1305.
60. ISASI J. A., METZGER M. — *Corrosion Science* (1971), 11, 631.
61. EVANS U. R. — *The corrosion and oxydation of metals*, Edward Arnold LTD, Londres (1960).
62. FROMENT M. — Thèse, Paris (1958).
63. FROMENT M., VIGNAUD C. — *C. R. Acad. Sc.* (1971), 272, 165.
64. FROMENT M., VIGNAUD C. — Congrès Miami Beach Florida, *Electrochem. Soc.*, octobre (1972).
65. FROMENT M., VIGNAUD C. — *C. R. Acad. Sc* (1972), 275, 75.
66. BUSSY P. — *Publ. Sc. Tech. Min. Air France* (1957), n° 325.
67. WYON G. — *Métaux, Corrosion, Industrie* (1970), 541, 308.
68. EADIE R. L., AUST K. T. — *Scripta Met.* (1970), 4, 641.
69. HOFFMAN R. E. — *Acta Met.* (1956), 4, 97.
70. HERBEUVAL I., BISCONDI M., GOUX C. — *Mém. Scient. Rev. Mét.* (1973), LXX, n° 1, 39.
71. LE COZE J., BISCONDI M., GOUX C. — *C. R. Acad. Sc.* (1973), 276, 479.
72. HASSON G., GOUX C. — *C. R. Acad. Sc.* (1971), 273, 469.
73. MURR L. E. — *Acta Met.* (1973), 21, 791.
74. WEINS M. J. — *Surface Science* (1972), 31, 138.
75. JULG A., BOURG M. — *Surface Science* (1972), 34, 705.
76. FRANCK F. C., IVES M. B. — *J. of Appl. Phys.* (1960), 31, 11, 1996.
77. ASSASSA W., BEAUNIER L., DESESTRET A., FROMENT M., GUIRALDENQ P. — *C. R. Acad. Sc.* (1973), 276, 823.
-

Deuxième thèse :

Propositions faites par l'Université

**Application des techniques de stéréoscopie
à la microscopie électronique**

Vu et approuvé,
PARIS, le 12 juillet 1973.
Le Président
de l'Université de Paris VI,

André HERPIN.

Extrait de " Métaux, Corrosion, Industrie ", nos 581, janvier 1974 et 582, février 1974

ÉDITIONS MÉTAUX - 32, rue du Maréchal-Joffre, 78100 Saint-Germain-en-Laye