



HAL
open science

Contribution à l'étude de la corrosion intergranulaire d'alliages fer-nickel-chrome

Danielle Lepoutre

► **To cite this version:**

Danielle Lepoutre. Contribution à l'étude de la corrosion intergranulaire d'alliages fer-nickel-chrome. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1978. Français. NNT : . tel-04785535

HAL Id: tel-04785535

<https://cnrs.hal.science/tel-04785535v1>

Submitted on 15 Nov 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 DE DOCTEUR-INGENIEUR

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie
- Paris 6 -

par Madame Danielle LEPOUTRE

pour obtenir le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

Sujet de la thèse :

*CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CORROSION
INTERGRANULAIRE D'ALLIAGES FER-NICKEL-CHROME*

soutenue le 6 novembre 1978

devant le jury composé de :

M. A. AUTHIER	Président
M. M. COLOMBIE	Examineur
M. M. FROMENT	" "
M. P. GUIRALDENQ	" "
M. D. MIANNAY	" "

Je remercie Monsieur le Professeur A. AUTHIER qui a accepté la présidence du jury de cette thèse.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n° 4 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Je remercie vivement Monsieur I. EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche, qui m'a accueillie dans son laboratoire et a permis la réalisation de ce mémoire.

Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au CNRS, m'a proposé ce sujet et m'a conseillée et guidée tout au long de ce travail. Je le prie de trouver ici le témoignage de ma gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à mon professeur de l'Ecole Centrale de Lyon, Monsieur P. GUIRALDENQ, qui m'a initiée à la métallurgie et a bien voulu faire partie du jury de cette thèse. Je le remercie ainsi que Monsieur M. COLOMBIE, Chef du Centre de Recherche d'Unieux de Creusot-Loire, et Monsieur D. MIANNAY, Ingénieur au CEA.

Les traitements thermiques sous flux d'hydrogène ont été effectués au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. L'élaboration des alliages utilisés dans ce travail a été faite au Centre de Recherche d'Unieux de Creusot-Loire et au Laboratoire de Chimie Métallurgie de Vitry. Je remercie vivement Madame MALDY et Monsieur REICH d'une part, Monsieur DESESTRET et M. LOPEZ d'autre part, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je suis heureuse de remercier l'ensemble des chercheurs, techniciens et secrétaires du laboratoire pour leur aimable concours, en particulier Mademoiselle J. THOMAS pour le soin apporté à la dactylographie de ce mémoire. Que Madame C. VIGNAUD, Messieurs J. AMBLARD, J.P. BADIALI, L. BEAUNIER, C. ROBIN, dont l'aide et les avis m'ont été précieux, trouvent ici l'assurance de mon amicale reconnaissance.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I : RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

- A. INFLUENCE DU MILIEU, DU TRAITEMENT THERMIQUE ET DE LA COMPOSITION SUR LA FISSURATION INTERGRANULAIRE SOUS CONTRAINTE
- B. IMPORTANCE DU POTENTIEL ELECTROCHIMIQUE DANS LA FISSURATION INTERGRANULAIRE SOUS CONTRAINTE
- C. CORROSION INTERGRANULAIRE
 - I. Données relatives à la structure du joint de grains de ces alliages
 - II. Réactivité du joint - Tests de corrosion intergranulaire

CHAPITRE II : METHODES D'ETUDES EXPERIMENTALES

- A. MATERIAUX UTILISES
- B. CORROSION INTERGRANULAIRE
 - I. Méthode d'attaque électrolytique
 - II. Méthode de mesure des caractéristiques du sillon intergranulaire
- C. ATTAQUE THERMIQUE
 - I. Thermodynamique de l'interface
 - II. Equilibre interfacial - Principe de l'attaque thermique - Théorie de Mullins
 - III. Technique expérimentale

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- A. CORROSION INTERGRANULAIRE
 - I. Influence de la composition
 - Courbes de polarisation
 - Test de corrosion intergranulaire
 - Influence des éléments majeurs et mineurs
 - Mécanisme de formation du sillon

II. Influence du traitement thermique

- Alliages traités à 1 000°
- Alliages sensibilisés

B. ATTAQUE THERMIQUE

I. Alliages à teneur en nickel variable

- Sous flux d'hydrogène à 1 040°
- Sous atmosphère d'hydrogène-hélium à 1 100°

II. Nickel pur

III. Alliages à teneur en chrome variable

- Sous flux d'hydrogène à 1 040°
- Sous atmosphère d'hydrogène-hélium à 1 100°

CHAPITRE IV : DISCUSSION DES RESULTATS

A. LES FACTEURS DE LA CORROSION INTERGRANULAIRE

B. INTERPRETATION DES RESULTATS D'ATTAQUE THERMIQUE

I. γ_J/γ_S

II. $D_S\gamma_S$

C. ESSAI D'EXPLICATION DES RESULTATS DE CORROSION INTERGRANULAIRE

I. Rôle des éléments majeurs

II. Rôle des éléments mineurs

III. Relation avec la fissuration intergranulaire sous contrainte

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les alliages austénitiques FeNiCr à teneur élevée en nickel (77 %) du type Inconel 600 sont utilisés dans de nombreuses installations de l'industrie chimique à cause de leur bonne tenue à la corrosion dans divers milieux à haute température. Leur résistance à la fissuration sous tension en présence de chlorures les a fait préférer aux aciers inoxydables de la famille 18-10 pour la construction de faisceaux tubulaires de générateurs de vapeur de réacteurs nucléaires à eau pressurisée. Cependant, certains incidents dus à la corrosion ont affectés ces tubes, et ils ont été imputés à une fissuration intergranulaire sous contrainte en milieu aqueux.

On observe également avec ce type de matériau une attaque préférentielle de la zone de défauts cristallographiques séparant deux grains adjacents du métal ou de l'alliage. On sait que chaque grain de part et d'autre de cette frontière possède une organisation cristallographique bien définie, par contre, dans le joint les atomes sont déplacés de la position qu'ils auraient dans l'un ou l'autre des deux grains adjacents. Ce type de corrosion localisée est particulièrement dangereux car l'attaque peut être profonde de sorte que les grains se détachent. Par ailleurs, cette corrosion crée des sites permettant l'initiation de la fissuration intergranulaire sous contrainte.

On observe fréquemment que les zones intergranulaires sont chargées de phases précipitées dont le comportement chimique ou électrochimique est différent de celui de la matrice. Le précipité peut être moins noble que la matrice et l'attaque a lieu préférentiellement sur le précipité. C'est ce qu'on observe dans le cas d'alliages légers à base d'aluminium ayant subi certains traitements thermiques [1]. Par contre, le précipité peut être aussi plus noble que la matrice, mais bordé d'une

zone de moindre résistance ; c'est le cas de la corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques ayant subi un traitement de sensibilisation : elle est attribuée à un appauvrissement en chrome des régions de la matrice adjacentes aux joints de grains par suite de la formation dans ces joints de phases riches en chrome [2]. Ce type de corrosion a fait l'objet de nombreuses mises au point ces dernières années [3]. Dans le cas de l'Inconel 600 l'effet bénéfique ou non des précipités de carbures de chrome pour la résistance à la corrosion intergranulaire est encore très discuté [4]. La comparaison du comportement d'alliages du type Inconel 600 à très faible teneur en carbone, exempts de précipitation de carbures et d'alliages commerciaux [5] amène à penser que le phénomène de fissuration intergranulaire doit être rattaché aux propriétés intrinsèques des joints de grains. C'est pourquoi dans ce travail nous nous sommes intéressés essentiellement à la corrosion intergranulaire en phase homogène d'alliages à base de nickel.

On sait que, polarisés à des tensions anodiques élevées, ce qui revient à un maintien dans des milieux très oxydants, les aciers inoxydables, le nickel et les alliages à base de nickel subissent une attaque préférentielle des joints de grains même en absence de précipitation [6, 7, 8]. Or, le phénomène de corrosion peut être décrit par 2 stades : l'initiation et la propagation. Il s'ensuit que la dissolution préférentielle des zones intergranulaires est susceptible de créer des sites favorisant le démarrage de la fissuration intergranulaire sous contrainte (initiation). L'étude du comportement des joints de grains vis-à-vis de la corrosion intergranulaire devrait donc nous conduire à une meilleure connaissance des phénomènes de fissuration sous contrainte [9]. De plus, l'étude de ce type de corrosion présente un intérêt sur le plan fondamental, car elle conduit à l'établissement de corrélations entre les caractéristiques morphologiques de l'attaque et des propriétés intrinsèques des joints de grains. En effet, la corrosion intergranulaire dépend de 3 types de facteurs : la structure du joint de grains, son énergie libre, et des facteurs propres à la matrice (composition) mais ayant des conséquences sur la nature des atomes présents au niveau du joint de grains par le biais de phénomènes de ségrégation. Or, ces facteurs ne sont pas indépendants. Ainsi, l'énergie libre d'une interface, telle qu'une surface libre ou un joint de grains dans un métal, ou un alliage, est une grandeur

importante pour la compréhension des propriétés de cette interface, en particulier pour déterminer l'influence des impuretés ou des phénomènes de ségrégation. Il nous est donc apparu intéressant d'essayer de mesurer l'énergie libre intergranulaire des alliages étudiés, afin d'établir une relation avec les résultats de corrosion intergranulaire.

Dans le 1er chapitre de ce travail nous rappellerons de façon succincte les données de la littérature concernant le comportement d'alliages du type Inconel 600 et Incoloy 800 vis-à-vis de la corrosion intergranulaire et de la fissuration intergranulaire sous contrainte.

Ensuite, nous présenterons, dans le 2e chapitre, les méthodes expérimentales utilisées d'une part pour provoquer une attaque intergranulaire et évaluer la susceptibilité d'un alliage à ce type de corrosion en utilisant des maintiens potentiostatiques, d'autre part pour mesurer le rapport des énergies libres intergranulaires et superficielles grâce à des attaques thermiques.

Le 3e chapitre est consacré à l'exposé des résultats concernant d'une part l'influence de la composition et des traitements thermiques sur le comportement de ces alliages vis-à-vis de la corrosion intergranulaire, d'autre part l'influence de la composition sur le rapport des énergies libres intergranulaire et superficielle.

Enfin, nous essaierons, dans le dernier chapitre, d'interpréter nos résultats à la lumière de données de la littérature afin de proposer des mécanismes d'intervention des éléments majeurs et mineurs des alliages étudiés sur leur comportement vis-à-vis de la corrosion intergranulaire.

REFERENCES - INTRODUCTION

- [1] KAESCHE, Evans International Conference on Localized Corrosion, Williamsburg, Virginie (1971).
- [2] F.G. WILSON, Brit. Corr. J. G.B., 6, n° 3, p. 100 (1971).
- [3] M. HENTHORNE, A.S.T.M., Spec. Tech. Pub., U.S.A., n° 516, p. 66 (1972).
- [4] 16e Séminaire de la C.E.F.A. Corrosion dans les réacteurs nucléaires à eau, Comportement d'Inconel 600, d'Incoloy 800, d'aciers inoxydables, Bruxelles (1975), édité par Cebelcor.
- [5] J. BLANCHET, H. CORIOU, L. GRALL, C. MAHIEU, C. OTTE, G. TURLUER, J. of Nucl. Mater., 55, n° 2, p. 187 (1975).
- [6] M. FROMENT, Colloque intern. C.N.R.S., J. Phys. Colloque n° 4, p. 371 (1975).
- [7] A. DESESTRET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ, Corr. Sci., 8, p. 225 (1968).
- [8] J.S. ARMIJO, Corr. Nace, 24, p. 24 (1968).
- [9] R.L. CONAN, G.M. GORDON, Colloque sur la corrosion sous tension et la fragilisation par l'hydrogène des alliages à base de fer, Firminy, pré-tirage G14 (1973).

CHAPITRE I

RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

A. INFLUENCE DU MILIEU, DU TRAITEMENT THERMIQUE ET DE LA COMPOSITION SUR LA FISSURATION INTERGRANULAIRE D'ALLIAGES FeNiCr

De nombreuses études de corrosion sous contrainte de l'Inconel 600 (77 % de nickel) et de l'Incoloy 800 (35 % de nickel) ont révélé un comportement très différent suivant le milieu agressif et le traitement thermique.

Les études de corrosion sous contrainte en milieu chloruré montrent que l'augmentation de la teneur en nickel d'un acier austénitique à base de fer améliore sa résistance à la fissuration sous contrainte [11, 12, 13, 14]. C'est ce qui a fait préférer l'Inconel 600 à l'acier inoxydable du type 18-10 dans l'industrie nucléaire. Cependant, dans l'eau désoxygénée à haute température (350°) avec addition de chlorures, on a constaté, après six mois de contrainte appliquée par flexion, non seulement l'apparition de fissures transgranulaires sur un alliage à 10 % de nickel (et 17 % de chrome), mais aussi de fissures intergranulaires (de moindre profondeur) sur un alliage à 77 % de nickel (et 17 % de chrome) [15, 16]. Pour les alliages dont la teneur en nickel est comprise entre 25 et 65 %, aucune fissure n'a été remarquée (Fig. I-1) [16].

Lors des incidents survenus sur les tubes des échangeurs thermiques des réacteurs nucléaires, imputés à une fissuration intergranulaire sous tension en milieu aqueux, on a mis en cause la formation de soude, dont la concentration peut localement être élevée. Des essais de labora-

toire ont donc été entrepris pour caractériser la corrosion sous contrainte des alliages FeNiCr en milieux aqueux ou alcalins.

Dans l'eau pure désoxygénée à 350°, si le traitement n'est pas suffisamment long, aucune fissure n'est observée sur l'Inconel 600 [I7, I8]. Cependant, après sept mois d'exposition, on n'observe toujours aucune fissure sur l'Incoloy 800 et sur l'acier inoxydable, par contre sur l'Inconel 600 des fissures apparaissent [I5 - I9]. Mais un traitement de sensibilisation (recuit d'une heure à 700°) retarde le phénomène de fissuration intergranulaire de l'Inconel 600 [I6 - I10] à condition que la teneur en carbone de l'alliage soit suffisante pour que la sensibilisation entraîne la précipitation de carbures de chrome.

Dans l'eau chaude aérée, l'Inconel 600, l'Incoloy 800 et l'acier inoxydable se fissurent intergranulairement sous contrainte. Cette fissuration est plus rapide après un traitement de sensibilisation et est d'autant plus importante que la teneur en carbone et en soufre augmente [I7 - I10].

Dans une solution aqueuse de soude à 10 %, à 300°, en présence d'oxygène, l'acier inoxydable présente des fissures intergranulaires dès 700 heures de maintien dans la solution; il en est de même de l'Inconel 600, alors que l'alliage à 35 % de nickel ne se fissure qu'au bout de 5 000 heures [I6]. Un certain nombre d'auteurs ont confirmé ces résultats [I10, I11]. Par contre, dans la même solution de soude (10 %), mais désoxygénée, l'Inconel 600 résiste mieux à la fissuration sous contrainte que l'acier inoxydable, et moins bien qu'un alliage à 35 % de nickel [I6]. Cependant, cet ordre peut être modifié par une variation de la concentration de la solution, comme le montre le tableau I-1 [I6]. L'augmentation de la concentration de soude de la solution de 0,4 à 50 % accroît la vitesse de fissuration de façon d'autant plus importante que la teneur en nickel de l'alliage est plus faible. Cependant, le tableau I-1, tiré des travaux de Coriou et al. [I6], montre que la teneur en nickel n'est pas le seul facteur puisque les 2 alliages à teneur en nickel, voisins de 30 % (Sanicro 30 et Incoloy 800) ne se comportent pas de la même façon.

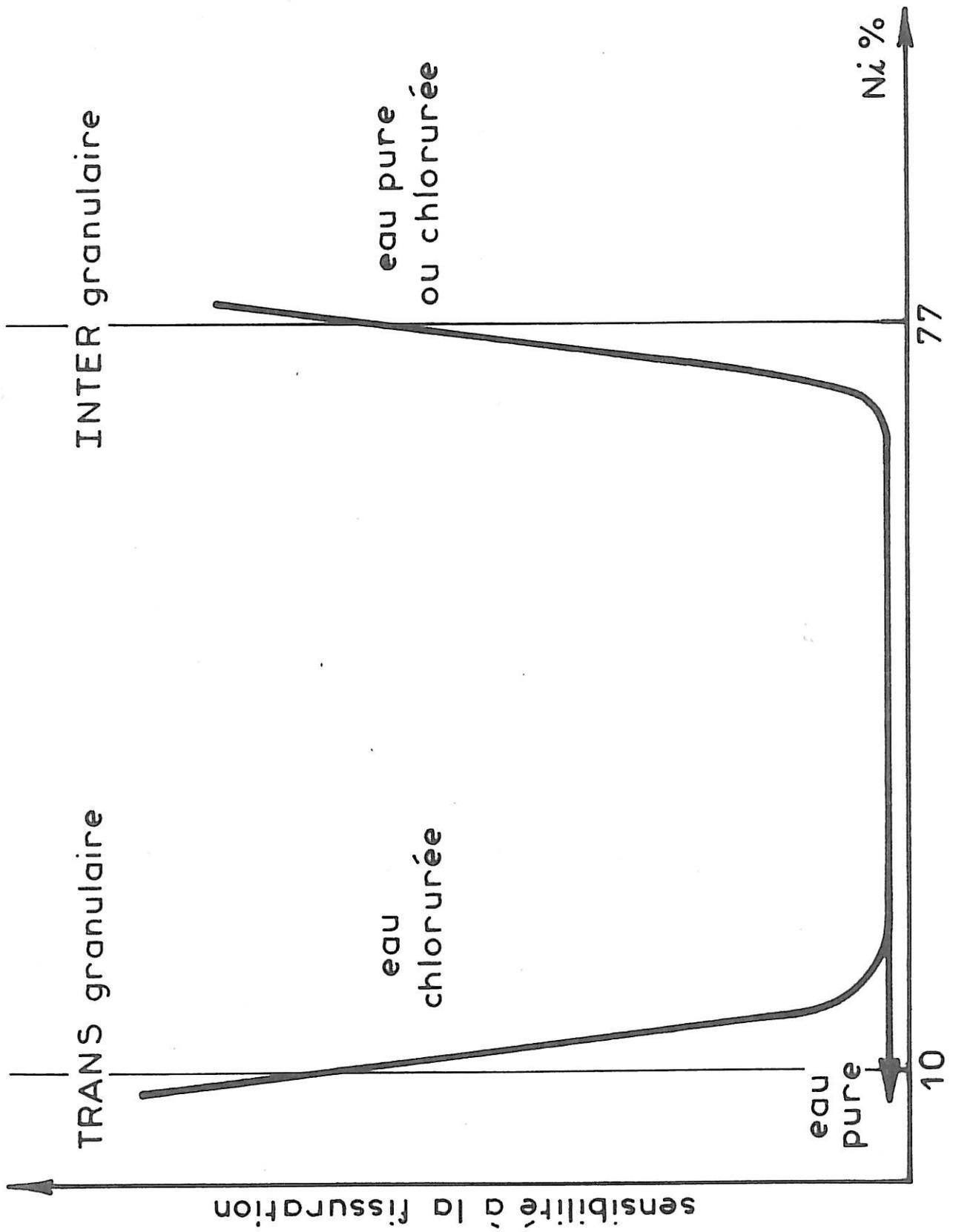


FIG.I.1

ALLIAGES		NaOH								
		d = désoxygéné		s = saturé d'oxygène						
		10 %		1 %		0,1 %				
SANICRO 30	34 % Ni	d	8 000 h	f	d	8 650 h	n	d	8 650 h	n
		s	5 000 h	f	s	8 650 h	n	s	8 650 h	n
INCOLOY 800	31 % Ni	d	700 h	f	d	5 000 h	n	s	5 000 h	n
		s	700 h	f	s	5 000 h	n	d	5 000 h	f
INCONEL 600	77 % Ni	d	1 400 h	f	d	1 500 h	f	d	700 h	f
		s	700 h	f	s	3 600 h	f	s	2 800 h	f
Acier inoxydable 18-10	10 % Ni	d	700 h	f	d	4 300 h	f	d	7 200 h	f
		s	700 h	f	s	1 500 h	f	s	7 200 h	f

Tableau I-1

CORROSION SOUS CONTRAINTE EN MILIEU ALCALIN

T = 350°C - P = 165 bars

n = non fissuré

f = fissuré

Les durées indiquées sont celles de la première fissuration observée sur cinq échantillons dans chaque cas.

Dans une solution de soude à 50 %, et désaérée, l'augmentation de la teneur en nickel améliore la résistance à la fissuration transgranulaire sous contrainte, mais il apparaît une fissuration intergranulaire: l'acier inoxydable 18-10 et l'Incoloy 800 se fissurent transgranulairement alors que l'Inconel 600 se fissure intergranulairement [I12]. Cependant, il faut noter que le mode de fissuration dépend aussi de la concentration de la solution aqueuse de soude ; on a vu en effet que l'acier inoxydable se fissure intergranulairement dans une solution de soude à 10 %.

Dans une solution de soude à 50 %, désaérée, à 300°, le traitement de sensibilisation améliore le comportement de l'Inconel 600 et de l'Incoloy 800 vis-à-vis de la fissuration intergranulaire [I10, I11]. Une augmentation de la teneur en carbone diminue la résistance de l'Inconel 600 sensibilisé, alors que l'alliance d'une forte teneur en soufre à celle du carbone supprime l'effet néfaste du carbone [I7, I8].

Tous ces résultats ont été obtenus à l'aide de tests qui consistent à soumettre l'échantillon à une contrainte dans la solution agressive et à évaluer l'importance de l'attaque. Cette évaluation se fait soit en mesurant le temps au bout duquel il y a fracture, soit le temps au bout duquel il apparaît une fissure d'une profondeur donnée (100 μm par exemple), soit enfin en mesurant la profondeur de pénétration au bout d'un temps donné.

Ces résultats montrent qu'il est important de distinguer les milieux aqueux contenant de l'oxygène de ceux qui n'en contiennent pas. On peut en effet penser que le potentiel électrochimique de l'alliage dans une solution aérée doit être plus élevé que dans une solution désoxygénée.

B. IMPORTANCE DU POTENTIEL ELECTROCHIMIQUE DANS LA FISSURATION
SOUS CONTRAINTE

Le rôle du potentiel électrochimique est sans doute très important pour le mécanisme de corrosion sous contrainte de l'Inconel 600 [I9]. Des mesures du potentiel en fonction du temps de maintien montrent que le potentiel de l'acier inoxydable, de l'Inconel 600 et de l'Incoloy 800 dans l'eau désoxygénée à 150° est de 700 mV en-dessous de celui qu'ils ont dans une solution aérée à la même température (Fig. I.2 [I9]). Par ailleurs, des essais de corrosion sous tension ont été effectués en contrôlant le potentiel de l'échantillon [I13] : dans une solution d' H_2SO_4 de pH 2,5, à 289°, des maintiens à des tensions inférieures à 0 mV/ECS empêchent la corrosion sous contrainte. Le même auteur a aussi tracé les courbes de polarisation d'alliages à base de nickel dans des solutions d' H_2SO_4 à 289°, de pH 3 [I14]. Il constate alors qu'une augmentation de la teneur en chrome de l'alliage diminue la vitesse de corrosion entre 0 et 400 mV/ESH, ce qui est à rapprocher de l'augmentation de la fissuration intergranulaire sous contrainte d'un Inconel 600 sensibilisé dans l'eau aérée à haute température. Par ailleurs, dans une solution de soude à 10 %, à 280°, désaérée, la vitesse de fissuration intergranulaire sous contrainte de l'Inconel 600 est maximale vers 200 mV/ESH et elle est très importante dès 72 heures de maintien. Cette fissuration diminue quand le potentiel diminue. Le même Inconel 600 sensibilisé ne se fissure intergranulairement sous contrainte qu'au bout de 175 heures au même potentiel (200 mV/ESH) , et cette fissuration n'existe qu'entre 150 et 200 mV/ESH [I15]. D'autres essais de corrosion sous contrainte dans la soude désaérée à 10 % définissent les zones de potentiel où apparaissent des fissurations sous contrainte d'alliages hypereutectiques; les résultats sont présentés sur la figure I.3 et le tableau I-2 [I11].

La fissuration intergranulaire sous contrainte dépend donc du potentiel électrochimique, mais le rôle de celui-ci ne permet pas d'expliquer tous les résultats obtenus. Les différences de composition chimique entre les zones intergranulaires et la matrice doivent aussi jouer un rôle dans l'amorçage de la fissuration.

Alliages ^a	Domaine de potentiel (mV) ^b	Morphologie de la fissuration
Acier inoxydable	Au-delà de 30	Intergranulaire et transgranulaire
Inconel 600	150 à 240	Intergranulaire
Incoloy 800	60 à 100	Transgranulaire
Incoloy 800	Au-delà de 750	Intergranulaire

Tableau I-2

DOMAINES DE POTENTIEL DE FISSURATION SOUS CONTRAINTE
DANS NaOH A 10 %, A 550°F

^a Alliages hypertrempés

^b Les potentiels sont mesurés par rapport au potentiel de corrosion égal à zéro.

C. RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES CONCERNANT LA CORROSION INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES A BASE DE NICKEL

La compréhension des mécanismes mis en jeu lors de ces nombreux essais de corrosion sous tension, nécessite de mieux connaître les modifications de structure et de réactivité du joint de grains liées à la composition chimique et à son histoire thermomécanique.

I. Données relatives à la structure du joint de grains de ces alliages

On sait que la solubilité du carbone dans les matrices austénitiques d'alliages FeNiCr est plus faible pour les alliages à base de nickel que pour les aciers inoxydables. Ceci explique l'observation fréquente de carbures

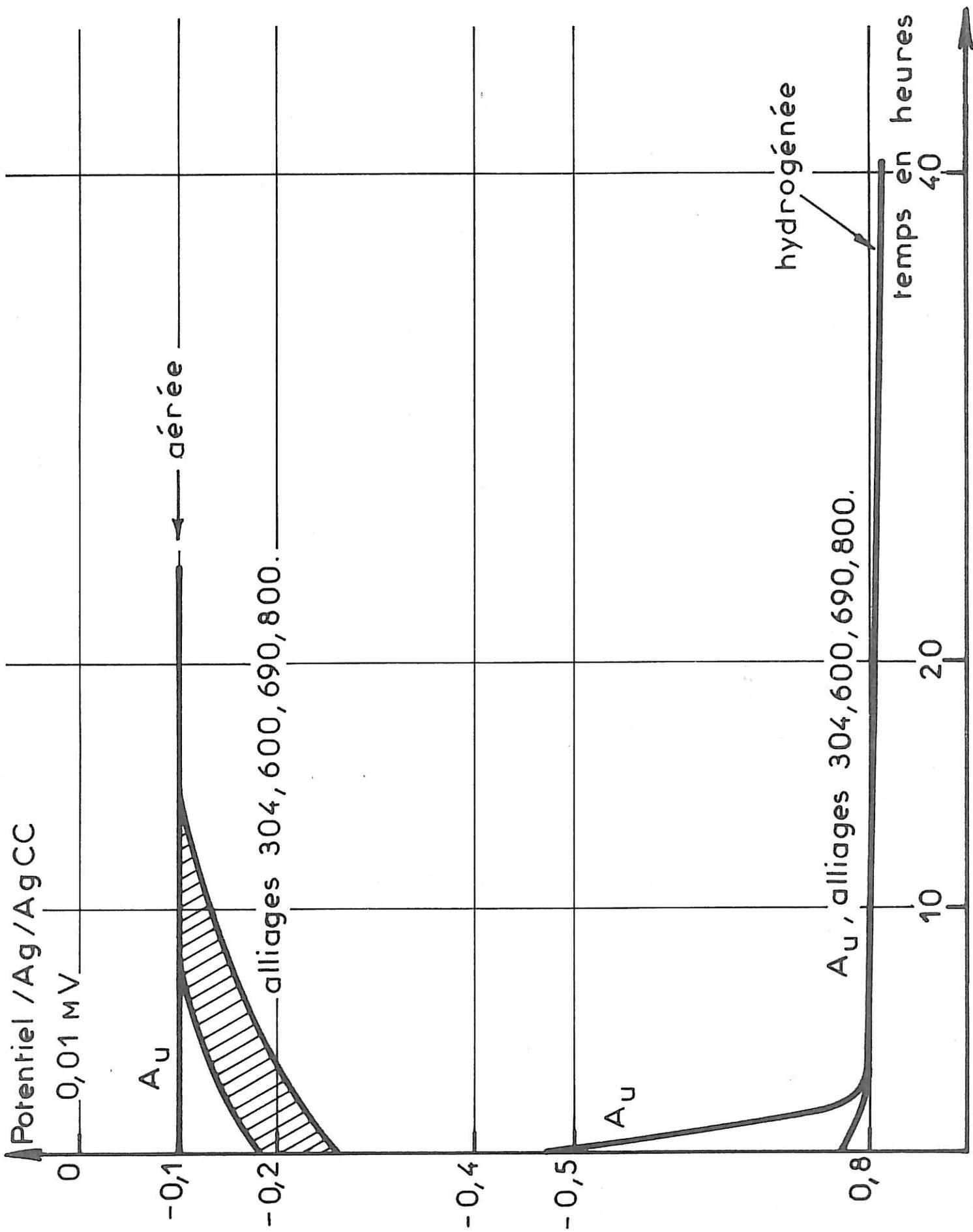
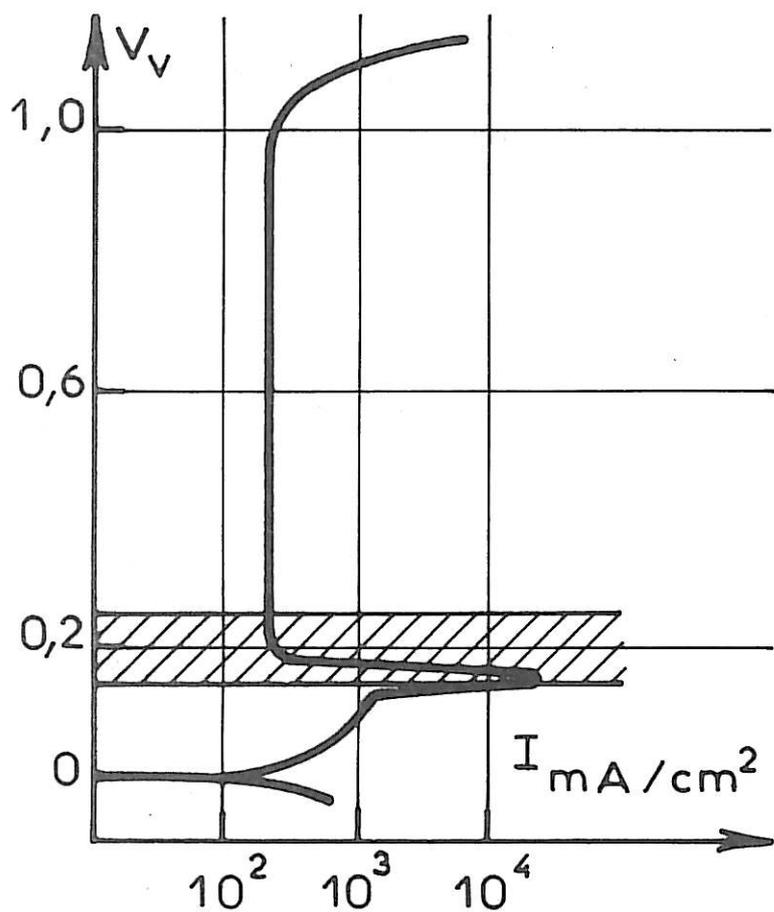
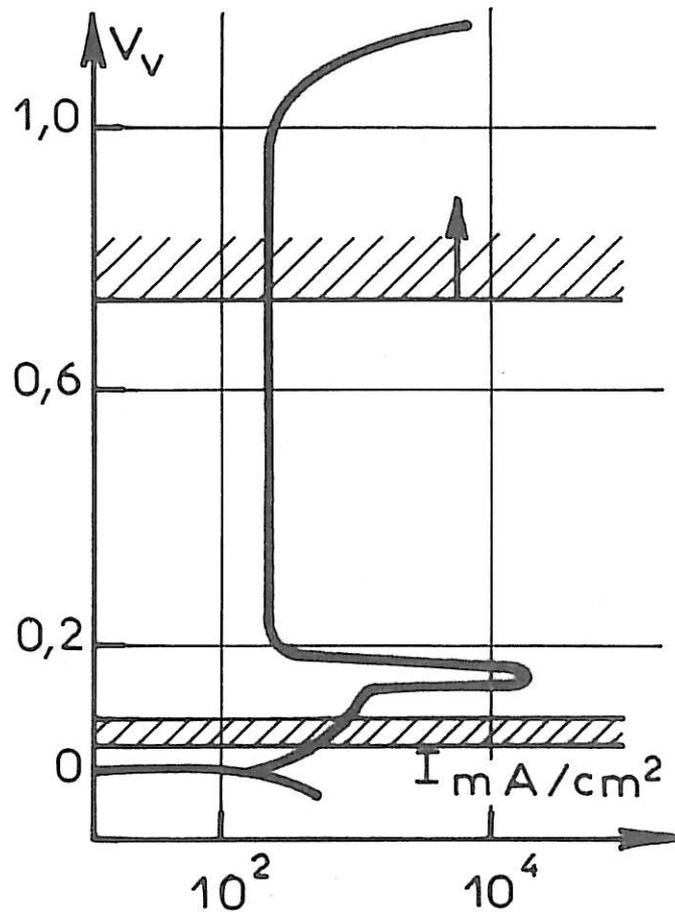


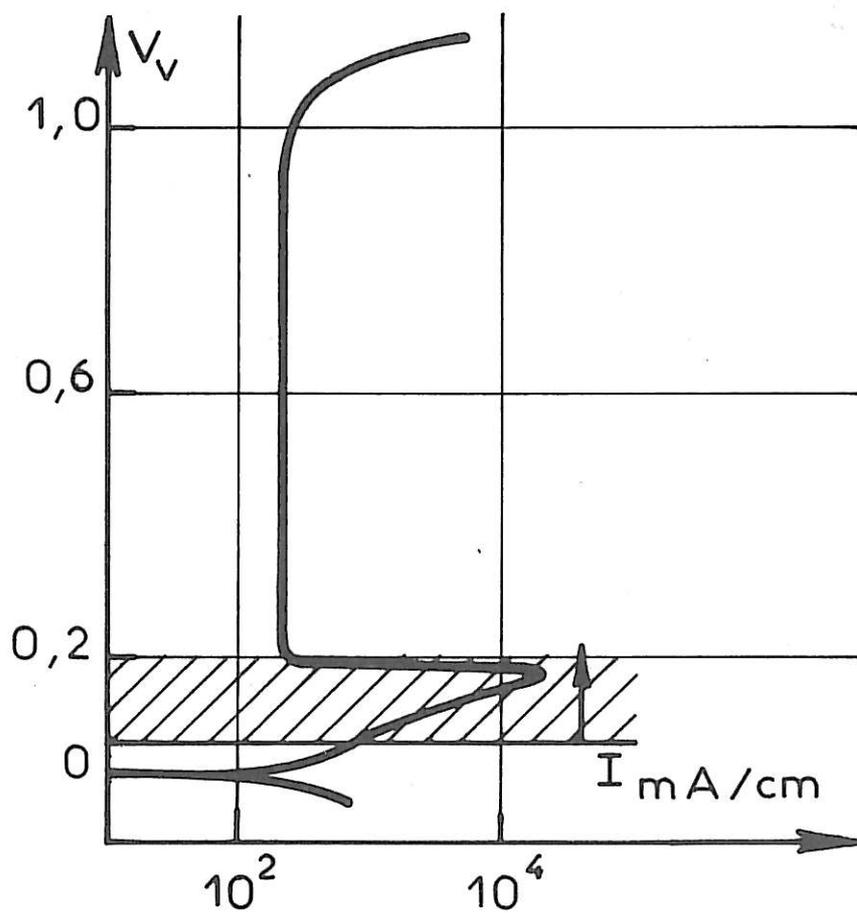
FIG. I. 2



Inconel 600



Incoloy 800



Acier inoxydable 304

FIG.I_3

sur les fournitures industrielles, la trempe industrielle étant souvent insuffisante pour éviter la précipitation de carbures de chrome. Au cours d'une étude systématique faite sur des matériaux industriels, Ph. Berge et al. [115] ont classé les alliages en plusieurs catégories du point de vue de la structure : deux d'entre elles sont : - les alliages parfaitement hypertrempés, ce qui n'est le cas industriellement que pour les alliages à très basse teneur en carbone,

- les matériaux dont la structure est essentiellement marquée par une précipitation intergranulaire de carbure de chrome Cr_7C_3 . C'est le cas lorsque la teneur en carbone est comprise entre 0,02 et 0,03 % et la température de recuit final inférieure ou égale à 970° , et pour des teneurs en carbone plus élevées associées à des températures de recuit plus élevées (1050°).

Un recuit de 30 minutes à 1100° remet en solution les carbures et une trempe énergique permet de conserver cette structure. Cependant, un traitement d'une heure à 700° (sensibilisation) fait apparaître une précipitation intergranulaire de Cr_7C_3 . Elle devient intragranulaire pour une durée de recuit plus longue.

II. Résultats concernant la réactivité du joint de grains dans les alliages du type Inconel 600. Tests de corrosion intergranulaire

La réactivité du joint de grains peut être évaluée au moyen de 2 sortes de tests : des tests à caractère physique qui mettent en évidence l'influence de la composition (attaque potentiostatique - attaque thermique) et des tests plus classiques, utilisés couramment sur les aciers inoxydables, qui prennent en compte l'état physico-chimique et caractérisent soit la déchromisation, soit la précipitation intergranulaire. Le test sulfoferrique tel qu'il est décrit dans les normes ASTM conduit à une dissolution générale et intergranulaire très importante des échantillons d'Inconel 600. Le test nitrique ne révèle pas d'attaque sur l'Inconel 600 hypertrempé (1 heure à 1130°), mais dès la première période de 48 heures prévue par les normes ASTM les échantillons contenant des carbures de chrome se désagrègent. On voit donc que ces tests chimiques normalisés pour les aciers inoxydables doivent être modifiés pour donner des résultats satisfaisants sur les Inconel 600.

A l'aide du test sulfoferrique et du test nitrique, de durées réduites, et du test potentiocinétique modifié [I17, I18], A. Désestret et P. Combrade ont étudié d'une part l'influence de la teneur en chrome sur l'attaque intergranulaire de manière à caractériser la déchromisation, d'autre part l'influence de la teneur en carbone de façon à évaluer l'aptitude de l'Inconel 600 à se sensibiliser. L'étude de l'évolution de la perte en poids dans le réactif sulfoferrique, montre que la corrosion générale diminue quand la teneur en chrome augmente, la corrosion étant très importante pour des teneurs inférieures à 11 ou 12 % de chrome et beaucoup plus faible pour des teneurs supérieures. Ceci est dû au fait que le potentiel libre de corrosion est dans un cas dans le domaine actif, dans l'autre cas dans le domaine passif. On voit donc comment ce test permettra de caractériser la déchromisation intergranulaire. Ainsi, le test sulfoferrique ne révèle pas d'attaque intergranulaire de l'Inconel 600 s'il est bien hypertrempé. Par contre, sur l'Inconel 600 sensibilisé il produit une attaque intergranulaire qui augmente avec la teneur en carbone, et cette attaque s'atténue si le recuit entre 500° et 800° est maintenu plus longtemps [I19]. Ce test révèle donc la présence de zones déchromées autour des précipités de carbures de chrome concentrés le long des joints de grains. Ces zones sont attaquées par le réactif sulfoferrique. Quand le recuit est suffisamment long, la diffusion du chrome a le temps de produire une réhomogénéisation de la concentration en chrome et il n'y a plus d'attaque. Le test nitrique de durée réduite provoque l'attaque intergranulaire d'un Inconel sensibilisé car il dissout les carbures de chrome. La comparaison des deux tests donne donc des renseignements sur les précipités intergranulaires et permet de tracer les diagrammes de sensibilisation reportés sur la figure I.4 [I17, I18]. L'augmentation de la teneur en carbone accélère la déchromisation mais retarde la rechromisation et conduit à une globularisation des carbures plus difficile en raison de leur quantité plus importante.

Ces tests ont permis aussi d'étudier l'influence des impuretés sur la corrosion intergranulaire de l'Inconel 600. A.R. McIlree et al. [I8] constatent que la présence de carbone en teneur importante dans un alliage hypertrempé fait apparaître une attaque intergranulaire dans le réactif nitrique. D'après ce qu'on vient de voir cela signifie que la trempe effectuée sur ces alliages était insuffisante pour éviter une

COMPARAISON DES DIAGRAMMES T.T.S.
DE 4 ALLIAGES INCONEL 600

- C = 0,022% Traité 1100°C, 20 mn, eau + Sensibilisation.
- — — C = 0,033% Traité 1150°C, 4h, eau + Sensibilisation.
- C = 0,017% Traité 1150°C, 4h, eau + Sensibilisation.
- C = 0,007% Traité 1150°C, 4h, eau + Sensibilisation.

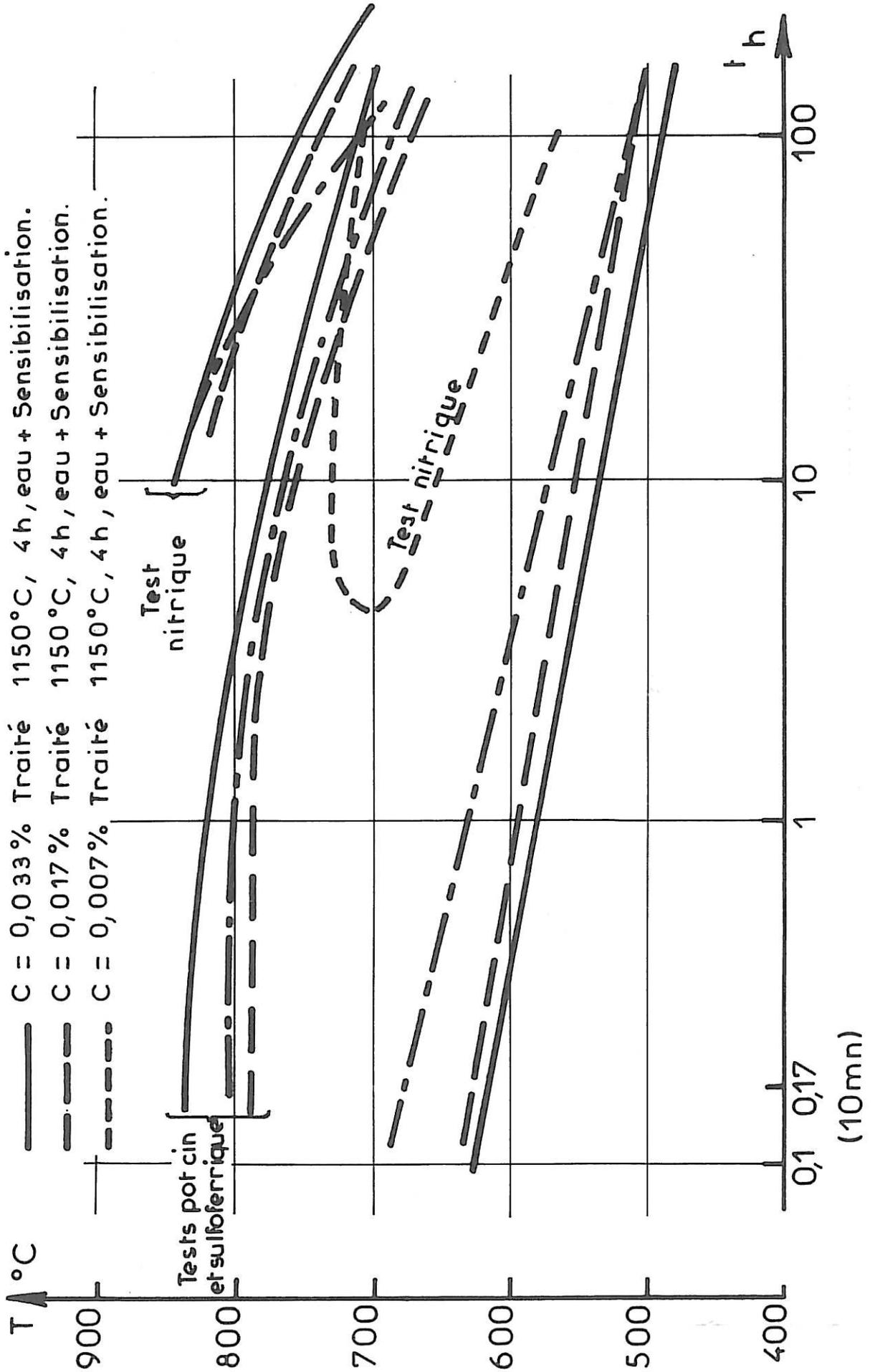


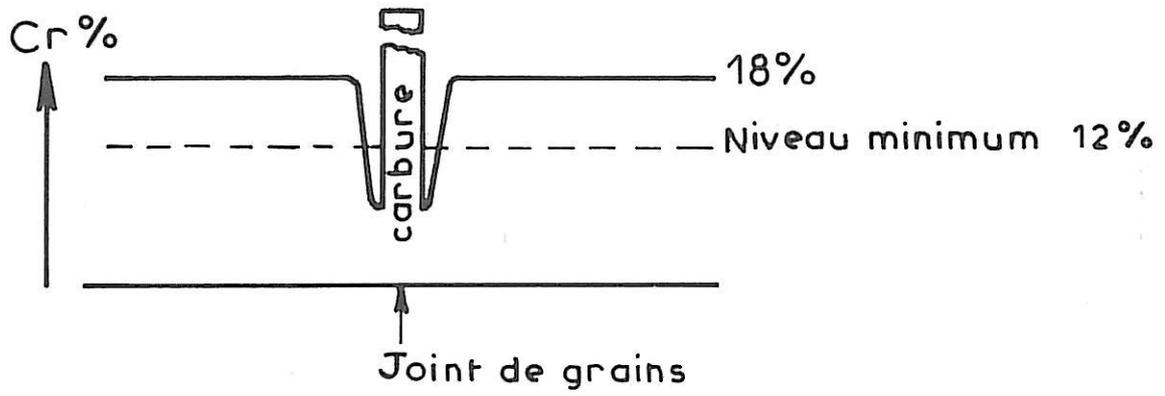
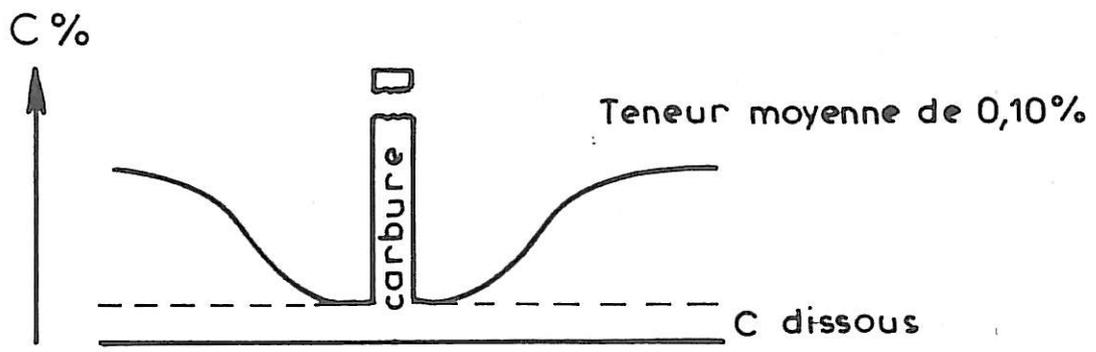
FIG. I. 4

précipitation intergranulaire de carbures de chrome. Ce test ne révèle pas d'effet du soufre et du phosphore ; par contre, la présence de phosphore atténue l'effet néfaste d'une forte teneur en carbone. Le test sulfureux révèle une augmentation de la vitesse de corrosion générale d'un alliage hypereffé avec l'accroissement de la teneur en carbone et en soufre. Cependant, une forte teneur en soufre (0,014 %) diminue l'effet néfaste d'une forte teneur en carbone (0,076 %).

Des essais de corrosion ont été effectués dans une solution d' $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ bouillante. Dans ce milieu un Inconel correctement hypereffé présente une corrosion générale qui augmente avec la teneur en chrome (potentiel supérieur à 1,2 V/ESH), alors qu'elle diminue dans une solution d' HNO_3 bouillante (potentiel inférieur à 1,2 V/ESH [19]). Ceci est à rapprocher de l'augmentation du courant de dissolution de passivité dans une solution d' H_2SO_4 5N avec la teneur en chrome, alors que l'effet est inverse sur le courant de passivité [117]. Dans ce milieu ($\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ bouillant) Vermilyea [120] a montré que le silicium augmente la corrosion intergranulaire de l'Inconel 600 hypereffé jusqu'à une teneur de 0,5 %; pour des teneurs supérieures cet effet s'atténue.

L'ensemble des résultats obtenus, concernant l'influence du carbone et des traitements thermiques sur la réactivité du joint de grains est en bon accord avec une théorie de la déchromisation semblable à celle élaborée pour expliquer certains cas de corrosion intergranulaire des aciers inoxydables : les carbures de chrome nouvellement précipités appauvrissent en chrome la matrice à leur voisinage, mais un traitement suffisamment prolongé à 700° peut opérer une réhomogénéisation du chrome (Fig. I.5). La sensibilisation de l'Inconel 600 à température moyenne (entre 500 et 800°) est d'autant plus marquée que la teneur en carbone est plus élevée. La solubilité du carbone dans ces alliages est si faible que seuls les alliages à teneur inférieure à 0,010 % ne sont sans doute pas susceptibles de se sensibiliser. On observe aussi une bonne corrélation entre la microstructure et la réactivité des joints de grains. En revanche, les résultats de fissuration sous contrainte énoncés plus haut montrent que la sensibilisation à l'attaque intergranulaire par déchromisation ne suit pas une évolution parallèle à la sensibilité à la fissuration intergranulaire sous contrainte. Il est ainsi difficile de relier le

comportement de l'Inconel 600 en fissuration intergranulaire sous contrainte dans l'eau aérée ou désaérée avec le phénomène d'appauvrissement en chrome. La sensibilisation n'est peut-être pas la cause essentielle de la corrosion intergranulaire sous contrainte. On peut interpréter une partie de ces résultats de façon mécanique : les précipités consolident les joints et les mettent à l'abri de microfluages. S'ils augmentent la résistance du joint à la corrosion intergranulaire sous contrainte, c'est parce qu'ils augmentent leur résistance à une contrainte. Mais il est sans doute préférable de chercher aussi une interprétation chimique, en faisant intervenir des phénomènes de ségrégations. C'est-à-dire que l'on peut attribuer les causes de cette fissuration intergranulaire à certaines propriétés intrinsèques du joint de grains, indépendantes des phénomènes de précipitation. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement du joint de grains exempt de précipités, donc celui de matériaux correctement hypereutectés, vis-à-vis de la corrosion intergranulaire, afin d'établir des relations avec ses propriétés intrinsèques. Ceci pourrait alors permettre d'expliquer l'amorçage de la fissuration intergranulaire sous contrainte. On peut penser par exemple à la diffusion d'un élément nocif qui appauvrit ou enrichit le joint. Cette diffusion peut être favorisée ou non par l'action d'un 2^e élément. Ainsi, la différence de comportement vis-à-vis de la fissuration intergranulaire sous contrainte entre l'acier inoxydable et l'Inconel 600 pourrait être due à des différences dans le degré ou le type de ségrégation intergranulaire [19]. L'établissement de relations entre la composition, la structure et la réactivité du joint de grains vis-à-vis de la corrosion intergranulaire dans un alliage hypereutecté paraît donc intéressant pour mieux comprendre le phénomène de fissuration intergranulaire sous contrainte.



