



HAL
open science

Étude structurale de la corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable à l'aide de bicristaux

Luc Beaunier

► **To cite this version:**

Luc Beaunier. Étude structurale de la corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable à l'aide de bicristaux. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1973. Français. NNT : 1973PA066292 . tel-04604588

HAL Id: tel-04604588

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04604588>

Submitted on 7 Jun 2024

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

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



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

THESE présentée
pour l'obtention
du
DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYLE
à

L'UNIVERSITE DE PARIS VI

spécialité : Sciences Physiques
mention : Sciences des Matériaux

par Monsieur Luc BEAUNIER

Sujet de la thèse : *Etude structurale de la corrosion intergranulaire
d'un acier inoxydable à l'aide de bicristaux.*

soutenue le 13-12-1973 devant la Commission composée de :

M. A. AUTHIER	Président
M. J. TALBOT	examineur
M. I. EPELBOIN	"
M. M. FROMENT	"
M	"
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 prie Monsieur le Professeur A. AUTHIER du Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de l'Université de Paris VI d'accepter l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour m'avoir initié à la Cristallographie et avoir accepté la présidence de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur I. EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et qui m'a accordé le maximum de facilités pour que ce travail parvienne jusqu'à son terme dans de bonnes conditions.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui m'a proposé ce sujet. Il a suivi et favorisé ce travail avec une grande bienveillance et a accepté la tâche ingrate de la correction du manuscrit ; je lui en suis très reconnaissant.

L'étude de la diffusion a été effectuée au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Ecole Centrale de Lyon. Je remercie vivement Monsieur le Professeur P. GUIRALDENQ, ainsi que Madame W. ASSASSA, pour leur précieuse collaboration.

Les conditions d'attaques des bicristaux ont été précisées au cours d'un stage que j'ai effectué au Centre de Recherche Creusot-Loire à Unieux, dans le Laboratoire de Corrosion que dirige Monsieur A. DESESTRET ; je le remercie ici des conseils éclairés qu'il m'a prodigués.

Les observations au microscope électronique à balayage ont été faites au Laboratoire de Monsieur le Professeur P. AZOU de l'Ecole Centrale (Châtenay-Malabry) ; Messieurs ANDREANI et DIRAISON nous ont aidés de leurs conseils ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma vive gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur C. GOUX du Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, ainsi que ses collaborateurs, qui ont permis l'élaboration des bicristaux.

Je suis heureux de remercier l'ensemble des chercheurs, techniciens et secrétaires du laboratoire, pour leur aimable concours ; que Madame C. VIGNAUD dont l'aide et les avis m'ont été précieux, trouve ici l'assurance de mon amicale reconnaissance.

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

En présence de milieux agressifs les matériaux métalliques subissent divers types de corrosion. Les phénomènes de corrosion localisée sont particulièrement dangereux car ils affectent des zones limitées où la vitesse de corrosion peut être très élevée ; ces zones sont généralement constituées de défauts structuraux : ségrégations, précipitations, dislocations, joints de grains ...

Dans les matériaux polycristallins l'attaque préférentielle des zones intergranulaires est souvent observée. Son origine est parfois due à la présence de phases précipitées au niveau des joints de grains; c'est le cas des aciers sensibilisés par certains traitements thermiques qui provoquent des précipitations de carbures de chrome. En fait, on observe que, même en absence de ces précipitations, les aciers inoxydables mis en présence de milieux oxydants, ou portés à une tension anodique élevée, subissent une attaque intergranulaire. C'est à ce type de corrosion que nous nous intéressons.

Cette corrosion structurale étant en liaison directe avec l'organisation des atomes au niveau des joints de grains, il est indispensable d'étudier le comportement de joints dont les caractéristiques cristallographiques sont bien définies. C'est pourquoi, nous avons utilisé une série de bicristaux d'aciers inoxydables à 17 % de chrome et 13 % de nickel, présentant diverses désorientations comprises entre 0 et 90 degrés autour d'un axe de flexion $\langle 100 \rangle$. Nous leur avons fait subir des maintiens potentiostatiques dans une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage nous a permis d'atteindre des données quantitatives sur le sillon d'attaque formé à l'aplomb du joint.

Comme nous le verrons plus loin, nos connaissances sur les pro-

priétés intrinsèques des joints de grains dans les aciers inoxydables sont très réduites. Aussi avons-nous été amenés à confronter nos résultats avec ceux obtenus sur les mêmes bicristaux, au cours d'une étude sur la diffusion intergranulaire d'un traceur radioactif - ^{59}Fe -, effectuée au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Ecole Centrale de Lyon.

Dans un premier chapitre, nous soulignerons l'intérêt de l'emploi des bicristaux pour l'étude de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques. Nous analyserons également les données bibliographiques concernant les propriétés intrinsèques des joints de grains d'aciers inoxydables et de leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

Puis, dans un deuxième chapitre, après avoir décrit les matériaux et les méthodes employées, nous donnerons les résultats que nous avons obtenus sur une série de onze bicristaux présentant diverses désorientations entre 0 et 90 degrés. Nos observations ont été faites pour une attaque perpendiculaire à l'axe de flexion et pour une attaque parallèle, cas où le facteur d'asymétrie des joints joue un rôle important.

Dans le troisième chapitre, nous tenterons une interprétation des phénomènes observés, en nous rattachant le plus étroitement possible aux aspects structuraux et cristallographiques des matériaux.

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	
<u>CHAPITRE I</u>	3
Propriétés des joints de grains des aciers inoxydables	5
Objectifs du travail	7
<u>CHAPITRE II</u>	
A - <u>Description des bicristaux et technique expérimentale</u>	9
I - Elaboration et analyse	
II - Caractéristiques cristallographiques	10
a - Joint symétrique de flexion	
b - Joint asymétrique de flexion	
c - Détermination du paramètre d'asymétrie	
III - Traitements de corrosion intergranulaire et méthodes d'observations	14
Conditions d'attaques	
Techniques d'observations	
B - <u>Résultats expérimentaux</u>	16
I - Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion	
1 - Influence de la pureté et du temps d'attaque	
a - pureté	
b - temps d'attaque	18
2 - Influence des paramètres cristallographiques	
Désorientation et asymétrie	19
II - Attaque parallèle à l'axe de flexion	20
1 - Influence de la pureté et du temps d'attaque	
2 - Influence des paramètres cristallographiques	
III - Attaque des bicristaux en corrosion libre	23
IV - Anisotropie des vitesses de dissolution	23
V - Corrosion et diffusion	25

CHAPITRE III

I - Interprétation de l'asymétrie	29
II - Etablissement du profil des sillons d'attaque et anisotropie cristalline	33
III - Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion	35
IV - Attaque parallèle à l'axe de flexion	39
a - Influence de l'asymétrie	
b - Structure du joint asymétrique	
c - Comparaison avec les données sur l'énergie des joints	

CONCLUSION

TABLE DES PLANCHES

TABLE DES FIGURES

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

L'étude de la corrosion structurale nécessite la mise en oeuvre de matériaux dont les caractéristiques cristallographiques sont parfaitement définies. Depuis quelques années, on a souligné l'intérêt qu'apporteraient des bicristaux dans les travaux relatifs à la corrosion intergranulaire. Cependant, ce n'est que depuis peu de temps que les techniques délicates d'élaboration de bicristaux à la géométrie bien contrôlée sont maîtrisées [45].

Depuis lors, des expériences ont été entreprises dans le cas de métaux purs comme l'aluminium, pour l'étude du fluage [1], de la diffusion [2,3], des précipitations [4,5], de la corrosion en eau pressurisée [6] et en milieu acide [7-10].

Maintenant, la fabrication de bicristaux a été étendue à celle d'alliages ferreux et on dispose en particulier de bicristaux d'un acier inoxydable à 17 % de chrome et 13 % de nickel.

Dès les premières études de la corrosion intergranulaire, on a remarqué le rôle que semblait jouer la désorientation entre les cristaux [11-13]. En effet, on a observé que pour de faibles valeurs d'écart angulaire, ainsi que pour des arrangements particuliers de coïncidence, la corrosion reste faible alors qu'elle augmente pour des désorientations supérieures.

Les interprétations du phénomène de corrosion intergranulaire reposent en fait sur une connaissance approfondie de ce défaut structural à deux dimensions : depuis la théorie du joint amorphe de Rosenhaim en 1913, les défauts observés au microscope électronique sur l'aluminium [14], l'or [15] et l'acier [16] ont confirmé le modèle de dislocations de Taylor, Burger et Bragg aux petits angles de désorientation entre deux cristaux adjacents, et la présence de défauts linéaires pour les grandes désorien-

tations. Malgré les observations directes en microscopie électronique et en microscopie ionique à émission de champ [17-19], on ne connaît pas encore d'une façon précise l'arrangement des atomes dans le joint de grains. On est donc amené à la mise au point de modèles atomiques et énergétiques traités par des méthodes modernes de calcul sur ordinateur. Un certain nombre de modèles sont directement issus de l'expérience, donc adaptés à un matériau et une propriété précise [20-22]. C'est à partir de ces données que l'on a pu établir des modèles géométriques, basés sur des interactions élastiques, offrant une première évaluation des énergies intergranulaires [23-27]. Dans ce cas, on se borne à donner à chaque atome une position de moindre énergie, alors que pour le bilan thermodynamique du cristal, c'est l'énergie globale qui doit être minimisée. En 1972, G. Hasson, traitant le cas de l'aluminium, a mis au point une méthode tenant compte de la relaxation de divers paramètres pendant la stabilisation de la structure : potentiel interatomique, énergie interne du joint, entropie intergranulaire [28]. Cette méthode est la seule qui puisse actuellement évaluer, sur des bases mathématiques et physico-chimiques, l'énergie d'équilibre des joints de grains quelle que soit la désorientation. En utilisant un traitement similaire, Weins [29] a décrit quelques cas particuliers de joints correspondant à des réseaux de coïncidence. Signalons une étude similaire sur des bicristaux de fer mais ne traitant que d'une géométrie très spéciale des joints de flexion asymétriques comportant un plan de type $\{100\}$ [30].

Malheureusement, pour les alliages comme les aciers inoxydables, on ne dispose d'aucune donnée telle que les interactions atome-atome ou atome-lacune qui puissent permettre ce type de calculs. Par ailleurs, les études sur les alliages ne permettent pas encore de savoir si la répartition des divers atomes dans la matrice cristalline, jouxtant les défauts cristallins du joint, est aléatoire ou non. Nous pouvons donc, tout au plus, faire l'hypothèse que les dispositions atomiques rencontrées dans les joints de grains des aciers sont, en première approximation, semblables à celles des métaux purs, de même structure cristallographique.

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant de confronter le comportement des joints de grains vis-à-vis de la corrosion à des mesures d'autodiffusion intergranulaire effectuées sur les mêmes bicristaux ; de

telles comparaisons peuvent, en effet, être révélatrices de certaines propriétés des joints, comme par exemple leur organisation structurale.

PROPRIETES DES JOINTS DE GRAINS D'ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables austénitiques ont fait l'objet de nombreux travaux, mais ceux-ci portent presque toujours sur des matériaux polycristallins. En ce qui concerne la corrosion initiée sur des zones de précipitations intergranulaires, elle dépend des réactivités relatives du précipité, et du liseré qui les borde, dû à un appauvrissement en certains éléments. Cette sensibilité est, elle-même, liée à une différence de l'état de passivation de ces différentes phases [31,32,33,34]. En fait, nous étudions ici le cas d'aciers exempts de toute précipitation. On a alors supposé que la perturbation de l'équilibre thermodynamique de la matrice, au niveau du joint de grains, pouvait modifier le potentiel électrochimique de ces zones. Ainsi, Fliss [35] a calculé, pour le fer, une différence de potentiel entre le cœur des grains et la zone intergranulaire de l'ordre de 40 millivolts, en admettant une énergie moyenne des joints de 850 ergs/cm². De même, on peut admettre que le courant de dissolution varie en fonction de l'énergie d'activation qui est elle-même liée au nombre de sites actifs ; en milieu nitrate, il pourrait ainsi atteindre un rapport dix entre un joint de grains et un cristal. Armijo, étudiant des aciers inoxydables au silicium, en milieu sulfurique, note que le potentiel de corrosion du grain est plus noble que celui du joint de 40 à 50 millivolts. Cependant, une des deux nuances étudiées n'est pas sensible à la corrosion intergranulaire [36] ; on ne peut donc pas faire intervenir l'effet galvanique mais plus probablement une différence de composition au niveau du joint. Cette hypothèse est appuyée par des études d'alliages très purs où la corrosion intergranulaire semble très atténuée [37].

Des travaux effectués au laboratoire ont mis en évidence le rôle que peut jouer l'énergie du joint de grains sur la corrosion intergranulaire [10,38]. L'étude d'un acier à 16 % de chrome, 14 % de nickel

et à teneur variable en silicium, a montré un maximum d'énergie pour 10 % en silicium. Ces données ont été confirmées par des études de diffusion intergranulaire du traceur radioactif ^{59}Fe . D'ailleurs, le fait déjà signalé que la corrosion intergranulaire augmente avec la désorientation souligne l'importance de l'énergie des joints. On dispose dans la littérature de quelques évaluations d'énergie de joints sur un acier inoxydable polycristallin, obtenues par la méthode des noeuds triples et la méthode dite de fluage nul [39-41] : on observe une énergie très faible de 18 ergs/cm² pour la macle {111}, et pour l'ensemble des joints quelconques, des valeurs comprises entre 4000 et 450 ergs/cm² ; mais la valeur moyenne la plus fréquente est de 800 ergs/cm², valeur qui d'après ces auteurs dépend de la désorientation relative des grains ; l'énergie superficielle a été évaluée à 2080 ergs/cm² à 1060°C.

Signalons, cependant, un travail où le fluage intergranulaire a été étudié systématiquement, en fonction de la désorientation, sur des bicristaux d'acier inoxydable d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ [16] : l'auteur remarque une évolution rapide du fluage aux faibles désorientations, puis un palier au delà, avec toutefois deux minima marqués pour les macles {013} et {012} de désorientations respectives 37° et 53°. Ces minima sont cependant moins prononcés que ceux déjà observés pour l'aluminium [1]. Des lames minces d'aciers inoxydables contenant les plans de joints, provenant de ces bicristaux, ont également été observées en microscopie électronique : pour les petites valeurs de désorientation, on trouve les parois de dislocations coins et, pour les valeurs supérieures, des défauts linéaires parallèles à l'axe de flexion mais de types différents de ceux rencontrés pour l'aluminium [14]. L'analyse de la littérature montre donc qu'il serait extrêmement intéressant de disposer de données sur l'évolution de l'énergie intergranulaire d'aciers inoxydables en fonction de la désorientation entre les grains.

OBJECTIFS DU TRAVAIL

Dans le travail que nous allons présenter, nous avons mis en oeuvre une série de bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$, préparés dans un acier inoxydable austénitique.

Pour obtenir une corrosion intergranulaire, nous avons choisi d'effectuer des maintiens potentiostatiques de ces aciers dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique ; ceci présente un avantage sur les attaques de certains métaux, tel que l'aluminium, consistant en un maintien sans polarisation dans des solutions agressives : en effet, le contrôle du potentiel de l'électrode et de la quantité d'électricité traversant la cellule permet d'obtenir des résultats plus reproductibles [42,43].

Des travaux récents, effectués au laboratoire sur des bicristaux d'aluminium, ont montré par ailleurs l'intérêt d'atteindre le profil du sillon intergranulaire formé à l'aplomb du joint par des observations en microscopie électronique à balayage. Ceci conduit à relier, s'il y a lieu, l'anisotropie de la vitesse de dissolution liée à l'orientation cristalline, et la nature du faciès d'équilibre du sillon d'attaque.

En outre, il est apparu dès le début de notre étude qu'il fallait tenir compte d'un autre paramètre géométrique du joint de grains, l'asymétrie : contrairement à l'aluminium où les joints observés sur les bicristaux étaient symétriques sur toute l'épaisseur de l'échantillon, dans le cas de l'acier inoxydable on constate une évolution considérable du paramètre d'asymétrie. Il nous a donc paru intéressant de rechercher l'influence possible de ce nouveau paramètre sur l'évolution de la corrosion intergranulaire, d'autant plus qu'on ne dispose actuellement d'aucune donnée à ce sujet. L'influence du facteur d'asymétrie est parfois notée dans la littérature. Signalons à ce sujet une étude sur la précipitation aux joints de grains en fonction de l'asymétrie dans un alliage aluminium-cuivre [4,5] et une étude sur l'influence de l'"inclinaison" du joint sur son énergie pour un alliage aluminium-0,46 % de cuivre (44).

Comme nous venons de le montrer, on ne dispose que de très peu d'informations sur les propriétés structurales des joints de grains des aciers inoxydables. Aussi, nous a-t-il paru essentiel de confronter nos résultats à des expériences complémentaires. Ainsi, l'autodiffusion du traceur radioactif ^{59}Fe dans les joints de bicristaux d'aciers inoxydables a pu être réalisée sur les mêmes échantillons que ceux utilisés en corrosion. L'intérêt de cette méthode de diffusion intergranulaire est qu'elle permet l'estimation de propriétés intrinsèques du joint, comme l'énergie intergranulaire. Par ailleurs, des travaux effectués sur des polycristaux d'aciers inoxydables ont montré qu'il existe une corrélation entre l'attaque intergranulaire et la profondeur de pénétration, révélée par autoradiographie, du traceur ^{59}Fe dans le plan du joint; nous avons pu effectuer ce type de comparaison sur quelques bicristaux.

CHAPITRE II

A - DESCRIPTION DES BICRISTAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - ELABORATION ET ANALYSE

La fabrication, particulièrement délicate, des bicristaux a été faite au Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne [46]. La méthode, mise au point sur de l'aluminium, a été ensuite étendue aux alliages.

Il s'agit d'une application de la méthode de Chalmers : on fait croître les bicristaux par solidification contrôlée en nacelle horizontale. On part d'un alliage très pur, au contact d'un germe bicristallin dont l'orientation cristallographique est imposée. Le premier germe bicristallin est obtenu à partir de deux monocristaux positionnés l'un par rapport à l'autre à l'aide d'un étau goniométrique. La nacelle d'alumine, placée dans un tube chauffant, est portée à une température inférieure au point de fusion du métal. Un anneau chauffant déplaçable assure le gradient thermique nécessaire pour mettre le métal en fusion et assure le mouvement de l'interface solide-liquide. En ce point, le gradient de température est tel que la zone de surfusion possible est très réduite ; on évite ainsi une croissance dendritique et cela place le joint de grains perpendiculairement au front de solidification.

La vitesse de croissance est de 3 mm par heure dans une atmosphère de 150 torrs d'argon à 10 % d'hydrogène. Le cristal refroidi au four pendant 12 heures est ensuite sectionné à la scie électrolytique pour vérification aux rayons X.

Une analyse chimique réalisée en tête et en queue de l'échantillon révèle la composition suivante de l'acier inoxydable utilisé (pourcentages en poids).

Elément	Cr	Ni	C	Si	S	P	Mn	N	O ₂
Tête	17,2	13,5	0,001	0,08	0,0006	0,002	0,0013	0,015	0,011
Queue	20,0	14,3	0,001	0,1	0,004	0,006			

On observe que ce type de croissance crée une ségrégation d'éléments en queue de l'échantillon, sauf pour le carbone. En fait, nos expériences ont été réalisées sur des portions de bicristaux de 1 cm de longueur, prélevées pour toutes les désorientations à la même distance de la tête.

II - CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES

La géométrie d'un joint de grains est fixée par cinq paramètres : trois sont des éléments de rotations entre les trièdres de référence relatifs à chacun des deux cristaux adjacents, deux autres sont des paramètres fixant la position du joint dans l'un des trièdres.

a - Joint symétrique de flexion

Les bicristaux d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ que nous utilisons sont en acier inoxydable austénitique et présentent donc une structure cubique

à faces centrées. La figure 1a, représentant un plan $\{100\}$ perpendiculaire à l'axe de flexion, permet de définir le joint symétrique de flexion. Quatre paramètres sont fixés de la manière suivante :

- L'axe de rotation, dit axe de flexion, par lequel se correspondent les deux cristaux, est un axe $\langle 100 \rangle$ qui leur est commun. Il est parallèle à l'axe de croissance du bicristal. Sur la figure 1a, il est placé perpendiculairement au plan du dessin.
- Le plan de joint contient l'axe de flexion et est un plan de symétrie entre les deux réseaux.
- L'angle de désorientation des deux cristaux est défini comme étant l'angle compris entre les directions $[100]$ de chaque cristal ; c'est le paramètre caractéristique de chaque bicristal.

Les caractéristiques cristallographiques du bicristal fixent la variation de ce paramètre θ de désorientation dans un domaine angulaire compris entre 0 et 90° . Le tableau ci-contre donne la liste des différents bicristaux que nous avons pu étudier. Nous indiquons, en degrés, la valeur θ de la désorientation avec entre parenthèses la valeur mesurée, puis la précision Δ sur la coïncidence des axes $\langle 100 \rangle$ et enfin la désorientation θ' des positions de coïncidence des réseaux proches des valeurs θ étudiées.

b - Joint asymétrique de flexion

Le joint asymétrique est défini sur la figure 1b. On fixe les paramètres de la manière suivante :

- L'axe de flexion et l'angle θ de désorientation sont définis comme précédemment.
- Le plan de joint contient l'axe de flexion mais fait un angle ϕ (paramètre d'asymétrie) avec le plan de symétrie du bicristal. Les propriétés cristallographiques du bicristal fixent alors une évolution de ce paramètre dans des limites précises : en effet, on voit sur la figure 1 bis que l'on peut définir deux positions de joint symétrique ; nous appellerons donc "joint θ " et son complémentaire "joint $II-\theta$ " les deux joints

θ en °	Δ en °	θ' en °	(hkl)
10 (9° 45')	0,5	10° 27'	(01 11)
20	1,0		
28 (28° 30')	0,5	28° 04'	(014)
32	1,0		
37	0,5	36° 52'	(013)
40	< 0,5		
50 (49° 30')	< 0,5		
53 (53° 15')	0,5	53° 08'	(012)
60		61° 56'	(035)
67	0,5	67° 20'	(023)
70			
83	< 0,5	82° 22'	(078)

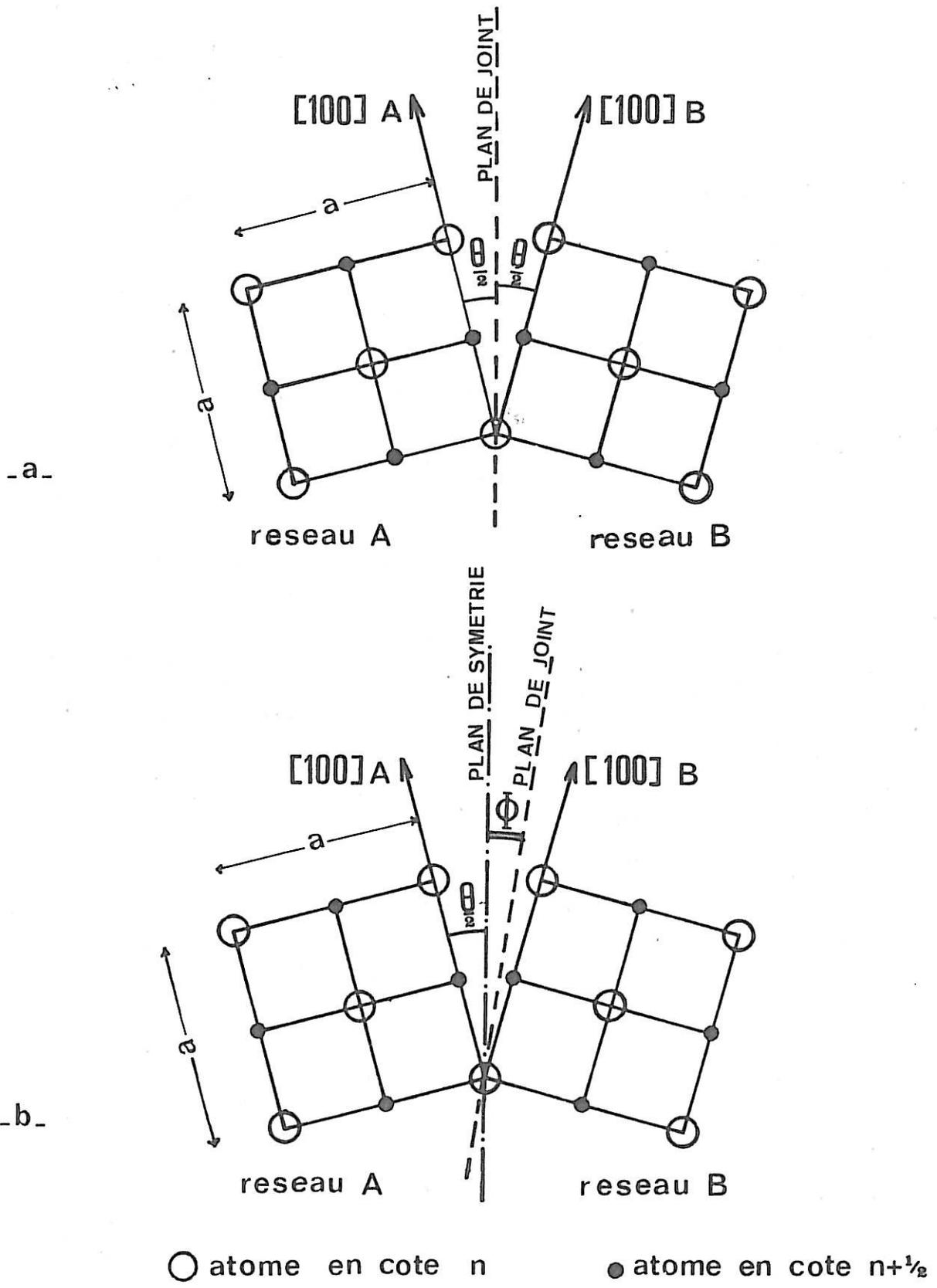
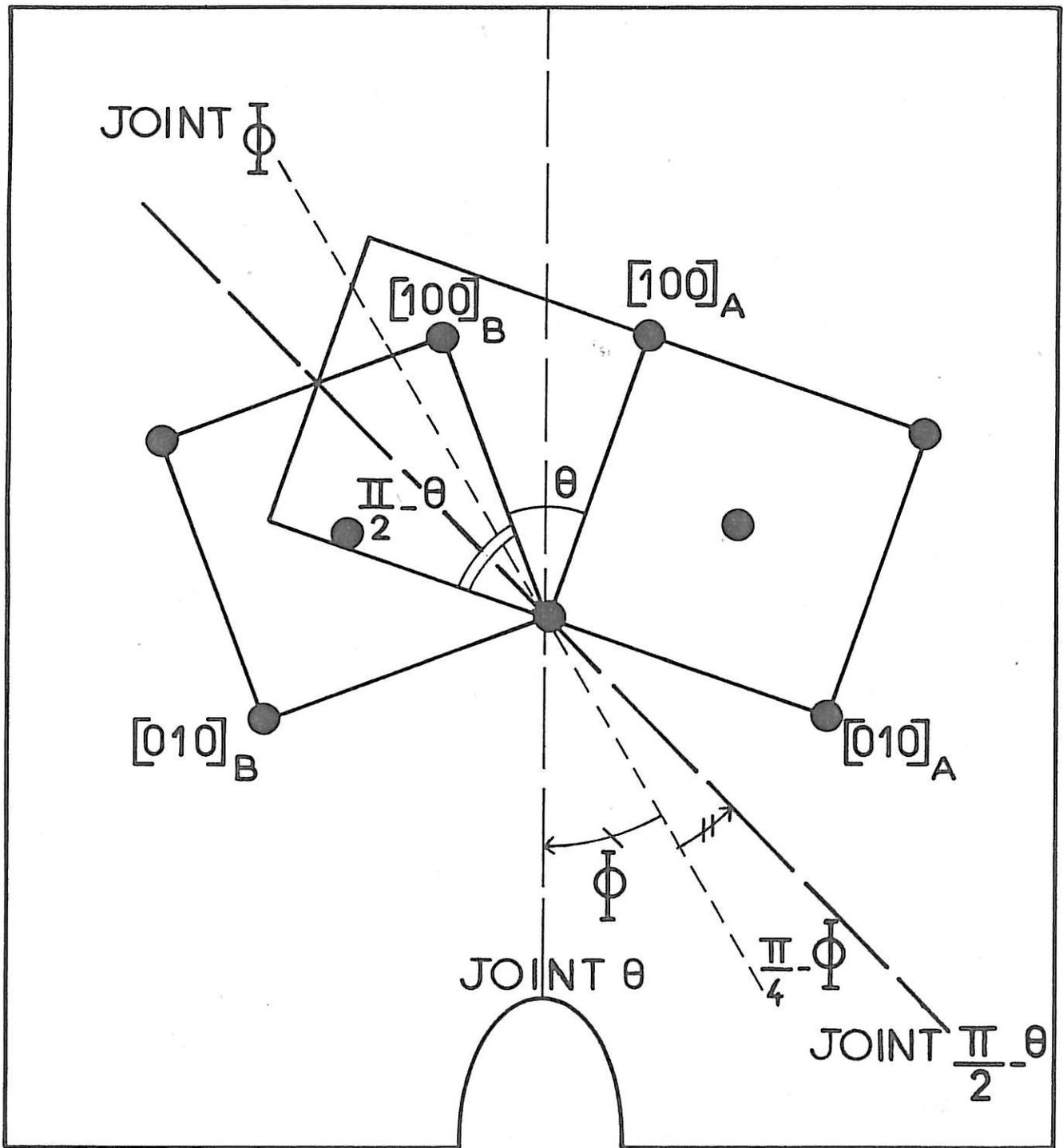
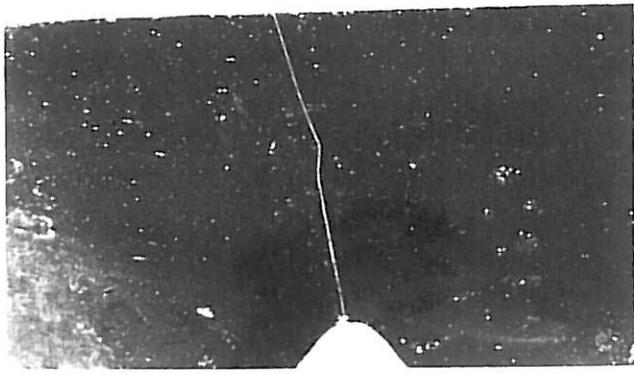