Après un chauffage prolongé

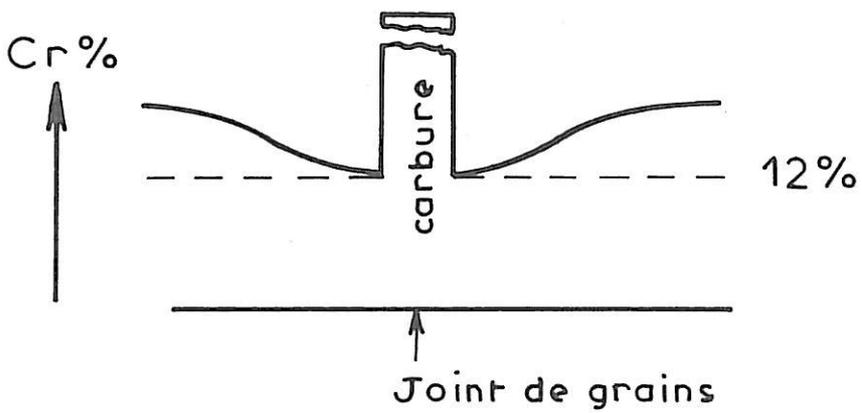
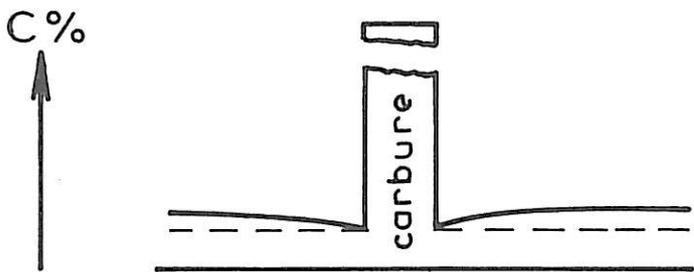


FIG. I. 5

REFERENCES - CHAPITRE I

- [I1] E.E. DENHARD, Corrosion, 16, p. 359t (1960).
- [I2] R.W. STAEHLE, Trans Instn. Chem. Engrs., 47, p. T 227 (1969).
- [I3] H.R. COPSON, Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Interscience, p. 247 (1959).
- [I4] R.C. SCARBERRY, D.L. GRAVER, C.D. STEPHENS, Materials Protection, 6, p. 54 (1967).
- [I5] J. BLANCHET, H. CORIOU, L. GRALL, C. MAHIEU, C. OTTER, G. TURLUER, J. of Nucl. Mater., 55, n° 2, p. 187 (1975).
- [I6] J. BLANCHET, H. CORIOU, L. GRALL, R. YVET, 16e Séance du Séminaire de la CEFA, p. RT 228/40 (Ed. Cebelcor), Bruxelles (1975).
- [I7] M.A. CORDOVI, 16e Séance du Séminaire de la CEFA, p. RT 228/31, Bruxelles (1975).
- [I8] D.R. McILREE, H.T. MICHELS, P.E. MORRIS, Corr. Nace, 31, n° 12, p. 441 (1975).
- [I9] D. VAN ROOYEN, Corr. Nace, 31, n° 9, p. 327 (1975).
- [I10] J. Ph. BERGE, J.R. DONATI, 16e Séance du Séminaire de la CEFA, p. RT 228/49, Bruxelles (1975).
- [I11] G.J. THEUS, Nucl. Techn., 28, p. 388 (1976).
- [I12] A.J. SEDRIKS, S. FLOREEN, A.R. McILREE Corr. Nace, 32, n° 4, p. 157 (1976).
- [I13] D.A. VERMILYEA, Corr. Nace, 31, n° 12, p. 421 (1975).
- [I14] D.A. VERMILYEA, M.E. INDIG, J. Electrochem. Soc., 119, p. 39 (1972).
- [I15] J.R. CELS, J. Electrochem. Soc., p. 1154 (1976).
- [I16] Ph. BERGE, J.R. DONATI, D. GUTTMAN, D. LAUREN, S. PALOUS, Mem. Sci. Rev. Mét., LXXI, 12, p. 773 (1974).
- [I17] A. DESESTRET, P. COMBRADE, Rapports internes du Centre de Recherche de Creusot-Loire à Unieux (1973 - 1975 - 1976).
- [I18] P. COMBRADE, P. VERDONI, Colloque Nuclex 1975.
- [I19] M.A. STREICHER, Corr. Nace, 32, n° 3, p. 79 (1976).
- [I20] D.A. VERMILYEA, C.S. TEDMON, Jr et D.E. BRUECKER, Corr. Nace, 31, n° 6, p. 222 (1975).

CHAPITRE II

METHODES D'ETUDES EXPERIMENTALES

A. MATERIAUX UTILISES

Nous avons étudié 2 groupes de séries d'alliages dont on trouvera la composition dans les tableaux II-1 à II-4 d'une part, II-5 à II-8 d'autre part.

Le 1er groupe est relatif à la variation de la composition des éléments de la matrice (éléments majeurs). Dans la 1ère série (tableau II-1) la teneur en chrome est constante (18 %) et la teneur en nickel varie de 11 (acier inoxydable) à 75 % (Inconel 600). La 2e et la 3e série permettent d'étudier l'influence de la teneur en chrome (de 7 à 17 % et de 7 à 23 %) dans un alliage contenant 77 % de nickel d'une part, et 34 % de nickel d'autre part (tableaux II-2 et II-3). La 4e série présente 3 échantillons dont les teneurs en nickel et chrome varient.

Le 2e groupe est relatif à la variation de la composition en éléments mineurs. La 1ère et la 2e série permettent d'étudier l'influence de la teneur en carbone dans un Inconel 600 (75 % Ni, 16 % Cr) d'une part, dans un Incoloy 800 (36 % Ni, 20 % Cr) d'autre part (tableaux II-5 et II-6). Dans la 3e et la 4e série la teneur en silicium d'un Inconel 600, respectivement à faible et moyenne teneur en carbone, varie de 0,5 à 1 % (tableaux II-7 et II-8).

Tableau II-1

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

Tableau II-2

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

CHAPITRE II

METHODES D'ETUDES EXPERIMENTALES

A. MATERIAUX UTILISES

Nous avons étudié 2 groupes de séries d'alliages dont on trouvera la composition dans les tableaux II-1 à II-4 d'une part, II-5 à II-8 d'autre part.

Le 1er groupe est relatif à la variation de la composition des éléments de la matrice (éléments majeurs). Dans la 1ère série (tableau II-1) la teneur en chrome est constante (18 %) et la teneur en nickel varie de 11 (acier inoxydable) à 75 % (Inconel 600). La 2e et la 3e série permettent d'étudier l'influence de la teneur en chrome (de 7 à 17 % et de 7 à 23 %) dans un alliage contenant 77 % de nickel d'une part, et 34 % de nickel d'autre part (tableaux II-2 et II-3). La 4e série présente 3 échantillons dont les teneurs en nickel et chrome varient.

Le 2e groupe est relatif à la variation de la composition en éléments mineurs. La 1ère et la 2e série permettent d'étudier l'influence de la teneur en carbone dans un Inconel 600 (75 % Ni, 16 % Cr) d'une part, dans un Incoloy 800 (36 % Ni, 20 % Cr) d'autre part (tableaux II-5 et II-6). Dans la 3e et la 4e série la teneur en silicium d'un Inconel 600, respectivement à faible et moyenne teneur en carbone, varie de 0,5 à 1 % (tableaux II-7 et II-8).

Tableau II-1

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

Tableau II-2

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

Tableau II-3

Cr	7,78	9,44	11,62	14,65	17,98	19,62	22,80
C	0,005	0,005	0,004	0,017	0,0045	0,008	0,007
Si	0,070	0,110	0,100	0,160	0,11	0,140	0,210
S	0,007	0,006	0,005	0,005	0,003	0,003	0,004
P	0,005	0,011	0,012	0,013	0,006	0,013	0,006
Mn	0,050	0,070	0,050	0,080	0,22	0,070	0,095
Ni	33,81	33,81	33,91	33,91	32,90	33,91	33,81

Tableau II-4

Cr	19,58	23,58	29,45
Ni	71,74	66,18	58,63
C	0,010	0,009	0,051
Si	0,30	0,29	0,54
S	0,004	0,004	0,002
P	0,008	0,007	0,008
Mn	0,74	0,71	0,69

Tableau II-5

C	0,0035	0,005	0,017	0,033	0,053
Si	0,100	0,3	0,27	0,26	0,30
S	0,0015	0,002	≤ 0,002	≤ 0,002	0,004
P	0,005	0,002	0,002	0,001	0,006
Mn	0,27	0,01	0,66	0,69	0,72
Cr	15,65	16,42	16,42	16,42	15,51
Ni	77,68	75,89	74,64	74,82	74,22

Tableau II-6

C	0,003	0,016	0,038	0,062
Si	0,12	0,12	0,12	0,13
S	0,002	0,0025	0,0025	0,0025
P	0,008	0,008	0,008	0,008
Mn	0,10	0,08	0,09	0,09
Cr	20,79	20,82	20,79	20,86
Ni	36,2	36,1	36,25	36,1

Tableau II-7

Si	0,06	0,3	0,5	0,915
S	0,002	0,002	0,001	0,0015
P	0,002	0,002	0,006	0,006
Mn	0,01	0,01	0,09	0,09
C	0,007	0,005	0,009	0,005
Cr	16,42	16,42	16,26	16,34
Ni	75,89	75,89	77,4	74,53

Tableau II-8

Si	0,08	0,27	0,6	0,9
S	0,001	≤ 0,002	0,001	0,0017
P	0,006	0,002	0,006	0,006
Mn	0,090	0,66	0,09	0,10
C	0,015	0,017	0,020	0,019
Cr	16,26	16,42	16,28	16,21
Ni	77,4	74,64	77,4	74,75

Tous ces échantillons ont subi une trempe à l'eau après un maintien de 4 heures à 150°C. Nous avons vérifié que ces échantillons ont tous une taille de grains sensiblement identique. Ce sont de gros grains : taille n° 1 selon les normes Afnor.

B. CORROSION INTERGRANULAIRE

La corrosion intergranulaire est provoquée par des maintiens potentiostatiques ou galvanostatiques des échantillons dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 2 N à 25°. Il est donc nécessaire de connaître tout d'abord le comportement électrochimique des alliages dans cette solution. Celui-ci est déterminé à l'aide du tracé des courbes de polarisation potentiocinétiques à la vitesse de 4 V/h dans ce milieu. La corrosion intergranulaire étant importante principalement dans le domaine de passivité, le tracé des courbes a été limité à cette zone de potentiels anodiques élevés.

I. Méthode d'attaque électrolytique

Après avoir subi un polissage électrolytique prolongé, les échantillons sont attaqués lors de maintiens potentiostatiques ou galvanostatiques qui s'effectuent à l'aide du montage présenté sur la figure II.1. Il comprend :

- une cellule d'électrolyse, de diamètre 10 cm, dans laquelle plongent 3 électrodes :

- . l'électrode de référence : électrode au calomel saturé en KCl,
- . le métal étudié,
- . une contre-électrode constituée par une grille de platine de grande surface.

- un potentiostat électronique Tacussel qui permet de maintenir l'électrode étudiée à une tension donnée par rapport à l'électrode de référence.

- un milliampèremètre inséré dans le circuit de la contre-électrode.

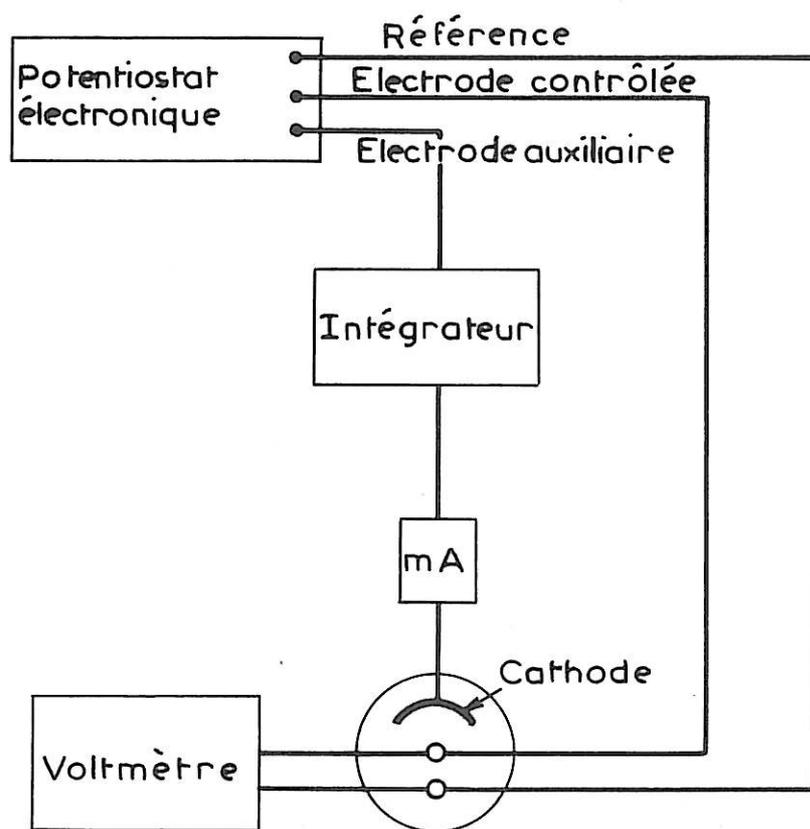


FIG. II.1

- un millivoltmètre électronique, de haute impédance d'entrée, qui est branché entre l'électrode de référence et l'électrode étudiée.

- un intégrateur Tacussel placé dans le circuit de la contre-électrode qui permet de connaître la quantité d'électricité ayant traversé la cellule.

L'électrolyte, une solution d'acide sulfurique 2 fois normale, est maintenu à 25° par un régulateur de température.

Ce montage permet d'avoir une bonne définition des conditions électrochimiques de l'attaque : contrôle et stabilité de la tension d'électrode, du courant, de la quantité d'électricité qui a traversé la cellule.

La surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte est parfaitement définie par les dimensions d'une fenêtre circulaire formée par un joint de téflon sur lequel est appliqué l'échantillon.

II. Méthode de mesure des caractéristiques du sillon intergranulaire

La surface des échantillons est ensuite observée au microscope électronique à balayage. L'attaque préférentielle des zones intergranulaires conduit à la formation de sillons dont la section droite est un triangle (planche A). L'importance de l'attaque est évaluée par la mesure des caractéristiques géométriques du sillon (angle d'ouverture α , profondeur H) sur les clichés pris au cours d'observations sous incidence rasante au microscope électronique à balayage (planche A). Cette technique permet d'atteindre les valeurs de α et de H avec une bonne précision. L'angle α est obtenu avec une incertitude d'au plus 5°. Cependant, comme il s'agit de polycristaux les mesures présentent une dispersion plus importante. En effet, la structure cristallographique du joint de grains étant un des facteurs dont dépend la corrosion intergranulaire, les désorientations différentes entre les grains modifient les profils d'attaques. De plus, il existe pour certains alliages un phénomène d'anisotropie de la vitesse de dissolution anodique, en fonction de l'orientation cristalline qui accroît les erreurs sur la mesure de H. Nous

avons donc été amenés à effectuer pour chaque nuance et pour chaque condition d'attaque un grand nombre de déterminations (20 à 30). On calcule alors des valeurs moyennes de α et H relatives à des joints de grains de forte désorientation. Avec les alliages étudiés nous avons trouvé des écarts d'au plus 20° par rapport aux valeurs moyennes de α .

C. "ATTAQUES THERMIQUES"

Les énergies libres d'interfaces (de surface et de joint de grains en particulier) dans un solide sont des grandeurs difficiles à mesurer exactement. Inman et Tipler ont rassemblé dans un article de revue les différentes méthodes de mesures des énergies de surface et de joints de grains d'un solide métallique [III]. Ces méthodes peuvent être classées en 2 groupes [II2] : celles qui conduisent à une valeur absolue de l'énergie libre et celles qui donnent une valeur relative. Une des méthodes pour obtenir une valeur relative de l'énergie libre intergranulaire est l'"attaque thermique" qui permet de mesurer le rapport de la tension intergranulaire à la tension superficielle.

I. Thermodynamique de l'interface

Il est nécessaire d'abord de faire un court rappel de la thermodynamique des interfaces de façon à bien définir la tension interfaciale, l'énergie interfaciale, l'énergie libre interfaciale.

1. Phénoménologie de l'énergie libre interfaciale

L'énergie libre d'une surface cristalline F_A d'aire A, d'orientation donnée, est définie par le travail réversible nécessaire pour créer une surface d'aire unité en maintenant constant le potentiel chimique des différents constituants, la température et le volume. Shuttleworth [II3] imagine dans le cas d'une surface cristalline une déformation réversible, à température constante et volume constant, d'une face quelconque d'aire A du cristal de valeurs dA_1 et dA_2 , sous l'action des contraintes σ_1 et σ_2 , comme l'indique la figure II.2. Le travail des contraintes σ_1

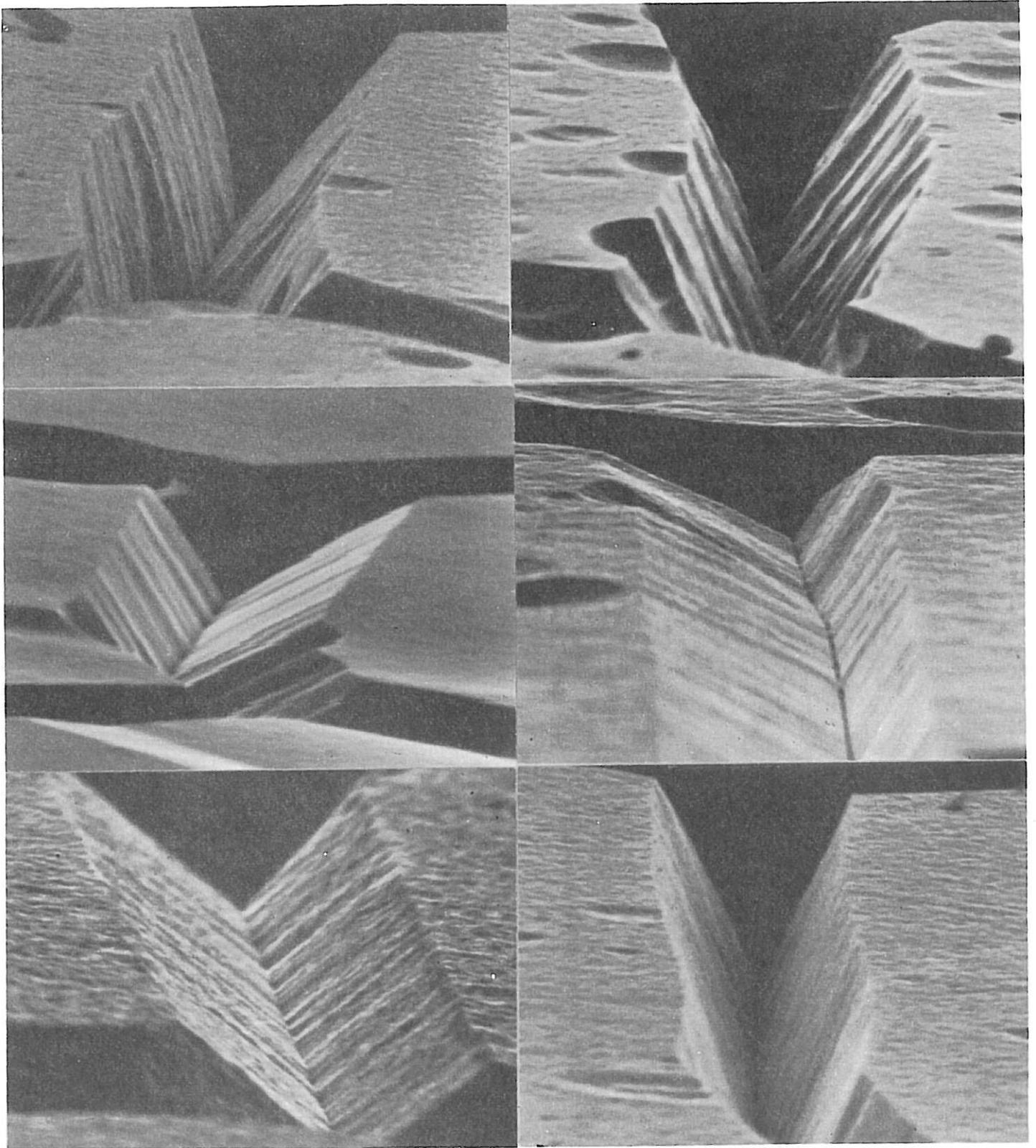


PLANCHE A

a	<u>5 μ</u>	b	<u>10 μ</u>
c	<u>2 μ</u>	d	<u>2 μ</u>
e	0,007 % c <u>2 μ</u>	f	0,033 % c <u>2 μ</u>

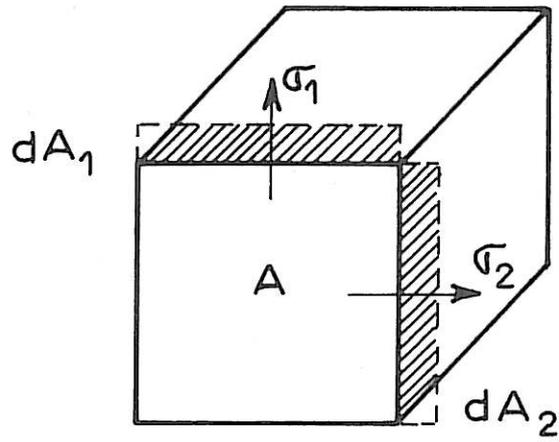


FIG. II.2

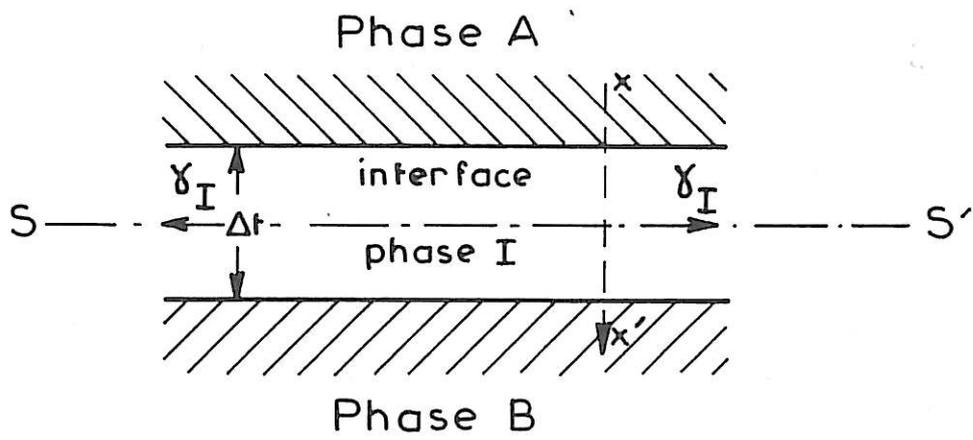


FIG. II.3

et σ_2 est alors égal à l'augmentation de l'énergie libre d'Helmoltz de la surface F_A :

$$d(AF_A) = \sigma_1 dA_1 + \sigma_2 dA_2 \quad (1)$$

F_A est l'énergie libre superficielle par unité de surface, dont la définition thermodynamique est :

$$F_A = E_A - TS_A$$

où E_A est l'énergie superficielle totale par unité d'aire et S_A l'entropie superficielle par unité d'aire.

Dans le cas d'un liquide ou d'un solide isotrope les contraintes superficielles σ_1 et σ_2 sont égales et sont identiques à la tension superficielle γ , de sorte que l'équation (1) se réduit à

$$\gamma dA = d(AF_A) \quad \text{où } \gamma = F_A + A \frac{dF_A}{dA} \quad (2)$$

Si on augmente la surface d'un liquide à l'aide de cette transformation isotherme et à volume constant, le second terme de l'équation(2) sera nul, car la mobilité des atomes du liquide est suffisante pour qu'ils soient continûment transférés du coeur vers la surface de façon à maintenir constante la densité superficielle. L'énergie libre superficielle n'est donc pas fonction de l'aire. Dans ce cas la tension superficielle (force par unité de longueur) est numériquement égale à l'énergie libre superficielle (énergie par unité d'aire). Pour un solide à basse température les atomes sont relativement immobiles ; après une augmentation de la surface la densité d'atomes en surface diminue de sorte que le terme $\frac{dF}{dA}$ n'est pas nul. Cependant, à température élevée ($\geq 0,7 T_f$), quand la vitesse de diffusion est grande, on peut considérer que la mobilité des atomes est suffisante pour que l'on ait $\frac{dF}{dA} \approx 0$. Dans ces conditions la tension superficielle d'un solide γ est approximativement égale numériquement à l'énergie libre superficielle F_A .

2. Concept de phase interfaciale

Gibbs et Guggenheim [II4, II5] ont représenté une interface plane séparant 2 phases solides homogènes selon le schéma présenté sur la

figure II.3. Pour les 2 phases homogènes on considère l'équation de Gibbs-Duheim :

$$SdT - VdP + \sum_j n_j d\mu_j = 0$$

Les propriétés de l'interface sont uniformes dans la direction SS', mais non dans la direction perpendiculaire, et la pression à travers le plan XX' est $P\Delta t - \gamma$, alors qu'elle est P dans le plan perpendiculaire. L'équation de Gibbs appliquée à l'interface devient :

$$S_I dT - \Delta t \Delta dP + \Delta d\gamma + \sum_j n_j d\mu_j = 0$$

$$\text{donc } d\gamma = -S_I dT + \Delta t dP - \sum_j \Gamma_j d\mu_j \quad (3)$$

où S_I est l'entropie interfaciale par unité d'aire de l'interface, γ l'énergie libre interfaciale par unité d'aire de l'interface, $\Gamma_j = \frac{n_j}{A}$ est l'excès en surface du j^{ème} composant (nombre de moles du composant j par unité d'aire d'interface). L'expression (3) traduit la définition de l'énergie libre interfaciale.

Pour un métal pur, en négligeant $\Delta t dP$ qui est très petit :

$$\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_V = -S_I \approx \left(\frac{dF}{dT}\right)_V$$

Cette équation montre que l'énergie libre d'une interface idéale (pas d'adsorption) diminue quand la température augmente.

Pour un alliage binaire l'équation (3) devient :

$$d\gamma = -S_I dT - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

On en déduit à température et pression constantes l'équation d'adsorption de Gibbs [III6] :

$$\left(\frac{d\gamma}{dx_2}\right)_{T,P} = -\left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \Gamma_1\right) \frac{d\mu_2}{dx_2} \quad (4)$$

(x_1 et x_2 sont les concentrations des éléments 1 et 2 dans l'alliage)

qui traduit l'effet d'un changement de la composition de l'interface sur la tension interfaciale.

Si dans l'alliage le soluté est en insertion $\Gamma_1 = 0$, donc

$$\left(\frac{d\gamma}{dx_2}\right)_{T,P}^{\text{interstitiel}} = - \Gamma_2 \frac{d\mu_2}{dx_2}$$

Si c'est un alliage de substitution $\Gamma_2 = -\Gamma_1$, $x_1 + x_2 = 1$

et

$$\left(\frac{d\gamma}{dx_2}\right)_{T,P}^{\text{substitution}} = - \frac{\Gamma_2}{1-x_2} \frac{d\mu_2}{dx_2}$$

Par définition, $\mu_2 = \mu_0 + RT \log a_2$

où a_2 est l'activité de l'élément 2.

Donc

$$\left(\frac{d\gamma}{dx_2}\right)_{P,T} = - \left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \Gamma_1\right) \frac{RT}{a_2} \frac{da_2}{dx_2}$$

Si la solution est très diluée, alors $a_2 = x_2$, donc :

$$\left(\frac{d\gamma}{dx_2}\right)_{P,T}^{\text{interstitiel}} = - \Gamma_2 \frac{RT}{x_2} ; \quad \left(\frac{d\gamma}{dx_2}\right)_{P,T}^{\text{substitution}} = - \frac{\Gamma_2}{1-x_2} \frac{RT}{x_2}$$

On constate donc que s'il y a un excès de l'élément 2 à l'interface ($\Gamma_2 > 0$) γ décroît quand x_2 augmente. C'est ce qu'on appelle une adsorption positive (ségrégation en équilibre). Inversement, pour une adsorption négative, γ augmente quand la concentration x_2 en soluté diminue.

Dans le cas d'un alliage ternaire le problème devient plus complexe. En effet, on peut avoir la situation suivante : il existe un manque d'éléments 2 au niveau du joint de grains car celui-ci réagit avec l'élément 3 qui s'y trouve, alors qu'initialement, au joint de grains, on avait $\Gamma_3 < \Gamma_2$. S'il se forme des précipités en équilibre avec l'interface, il est possible que les éléments 2 et 3 présentent une adsorption négative dans les régions entre les précipités. Par conséquent, l'énergie libre interfaciale dans ces régions peut augmenter.

Cette description thermodynamique nécessite donc de nombreuses approximations. C'est sans doute proches du point de fusion que ces appro-

ximations décrivent le mieux la réalité. Cependant, nous n'avons aucune information sur l'erreur commise quand on s'éloigne du point de fusion.

II. Equilibre interfacial - Principe de l'attaque thermique - Théorie de Mullins

Quand on chauffe un solide métallique polycristallin en présence d'une phase vapeur ou liquide en équilibre thermodynamique avec ce métal, des sillons apparaissent aux lignes d'émergence des joints de grains dans la phase fluide (planche Ba et Fig. II.4). Chalmers et col. [II7] ont les premiers décrit ce phénomène en considérant que cette configuration géométrique répond à une condition d'énergie libre interfaciale minimum. Ce sillon est dû à l'équilibre vectoriel des 3 tensions interfaciales γ_1 , γ_2 , γ_3 [II-8]. Leurs valeurs absolues satisfont donc cette relation :

$$\frac{\gamma_1}{\sin\theta_1} = \frac{\gamma_2}{\sin\theta_2} = \frac{\gamma_3}{\sin\theta_3} \quad (6)$$

où θ_1 , θ_2 , θ_3 sont les angles dièdres.

Herring a établi une relation traduisant la condition d'équilibre dans le cas général d'intersection d'interface dont la relation (6) n'est qu'un cas particulier [II9]. Si on néglige la variation de la tension superficielle avec l'orientation cristallographique de la surface $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_S$, et si on ne considère que des joints de grains dont le plan est perpendiculaire à la surface, l'équilibre se traduit par :

$$\gamma_J = 2\gamma_S \cos\frac{\theta}{2} \quad (7)$$

où γ_J est la tension interfaciale du joint de grains
 θ l'angle dièdre définissant le sillon.

D'après ce qu'on a vu précédemment, on peut considérer à température suffisamment élevée ($\geq 0,7 T_f$) que $\gamma_J = F_J$ et $\gamma_S = F_S$
 F_J et F_S étant les énergies libres intergranulaires et superficielles.

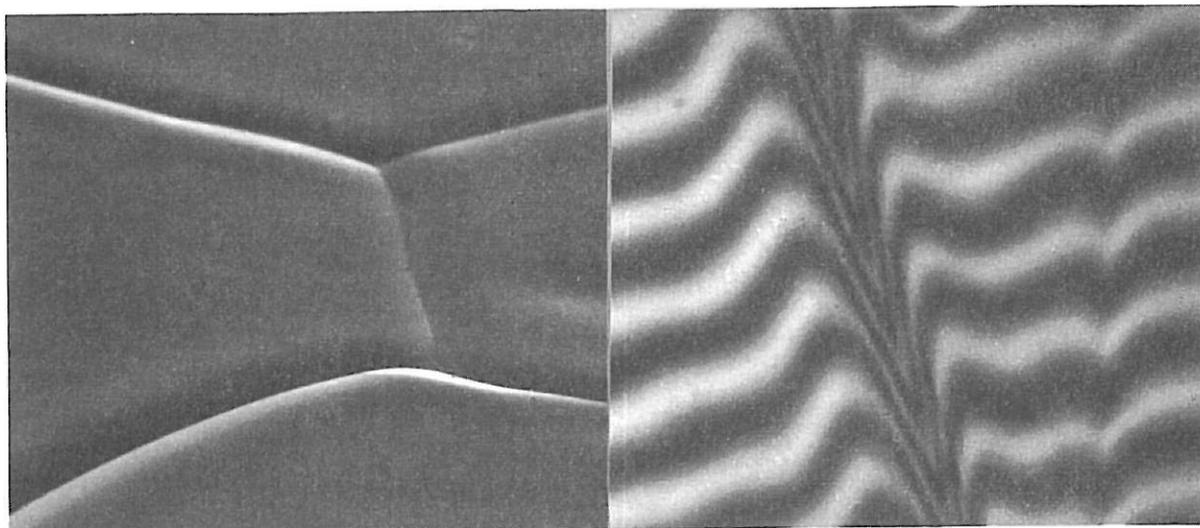


PLANCHE **B**

<p>a</p> <p>10 μ</p> <hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	<p>b</p> <p>10 μ</p> <hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
<p>c 0,0035% C</p> <p>0,1 μ</p> <hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	<p>d 0,033% C</p> <p>0,1 μ</p> <hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>

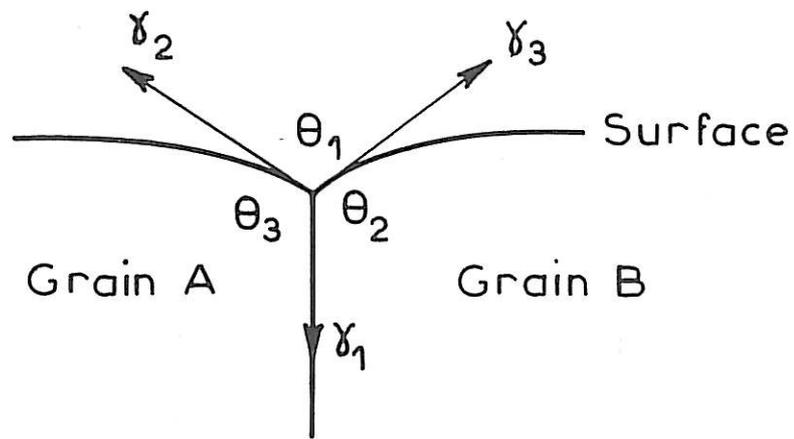


FIG. II.4

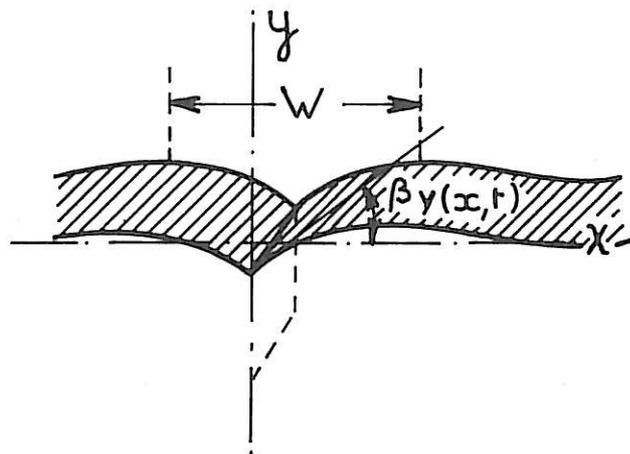


FIG. II.5

La mesure de θ permet donc d'obtenir le rapport $\frac{\gamma_J}{\gamma_S}$ ou $\frac{F_J}{F_S}$.

L'angle dièdre θ a donc une valeur indépendante du temps définie par l'équilibre des tensions interfaciales. Par contre, la largeur et la profondeur du sillon varient avec le temps. En effet, la courbure du profil du sillon varie d'un point à un autre, or tout gradient de courbure donne naissance à un gradient de potentiel chimique [III10]. Le gradient de potentiel chimique entraîne les atomes d'un point de haut potentiel chimique vers un point de plus bas potentiel chimique. Le transport de matière responsable de la formation du sillon peut s'effectuer selon trois processus différents :

- . évaporation - condensation
- . diffusion en surface
- . diffusion en volume.

Mullins a développé la théorie de l'"attaque thermique" du joint de grains pour chacun de ces trois mécanismes séparément [III11, III12]. Pour cela il a fait les hypothèses suivantes :

1. Le système est fermé et contient un métal pur polycristallin en quasi-équilibre avec sa vapeur.
2. Les propriétés de la surface, en particulier γ_S et D_S , sont indépendantes de son orientation cristallographique.
3. La surface est peu courbée : la valeur absolue de la pente de la tangente à la surface au fond du sillon est petite devant 1.
4. Le processus peut être décrit en utilisant les concepts macroscopiques de courbure de surface et d'énergie libre. (Cette hypothèse devient discutable quand le sillon n'a que quelques diamètres atomiques de profondeur : initiation).
5. On néglige le flux de matière venant du joint propre. C'est-à-dire que le rôle du joint de grains est seulement de maintenir fixe l'angle d'équilibre dans la région infinitésimale de l'intersection.

De plus, pour simplifier, on représente le sillon comme une surface qui est parallèle à l'axe de z de sorte que son profil est entièrement donné par son intersection avec le plan $z = \text{cste}$ (Fig. II.5). On appelle s la longueur d'arc mesuré sur la surface courbe à partir de l'intersection avec le joint, et $K(s)$ la courbure.

Considérons le cas où le transport de matière est dû uniquement à la diffusion superficielle :

Avec les hypothèses faites, le potentiel chimique μ d'un atome à la surface du sillon est lié à la courbure en ce point par la relation de Gibbs-Thompson : $\mu(K) = K \gamma_S \Omega$, où Ω est le volume molaire.

Le gradient de potentiel chimique le long de la surface $\frac{\partial \mu}{\partial s}$ donne naissance à un flux J d'atomes en surface défini par la relation de Nernst Einstein :

$$J = - \frac{D_S}{kT} v \frac{\partial \mu}{\partial s}$$

où v est le nombre d'atomes superficiels par unité d'aire.

On en déduit que le profil du sillon après un temps t est donné par la relation [III1] :

$$y(x, t) = m(Bt)^{1/4} Z \left\{ \frac{x}{(Bt)^{1/4}} \right\}$$

où Z est une fonction définie par son développement en séries entières, $B = D_S \gamma_S \frac{v \Omega^2}{kT}$, $m = \text{tg } \beta$, $\beta = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}$

On voit donc que $y(Bt)^{-1/4}$ est fonction de $x(Bt)^{-1/4}$ et de m . La forme du profil dépend donc de θ seulement. On peut avec ces coordonnées réduites tracer une courbe universelle du profil pour chaque valeur de θ (Fig. II.6). Par conséquent, la largeur et la profondeur du sillon sont indépendantes de θ , mais dépendent de B et de t . Elles sont données par les expressions [II11] :

$$W = 4,6(Bt)^{1/4}$$

$$d = 0,973 m (Bt)^{1/4}$$

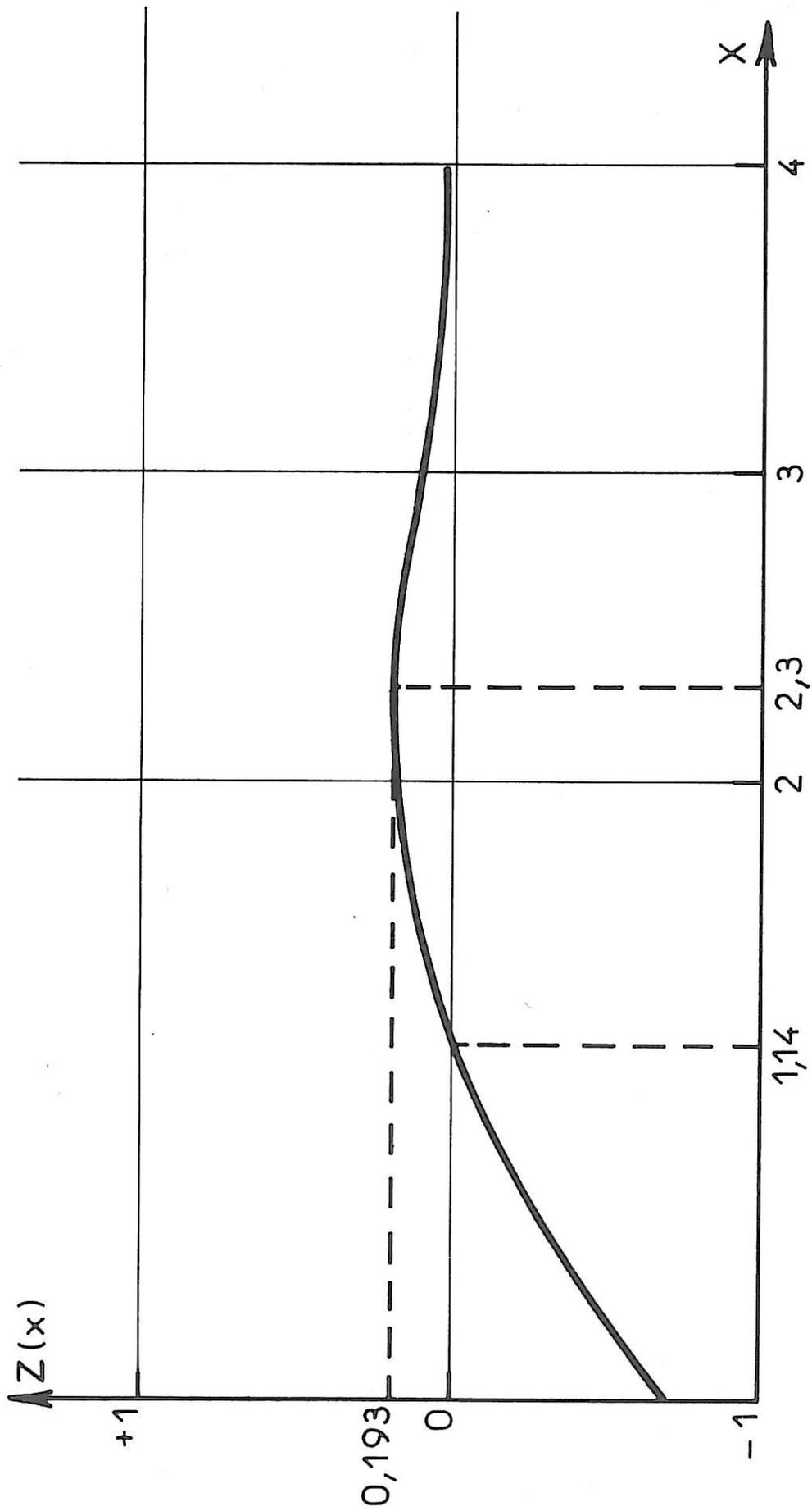


FIG. II.6

Dans le cas où le transport de matière s'effectue uniquement par le mécanisme d'évaporation - condensation, (le libre-parcours moyen des atomes dans la vapeur en équilibre avec la surface est plus grand que la largeur du sillon), Mullins [III11] obtient aussi l'expression du profil du sillon en fonction du temps. De même que pour le mécanisme de diffusion superficielle la forme du profil ne dépend que de θ , elle est indépendante du temps. Et toute dimension linéaire du sillon varie avec le temps suivant une loi de la forme :

$$W = \lambda(Ct)^{1/2}$$

On parle de diffusion en volume quand il s'agit d'un déplacement de matière dans le solide, et aussi lorsqu'il s'agit de la diffusion dans le fluide en contact avec le solide [III12] (si le libre parcours moyen des atomes y est petit devant la largeur du sillon). Là encore, la forme du profil est indépendante du temps et ne dépend que de θ , et toute dimension linéaire varie avec le temps suivant une loi de la forme :

$$W = 5(At)^{1/3} \quad [III12]$$

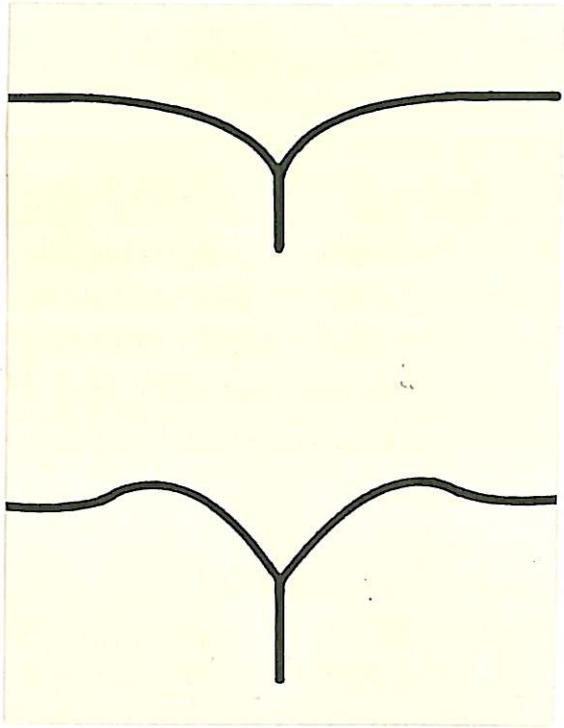
avec $A = \frac{C_0 \gamma \Omega^2 D_V}{kT}$ dans le cas de la diffusion dans le fluide en contact avec le solide [III12 et III13].

C_0 est la concentration du solide dans la phase liquide en équilibre avec une interface plane du solide.

Le tableau II-9 regroupe les 3 types de profils correspondant aux 3 mécanismes [III14].

Robertson [III15] a résolu l'équation différentielle obtenue par Mullins qui donne la vitesse de modification du profil du sillon sous l'effet de la diffusion superficielle seule, en supprimant l'hypothèse selon laquelle la pente de la tangente à la surface à l'intersection avec le joint est petite devant 1. Il obtient une meilleure approche de la forme du profil, mais il confirme les résultats de Mullins concernant la loi de variation de W avec le temps.

Tableau II-9

Mécanisme de transport	Loi de variation avec le temps	Forme du profil
Evaporation - condensation	$t^{1/2}$	
Diffusion en surface	$t^{1/4}$	
Diffusion en volume dans le solide	$t^{1/3}$	
Diffusion en volume dans la phase fluide	$t^{1/3}$	

En réalité les 3 mécanismes interviennent en même temps mais leur importance respective dépend des conditions expérimentales et des matériaux utilisés. Le mécanisme d'évaporation - condensation ne peut être prédominant que pour un métal très volatil. Par contre, les mécanismes de diffusion superficielle et de diffusion en volume peuvent intervenir sur un même métal. L'importance relative de leur contribution dans la largeur du sillon dépend alors du temps. L'expression donnant la variation du profil du sillon en fonction du temps sous l'action combinée de la diffusion en surface et en volume a été calculée [III16, III17, III18] :

$$\frac{W^4}{t} = (4,6)^4 B + (5,02)^3 A' W$$

avec

$$A' = \frac{D_V \gamma_S \Omega}{kT} \quad \text{et} \quad B = \frac{D_S \gamma_G \Omega^2}{kT}$$

Dans le cas du cuivre pour des durées allant jusqu'à 81 heures, Mullins et Shewmon ont montré que la diffusion superficielle prédomine.

Ainsi, quel que soit le mécanisme de formation des sillons qui apparaissent à l'émergence des joints de grains d'un métal chauffé en contact avec un fil de laiton, ceux-ci croissent au cours du temps tout en conservant leur forme. La mesure de l'angle d'ouverture θ du sillon permet d'obtenir le rapport de l'énergie libre du joint de grains et de celle de la surface à condition que la température soit suffisamment élevée ($T \geq 0,7 T_f$). L'étude de la cinétique de croissance du sillon renseigne sur le mécanisme de transport prépondérant. Et la mesure de la largeur du sillon permet de déterminer le coefficient de diffusion superficiel D_S ou le coefficient de diffusion en volume D_V suivant le mécanisme prépondérant.

III. Technique expérimentale

1. Traitements thermiques

L'exactitude des valeurs des énergies libres obtenues par l'équation (7) dépend essentiellement d'une détermination précise de θ . Pour cela il est nécessaire d'avoir une surface très propre : sans oxyde.

tion, ni précipitation ... Après un polissage mécanique tous les échantillons subissent un polissage électrolytique soigné. Les échantillons sont placés dans un tube de quartz dans lequel on fait un vide meilleur que $2 \cdot 10^{-6}$ torr. On y introduit ensuite, après de nombreux rinçages, un mélange d'hydrogène et d'hélium à 2 % d'hydrogène. Le traitement est effectué dans cette atmosphère, dans un four tubulaire (la pression étant la pression atmosphérique) à 1100° pendant des durées variables. A la fin du traitement les échantillons sont refroidis le plus rapidement possible en enlevant le four et en trempant le tube dans de l'eau glacée. Les expériences ont montré qu'une pression résiduelle supérieure à $5 \cdot 10^{-6}$ torr suffit à provoquer une oxydation des échantillons d'Inconel 600.

Comme il est très important d'éviter toute oxydation, des traitements ont aussi été effectués sous un flux d'hydrogène sur un montage aimablement mis à ma disposition par M. Reich et Mme Maldy au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. Les échantillons sont placés dans un tube de quartz dans un four tubulaire à 1040° sous un flux d'hydrogène purifié, pendant des durées variables. L'hydrogène est purifié en passant à travers du palladium chauffé à 150° . A cette température, seules les molécules d'hydrogène passent, les impuretés sont rejetées. Le débit est de $25 \text{ cm}^3/\text{mn}$. Après le traitement les échantillons sont refroidis hors du four par un jet d'air comprimé.

Ces 2 types de traitement ne sont utilisés que pour les séries d'alliages à très faible teneur en carbone. Car les refroidissements effectués après les traitements ne sont pas assez rapides pour éviter des précipitations de carbures de chrome dans les alliages dont la teneur en carbone dépasse la limite de solubilité.

Ces traitements thermiques ont été effectués pendant 4 ou 5 durées différentes pour chaque série d'alliages :

de 50 à 125 h sous hydrogène,

de 30 à 100 h sous le mélange HeH_2 .

Il faut remarquer que les surfaces ne sont cependant pas parfaites car il y a sans doute adsorption superficielle d'éléments et migration

d'éléments du coeur vers la surface (ségrégation). Ces expériences ont été effectuées sur les alliages dont la composition en éléments majeurs varie et aussi sur les alliages dont on modifie la teneur en silicium. Mais dans ce dernier cas la pression résiduelle minimale que l'on peut atteindre avec le groupe de pompage utilisé ($\approx 10^{-6}$ torr) ne permet pas d'éviter l'oxydation du silicium. Une modification du montage est en cours de façon à permettre une trempe suffisamment rapide pour éviter la précipitation de carbure de chrome dans les alliages à forte teneur en carbone. Mais pour l'instant la pression résiduelle minimale obtenue ($8 \cdot 10^{-6}$ torr) est insuffisante pour éviter l'oxydation des échantillons.

2. Mesure des caractéristiques du sillon intergranulaire

L'angle et la largeur du sillon sont mesurés sur les clichés pris au cours d'observations avec un microscope interférométrique. Amelinckx et Col. III19 ont montré que lorsque le réseau de franges d'interférence est perpendiculaire à la direction du sillon, l'angle α entre un côté du sillon et la verticale est lié à l'angle ϕ correspondant pour les franges par :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2i}{\lambda M} \operatorname{tg} \phi$$

où i est l'interfrange, λ la longueur d'onde de la source, M le grandissement.

Comme on travaille sur des échantillons polycristallins, les mesures sont effectuées sur un grand nombre de sillons (environ 20) pour chaque échantillon et chaque durée de traitement. Seuls, sont mesurés les sillons symétriques et ceux pour lesquels les franges sont les plus régulières possible (surface propre et plane). Le cliché b de la planche B montre un interférogramme. La largeur est mesurée entre les 2 sommets de part et d'autre du sillon. θ et W sont mesurés directement sur les clichés, dont le grandissement est compris entre 1,6 et $2 \cdot 10^3$. L'incertitude des mesures sur θ est de $\pm 0,8^\circ$ (1° sur ϕ , 0,5 mm sur i), soit $\pm 0,01$ sur γ_J/γ_S . L'incertitude de mesure sur W est de $\pm 0,3 \mu$.

Pour θ , une meilleure précision serait sans doute obtenue en effectuant des mesures sur des clichés pris au cours d'observation au microscope électronique à balayage en inclinant l'échantillon à 90° de façon à voir le sillon dans le plan perpendiculaire au plan du joint. Mais ceci n'est réalisable que sur des bicristaux, car dans le cas de polycristaux le sillon observé est caché par d'autres sillons avant que l'on puisse atteindre une inclinaison suffisante.

On a observé des variations de θ et W très importantes entre les joints de grains d'un même échantillon. Les variations de θ sur un même échantillon peuvent être attribuées aux variations de l'énergie libre intergranulaire avec l'angle de désorientation des joints (polycristaux) [II20]. En effet, comme on le rappellera plus loin (chapitre IV), l'énergie libre intergranulaire varie avec l'angle de désorientation du joint. Dans le cas des joints à faible désorientation le modèle de dislocation de Shockeley et Read [II21] a permis d'établir une expression liant l'énergie libre du joint à l'angle de désorientation β entre les 2 grains adjacents : $E = E_0 \beta(A - \text{Log } \beta)$. D'après Gjostein cette expression est valable jusqu'à 5 ou 6° de désorientation [II20]. Aux fortes désorientations, il est généralement admis que l'énergie dépend peu de l'angle β , sauf dans le cas particulier des joints de macle.

Par contre, les variations de la largeur sur un même échantillon peuvent être dues aux modifications de l'énergie libre superficielle F_S et du coefficient de diffusion superficielle D_S avec l'orientation cristallographique de la surface. En effet, en mesurant les sillons formés au cours de traitements thermiques à l'intersection des joints de macle avec la surface, Mykura [II22] a montré la variation de la tension superficielle γ_S avec l'orientation cristallographique de la surface, sur du nickel, traité sous vide à $1\ 000^\circ$ (Fig. II.7). Ces résultats montrent un minimum d'énergie libre superficielle pour le plan (100). Or, un calcul théorique de F_S [II23] pour un métal cubique à faces centrées prévoit le minimum d'énergie superficielle pour le plan (111). Les propriétés des surfaces sont très sensibles à la présence d'impuretés, en particulier F_S , comme on l'a vu précédemment. L'énergie libre de surface peut être diminuée, par exemple, par une couche d'oxygène adsorbée. La différence entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques peut s'expliquer par une adsorption

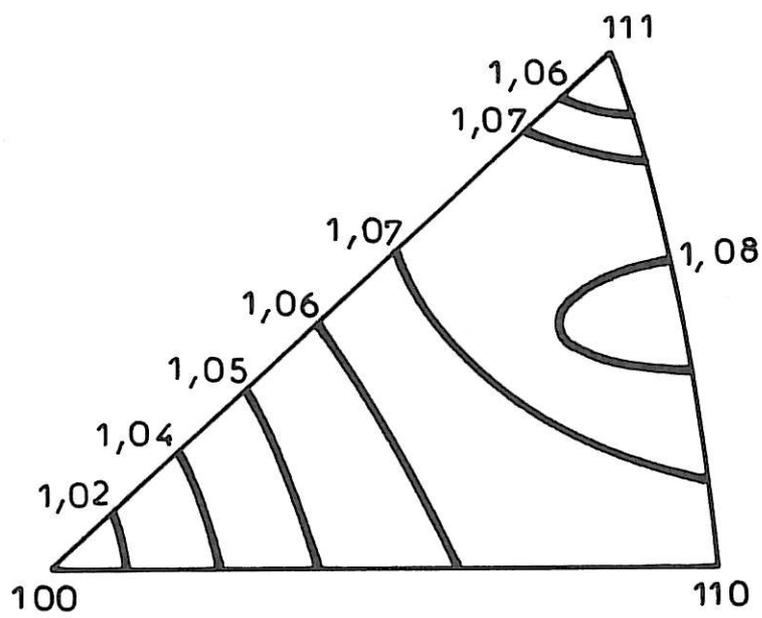


FIG. II.7

d'impuretés sur les plans (100) qui a abaissé l'énergie libre superficielle de ces plans. En effet, le phénomène d'adsorption sélective d'impuretés sur les faces simples a déjà été signalé pour expliquer l'apparition de facettes de bas indices au cours de certaines attaques thermiques. Cette adsorption diminue préférentiellement l'énergie superficielle de ces faces, si bien que la formation de facettes est énergétiquement favorisée [II24, II25]. Mais de toute façon la variation de F_S avec l'orientation cristalline reste faible : $\frac{F_{S \max}}{F_{S \min}} < 1,09$. Des variations de l'énergie libre superficielle avec l'orientation cristallographique de la surface ont aussi été mesurées sur F_S du fer à $1\ 060^\circ$ [II25]. La variation est encore plus faible dans ce cas : $\frac{F_{S \max}}{F_{S \min}} < 1,06$.

Par contre, la variation du coefficient de diffusion superficielle D_S avec l'orientation cristalline est beaucoup plus importante. Elle a été mesurée sur le fer à 975° et le nickel à $1\ 000^\circ$ [II26, II27]. Les résultats sont présentés sur les figures II.8 et II.9. Les valeurs de D_S mesurées se répartissent en 4 groupes : un groupe de valeurs élevées pour les plans proches de (111), un groupe de valeurs intermédiaires, un groupe de valeurs faibles, puis des valeurs très faibles pour les plans proches de (100). Cette répartition est la même pour le nickel et le fer. Cette anisotropie de D_S diminue quand la température augmente :

$$\text{- à } 900^\circ \text{ pour le nickel } \frac{D_{S \max}}{D_{S \min}} \approx 10^2$$

$$\text{- à } 1\ 000^\circ \frac{D_{S \max}}{D_{S \min}} \approx 10$$

Ces valeurs montrent que la variation de D_S avec l'orientation cristallographique est beaucoup plus importante que celle de F_S . Par conséquent, on peut penser que la dispersion observée sur les mesures de largeur du sillon intergranulaire est essentiellement due à l'anisotropie de D_S .

REFERENCES - CHAPITRE II

- [II1] M.C. INMAN, H.R. TIPLER, Metall. Rev., 8, n° 30 (1963).
- [II2] V. LEVY, M.P. REGNIER, J. de Phys. Colloque C1, Sup. n° 4, T31, p. 159 (1970).
- [II3] R. SHUTTLEWORTH, Proc. Phys. Soc. Ser., A63, p. 444 (1950).
- [II4] J.W. GIBBS, "The Scientific Papers of J. Willard Gibbs", Vol I, Dover Publications, New York (1961).
- [II5] E.A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc., 36, 397 (1940).
- [II6] L.E. MURR, "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", Addison-Wesley publishing Company (1975).
- [II7] B. CHALMERS, R. KING, R. SHUTTLEWORTH, Proc. Roy Soc. Ser. A, 193, 465 (1948).
- [II8] C.S. SMITH, Trans. Amer. Inst. Mem. Met. Eng., 175, 15 (1948).
- [II9] C. HERRING, "The Physics of Powder Metallurgy", W.E. Kingston (ed.), Mc Graw-Hill Book Co, New York, p. 143 (1951).
- [II10] C. HERRING, J. Appl. Phys., 21, p. 301 (1950).
- [II11] W.W. MULLINS, J. Appl. Phys., 28, n° 3, p. 333 (1957).
- [II12] W.W. MULLINS, Trans. Metal. Soc. of Aime, 218, p. 354 (1960).
- [II13] L. COUTURIER, N. EUSTAPHOPOULOS, J.C. JOUD, P. DESRE, J. Chim. Phys., 74, n° 3, p. 289 (1977).
- [II14] N.A. GJOSTEIN, Trans. Metal. Soc. Aime, 221, p. 1039 (1961).
- [II15] W.M. ROBERTSON, J. Appl. Phys., 42, n° 1, p. 463 (1971).
- [II16] W.W. MULLINS, P.G. SHEWMON, Acta. Met., 7, p. 163 (1959).
- [II17] S.R. SRINIVASAN, R. TRIVEDI, Acta. Met., 21, p. 611 (1973).
- [II18] W.M. ROBERTSON, S.R. SRINIVASAN, Metal Trans. A 6A, p. 1653 (1975).
- [II19] S. AMELINCKX, N.F. BINNENDIJK, W. DEKEYSER, Physica XIX, p. 1173 (1953).
- [II20] N.A. GJOSTEIN, F.N. RHINES, Acta. Met., 7, p. 319 (1959).
- [II21] W.T. READ, W. SHOCKELY, Phys. Rev., 78, p. 275 (1950).
- [II22] H. MYKURA, Acta. Met., 9, p. 570 (1961).
- [II23] J.F. NICHOLAS, Australian J. Phys., 21, p. 21 (1968).

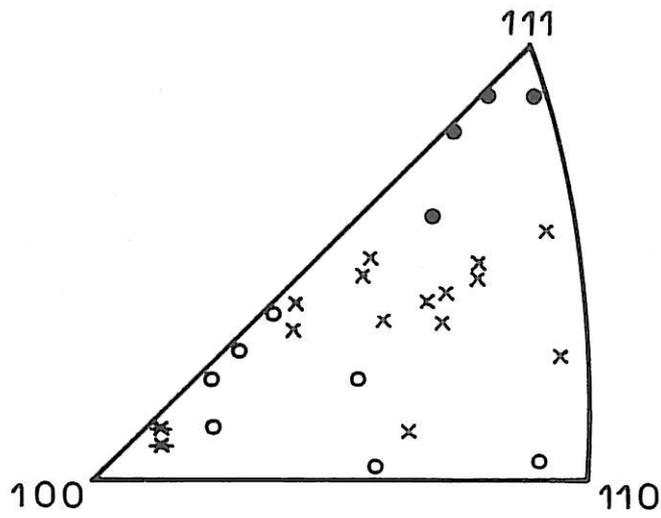
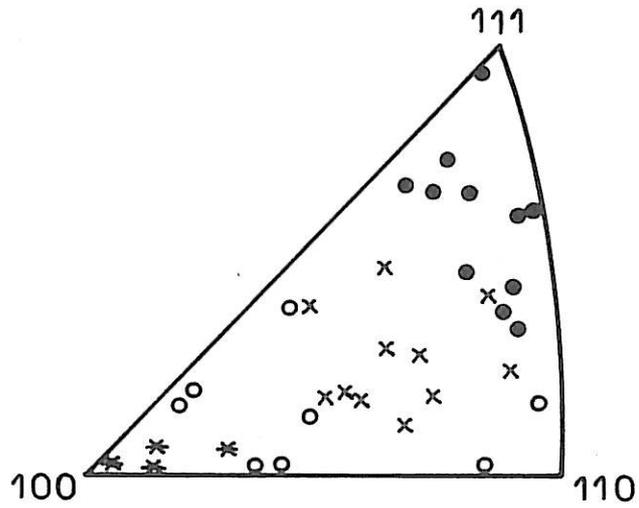


FIG. II.8



- diffusion rapide
- x diffusion intermédiaire
- o diffusion lente
- * diffusion très lente

FIG. II.9

- [II24] B. CHALMERS, R. KING, R. SHUTTLEWORTH, Proc. R. Soc. A, 193, p. 465 (1948).
- [II25] J. PERDEREAU, G.E. RHEAD, Acta. Met., 16, p. 1267 (1968).
- [II26] J.M. BLAKELY, H. MYKURA, Acta. Met., 11, p. 399 (1963).
- [II27] J.M. BLAKELY, H. MYKURA, Acta. Met., 9, p. 23 (1961).

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. RESULTATS EXPERIMENTAUX : CORROSION INTERGRANULAIRE

I. Influence de la composition de l'alliage sur la corrosion intergranulaire d'alliages hypertrempés (1 150° - 4 heures à l'eau)

1. Courbes de polarisation

Les figures III.1 et III.2 regroupent les courbes de polarisation obtenues avec les deux premières séries d'alliages. A titre de comparaison nous avons également reporté sur la figure III.2 (série à 77 % de nickel) la courbe de polarisation d'un échantillon de nickel dont les teneurs en éléments mineurs (C, S, P ...) sont très voisines de celles des alliages étudiés ici, ainsi que la courbe de polarisation d'un alliage binaire contenant 77 % de nickel et 23 % de chrome.

L'évolution des courbes de polarisation, en fonction de la composition des alliages, est tout à fait compatible avec le comportement du fer, du nickel et du chrome. On constate ainsi que dans le domaine de transpassivité, c'est le chrome qui joue un rôle essentiel en imposant des courants de dissolution élevés : une faible élévation de sa teneur entraîne une forte augmentation du courant de dissolution. Par ailleurs, la nuance à 77 % de

nickel, mais seulement 8 % de chrome (Fig. III.2), a un comportement qui tend à se rapprocher de celui du nickel. L'influence du nickel, surtout en présence d'une teneur élevée en chrome, n'est pas non plus négligeable (Fig. III.1, série à 13 % de chrome). L'alliage à 11 % de nickel correspond en fait à un acier inoxydable. On voit que l'augmentation de la teneur en nickel, surtout au-delà de 30 %, modifie considérablement le comportement des alliages qui présentent alors des courants de dissolution élevés. On peut conclure de l'ensemble de ces courbes que si le chrome améliore la tenue des alliages à base de nickel dans le domaine de passivité III, II2, leur corrosion générale en transpassivité est fortement accélérée par l'augmentation de leur teneur en chrome.

La figure III.3 montre de même l'augmentation importante du courant de dissolution avec l'augmentation de la teneur en chrome d'un alliage à 36 % de nickel. La figure III.4 présente les courbes de polarisation d'alliages à teneur en chrome et nickel variables. La comparaison de toutes ces courbes montre un effet prépondérant du chrome sur la corrosion générale en transpassivité.

Par ailleurs, nous avons constaté que l'introduction de carbone jusqu'à 0,053 % dans un alliage à 75 % de nickel, et jusqu'à 0,062 % dans un alliage à 36 % de nickel, ne permet pas de voir de modification du tracé des courbes de polarisation dans le domaine de transpassivité dans les conditions expérimentales utilisées.

Par contre, l'augmentation de la teneur en silicium dans un alliage à 75 % de nickel jusqu'à 0,9 % provoque une faible augmentation du courant de dissolution anodique dans le domaine de transpassivité (Fig. III.5).

Ainsi, en ce qui concerne les éléments mineurs, le silicium augmente légèrement la corrosion générale en transpassivité, alors que le carbone n'a pas d'effet visible, du moins pour les teneurs étudiées. Nous disposons aussi de 2 alliages dont la teneur en soufre est de 0,004 % et 0,032 %, mais tous 2 ont une teneur élevée en carbone (0,040). Leurs courbes de polarisation sont identiques. Dans ce domaine de concentration nous n'avons donc pas vu d'effet du soufre sur la corrosion générale. De plus, aucun effet du Mn n'a été mis en évidence avec les alliages utilisés.

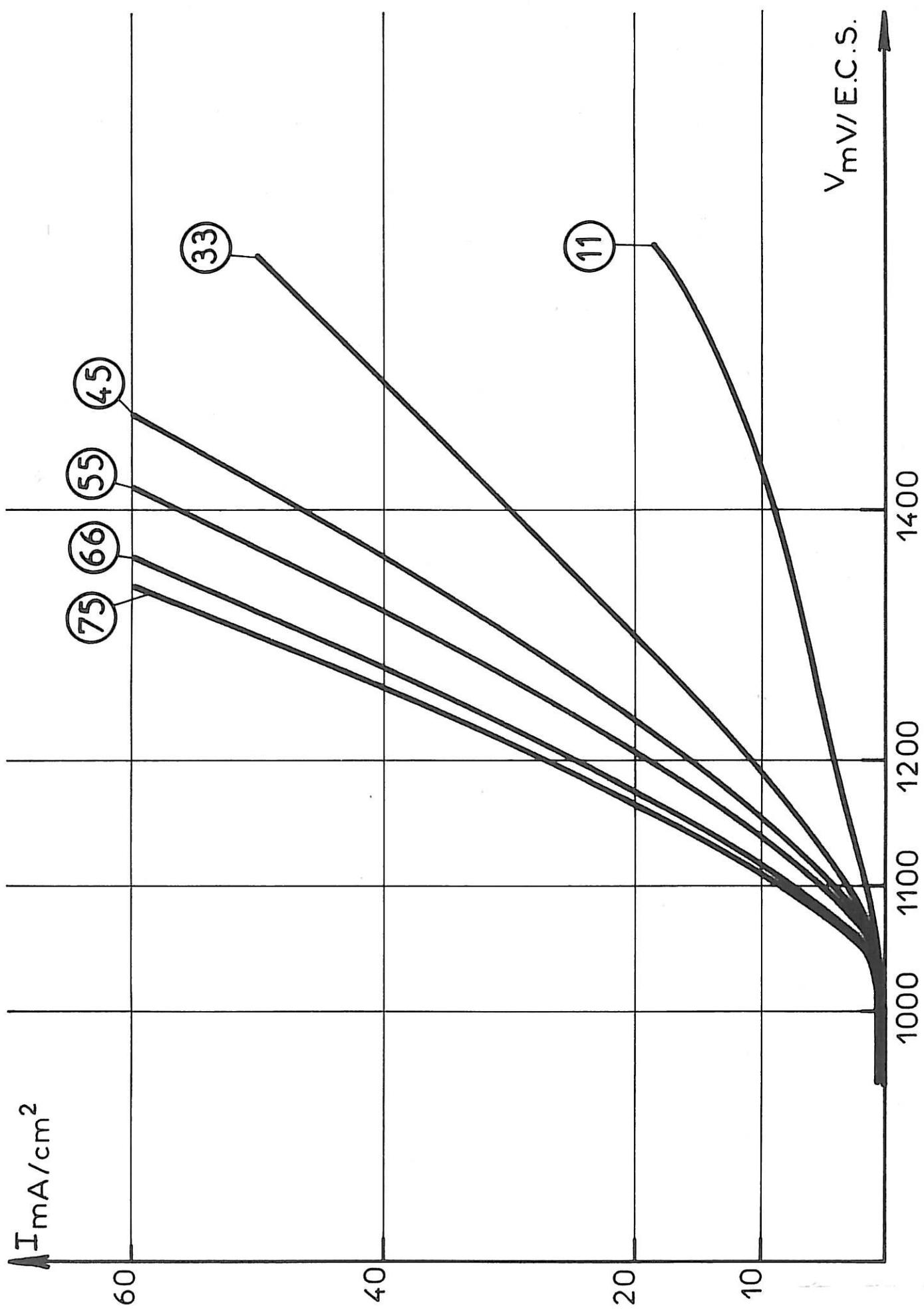


FIG. III.1

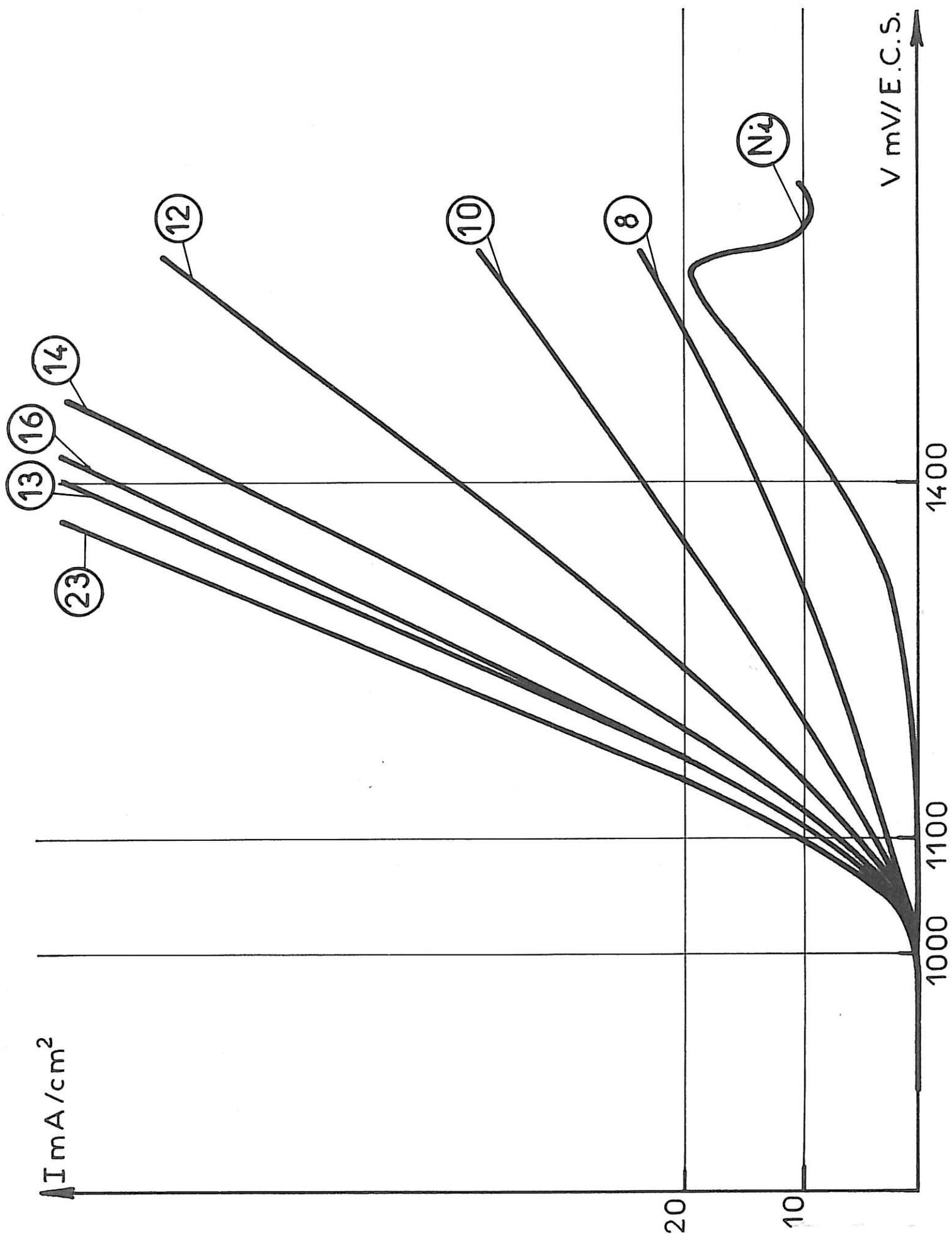


FIG. III_2

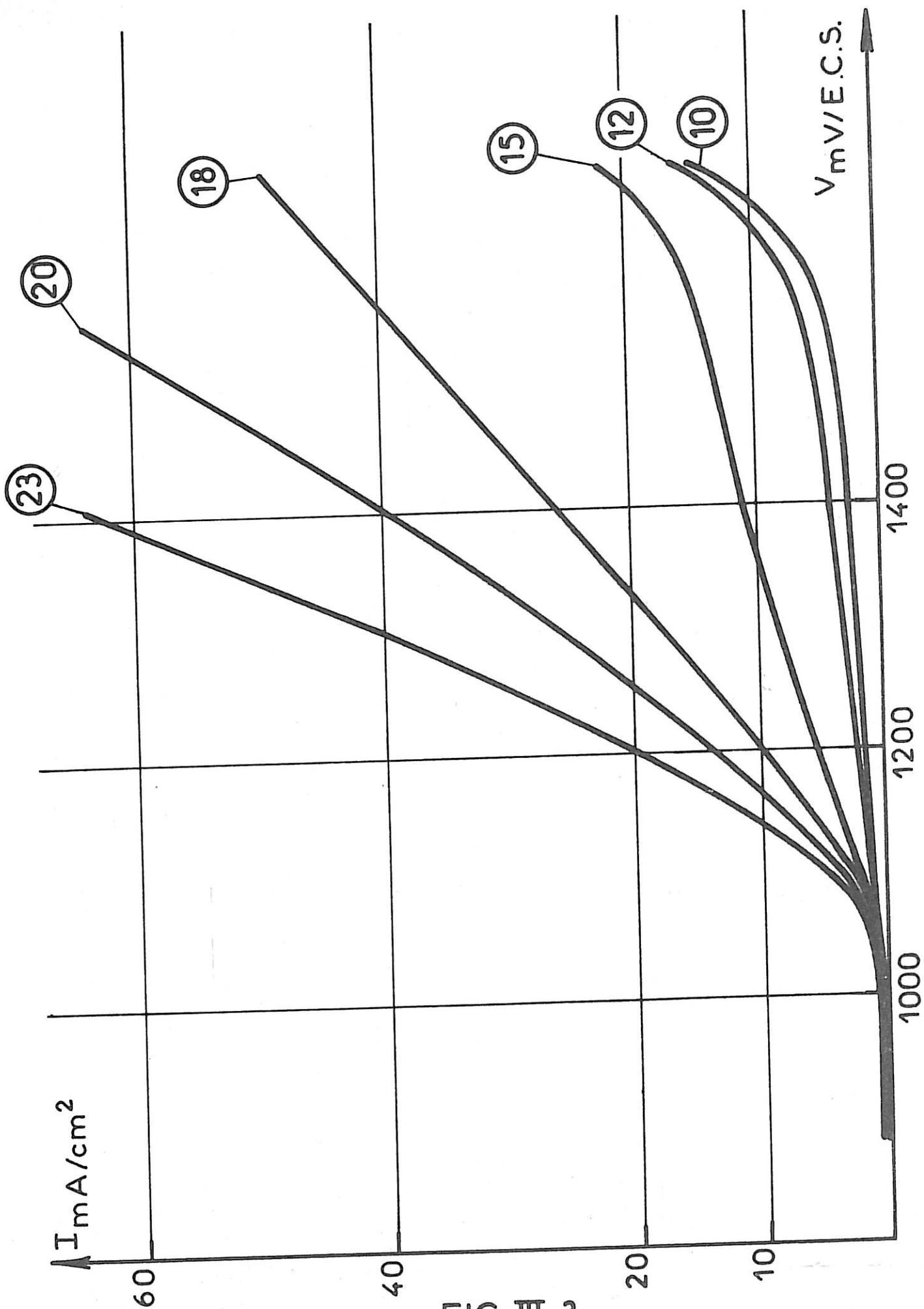


FIG. III.3

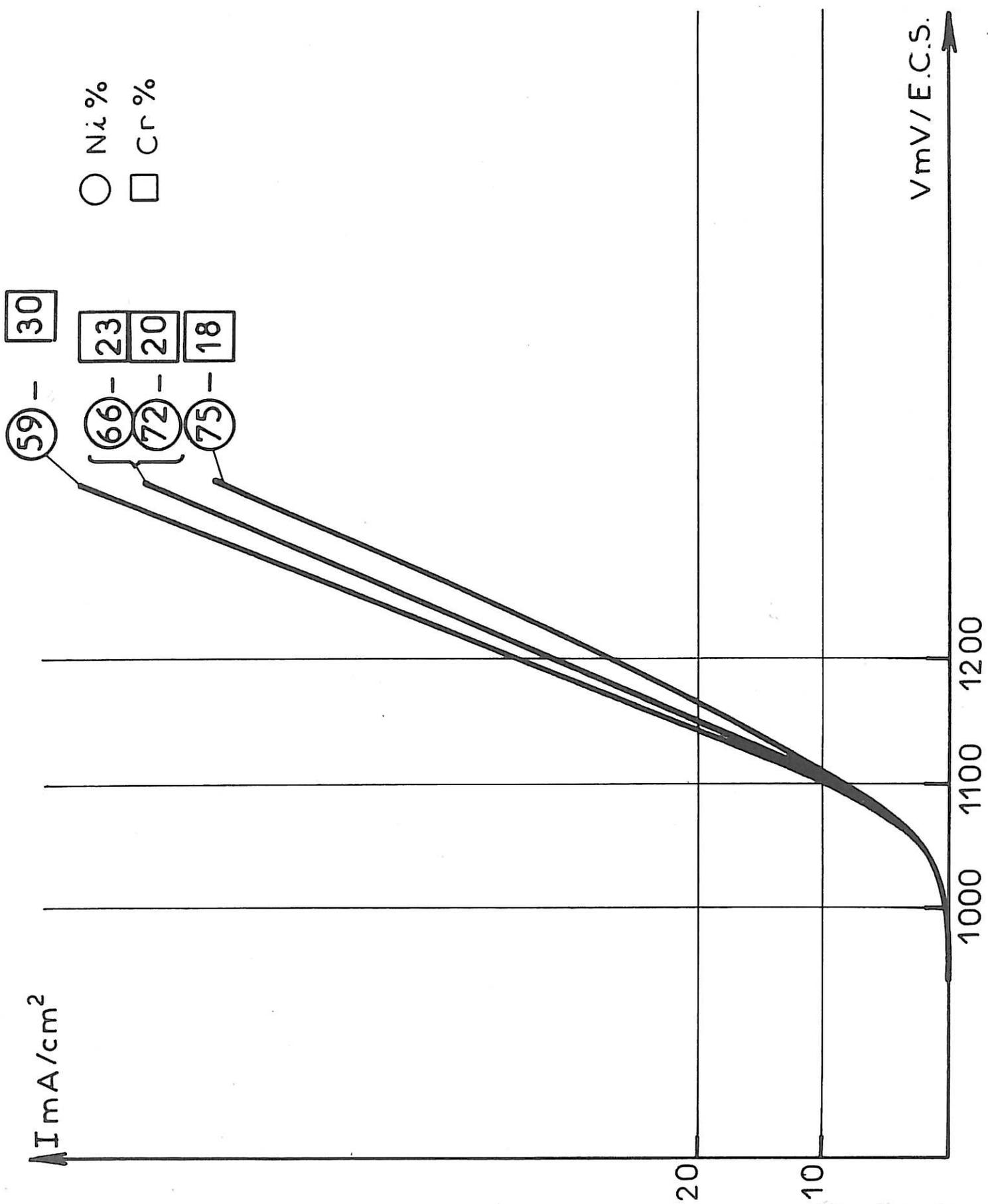


FIG. III.4

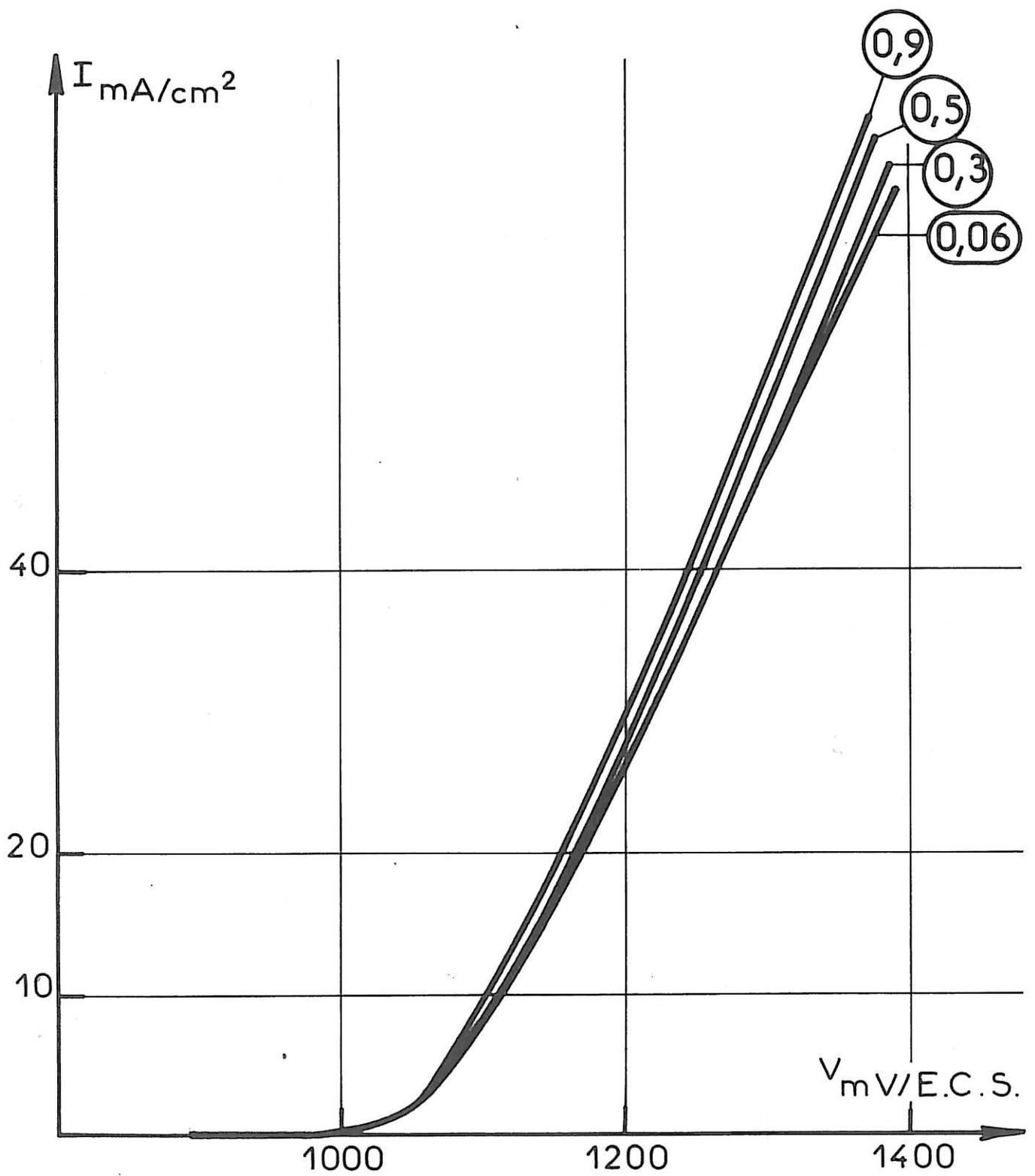


FIG. III.5

2. Test de corrosion intergranulaire

Comme nous l'avons dit au chapitre précédent, l'examen en microscopie électronique à balayage des échantillons ayant subi des maintiens dans le domaine de transpassivité révèle une attaque préférentielle des zones intergranulaires. Comme on peut le voir sur les micrographies de la planche A, il apparaît à l'émergence des joints de grains des sillons aux caractéristiques géométriques bien définies. Nous avons cherché à caractériser le comportement d'un alliage vis-à-vis de la corrosion intergranulaire, et l'importance de cette dernière, à partir de la mesure de l'angle d'ouverture α et de la profondeur H des sillons. Pour cela, il était indispensable de connaître l'évolution de ces paramètres en fonction du temps et des conditions de maintien.

On a donc étudié d'une part la variation de l'angle α et de la profondeur H en fonction du temps de maintien potentiostatique sur deux alliages (33 % Ni - 18 % Cr, et 75 % Ni - 18 % Cr). On constate (Fig. III.6 et III.7) que la profondeur H augmente avec la durée du maintien, par contre, α prend une valeur constante dès les temps de maintien les plus faibles compatibles avec la formation d'un sillon d'angle mesurable.

D'autre part, tous les échantillons ont subi des maintiens potentiostatiques à différentes tensions (prises au début du domaine de transpassivité), la quantité d'électricité Q étant fixée à 40 C/cm^2 . A titre d'exemple, nous donnons dans les tableaux III-1 à III-4 les résultats concernant 4 alliages : 33 % Ni - 18 % Cr ; 75 % Ni - 18 % Cr - 0,06 % Si ; 75 % Ni - 18 % Cr - 0,017 % C ; 36 % Ni - 20 % Cr - 0,038 % C. On constate que, compte tenu de la dispersion des mesures, au-delà d'une certaine densité de courant (correspondant à un potentiel très proche du tout début de la transpassivité), les caractéristiques géométriques du sillon, et surtout l'angle d'ouverture α , évoluent peu.

En-dessous de cette valeur de la densité de courant, qui semble être autour de 7 mA/cm^2 pour les alliages étudiés, il y a une modification de α et H : α est plus grand, H est plus faible. Toutes les attaques par la suite sont faites au-delà de cette valeur du courant. Par conséquent, pour tous les échantillons, dans un large domaine de tension et de courant

V mV/ECS	I mA/cm ²	α_o	H _μ
1100	3,2	110	1,8
1198	10	105	2,5
1330	20	103	2,7

Tableau III-1

Alliage à 33% de nickel

V mV/ECS	I mA/cm ²	α	H _μ
1030	2	96	2,6
1069	5	84	4,0
1105	10	78	5,4
1179	20	83	6,1
1234	30	73	4,2

Tableau III-2

Alliage à 75% Ni - 18% Cr -
0,06% Si - 0,007% C

V mV/ECS	I mA/cm ²	α	H _μ
1040	2	73	6,8
1071	5	64	9
1108	10	55	10,2
1172	20	62	11,0
1226	30	54	9,4

Tableau III-3

Alliage à 75% Ni - 18% Cr - 0,017% C

V mV/ECS	I mA/cm ²	α	H _μ
1100	5,4	72	5,5
1136	10	63	7,6
1200	20	64	8

Tableau III-4

Alliage à 36% Ni - 20% Cr - 0,038% C

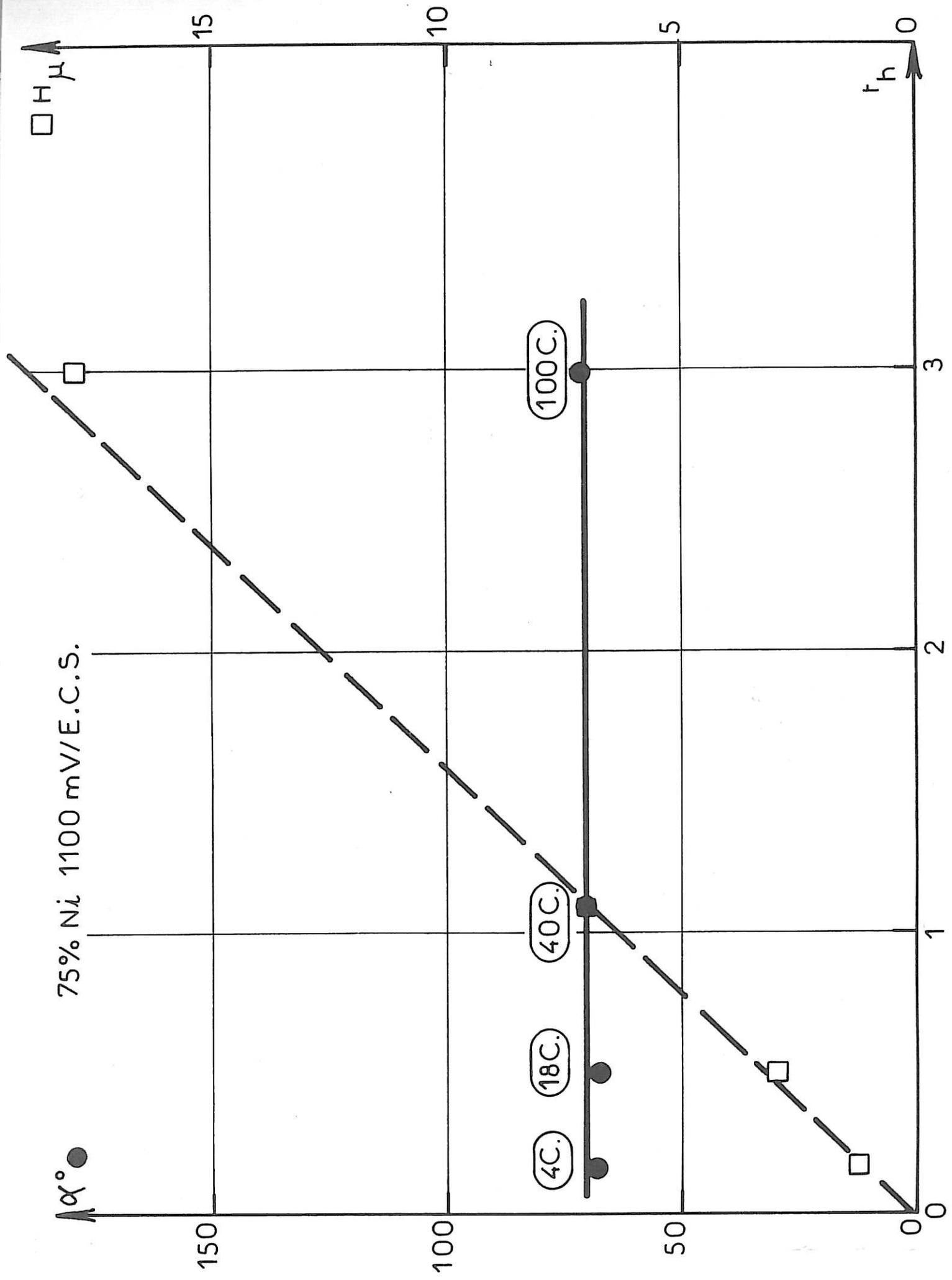


FIG. III.6

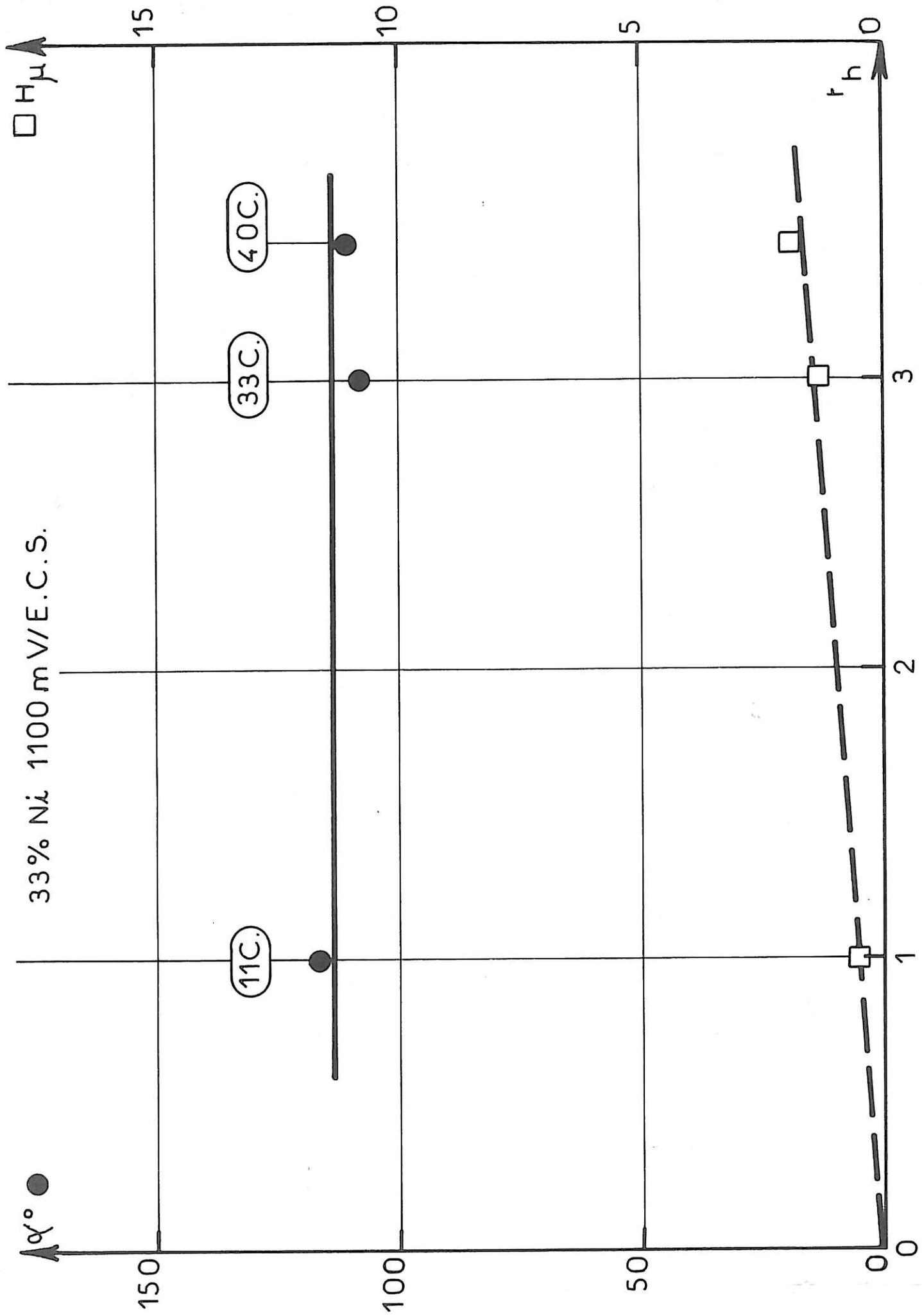


FIG. III.7

en transpassivité, les caractéristiques géométriques du sillon restent sensiblement constantes. Ces résultats montrent que l'angle d'ouverture α est une caractéristique intrinsèque du comportement d'un alliage vis-à-vis de la corrosion intergranulaire, indépendante des conditions d'attaque. Plus α est faible, plus l'alliage est sensible à la corrosion intergranulaire. Quant à la profondeur H des sillons, elle permet une évaluation de l'importance de la corrosion intergranulaire ; il faut cependant souligner que cette grandeur dépend de la durée de l'attaque, comme le montre la planche A. On peut y voir successivement :

- a) l'attaque intergranulaire d'un alliage à 75 % de nickel, 18 % de chrome, après un maintien de 50 minutes à 1 100 mV/ECS ; 40 C.cm⁻².
- b) l'attaque intergranulaire d'un alliage à 75 % de nickel, 18 % de chrome, après un maintien de 3 heures à 1 100 mV/ECS ; 100 C.cm⁻².
- c) l'attaque intergranulaire d'un alliage à 33 % de Ni, 18 % de chrome, après un maintien de 3h 30 mn à 1 100 mV/ECS ; 40 C.cm⁻².
- d) l'attaque intergranulaire d'un alliage à 75 % de nickel, 8 % de chrome, après un maintien de 5h 30 mn à 1 100 mV/ECS ; 40 C.cm⁻².

La mesure à l'aide du microscope électronique à balayage de l'angle d'ouverture du sillon intergranulaire observé sur des échantillons ayant subi des maintiens potentiostatiques dans le domaine de transpassivité, apparaît donc comme un test rapide et sensible qui permet de comparer le comportement d'alliage FeNiCr vis-à-vis de la corrosion intergranulaire. Les tests classiques basés sur des immersions d'échantillons dans des solutions agressives (tests Huey, Strauss ...) sont bien adaptés au cas où la précipitation de carbures de chrome entraîne la formation de zones déchromées [III2, III3]. Par contre, ils ne permettent pas de conclusions nettes lorsqu'interviennent seulement des phénomènes de corrosion intergranulaire d'alliages hypereutectiques [III3, III4].

3. Influence des éléments majeurs (nickel et chrome) et mineurs (carbone, silicium, soufre) sur la corrosion intergranulaire

Les durées de tous les maintiens potentiostatiques sont telles que la quantité d'électricité qui a traversé la cellule soit toujours de 40 C/cm^2 . Pour chaque série d'alliages, 2 types de maintien ont été effectués :

- des maintiens potentiostatiques à 100 mV dont on déduit les courbes :

$$\alpha = f(c) \text{ à } V = \text{constante} \quad c = \text{concentration}$$

$$H = f(c) \text{ à } V = \text{constante}$$

- des maintiens galvanostatiques pour lesquels la densité de courant est 10 mA/cm^2 pour tous les alliages. On en déduit les courbes :

$$\alpha = f(c) \text{ à } I = \text{constante}$$

$$H = f(c) \text{ à } I = \text{constante}$$

Il faut noter que les courbes $H = f(c)$ à $V = \text{constante}$ comparent l'importance de l'attaque à 100 mV mais pour des durées de maintien différentes. Par contre, $H = f(c)$ à $I = \text{constante}$ comparent l'importance de l'attaque pour des durées de maintien identiques.

La corrosion intergranulaire observée résulte de la compétition entre une attaque rapide du joint et une attaque générale de la matrice. Les courbes $\alpha = f(c)$ et $H = f(c)$ à $I = \text{constante}$ concernent des échantillons dont le courant de dissolution de la matrice (donc la corrosion générale) est le même. Nous verrons plus loin que dans le cas d'étude de l'effet de la teneur en impureté, elles traduisent uniquement l'action sur la dissolution intergranulaire et ne prennent pas en compte la dissolution de la matrice.

a. Les résultats concernant l'influence des éléments majeurs sur le comportement vis-à-vis de la corrosion intergranulaire des alliages FeNiCr sont présentés sur les figures III.8 à III.13.

Pour un alliage à 18 % de chrome, l'augmentation de la teneur en nickel diminue l'angle d'ouverture du sillon et augmente la profondeur H. L'alliage à 11 % de nickel qui est un acier inoxydable est peu sensible à la corrosion intergranulaire. Les

sillons sont à peine marqués et les grains sont souvent séparés par des marches, la mesure de α est alors peu précise. L'augmentation de la teneur en nickel augmente la sensibilité à la corrosion et l'importance de cette attaque surtout jusqu'à 60 % de nickel (Fig. III.8 et III.9).

Les figures III.10 et III.11 montrent l'évolution de α en fonction de la teneur en chrome pour un alliage à 77 % de nickel ; elles révèlent que l'augmentation de la teneur en chrome d'un alliage à 77 % de nickel accroît sa sensibilité à la corrosion intergranulaire. La variation de la profondeur H conduit à la même conclusion. Cependant, l'échantillon contenant 11 % de chrome, attaqué à 1 100 mV, présente une corrosion intergranulaire plus importante que celle que l'on peut attendre à la vue du comportement des autres teneurs en chrome. Or cet échantillon se distingue des autres par sa teneur en soufre inférieure à 0,001. Cette remarque amène à penser que le soufre aurait un effet bénéfique sur la corrosion intergranulaire, ou du moins, qu'associé au chrome, il diminue l'effet nocif du chrome à condition que sa concentration soit supérieure ou égale à 0,001 %. Cet effet n'apparaît pas lors de l'attaque à 10 mA/cm². On a remarqué 2 types de sillons sur l'alliage à 14 % de chrome. Ils pourraient être dus à une inhomogénéité de la composition (peut-être du soufre). Les joints de grains plus attaqués auraient une teneur en soufre moindre.

Le chrome augmente aussi la sensibilité à la corrosion intergranulaire d'un alliage à 34 % de nickel, comme le montrent les figures III.12 et III.13. Il faut noter que l'échantillon à 14,6 % de chrome contient un peu plus de carbone que les autres nuances de la série, ce qui peut expliquer son attaque un peu plus importante que celle que l'on pouvait attendre. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur la série à 77 % de nickel (Fig. III.10 et III.11) montre que l'effet néfaste du chrome sur le comportement vis-à-vis de la corrosion intergranulaire diminue la teneur en nickel de l'alliage diminue.

Les mêmes attaques potentiostatiques ont été effectuées sur 3 alliages à teneur en chrome variant de 20 % à 30 % et en nickel variant de 72 % à 59 % (Figures III.14 à III.17). On observe une diminution de la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage 72 % Ni, 20 % Cr à l'alliage 59 % Ni, 30 % Cr. Sur ces courbes on a reporté 3 points des

courbes III.8 et III.9, d'alliage à 18 % de chrome et à teneur en nickel variable (X), et 3 points (t) d'alliages à 77 % de nickel et à teneur en chrome variable. On constate que l'alliage à 72 % de nickel et 20 % de chrome se comporte comme les alliages à 18 % de chrome et à teneur en nickel identique. Par contre, l'alliage à 23 % de chrome et surtout celui à 30 % de chrome sont beaucoup moins attaqués que les alliages de même teneur en nickel et à 18 % de chrome. Il semble donc que l'effet néfaste du chrome passerait par un maximum entre 17 et 20 % et qu'une teneur en chrome inférieure ou supérieure à ces valeurs dans un alliage à base de nickel diminue la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Il faut rappeler que pour toutes les teneurs en chrome étudiées la dissolution générale augmente avec la teneur en chrome. Il y a donc ici un comportement différent du joint de grains et de la matrice qui peut faire penser à un phénomène de ségrégation au joint de grains. Ces 3 derniers alliages et surtout celui à 30 % de chrome contiennent plus de carbone que tous les alliages utilisés précédemment. Comme on le verra plus loin, le carbone ne peut qu'atténuer l'effet observé puisqu'il augmente la corrosion intergranulaire. Tous les résultats concernant α et H à 1 100 mV sont regroupés dans le diagramme ternaire présenté sur la figure III.18. Ces diagrammes montrent que l'effet du chrome passe par un maximum autour de 18 % pour un alliage à 77 % de nickel, et on peut penser que ce maximum évolue vers des teneurs plus élevées en chrome quand la teneur en nickel de l'alliage diminue. Il serait intéressant d'étudier un alliage à 34 % de nickel et 30 % de chrome.

b. Les résultats concernant l'influence des éléments mineurs carbone et silicium sont présentés sur les figures III.19 à III.22 et pl. A clichés et

La solubilité du carbone dans les alliages à base de nickel étant faible, nous avons été amenés à contrôler la structure des nuances étudiées par des examens en microscopie électronique de lames minces. Les 2 derniers clichés de la planche B montrent qu'on ne détecte pas de carbures de chrome précipités au niveau des joints de grains.