FIGURE 1_ définition d'un joint de flexion autour de $\langle 001 \rangle$
 a_ joint symétrique
 b_ joint asymétrique

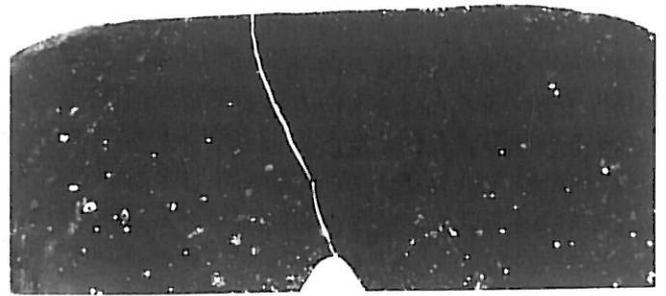


COUPE PERPENDICULAIRE A L'AXE DE FLEXION

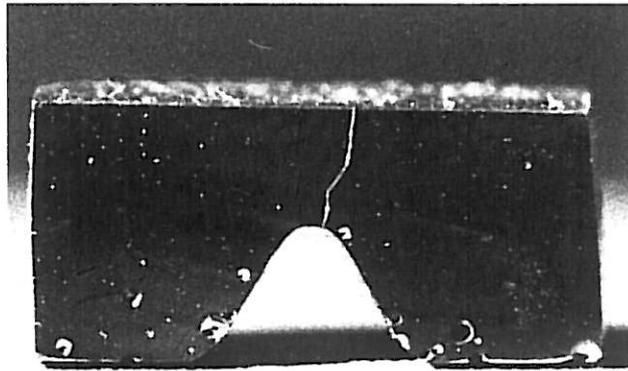
FIGURE - 1 Bis -



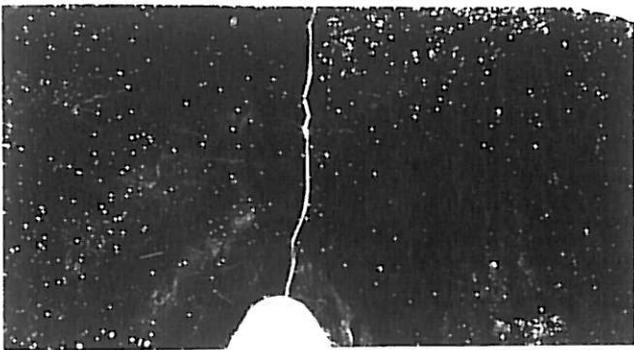
$\theta = 20^\circ$



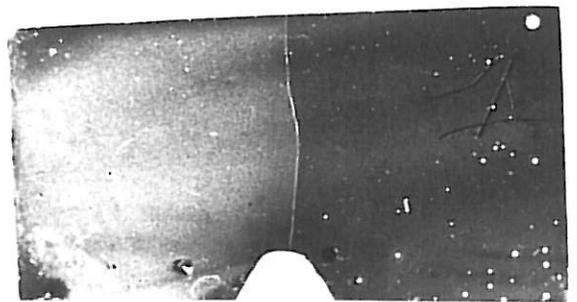
$\theta = 28^\circ$



$\theta = 37^\circ$



$\theta = 40^\circ$



$\theta = 67^\circ$

PLANCHE - 1 -

de grains qui peuvent exister en position de symétrie ; cela réduit la liberté du paramètre d'asymétrie, le joint asymétrique J_{ϕ} pouvant alors prendre n'importe quelle position dans le domaine angulaire de 45° qui sépare les joints θ et $II-\theta$.

c. - Détermination du paramètre d'asymétrie

Pratiquement, tous les bicristaux étudiés présentent des joints asymétriques. Aussi, nous avons effectué une attaque chimique des bicristaux qui révèle le tracé des joints sur la face de l'échantillon perpendiculaire à l'axe de flexion. Nous donnons sur la Planche 1 quelques exemples des observations que nous avons pu faire. On remarque que l'angle d'asymétrie peut varier considérablement sur un même échantillon.

En utilisant un banc de rayons X CGR de 600 watts de puissance, nous avons adapté la méthode de Laue en retour à la détermination locale du paramètre d'asymétrie, le long du joint de grains. L'échantillon massif est placé sur une tête goniométrique. Le segment de joint étudié, ainsi que le réticule de visée et le film sensible, sont réglés sur une verticale absolue. L'exposition du film est faite pendant 6 heures pour une tension de 45 KV et un courant de 8 mA, avec un collimateur de 0,5 mm d'ouverture. Sur les clichés, dont un exemple est donné Figure 2, on repère le système des doubles taches et l'on porte la verticale représentant le joint étudié. Nous atteignons ainsi le paramètre θ de désorientation et le paramètre ϕ d'asymétrie. Sur un même bicristal, nous réalisons une succession de clichés pour obtenir les différentes valeurs de ϕ présentées par les segments de joints de l'échantillon. Parallèlement, nous réalisons un montage photographique du tracé des joints de tous les échantillons sur lesquels nous reportons ces valeurs. On détermine ainsi la position théorique du joint s'il était symétrique, et on vérifie le bon accord des différentes mesures entre elles. Cette méthode donne une incertitude de 3° sur la valeur ϕ , due à l'alignement du banc de rayons X. En fait, nous ne déterminons pas à l'aide des rayons X les asymétries de toutes les positions du joint ; on se contente de faire une ou deux déterminations et de calculer l'asymétrie des différents autres segments du joint. Ceci entraîne une erreur supplémentaire d'environ 1° (voir par exemple la Planche 3).

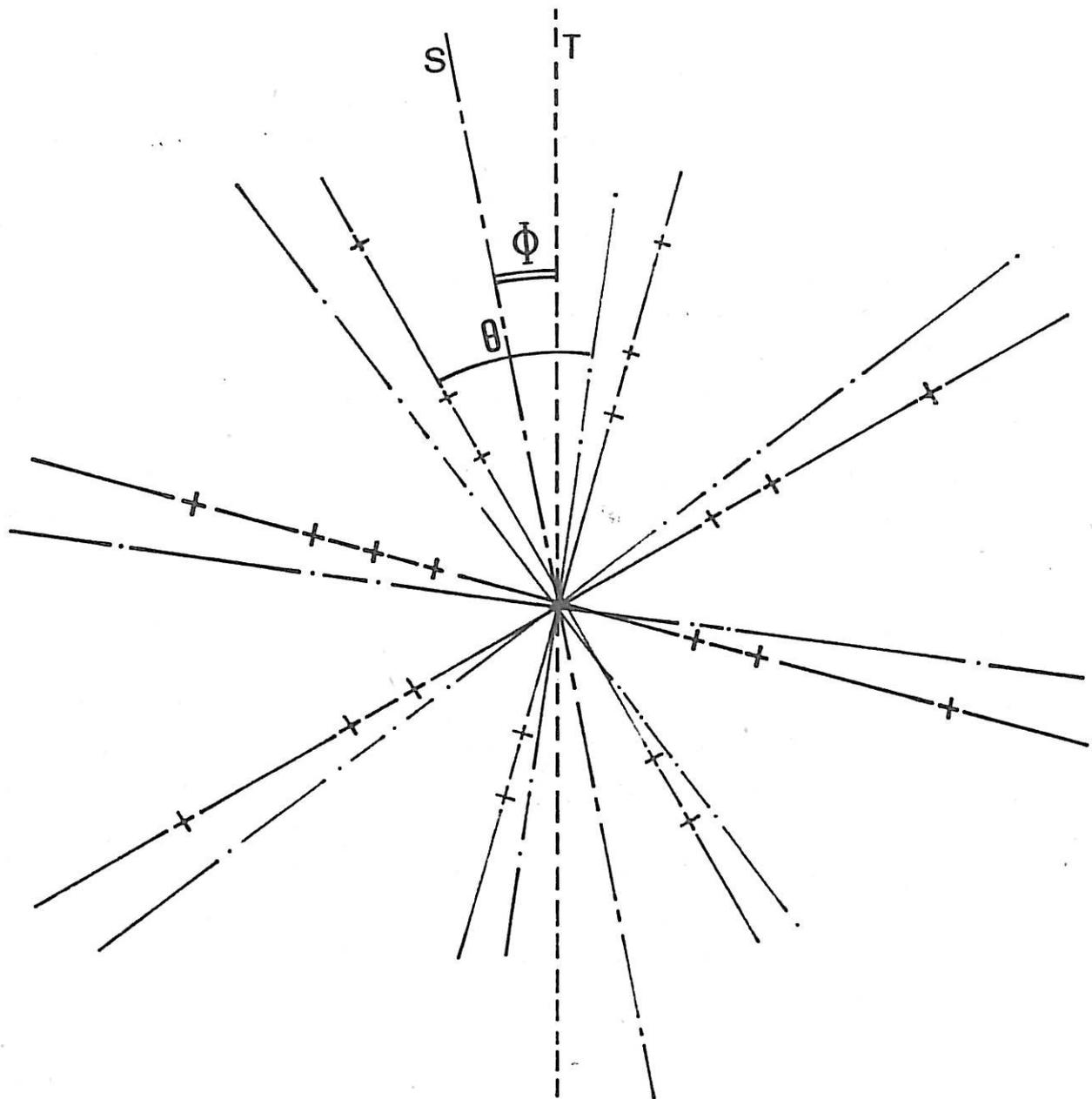
III - TRAITEMENTS DE CORROSION INTERGRANULAIRE ET METHODES D'OBSERVATIONS

Les échantillons se présentent sous la forme de parallélépipèdes (1 x 1 x 2 cm) ; ils sont prélevés sur le bicristal brut de fabrication, à l'aide d'une scie électrolytique. Le découpage est suivi d'un rectifiage également effectué à la scie électrolytique. On poursuit la finition avec des papiers abrasifs fins et on termine par un polissage électrolytique dans une solution à 10 % d'acide perchlorique dans de l'éthylène glycol monobutyl éther, refroidie à 5°C ; la tension aux bornes de la cellule est maintenue à 20 volts. Les échantillons sont alors lavés et séchés.

Conditions d'attaque

Nous avons utilisé la méthode de maintien potentiostatique en raison de sa précision et de sa reproductibilité : dans une étude antérieure [43] nous avons déterminé, à l'aide du tracé de courbes courant-tension, dans le milieu employé pour l'attaque intergranulaire (solution aqueuse d'acide sulfurique 2N), le potentiel du début de la transpassivité. Ce potentiel, situé à 1,1 volt par rapport à l'électrode au calomel saturée en KCl, entraîne une attaque intergranulaire qui est accompagnée d'une corrosion générale peu prononcée.

Le montage comporte un potentiostat électronique contrôlant le potentiel à une valeur précise (incertitude de 1 mV), une électrode de référence au calomel saturée, une contre-électrode formée d'une toile de platine et l'électrode étudiée. On contrôle le potentiel imposé à l'aide d'un millivoltmètre et on mesure le courant traversant la cellule grâce à un milliampèremètre. En outre, on dispose d'un intégrateur électronique Tacussel, type IG5, permettant de suivre la quantité d'électricité qui a traversé la cellule d'électrolyse. Cette dernière contenant les électrodes et la solution d'acide sulfurique 2N est maintenue à 50°C. Le choix de cette température permet de réaliser des attaques intergranulaires reproductibles dans un temps très inférieur à celui qui serait nécessaire à 20°C. La quantité d'électricité est limitée pour tous les échantillons à 410 coulombs par cm²; ceci nécessite en moyenne 15 heures de maintien.



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

— + — reseau A
 - . - reseau B

T trace du joint réel
 S trace du plan de symétrie entre les deux réseaux

FIGURE 2. cliché de Laue en retour sur un plan de section perpendiculaire à l'axe de flexion

L'échantillon étant immergé complètement dans la solution, nous obtenons simultanément une attaque perpendiculaire à l'axe de flexion, c'est-à-dire sur la "face" de l'échantillon, et une attaque parallèle à l'axe de flexion, sur sa "section" (Fig.3). Ces deux sens d'attaque sont très différents, en effet :

- Nous avons signalé dans le premier chapitre que ce type de joint de flexion comporte des lignes de défauts parallèles à l'axe de flexion. Ces défauts peuvent donc induire une anisotropie dans le joint de grains, c'est-à-dire faciliter un sens de pénétration de l'attaque intergranulaire.
- Par ailleurs, si la section des échantillons est un plan $\{100\}$, quelle que soit la désorientation, la face de l'échantillon, toujours du type $\{0k1\}$, varie d'un échantillon à l'autre.

Techniques d'observations

Le sillon d'attaque intergranulaire présente, comme nous le verrons, un faciès géométrique simple, sa section droite étant un triangle. Les observations que nous faisons au microscope métallographique ne nous permettent d'atteindre avec précision que la mesure de la largeur du sillon mais pas sa profondeur. Or, une étude faite au laboratoire sur la corrosion intergranulaire de bicristaux d'aluminium, a montré l'intérêt des observations au microscope électronique à balayage pour mesurer avec précision toutes les caractéristiques du sillon intergranulaire dont les dimensions ne sont que de quelques microns. Nous avons pu utiliser le microscope électronique à balayage Cameca MEB 07 de l'Ecole Centrale à Châtenay-Malabry, lequel permet les mouvements de translation et de rotation de l'objet observé. Pour éviter l'immobilisation de l'échantillon et pour avoir de meilleures conditions d'émission secondaire, nous avons eu recours à l'observation d'une réplique plastique de l'échantillon après vaporisation d'une mince couche d'or. L'observation générale de l'échantillon est faite sous incidence moyenne, et une incidence rasante de 80° du faisceau électronique nous permet ensuite d'atteindre le profil du sillon d'attaque. Les mesures des grandeurs sont faites à fort grossissement sur les clichés photographiques. Chaque valeur obtenue est une moyenne de

mesures faites en différentes parties du sillon. L'erreur globale due à l'incertitude sur la valeur du grandissement lue et à la mesure sur les clichés, est évaluée à 5 %. L'erreur sur l'angle du sillon due à l'utilisation d'une incidence de 80° et non de 90° est inférieure au degré pour des mesures d'angle d'ouverture des sillons supérieur en général à 120° .

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - ATTAQUE PERPENDICULAIRE A L'AXE DE FLEXION

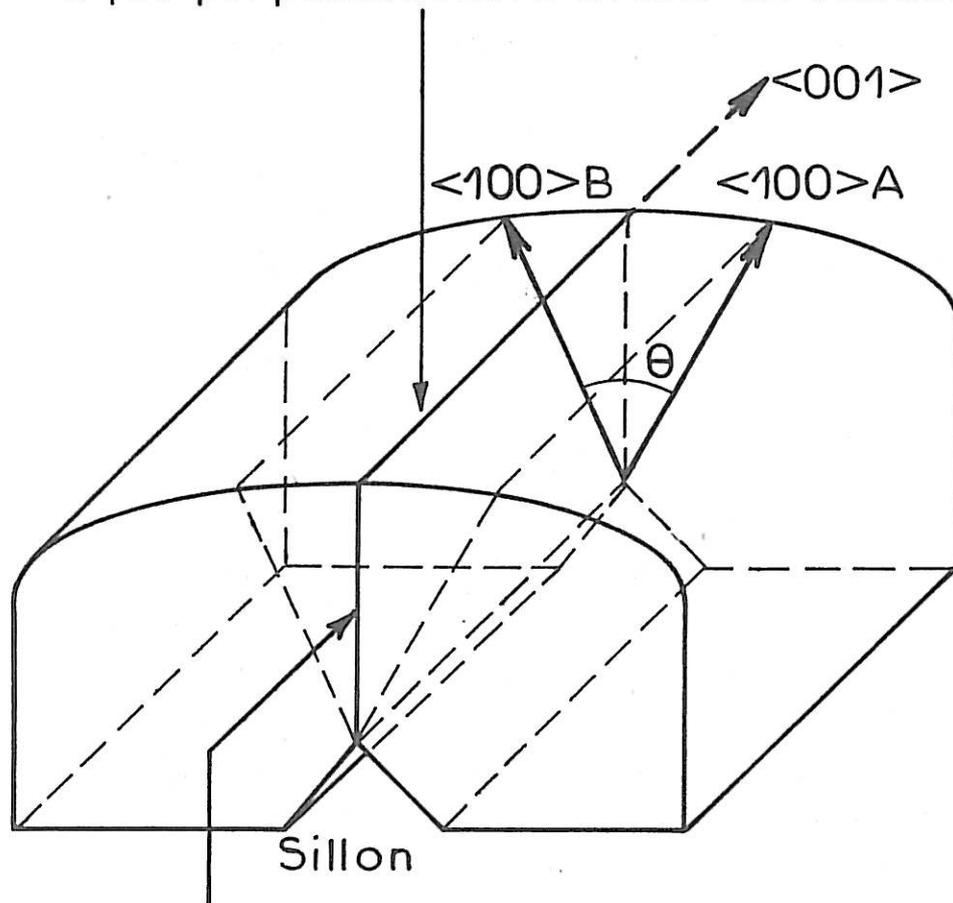
1 - Influence de la pureté et du temps d'attaque

a - Pureté

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

On remarque que l'angle du sillon se conserve, alors que le taux d'impuretés entraîne une augmentation importante des dimensions du sillon d'attaque. Notons aussi la présence d'un gradient en chrome et en nickel ; ceci peut avoir une influence sur les propriétés des joints de grains. En effet, une étude récente [47] sur la diffusion du fer et du nickel (à dilution infinie) dans différents alliages fer-chrome-nickel austénitiques,

Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion



Attaque parallèle à l'axe de flexion

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

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

FIGURE _ 3 _

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

à teneur variable en nickel, a permis de montrer que l'énergie des joints de grains croît avec une augmentation relative de la teneur en chrome par rapport à une diminution de celle du nickel.

A l'aide du microscope électronique à balayage, nous avons observé que le sillon en tête du cristal est très régulier, alors qu'à la queue il est constitué sur toute sa longueur d'une série de piqûres imbriquées les unes dans les autres. Une forte augmentation de la teneur en impuretés et de la densité de défauts cristallins pourrait expliquer l'évolution du faciès du sillon d'attaque vers la queue du bicristal. Remarquons, pour terminer ce paragraphe, que dans le reste de notre travail nous avons employé des parties d'échantillons prélevées à la même distance, proches de la tête des bicristaux.

b - Temps d'attaque

Nous avons tenté dans ce travail de relier les caractéristiques du sillon d'attaque à des données structurales et cristallographiques. Il était donc important de s'assurer que les conditions d'attaque choisies entraînaient la formation d'un sillon ayant atteint un profil d'équilibre, c'est-à-dire un angle d'ouverture α constant. Nous nous sommes d'abord assurés de la reproductibilité des caractéristiques du sillon après des attaques à quantité d'électricité constante, puis nous avons augmenté progressivement le temps d'attaque. Le tableau suivant résume les résultats obtenus avec l'échantillon de 40° de désorientation.

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

Etant donné que la précision de ce type de mesure d'angle est de l'ordre de 4° , on peut estimer que le profil atteint est en équilibre après le passage d'environ 400 coulombs.

2 - Influence des paramètres cristallographiques ; désorientation et asymétrie

Nous présentons sur la Planche 2 quelques aspects des faciès de sillons d'attaque intergranulaire que nous avons pu observer pour diverses désorientations des bicristaux. L'aspect en relief du sillon est dû, rappelons-le, à l'utilisation d'une réplique plastique. Remarquons que la surface des bicristaux de part et d'autre du sillon d'attaque est très peu perturbée ; elle présente des lignes perpendiculaires à l'axe du joint suivant les traces d'émergence des plans $\{100\}$ qui sont perpendiculaires à la surface. Ces mêmes lignes se retrouvent sur les pans du sillon (photos 2, 3, 4), donnant un aspect chevronné au sillon, ce qui facilite les mesures. L'attaque est, en général, uniforme le long des joints. Cependant, sur la Photo 1 on voit que le sillon, moins régulier, est constitué sur toute sa longueur de piqûres imbriquées les unes dans les autres, ce qui augmente la dispersion des mesures. Comme nous l'avons vu précédemment, ce phénomène est peut-être la conséquence d'une ségrégation d'impuretés dans le joint. Une observation à inclinaison nulle de ces piqûres révèle un aspect souvent géométrique à symétrie quaternaire ; on peut invoquer ici une initiation ponctuelle de la corrosion qui se poursuit par dissolution anisotrope des plans cristallographiques selon leur densité. Les Photos 4 et 5 révèlent une dissymétrie géométrique du sillon d'attaque. Comme nous le verrons dans le troisième chapitre, ce phénomène est probablement lié à l'émergence du joint dans une position asymétrique. Il peut entraîner des modifications importantes dans la largeur des sillons d'attaque.

La Figure 4 présente les courbes d'évolution de la largeur et de la hauteur du sillon en fonction de la désorientation. Nous observons que pour les valeurs faibles de la désorientation, c'est-à-dire inférieures à 30° et supérieures à 70° , l'évolution de ces grandeurs est rapide. Dans

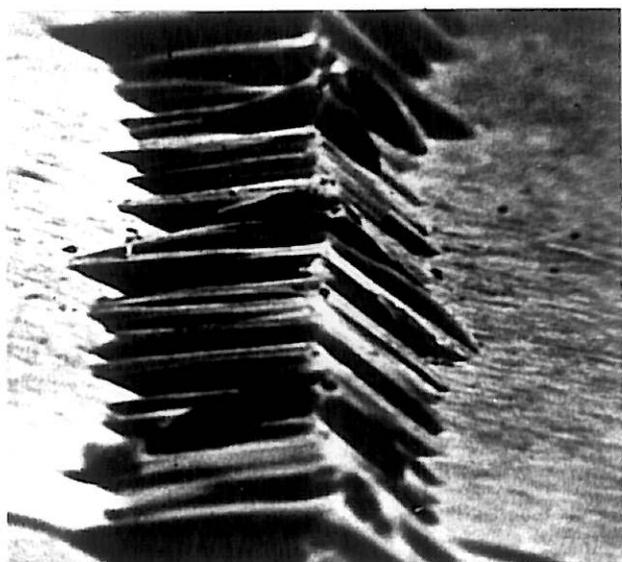
le domaine intermédiaire, correspondant aux désorientations élevées, elles présentent un palier. La macle 37° (013) ne présente pas d'aspect particulier ; cela est peut être dû à des ségrégations au niveau du joint que nous avons cru remarquer ; par contre la macle 53° (012) présente, elle, un fort minimum d'attaque. On observe également la dissymétrie des courbes par rapport à la désorientation 45° ; cette dissymétrie est due à la présence de plans {100} proches du joint de grains pour des désorientations voisines de 0° . Par contre, pour une désorientation proche de 90° , le plan du joint de grains se rapproche des plans {110}.

II - ATTAQUE PARALLELE A L'AXE DE FLEXION

1 - Influence de la pureté et du temps d'attaque

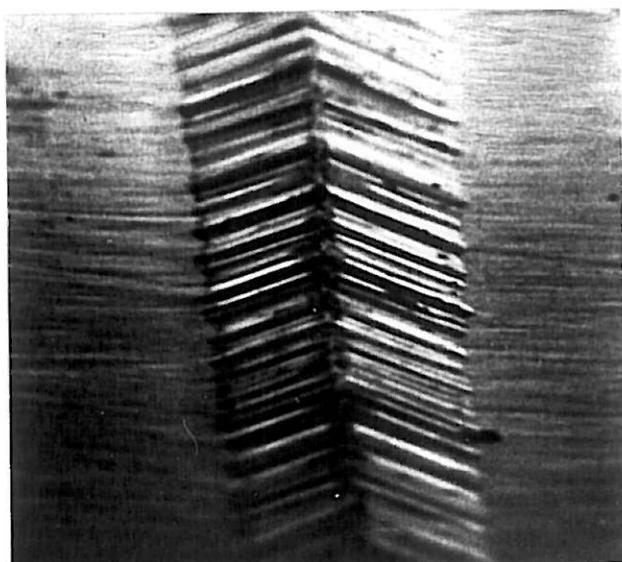
Les observations faites sur l'influence des impuretés sont similaires aux précédentes obtenues au cours de l'attaque des faces des échantillons. L'influence du temps a été étudiée comme précédemment par contrôle de l'angle d'ouverture du sillon. Rappelons que, sur les sections, le joint de grains présente des écarts angulaires importants par rapport à la position du joint symétrique. Le tableau suivant donne, pour un bicristal de désorientation 40° , les mesures des angles α d'ouverture des sillons en fonction de l'asymétrie et de la quantité d'électricité qui a traversé la cellule.

Φ (degrés)	410 (C/cm ²)	1520 (C/cm ²)
27	135	120
12	135	124
0	135	125



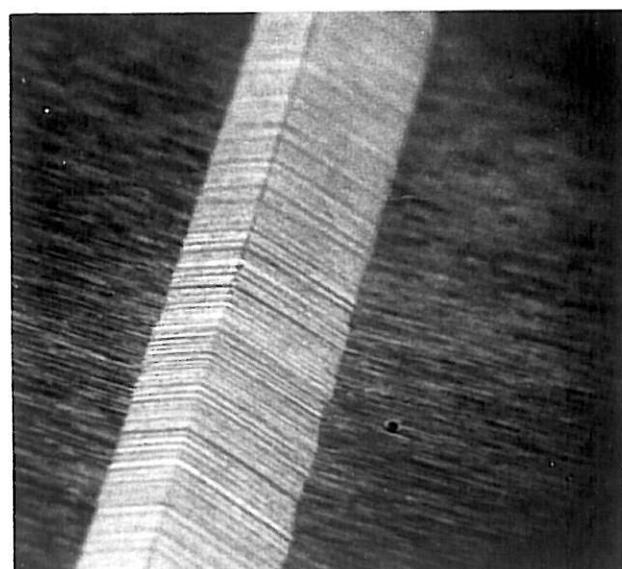
1

$\theta = 37^{\circ}$



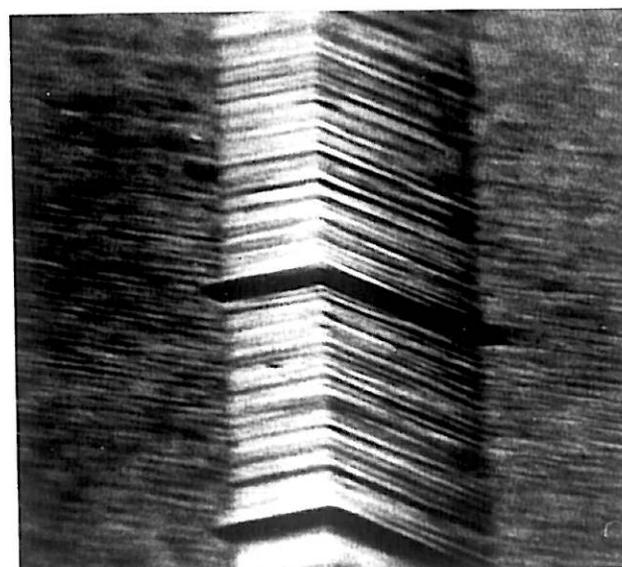
2

$\theta = 40^{\circ}$



3

$\theta = 60^{\circ}$



4

$\theta = 67^{\circ}$

$G = 1600$

PLANCHE - 2 -

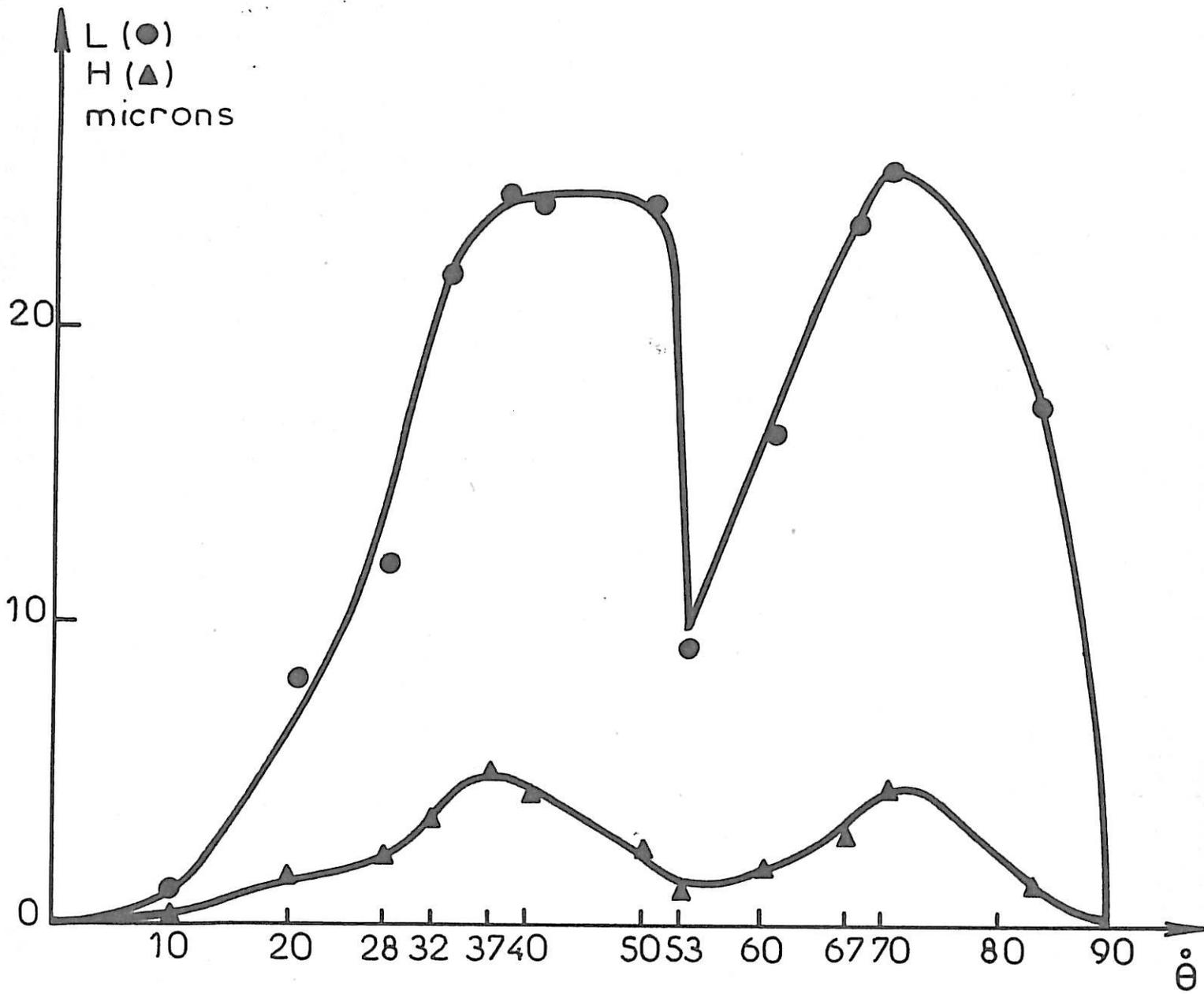


FIGURE - 4 -

Ces quelques valeurs montrent que le profil d'équilibre n'est pas atteint pour le temps d'attaque le plus court mais qu'il évolue régulièrement au cours du temps. Par contre, quelle que soit la valeur de l'asymétrie, cet angle est remarquablement constant. Sur la Figure 5 nous avons reporté, pour l'échantillon de 40° de désorientation et en fonction du paramètre d'asymétrie, la largeur L et la hauteur H des sillons obtenus pour deux temps d'attaque différents. On constate que l'évolution est linéaire et que les grandeurs sont augmentées par un temps d'attaque accru ; nous en déduisons qu'une attaque plus poussée doit encore augmenter les différences d'attaque en fonction du paramètre d'asymétrie.

2 - Influence des paramètres cristallographiques

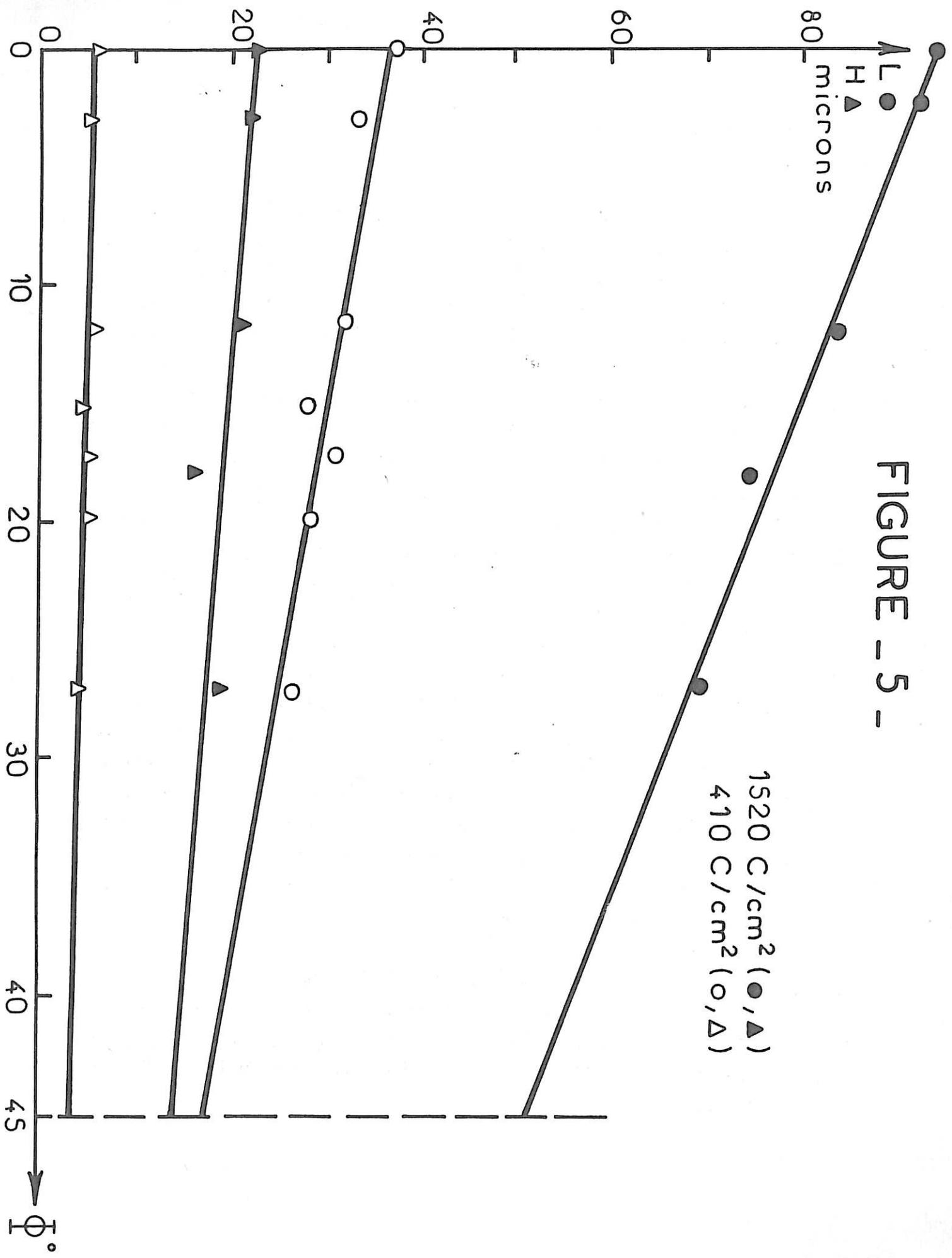
Sur la Planche 3, un montage photographique montre l'évolution de l'attaque du joint avec le paramètre d'asymétrie dans le cas d'un bicristal de désorientation 40° . Les photographies en microscopie électronique à balayage montrent quelques aspects des faciès du sillon d'attaque ; on remarque qu'ils sont semblables à ceux observés sur la face de l'échantillon et sont très réguliers. La surface de l'échantillon de part et d'autre du sillon ne montre pas d'aspect particulier. Nous avons systématiquement étudié l'évolution de la corrosion intergranulaire en fonction de l'asymétrie ; ce dernier paramètre Φ peut varier de 0 à 45 degrés. Nous présentons sur la Figure 6 quelques aspects de cette évolution pour quatre désorientations. Les incertitudes sur la mesure du grandissement et les erreurs de mesures conduisent à une certaine dispersion des points expérimentaux. De plus, les valeurs d'asymétrie observées ne couvrent pas tout le domaine angulaire possible ; cela est dû en partie au fait que la direction du joint est imposée et en partie à certaines positions d'énergie favorable ; nous reviendrons ultérieurement sur ce point. En examinant l'ensemble de nos résultats, nous avons remarqué une tendance à l'évolution linéaire, tant pour la hauteur que pour la largeur des sillons. Cependant, nous n'écartons pas la possibilité d'existence de variations caractéristiques fines qui s'écartent de la linéarité ; il faudrait, dans cette hypothèse, avoir beaucoup plus de données en fonction de l'asymétrie. Par ailleurs, pour quelques désorientations, nous avons dû procéder

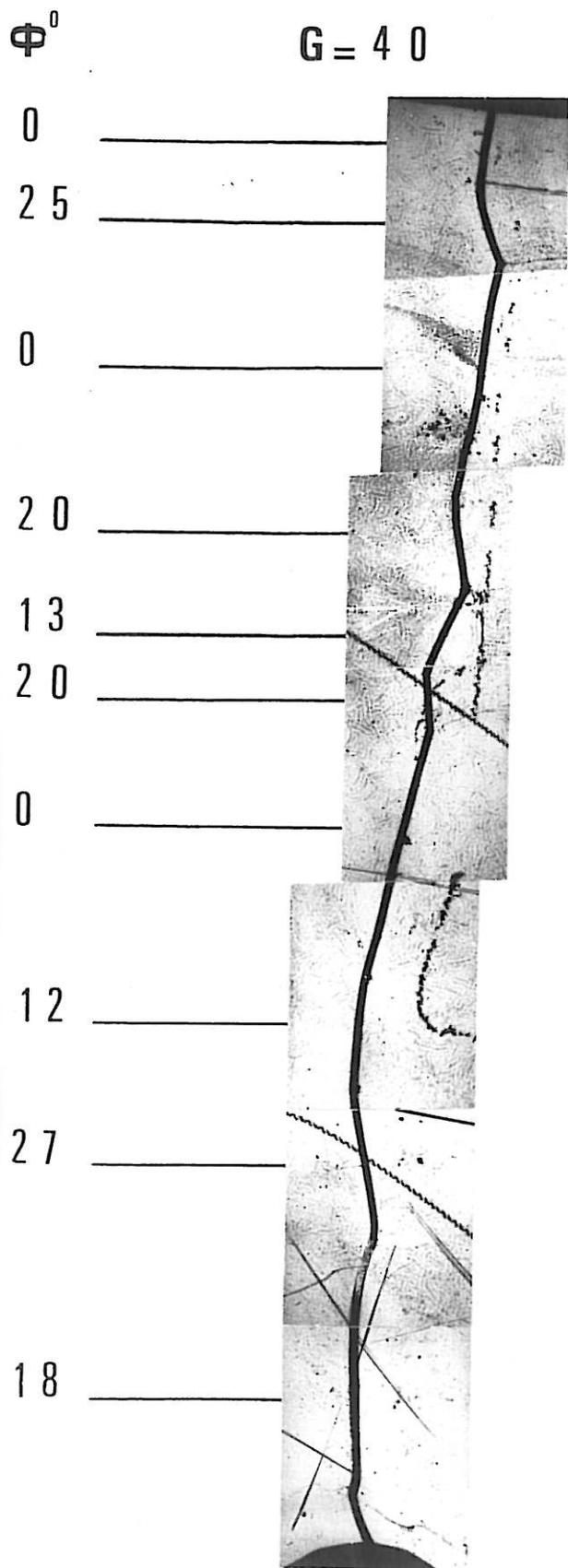
à une extrapolation de ces droites afin d'atteindre les valeurs limites de l'asymétrie (voir Fig.6).

On remarque une évolution caractéristique de la pente de ces droites en fonction des désorientations étudiées : pour les petites valeurs de la désorientation, la pente est faible et négative ; elle croît ensuite jusque vers 37° pour venir s'annuler au voisinage de 50°-53° et devenir positive puis forte vers 70°, et tendre vers 0 à nouveau pour les valeurs proches de 90°. Nous avons réalisé un montage qui nous permet de rassembler tous nos résultats en prenant comme paramètre l'évolution de la largeur des sillons (Planche 4). La Figure 7 donne les courbes d'évolution des dimensions des sillons en fonction de la désorientation pour les valeurs extrêmes de l'asymétrie ($\phi = 0^\circ$ et $\phi = 45^\circ$). La largeur et la hauteur évoluent de manière sensiblement identique. Pour l'asymétrie nulle, nous observons un fort maximum à 37° et un deuxième plus faible à 70° ; aux valeurs limites de désorientation la variation est lente puis rapide. Pour l'asymétrie de 45° nous faisons les mêmes remarques mais le pic le plus accentué est à 70° et le plus faible vers 40°. Cela explique le phénomène d'inversion de pente des droites représentant l'évolution de la largeur des sillons avec l'asymétrie, ainsi que pour la hauteur qui suit une évolution similaire. Sur la Figure 8 est représenté le rapport des variations des grandeurs mesurées $\frac{\Delta L}{\Delta \phi}$ et $\frac{\Delta H}{\Delta \phi}$ en fonction de la désorientation θ ; ces courbes présentent, comme les précédentes, un maximum vers 37° puis à 70°. Notons à nouveau que ces courbes ne présentent pas de symétrie par rapport à $\theta=45^\circ$. En outre, pour les joints complémentaires tels que 37° et 53°, les courbes ne présentent pas de pentes ayant la même valeur absolue.

En conclusion, pour une asymétrie nulle, le comportement des joints à une attaque parallèle ou perpendiculaire à l'axe de flexion est très différent. Le seul point commun est le minimum du taux de corrosion pour la macle 53° (O12) et le comportement non remarquable de la macle 37° (O13).