La figure III.19 montre que l'augmentation de la teneur en carbone d'un alliage à 75 % de nickel accentue l'attaque intergranulaire, ce qui se traduit par une diminution de α et une augmentation de H. L'influence du

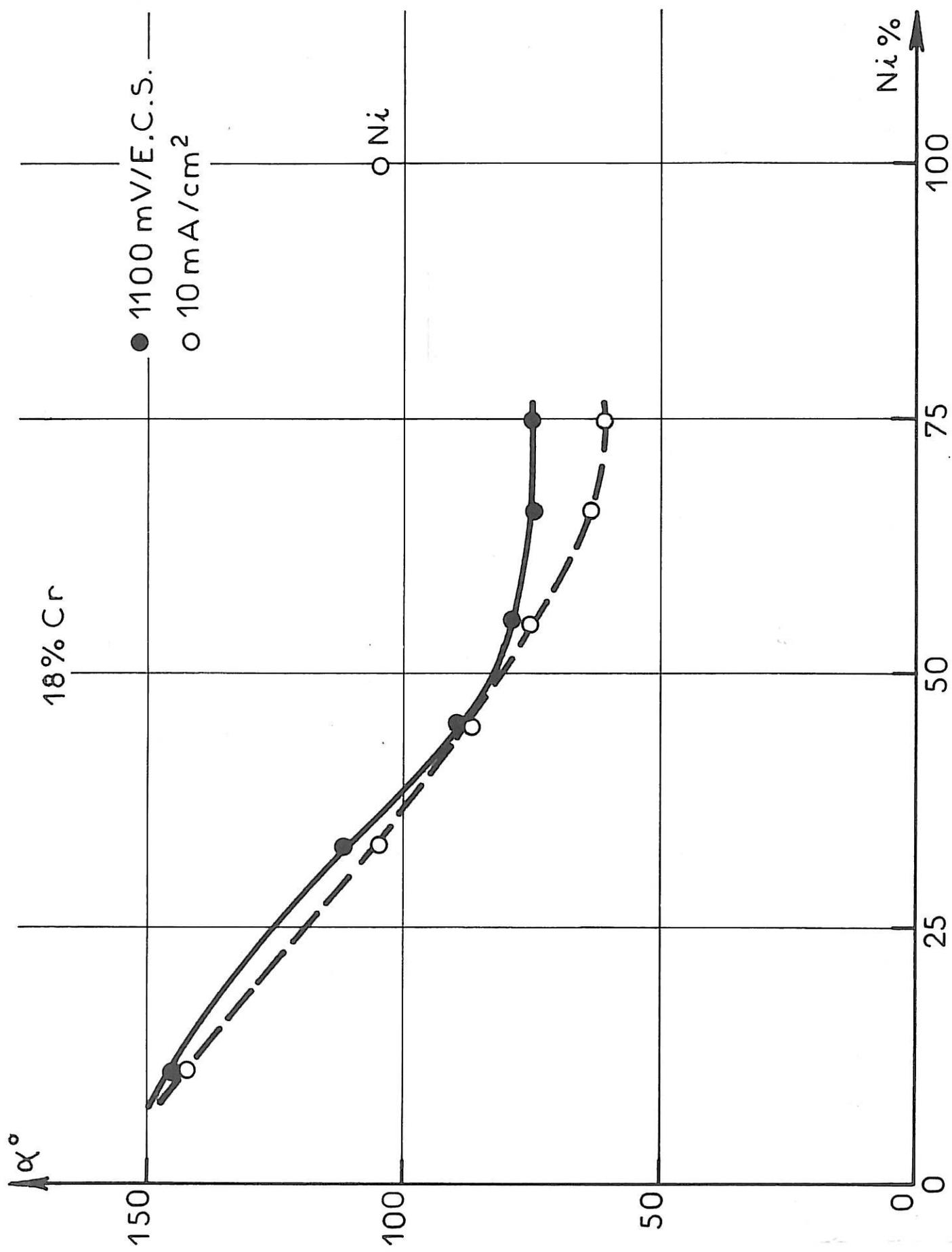


FIG. III.8

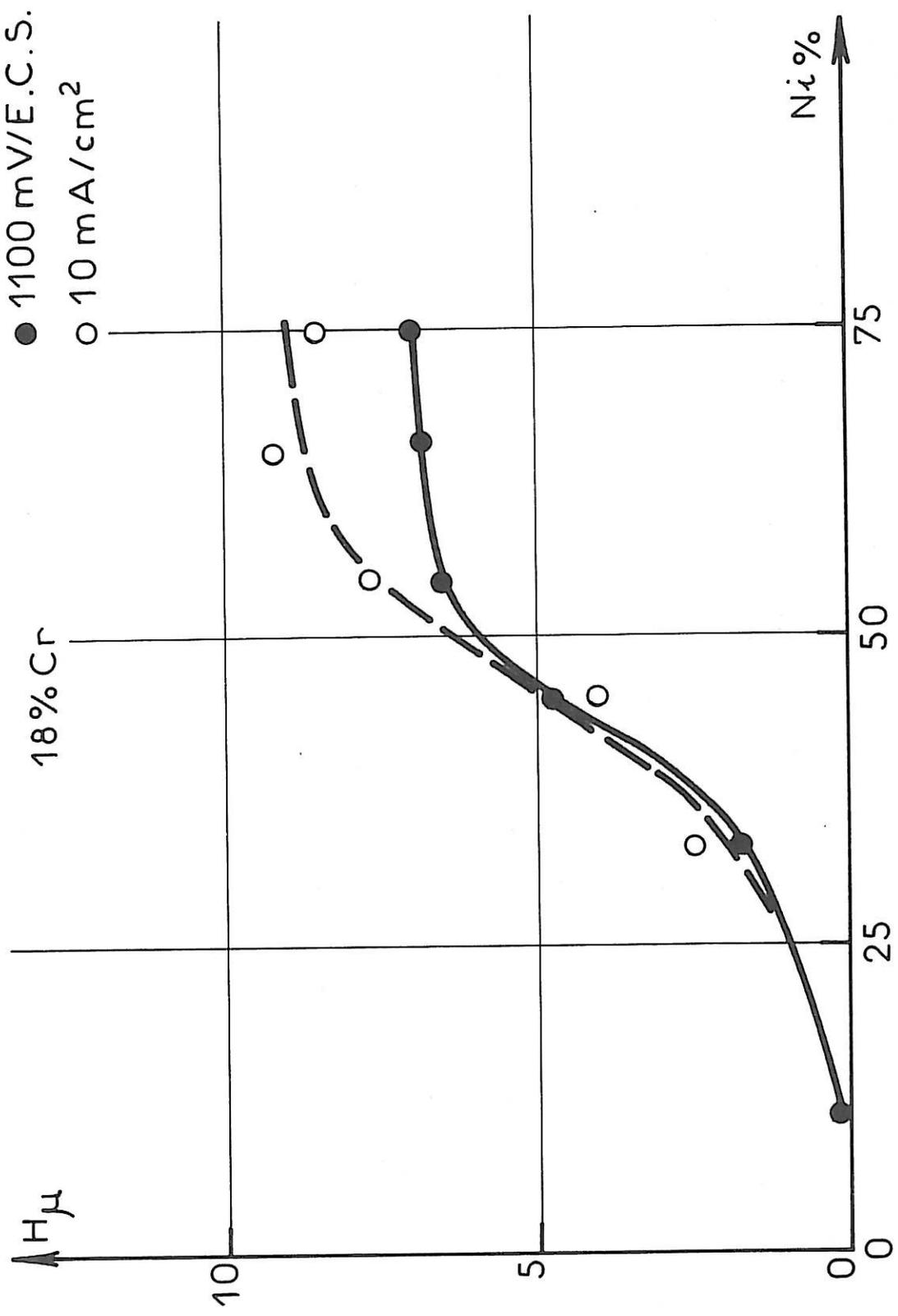


FIG. III.9

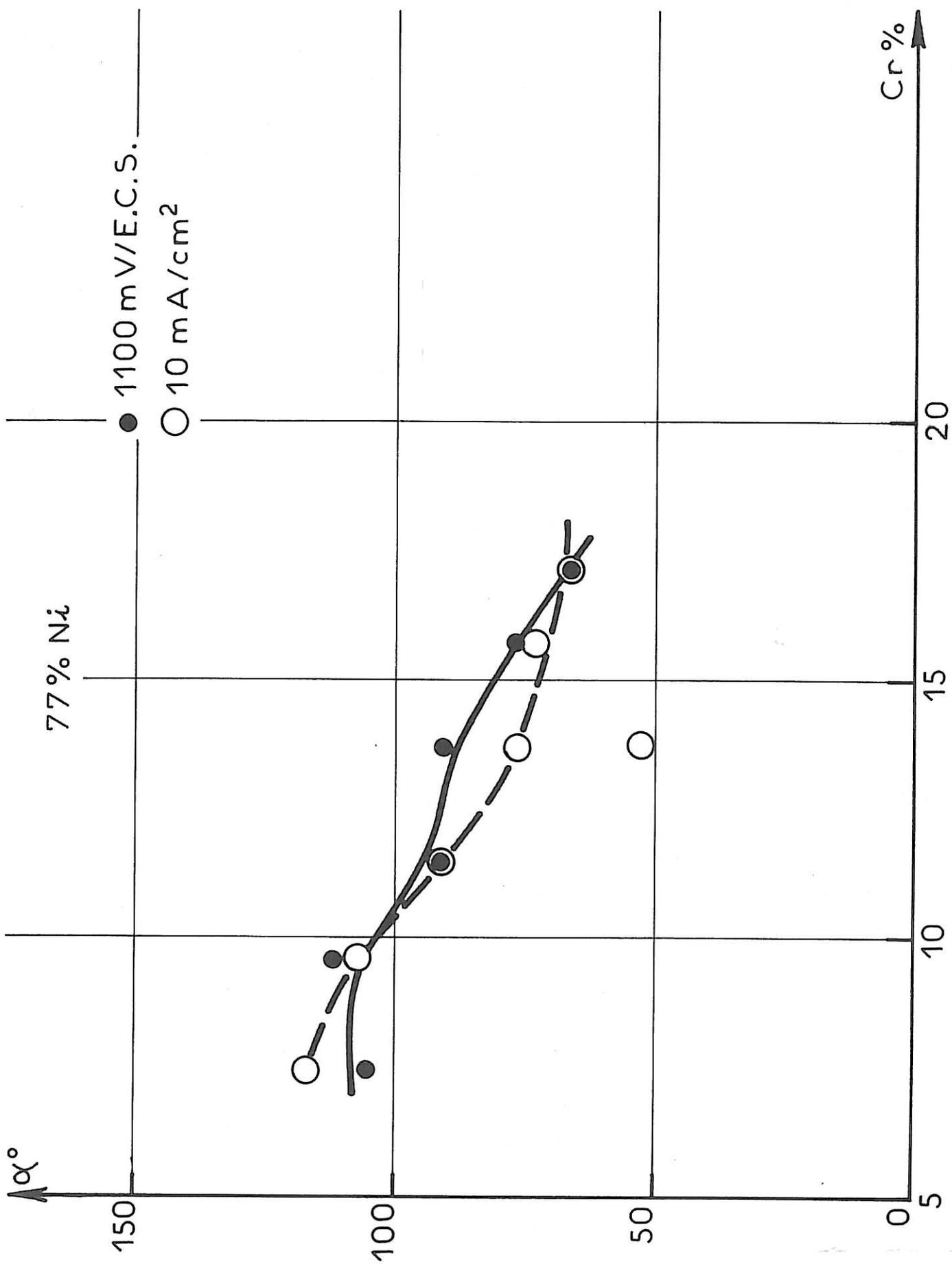


FIG. III.10

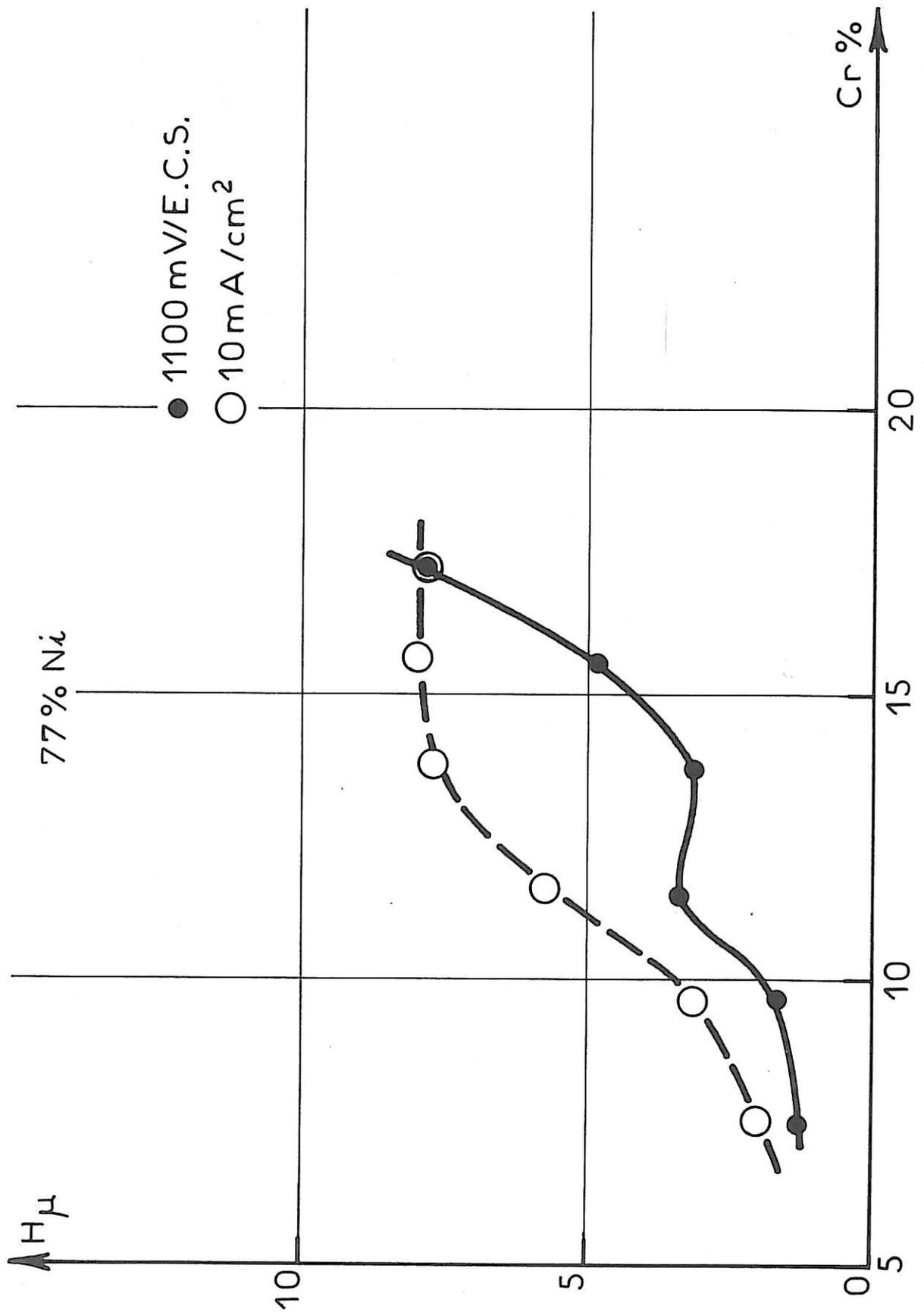


FIG. III.11

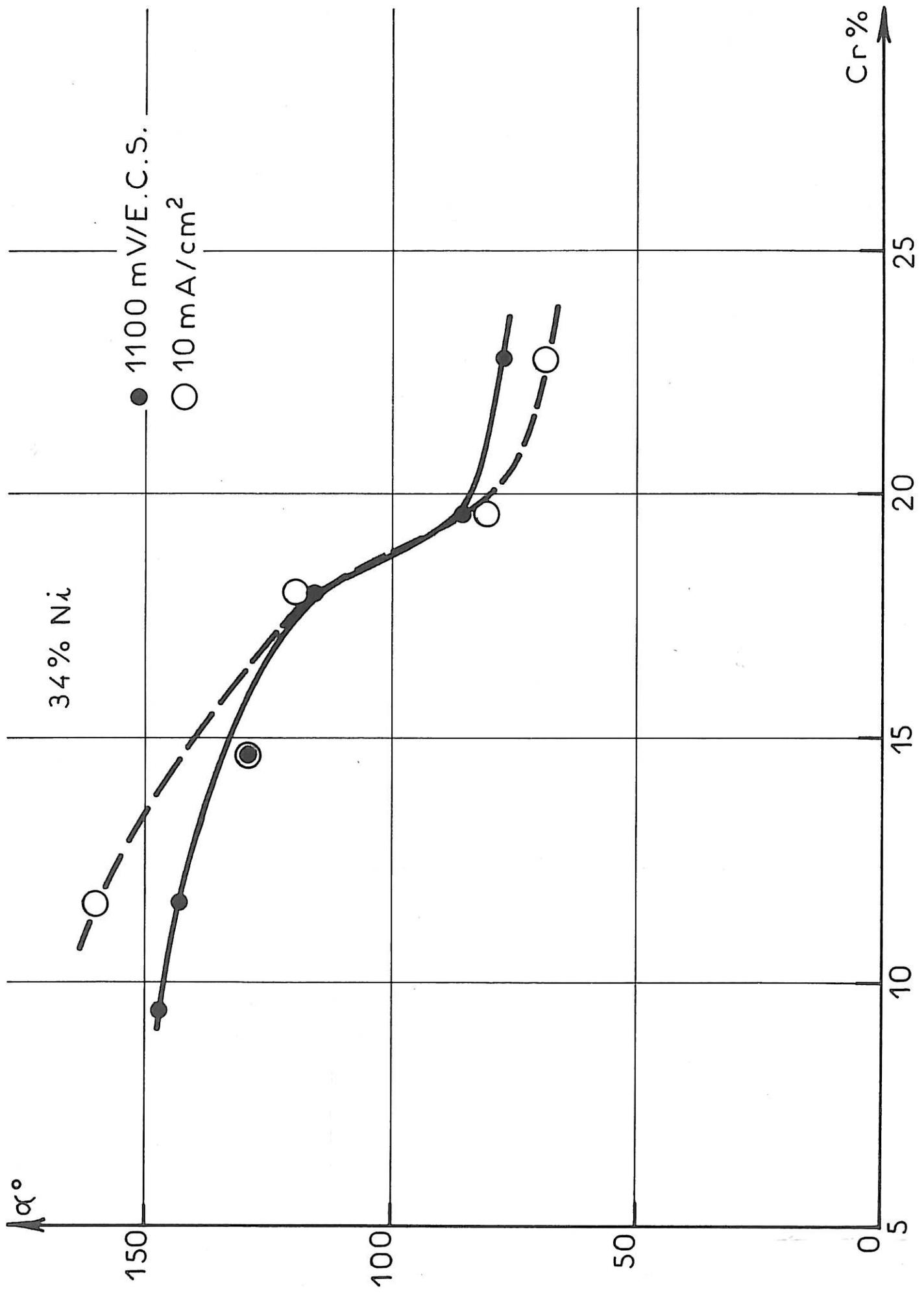


FIG. III.12

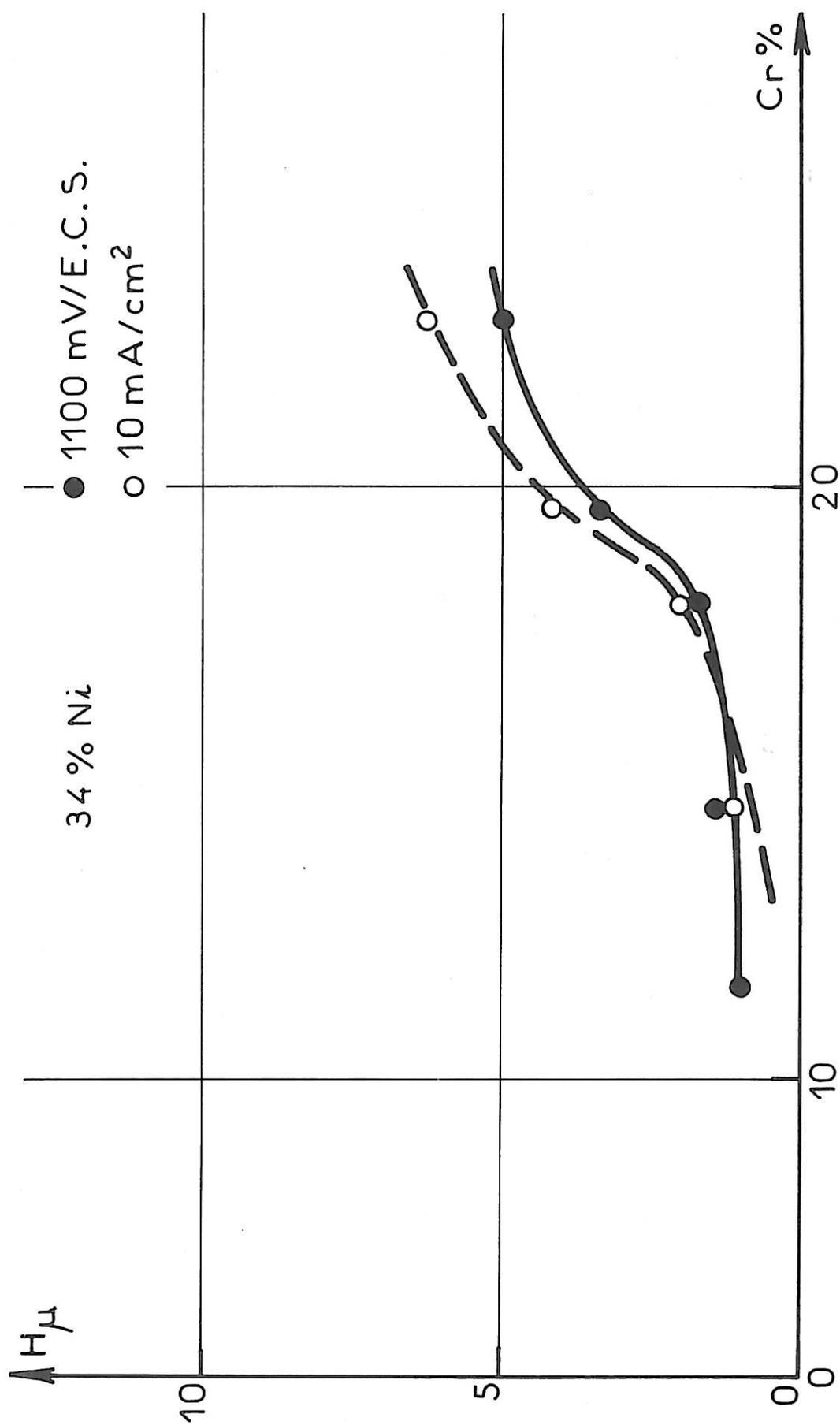


FIG. III_13

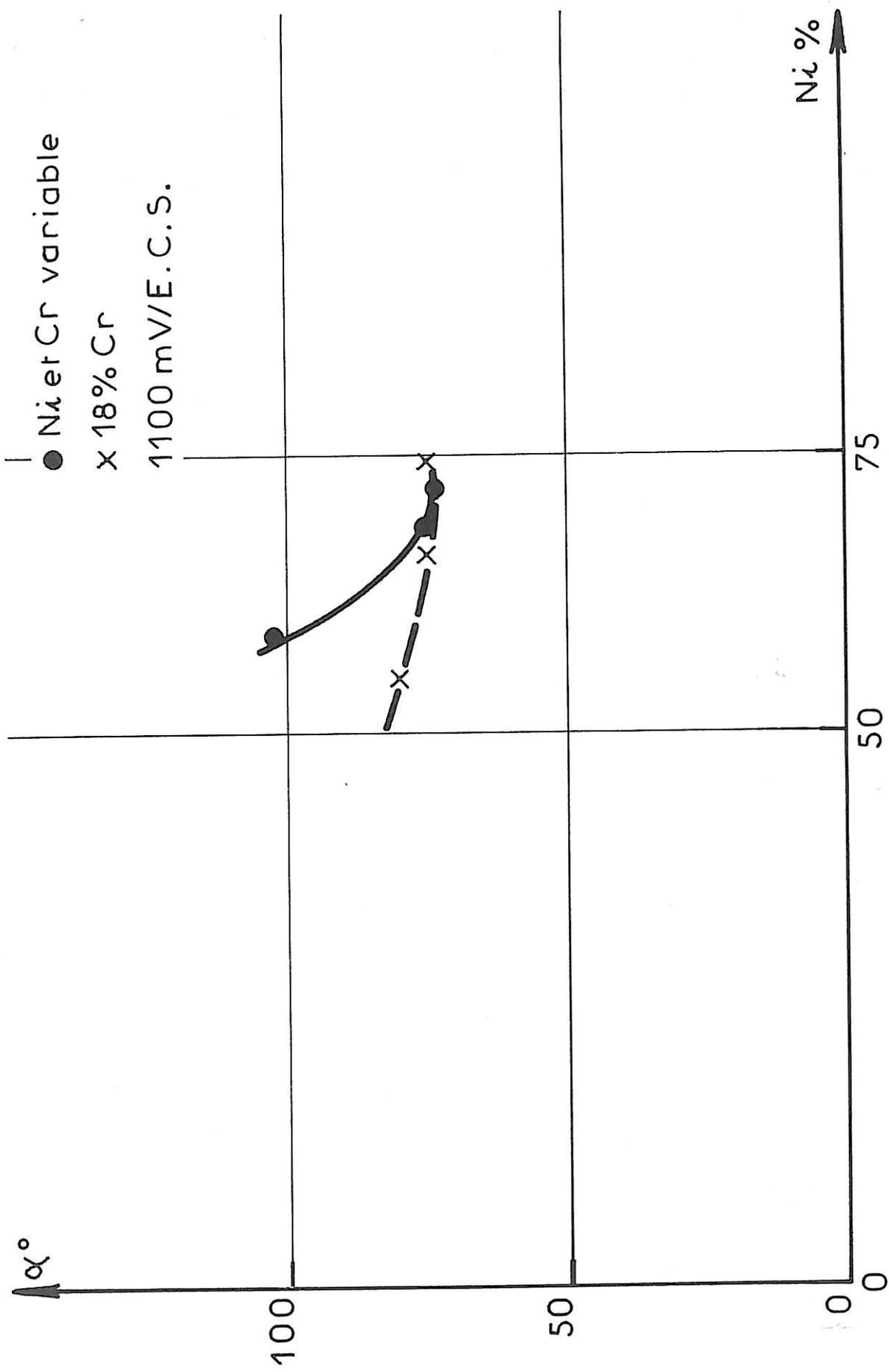


FIG. III.14

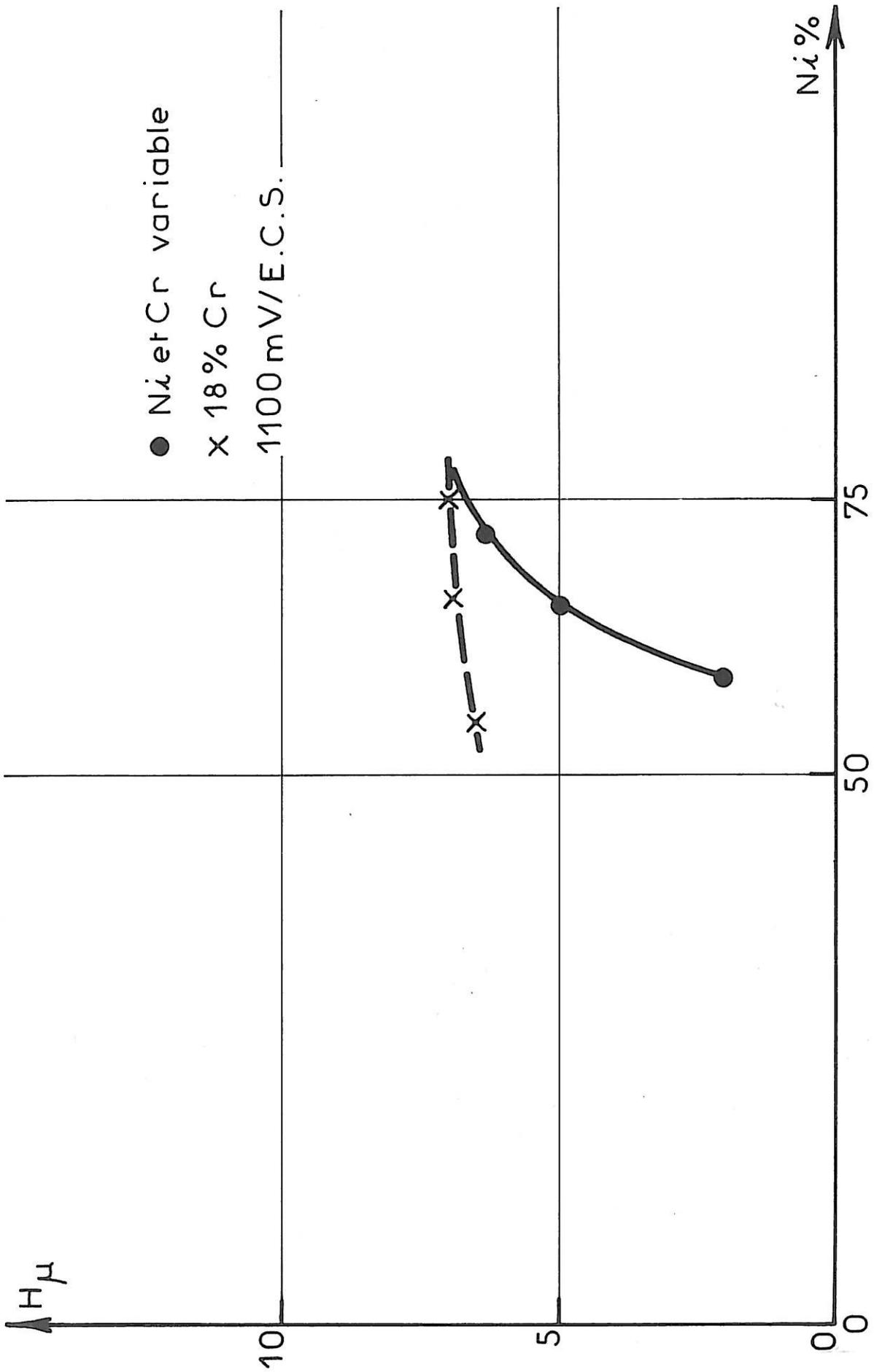


FIG. III 15

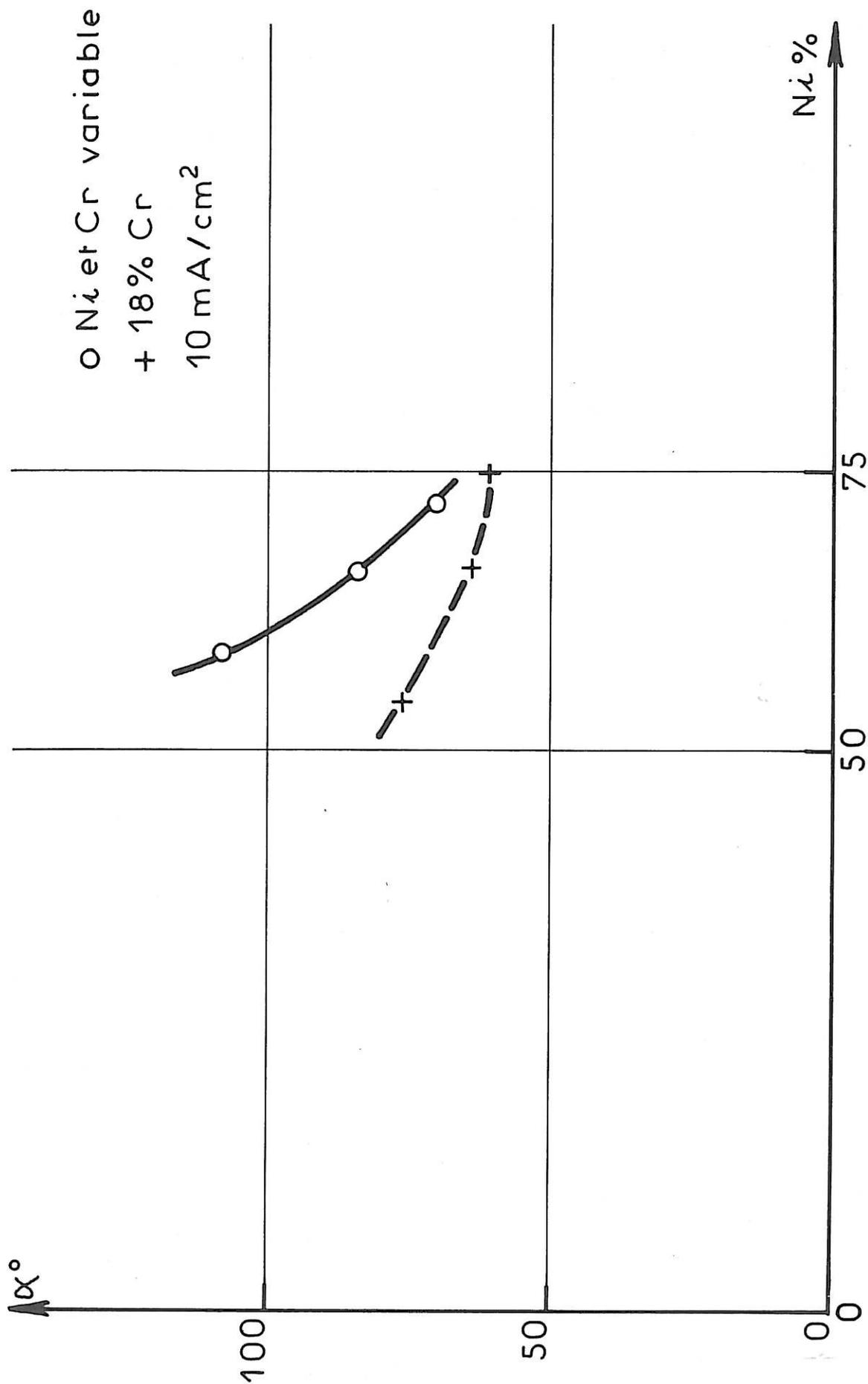


FIG. III_16

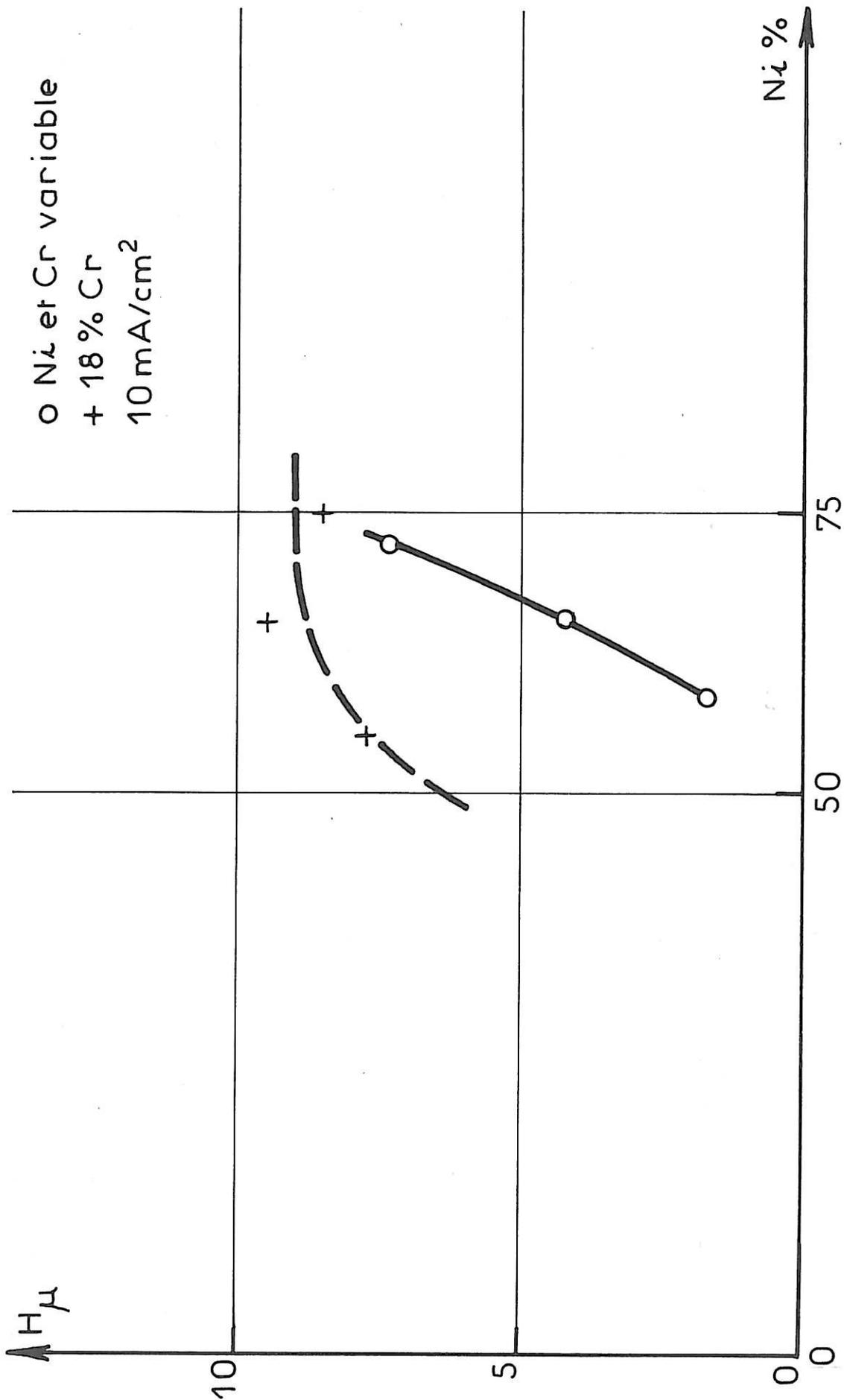


FIG. III.17

α 1100 mV/E.C.S.

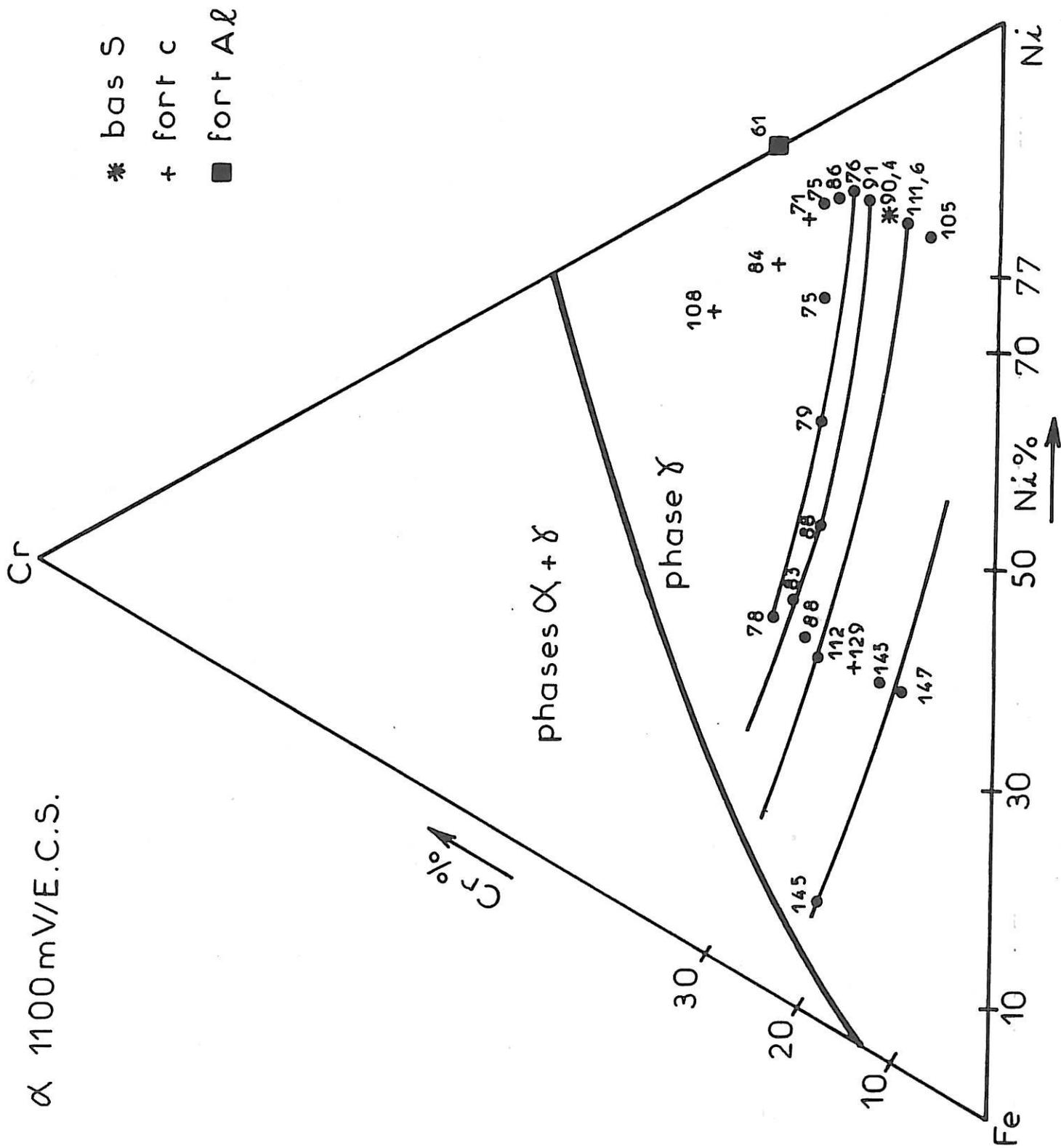


FIG. III 18

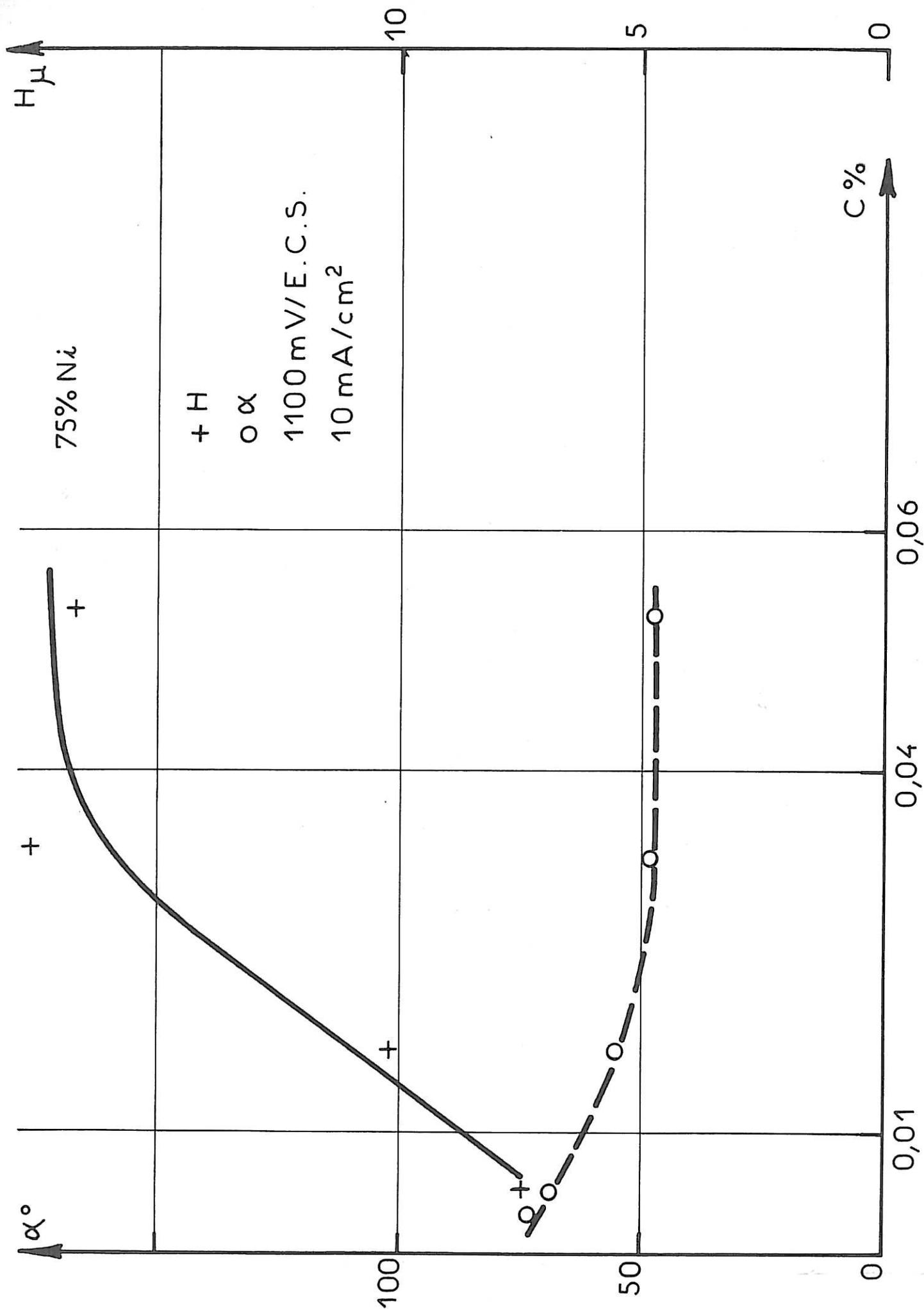


FIG. III.19

carbone est surtout importante jusqu'à 0,03 %, ensuite cet effet s'atténue. Les courbes de polarisation n'évoluant pas avec la teneur en carbone dans le domaine de concentrations étudiées, les courbes $\alpha = f(c)$ et $H = f(c)$ sont tracées à I et $V = \text{constante}$ (1 100 mV, 10 mA/cm²).

Le carbone accentue aussi la corrosion intergranulaire d'un alliage à 36 % de nickel comme le montre la figure III.20. Mais l'influence du carbone est beaucoup plus faible dans un alliage à 36 % de nickel que dans un alliage à 75 % de nickel. On retrouve la même remarque que pour l'effet du chrome. Nous n'avons donné que les résultats concernant les attaques à 10 mA/cm² pour des raisons que nous détaillerons plus loin en proposant un mécanisme de dissolution du joint de grains. En effet, le courant de dissolution générale est égal au courant de dissolution de la matrice car les grains sont gros et donc "la surface" que les joints occupent est négligeable devant celle des grains et nous verrons qu'il est proportionnel à la vitesse de dissolution de la matrice V_s et à la hauteur de matière enlevée au-dessus de la matrice h_s . Le coefficient de proportionnalité ne dépend que de la composition en éléments majeurs de l'alliage. Par conséquent, les attaques à courant I constant sont ici des attaques pour lesquelles V_s et h_s sont les mêmes pour tous les échantillons. La comparaison des valeurs de α et H traduit donc l'effet de la teneur en carbone uniquement sur la dissolution du joint de grains et ne prend pas en compte celle de la matrice.

L'effet du silicium sur la corrosion intergranulaire d'un alliage Inconel 600 apparaît sur les courbes III.21 et III.22. Nous n'avons donné que les résultats concernant les attaques à 10 mA/cm² pour les mêmes raisons que précédemment. L'étude porte sur 2 séries d'alliages, l'une à faible teneur en carbone (< 0,007 %), l'autre plus élevée (0,018 %). On constate qu'il existe un maximum de corrosion (minimum de α et maximum de H) autour de 0,6 % de silicium. Ce comportement est semblable à celui du nickel et des aciers inoxydables à teneur en silicium variable [III5, III6]. Mais l'effet du silicium ici est moins important que dans le cas du nickel. Le mécanisme de son action doit être entravé par la présence des autres éléments.

Les 2 alliages à 74 % de nickel, 15 % de chrome et 0,004 % de soufre d'une part, 0,032 % de soufre d'autre part, n'ont pas permis de

déceler un effet du soufre sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire ($\alpha \approx 46^\circ$, $H \approx 14 \mu$). Mais précédemment nous avons noté que l'alliage à 11 % de chrome et 77 % de nickel, et dont la teneur en soufre est inférieure à 0,001 %, présentait une corrosion intergranulaire plus importante qu'un alliage à 0,0015 % de soufre, les autres teneurs restant les mêmes. Il semble donc que le soufre aurait un effet bénéfique sur la corrosion intergranulaire lorsqu'il est en quantité suffisante dans l'alliage. Cette teneur minimale étant très faible ($\approx 0,001$ % pour les alliages à 77 % de nickel, plus de 10 % de chrome et une faible teneur en carbone), elle est toujours réalisée dans les alliages étudiés, excepté cet alliage à 11 % de chrome. Toutes les variations de α et H observées seraient donc toutes atténuées par la présence de soufre. Comme nous le verrons plus loin, il faut sans doute penser à un effet du soufre et du chrome conjugués. On remarque que cet effet du soufre n'apparaît pas lors des attaques à 10 mA/cm^2 . Les remarques faites précédemment conduisent à penser que le soufre n'agirait pas directement sur le joint mais sur les zones de la matrice autour du joint.