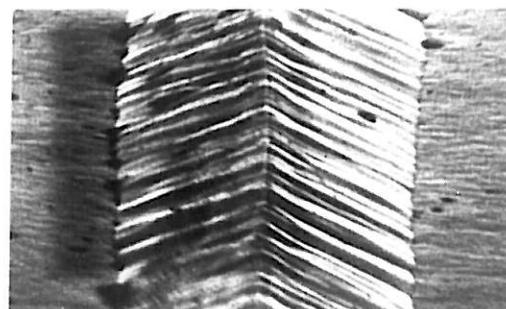
FIGURE - 5 -





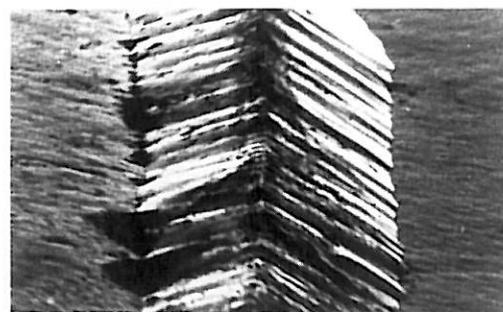
$G = 1000$

$\Phi = 0^0$



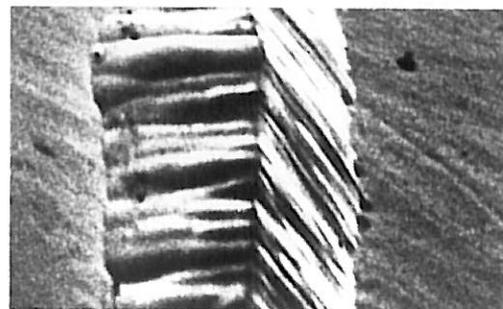
$L = 37 \mu$ $H = 6,5 \mu$

$\Phi = 12^0$



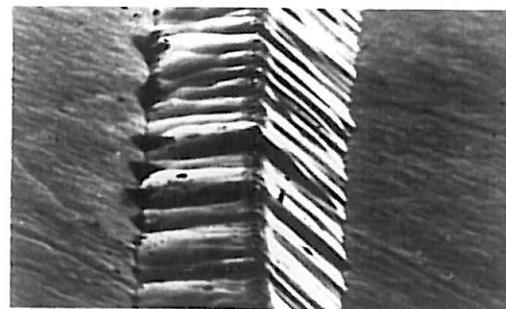
$L = 32 \mu$ $H = 6,2 \mu$

$\Phi = 18^0$



$L = 30 \mu$ $H = 6,0 \mu$

$\Phi = 27^0$



$L = 26 \mu$ $H = 6,0 \mu$

$\theta = 40^0$

PLANCHE - 3 -

L (●) , H (▲) microns
 Φ degrés

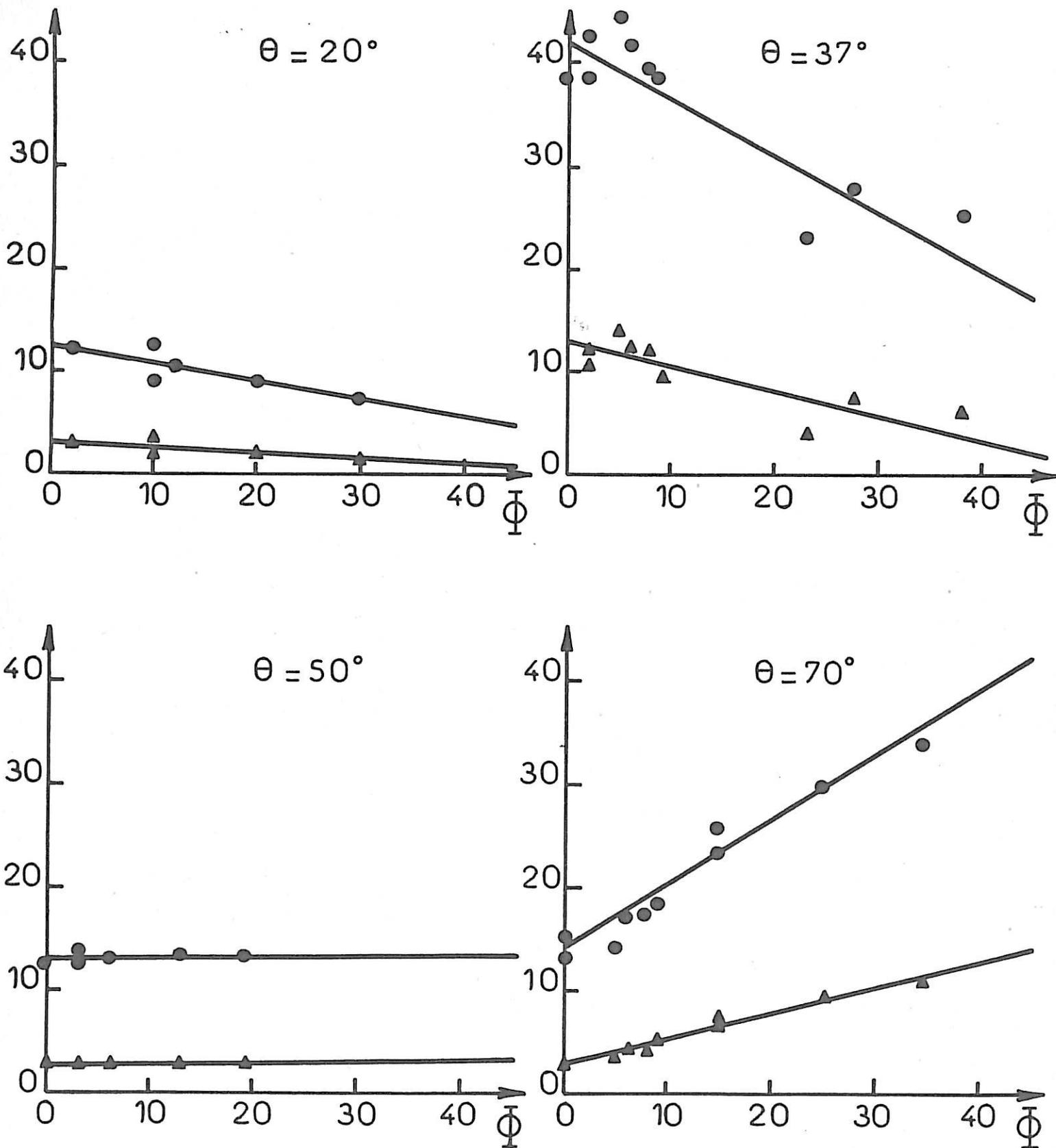


FIGURE - 6 -

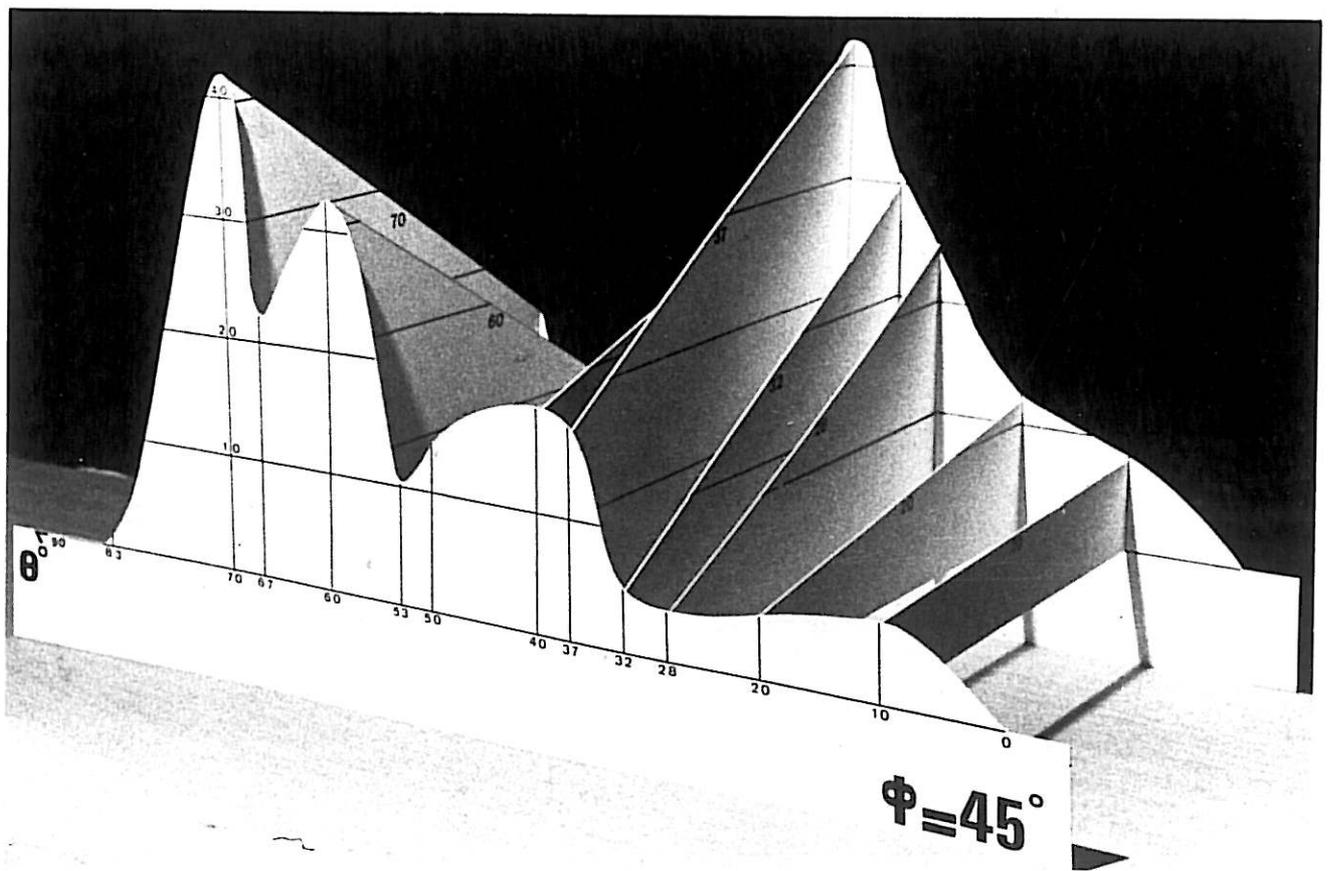
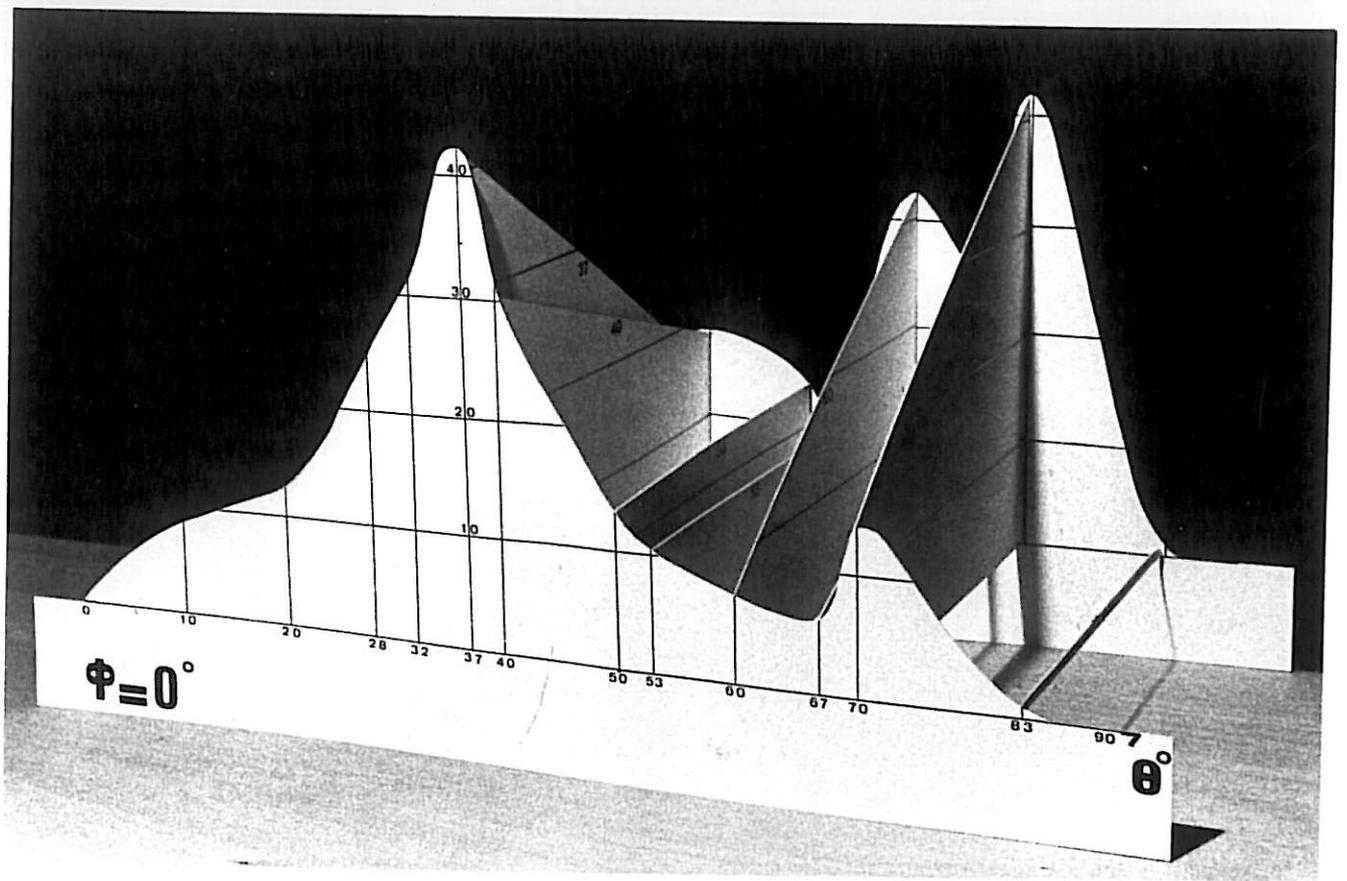


PLANCHE — 4 —

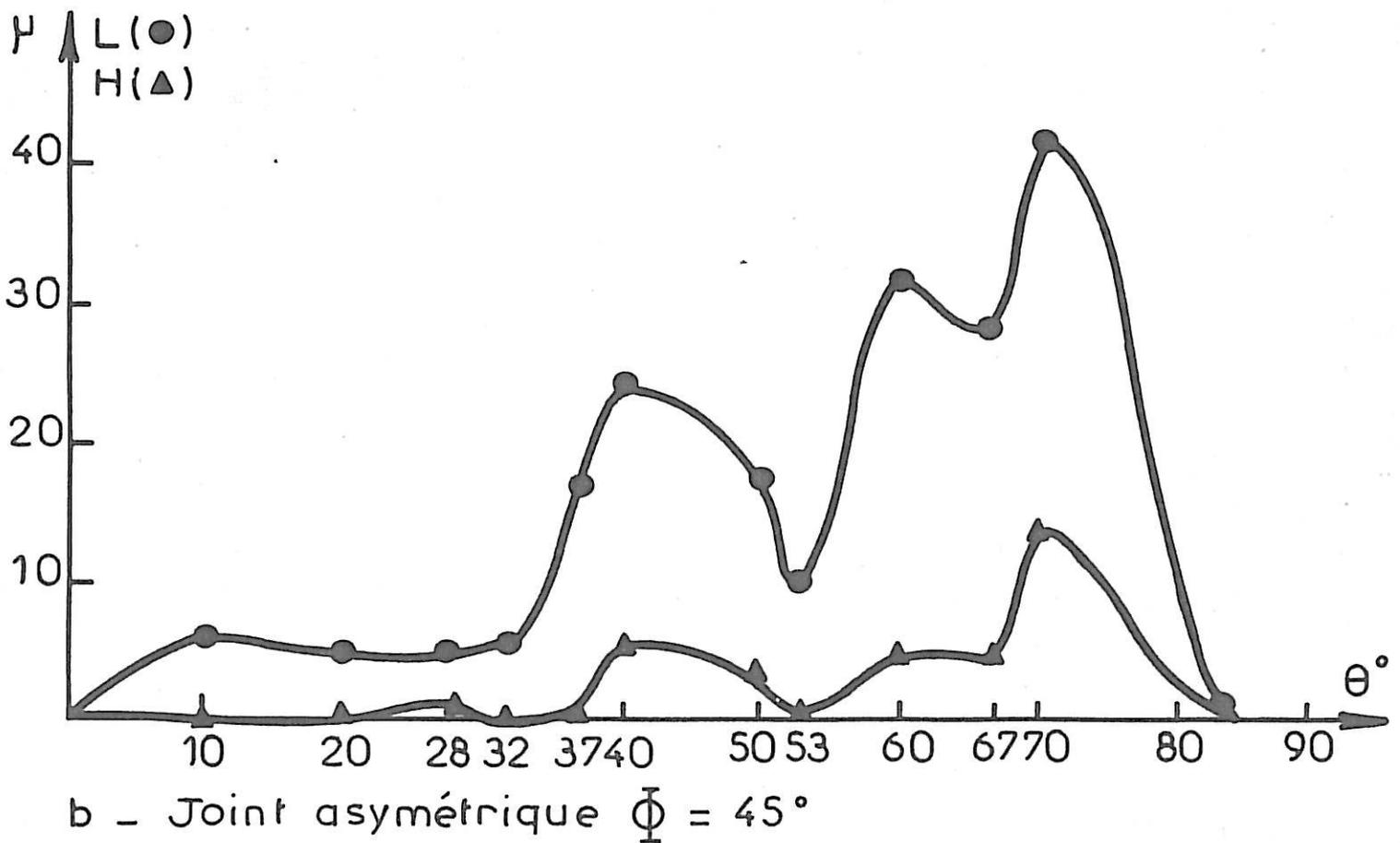
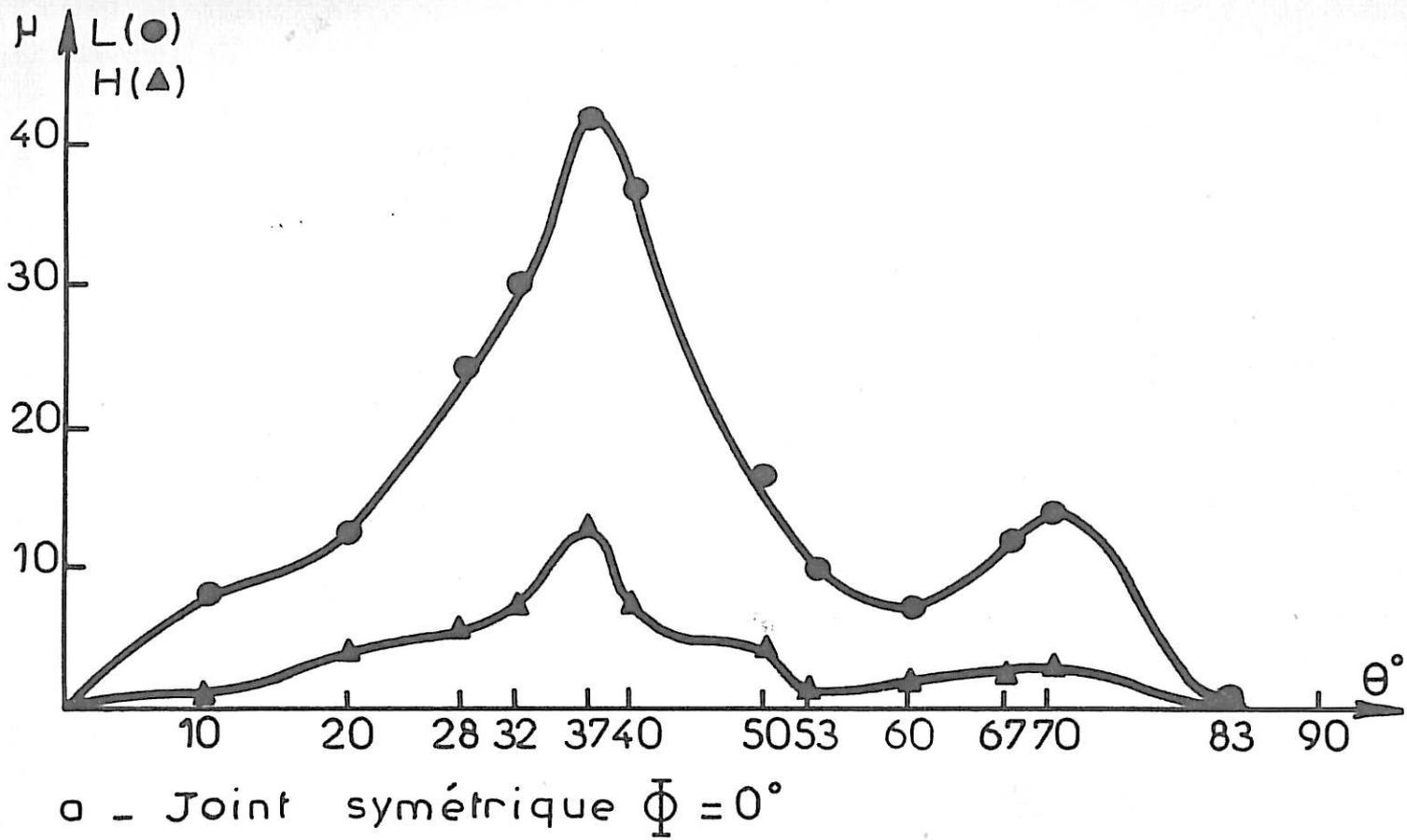


FIGURE - 7 -

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

Largeur (—) Hauteur (---).

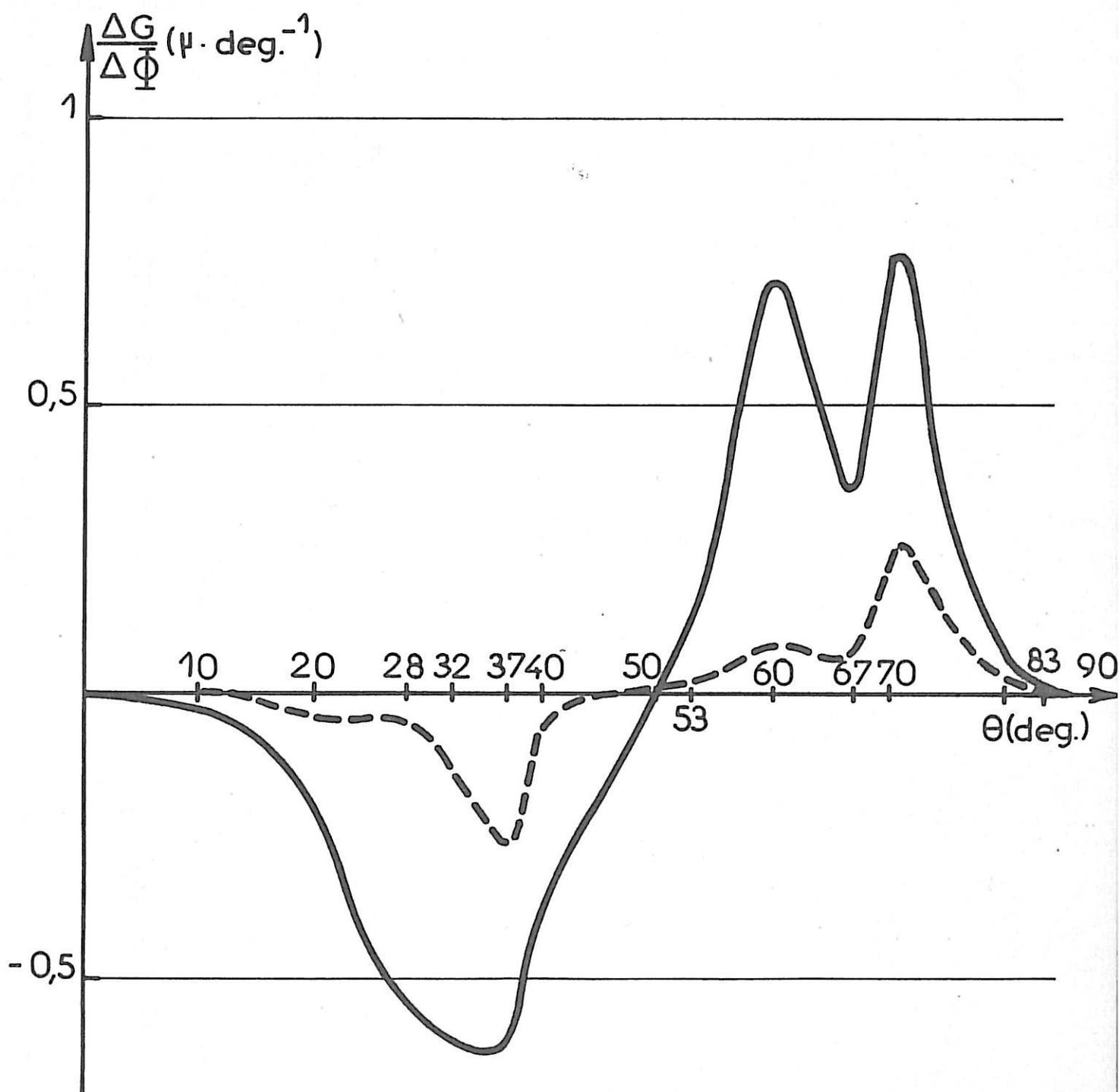


FIGURE _ 8 _

III - ATTAQUE DES BICRISTAUX EN CORROSION LIBRE

Nous avons pensé au départ utiliser des méthodes d'attaque mises en oeuvre dans les tests classiques de corrosion intergranulaire : par exemple, la solution d'acide nitrique 5N à 108°C (Test de Huey) ; les essais que nous avons effectués nous ont montré que ces solutions provoquent bien une corrosion intergranulaire mais que celle-ci est accompagnée de la formation d'une épaisse couche d'oxyde à la surface des échantillons [43]. C'est pourquoi nous avons utilisé une autre solution entraînant une attaque structurale des aciers inoxydables. Il s'agit d'une solution composée à parties égales d'acide chlorhydrique, d'eau oxygénée et d'eau. La Figure 9 résume les résultats de cette étude, limitée à la face parallèle à l'axe de flexion pour six désorientations dont certaines sont des positions de macle. Les courbes donnent la hauteur et la largeur des sillons d'attaque en fonction de la désorientation. Elles ont une forme analogue à celles que nous avons trouvées après attaque potentiostatique ; ces courbes présentent toutefois deux minima de même importance pour les macles 37° (013) et 53° (012). On peut faire les mêmes remarques sur la dissymétrie des courbes par rapport à $\theta = 45^\circ$ et les caractéristiques de la corrosion aux faibles et fortes désorientations.

IV - ANISOTROPIE DES VITESSES DE DISSOLUTION EN FONCTION DE L'ORIENTATION CRISTALLINE

Soulignons à nouveau que la surface des sections (perpendiculaires à l'axe de flexion) est toujours un plan de type {100}, alors que la face des échantillons est variable et de type {okl}. De plus, l'anisotropie d'un certain nombre de propriétés du joint a déjà été remarquée (corrosion, diffusion ...). C'est pourquoi, il nous a paru intéressant, dans cette étude structurale où les sillons intergranulaires sont presque des dièdres, d'examiner si dans nos conditions d'attaque il n'apparaissait pas une anisotropie de la vitesse de dissolution en fonction de l'orientation cristalline.

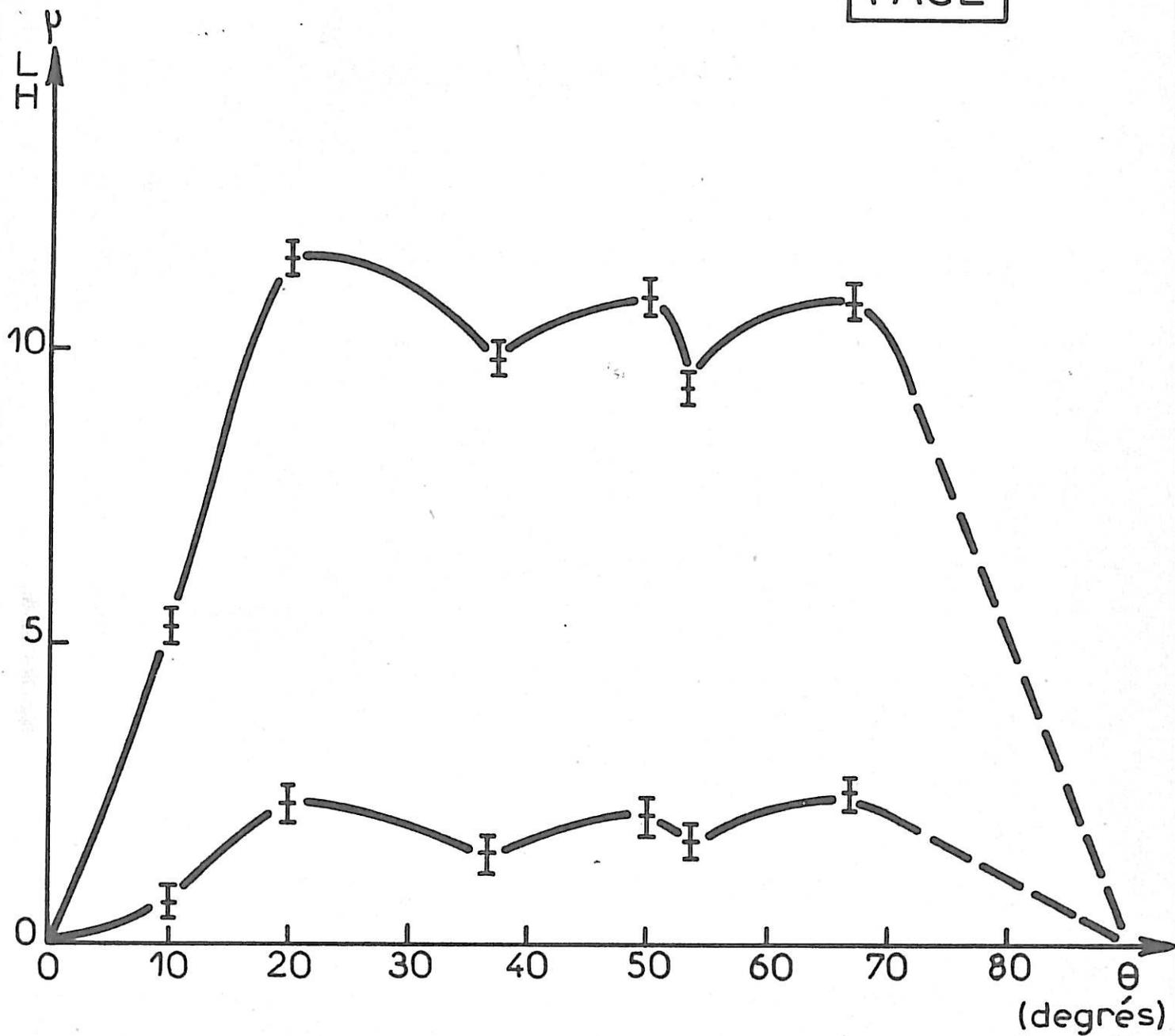
Cette étude a été réalisée dans une cellule d'attaque qui permet de n'exposer qu'une partie de la surface de l'échantillon. Nous mesurons la différence de niveau entre la surface attaquée et la surface isolée après dissolution pendant un temps fixé pour toutes les expériences à 15 h. Nous évaluons les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

θ (en °)	{hkl}	H (microns)
-	001	65
28	014	50
37	013	47
53	012	45
67	023	44
83	≈ 011	45
(-)	111	40

Ces valeurs, moyennes de deux expériences, ne sont bien sûr qu'indicatives puisque nous ne sommes jamais certains d'avoir réalisé le polissage manuel d'une façon exactement parallèle au plan cristallographique étudié. Cependant, il est très clairement montré que les plans de la famille {001} se dissolvent très rapidement, près de 50 % plus vite que les autres plans, lesquels étant donné la précision des mesures, à 2-3 microns près, ne se distinguent guère les uns des autres.

Cela permet de conclure que l'anisotropie de dissolution est peu importante pour les désorientations étudiées et que nos résultats sur les largeurs et profondeurs des sillons seront comparables entre eux. Du

FACE



Bicristaux d'acier inoxydable de joint de flexion $\langle 100 \rangle$

θ désorientation

L, H : Largeur et hauteur du sillon d'attaque
perpendiculaire à l'axe de flexion.

FIGURE _9_

fait de la dissolution rapide des plans {001} , seules les valeurs de désorientation proches de 0° risquent d'être influencées par l'anisotropie, et ceci uniquement lors de l'attaque perpendiculaire à l'axe de flexion puisque l'attaque parallèle se fait toujours sur une face de type {001}.

V - CORROSION ET DIFFUSION

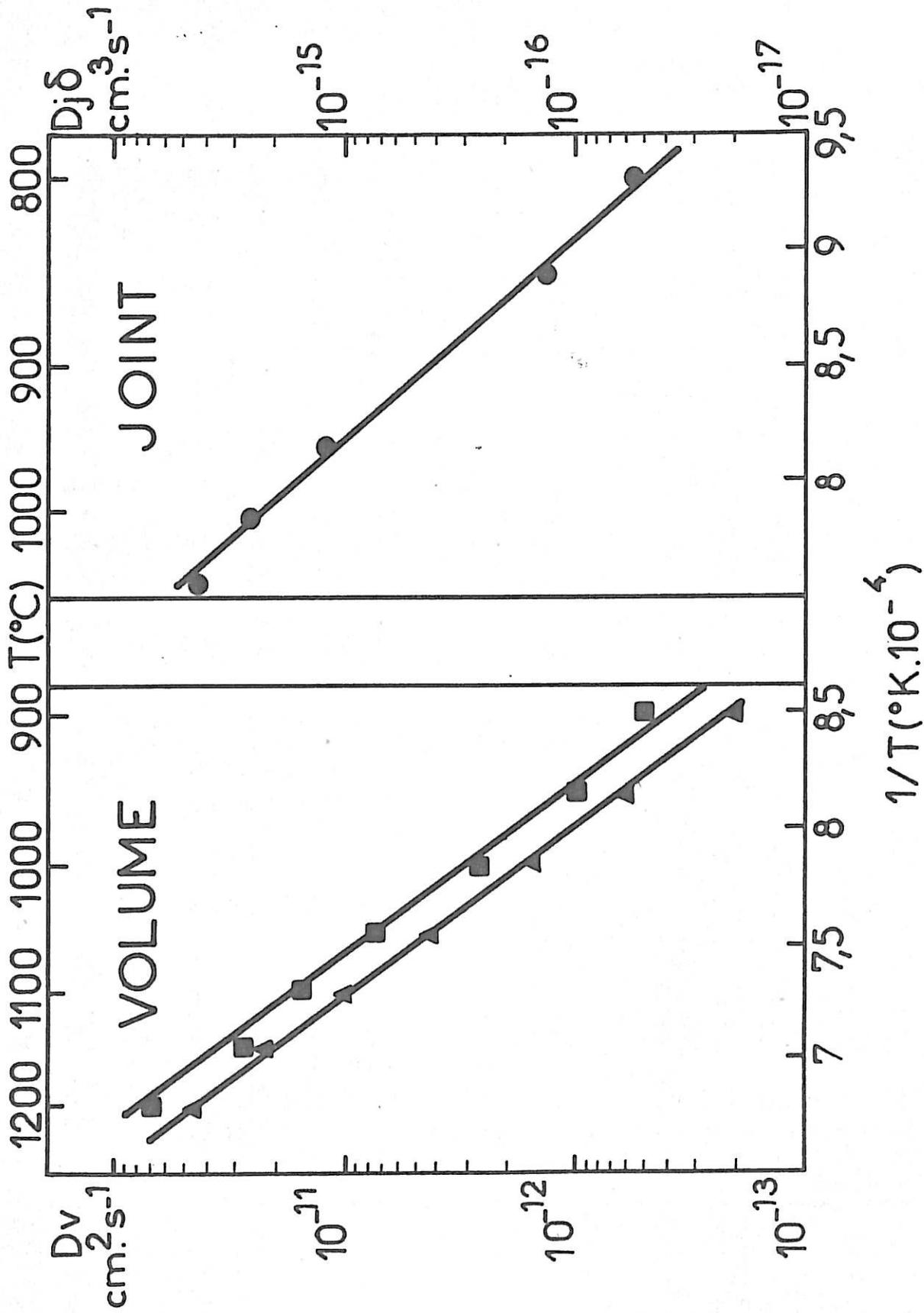
Pour rattacher plus étroitement la corrosion intergranulaire à certaines propriétés structurales, la diffusion intergranulaire de ^{59}Fe a été étudiée avec les mêmes bicristaux, en fonction de la désorientation [48,49]. Nous relatons ici un certain nombre de résultats obtenus par Mme W. Assassa au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Ecole Centrale de Lyon.

Dans un premier temps l'autodiffusion en volume a été étudiée sur des monocristaux préparés à partir des bicristaux par élimination du joint de grains. Le dépôt de ^{59}Fe est réalisé sur les faces {100} perpendiculaires à l'axe de flexion. Les recuits de diffusion ont lieu entre 900 et 1200°C sous atmosphère d'argon. L'application de la méthode de Gruylin généralisée [50,51] permet de mesurer la concentration en radioéléments à différentes profondeurs. Les courbes situées à gauche de la figure 10 permettent de comparer les valeurs du coefficient d'autodiffusion $-D_v-$ obtenues, avec celles déjà décrites dans le cas d'échantillons polycristallins de composition voisine [52]. Dans les deux cas, la relation d'Arrhénius conduit à la même énergie d'activation $Q_v = 62 \text{ Kcal/at.g.}$ Par contre, le facteur de fréquence correspondant au monocristal est plus faible ; cela est sans doute dû à un effet de pureté de l'alliage, meilleure dans le cas des bicristaux que dans celui de polycristaux.

La diffusion dans le joint a été ensuite étudiée pour une pénétration parallèle à l'axe de flexion. Les coefficients de diffusion intergranulaire ont été mesurés entre 800 et 1200°C. Le temps de traitement est calculé de façon à ce que le terme $\sqrt{D_v \cdot t}$ soit maintenu

constant. A titre d'exemple, pour le bicristal de désorientation 20° , la partie droite de la figure 10 montre l'évolution en fonction de $1/T$ du produit $D_j \cdot \delta$, où le terme δ représente la largeur statistique du joint. Les courbes de la figure 11 présentent les variations du terme $D_j \cdot \delta$ pour quelques températures et quelques désorientations. On remarque qu'à toute température la macle 53° (012) présente un minimum ; par contre, la macle 37° (013) présente un léger accident qui s'accroît avec la montée en température. Là encore, la macle 53° se révèle donc de façon particulière et la courbe supérieure -traitement à 1050°C - suit l'évolution de notre courbe de corrosion lors d'une attaque perpendiculaire à l'axe de flexion. Ce coefficient $D_j \cdot \delta$ de diffusion intergranulaire caractérise en fait la perfection du joint puisqu'il traduit la facilité de pénétration de l'isotope radioactif par mécanisme lacunaire.

La courbe $D_j \cdot \delta$ en fonction de $1/T$, traitée par la méthode de Wipple déjà décrite [53], permet le calcul de l'énergie d'activation pour la diffusion intergranulaire. L'ensemble des résultats obtenus à 900°C est présenté dans le tableau ci-contre. Les désorientations 37° , 40° et 60° présentent des valeurs extrêmes, peut-être en liaison avec la perfection et la pureté de ces joints. Cependant, les autres désorientations ont des énergies d'activation comprises entre 54 et 59 Kcal/at.g. Ce résultat est normal puisque la pénétration intergranulaire est plus facile que la pénétration en volume (62 Kcal/at.g.). L'application de la formule de Borisov, adaptée par Pelleg au cas de l'autodiffusion du fer [53-55], permet une évaluation de l'énergie intergranulaire. Cette formule tient compte du mécanisme de la diffusion, ici lacunaire, du paramètre de la maille cristalline et de "l'épaisseur du joint", laquelle a été considérée comme constante pour toutes les désorientations. La courbe 12 donne les valeurs ainsi calculées pour les divers bicristaux. Ces valeurs d'énergie calculée sont proches de la valeur moyenne d'énergie de joints à grande désorientation, évaluée sur un acier polycristallin de composition voisine [38]. Nous voyons que ces énergies sont peu différentes d'un échantillon à l'autre ; il semble cependant que la macle 53° (012) présente un minimum, ce qui est en accord avec nos résultats. Cela est sans doute dû au fait que l'appareillage utilisé ne permet pas de tenir compte des variations de diffusion en fonction de l'asymétrie du joint de grains ; l'activité mesurée à une profondeur donnée n'est qu'une valeur moyenne



■ Polycrystal - ▲ Monocrystal - ● Bicristal -

FIGURE - 10 -

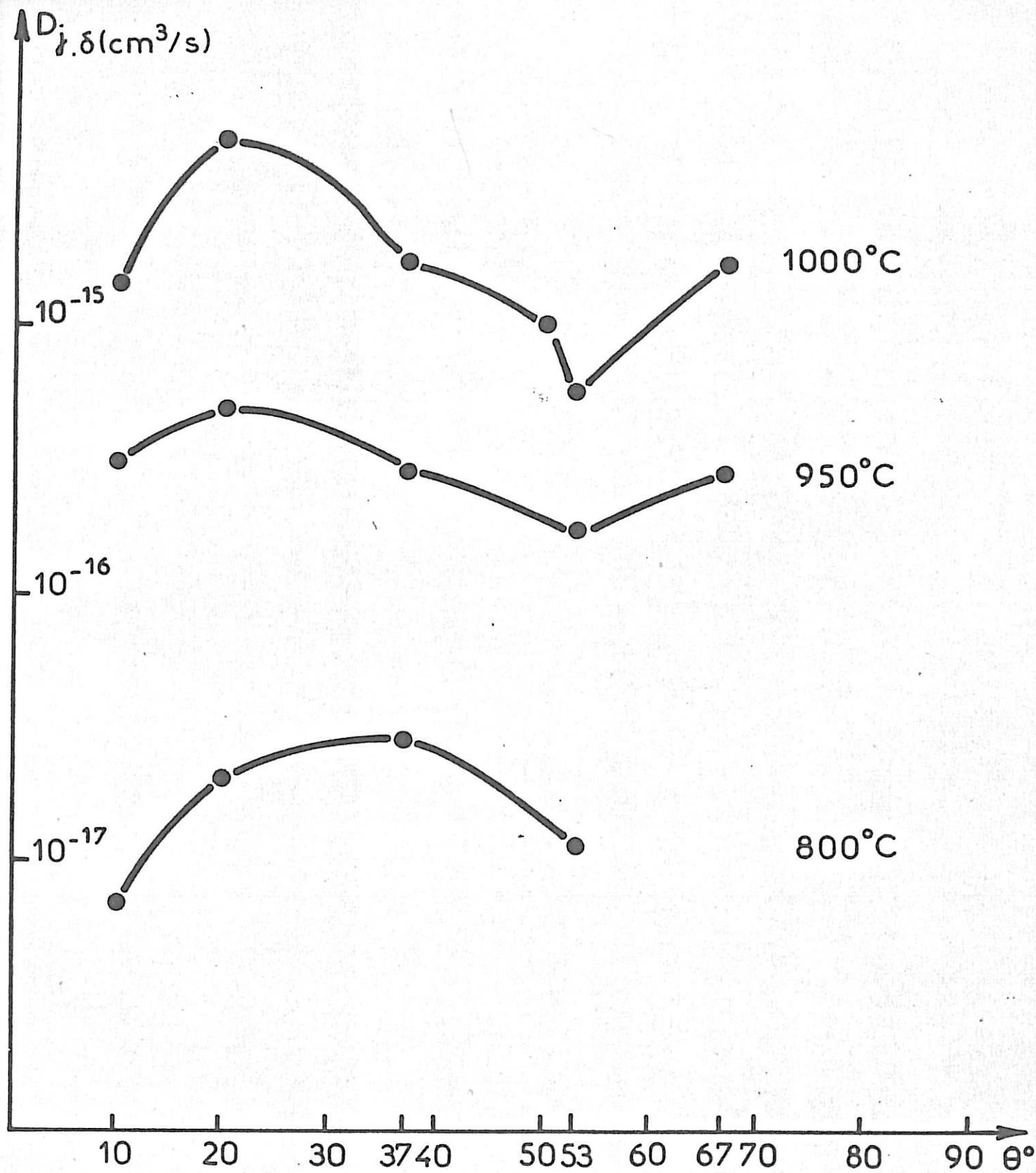


FIGURE _11_

Energie des joints de grains
900°C - Forme de Pelleg ($\alpha = 3$)

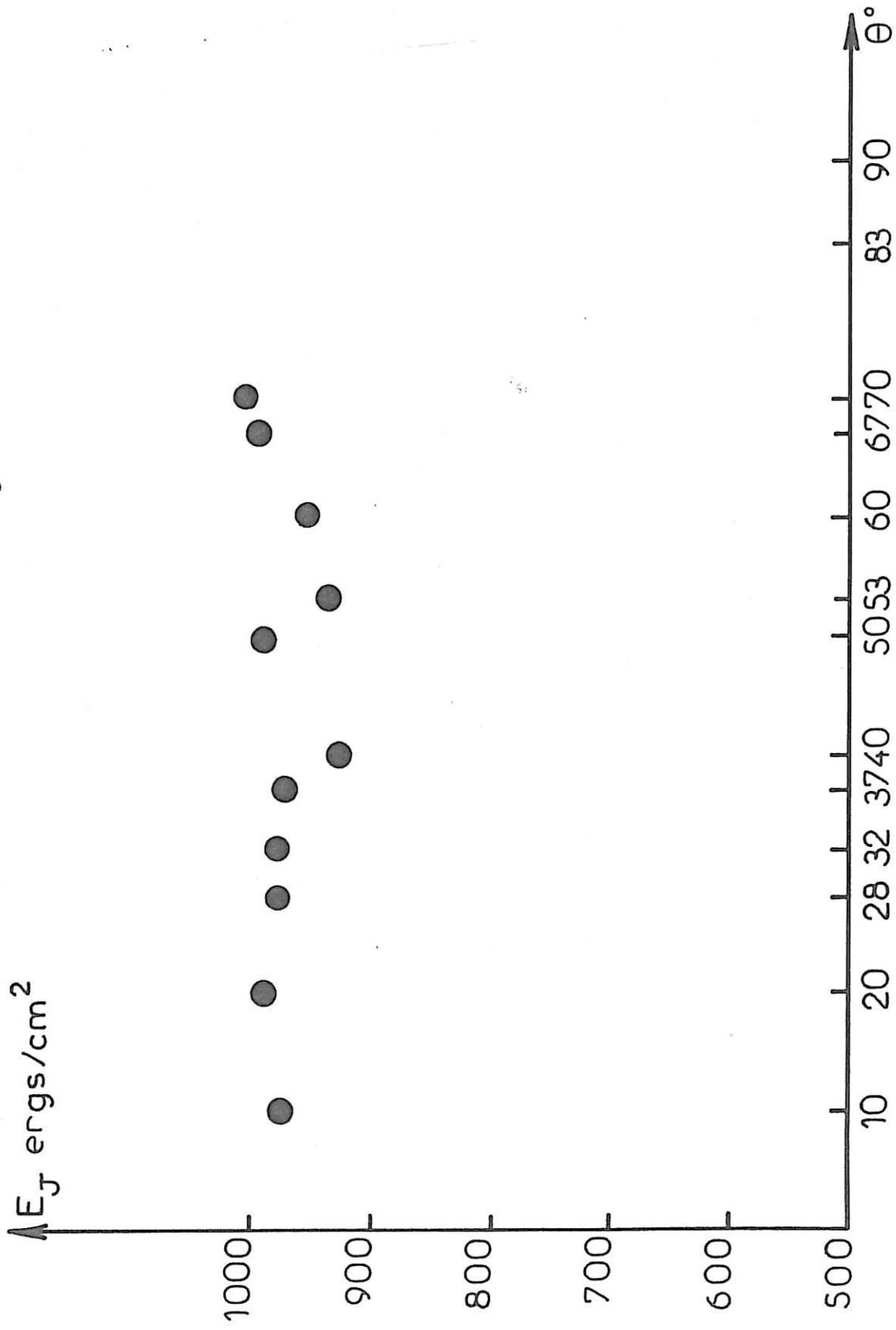
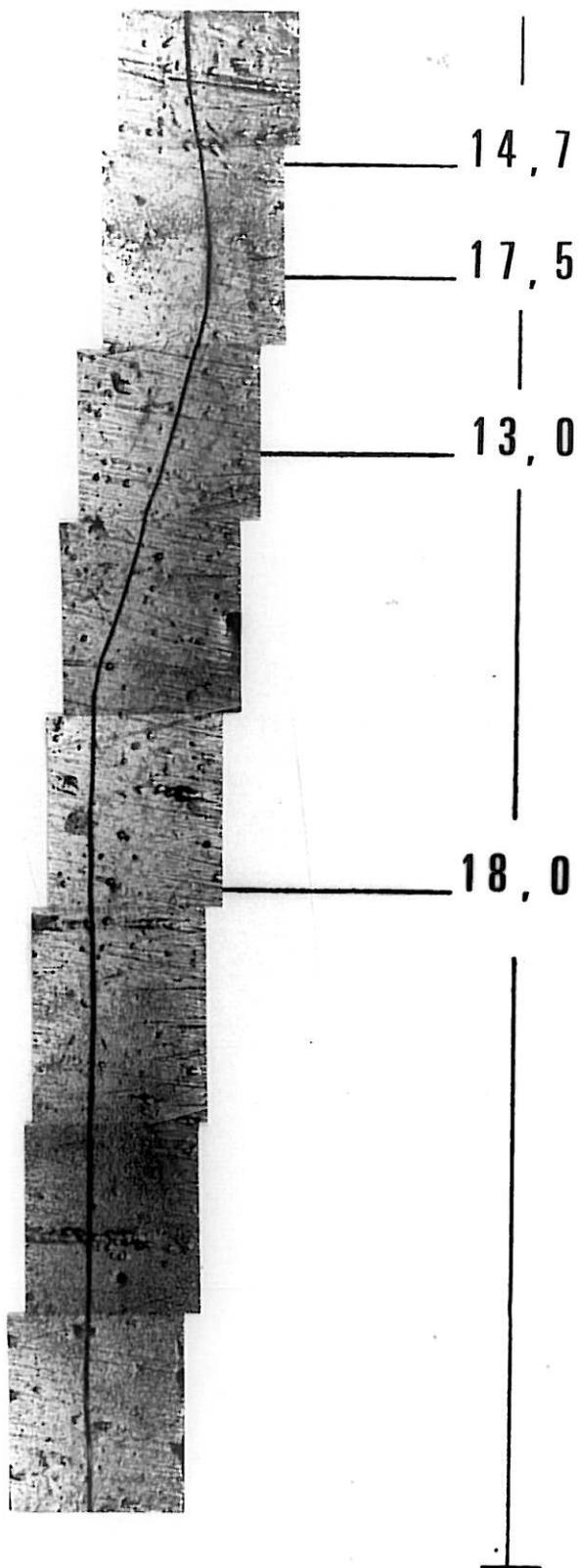


FIGURE -12-

θ	10	20	28	32	37	40
Q_j Kcal/at.g.	59	54	55	55	73	66
$D_{oj} \cdot \delta$ $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$
θ	50	53	60	67	70	
Q_j Kcal/at.g.	55,5	59	46	61	57,5	
$D_{oj} \cdot \delta$ $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-8}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	

relevée sur l'ensemble du joint.

Pour tenter d'établir une corrélation avec la corrosion intergranulaire, en tenant compte du paramètre d'asymétrie, il nous a semblé intéressant d'avoir recours à des autoradiographies des échantillons. Les clichés peuvent rendre compte qualitativement de l'évolution de la diffusion par suite d'un noircissement plus ou moins important de l'émulsion photographique. A la profondeur limite de pénétration du traceur radioactif, une mince couche sensible est déposée sur l'échantillon puis révélée. A titre d'exemple, la planche 5 permet de comparer l'autoradiographie (partie B) d'un bicristal de désorientation 53° et l'attaque correspondante due à la corrosion intergranulaire (partie A) dont les largeurs de sillon sont reportées. Nous notons qu'il y a un noircissement important de l'autoradiographie là où il y a une faible corrosion, et réciproquement. Par ailleurs, la diffusion régulière sur chaque segment indique que le joint est bien homogène sur toute sa longueur, même aux zones de raccord entre segments. Dans ce cas la corrosion varie en sens inverse de la diffusion ; ceci ne peut pas être généralisé car nous avons observé des cas où la corrosion varie dans le même sens que la diffusion intergranulaire. Ces résultats préliminaires montrent l'intérêt de ces comparaisons qui seules permettent de tenir compte du facteur d'asymétrie des joints.



— A —

$L(\mu)$

$\theta = 53^\circ$



— B —

CHAPITRE III

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques dépend très fortement de certains paramètres cristallographiques tels que la structure des joints de grains et le sens de pénétration de l'attaque intergranulaire. Cette corrosion structurale conduisant à la formation d'un sillon intergranulaire très régulier, nous avons tenté d'établir une corrélation plus précise entre son profil et certaines caractéristiques du joint de grains. Nous proposerons également une interprétation des phénomènes en comparant nos résultats à des données de la littérature. Nous commencerons ce chapitre par une analyse de l'asymétrie des joints, phénomène particulièrement important dans le cas des bicristaux d'aciers inoxydables.

I - INTERPRETATION DE L'ASYMETRIE

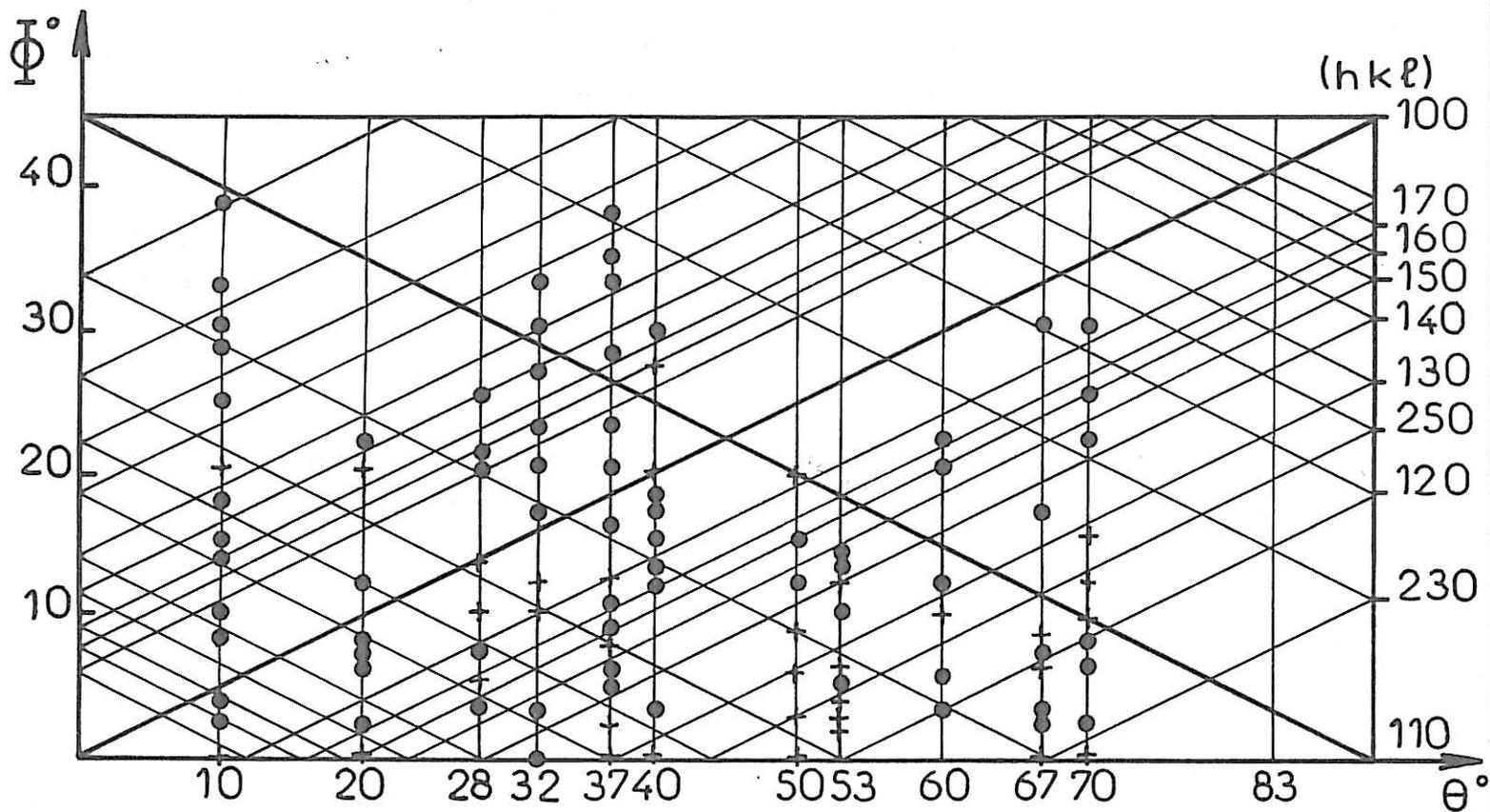
L'observation macroscopique des sections perpendiculaires à l'axe de flexion de nos échantillons nous a permis de remarquer que les joints de grains ne sont jamais rectilignes sur toute l'épaisseur des bicristaux. Il s'agit d'un phénomène intervenant lors de l'élaboration. Le germe bicristallin initial devrait imposer au joint de grains un parcours rectiligne assurant un plan de symétrie entre les deux cristaux; de plus, un sillon prévu sur la face inférieure des échantillons a pour rôle de placer le plan de joint au centre du bicristal et perpendiculairement aux faces supérieure et inférieure. L'asymétrie qui apparaît malgré tout pourrait s'expliquer par la formation d'une sous-structure plus ou moins importante dans la masse de l'échantillon. Cependant, dans la grande

majorité des cas les observations au microscope électronique à balayage, après attaque intergranulaire potentiostatique ou chimique, laquelle est plus sensible pour les joints de faible désorientation, ne nous ont pas permis d'expliquer le passage d'un segment de joint asymétrique à un autre par la présence d'un noeud triple ; nous avons cependant noté que certains échantillons présentent effectivement une sous-structure. Ces constatations nous ont amenés à imaginer que ce processus de segmentation du joint de grains en portions asymétriques pourrait permettre de réduire l'énergie globale du joint et d'en augmenter ainsi la stabilité. C'est pourquoi nous avons précisé les caractéristiques cristallographiques de ces segments de joint : les valeurs d'asymétrie ont été évaluées ainsi que leur fréquence d'apparition sur chaque échantillon. Ensuite, nous avons recherché les indices de ces positions vis-à-vis des deux cristaux associés. Pour cela nous avons effectué des corrélations avec les angles entre plans cristallographiques, les plans {001} nous servant de référence.

La figure 13 résume l'ensemble de nos résultats. Nous avons :

- en abscisse la désorientation θ ,
- en ordonnée, l'écart angulaire ϕ entre le plan de joint réel et le plan de symétrie $\phi = 0$.

Le réseau de droites à pente positive situe la position angulaire des plans cristallographiques (indices reportés à droite) d'un cristal A par rapport à ce même plan $\phi = 0$. L'autre réseau correspond aux plans du cristal B. Pour chaque désorientation θ sont reportées les asymétries rencontrées et leur fréquence. Le diagramme inférieur de la figure 13 indique le nombre d'asymétries dans chaque quart de ce diagramme : nous notons qu'une partie est beaucoup plus peuplée que les autres, et cela avec une répartition assez régulière ; remarquons, en outre, que les joints d'asymétrie nulle ne sont pas plus fréquents que d'autres. Nous observons que pour les valeurs de désorientations θ inférieures à 45° , le plan de joint asymétrique se situe préférentiellement entre le plan de symétrie des deux cristaux et le plan dense le plus proche, ici un plan de la famille {001} ; ce plan est du type {011} pour les désorientations supérieures à 45° . Ceci nous permet de conclure que le joint, dont l'asymétrie nulle est imposée au niveau du germe, a tendance au cours de la croissance à se libérer de cette contrainte pour se stabiliser dans certaines positions. Quelle que soit la désorientation θ , les asymétries



Angle d'asymétrie Φ rencontré (plusieurs fois +
une fois ●)

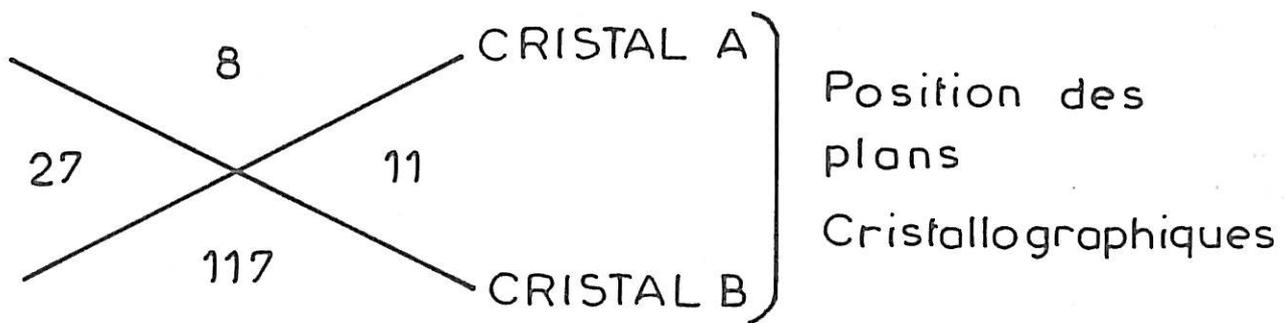


FIGURE _ 13 _

rencontrées ne sont que rarement supérieures à celles des joints fréquemment rencontrés qui comportent un plan $\{100\}$ ou $\{011\}$. Seule, la macle $53^\circ(012)$, qui présente un minimum en ce qui concerne la corrosion, s'avère être assez stable puisque les valeurs d'asymétrie observées y sont inférieures à 15° .

Ces résultats préliminaires nous ont incités à rechercher si les plans de joints asymétriques qui apparaissent fréquemment pouvaient prendre des indices simples dans l'un des deux cristaux. Le tableau ci-contre rassemble les quelques résultats remarquables d'indexations calculées. Pour chaque bicristal de désorientation θ :

- le joint d'asymétrie Φ est appelé J_Φ ,
- le plan de joint d'indices $\{okl\}$ est appelé P_A ou P_B suivant qu'il est situé dans un cristal ou l'autre.

- Les colonnes 3 et 6 donnent l'angle entre les plans $\{001\}$ les plus proches du joint d'un cristal et le plan de joint, soit $\widehat{\{001\}}$, J_Φ .

Les colonnes 5 et 7 donnent l'angle entre un plan $\{001\}$ et le plan cristallographique P le plus proche du plan de joint, soit $\widehat{\{001\}}$, P.

Il est bien certain que ces déterminations de plans cristallographiques ne sont qu'approximatives puisque l'asymétrie n'est obtenue qu'à 3° près.

Cependant, nous notons que certains plans cristallins se retrouvent assez fréquemment ; il s'agit des plans $\{001\}$, $\{011\}$, $\{012\}$, $\{013\}$, $\{014\}$, $\{015\}$, $\{023\}$. Il est donc probable que ces plans stabilisent les positions d'asymétrie correspondantes, sans doute par abaissement de l'énergie du joint. Cette hypothèse est renforcée par le fait que nous n'avons que très rarement observé une mobilité du joint pendant les recuits à haute température (diffusion, attaque thermique), ce qui démontre que les joints de grains sont stables.