4. Mécanisme de formation du sillon intergranulaire

Des études faites sur des bicristaux d'acier inoxydable ont conduit à proposer un mécanisme de formation du sillon intergranulaire [III7, III8, III9]. Comme nous l'avons déjà remarqué, la corrosion intergranulaire observée résulte d'une compétition entre les vitesses de dissolution au niveau du joint et de la matrice. On est donc amené à considérer une vitesse de dissolution générale de la matrice V_S , une vitesse de dissolution du joint V_J et des vitesses V_{F_1} et V_{F_2} de dissolution des facettes du sillon intergranulaire (Fig. III.23)¹. Pour² qu'un sillon se forme il est nécessaire que $|V_J| > |V_S|$. Le vecteur V_J est lié à la structure du joint de grains et est situé dans le plan du joint. Dès que l'attaque au niveau du joint est initiée, de nouveaux plans cristallographiques sont mis en contact avec la solution. La vitesse de dissolution de la facette V_{F_1} évolue jusqu'à ce qu'un plan dense de faible vitesse de dissolution soit atteint. Il en est de même pour l'autre facette. Les plans cristallographiques denses dégagés sur F_1 et F_2 peuvent être différents, le joint est alors asymétrique. Les observations sur les bicristaux ont montré que dans tous les cas le plan du

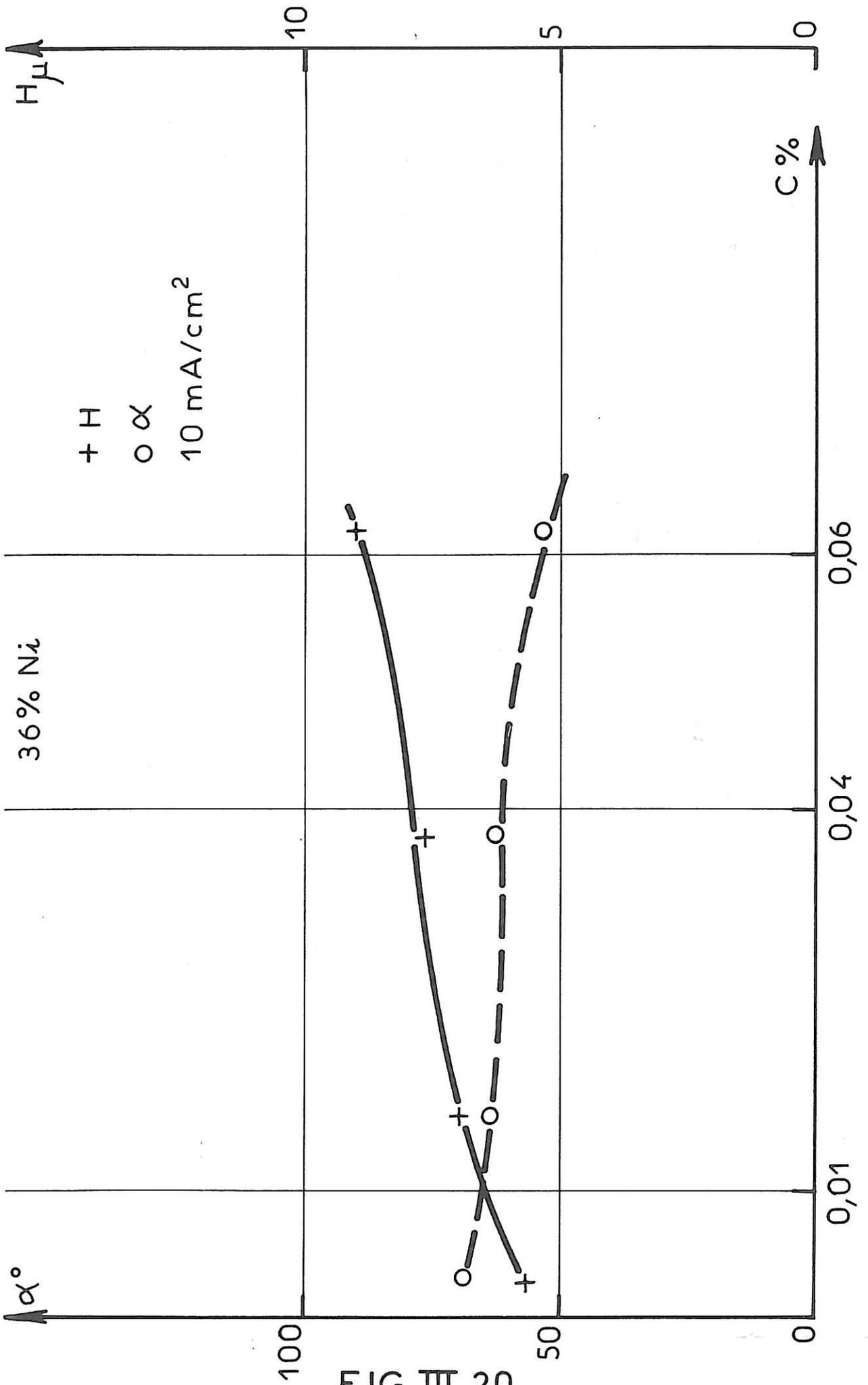


FIG. III.20

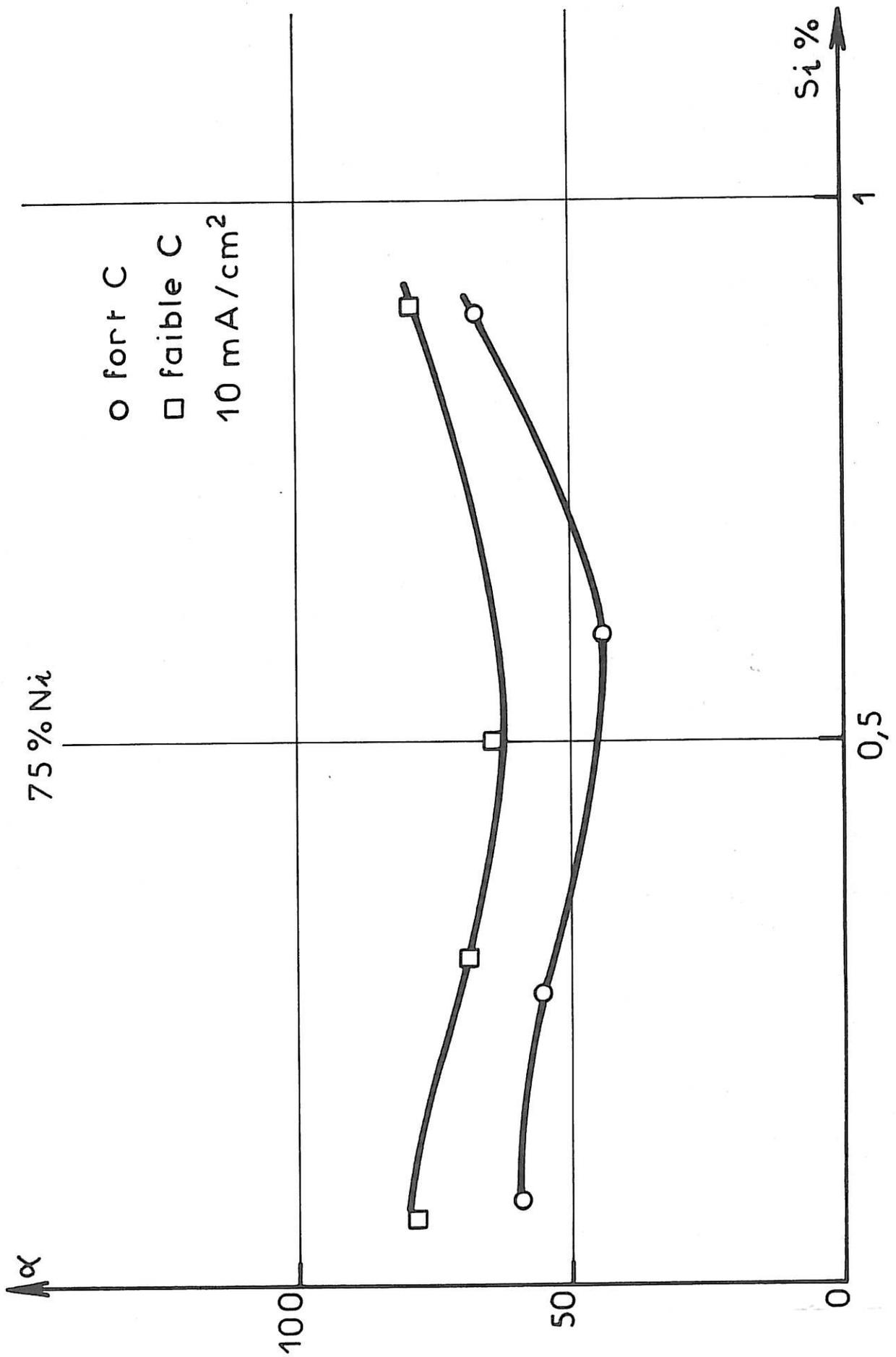


FIG. III.21

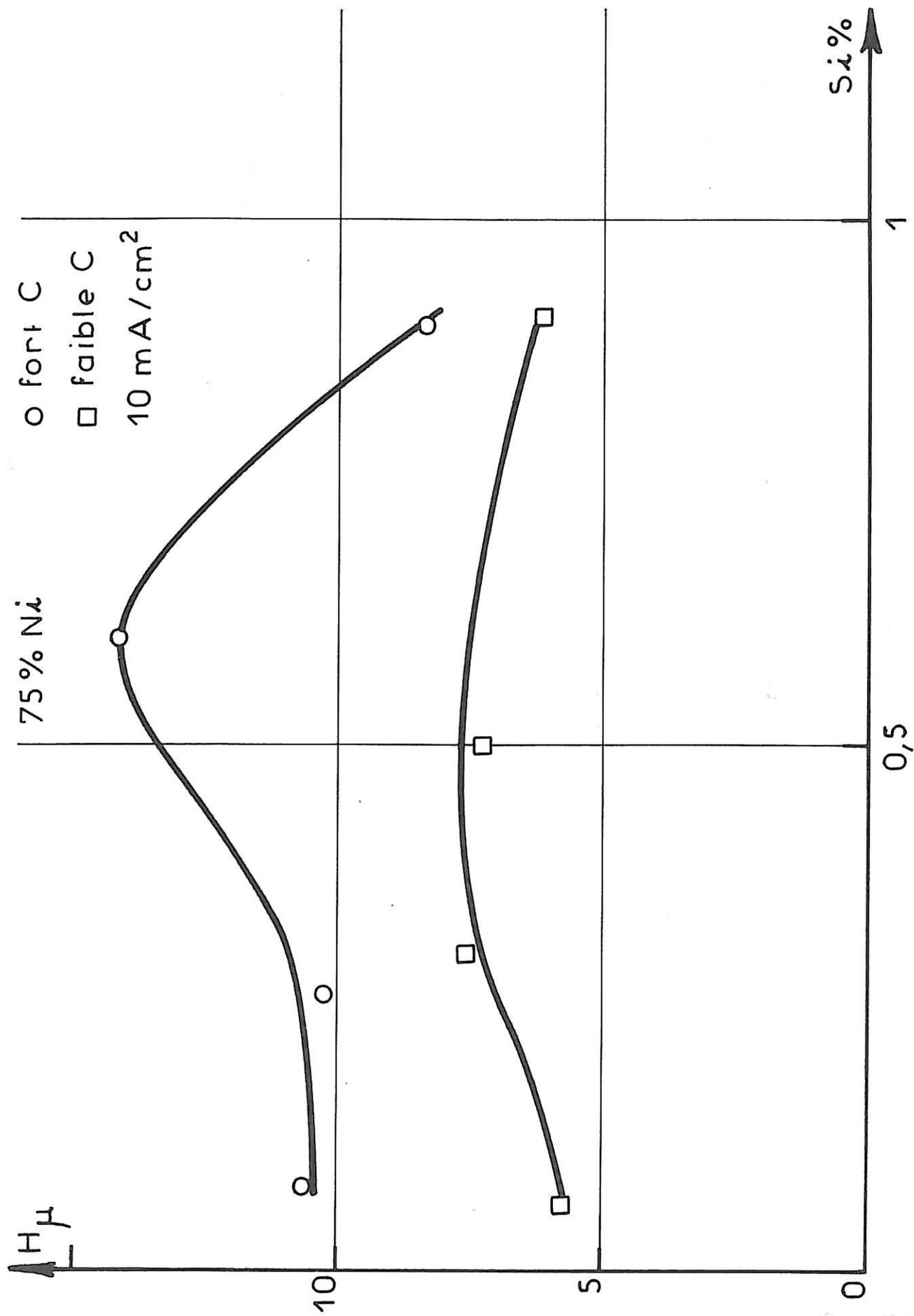


FIG. III.22

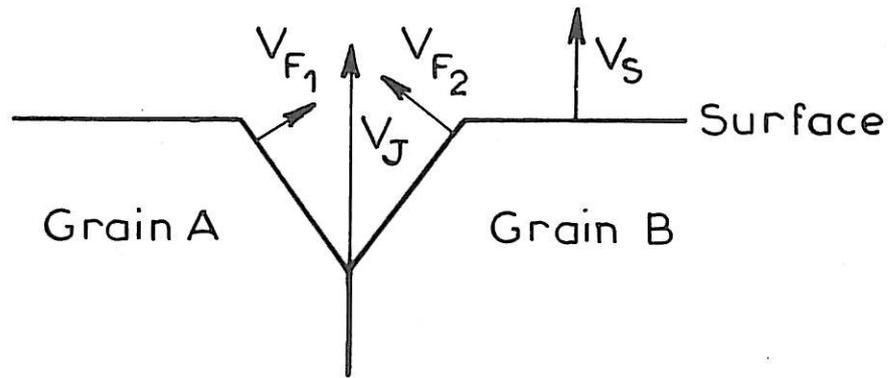


FIG. III.23

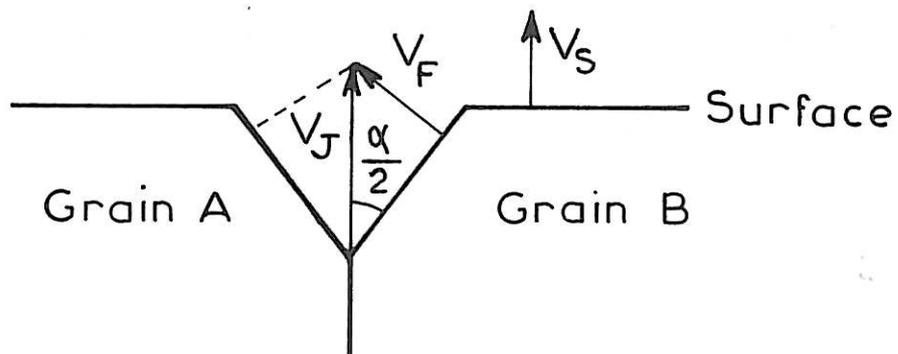


FIG. III.24

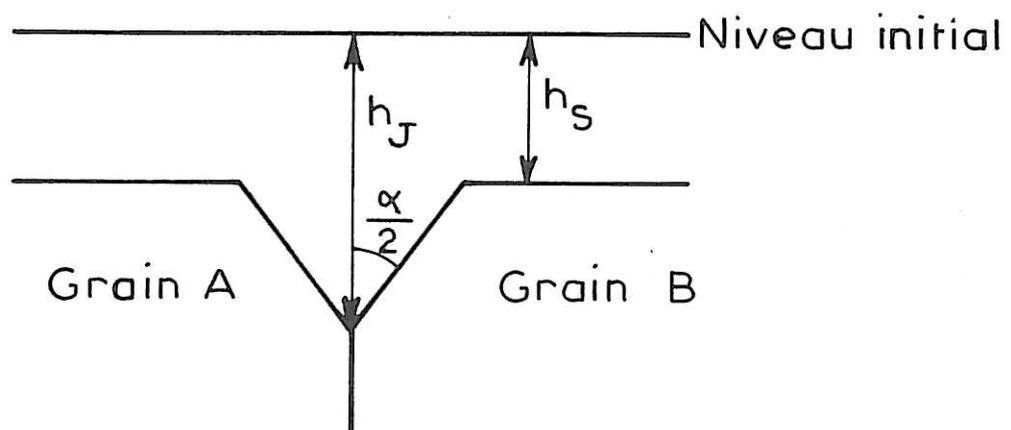


FIG. III.25

joint est bissecteur du dièdre formé par le sillon [III7]. Aucune marche n'a été observée dans le fond du sillon, ce qui signifie que les vitesses V_{F_1} et V_{F_2} sont égales ($V_{F_1} = V_{F_2} = V_F$), du moins pour les matériaux étudiés. On peut donc affirmer que dans ce cas il n'y a pas d'anisotropie de dissolution : quels que soient les plans denses dégagés sur F_1 et F_2 , ils se dissolvent à la même vitesse.

Nous avons observé que l'angle α du dièdre ne varie pas avec le temps, ce qui signifie que lorsque les plans denses sont dégagés sur les facettes le sillon prend un profil triangulaire, qui se conserve au cours du temps. Il s'agit donc d'un profil d'équilibre. Ce profil est décrit sur la figure III.24.

Les 3 constatations suivantes :

- $\alpha(t) = \text{constante}$

- $V_{F_1} = V_{F_2} = V_F$

- V_J est dans le plan bissecteur du dièdre

entraînent la relation suivante entre les vitesses de dissolution du joint et des facettes :

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

Si l'on admet que la zone perturbée correspondant au joint de grains est très étroite, on peut faire l'hypothèse que les facettes se comportent comme la surface d'un grain, par conséquent $V_F = V_S$. Avec cette hypothèse, la relation (1) devient :

$$\frac{V_J}{V_S} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

h_J et h_S étant les hauteurs de matière enlevée au niveau du joint et de la matrice ($h = Vt$) comme le montre la figure III.25, elles sont liées par la même relation :

$$\frac{h_J}{h_S} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (2)$$

Nous avons cherché à vérifier la validité de ce mécanisme à l'aide de nos résultats expérimentaux. Nous avons mesuré l'angle α du dièdre et la hauteur H qui avec les notations précédentes est $H = h_J - h_S$. Par conséquent, la connaissance de h_S permettrait d'obtenir h_J et donc de comparer h_J/h_S à $\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$, afin de voir si la relation (2) est vérifiée expérimentalement.

Si on admet que globalement les composants de l'alliage se dissolvent d'une manière uniforme [III10], c'est-à-dire que tous les éléments passent en solution selon leur proportion dans l'alliage, nous pouvons alors appliquer la loi de Faraday aux alliages étudiés en utilisant les valences suivantes [III10] : 3 pour le fer, 6 pour le chrome, 2 pour le nickel. h_S est alors lié à Q par la relation :

$$h_S = \frac{M}{FZ\rho} Q$$

où $F = 0,965 \cdot 10^5$ C, Z est la valence de dissolution, M est la masse molaire, ρ est la masse volumique.

Comme nous avons toujours mesuré Q , on peut donc calculer h_S pour chaque échantillon et chaque type d'attaque.

Ainsi, à l'aide des données expérimentales α , H , Q , on a donc comparé les valeurs de h_J/h_S et de $\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$ pour chaque échantillon et chaque attaque. Les résultats sont regroupés dans les tableaux III-5 à III-11.

Compte tenu de la précision des mesures, la relation (2) est toujours vérifiée, ce qui justifie a posteriori le mécanisme de formation du sillon proposé. Il faut cependant remarquer que cette relation est moins bien vérifiée pour 2 échantillons à 75 % de nickel, l'un contenant 0,6 % de silicium et 0,02 % de carbone, l'autre contenant une forte teneur en carbone (0,033 %). Or, ces 2 échantillons sont les seuls qui présentent une hauteur H de l'ordre de 15μ (toutes les autres hauteurs sont inférieures ou égales à 10μ). On peut alors supposer que l'hypothèse $V_F = V_S$ n'est valable que pour des sillons pas trop profonds.

% Ni	74,6	66,2	54,7	45,1	32,9	11,2
i_s mA/cm ²	10	-	-	-	-	-
h_s μ	10,1	9,8	9,5	9,3	9,0	8,6
H μ	8,5	9,3	7,7	4	2,5	-
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,9	1,9	1,6	1,4	1,3	-
h_J/h_S	1,8	1,9	1,8	1,4	1,3	-
V_{mV}	1 100	-	-	-	-	-
i_s mA/cm ²	10,5	8,5	6,1	5,4	3,4	1,9
H μ	7,0	6,9	6,5	4,8	1,8	0,2
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,6	1,6	1,6	1,4	1,2	1,0
h_J/h_S	1,7	1,7	1,7	1,5	1,2	1,0

Tableau III-5

% Cr	7,5	9,7	11,5	13,75	15,65	17,2
i_s mA/cm ²	10	-	-	-	-	-
h_s μ	11,4	11,1	10,9	10,6	10,4	10,2
H μ	2,0	3,1	5,7	6,0	3,0	7,8
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,2	1,2	1,4	1,6	1,8	1,8
h_J/h_S	1,2	1,3	1,5	1,7	1,8	1,8
V_{mV}	1 100	-	-	-	-	-
i_s mA/cm ²	3,0	4,7	6,5	8,6	9,5	10,5
H μ	1,3	1,7	3,4	3,1	4,8	7,8
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,2	1,2	1,4	1,4	1,6	1,8
h_J/h_S	1,1	1,2	1,3	1,3	1,5	1,8

Tableau III-6

% Cr	9,44	11,62	14,65	17,98	19,62	22,80
i_s mA/cm ²	10	-	-	-	-	-
h_s μ	9,8	9,3	9,3	9,0	8,9	8,7
H μ	-	-	1,2	2,0	4,3	6,3
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	-	1	1,1	1,2	1,5	1,8
h_J/h_S	-	-	1,1	1,2	1,5	1,7
V_{mV}	1100	-	-	-	-	-
i_s mA/cm ²	1	1,5	2,6	3,5	4,2	5
H μ	-	1	1,4	1,7	3,4	5
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	-	1,1	1,1	1,2	1,4	1,6
h_J/h_S	-	1,1	1,1	1,2	1,4	1,6

Tableau III-7

% Ni	71,74	66,18	58,58
% Cr	19,58	23,58	29,45
i_s mA/cm ²	10	-	-
h_s μ	10	9,5	8,5
H μ	7,4	4,1	1,8
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,7	1,5	1,2
h_J/j_S	1,7	1,4	1,2
V_{mV}	1100	-	-
i_s mA/cm ²	10,6	10	11
H μ	6,3	5,0	2,0
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,7	1,6	1,3
h_J/h_S	1,6	1,5	1,3

Tableau III-8

: 77 % Ni, moyen C				
: % Si	: 0,08	: 0,27	: 0,6	: 0,9
: i_s mA/cm ²	: 10	: -	: -	: -
: h_s μ	: 10,4	: 10,4	: 10,4	: 10,5
: H μ	: 10,6	: 10,2	: 14,1	: 8,5
: $\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$: 2,0	: 2,2	: 2,7	: 1,8
: h_J/h_S	: 2,0	: 2,0	: 2,4	: 1,8
:-----:-----:-----:-----:-----:				
: V _{mV}	: 1 100	: -	: -	: -
: i_s mA/cm ²	: 10	: 10	: 10	: 12,7
: H μ	: 10,6	: 10,2	: 14,1	: 10,3
: $\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$: 2,0	: 2,2	: 2,7	: 2,0
: h_J/h_S	: 2,0	: 2,0	: 2,4	: 2,0
:-----:-----:-----:-----:-----:				
: 77 % Ni, bas C				
: % Si	: 0,06	: 0,3	: 0,5	: 0,915
: i_s mA/cm ²	: 10	: -	: -	: -
: h_s μ	: 10,3	: 10,3	: 10,3	: 10,4
: H μ	: 5,7	: 7,5	: 7,2	: 6,2
: $\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$: 1,6	: 1,8	: 1,9	: 1,6
: h_J/h_S	: 1,5	: 1,7	: 1,7	: 1,6
:-----:-----:-----:-----:-----:				
: V _{mV}	: 1 100	: -	: -	: -
: i_s mA/mm ²	: 10	: 10	: 11,2	: 11,3
: H μ	: 5,7	: 7,5	: 8,2	: 7,2
: $\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$: 1,6	: 1,8	: 1,9	: 1,6
: h_J/h_S	: 1,5	: 1,7	: 1,8	: 1,7

Tableau III-9

75 % Ni					
% C	0,0035	0,005	0,017	0,033	0,053
i_s mA/cm ²	10	-	-	-	-
h_s μ	10,4	10,3	10,5	10,4	10,5
H μ	8	8	10,2	17,6	14,3
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,8	1,8	1,9	2,5	2,5
h_J/h_S	1,8	1,7	2,0	2,7	2,4

Tableau III-10

36 % Ni				
% C	0,003	0,016	0,038	0,062
i_s mA/cm ²	10	-	-	-
h_s μ	8,9	8,9	8,9	8,9
H μ	5,7	7,0	7,6	9,0
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,8	1,9	1,9	2,2
h_J/h_S	1,6	1,8	1,9	2,0
V mV	1 100	-	-	-
i_s mA/cm ²	5	5,2	5,4	5,4
H μ	3,7	4,4	5,5	7,9
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,5	1,6	1,7	2,1
h_J/h_S	1,4	1,5	1,6	1,9

Tableau III-11

Ni pur $i_s = 10 \text{ mA/cm}^2$

$h_s = 13,7 \mu$

$H = 1,63 \mu$

$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} = 1,2$

$h_J/h_S = 1,1$

Par ailleurs, ce mécanisme permet de comprendre pourquoi nous avons utilisé les attaques à 10 mA/cm^2 et non à 100 mV/ECS pour comparer les effets des éléments mineurs dans l'alliage. Dans ce cas les attaques effectuées enlèvent la même hauteur de matière h_s sur la surface pour les différentes teneurs en carbone ou silicium, par conséquent la comparaison des valeurs de H et de α traduit l'effet de la teneur en élément mineur uniquement sur la dissolution du joint de grains et ne prend pas en compte celle de la matrice.

II. Influence du traitement thermique sur la corrosion intergranulaire

Les résultats précédents laissent suspecter l'intervention de phénomènes de ségrégation. Connaissant le rôle de la température sur ces phénomènes, il est apparu intéressant d'étudier l'effet de traitements thermiques sur la corrosion intergranulaire.

1. Influence du chrome sur la corrosion intergranulaire d'alliages traités 4 jours à 1000°

La série d'alliages contenant 77 % de nickel et à teneur en chrome variable a été traitée pendant 4 jours à 1000° , puis trempée à l'eau, après le traitement d'hypertrempe précédent. Ces échantillons ont subi une attaque potentiostatique identique à celle utilisée pour les échantillons hypertrempés à 1150° : maintien à 100 mV dans une solution d' H_2SO_4 2N à 25° , pendant le temps nécessaire au passage de 40 C/cm^2 . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.26. On constate de même que pour les échantillons hypertrempés à 1150° que l'augmentation de la teneur en chrome accroît la sensibilité à la corrosion intergranulaire. On remarque un minimum de α pour l'échantillon à 11,5 % de chrome qui a une teneur en soufre inférieure à tous les autres. L'effet du soufre aperçu sur les échantillons traités à 1150° apparaît ici beaucoup plus nettement. Une teneur en soufre supérieure à 0,001 % a un effet bénéfique sur la corrosion intergranulaire. Sur la même figure III.26, on a reporté les valeurs de α obtenues pour les échantillons traités à 1150° . La comparaison des résultats concernant

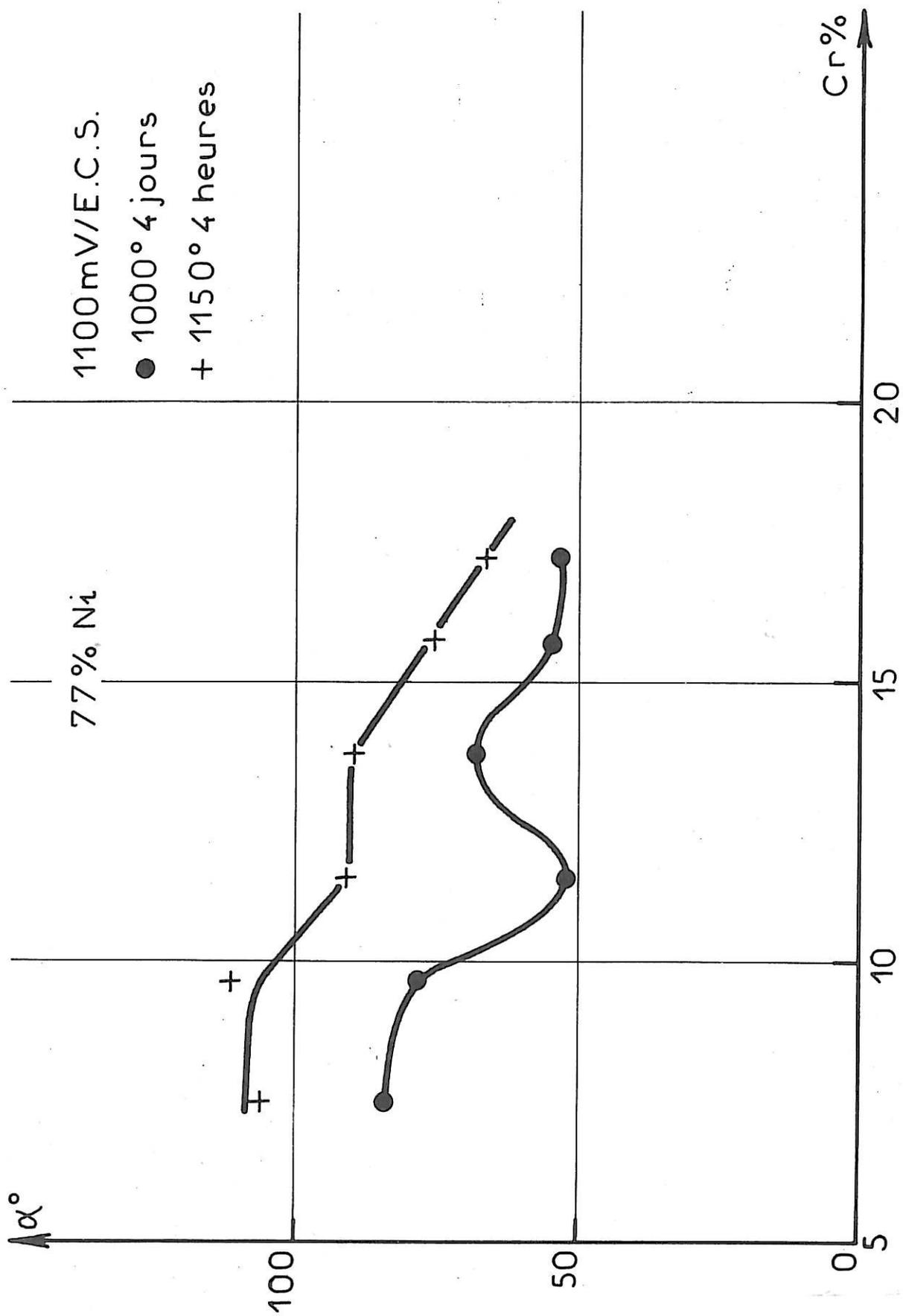


FIG. III.26

les 2 traitements montre une diminution de la corrosion intergranulaire quand la température de traitement augmente. Or on sait qu'une augmentation de la température produit une décroissance de la ségrégation, quand il existe une ségrégation en équilibre [III1]. Ce résultat amène donc à penser que la corrosion intergranulaire observée serait due au moins partiellement à un mécanisme de ségrégation du chrome. De plus on vient de remarquer que l'effet du soufre est aussi diminué par une augmentation de la température; on peut donc penser aussi qu'un phénomène de ségrégation serait le mécanisme d'action du soufre.

La figure III.27 montre que la profondeur du sillon augmente avec la teneur en chrome. Les sillons intergranulaires sont beaucoup plus profonds que pour les échantillons traités à 150°. Comme précédemment le mécanisme d'attaque proposé conduit au calcul du rapport h_J/h_S que l'on compare à $\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$. Le tableau III-12 donne les résultats obtenus.

% Cr	7,5	9,7	11,5	13,7	15,6	17,2
V_{mV}	1100	-	-	-	-	-
i_s mA/cm ²	1,3	2,16	3,45	4,97	5,4	6,5
h_S μ	7,4	10,6	10,4	10,1	10,0	11
H μ	10	18,3	27,8	23,3	40,2	39,5
$\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$	1,5	1,6	2,3	1,8	2,2	2,2
h_J/h_S	2,3	2,7	3,6	3,3	5,0	4,6

Tableau III-12

On constate que h_J/h_S est beaucoup plus grand que $\frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$. Le mécanisme proposé ne s'applique donc pas dans ce cas. Nous avons

déjà remarqué précédemment un écart à la relation $\frac{h_J}{h_S} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$ dans le cas où la hauteur H est de l'ordre de 15 μ . Or ici

les hauteurs sont supérieures à 15 μ . Par conséquent, nous pouvons encore supposer que l'hypothèse $V_F = V_S$ n'est valable que pour des profondeurs H de sillons inférieures à 15 μ . Ceci expliquerait que la relation (2) ne soit pas vérifiée pour ces alliages.

2. Influence du carbone sur la corrosion intergranulaire de l'Inconel 600 sensibilisé

Les échantillons d'Inconel 600 à teneur variable en carbone (0,002 - 0,007 - 0,017 - 0,033 - 0,053 % de carbone) hypertrempés (à 1 150° pendant 4 heures, trempé à l'eau) ont subi des recuits de 1 heure à 700° et de 75 heures à 700°.

Les courbes de polarisation de ces échantillons sensibilisés 1 heure à 700° ont été tracées dans les mêmes conditions que pour les échantillons hypertrempés. Elles se sont révélées identiques à celles-ci.

a. Maintiens potentiostatiques à 1 100 mV

Les échantillons sensibilisés 1 heure à 700° ont tous subi une attaque potentiostatique dans des conditions identiques à celles décrites précédemment : dans une solution d' H_2SO_4 2N à 25° à 1 100 mV, la densité de courant de dissolution étant 10 mA/cm² et la quantité d'électricité passée dans la cellule 40 C/cm². Puis ils sont observés au microscope électronique à balayage.

Pour l'échantillon à très basse teneur en carbone, la surface des grains et l'allure de l'attaque intergranulaire sont identiques à ce qui est observé sur un échantillon de même composition hypertrempé. L'angle moyen d'ouverture du sillon est de 50°, ce qui est un peu inférieur à celui de l'échantillon hypertrempé (65°).

Pour l'échantillon à 0,007 % de carbone, on observe 3 types de

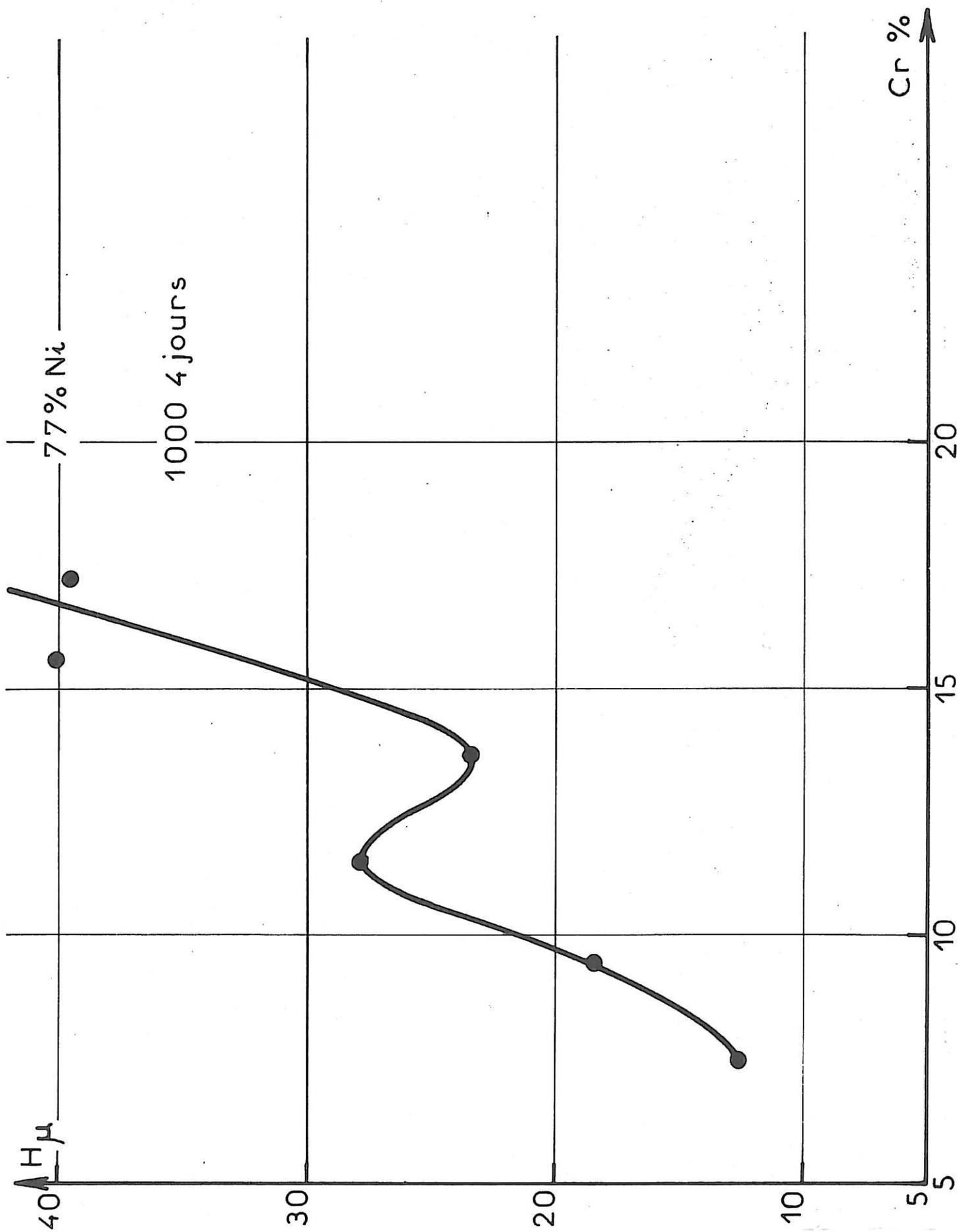


FIG. III.27

faciès aux joints de grains : certains joints présentent un sillon d'attaque d'allure habituelle, d'autres présentent un sillon déformé, d'autres enfin ne sont pas attaqués. La surface reste la même que celle d'un échantillon hypertrempé.

L'échantillon à 0,017 % de carbone présente quelques joints attaqués de façon irrégulière, mais la plupart des joints ne sont pas attaqués et sont marqués par un fin liseré en relief. La surface à l'intérieur des grains est très attaquée (beaucoup de cupules).

La surface de l'échantillon à 0,033 % de carbone sensibilisé est très attaquée, mais les joints ne le sont pas et sont marqués par le même liseré en relief que dans l'échantillon précédent.

L'observation de l'échantillon à 0,053 % de carbone sensibilisé conduit aux mêmes conclusions que pour le précédent. L'attaque de la surface y est encore plus importante. Sur cet échantillon un maintien potentiostatique à 1 100 mV plus long (passage de 100 C/cm²) a été effectué. Le faciès observé est du même type que pour l'attaque à 40 C/cm².

Sur les échantillons à 0,033 % et 0,053 % de carbone sensibilisé, on a réalisé des lames minces. Leurs observations au microscope électronique à transmission a révélé la présence de précipités aux joints de grains. Mais la technique de lames minces étant longue et délicate, par la suite nous avons cherché à révéler la présence de précipités à l'aide de répliques extractives sur des échantillons attaqués électrolytiquement.

Utilisant toujours la même méthode d'étude que pour les alliages hypertrempés, nous avons fait subir à l'échantillon à 0,053 % de carbone traité 75 heures à 700°, un maintien potentiostatique dans la solution d'H₂SO₄ 2N à 25, à 1 100 mV, 10 mA/cm², 40 C/cm². L'observation au microscope électronique à balayage montre une surface identique à celle du même échantillon non recuit. L'angle d'ouverture du sillon d'attaque intergranulaire est de 48°, donc identique à celui de l'alliage hypertrempé (48°).

Nous avons étudié le comportement de ces alliages sensibilisés à

teneur en carbone variable, d'une part à l'aide des méthodes utilisées précédemment pour les alliages hypereutectiques comme nous venons de le voir, d'autre part à l'aide d'une méthode utilisée par Jouve et al. [III12] pour déceler le rôle du carbone dans la corrosion intergranulaire d'Inconel sensibilisés.

b. Cette méthode consiste en un maintien de 15 minutes à 800 mV/ECS dans une solution d' H_2SO_4 2N à 25° (passivité), puis une montée rapide à 1 250 mV et un maintien de 3 minutes à 1 250 mV ($5,4 C/cm^2$, $30 mA/cm^2$). Les échantillons sont ensuite observés au microscope optique et au microscope électronique à balayage. De plus, sur chaque échantillon des répliques extractives sont effectuées après l'attaque, et observées au microscope électronique à transmission. Elles ont permis de mettre en évidence la présence de carbures de chrome. Ce traitement est effectué sur les échantillons dont la teneur en carbone varie de 0,007 % à 0,053 % recuits 1 heure à 700° et sur ceux recuits 75 heures à 700°. Les résultats obtenus sont présentés à l'aide des planches C et D. On y voit successivement :

(Ca) (Ca') la surface de l'échantillon contenant 0,007 % de carbone traité 1 heure à 700°, observée au microscope électronique à balayage et une réplique extractive effectuée sur cette surface.

(Cb) (Cb') le même échantillon traité 75 heures à 700°.

(Cc) (Cc') l'échantillon contenant 0,017 % de carbone traité 1 heure à 700°.

(Da) (Da') le même échantillon traité 75 heures à 700°.

(Db) (Db') l'échantillon contenant 0,053 % de carbone traité 1 heure à 700°.

(Dc) (Dc') le même échantillon traité 75 heures à 700°.

Pour les échantillons sensibilisés 1 heure à 700°, on observe :
- d'une part une corrosion transgranulaire localisée sur certains plans cristallographiques, dont l'importance augmente avec la teneur en

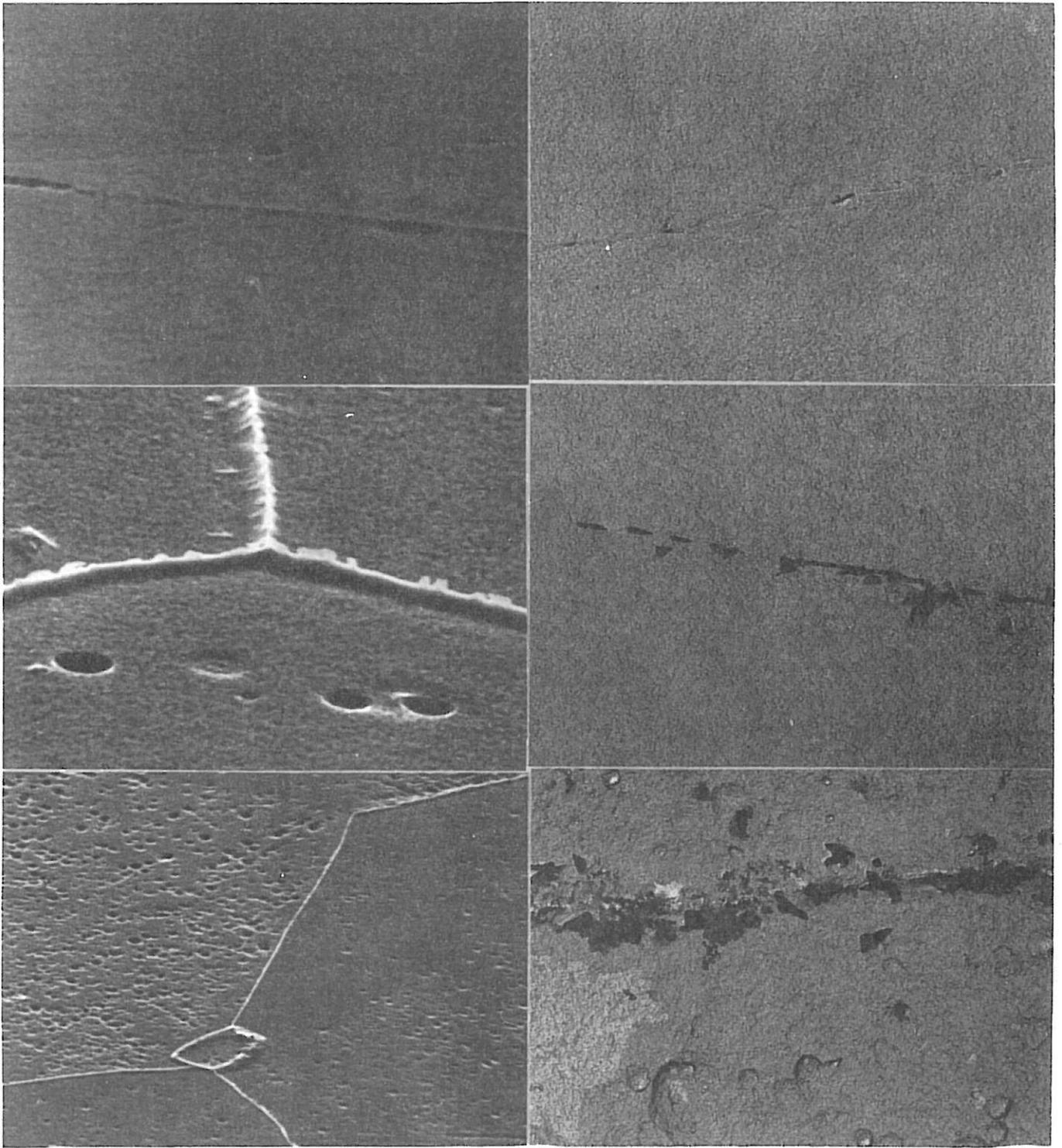


PLANCHE C

a	5 μ	a'	2 μ
b	5 μ	b'	2 μ
c	5 μ	c'	2 μ

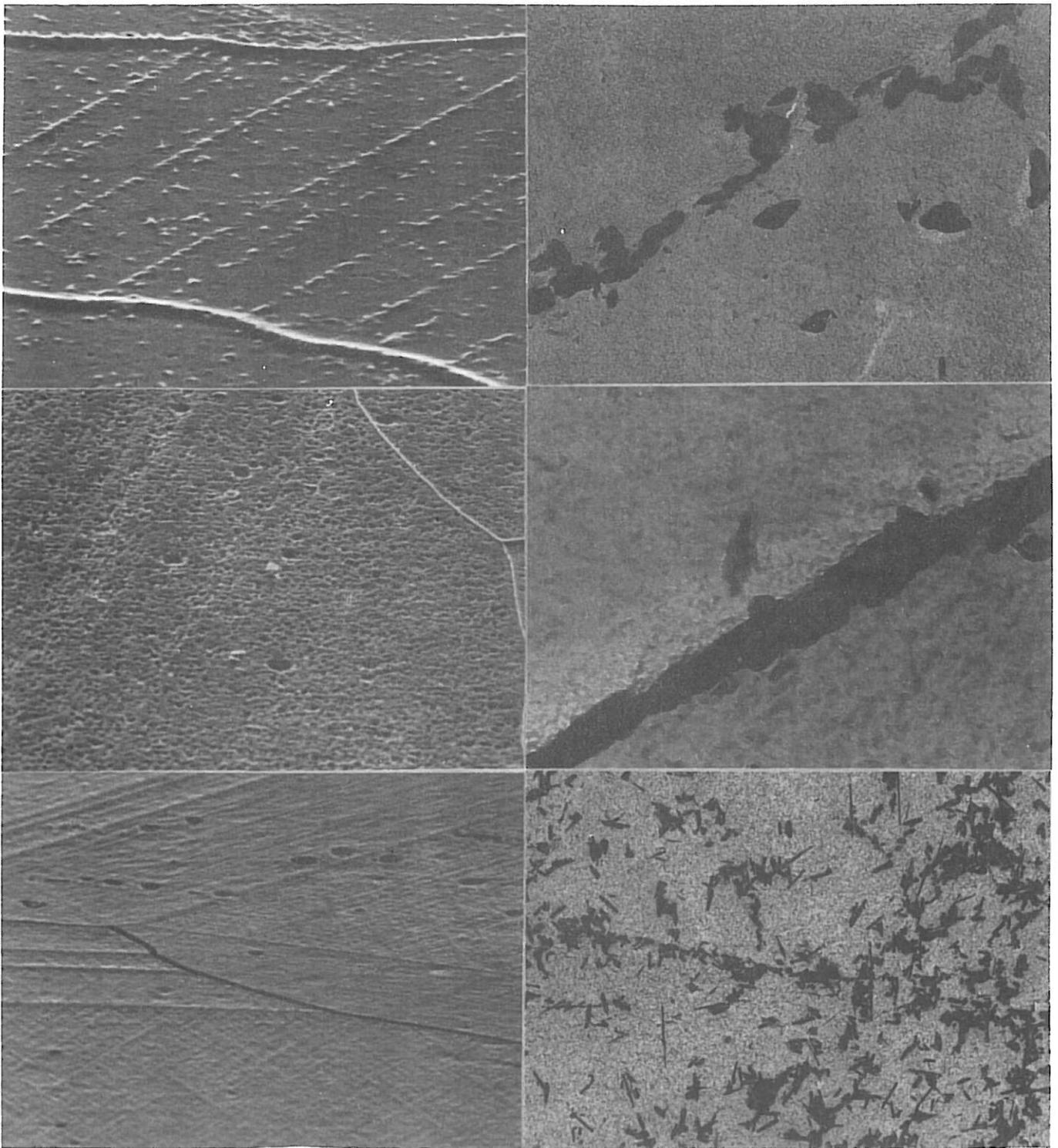


PLANCHE D

a	10 μ —	a'	2 μ —
b	10 μ —	b'	0,5 μ —
c	10 μ —	c'	2 μ —

carbone (la surface des grains de l'échantillon à 0,007 % de carbone n'est pas encore attaquée, celle de celui à 0,053 % est très attaquée);

- d'autre part, la disparition progressive du sillon intergranulaire et l'apparition d'un liseré en relief marquant les joints, avec l'augmentation de la teneur en carbone. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus après un maintien potentiostatique à 100 mV et 40 C/cm². Les répliques extractives effectuées sur ces échantillons révèlent la présence de précipités de Cr₇C₃ le long des joints de grains, dont la densité augmente avec la teneur en carbone. Mais aucun précipité de Cr₇C₃ n'a été trouvé à l'intérieur des grains.

Sur l'échantillon à 0,007 % de carbone recuit 75 heures à 700°, on observe encore une surface lisse, sans corrosion transgranulaire, et les répliques ne révèlent aucun précipité dans les grains. Par contre, sur les échantillons à plus forte teneur en carbone, il n'y a plus de corrosion transgranulaire, mais on observe des alignements de particules en relief dans les grains. Les répliques montrent qu'il s'agit de précipités de Cr₇C₃ alignés à l'intérieur des grains.

Sur ces échantillons recuits 75 heures à 700°, de 0,007 % à 0,033 % de carbone, les joints de grains sont marqués par un liseré en relief, de plus en plus continu quand la teneur en carbone augmente. L'échantillon à 0,053 % de carbone a des joints attaqués, les sillons d'attaque ont un profil habituel. Les répliques extractives révèlent la présence de précipités de Cr₇C₃ le long des joints, formant un ruban de plus en plus continu quand la teneur en carbone augmente.

Par ailleurs, les travaux faits au Centre de Recherche de Creusot-Loire, à Unieux, sur ces alliages [III13] ont permis de tracer les diagrammes reportés sur la figure I.4. On constate que pour des teneurs en carbone supérieures ou égales à 0,01 % (cette limite de solubilité est certainement plus basse), un traitement entre 500 et 800° provoque la précipitation de carbures de chrome et l'apparition de zones déchromées le long des joints de grains (le domaine délimité sur la figure correspond à la détection d'une déchromisation intergranulaire). L'augmentation de la teneur en carbone conduit à une déchromisation plus rapide et une rechromisation plus tardive. Ceci est en accord avec nos résultats, sauf en ce qui concerne la rechromisation.

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX : "ATTAQUE THERMIQUE"

En vue d'obtenir des données sur les propriétés superficielles et intergranulaires de ces alliages, nous avons effectué des attaques thermiques sous hydrogène et sous un mélange d'hydrogène et d'hélium.

I. Alliages à teneur en nickel variable

1. "Attaques thermiques" sous flux d'hydrogène purifié à 1 040°

5 traitements thermiques ont été effectués sur la série d'alliages à teneur en nickel variable et à 18 % de chrome, pendant les durées suivantes : 55 heures, 75, 90, 100, 120 heures.

a. Equilibre des tensions superficielles et intergranulaires

L'angle θ d'équilibre a été mesuré sur chacun des échantillons pour chaque durée de traitement thermique. On constate une grande dispersion des mesures pour une même teneur comme le montre la figure III.101 qui donne la variation de γ_J/γ_S en fonction de la teneur en nickel pour des échantillons traités 55 heures à 1 040°. Mais la figure III.102 qui représente la distribution de ces valeurs, montre qu'elles se répartissent en 3 groupes, les valeurs intermédiaires étant les plus fréquentes, pour chaque teneur. Nous avons constaté cette dispersion et cette répartition des valeurs de γ_J/γ_S pour tous les traitements. La valeur la plus faible apparaît pour tous les échantillons ; il n'en est pas de même pour la valeur la plus élevée. Mais aucune relation n'a pu être dégagée entre cette dernière et la teneur en nickel. Nous avons chaque fois séparé les valeurs les plus fréquentes des autres et nous n'avons considéré que la moyenne de ces valeurs pour étudier l'influence du temps et de la teneur en nickel sur le rapport γ_J/γ_S .

Le tableau III-101 montre pour chaque teneur en nickel les valeurs de γ_J/γ_S pour chaque durée de traitement.