Des observations similaires ont déjà été réalisées à l'échelle macroscopique sur des bicristaux de zinc (H.C.) [56], d'argent (c.f.c.) [57] et à l'échelle atomique par microscopie ionique à émission de champ sur le fer (C.C.) [58]. Là aussi, ce sont parfois des plans particuliers qui forment les parties asymétriques du joint de grains. Il semble, d'après les auteurs déjà cités, que l'on puisse interpréter ce phénomène comme un processus différent de celui de la croissance des faces cristallines d'un monocristal : une surface vicinale, proche d'une surface

		Cristal A			Cristal B		
θ en °	ϕ en °	$\widehat{\{100\}}_{A,J,\phi}$ en °	$\{okl\}P_A$	$\widehat{\{100\}}_{A,P_A}$ en °	$\widehat{\{100\}}_{B,J,\phi}$ en °	$\{okl\}P_B$	$\widehat{\{100\}}_{B,P_B}$ en °
10	0 39	5 34	01 11 02 3	5,1 33,8	5 49	01 11 01 1	5,1 45
20	2 10 20	8 0 10	01 5 00 1 01 5	11,3 0 11,3	12 20 30	01 5 01 3 01 2	11,3 18,5 26,6
28	4 10 25	10 4 11	01 5 00 1 01 5	11,3 0 11,3	18 24 39	01 3 01 2 01 1	18,5 26,6 45
32	3 17 30	13 1 14	01 4 00 1 01 4	14,1 0 14,1	19 33 46	01 3 02 3 01 1	18,5 33,8 45
37	6 8 28 38	12,5 10,5 9,5 19,5	01 5 01 5 01 5 01 3	11,3 11,3 11,4 18,49	24,5 26,5 46 56	01 2 01 2 00 1 02 3	26,6 26,6 45 56,5
40	3 20	17 2	01 3 00 1	18,5 0	23 40	01 2 01 1	26,6 45
53	6 12	20,5 14,5	01 3 01 4	18,49 14,1	32,5 38,5	02 3 02 3	33,8 33,8
60	3 10	27 20	01 2 01 3	26,6 18,49	33 40	02 3 01 1	33,8 45
67	8	15,5	01 3	18,49	40,5	01 1	45
70	10 17	25 18	01 2 01 3	26,6 18,5	45 52	01 1 02 3	45 56,5

singulière d'indices faibles pourrait subir un facettage ; une des surfaces, au moins, de l'interface réduirait son énergie par un système de marches révélant entre autres des facettes de plus basse énergie. Dans ce cas, même si la surface générale augmente, l'énergie globale peut être diminuée. Il en résulte que certaines positions d'asymétrie sont probables et que les autres, résultant de la direction imposée au joint, permettent le passage d'une asymétrie stabilisée à une autre.

II - ETABLISSEMENT DU PROFIL DES SILLONS D'ATTAQUE ET ANISOTROPIE CRISTALLINE

La corrosion intergranulaire que nous observons dans nos conditions d'attaque se traduit par la formation d'un sillon à l'aplomb du plan de joint. Le microscope électronique à balayage nous a révélé par ailleurs que ce sillon présente toujours un profil triangulaire très net. L'ensemble de nos observations nous a alors amenés à imaginer un processus de formation faisant intervenir l'anisotropie de la vitesse de dissolution en fonction de l'orientation cristalline. Ce processus est illustré par la figure 14a : nous combinons trois vitesses de dissolution :

- une vitesse d'attaque générale V_S sur la face perpendiculaire au plan du joint. Dans le cas d'une attaque normale à l'axe de flexion cette surface est du type $\{okl\}$ variable avec la désorientation θ ; V_S dépendra donc de l'orientation cristalline. Dans le cas d'une attaque parallèle à l'axe de flexion la surface est invariable avec la désorientation et de type $\{001\}$: la vitesse de dissolution générale sera donc identique pour tous les échantillons.

- une vitesse d'attaque V_J au niveau du joint de grains : cette vitesse pourrait être liée à l'organisation structurale du joint de grains et à la présence d'impuretés dans le plan de joint. Il en résulterait donc une différence de vitesse de pénétration d'un échantillon à l'autre. Ce phénomène est important puisque c'est la dissolution au niveau du joint qui initie l'attaque intergranulaire.

- L'attaque progresse ensuite par la formation d'un sillon à l'aplomb du

joint. De nouveaux plans cristallographiques sont alors mis en contact avec la solution et l'anisotropie de dissolution intervient. Le sillon prend alors la forme d'un dièdre d'angle d'ouverture α , dont les faces se dissolvent à la vitesse V_F . Nous avons en outre observé que ce profil triangulaire se conserve lors d'attaques effectuées pendant des durées de plus en plus longues, ce qui prouve que l'on a atteint une forme d'équilibre.

En fait, c'est la compétition de ces trois vitesses qui régira l'importance de la corrosion intergranulaire : la corrosion générale (V_S) doit être plus faible que celle d'attaque au joint (V_J) afin que l'on puisse observer un sillon. Par ailleurs, la vitesse V_J d'attaque au joint est supposée constante dans le temps puisque liée à un défaut de caractéristiques constantes. Examinons alors la composante V_{FJ} de V_F parallèle à V_J donc au plan de joint. Si cette composante est inférieure à V_J , le profil du sillon va évoluer de façon à ce que ces deux valeurs deviennent au moins égales ($V_F \geq V_J$). Cela signifie que l'attaque du joint se poursuit à la jonction des deux faces du dièdre et ne l'entame pas à une vitesse plus grande que celles des faces. La vitesse globale du processus est limitée par celle du phénomène lent, ici V_J . V_{FJ} est alors supérieure à V_J , la dissolution des faces du dièdre est rapide mais limitée par V_J , dans ce cas V_F sera alors déterminée par l'anisotropie de dissolution des plans cristallins. On atteint dès lors un profil d'équilibre (voir figure 14b) comme nous le montrerons ultérieurement par l'interprétation de nos résultats.

Cependant, des études faites sur des aciers austénitiques polycristallins au silicium [38,52] montrent qu'un faible accroissement des teneurs en silicium rend le sillon intergranulaire plus aigu. Les impuretés jouent donc aussi un rôle sur les vitesses d'attaque, mais le mécanisme n'en est pas encore éclairci.

Nous pensons donc que dans nos conditions d'attaque la profondeur du sillon est le paramètre le plus directement relié à la structure du joint de grains; la largeur du sillon étant dépendante du profil d'équilibre. Nous nous proposons de discuter maintenant de l'évolution des caractéristiques du sillon d'attaque en fonction de la désorientation θ et de l'asymétrie ϕ .

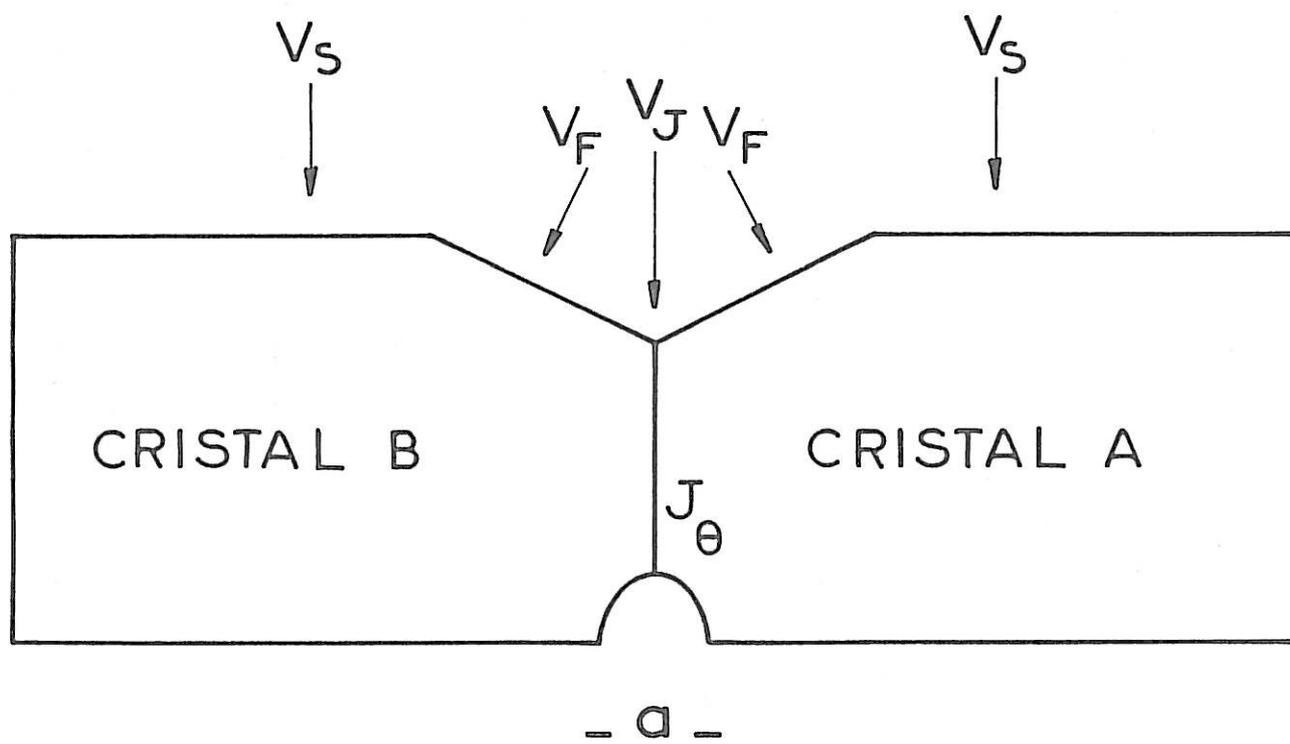
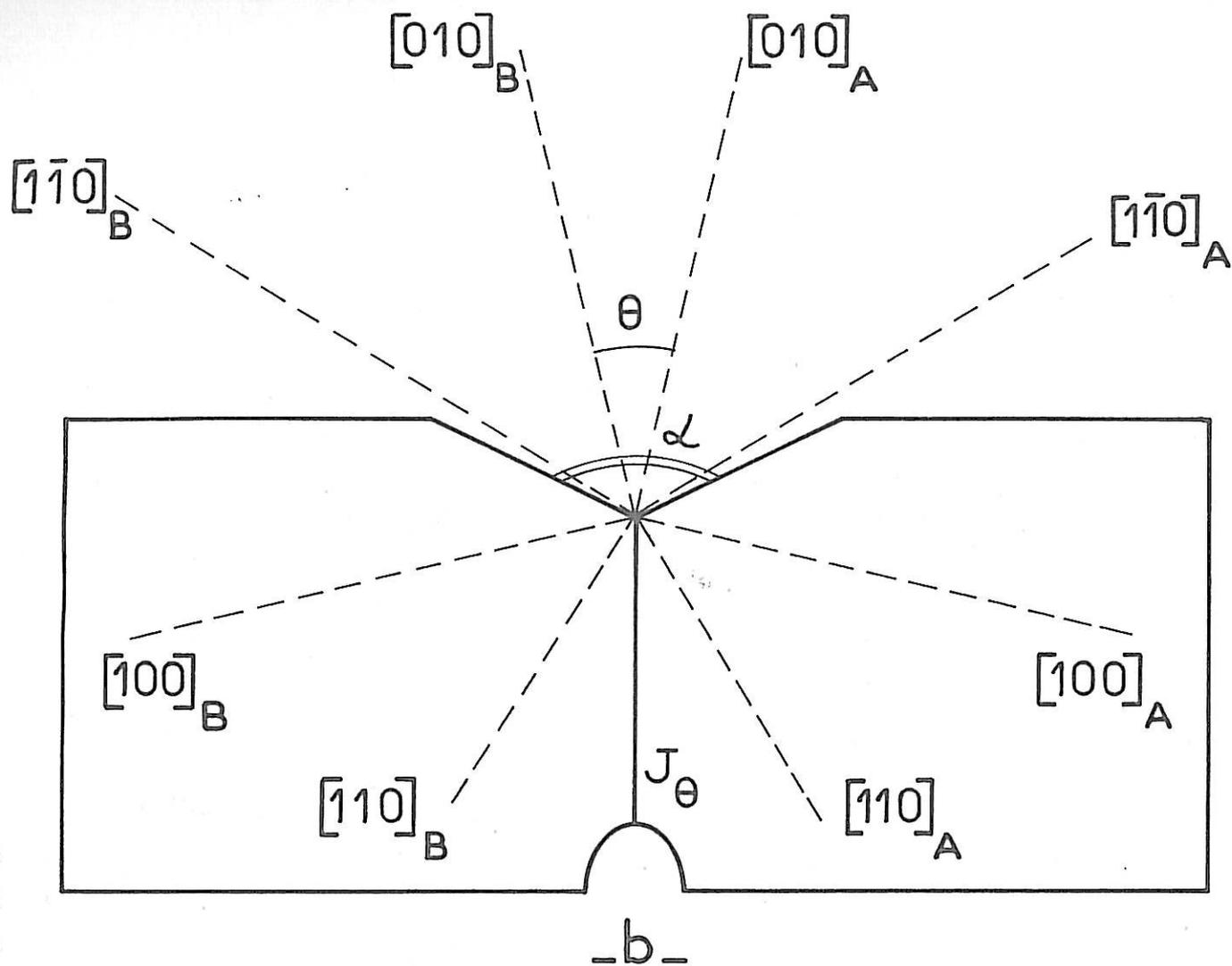


FIGURE - 14 -

III - ATTAQUE PERPENDICULAIRE A L'AXE DE FLEXION

Après avoir discuté au chapitre précédent de la forme générale des sillons d'attaque intergranulaire que nous avons observés, nous nous proposons d'en étudier les caractéristiques structurales d'un point de vue cristallographique.

Le sillon a la forme d'un dièdre dont les faces sont striées, ce que nous pouvons représenter comme une succession de petits dièdres perpendiculaires à l'axe de flexion et constitués par des facettes cristallines -voir figure 15a-. Les méthodes actuelles d'observation ne sont pas assez fines pour pouvoir en déterminer les indices. Cependant, les arêtes de ces dièdres sont coplanaires et forment les faces du sillon. Les observations au microscope électronique à balayage nous ont permis de connaître le profil des sillons intergranulaires. Ce profil est comparé à la géométrie (θ et ϕ) de chaque joint étudié. Le calcul nous permet alors de tenter une détermination des indices des faces des sillons.

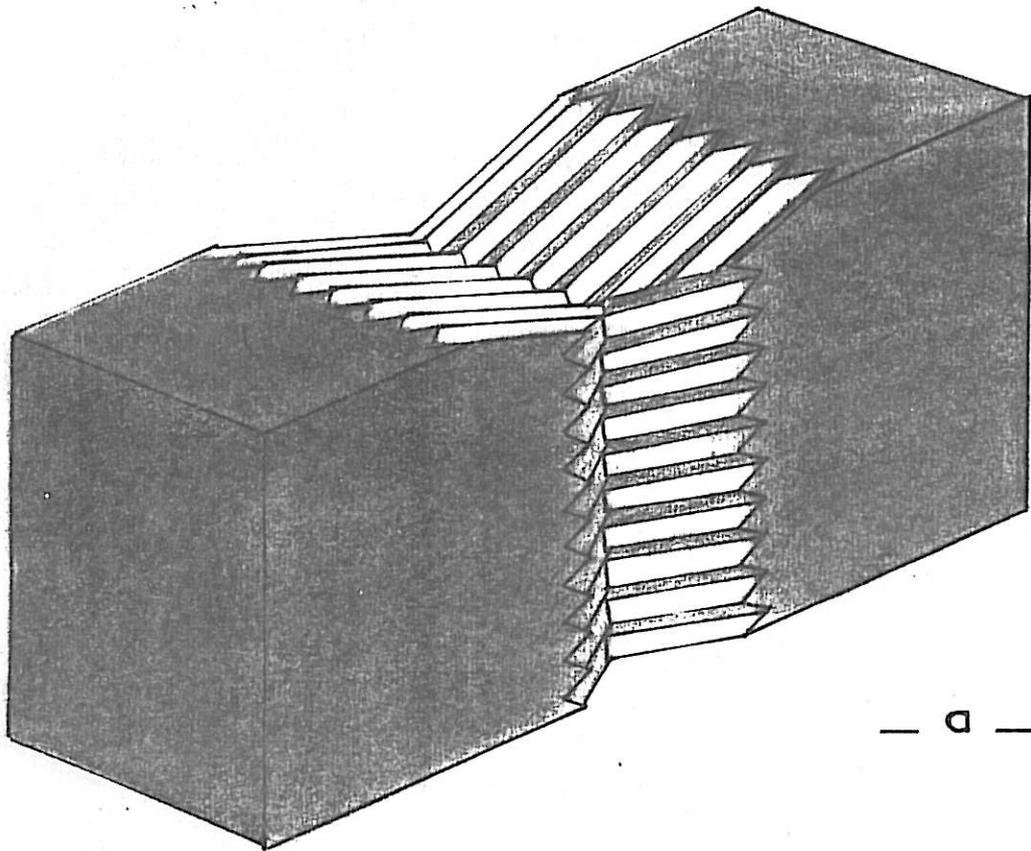
Lorsque le joint qui émerge à la surface de l'échantillon est en position symétrique, le sillon intergranulaire l'est aussi ; ce résultat avait déjà été observé lors de la corrosion intergranulaire de bicristaux d'aluminium [10]. Par contre, dès que le joint est asymétrique, il en est de même pour le sillon. C'est là un fait nouveau mais prévisible, observé sur nos bicristaux d'acier inoxydable : en effet, si les deux facettes du sillon correspondaient à la même famille de plans cristallographiques, leurs vitesses de dissolution seraient identiques. Or, comme le joint est incliné par rapport à la surface de l'échantillon, il faudrait retirer plus de métal dans un cristal que dans l'autre - figure 15b - . Ceci entraînerait une dénivellation au fond du joint, ce que nous n'avons jamais observé.

Nous avons donc systématiquement étudié le profil de tous les sillons. Le tableau ci-contre présente les résultats de cette étude. Nous avons reporté la désorientation θ et l'asymétrie ϕ du joint émergent, puis les angles calculés et mesurés du dièdre des sillons. Nous appelons

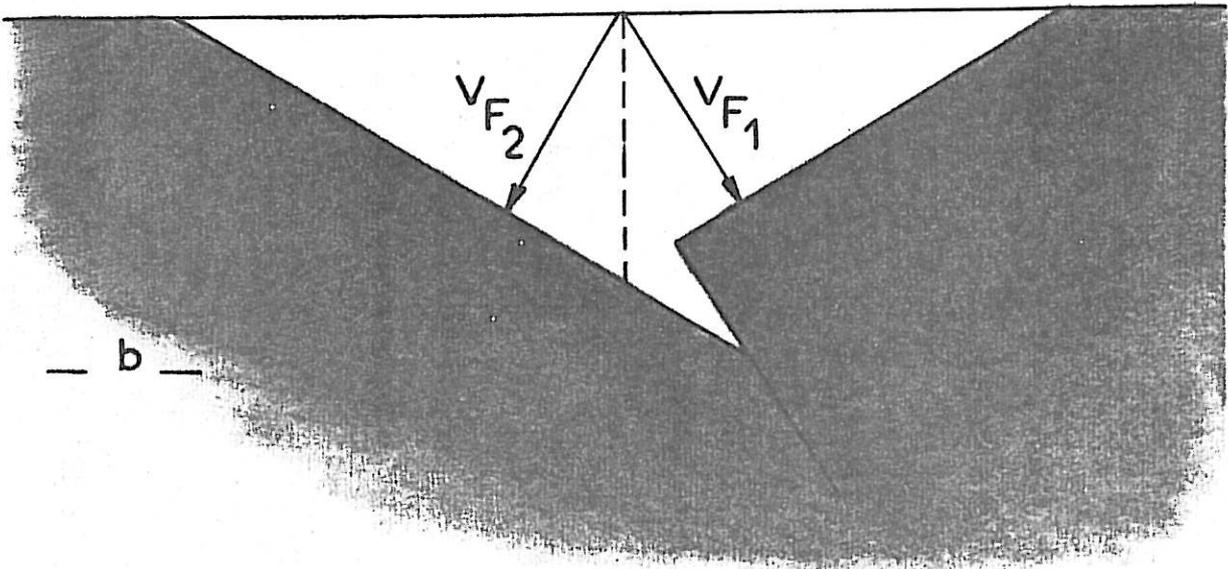
θ en °	φ en °	{okl} ₁	{okl} ₂	α mesuré en °	α calculé en °	Indexation du plan de joint	
						crystal A	crystal B
10							
20	13	011	013	143	136,8	001	025
28	11	011	023	128	129,5	001	012
32	8	011	012	137	140,6	0 10 1	012
37	8	011	012	140	145,6	015	012
40	4	011	023	135	141,5	013	012
50	3	034	034	154	156,6	025	012
53	10	011	012	157	161,6	013	023
60	3	023	023	133	127,6	012	023
67	2	011	023	148	145,8	023	023
70	4	023	023	136	137,4	023	023
83	5	011	023	158	161,7	011	023

- α mesuré : la mesure des angles des sillons se fait sur les clichés de microscopie électronique à balayage.

- α calculé : angle réel entre les plans indicés {okl}₁ et {okl}₂.



— a —



— b —

FIGURE _ 15 _

$\{okl\}_1$ et $\{okl\}_2$ les indices des deux faces du sillon et nous donnons l'indexation du plan cristallographique le plus proche du plan de joint dans chaque cristal. La précision de nos mesures peut être évaluée à environ 5° . Nous remarquons dans ce tableau que les faces des sillons prennent des indices simples dans de nombreux cas. De plus, les plans $\{011\}$ et $\{023\}$ sont fréquemment rencontrés, les plans $\{011\}$ semblant être déterminants. Rappelons que ces faces présentaient les plus faibles valeurs de vitesse de dissolution. D'une manière générale, l'angle du dièdre est compris entre 127 et 161 degrés, ce qui implique que les faces du sillon présentent toujours une émergence inférieure à 30° . Par ailleurs, comme nous l'avons déjà discuté, le plan de joint prend des indices simples dans l'un des deux cristaux au moins.

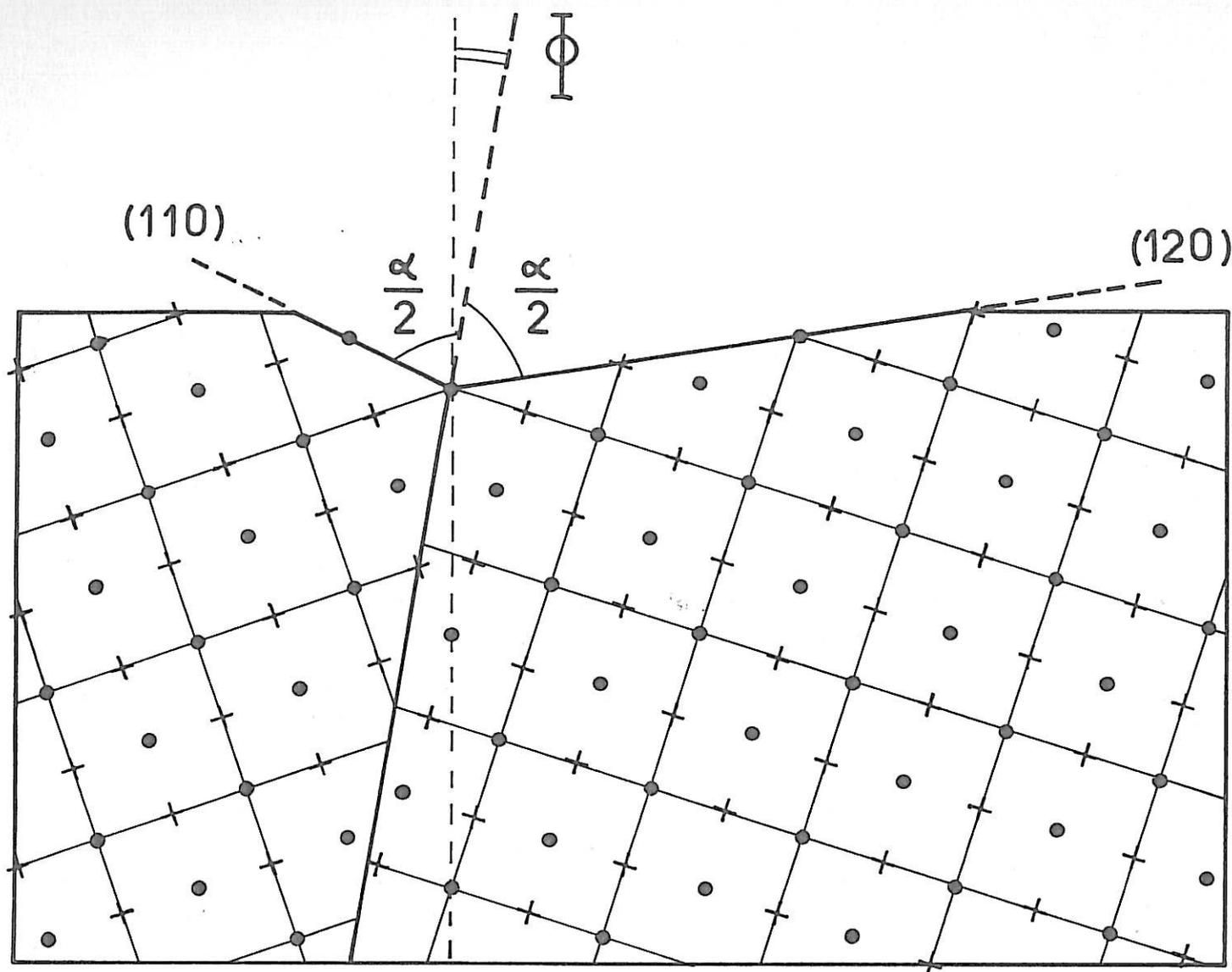
En résumé, le joint de grains et les facettes du sillon intergranulaire possèdent toujours une indexation simple. Par ailleurs, et cela n'a jamais été observé auparavant, nous avons pu mettre en évidence que le plan de joint est toujours bissecteur du dièdre formé par le sillon. La figure 16 donne un exemple de la géométrie d'un tel sillon d'attaque. Il en résulte que, si la pénétration de vitesse V_J se fait parallèlement au plan de joint (Fig. 16), on peut lui associer deux vitesses différentes, V_F et $V_{F'}$, normales aux deux faces du sillon ; mais comme celles-ci sont symétriques par rapport au plan de joint, il en résulte que leurs deux vitesses sont égales. C'est bien là ce que montrent nos résultats.

En conséquence, c'est donc l'attaque V_J qui régit essentiellement la profondeur du sillon et, comme a priori cette vitesse dépend de la structure du joint, la courbe donnant la profondeur des sillons en fonction de la désorientation doit refléter les caractéristiques structurales des joints de grains. L'apparition des faces des sillons est un phénomène qui intervient après l'initiation de la corrosion au joint de grains. Le cristal se dissout suivant des plans quelconques à une vitesse (V_F) suffisamment grande pour suivre celle du joint lui-même (V_J) et ce jusqu'à atteindre le plan dense le plus proche de la surface de l'échantillon (voir les figures 14b, 16, et le tableau précédent) ; ceci pour une facette, la seconde prend alors une vitesse de dissolution en accord avec la première et avec la valeur V_J .