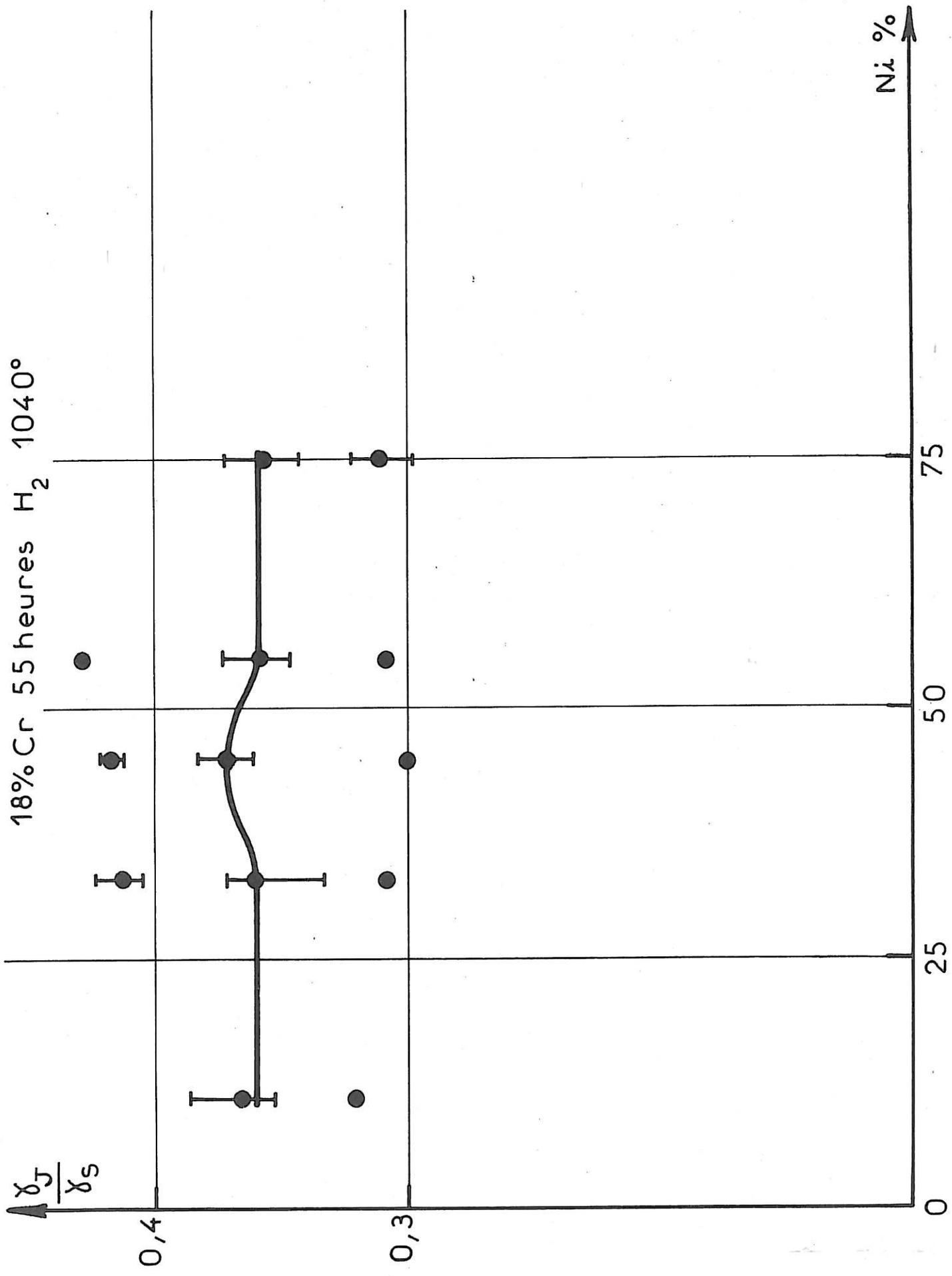
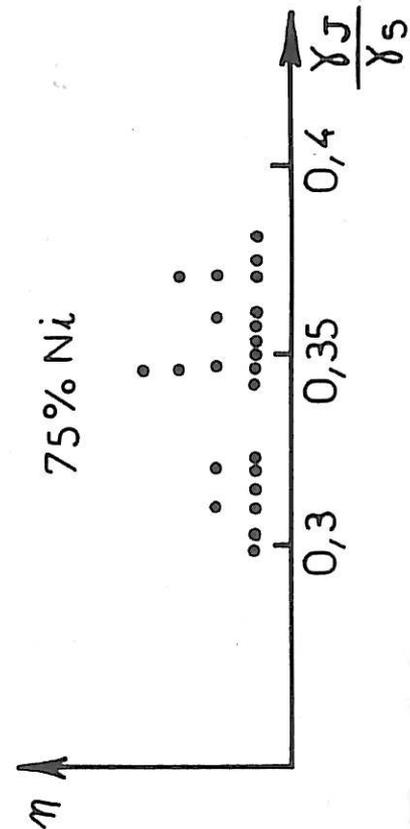
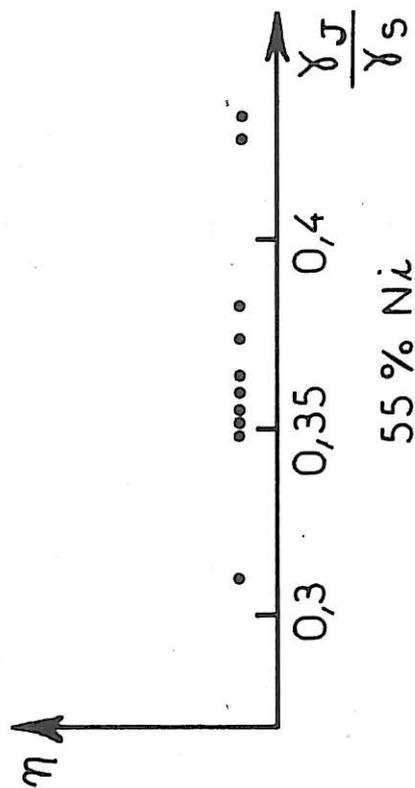
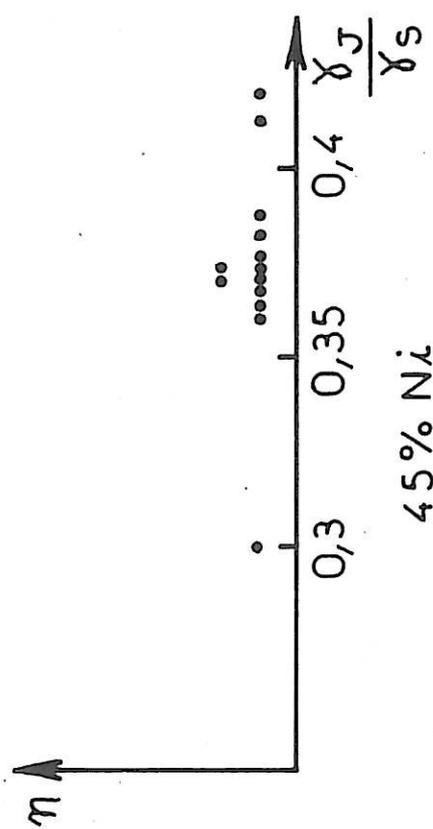
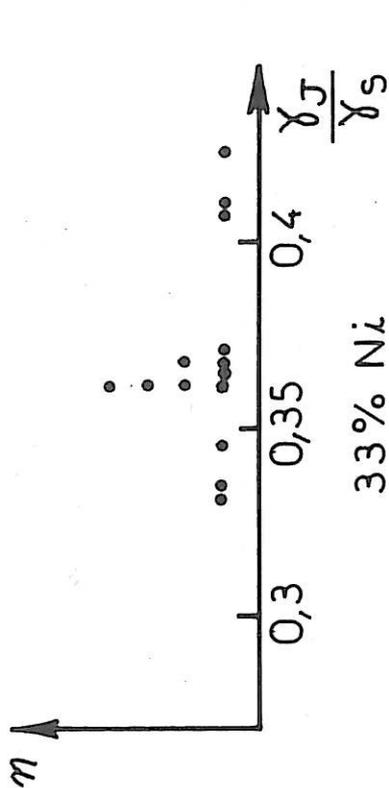
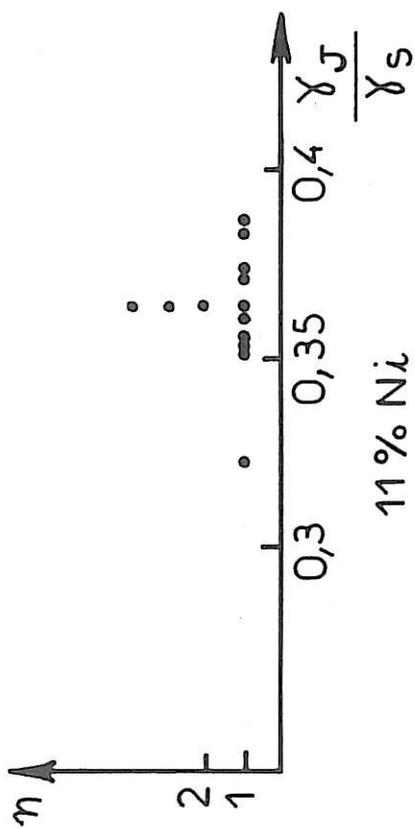


FIG. III - 101



18% Cr
55 heures
H₂
1040°

FIG. III.102

% Ni	55 heures	75 heures	90 heures	100 heures	120 heures
75	0,359 { 0,342 0,371	0,362 { 0,343 0,381	0,363	0,360 { 0,337 0,378	0,342 { 0,352 0,335
55	0,358 { 0,347 0,373	0,354 { 0,333 0,381	0,339		0,351 { 0,340 0,361
45	0,371 { 0,361 0,383	0,394 { 0,371 0,411	0,365 { 0,339 0,390		0,346 { 0,342 0,352
33	0,360 { 0,333 0,371	0,367 { 0,399 0,343	0,368 { 0,363 0,371	0,359 { 0,335 0,373	0,360 { 0,347 0,378
11	0,366 { 0,352 0,387		0,361 { 0,347 0,371		

Tableau III-101

$\frac{\gamma_J}{\gamma_S}$ à 1 040° sous H₂.

On peut admettre que γ_J/γ_S est indépendant du temps compte tenu de l'incertitude des mesures et de la dispersion due au fait que l'on compare des joints différents d'un polycristal. Par conséquent, la moyenne des valeurs de γ_J/γ_S les plus fréquentes pour toutes les durées de traitement a permis de tracer la courbe présentée sur la figure III.103 donnant la variation de γ_J/γ_S en fonction de la teneur en nickel à 1 040° sous hydrogène. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.102:

% Ni	γ_J/γ_S	Dispersion
75 %	0,361	{ 0,341 0,378
55 %	0,354	{ 0,340 0,372
45 %	0,369	{ 0,357 0,395
33 %	0,363	{ 0,346 0,377
11 %	0,361	{ 0,349 0,375

Tableau III-102

On constate que compte tenu de la dispersion des mesures, il est impossible de déterminer une modification de γ_J/γ_S avec la teneur en nickel, sauf autour de 40 % où le rapport semble un peu plus élevé. On peut donc admettre que $\gamma_J/\gamma_S = 0,360 \pm 0,02$ pour des teneurs en nickel inférieures à 40 % et supérieures à 50 %; et $\gamma_J/\gamma_S = 0,375 \pm 0,02$ entre ces 2 teneurs (Fig. III.103). Cela signifie donc que l'énergie libre des joints de grains (à forte désorientation) et celle de la surface ont sensiblement la même évolution en fonction de la teneur en nickel.

Si nous revenons aux différents groupes de valeurs de γ_J/γ_S trouvés, nous remarquons que les faibles valeurs ($\approx 0,31$) pourraient correspondre à des joints de grains de faible désorientation pour lesquels l'énergie intergranulaire est plus petite que pour des joints à grande désorientation, qui sont les joints les plus fréquents. Le rapport entre

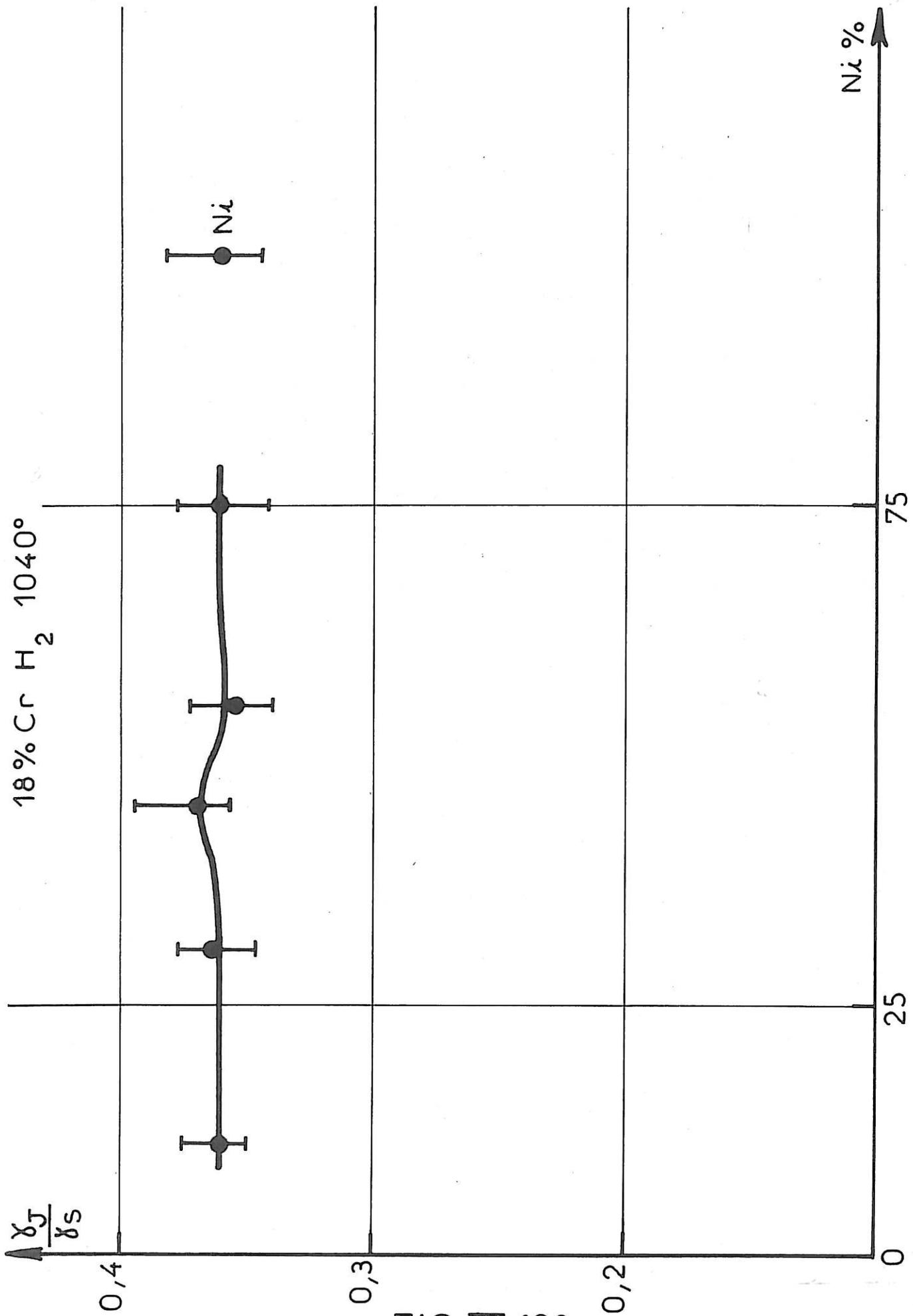


FIG. III.103

ces 2 types de valeurs de γ_J/γ_S est de 1,2. Or, Gjostein et Rhines [III14] ont mesuré les rapports γ_J/γ_S pour des joints de grains de flexion du cuivre d'angle de désorientation variable à 1 065°. Les valeurs de γ_J/γ_S trouvées se répartissent de la façon suivante :

Groupe(1)	$\gamma_J/\gamma_S < 0,144$	pour les désorientations $\beta < 6^\circ$
" (2)	$0,202 < \gamma_J/\gamma_S < 0,222$	$9^\circ < \beta < 12^\circ$
" (3)	$0,294 < \gamma_J/\gamma_S < 0,338$	$16^\circ < \beta < 28^\circ$
" (4)	$0,356 < \gamma_J/\gamma_S < 0,374$	$32^\circ < \beta < 40^\circ$
	$0,374 > \gamma_J/\gamma_S > 0,353$	$40^\circ < \beta < 53^\circ$

On constate qu'entre le groupe (4) et le groupe (3) le rapport des valeurs de γ_J/γ_S est de 1,2.

On trouve de même un rapport de l'ordre de 1,2 entre γ_J/γ_S pour des joints de grains de torsion d'angle de désorientation compris entre 30 et 45° et γ_J/γ_S pour des joints de torsion d'angle compris entre 9° et 30°.

Cependant, les valeurs faibles de γ_J/γ_S trouvées pour chaque échantillon ne sont pas suffisamment nombreuses pour pouvoir à partir de leur valeur moyenne en déduire une variation en fonction de la teneur en nickel.

Les valeurs élevées de γ_J/γ_S pourraient correspondre à des orientations cristallines particulières de la surface pour lesquelles γ_S a une valeur plus faible que dans le cas général, comme nous l'avons rappelé précédemment.

b. Cinétique de croissance des sillons

Nous venons de voir que θ reste constant quelle que soit la durée du maintien à haute température. Par contre, la largeur W du sillon (mesurée entre les sommets des bourrelets de part et d'autre du joint) augmente avec le temps de maintien. Nous avons mesuré cette largeur W du sillon pour chaque teneur en nickel et pour chaque durée de traitement. On constate une grande dispersion des mesures pour une même teneur en

nickel. En utilisant la valeur moyenne des mesures effectuées sur chaque échantillon, on a tracé pour chaque durée de traitement les courbes donnant la variation de la largeur en fonction de la teneur en nickel. La figure III.104 donne la courbe pour le traitement de 55 heures. Pour les traitements de 55 heures, 90 heures et 100 heures, la largeur présente autour de 30 % de nickel un léger minimum et un maximum autour de 55 %. Mais le traitement de 75 heures ne donne pas la même évolution de W . En effet, il est nécessaire de regarder la distribution des valeurs trouvées pour chaque teneur en nickel et chaque durée. La figure III.103 montre cette distribution pour le traitement de 55 heures. On constate que pour chaque teneur les valeurs de W se répartissent en 2 groupes. Le diagramme de répartition des valeurs de W a été effectué pour chaque traitement. On constate alors qu'il est nécessaire de distinguer 3 groupes de valeurs de W pour chaque teneur en nickel. On a vu dans le chapitre précédent que W est fonction du produit ($D_S \gamma_S$) du coefficient de diffusion superficielle et de l'énergie libre superficielle. Nous avons indiqué aussi que Blakely et Mykura [III15, III16] ont montré que pour le fer γ et le nickel, D_S et γ_S varient avec l'orientation de la surface. Mais γ_S est beaucoup moins sensible à l'orientation cristallographique que D_S . On peut donc attribuer la grande dispersion des valeurs expérimentales de W pour chaque échantillon aux variations de D_S et de γ_S avec l'orientation cristalline. Si le mécanisme prépondérant responsable de la formation du sillon est la diffusion superficielle (ce qui est le cas comme nous le verrons), on peut considérer que cette dispersion est due essentiellement à la variation de D_S , compte tenu de l'importance relative de leurs variations. Il faut alors noter que cette variation avec l'orientation cristalline est suffisamment importante pour masquer une évolution en fonction de la teneur en nickel. Il est donc nécessaire de distinguer chaque groupe de valeurs de W pour chaque teneur en nickel et chaque durée de traitement. On peut alors tracer pour chaque durée les courbes donnant l'évolution de chaque type de largeur (type a, b, c) en fonction de la teneur en nickel. Les figures III.106 et 107 donnent ces courbes pour les traitements de 55 heures et 120 heures. On constate que W présente un minimum autour de 30 % de nickel et un maximum autour de 55 % de nickel.

Remarquons que s'il n'y a pas de textures, un plus grand nombre de mesures devraient donner le même type de courbe $W = f(\% \text{ Ni})$ pour la valeur moyenne des mesures de W et pour chacun des 3 groupes de largeurs.

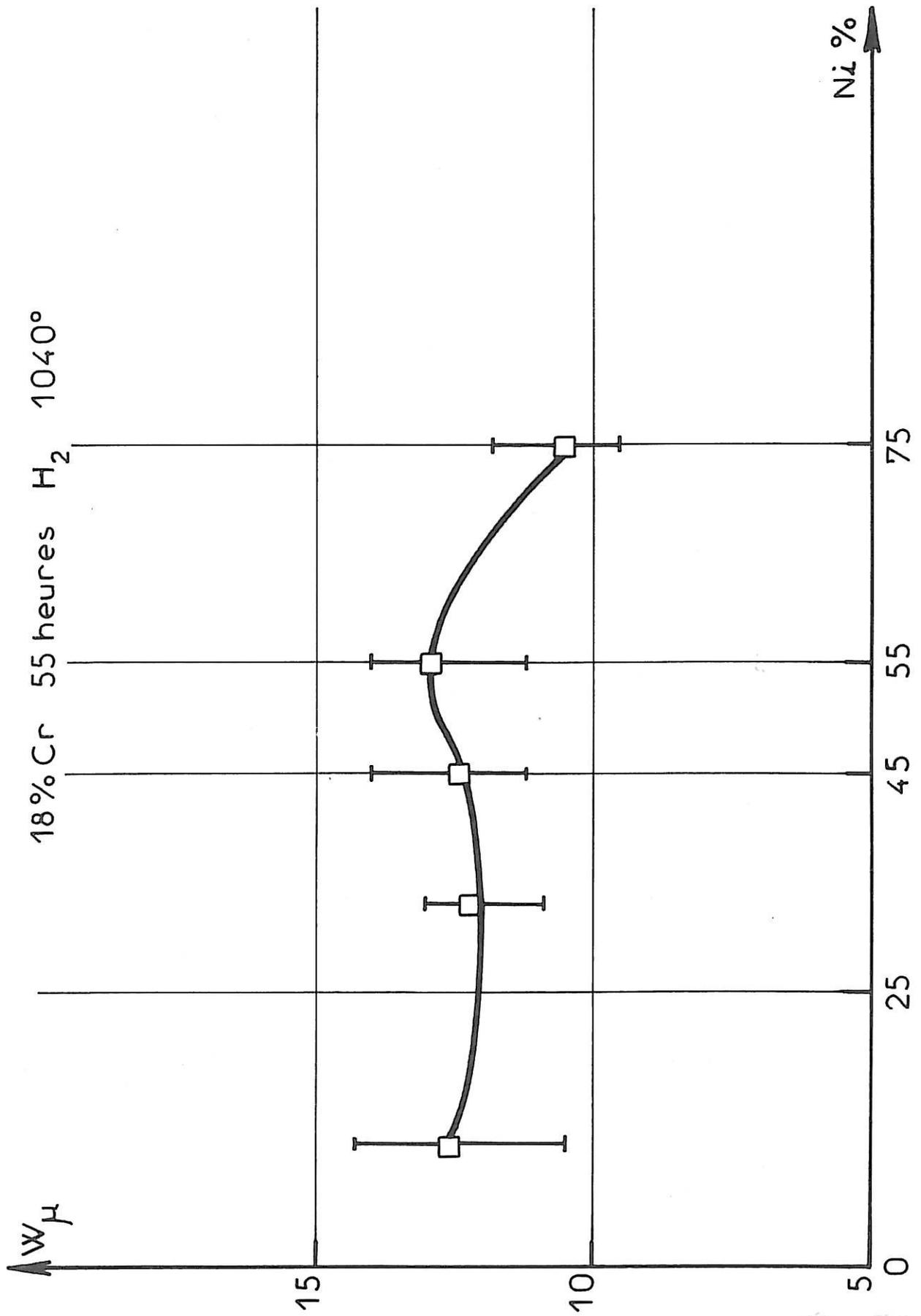


FIG. III_104

18% Cr
55 heures
H₂
1040°

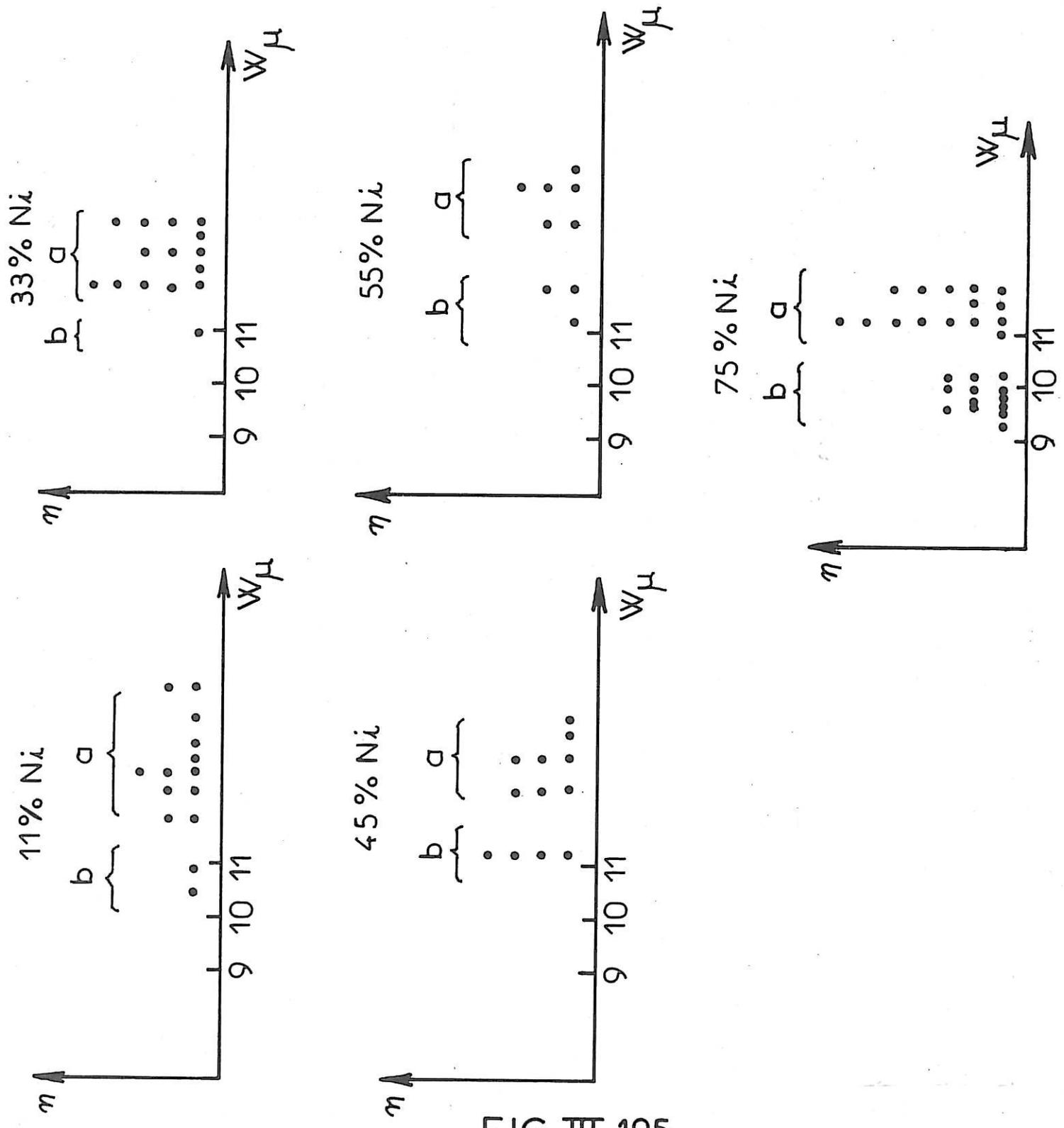


FIG. III.105

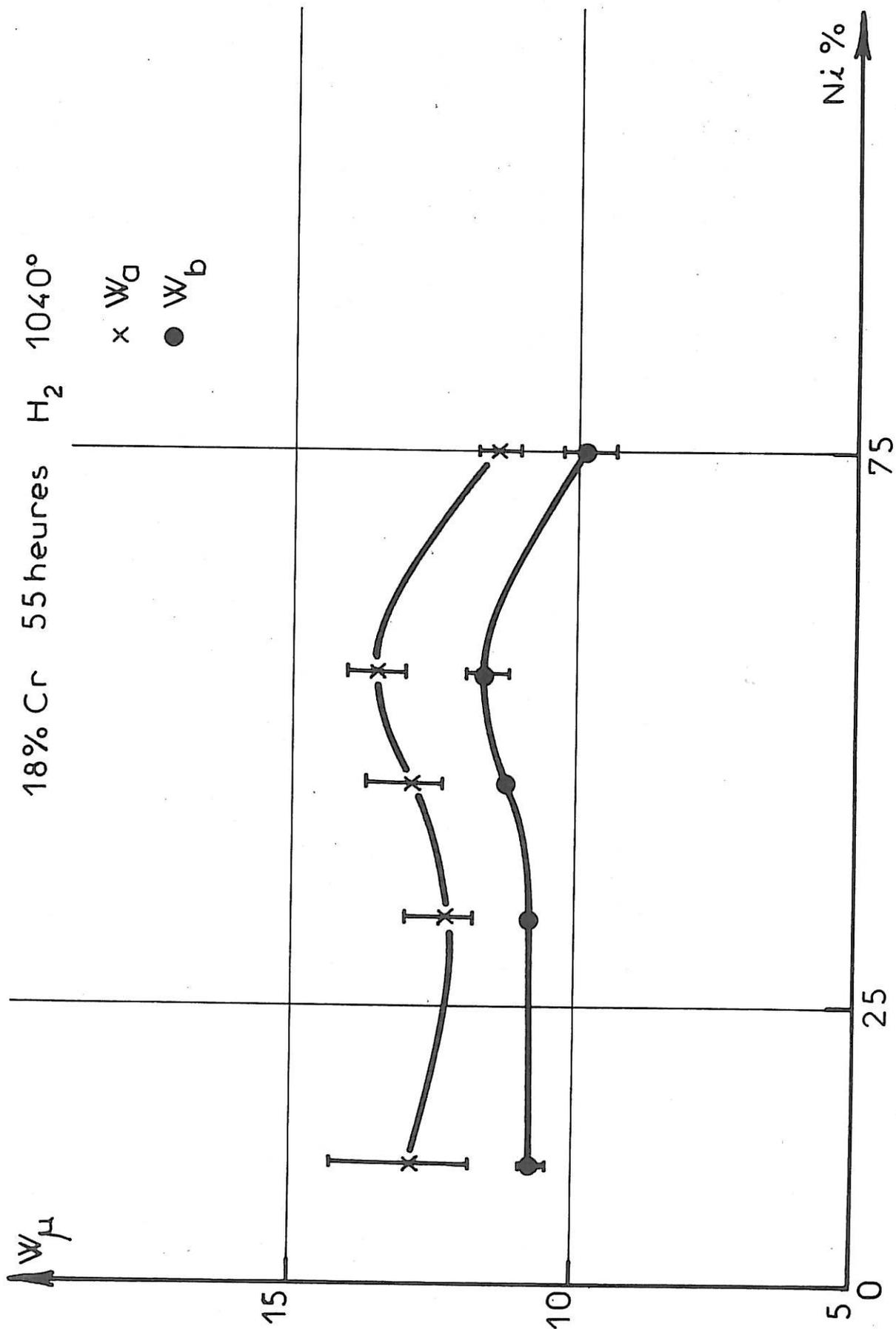


FIG. III.106

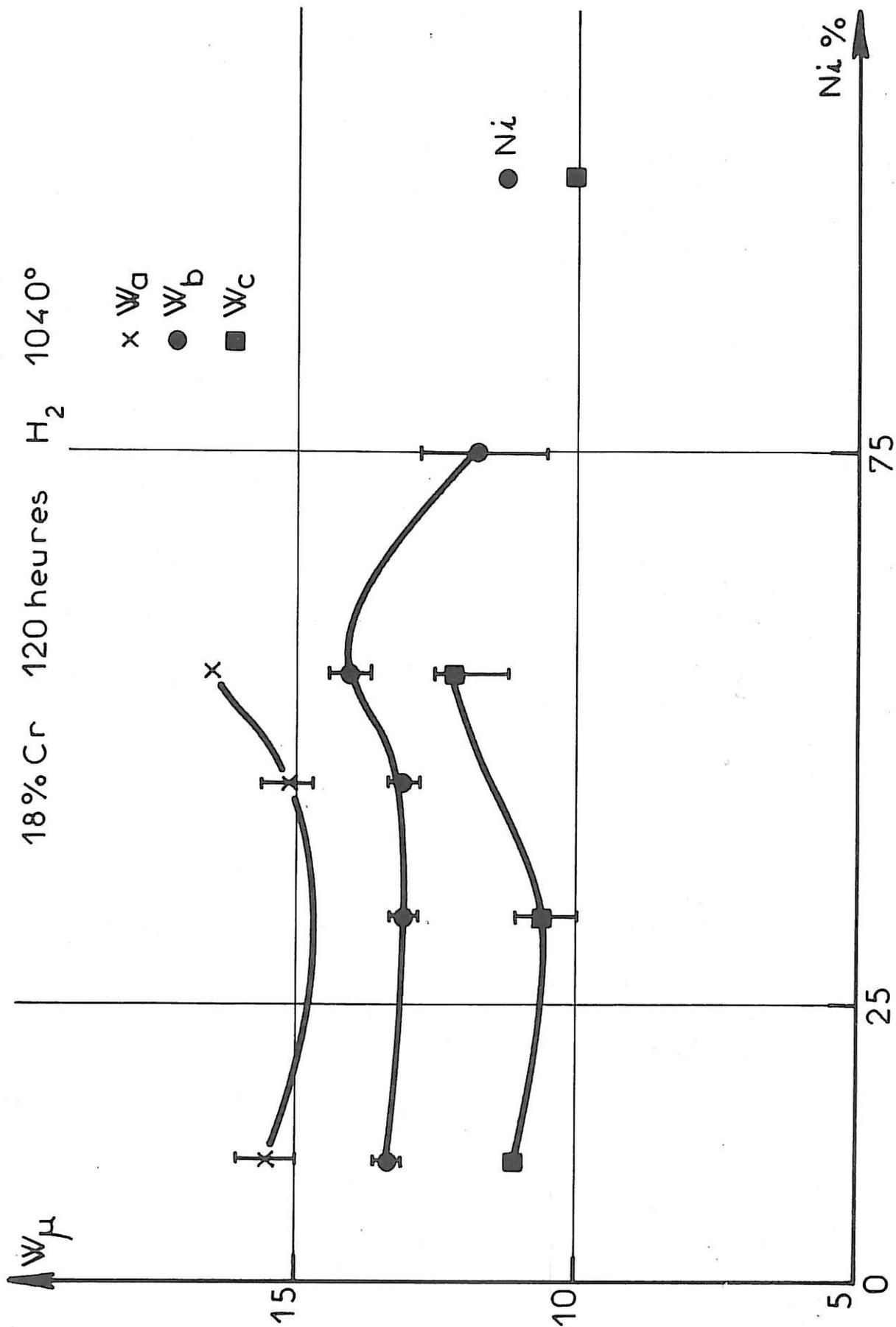


FIG. III.107

D'après la théorie rappelée au chapitre précédent, l'étude de la variation de la largeur en fonction du temps doit permettre de déterminer le mécanisme prépondérant responsable de la formation du sillon.

Si le seul mécanisme mis en jeu est la diffusion superficielle, la relation liant W et t est :

$$W^4 = (4,6)^4 B t \quad \text{avec } B = D_S \gamma_S \frac{v \Omega^2}{kT}$$

S'il s'agit de la diffusion en volume :

$$W^3 = (5,02)^3 A' t \quad A' = D_V \gamma_S \frac{\Omega}{kT}$$

S'il s'agit d'évaporation condensation :

$$W^2 = \lambda^2 C t$$

Nous avons donc porté en fonction du temps les quantités W^4 , W^3 , W^2 , pour chaque teneur en nickel et pour chaque groupe de largeurs. A titre d'exemple les figures III.108 à 112 montrent les courbes obtenues pour les alliages à 75 et 33 % de nickel. Compte tenu de la dispersion des mesures, on peut considérer que W^4 admet une représentation linéaire en fonction du temps (avec pour $t = 0$, $W = 0$) passant par l'origine, pour tous les échantillons et tous les types de largeurs. On peut donc considérer que le mécanisme prépondérant est la diffusion superficielle.

Si on admet que la théorie de Mullins, établie pour un métal pur, peut s'appliquer en première approximation à un alliage, la largeur du sillon varie avec le temps selon la relation :

$$\frac{W^4}{t} = (4,6)^4 \frac{D_S \gamma_S v \Omega^2}{kT}$$

avec $T = 1313^\circ \text{ K}$

$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/deg}$

Ω est le volume atomique (en cm^3/atome)

v est la densité de surface des atomes (en atome/cm^2).

Les alliages considérés sont cubiques à faces centrées, donc $\Omega = \frac{a^3}{4}$, où a est la maille du réseau cubique. $v = \Omega^{-2/3}$, donc $\Omega^2 v = \Omega^{4/3} = 4^{-4/3} a^4$.

Pour chaque alliage, a a été déterminé par diffraction de rayons X par J. Amblard, que je remercie infiniment. Le tableau III-103 donne les valeurs de a obtenues. On constate que a diminue quand la teneur en nickel augmente.

% Ni	75	55	45	33	11
a (Å)	3,5583	3,5726	3,5708	3,5756	3,5772

Tableau III-103

On peut donc calculer pour chaque alliage la quantité $D_S \gamma_S$ à partir des valeurs expérimentales de a et de W . Cependant, pour W_c de l'alliage à 11 % de nickel, il semble que $W^3 = f(t)$ soit plus proche d'une droite passant par l'origine que $W^4 = f(t)$. On peut se demander si les 2 mécanismes, diffusion superficielle et diffusion en volume, ne donneraient pas une contribution du même ordre de grandeur à la largeur du sillon. On a vu que dans le cas de diffusion en volume seule, la largeur du sillon est liée au temps par la relation :

$$\frac{W^3}{t} = (5,02)^3 D_V \frac{\gamma_S \Omega}{kT}$$

Or, les coefficients de diffusion en volume ont été déterminés par des expériences de diffusion de radiotraceurs [III17, III18]. On trouve ainsi pour l'alliage à 11 % de nickel :

$$\begin{aligned} D_V \text{ Cr} &= 14,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_V \text{ Ni} &= 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_V \text{ Fe} &= 8,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

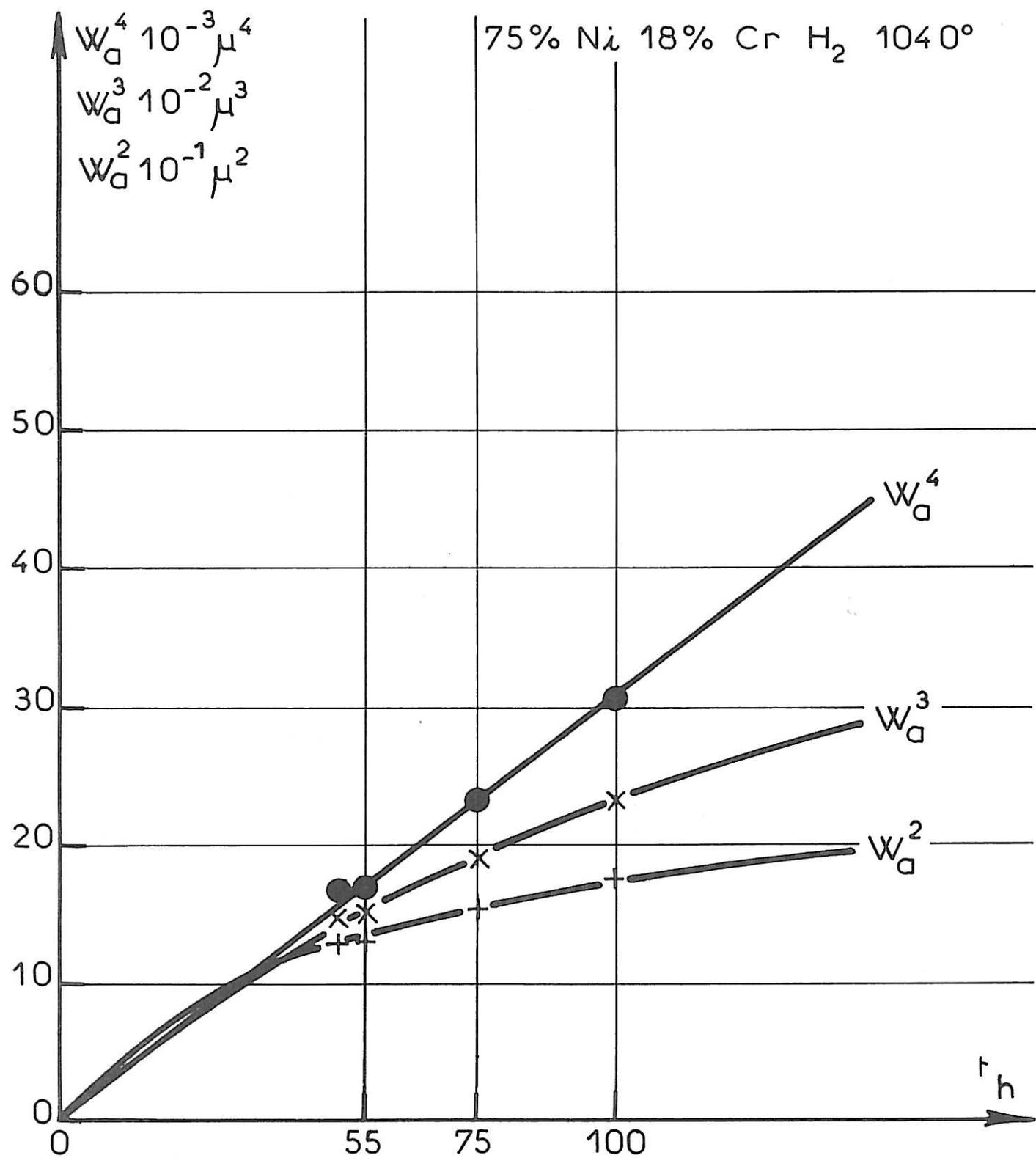


FIG. III_108

75% Ni 18% Cr H₂ 1040°

$W_b^4 \cdot 10^{-3} \mu^4$
 $W_b^3 \cdot 10^{-2} \mu^3$
 $W_b^2 \cdot 10^{-1} \mu^2$

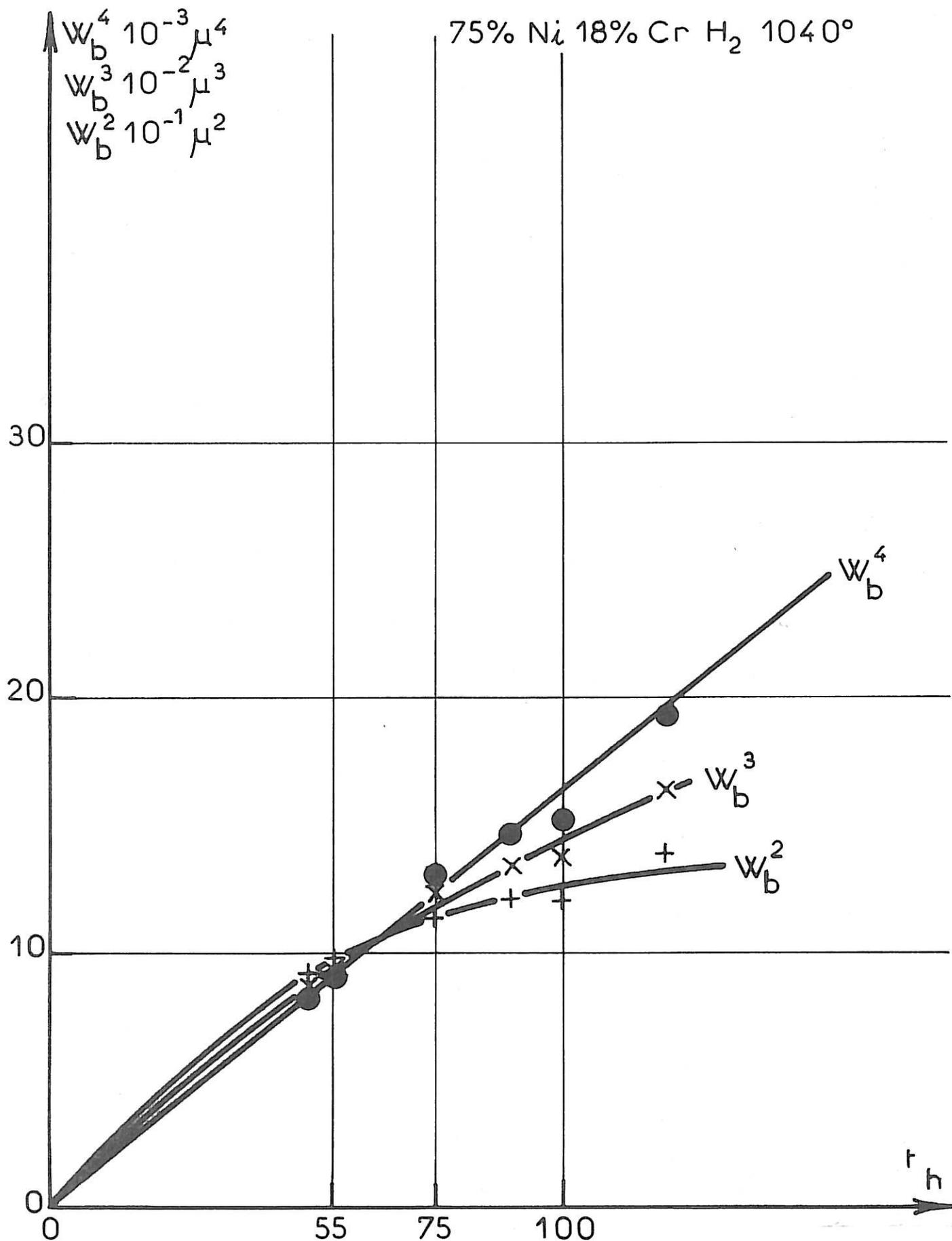


FIG. III.109

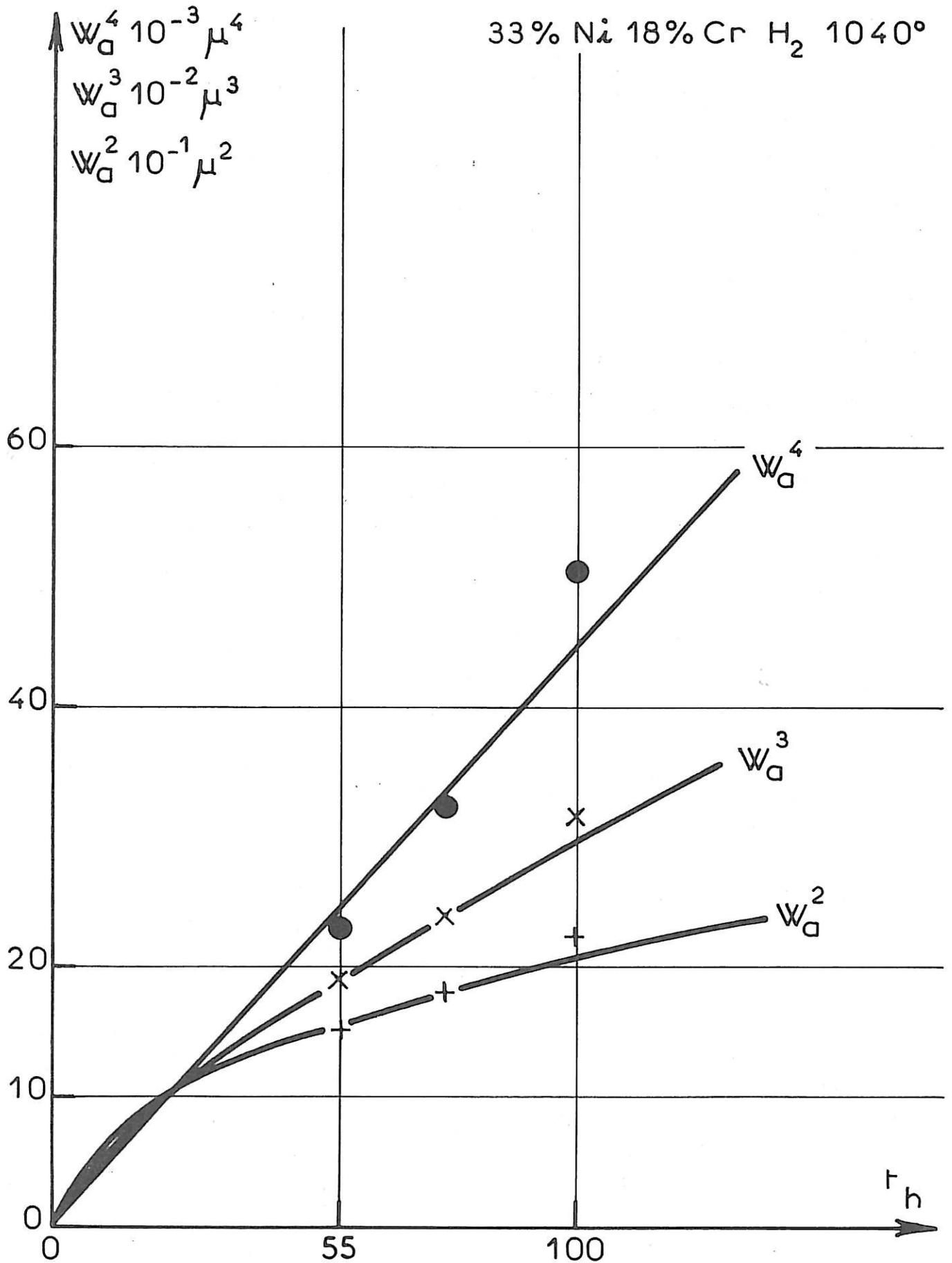


FIG. III.110

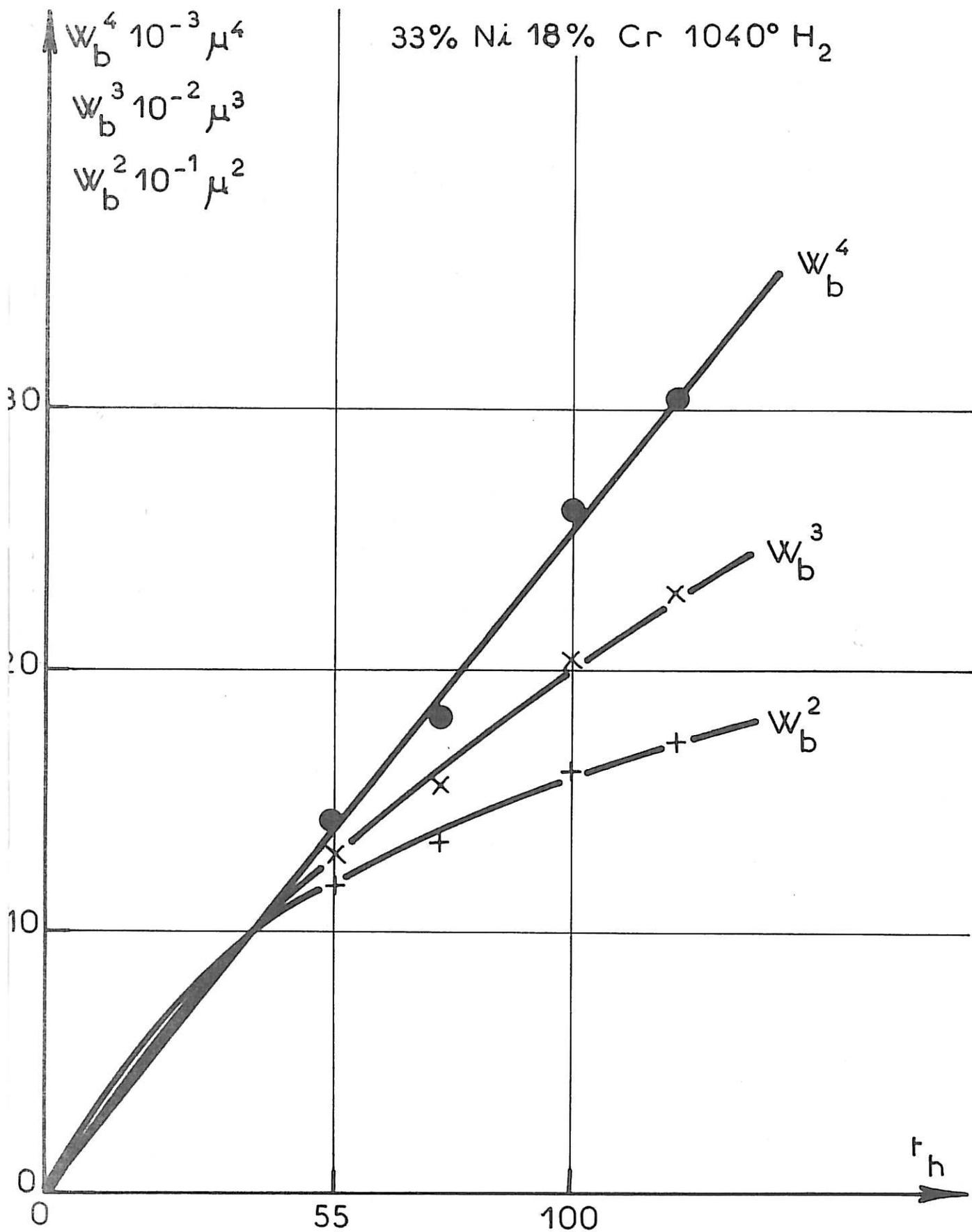


FIG. III.111

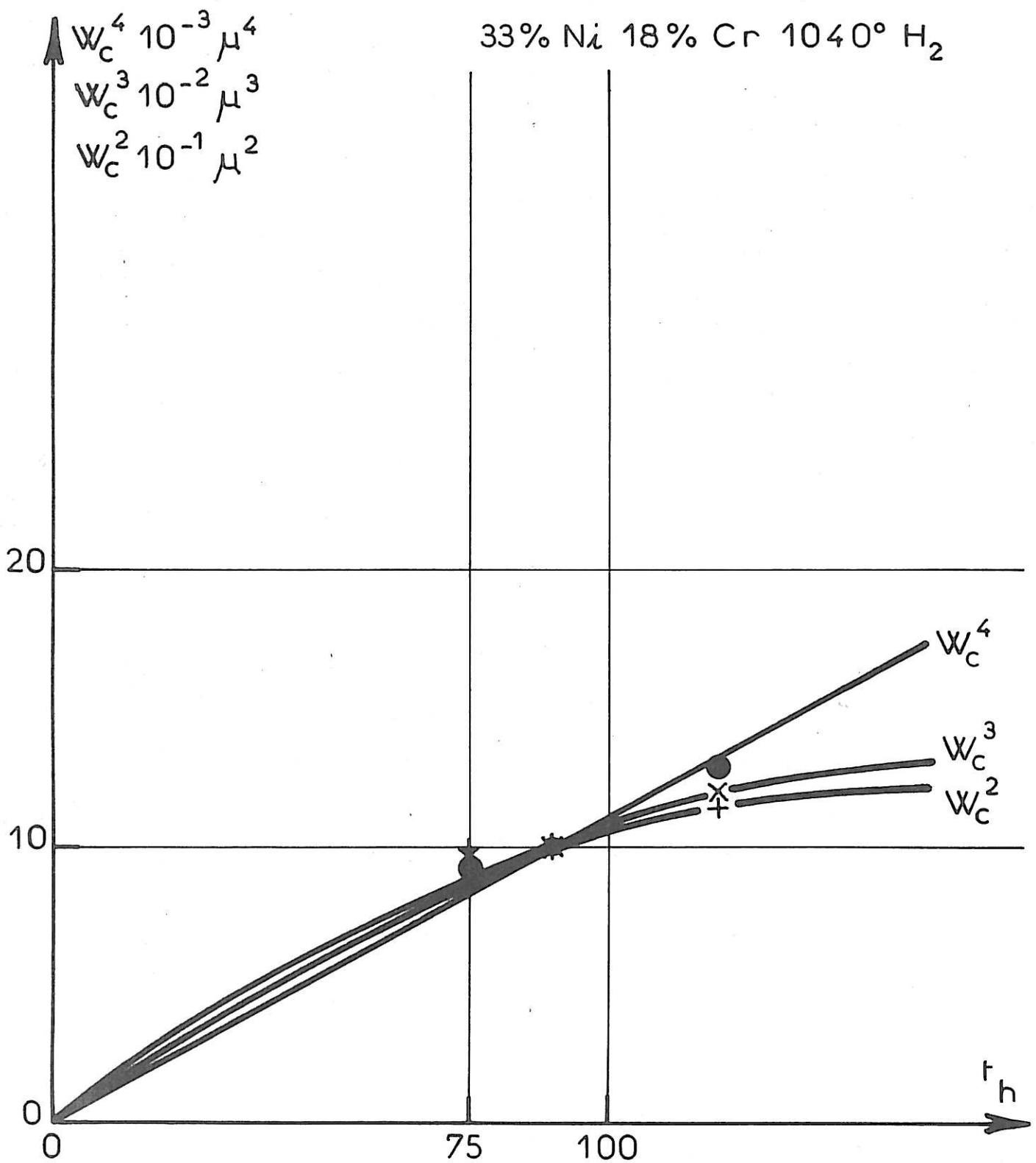


FIG. III.112

On peut donc déterminer γ_S à l'aide de l'équation précédente : on obtient alors pour γ_S une valeur beaucoup trop élevée ($\approx 20\ 000\ \text{mJ/cm}^2$). Ceci montre que la contribution du phénomène de diffusion en volume à la formation du sillon intergranulaire est négligeable devant celle de la diffusion superficielle. La dispersion des mesures expérimentales est donc seule responsable de l'écart de $W^4 = f(t)$ avec une droite. On peut donc admettre que la quantité $\frac{W^4}{t}$ est indépendante du temps compte tenu des incertitudes de mesures. On utilise donc la moyenne des valeurs de $\frac{W^4}{t}$ pour chaque durée de traitement pour tracer la courbe donnant $\frac{W^4}{t}$ en fonction de la teneur en nickel pour les 3 types de largeur (Fig. III-113 et tableau III-104). On en déduit la variation de $D_S \gamma_S$ en fonction de la teneur en nickel (Fig. III-114 et tableau III-105). $D_S \gamma_S$ présente un léger minimum autour de 30 % de nickel et un maximum autour de 55 %.

% Ni	75	55	45	33	11
$\frac{W_a^4}{t}$	85,73	169,66	128,97	120,41	134,59
$\frac{W_b^4}{t}$	45,47	92,10	72,50	70,22	71,33
$\frac{W_c^4}{t} \cdot 10^{-3} \frac{\mu^4}{s}$		51,27	45,19	31,39	33,63

Tableau III-104

% Ni	75	55	45	33	11
$(D_S \gamma_S)_a$	13,7	26,8	20,4	18,9	21,1
$(D_S \gamma_S)_b$	7,3	14,5	11,5	11,0	11,2
$(D_S \gamma_S)_c$		8,2	7,1	5,0	5,3
10^{-7} mJ/s					

Tableau III-105

2. "Attaques thermiques" sous atmosphère d'hydrogène-hélium à 2 % d'hydrogène à 1 100°C

4 traitements ont été effectués pendant les durées suivantes : 69 h, 63 h, 46 h 30, 28 h 30.

a. Equilibre des tensions superficielles et interfaciales

De même que précédemment, l'angle d'équilibre θ a été mesuré sur chacun des échantillons et pour chaque durée de traitement. On constate aussi une grande dispersion de mesures sur une même teneur en nickel, comme le montre la figure III.115 qui donne la variation de γ_J/γ_S mesurée sur des échantillons traités pendant 69 heures. Mais la figure III.116 qui représente la distribution de ces valeurs, montre, de même que dans le cas précédent, leur répartition en 3 groupes, les valeurs intermédiaires étant les plus fréquentes. Cette répartition des valeurs de γ_J/γ_S apparaît sur tous les traitements et on lui donne la même explication que dans le cas précédent. En ne considérant que les valeurs de γ_J/γ_S les plus fréquentes et en faisant leur moyenne pour chaque teneur en nickel et chaque traitement, on a tracé les courbes qui montrent la variation de γ_J/γ_S en fonction du temps. Le tableau III-106 donne les valeurs obtenues :

% Ni	69 heures	63 heures	46 heures 30	28 heures 30
75	0,389 { 0,376 0,404	0,390 { 0,385 0,397	0,383 { 0,368 0,399	0,390
55	0,399 { 0,383 0,412			0,387
45	0,397 { 0,376 0,412	0,397 { 0,387 0,409		0,404 { 0,394 0,414
33	0,394 { 0,394 0,404		0,390 { 0,382 0,399	0,386 { 0,382 0,392
11	0,398 { 0,394 0,402	0,383 { 0,368 0,394	0,396 { 0,390 0,402	0,397 { 0,394 0,400

Tableau III-106

$\frac{\gamma_J}{\gamma_S}$ à 1 100° sous H₂He.

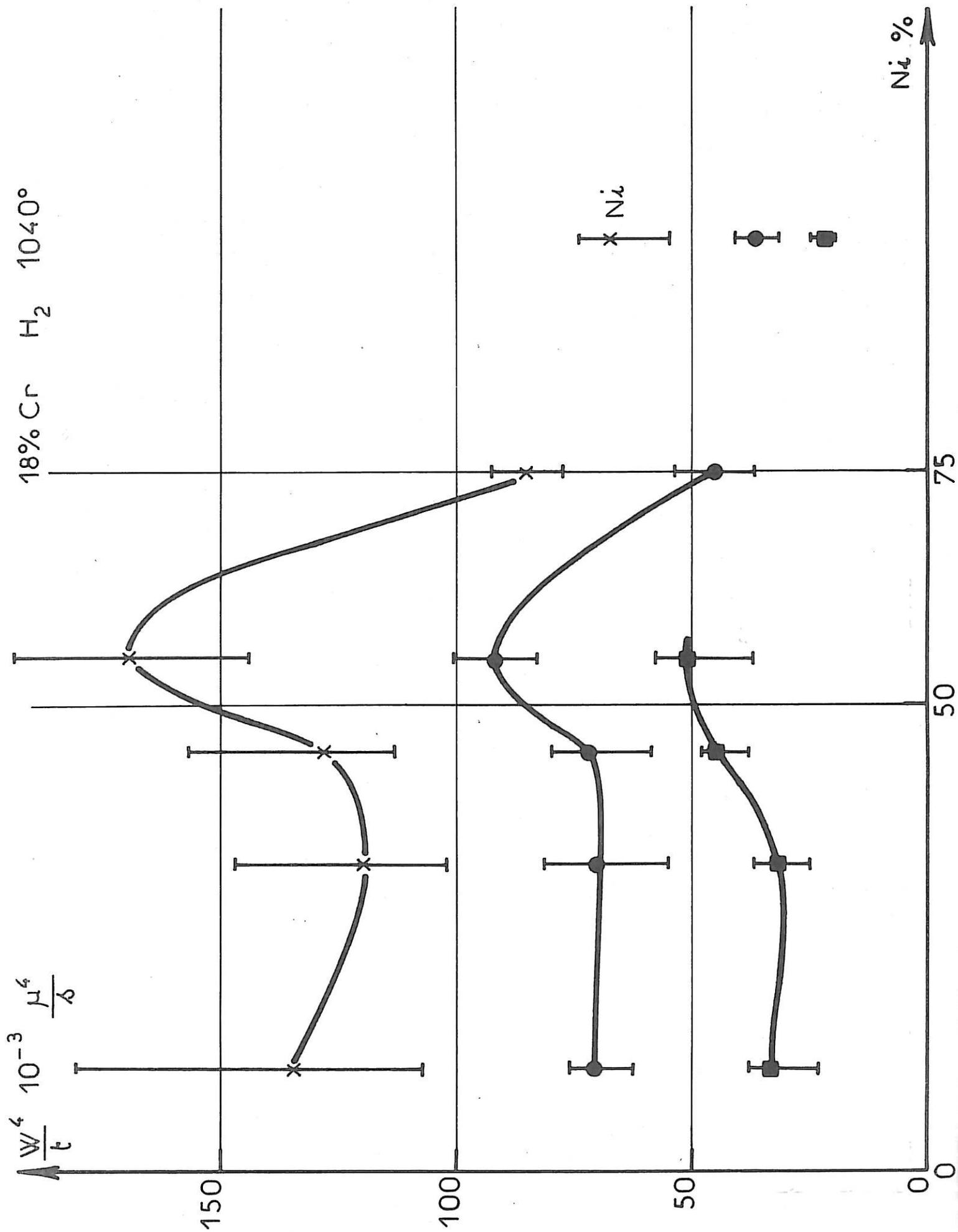


FIG. III.113

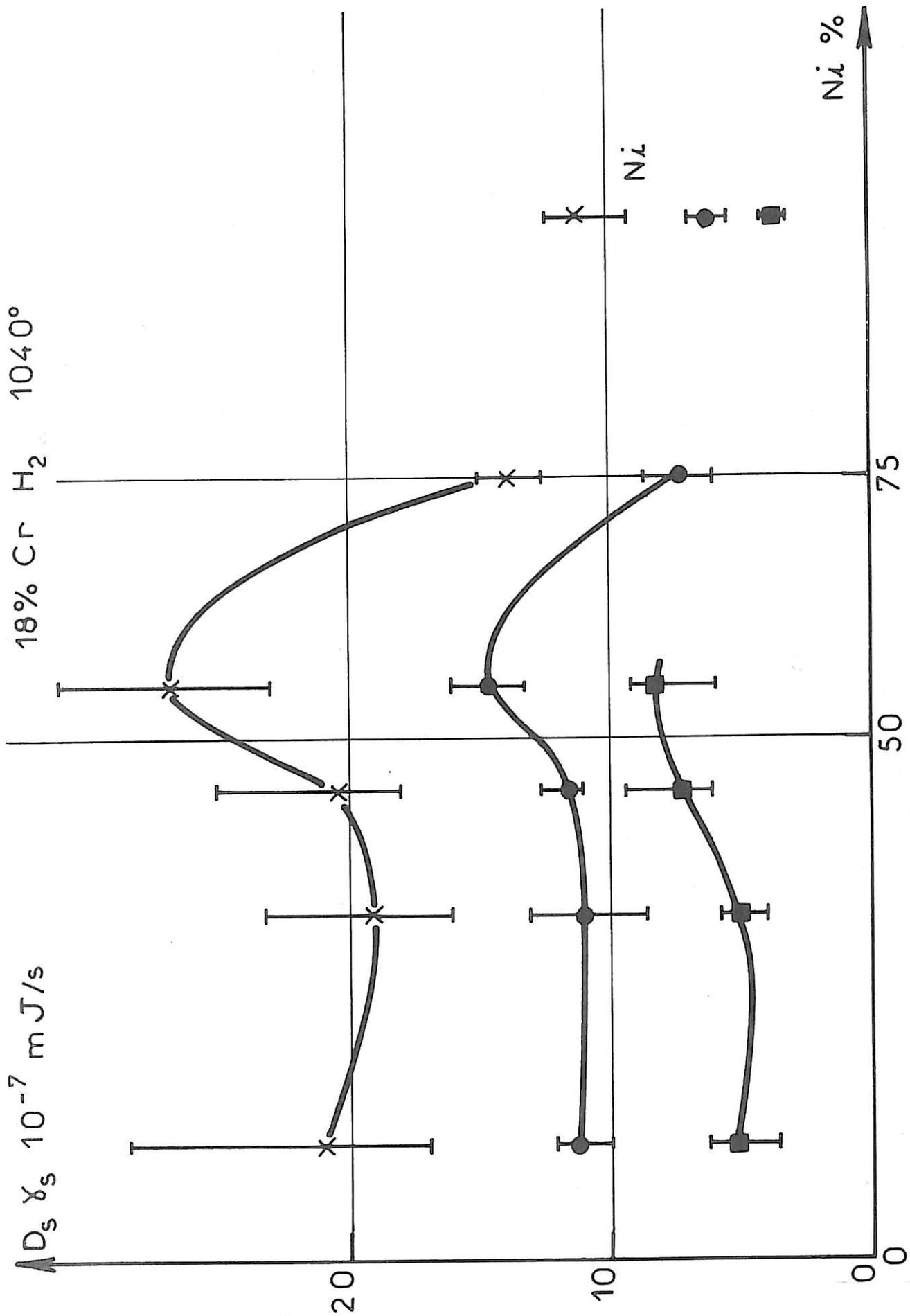


FIG. III.114

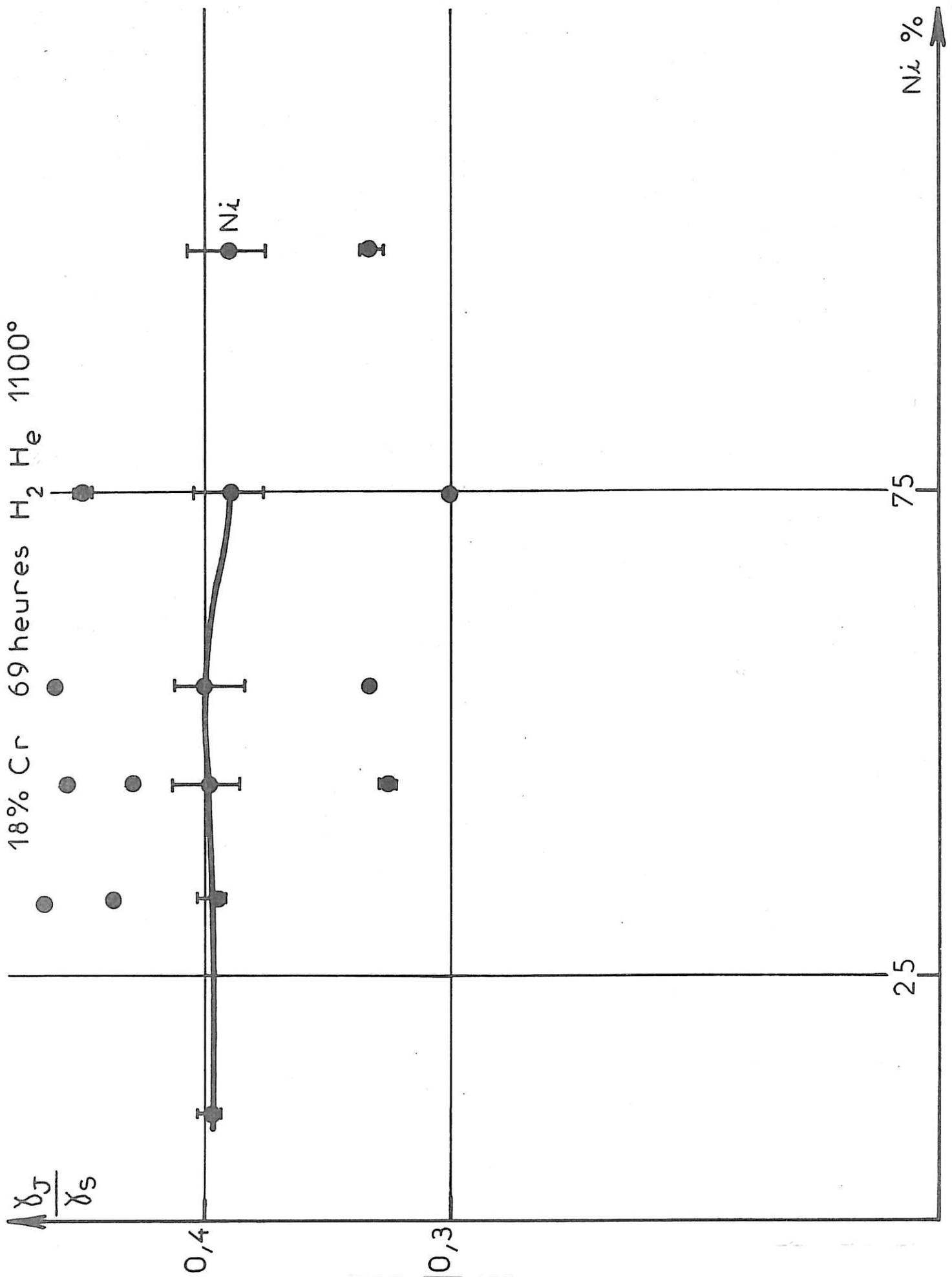


FIG. III.115

18% Cr 69 heures
 H₂ He 1100°

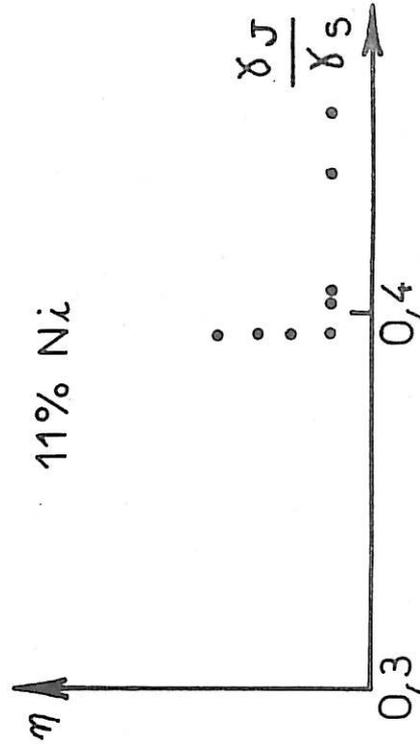
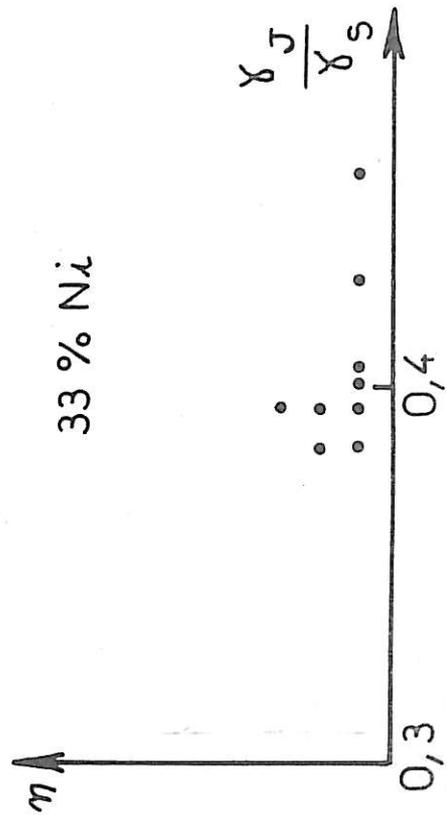
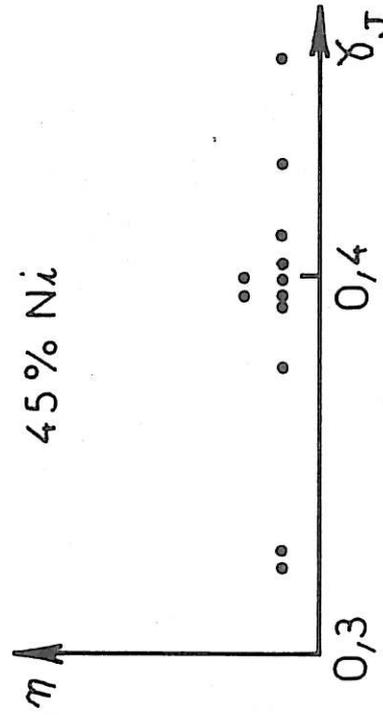
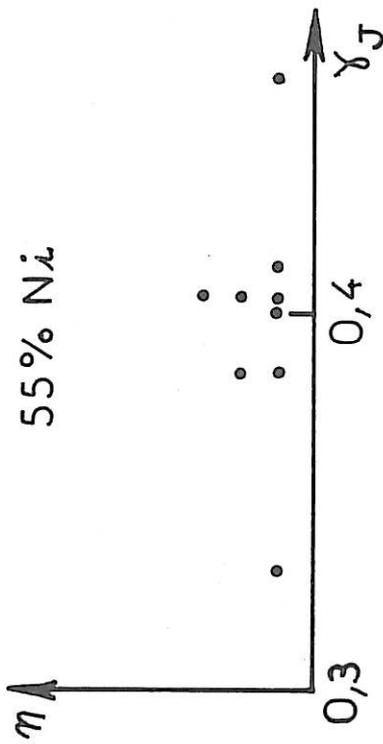
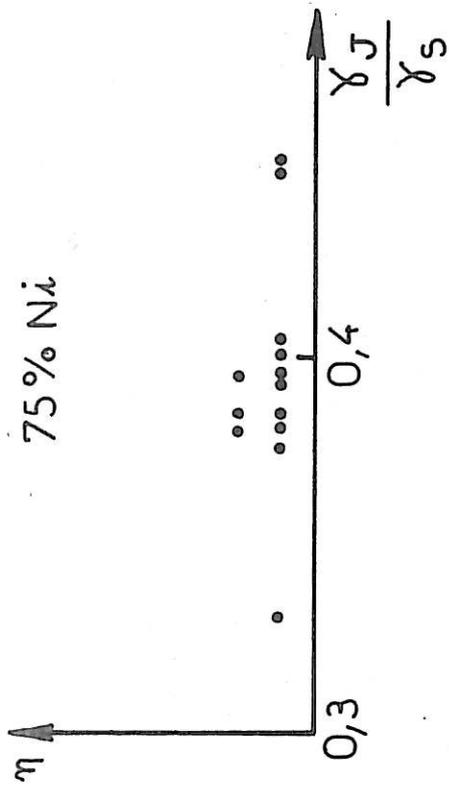


FIG. III.116

Compte tenu de l'incertitude des mesures et de la dispersion due au fait que l'on compare des joints différents dans des alliages polycristallins, on peut admettre que γ_J/γ_S est indépendant du temps pour toutes les teneurs en nickel. On peut donc utiliser la valeur moyenne de γ_J/γ_S sur toutes les durées de traitement pour déterminer la variation de γ_J/γ_S en fonction de la teneur en nickel (Fig. III.117 et tableau III-107).

% Ni	γ_J/γ_S	dispersion
75	0,388	{ 0,400 0,376
55	0,393	{ 0,383 0,412
45	0,399	{ 0,386 0,412
33	0,390	{ 0,386 0,398
11	0,393	{ 0,387 0,400

Tableau III-107

De même que précédemment, compte tenu de la dispersion des mesures, γ_J/γ_S reste constant quelle que soit la teneur en nickel, excepté autour de 45 %. Une étude sur des bicristaux diminuerait la dispersion des mesures et permettrait peut-être de voir une évolution s'il en existe une. Le rapport γ_J/γ_S vaut $0,390 \pm 0,015$. Dans le cas du traitement sous flux d'hydrogène à $1\ 040^\circ$, on avait $\gamma_J/\gamma_S = 0,360$. Cette différence peut s'expliquer par une diminution de l'énergie libre superficielle avec une augmentation de la température plus rapide que celle de l'énergie libre intergranulaire, et aussi par une modification de cette énergie due à la différence de l'atmosphère du traitement thermique (phénomène d'adsorption).

b. Cinétique de croissance des sillons

L'angle θ reste constant, quelle que soit la durée du traitement, par contre la largeur W du sillon augmente avec le temps de maintien. Nous avons mesuré la largeur du sillon pour chaque teneur en nickel et chaque durée de traitement, ce qui nous a permis de tracer les courbes donnant la variation de W en fonction de la teneur en nickel pour chaque durée de traitement. On constate que, comme dans les traitements à $1\ 040^\circ$, il existe une grande dispersion des mesures pour une même teneur en nickel. Mais cette dispersion est moins importante que dans le traitement à $1\ 040^\circ$. En utilisant la valeur moyenne des mesures effectuées sur chaque échantillon, on a tracé pour chaque durée de traitement les courbes donnant la variation de la largeur en fonction de la teneur en nickel. A titre d'exemple, la figure III.118 montre la variation pour le traitement de 69 heures. Le diagramme de la figure III.119, qui présente la répartition des valeurs mesurées pour le traitement de 69 heures, montre que l'on peut les regrouper en 2 types distincts. Il en est de même pour tous les autres traitements. Les courbes de la figure III.120 montrent la variation de chacun de ces 2 types de largeur en fonction de la teneur en nickel pour le traitement de 69 heures. Pour chaque autre traitement les courbes ont la même forme. On constate que la forme de la courbe reste la même que celle de la valeur moyenne de la largeur. Le nombre de mesures effectuées était donc suffisant pour que la valeur moyenne soit significative. Comme dans les traitements à $1\ 040^\circ$, la largeur du sillon présente un minimum autour de 30 % de nickel et un maximum autour de 55 %.

Nous avons aussi tracé les courbes donnant l'évolution des quantités W^4 , W^3 , W^2 , en fonction du temps pour chaque type de largeur, afin d'essayer de déterminer le mécanisme responsable de la formation du sillon intergranulaire. A titre d'exemple, les figures III.121, 122 montrent ces courbes pour l'alliage à 75 % de nickel.

La précision des mesures ne permet pas de déterminer une éventuelle contribution de la diffusion en volume à la formation du sillon. On peut considérer que W^4 admet une représentation linéaire en fonction du temps passant par l'origine. Ceci revient donc à considérer que la quantité

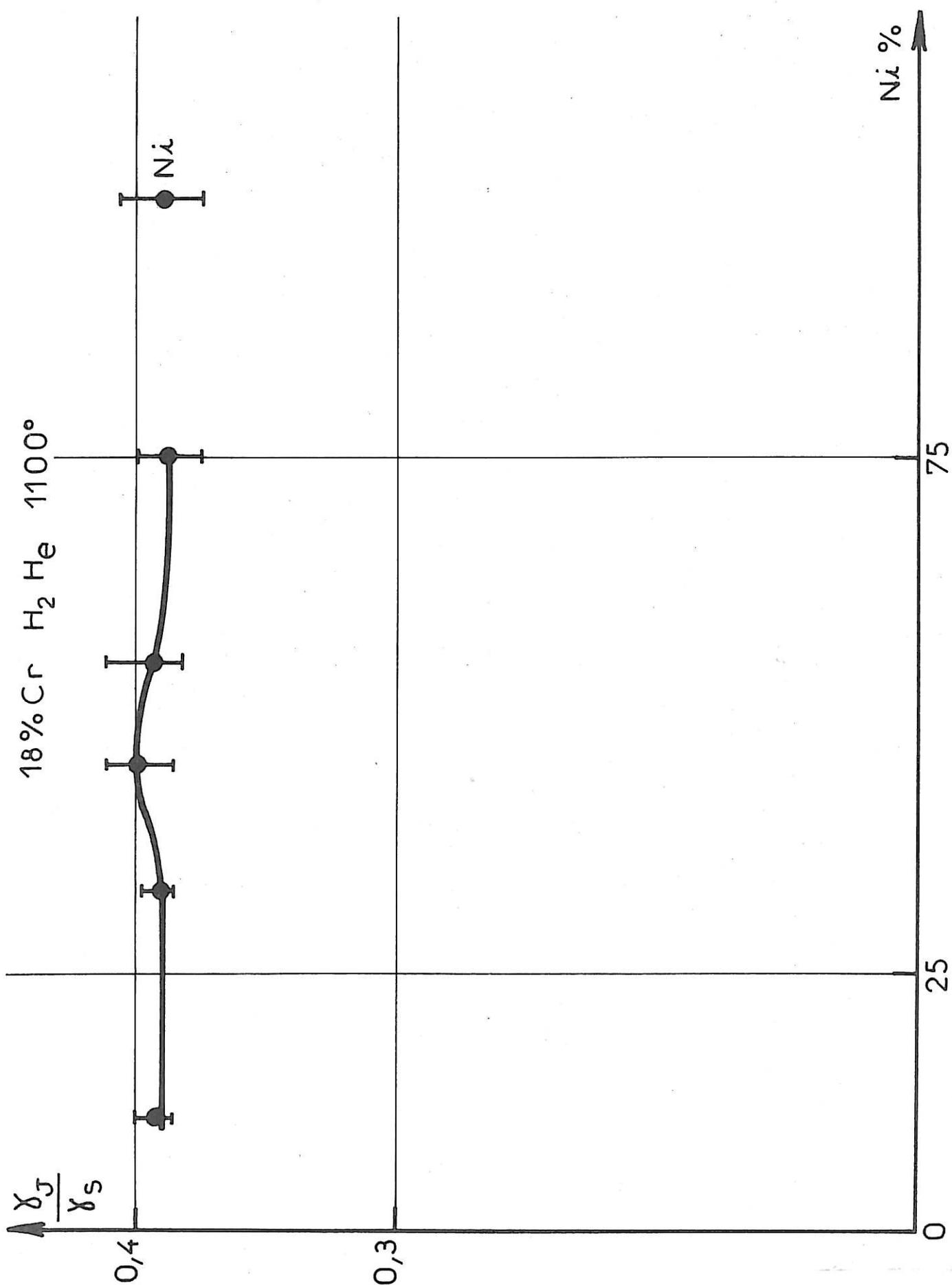


FIG. III.117

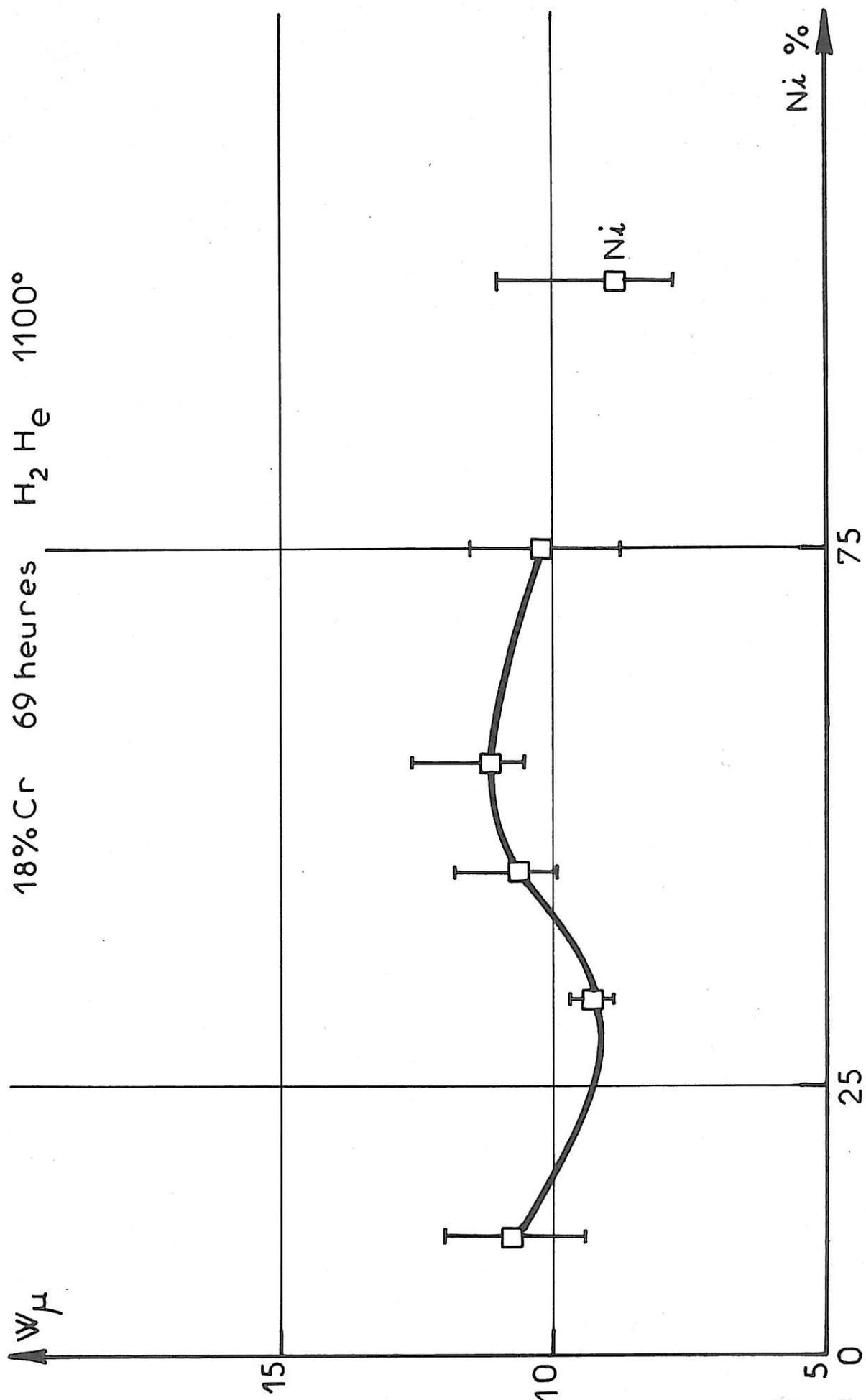


FIG. III.118

18% Cr 69heures H₂ He 1100°

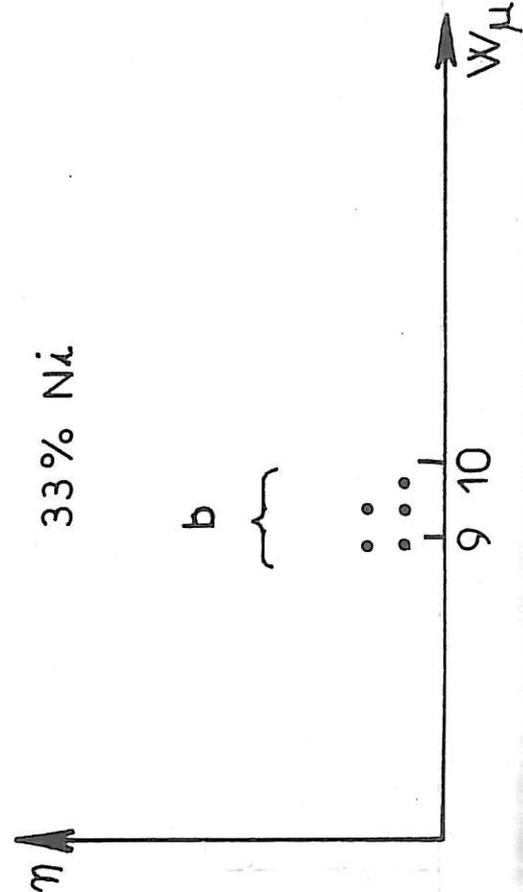
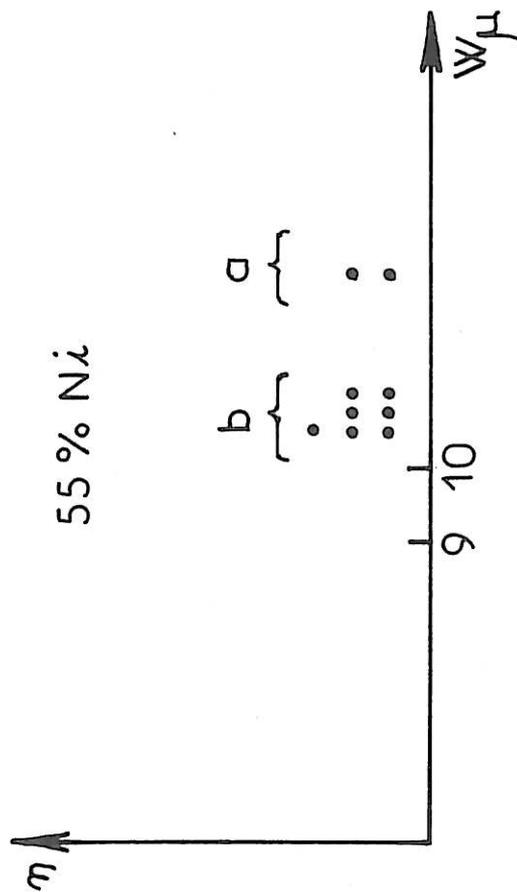
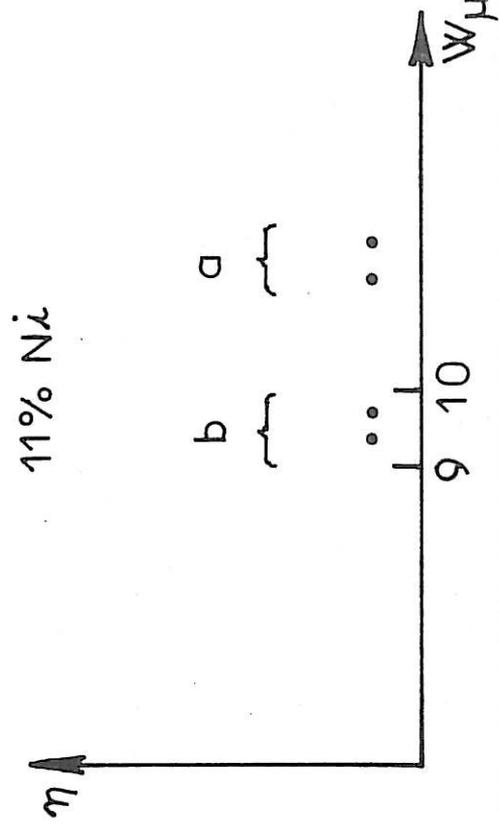
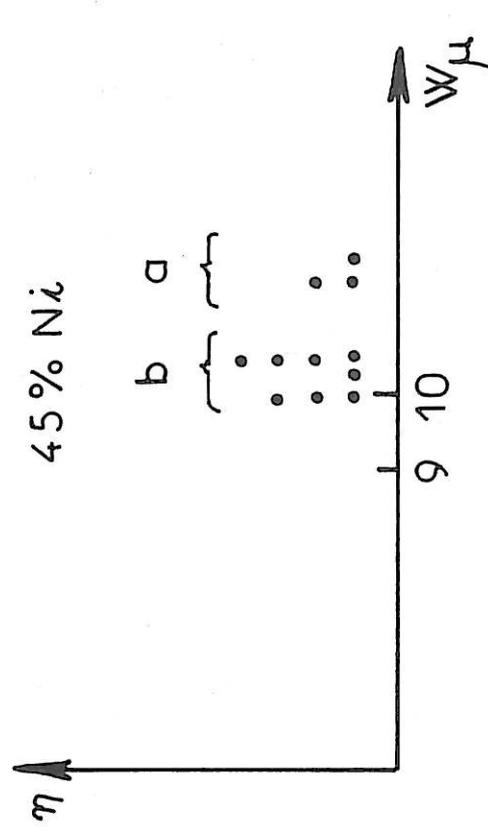
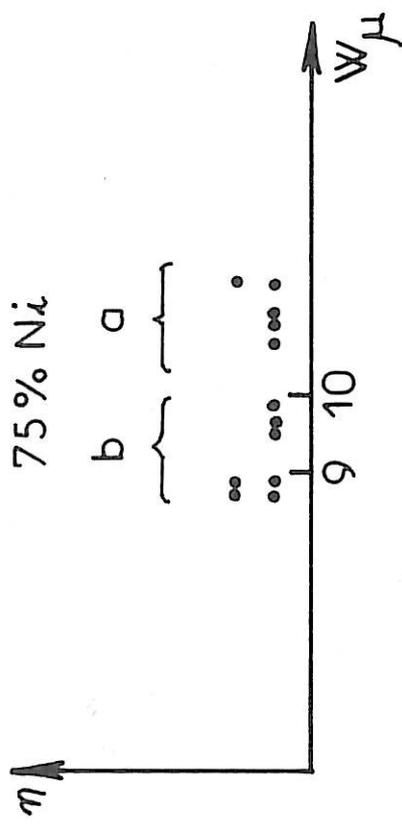


FIG. III.119

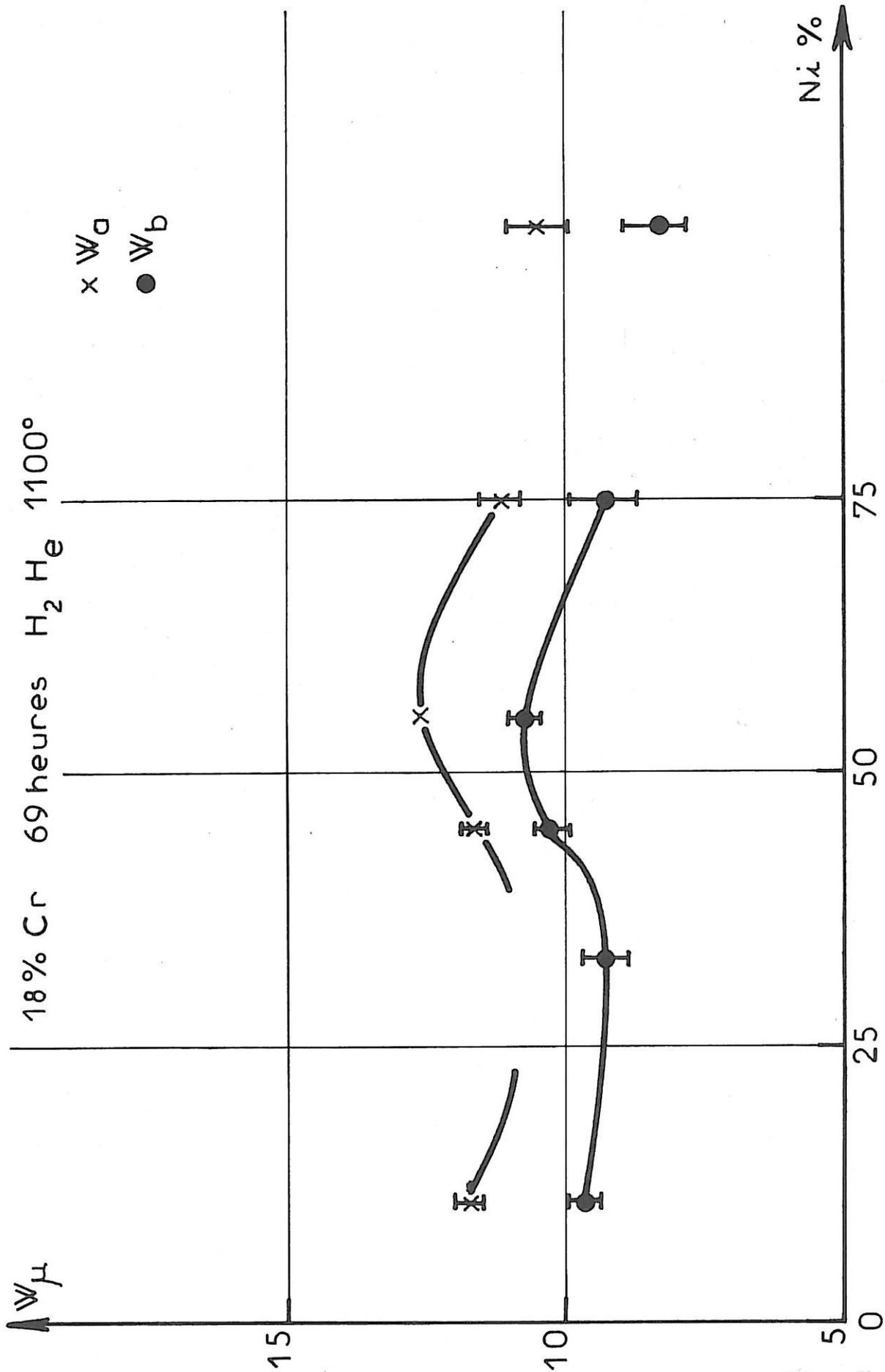


FIG. III.120

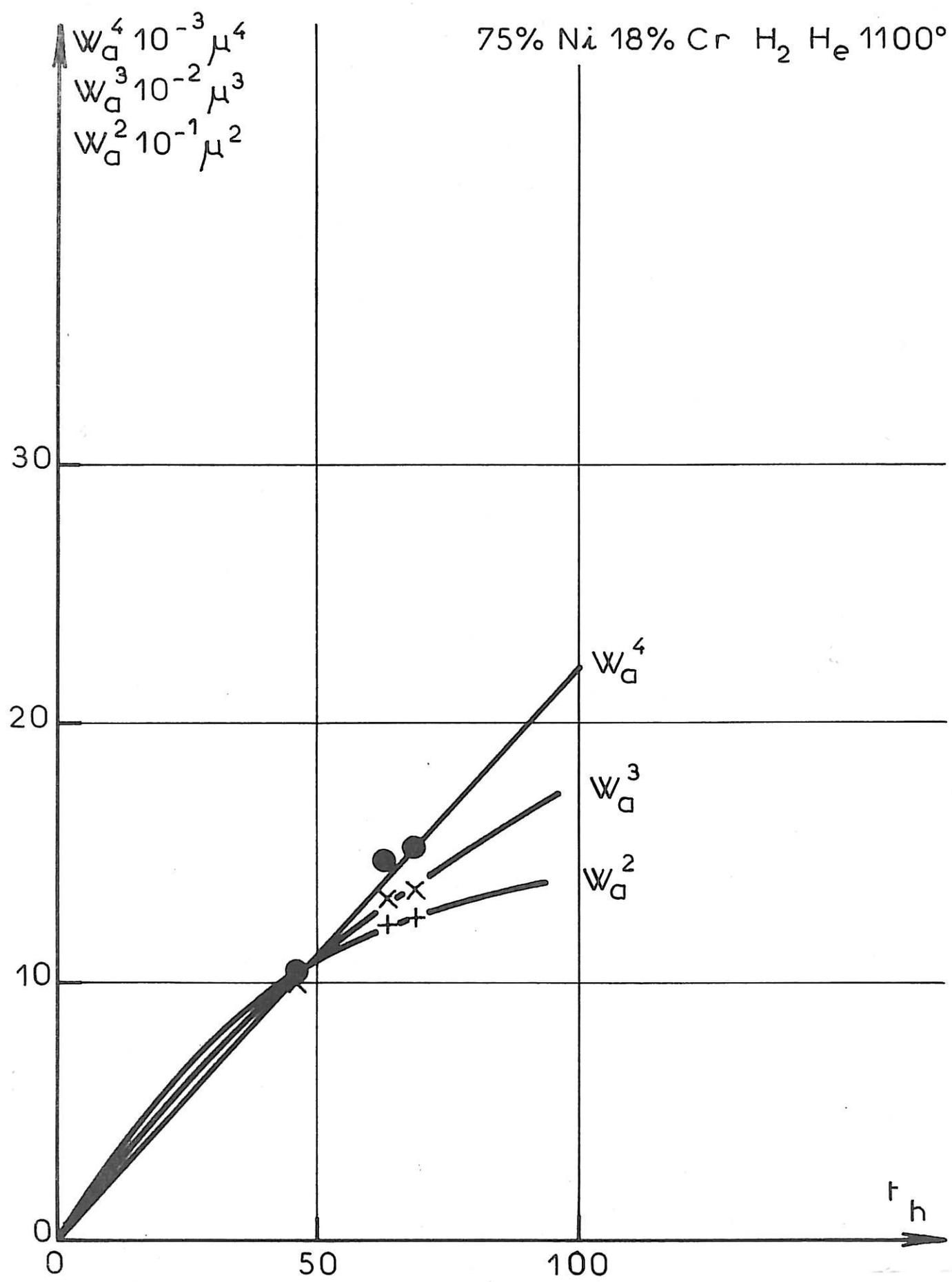


FIG. III.121

75% Ni 18% Cr H₂ H_e 1100°

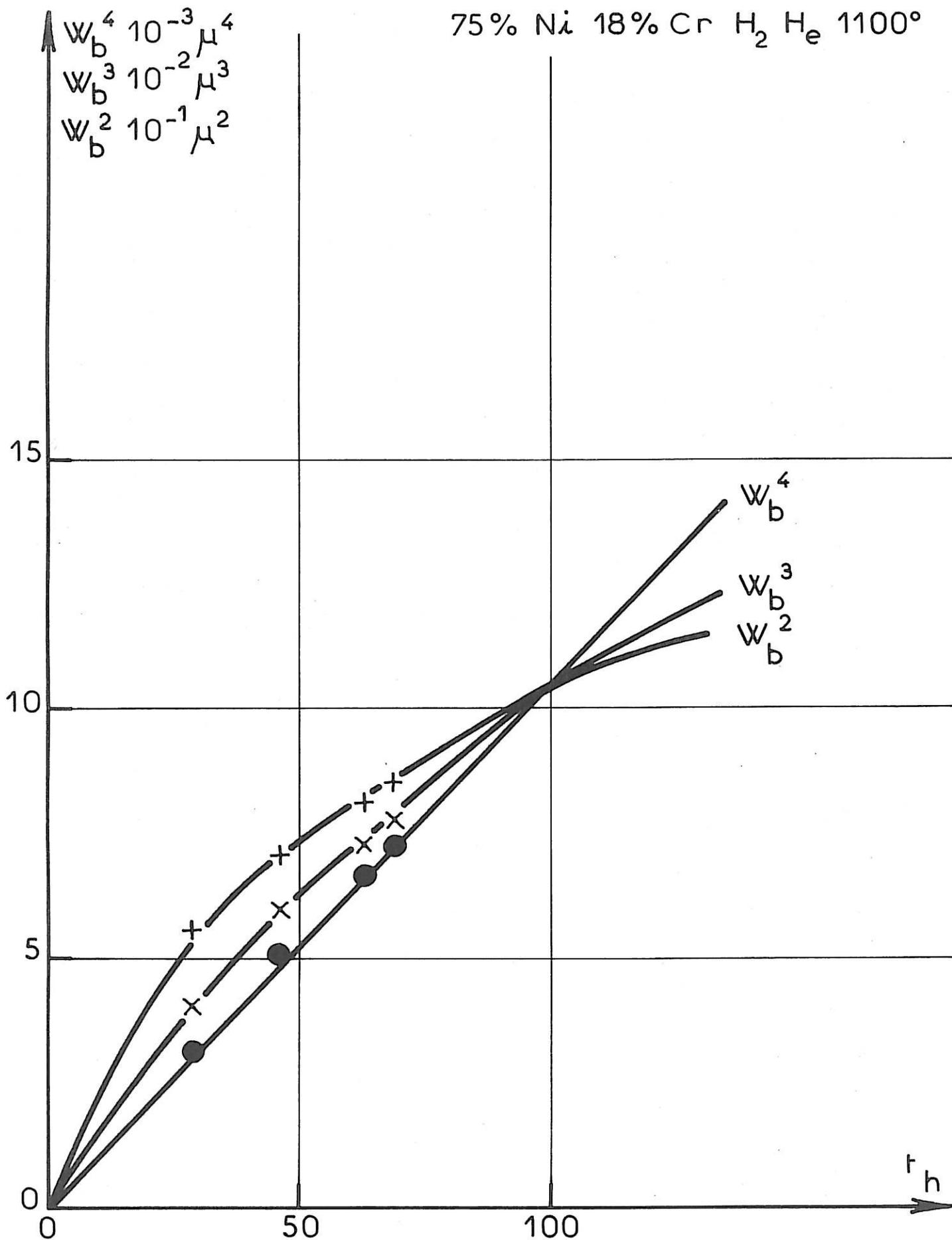


FIG. III.122

$\frac{W^4}{t}$ est indépendante du temps. Par conséquent, la courbe donnant les variations de $\frac{W^4}{t}$, obtenues à partir des moyennes sur tous les traitements, en fonction de la teneur en nickel, représente l'influence du nickel sur le terme $B = D_S \gamma_S \frac{v\Omega^2}{kT}$ (tableau III-108 et figure III.123). De même que précédemment, on en déduit la courbe donnant la variation du produit $D_S \gamma_S$ avec la teneur en nickel (Figure III.124 et tableau III-109). On constate que $D_S \gamma_S$ présente un léger minimum autour de 30 % de nickel et un maximum autour de 55 % de nickel.

% Ni	75	55	45	33	11
$\frac{W_a^4}{t}$	67,46	97,55	75,02	40,74	74,27
$\frac{W_b^4}{t}$	29,60	53,04	44,64	29,78	38,26
$10^{-3} \frac{\mu^4}{s}$					

Tableau III-108

% Ni	75	55	45	33	11
$(D_S \gamma_S)_a$	11,3	16,1	12,4	8,0	12,2
$(D_S \gamma_S)_b$	5,0	8,7	7,4	4,9	6,3
10^{-7} mJ/s					

Tableau III-109

II. Nickel pur

Un échantillon de nickel pur a été traité en même temps que la série d'alliages à teneur en nickel variable sous hydrogène à 1 040° pendant 75 heures, 98 heures et 120 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-110. On constate que $\gamma_J/\gamma_S = 0,36 \pm 0,02$. La valeur de γ_J/γ_S reste donc la même que celle de la série d'alliages étudiés précédemment. Cette valeur est reportée sur la courbe de la figure III.103.

Les 3 types de largeur ont été observés. Comme dans les cas précédents, la diffusion superficielle est le mécanisme responsable de la formation du sillon, c'est ce que montrent les courbes donnant les variations de W^4 , W^3 , W^2 , en fonction du temps (figures III.125 à 127). Nous avons donc calculé la quantité $\frac{W^4}{t}$ pour les 3 types de largeur, puis le produit $D_S\gamma_S$, sachant que le paramètre cristallin du nickel est $a = 3,5238 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont reportées dans le tableau III-110 et sur les figures III.113 et 114.