Nous analyserons ici nos résultats à la lumière de données récentes sur la structure des joints de grains. En particulier, nous disposons de travaux effectués dans le laboratoire du Professeur GOUX [28] : une étude systématique des joints de flexion d'axe $\langle 001 \rangle$ a été entreprise et leur structure a été déterminée à l'aide d'une simulation sur ordinateur. Comme nous l'avons déjà brièvement exposé, tous les joints de ce type ont une structure anisotrope et présentent des défauts linéaires parallèles à l'axe de flexion : aux faibles désorientations le joint est une paroi de dislocations coins dont la distance mutuelle décroît lorsque la désorientation augmente. Ensuite, vers $\theta = 20^\circ$, il se forme des canaux séparés par des zones de bon accord. Celles-ci diminuent en nombre et disparaissent lorsque θ vaut 53° ; le joint est alors une succession ininterrompue de défauts. Au delà de cette valeur, les zones de bon accord réapparaissent et vers 70° on retrouve des dislocations de vecteurs de Burgers différents de ceux correspondants aux désorientations proches de 0° ; ceci explique la dissymétrie des courbes donnant l'évolution de la corrosion en fonction de la désorientation. Des calculs effectués sur ordinateur ont alors permis d'évaluer l'énergie intergranulaire dans le cas de métaux cubiques à faces centrées comme l'aluminium (Fig. 17a).

Si nous comparons nos résultats - figure 4, chapitre II - avec cette courbe d'énergie, nous remarquons que les deux courbes sont globalement identiques. Sur la courbe d'énergie trois macles 37° , 53° et 67° , présentent des minima peu accusés. Mais dans notre cas, la macle $53^\circ(012)$ présente un fort point de rebroussement, ce qui n'est pas le cas de la macle $37^\circ(013)$. Si la corrosion montre une évolution lente pour les désorientations proches de 0° , cela est dû à la vitesse de dissolution rapide des plans $\{001\}$ qui sont peu éloignés de la surface générale ; l'influence de cette anisotropie semble être ressentie jusqu'à $\theta = 32^\circ$ où les plans $\{001\}$ ne sont qu'à 15° de la surface générale. Comme nous l'avons montré au chapitre II, les autres plans cristallins formant la surface des échantillons, pour les désorientations supérieures à $\theta = 20^\circ$, se distinguent très peu en ce qui concerne leur vitesse de dissolution. La courbe d'évolution de la corrosion en fonction de la désorientation est donc peu perturbée.

Nous avons établi précédemment que le profil du sillon inter-



$\theta = 37^\circ$ $\Phi = 8^\circ$ $\alpha = 145,6^\circ$

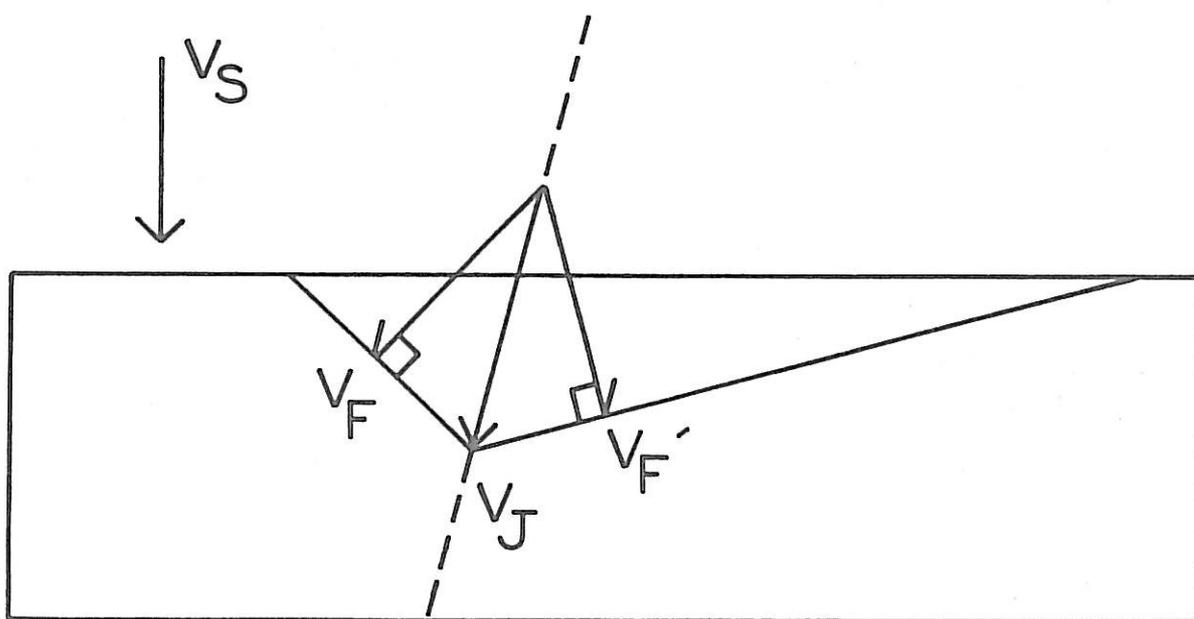


FIGURE - 16 -

granulaire semble être directement lié aux caractéristiques du joint de grains ; il nous a paru intéressant d'étudier la variation de l'angle α du sillon en fonction de la désorientation θ . Dans ce but, nous avons porté sur la figure 17b les valeurs du cosinus de cet angle. La comparaison avec la courbe d'énergie -17a- montre un parallélisme approché entre les variations d'ouverture du sillon et de l'énergie intergranulaire. Les macles $37^\circ(013)$, $53^\circ(012)$ et $67^\circ(023)$ sont mises en évidence, alors que seule la macle 53° l'était sur les courbes de corrosion. Or, nous avons avancé le fait que cet angle α d'ouverture du sillon dépend uniquement de la vitesse d'attaque \vec{V}_J du joint de grains puisque celle-ci semble déterminer l'orientation des faces du sillon. Ce paramètre α pourrait donc être plus sensible que les paramètres largeur et surtout hauteur de sillon, lesquels sont influencés par la corrosion générale dont l'importance dépend, comme nous l'avons vu, de l'anisotropie cristalline. Nous ne savons pas dans quelle mesure cet angle α dépend du caractère asymétrique des joints de grains étudiés. Cependant, s'il présente une similitude relative avec l'énergie intergranulaire, l'influence de l'asymétrie doit être faible puisque cette énergie varie beaucoup moins avec l'asymétrie qu'avec la désorientation [28].

En conclusion, ces comparaisons montrent bien, comme nos résultats le laissent prévoir, que la corrosion intergranulaire est étroitement liée à la structure des joints de grains. Cependant, dans l'état actuel de nos connaissances, il est certain que les comparaisons entre l'importance de la corrosion intergranulaire et certaines propriétés des joints de grains comme l'énergie ne peuvent être qu'indicatives. En effet, les calculs d'énergie ont été effectués pour des métaux purs cubiques à faces centrées et non pour des alliages comme les aciers inoxydables austénitiques de même réseau cubique à faces centrées.

IV - ATTACHE PARALLELE A L'AXE DE FLEXION

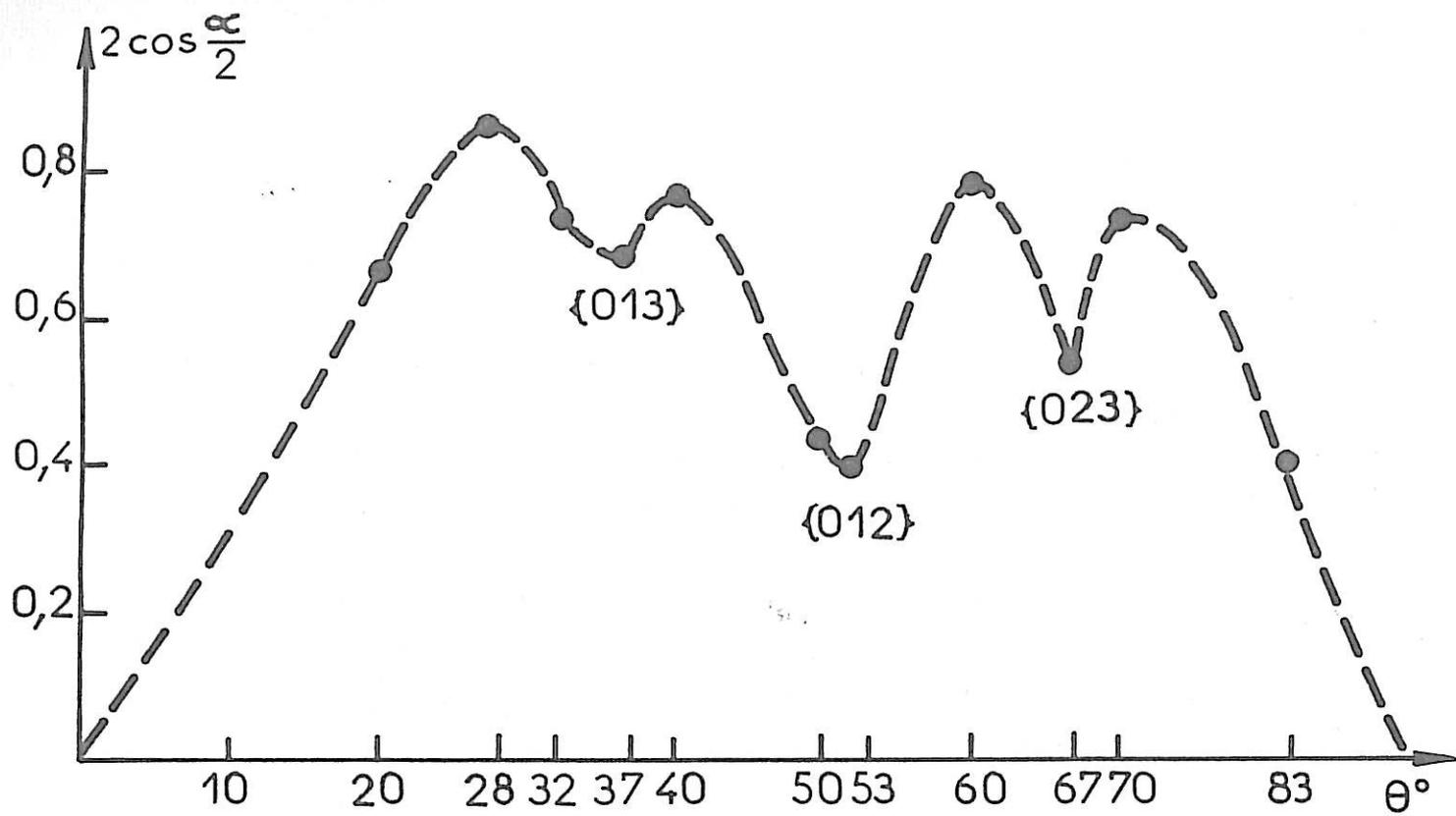
Dans ce cas, la surface où s'effectue l'attaque est toujours du type {001} quelle que soit la désorientation. Le mécanisme d'attaque que nous avons proposé au début de ce chapitre doit donc être modifié :

- La vitesse V_S de corrosion générale est cette fois constante.
- La vitesse d'attaque au joint V_J est toujours orientée perpendiculairement à la surface générale, de même que le plan de joint -figure 14-. Il en résulte que le dièdre du sillon d'attaque aura toujours un profil symétrique indépendamment du paramètre d'asymétrie. Cela correspond effectivement à nos observations. Cependant, la vitesse V_J d'attaque au joint sera différente, pour une désorientation donnée, de celle de l'attaque perpendiculaire à l'axe de flexion puisque cette fois l'attaque se fait parallèlement à l'axe de flexion et aux lignes de défauts contenues dans le plan de joint ; c'est-à-dire que V_J dépend de l'anisotropie structurale du plan de joint. Par contre, la description du faciès du sillon d'attaque intergranulaire, faite précédemment, reste valable : le sillon présente un profil triangulaire isocèle d'angle α dont les faces sont striées.

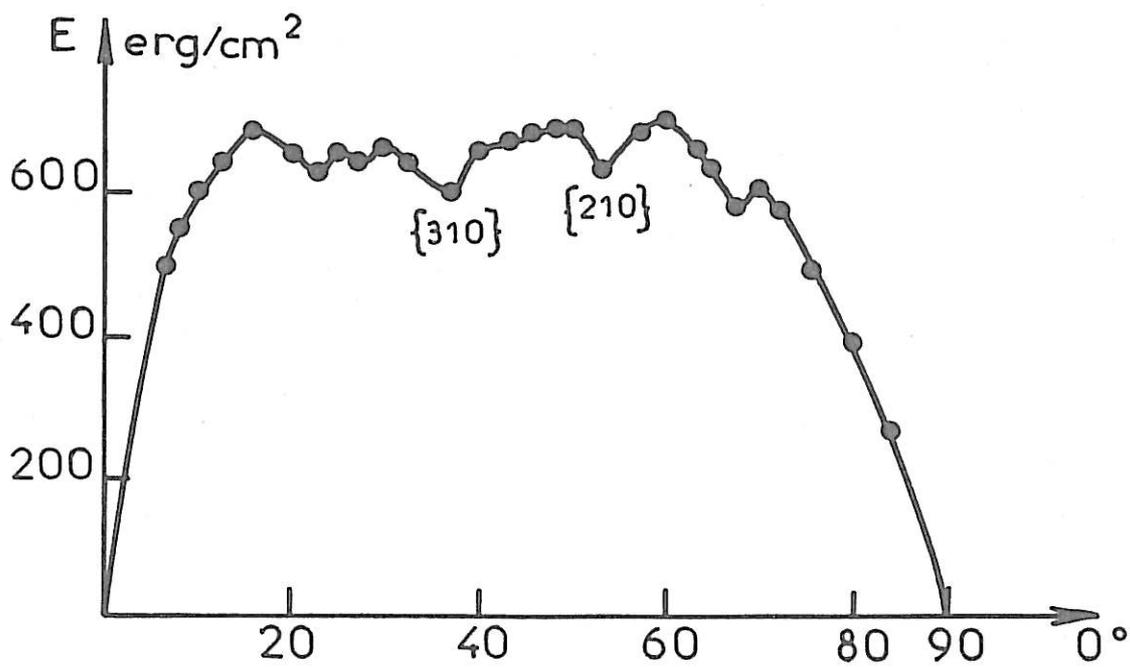
IV a - Influence de l'asymétrie

Comme nous l'avons vu précédemment, les variations des largeur et hauteur de sillon en fonction du paramètre d'asymétrie Φ sont linéaires pour une désorientation θ donnée. Nous avons alors signalé que le manque de points expérimentaux et la précision des mesures ne nous permettaient pas d'être tout à fait affirmatifs ; dans certains cas (par exemple $\theta = 37^\circ$ -figure 6-chapitre II) se dessine en effet une évolution non linéaire. Nous allons maintenant apporter quelques remarques complémentaires permettant de mieux comprendre l'évolution de l'attaque en fonction de l'asymétrie.

Nous avons vu que le plan de joint asymétrique est susceptible d'être indexé dans chacun des cristaux. Comme le joint de grains présente un sillon intergranulaire symétrique, les deux faces du dièdre, qui se trouvent en zone avec le plan de joints, sont aussi indiquables. Cependant, elles porteront des indices différents puisqu'elles appartiennent à des cristaux A ou B différemment orientés. On peut montrer que si le plan de joint est de type $(a \ b \ 0)$, sa trace sur le plan de surface $\{001\}$ est $[\bar{b} \ a \ 0]$. La résolution de $[a \ b \ 0] \wedge [h \ k \ 1] = [\bar{b} \ a \ 0]$ nous permet de dire qu'ils seront du type (ah, bh, \bar{a}) . Par exemple, un plan de joint (120)



- b -



- a -

[28]

FIGURE - 17 -

admettra des facettes de sillon du type $(h, 2h, \bar{1})$. Il s'agira donc toujours de plans à trois indices non nuls pour lesquels nous n'avons pas de renseignements sur une éventuelle anisotropie des vitesses de dissolution. Cependant, comme le plan (111) ne se comporte pas différemment des autres plans $(a b o)$, nous pouvons penser que les diverses faces des sillons étudiés auront des vitesses de dissolution peu différentes. Nous avons remarqué que l'angle α des sillons varie parfois de façon importante en fonction de l'asymétrie, pour une désorientation donnée. La figure 18 présente quelques-unes de ces mesures. Cette fois il nous est impossible d'extrapoler les courbes dans tout le domaine d'asymétrie. Des variations aussi importantes ne pouvant être dues à des erreurs de mesures, nous pensons qu'elles sont plutôt représentatives d'évolution de structure du joint asymétrique étudié par l'intermédiaire de l'anisotropie de la vitesse de dissolution, conformément aux résultats que nous avons décrits précédemment. Ces observations tendraient à laisser supposer une variation non linéaire de la corrosion avec le paramètre d'asymétrie, qu'il ne nous est pas possible de préciser par manque de points expérimentaux dans le domaine angulaire de 45° du paramètre Φ d'asymétrie.

IV b - Structure du joint asymétrique

Hasson [28] et d'autres auteurs pensent que le joint asymétrique peut être formé, au niveau atomique, par un système de marches composées de joints pouvant exister dans la structure d'un bicristal de désorientation θ . D'après des calculs d'énergie sur ordinateur, cela est vérifié pour les petites valeurs d'asymétrie. Comme la corrosion intergranulaire semble être fortement rattachée à la structure du joint, nous avons pensé qu'il pouvait en être de même dans ce cas. Nous avons vu précédemment que dans un bicristal de désorientation θ , il peut exister un joint θ et un joint complémentaire $\frac{\pi}{2} - \theta$, tous deux symétriques par rapport à la matrice cristalline. Leur écart angulaire étant de 45° , tout joint asymétrique est paramétré dans ce domaine angulaire par un angle Φ . La figure 19 décrit la géométrie d'un tel bicristal. Nous y avons illustré le fait qu'un joint Φ peut être constitué de marches parallèles à chacun des joints θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$ dont le nombre et l'importance sont donnés par une pondération

adéquate. Pour chaque désorientation, il nous est possible de former un réseau géométrique tel que celui qui est représenté sur la figure 20. Un côté de la maille carrée est constitué par le joint θ , le joint $\frac{\pi}{2} - \theta$ forme alors la diagonale de cette maille. Sur cette même figure, nous avons construit un joint d'asymétrie $\phi = 26^{\circ}34'$. Ce joint est constitué par un segment de joint ($N_1=1$) parallèle au joint $\frac{\pi}{2} - \theta$ et par deux segments de joint parallèle au joint θ ($N_2=2$). Comme les joints θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$ formant les marches sont complémentaires, nous attacherons au segment joint θ la grandeur mesurée G_1 (largeur ou hauteur) pour une asymétrie nulle, et au segment joint $\frac{\pi}{2} - \theta$ la grandeur mesurée G_2 pour une asymétrie de 45° . Ces grandeurs sont alors projetées sur le joint ϕ étudié avec la pondération N_1, N_2 , précédemment déterminée pour l'asymétrie ϕ étudiée, suivant la formule :

$$\frac{N_1 G_1 \cos(\epsilon) + N_2 G_2 \sin(45+\epsilon)}{N_1 + N_2}$$

Ce calcul est fait pour quelques valeurs d'asymétrie.

Ceci nous a amenés dans le cas de la macle $37^{\circ}(013)$ à calculer, à partir des grandeurs mesurées pour $J_{\theta, \phi=0}$ et $J_{\frac{\pi}{2}-\theta, \phi=45^{\circ}}$, une évolution linéaire de la corrosion en fonction du paramètre d'asymétrie. La pente de cette droite ne s'écarte que de 10 % de la pente expérimentale valant 0,55. Nous avons obtenu un résultat identique pour la macle $53^{\circ}(012)$, complémentaire de la macle $37^{\circ}(013)$, qui présente une pente presque nulle comme on le voit sur la figure 8 du deuxième chapitre. Les autres désorientations étudiées n'ont pas apporté de résultats très nets du fait qu'il ne s'agit plus de macles ou que les désorientations complémentaires étudiées ne sont qu'approchées. En résumé, il suffit de connaître deux grandeurs mesurées, une pour le joint θ à $\phi=0^{\circ}$, une pour le joint complémentaire $\frac{\pi}{2} - \theta$ à $\phi=45^{\circ}$, pour pouvoir déterminer la variation de la corrosion en fonction de l'asymétrie ϕ . Ces résultats, au moins pour les joints de macle, tendent à confirmer l'hypothèse du joint asymétrique formé de marches constituées par des segments parallèles aux deux joints complémentaires pouvant exister dans un bicristal de désorientation θ . De plus, nous confirmons par là même que la corrosion est étroitement liée à

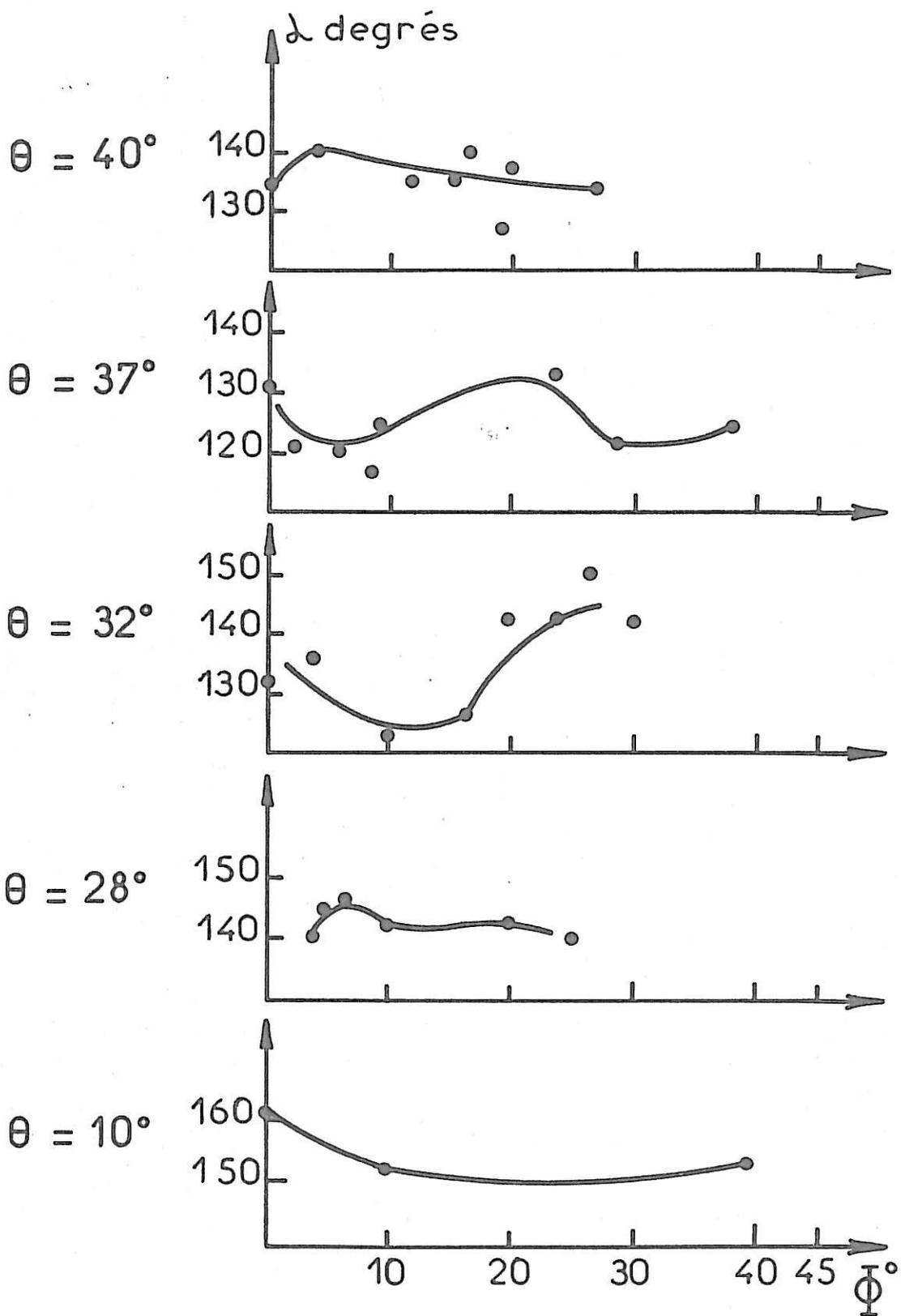
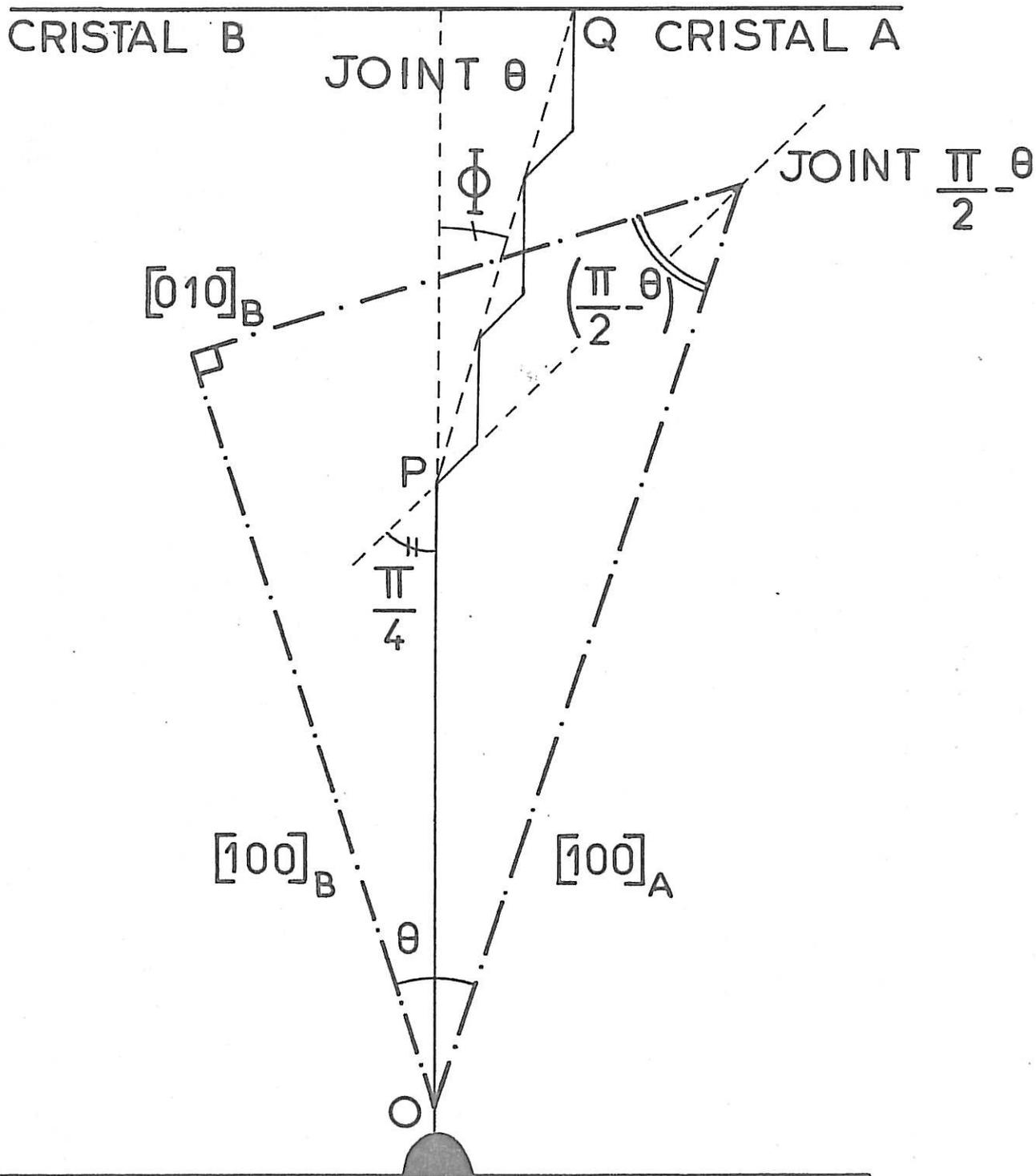
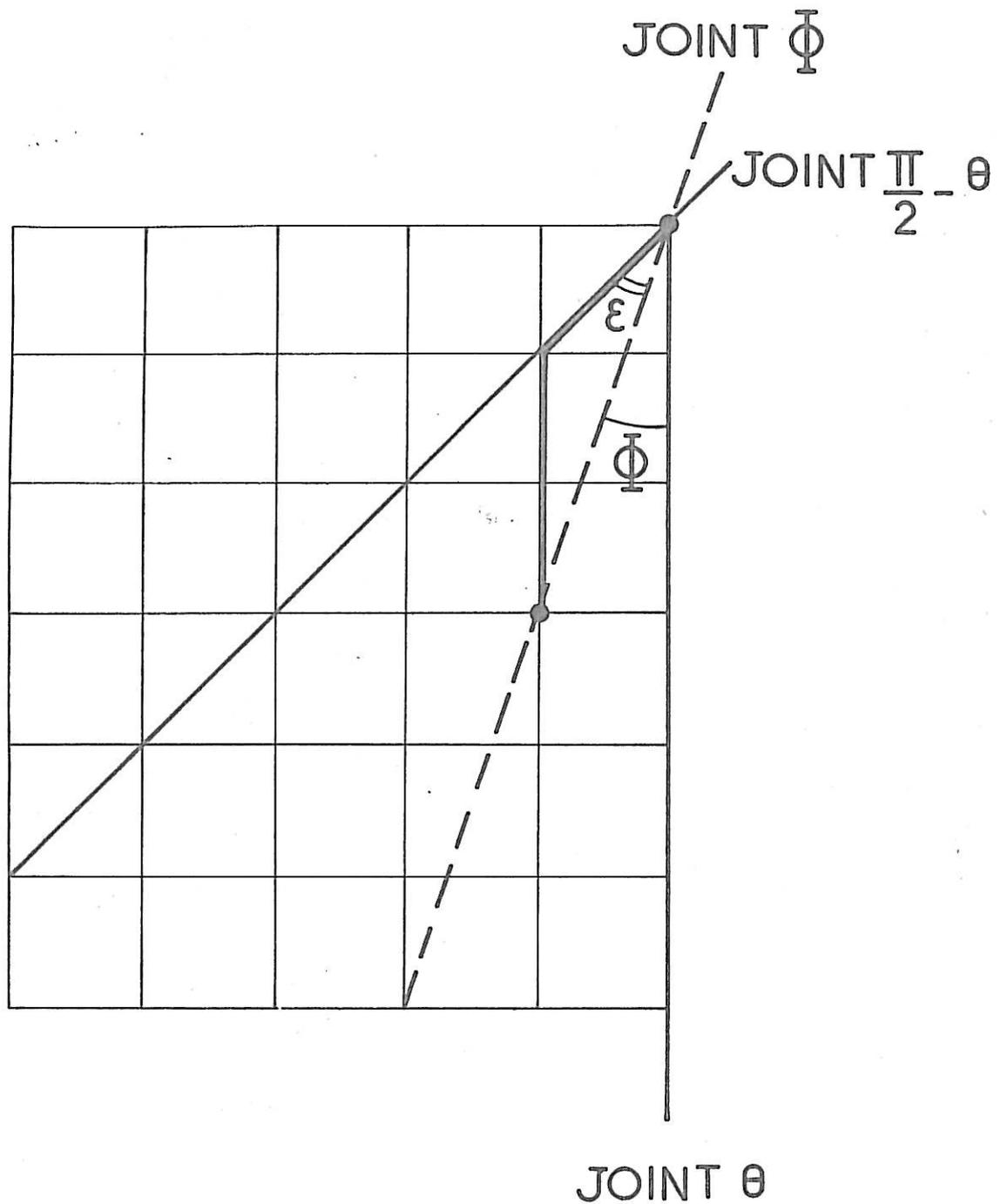


FIGURE _18_



COUPE PERPENDICULAIRE A L'AXE DE FLEXION

FIGURE _19_



$$\Phi = 26^{\circ} 34'$$

$$N_1 = 1$$

$$N_2 = 2$$

FIGURE - 20 -

la structure du joint. A titre de comparaison nous présentons figure 21 quelques résultats d'une étude sur des joints asymétriques. Il s'agit de précipitations obtenues dans des joints de flexion $\langle 100 \rangle$ de bicristaux d'aluminium contenant 5 % de cuivre [4,59]. Pour une désorientation θ donnée, l'auteur a dénombré le nombre de précipités par unité de longueur du joint pour chaque position d'asymétrie ϕ . L'axe des ordonnées porté à droite de chaque diagramme et l'axe des abscisses (asymétrie) reporté à la partie supérieure sont relatifs au joint complémentaire de la désorientation étudiée. Dans cette étude, les joints θ et $\frac{\pi}{2} - \theta$ présentent un comportement identique non linéaire. En conclusion, les résultats de cet auteur et nos résultats sur l'évolution de l'angle α d'ouverture du sillon de corrosion intergranulaire semblent indiquer l'existence d'une variation non régulière de la structure du joint asymétrique quand ce paramètre ϕ varie. Dans le cas de la corrosion, il faut se rappeler qu'elle rend compte de l'influence du milieu agressif sur des défauts cristallins plans contenus dans un alliage et que dans ce domaine nous n'avons aucun renseignement sur la variation des localisations des impuretés et des éléments constituant l'alliage au niveau des joints en fonction de la désorientation et de l'asymétrie.

IV c - Comparaison avec les données sur l'énergie des joints

Notre courbe donnant les résultats sur la corrosion -figure 7- peut être comparée à celle de la figure 17a exprimant pour l'aluminium (c.f.c.) la variation de l'énergie intergranulaire. Une telle comparaison soulève bien entendu des réserves quand on se place dans le cas d'un alliage. Nous remarquons pour l'attaque parallèle à l'axe de flexion un parallélisme moins net vis-à-vis de la courbe d'énergie que pour une attaque perpendiculaire à l'axe de flexion. Ceci est probablement dû au fait que l'attaque pénètre cette fois parallèlement aux défauts linéaires du joint et qu'elle doit être plus sensible à leur répartition et à leur organisation structurale; de plus, la corrosion générale a cette fois la même importance pour toutes désorientations.

Remarquons que la figure 7 rend compte de l'inversion des pentes

des droites représentant l'évolution de la corrosion en fonction de l'asymétrie pour les désorientations situées de part et d'autre de la valeur 53° : en effet, les joints θ situés avant $\theta = 45^\circ$ sont plus attaqués que leurs complémentaires $J \frac{\pi}{2} - \theta$ situés après, et ceci pour une asymétrie nulle. Or, un joint θ pris à $\phi = 45^\circ$, correspond à son complémentaire. On note bien que $J_{\theta, \phi = 0^\circ}$ est plus attaqué que $J_{\theta, \phi = 45^\circ}$. Ces deux remarques sont donc en bon accord. Par exemple, on note que le joint 53° est peu attaqué et cela correspond au joint 37° pris à une asymétrie de 45° . Par contre, le joint 37° à asymétrie nulle est très attaqué.

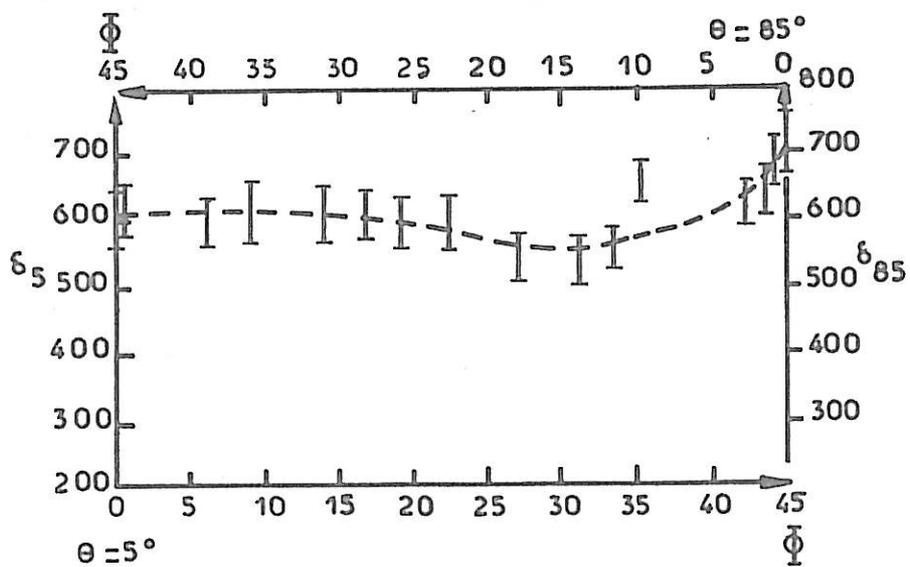
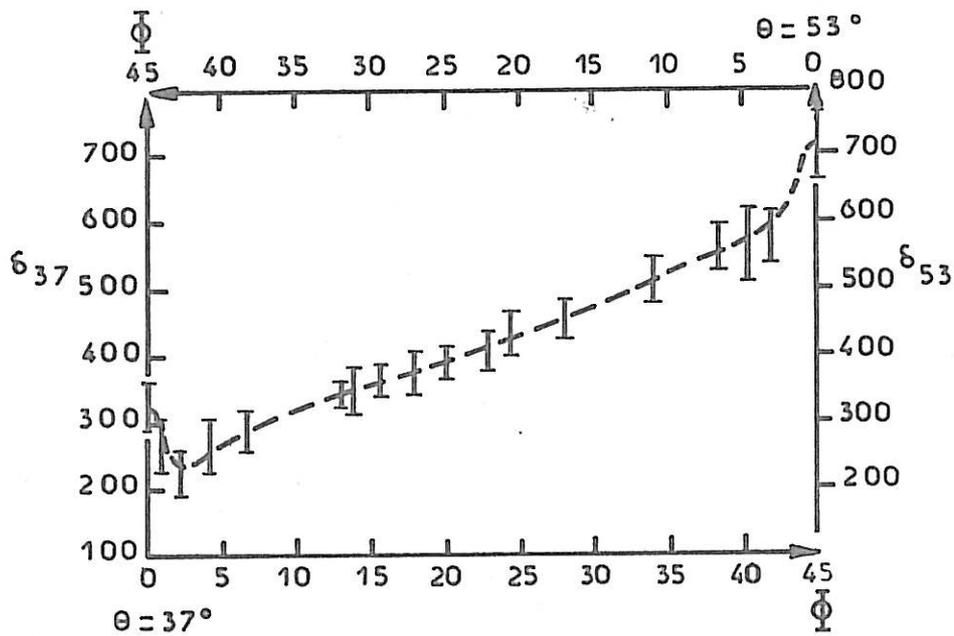
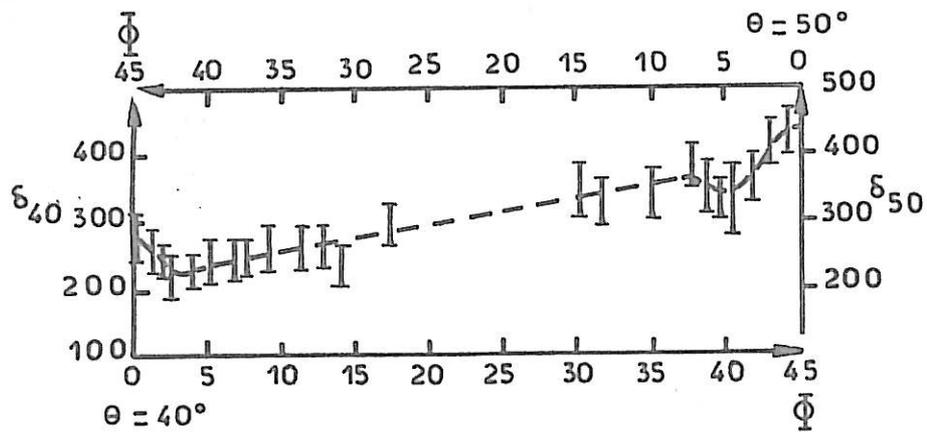


FIGURE _ 21 _

CONCLUSION

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier la corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable austénitique, dans des conditions où les joints de grains sont exempts de toute précipitation. Afin de contrôler les caractéristiques cristallographiques de ces joints de grains, nous avons utilisé une série de bicristaux présentant des joints de flexion autour de l'axe $\langle 001 \rangle$. Le maintien potentiostatique des bicristaux dans une solution agressive d'acide sulfurique nous a conduits à définir des conditions reproductibles d'attaque intergranulaire. Enfin, grâce à la microscopie électronique à balayage, nous avons pu atteindre avec précision les caractéristiques de l'attaque que nous avons rattachée aux dimensions du sillon apparaissant le long de l'émergence du joint de grains. Dans ces conditions, nous avons pu étudier l'influence de la désorientation entre les deux cristaux sur l'importance de la corrosion intergranulaire. Cependant, nous avons mis en évidence le rôle d'un paramètre peu étudié jusqu'ici, à savoir l'asymétrie. Ce paramètre a une grande importance lorsque l'attaque a lieu parallèlement à l'axe de flexion. Pour une désorientation donnée, la corrosion varie linéairement avec l'asymétrie ; la pente de cette droite peut être négative ou positive selon que la désorientation est inférieure ou supérieure à 53° .

Nous nous sommes efforcés d'interpréter le rôle de l'asymétrie en partant d'hypothèses sur la structure des joints de grains asymétriques. Par ailleurs, nous avons montré que la corrosion intergranulaire est fortement liée à la structure des joints de grains. En particulier, les joints de macles ou ceux présentant une faible énergie sont peu attaqués.

Nous avons proposé un mécanisme d'attaque tenant compte de la vitesse de pénétration dans la direction du joint et d'une anisotropie de la vitesse de dissolution suivant l'orientation cristalline de la matrice : le phénomène commence par une initiation au niveau du joint ; l'attaque se poursuit par dissolution de la matrice cristalline suivant des plans

crystallins de bas indices proches de la surface de l'échantillon. Les faces du sillon intergranulaire ainsi créées sont toujours en position symétrique par rapport au plan du joint, même si celui-ci est asymétrique. Dans ce cas, l'angle du sillon d'attaque semble assez bien rendre compte de l'énergie des joints. Cependant, nous avons observé que les dimensions du sillon évoluent considérablement suivant le sens d'attaque du plan de joint, c'est-à-dire parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de flexion.

Il faut souligner que devant le manque de données sur les joints d'aciers austénitiques, nous avons confronté nos résultats de corrosion avec des valeurs d'énergie obtenues dans le cas d'un métal pur cubique à faces centrées comme l'aluminium. Pour obtenir des données sur l'énergie des joints étudiés, nous avons utilisé des mesures de diffusion intergranulaire du traceur ^{59}Fe . Cependant, l'évolution de la diffusion en fonction du paramètre d'asymétrie n'a pas pu être contrôlée et cela conduit à des valeurs ne permettant pas de détecter une évolution significative en fonction de la désorientation. Aussi, avons-nous proposé de comparer les résultats de la corrosion intergranulaire avec des autoradiographies effectuées sur les mêmes échantillons. Nous avons pu dans quelques cas effectuer une corrélation entre les deux phénomènes.

TABLE DES PLANCHES

- 1 - Caractère asymétrique de quelques joints de grains observé sur des faces perpendiculaires à l'axe de flexion.
- 2 - Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion :
Faciès de sillons intergranulaires.
- 3 - Attaque parallèle à l'axe de flexion :
Variation des caractéristiques du sillon d'attaque en fonction du paramètre d'asymétrie Φ .
- 4 - Evolution de la largeur du sillon d'attaque en fonction de la désorientation θ et de l'asymétrie Φ .
- 5 - Comparaison d'une micrographie après corrosion et de l'autoradiographie correspondante après diffusion du traceur ^{59}Fe ($T = 900^\circ\text{C}$, 71 jours), pour le bicristal de désorientation $\theta = 53^\circ$.

TABLE DES FIGURES

- 1 - Définition des joints de flexion d'axe $\langle 001 \rangle$:
 - a - joint symétrique,
 - b - joint asymétrique.
- 1 bis - Définition du paramètre d'asymétrie.
- 2 - Détermination de l'asymétrie d'un joint à partir d'un cliché de Laue en retour.
- 3 - Définition des attaques parallèle et perpendiculaire à l'axe de flexion.
- 4 - Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion :
Evolution des largeurs et hauteurs des sillons d'attaque en fonction de la désorientation θ .
- 5 - Attaque parallèle à l'axe de flexion :
Evolution des largeurs et hauteurs des sillons en fonction du temps et de l'asymétrie ϕ pour une désorientation $\theta = 40^\circ$.
- 6 - Attaque parallèle à l'axe de flexion :
Evolution des largeurs et hauteurs des sillons pour quelques désorientations en fonction du paramètre d'asymétrie.
- 7 - Attaque parallèle à l'axe de flexion :
Courbe de variation de la largeur et de la hauteur des sillons en fonction de la désorientation θ :
 - a - à asymétrie $\phi = 0^\circ$
 - b - à asymétrie $\phi = 45^\circ$.

- 8 - Attaque parallèle à l'axe de flexion :
Variation des pentes des droites déterminant pour chaque désorientation θ l'évolution de la largeur et de la hauteur du sillon d'attaque en fonction de l'asymétrie ϕ .
- 9 - Attaque chimique perpendiculaire à l'axe de flexion :
Variation des dimensions du sillon d'attaque en fonction de la désorientation θ .
- 10 - Variation des coefficients de diffusion en volume du traceur ^{59}Fe pour un monocristal et un polycristal et variation des coefficients de diffusion intergranulaire pour un bicristal en fonction de la température.
- 11 - Evolution des coefficients de diffusion intergranulaire en fonction de la température et de la désorientation θ .
- 12 - Energie des joints de grains en fonction de la désorientation θ (Diffusion).
- 13 - Répartition statistique des positions d'asymétrie dans la matrice cristalline en fonction de la désorientation θ .
- 14 - a - Schéma des vitesses de dissolution mises en jeu dans le processus de l'attaque intergranulaire.
b - Schéma expliquant le faciès du sillon par rapport aux plans cristallographiques.
- 15 - a - Schéma montrant la striation des faces du sillon.
b - Dissolution d'un joint asymétrique.
- 16 - Sillon asymétrique obtenu par attaque perpendiculaire à l'axe de flexion :
 - vitesses de dissolution,
 - situation du plan de joint asymétrique vis-à-vis de la matrice cristalline et du sillon.

- 17 - a - Courbe d'énergie calculée dans le cas de l'aluminium (c.f.c.) |28|.
- b - Evolution du cosinus de l'angle α du sillon en fonction de la désorientation pour une attaque perpendiculaire à l'axe de flexion.
- 18 - Variation de l'angle du sillon en fonction de l'asymétrie pour quelques désorientations. Attaque parallèle à l'axe de flexion.
- 19 - Structure d'un joint asymétrique par rapport aux joints complémentaires dans un bicristal. Plan de figure perpendiculaire à l'axe de flexion.
- 20 - Composition d'un joint d'asymétrie ϕ par un système de marches.
- 21 - |59| Etude de précipitations dans des joints asymétriques d'un alliage Al-Cu.

BIBLIOGRAPHIE

- | 1 | M. BISCONDI
Thèse - Paris - 1971.
- | 2 | I. HERBEUVAL - M. BISCONDI
C.R. Acad. Sc.- 1971 - t243 - 1416.
- | 3 | I. HERBEUVAL - M. BISCONDI - C. GOUX
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.- 1973 - LXX n°1 - 39.
- | 4 | J. LE COZE - C. GOUX
C.R. Acad. Sc.- 1970 - t271 - 1225.
- | 5 | J. LE COZE - M. BISCONDI - J. LEVY - C. GOUX
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.- 1973 - LXX n°5 - 397.
- | 6 | Y. BOOS
Thèse - Paris - 1971.
- | 7 | M. FROMENT - C. VIGNAUD
C.R. Acad. Sc. - 1971 - t272 - 165.
- | 8 | M. FROMENT - C. VIGNAUD
Congrès Miami Beach Florida - Electrochem. Soc., octobre 1972.
- | 9 | M. FROMENT - C. VIGNAUD
C.R. Acad. Sc.- 1972 - t275 - 75.
- | 10 | C. VIGNAUD
Thèse d'Université - Paris - 1973.
- | 11 | P. LACOMBE - N. YANNAQUIS
C.R. Acad. Sc.- 1947 - t224 - 921.
- | 12 | J. MIELUGH - M. SMIALOWSKI
Corrosion Science - 1969 - 4 - 237.
- | 13 | R.D. LEGGETT - H.W. PAXTON
Corrosion Science - 1962 - 2 - 217.
- | 14 | J. LEVY
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.- 1967 - 64 - 663.
- | 15 | T. SCHOBBER - R.W. BALUFFI
Phys. Stat. Sol. (b) - 1971 - 44 - 103.
- | 16 | B. MICHAUT
Thèse - Grenoble - 1971.

- | 17 | D.G. BRANDON - B. RALPH - S. RANGANATHAN - M.S. WALD
Acta Met. - 1964 - 12 - 813.
- | 18 | B. LOBERG - H. NORDEN - D.A. SMITH
Phil. Mag. - 1971 - 24 - 897.
Acta Met. - 1973 - 21 - 213.
- | 19 | D.A. SMITH - G.D.W. SMITH
J. of Appl. Phys. - Feb. 1973 - vol.44 n°2.
- | 20 | N.F. MOTT
Proc. Roy. Soc. - 1948 - 60 - 391.
- | 21 | T.S. KE
J. of Appl. Phys. - 1949 - 20 - 274.
- | 22 | R. SMOLUCHOWSKI
Phys. Rev. - 1951 - 83 - 69.
- | 23 | W. BOLLMAN
Phil. Mag. - 1967 - 16 - p.363 et 383.
- | 24 | G.H. BISHOP - B. CHALMERS
Scripta Met. - 1968 - 2 - 133.
- | 25 | J. FRIEDEL - B. CULLITY - C. CRUSSARD
Acta Met. - 1953 - 1 - 79.
- | 26 | C. GOUX
Acta Met. - 1963 - 11 - 112.
- | 27 | B. BAROUX - M. BISCONDI - C. GOUX
Phys. Stat. Sol. - 1970 - 38 - 415.
- | 28 | G. HASSON
Thèse - Paris VI - 1972.
- | 29 | M. WEINS
Surface Science - 1972 - 31 - 138.
- | 30 | R.E. DAHL - J.R. BEELER - R.D. BOURQUIN
Interatomic potentials and simulation of lattice defects - P.C. Gehlen -
J.R. Beeler - R.I. Jaffee - Plenum Press - New York - London - 1972.
- | 31 | O.P. ARORA - M. METZGER
Trans. Met. Soc. of AIME - 1966 - vol.26 - 1205.
- | 32 | K.T. AUST - O. IWAO
U.R. EVANS - International conference on localized corrosion ... -
Williamsburg - Virginie - 1971.
- | 33 | F.G. WILSON
Brit. Corros. J.G.B. - 1971 - 6 - 100.

- [34] A. JOSHI - D.F. STEIN
Corrosion Nace - 1972 - vol.28 n°9 - 321.
- [35] J. FLIS
Brit. Corrosion Int. - 1968 - 3 - 182.
- [36] J.S. ARMIJO - B.E. WILDE
Corrosion Science - 1968 - 8 - 649.
- [37] J. MONTUELLE
Corrosion Traitement Protection Finition - 1968 - vol.16 n°6 - 279.
- [38] A. DESESTRET - M. FROMENT - P. GUIRALDENQ
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg. - 1969 - LXVI - 66-5 - 389.
- [39] L.E. MURR
Acta Met. - 1968 - 16 - 1127.
- [40] L.E. MURR - R.J. HORYLEV - W.N. LIN
Scripta Met. - 1969 - 3-6 - 347.
- [41] L.E. MURR - G.I. WONG - R.J. HORYLEV
Acta Met. - 1973 - 21 - 595.
- [42] A. DESESTRET - I. EPELBOIN - M. FROMENT - P. GUIRALDENQ
Corrosion Science - 1968 - 8 - 225.
- [43] L. BEAUNIER
D.E.A. - Paris VI - 1972.
- [44] H. GLEITER
Acta Met. - 1970 - 18 - 23.
- [45] J. RIEU - C. GOUX
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg. - 1969 - LXVI - 12.
- [46] J.Y. BOOS - B. DUQUAIRE - F. FAURE - F. LERAY - C. RANSON - J. RIEU
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg. - 1971 - LXVIII n°6.
- [47] P. GUIRALDENQ - P. POYET
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg. - 1973 - à paraître.
- [48] W. ASSASSA - L. BEAUNIER - A. DESESTRET - M. FROMENT - P. GUIRALDENQ
C.R. Acad. Sc. Paris - mars 1973 - t276 - 823.
- [49] W. ASSASSA - L. BEAUNIER - A. DESESTRET - M. FROMENT - P. GUIRALDENQ
Communication au 5e Congrès Européen de la Corrosion - Paris - sept.1973.
- [50] P. GUIRALDENQ - M. AUCOUTURIER - P. LACOMBE
C.R. Acad. Sc. - 1961 - t252 - 1317.
- [51] P. GUIRALDENQ
Thèse - Paris - 1964.
Métaux et Corrosion - 1964 - 470.

- [52] A. DESESTRET - M. FROMENT - P. GUIRALDENQ
C.R. Acad. Sc. - 1969 - t269 - série C - 1505.
- [53] V.T. BORISOV - V.M. GOLIKOV - G.V. SHCHERBEPINSKII
Physics of metals and Metallography - 1964 - 17 - 80.
- [54] J. PELLEG
Phil. Mag. - 1966 - 14 n°129 - 595.
- [55] P. GUIRALDENQ - P. POYET
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg. - 1973 - à paraître.
- [56] G.H. BISHOP - W.H. HARTT - G.A. BRUGGEMAN
Acta Met. - Jan. 1971 - vol.19 - 37.
- [57] M.J. WEINS - J.J. WEINS
Phil.Mag. - Oct. 1972 - vol. 26 n°4 - 885.
- [58] A. MORGAN - B. RALPH
Acta Met. - 1967 - 15 - 341.
- [59] LE COZE
Thèse - Paris VI - 1972.