$\frac{\gamma_J}{\gamma_S}$ dispersion	$\frac{W_a^4}{t}$	$\frac{W_b^4}{t}$	$\frac{W_c^4}{t}$	$10^{-3} \frac{W^4}{s}$	$(D_S\gamma_S)_a$	$(D_S\gamma_S)_b$	$(D_S\gamma_S)_c$
0,360 { 0,344 0,383	68,13	37,31	22,50		11,35	6,22	3,75

Tableau III-110

Le même métal a été traité sous hydrogène-hélium à 1 100° pendant 69 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-111. On constate aussi que γ_J/γ_S reste le même que celui de la série à teneur en nickel variable : $\gamma_J/\gamma_S = 0,39 \pm 0,015$. Cette valeur est reportée sur la figure III.117. Compte tenu des résultats obtenus pour le traitement à 1 040° pour le nickel et de ceux obtenus pour la série à teneur en nickel

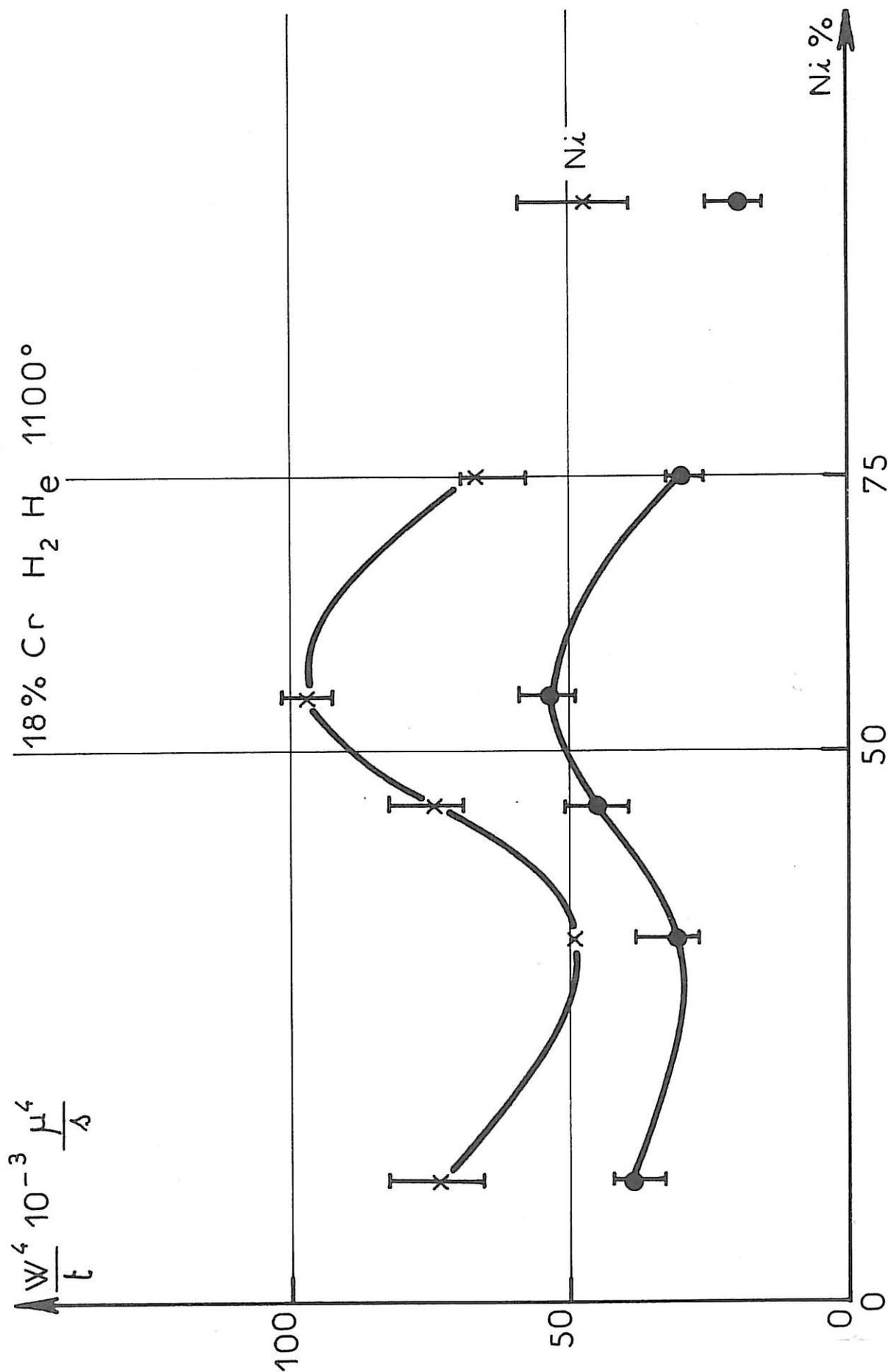


FIG. III.123

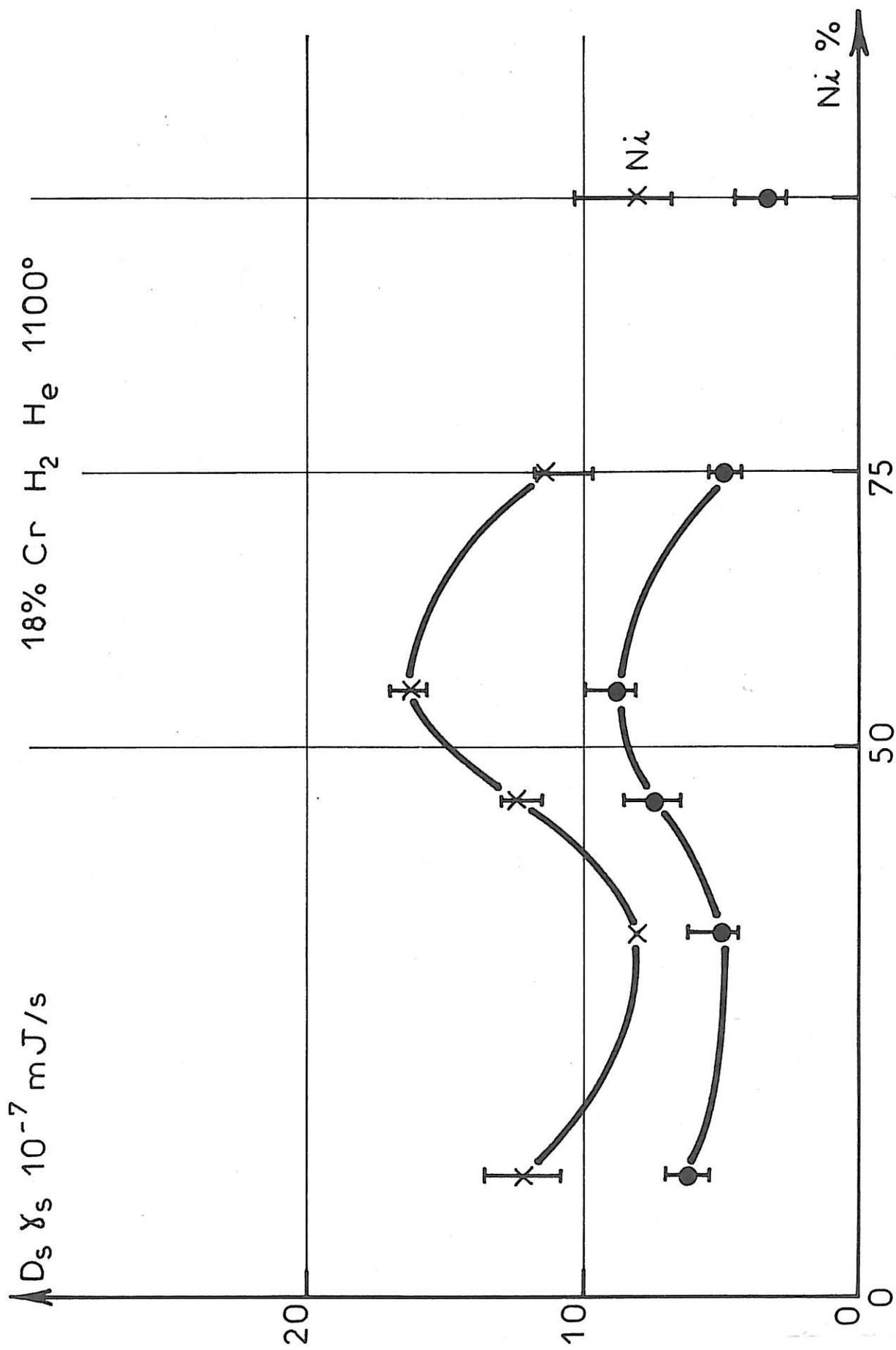


FIG. III.124

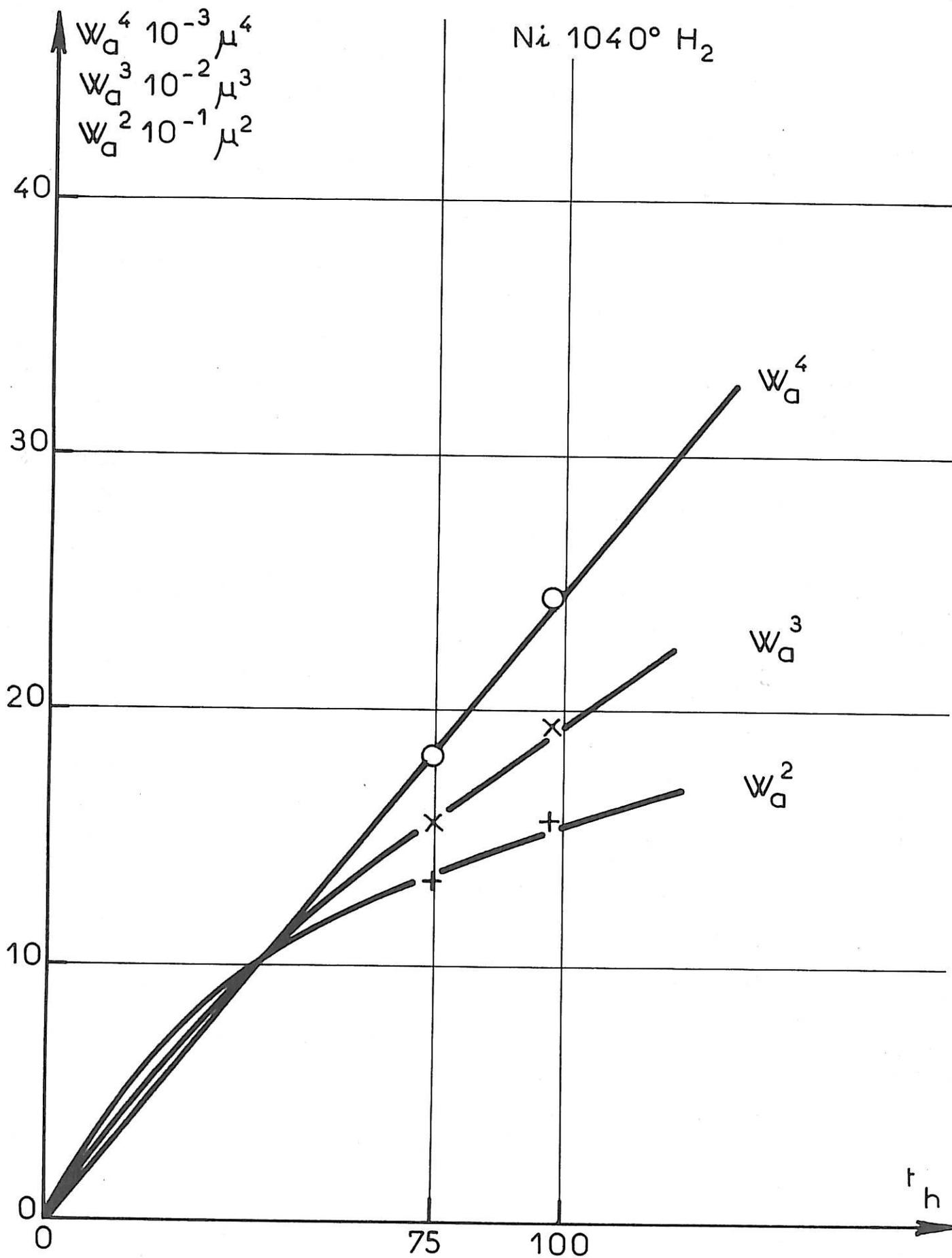


FIG. III.125

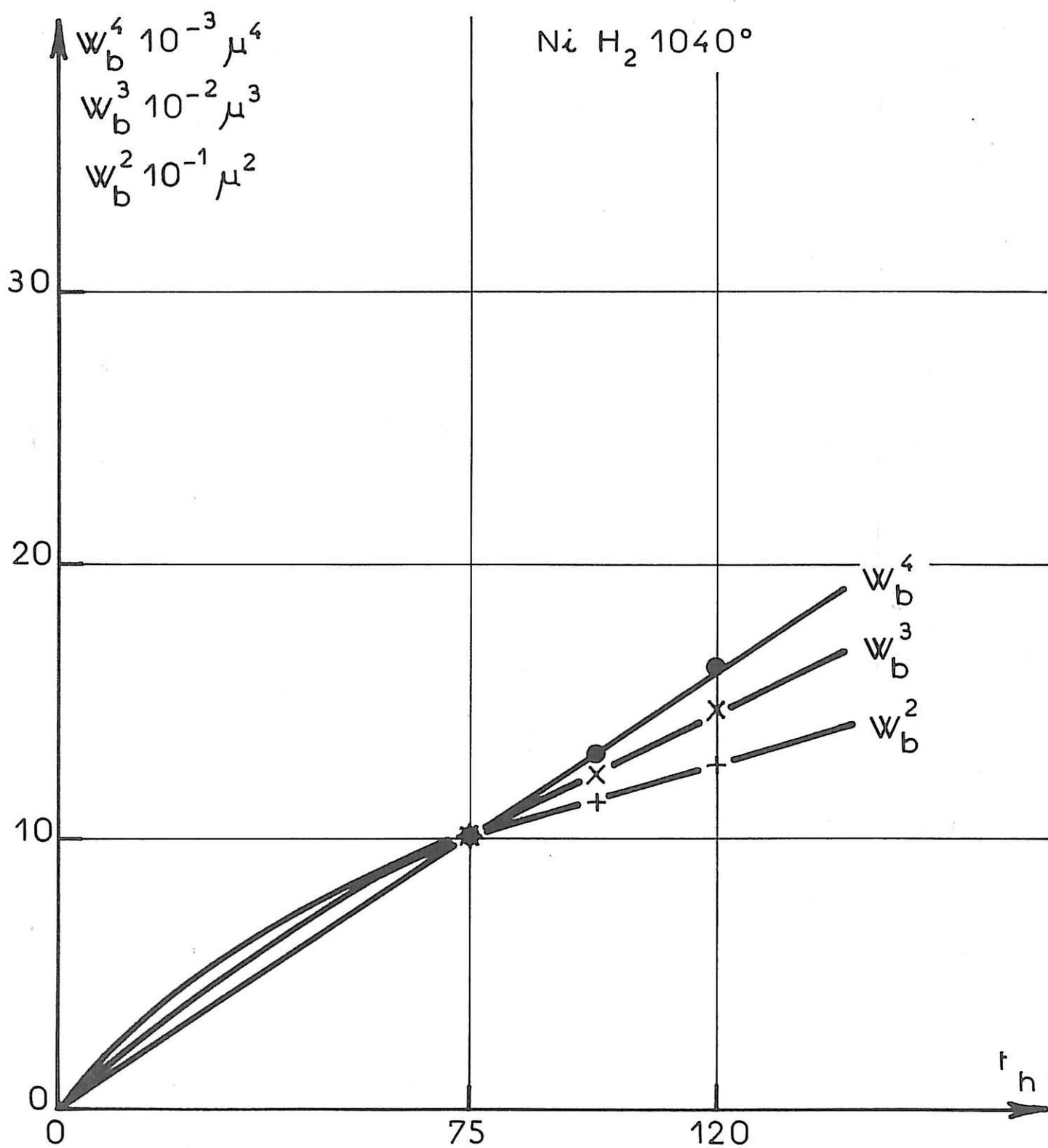


FIG. III.126

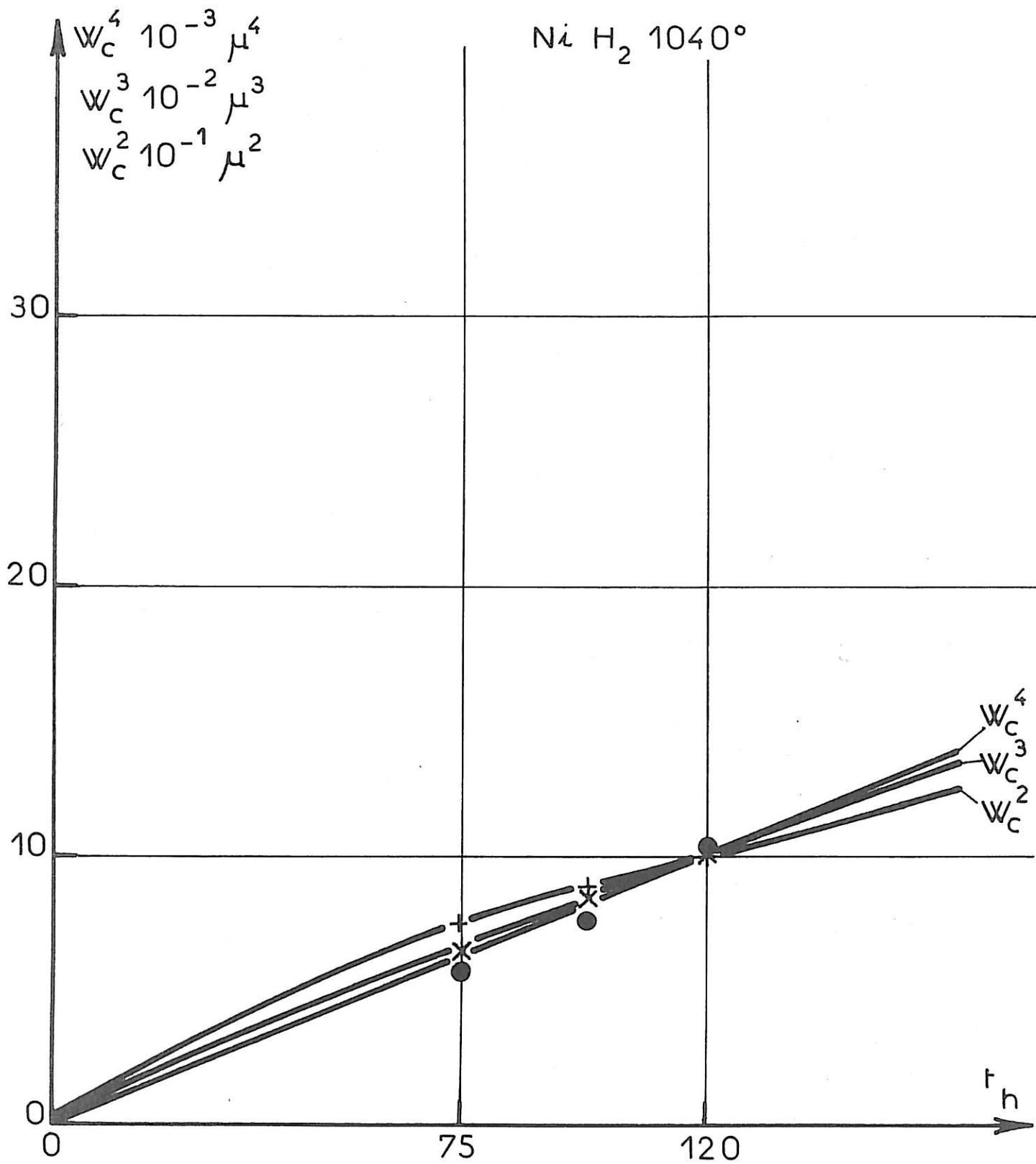


FIG. III.127

variable à 1 040° et 1 100°, on peut supposer que la diffusion superficielle est la mécanisme responsable de la formation du sillon. On a donc calculé le terme $\frac{W^4}{t}$ puis le produit $D_S \gamma_S$. Les valeurs sont portées sur les figures III.123 et III.124 et sur le tableau III-111.

$\frac{\gamma_J}{\gamma_S}$ dispersion	$\frac{W_a^4}{t}$	$\frac{W_b^4}{t}$	$10^{-3} \frac{\mu^4}{s}$	$(D_S \gamma_S)_a$	$(D_S \gamma_S)_b$	10^{-7} mJ/s
0,390 { 0,375 0,407	47,10	19,10		8,2	3,3	

Tableau III-111

On constate que la quantité $D_S \gamma_S$ pour le nickel est inférieure à celle de l'Inconel 600 et de l'inox ; cette différence est sans doute due au coefficient de diffusion superficielle plus faible dans le nickel que dans un alliage NiFeCr.

III. Série d'alliages à teneur en chrome variable

Il n'a pas été possible d'éviter l'oxydation des alliages à 7,5 et 10 % de chrome, même sous flux d'hydrogène. Aucune mesure n'a donc pu être faite sur ces échantillons. Des analyses ont montré qu'il s'agissait d'oxyde d'aluminium.

1. "Attaques thermiques" sous flux d'hydrogène à 1 040°

4 traitements thermiques ont été effectués : 50 h, 75 h, 100 h, 125 h, sur les alliages à teneur en chrome supérieure à 11 %.

a. Equilibre des tensions superficielles et interfaciales

L'angle d'équilibre a été mesuré sur chaque échantillon et pour chaque durée de traitement. La figure III.128 montre la variation de γ_J/γ_S en fonction de la teneur en chrome pour le traitement de 50 heures. On constate aussi une grande dispersion des mesures pour une même teneur en chrome. La figure III.129 représente la distribution de ces valeurs. On constate de même que précédemment leur répartition en 3 groupes, les valeurs intermédiaires étant les plus fréquentes. Cette répartition apparaît pour tous les échantillons et tous les traitements et on lui donne la même explication que pour la série d'alliages précédente. Par la suite on ne considérera que ces valeurs les plus fréquentes. En faisant leur moyenne pour chaque teneur en chrome et chaque durée de traitement nous avons obtenu les valeurs reportées dans le tableau III-112

% Cr	50 heures	75 heures	100 heures	120 heures
11,5	0,365 { 0,339 0,395	0,363 { 0,342 0,380	0,354 { 0,342 0,376	0,380
14,5	0,361 { 0,332 0,382	0,365 { 0,347 0,378	0,357 { 0,346 0,368	0,349
15,5	0,360 { 0,395 0,332	0,370 { 0,340 0,382		
17	0,432 { 0,416 0,441	0,364 { 0,337 0,392		

Tableau III-112

γ_J/γ_S à 1 040° sous H₂.

Compte tenu de la dispersion des mesures, on peut considérer que γ_J/γ_S est indépendant du temps pour toutes les teneurs en chrome. On peut donc utiliser la valeur moyenne de γ_J/γ_S sur toutes les durées de traitement pour déterminer la variation de γ_J/γ_S en fonction de la teneur en

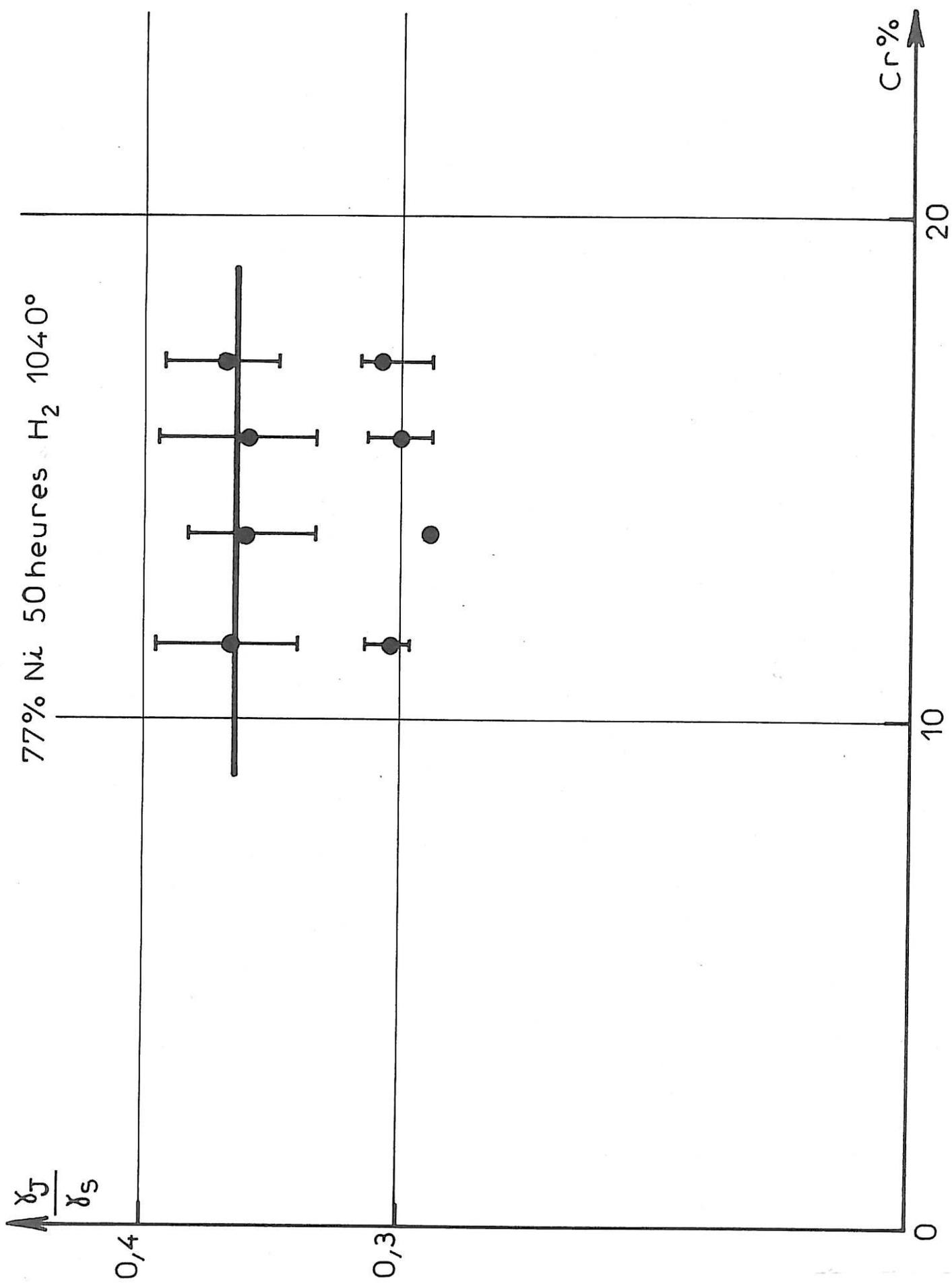


FIG.III.128

77% Ni 50 heures H₂ 1040°

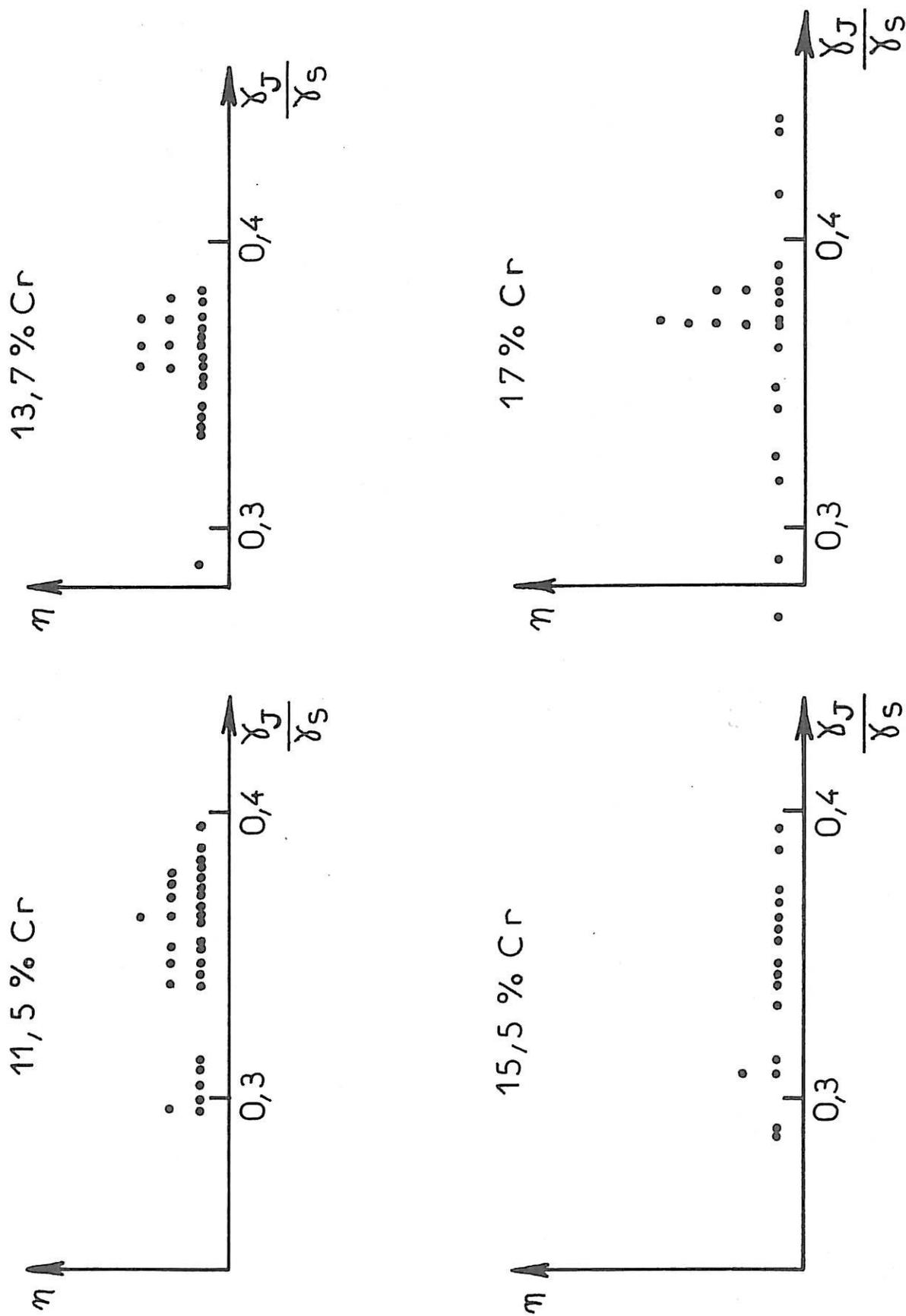


FIG. III.129

chrome (figure III.130). La dispersion des mesures ne permet pas de voir de variation de γ_J/γ_S avec la teneur en chrome. On peut donc considérer que γ_J/γ_S reste constant, quelle soit la teneur en chrome entre 11 et 18 % : $\gamma_J/\gamma_S = 0,36 \pm 0,02$ (Tableau III-113). Cela signifie donc que l'énergie libre intergranulaire évolue avec la teneur en chrome de la même façon que l'énergie libre superficielle.

% Cr	11,5	13,5	15,5	17
γ_J/γ_S	0,361	0,361	0,365	0,366
dispersion:	{0,341 0,384	{0,342 0,376	{0,336 0,389	{0,336 0,397

Tableau III-113

b. Cinétique de croissance des sillons

On vient de voir que θ reste constant quelle que soit la durée du traitement, par contre la largeur du sillon augmente avec le temps. Nous avons mesuré la largeur W du sillon pour chaque teneur en chrome et chaque durée de traitement. On constate toujours une grande dispersion des mesures pour chaque échantillon. En utilisant la valeur moyenne des mesures effectuées sur chaque échantillon, on a tracé les courbes donnant la variation de W en fonction de la teneur en chrome pour chaque durée de traitement. La figure III.131 donne la variation obtenue pour le traitement de 50 h à titre d'exemple. La largeur augmente de 11 à 13 % de chrome puis reste constante. Cette dispersion des valeurs de W peut être attribuée à la variation de D_S avec l'orientation cristallographique, comme nous l'avons dit précédemment (on verra que la diffusion superficielle est encore le mécanisme de transport de matière prépondérant). La distribution de ces valeurs, comme le montre la figure III.132 pour le traitement de 50 heures, révèle que l'on peut les répartir en 3 groupes. Afin d'améliorer la précision des résultats, nous avons tracé les courbes donnant la variation de chaque

type de largeur (α , β , γ) en fonction de la teneur en chrome. A titre d'exemple nous donnons les courbes obtenues pour le traitement de 50 heures (figure III.133). On retrouve la même évolution qu'avec la valeur moyenne.

De même que pour la série d'alliages à teneur en nickel variable, nous avons cherché à déterminer le processus responsable de la formation du sillon intergranulaire. Pour cela nous avons porté en fonction du temps les quantités W^4 , W^3 , W^2 , pour chaque teneur en chrome et chaque type de largeur. Les figures III.134 à 136 montrent les courbes obtenues pour l'alliage à 11,5 % de chrome, à titre d'exemple. Compte tenu de la dispersion des mesures, on peut admettre que $\frac{W^4}{t}$ est une fonction linéaire du temps passant par le point $W = 0$, $t = 0$, pour tous les échantillons et les 3 types de largeur. On peut donc considérer que le transport de matière est dû essentiellement à la diffusion superficielle, c'est-à-dire que W et t sont liés par la relation :

$$\frac{W^4}{t} = (4,6)^4 \frac{D_S \gamma_S v \Omega^2}{kT}$$

Cela revient donc à considérer que la quantité $\frac{W^4}{t}$ est indépendante du temps. On peut donc utiliser la valeur moyenne de $\frac{W^4}{t}$ sur tous les traitements pour tracer la courbe donnant la variation de $\frac{W^4}{t}$ en fonction de la teneur en chrome (Fig. III.137, tableau III-114). $\frac{W^4}{t}$ augmente jusqu'à 15 % de chrome, puis reste constant.

% Cr	11,5	13,5	15,5	17
$\frac{W_\alpha^4}{t}$	104,8	122,2	141,7	140,2
$\frac{W_\beta^4}{t}$	60,4	69,9	76,9	88,5
$\frac{W_\gamma^4}{t}$	36,3	47,9	50,8	48,0
$10^{-3} \frac{\mu^4}{s}$				

Tableau III-114

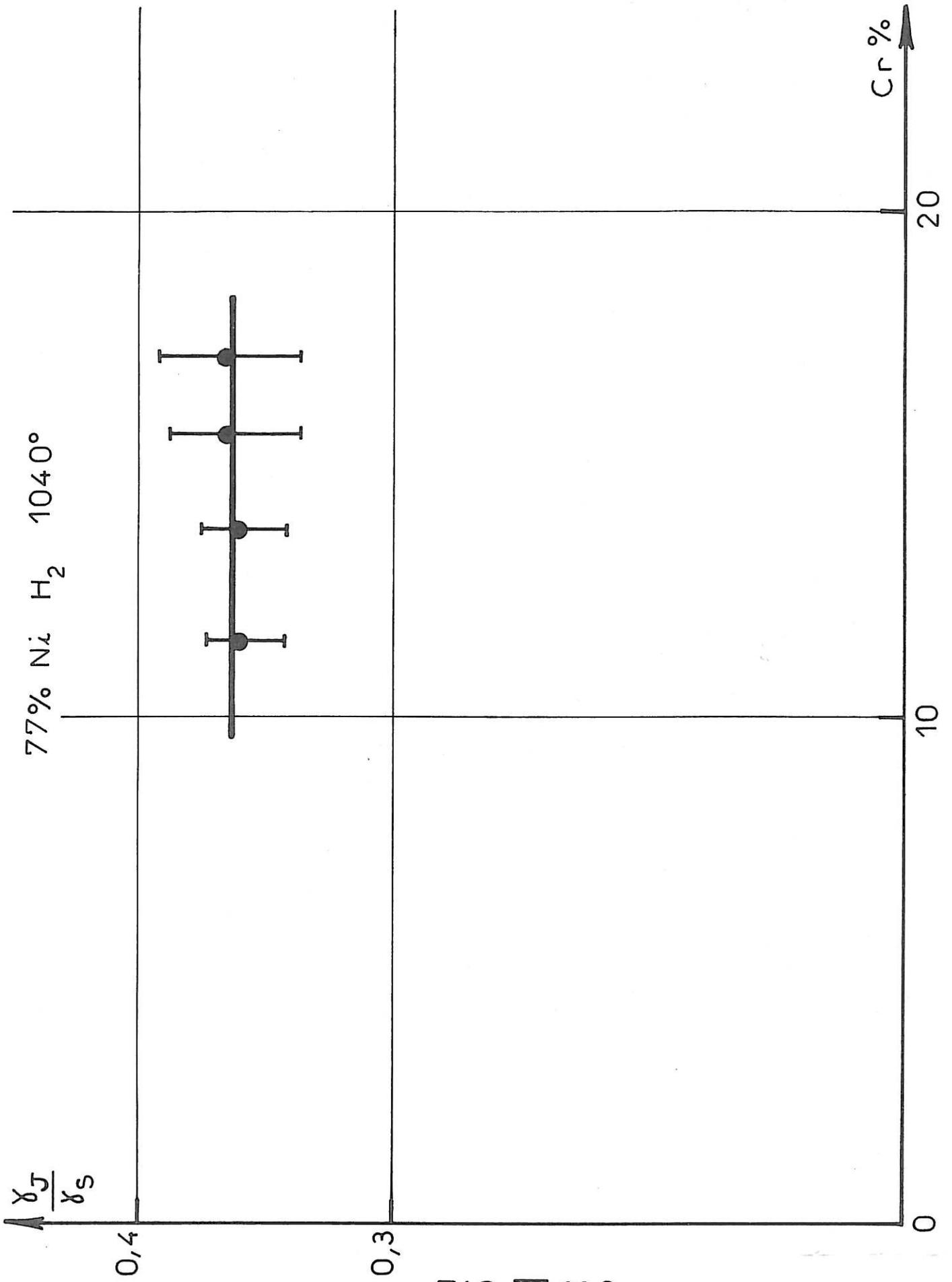


FIG. III.130

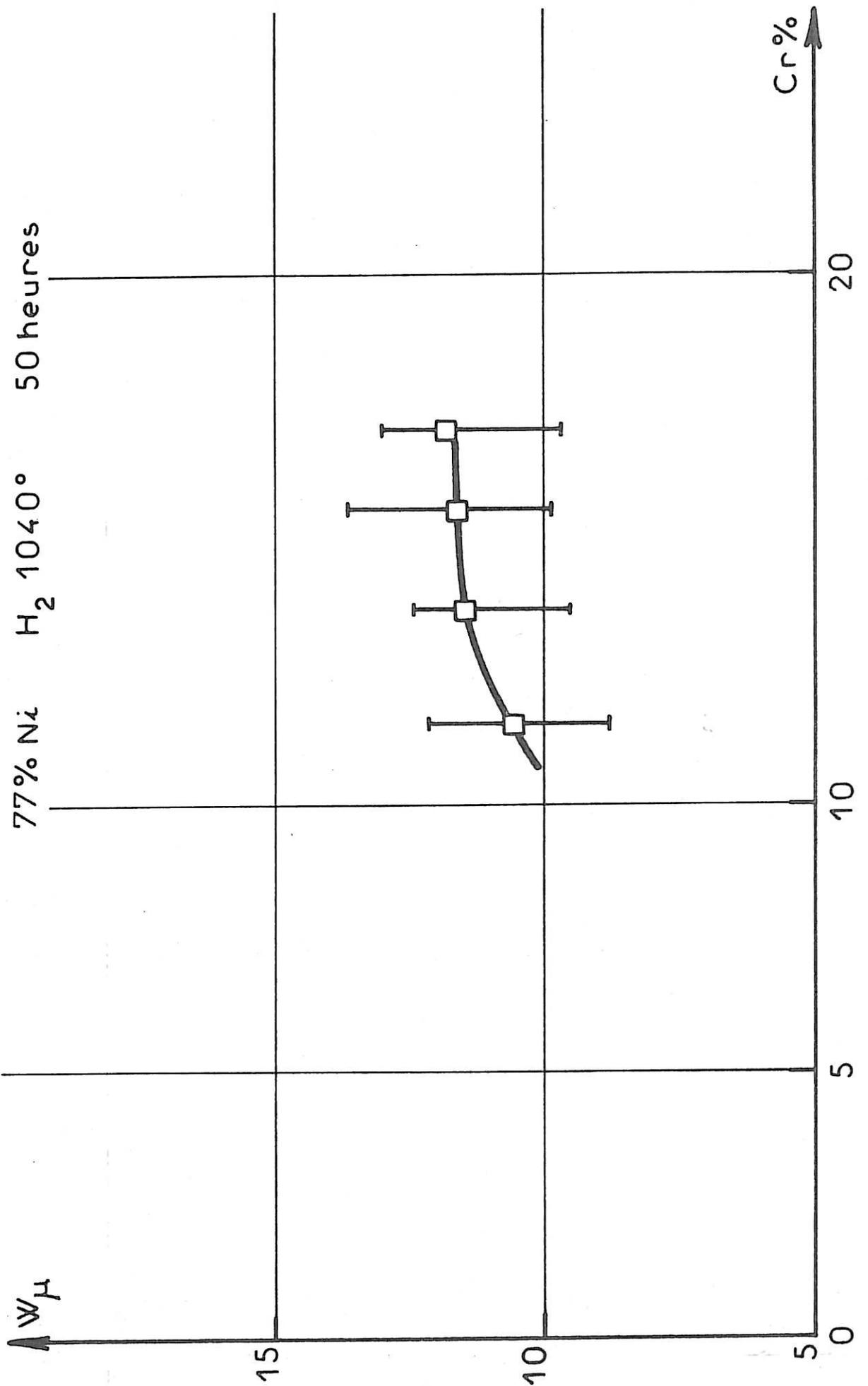


FIG. III.131

77% Ni 50 heures , H₂ 1040°

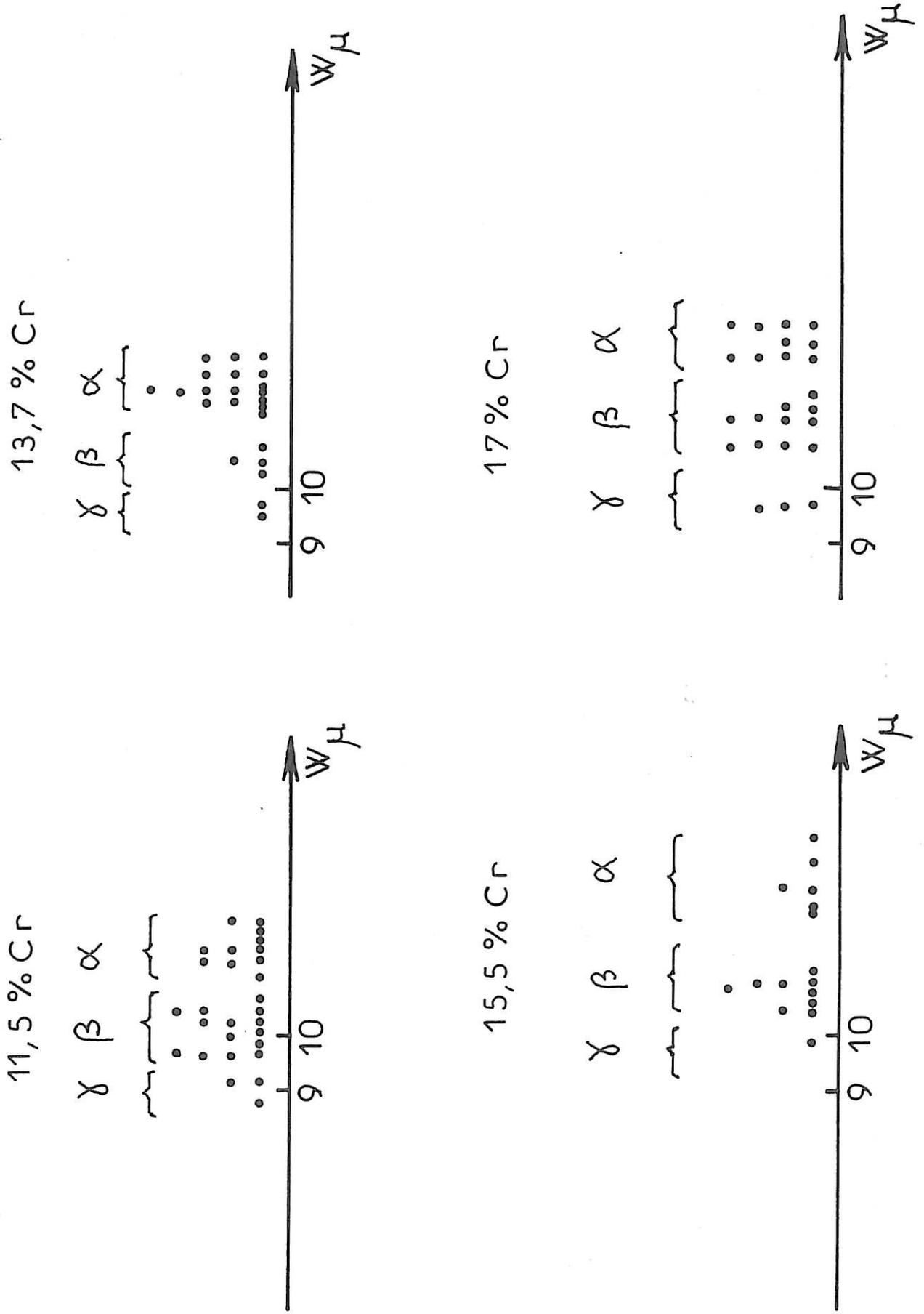


FIG. III.132

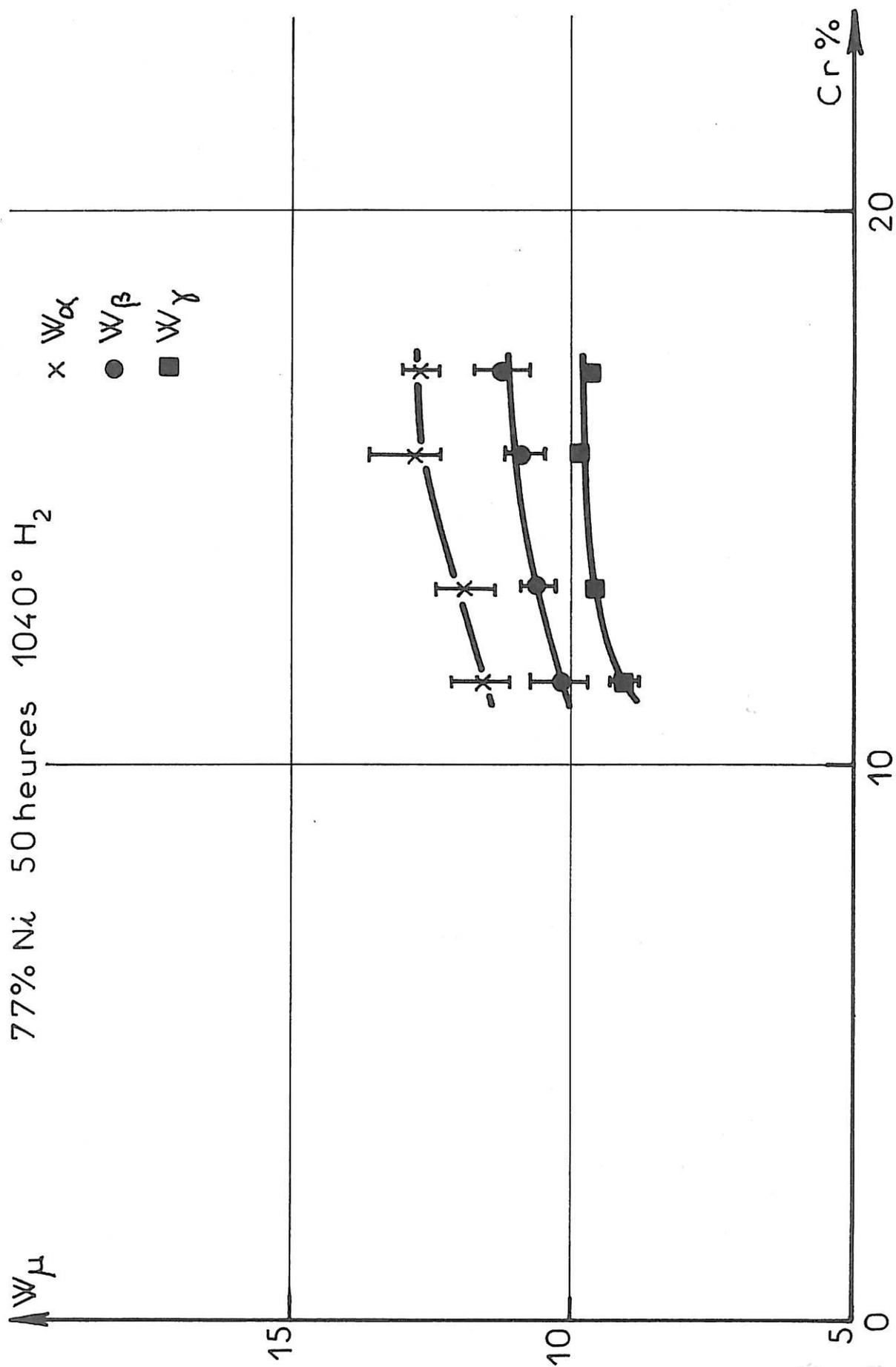


FIG. III.133

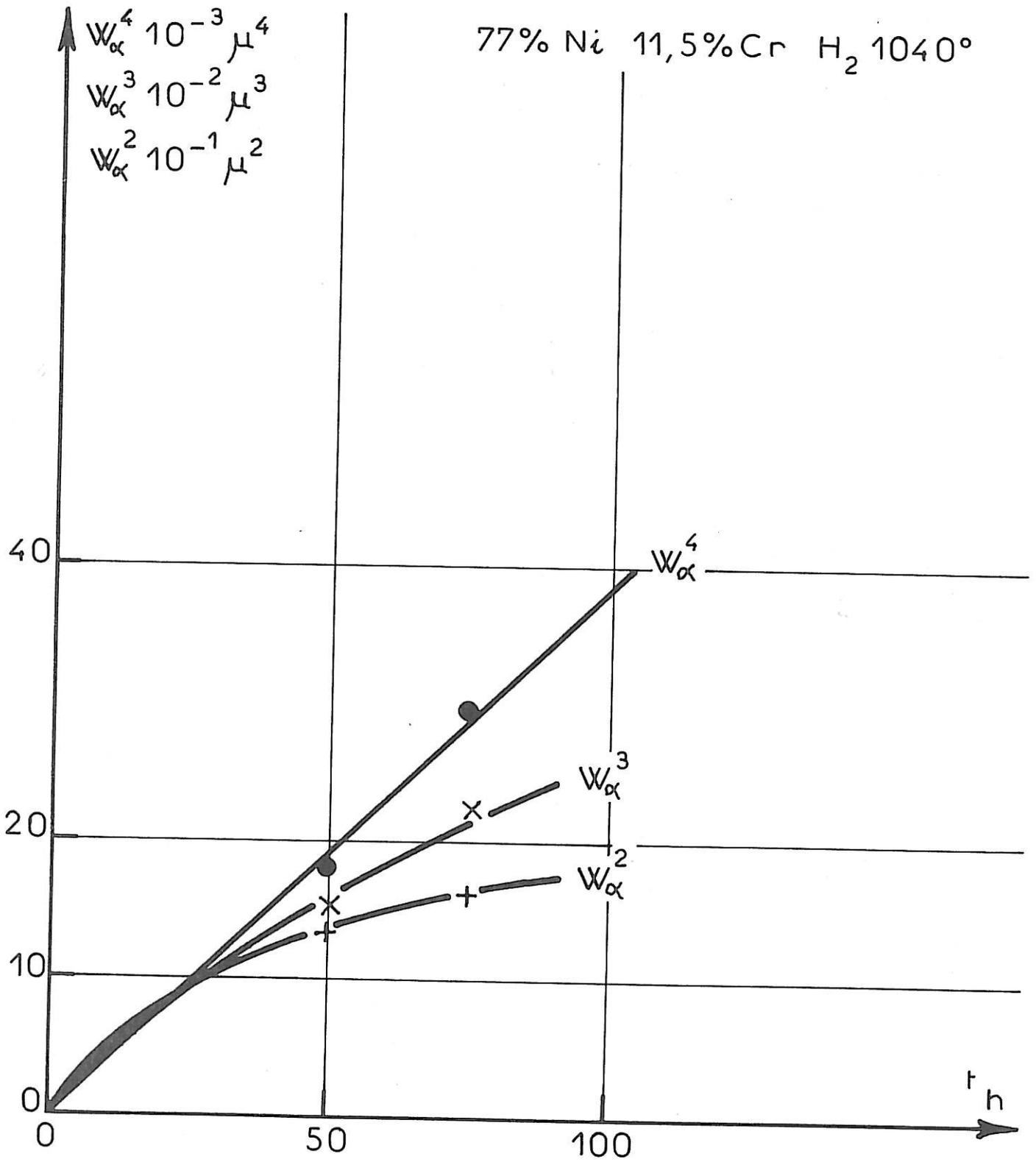


FIG. III.134

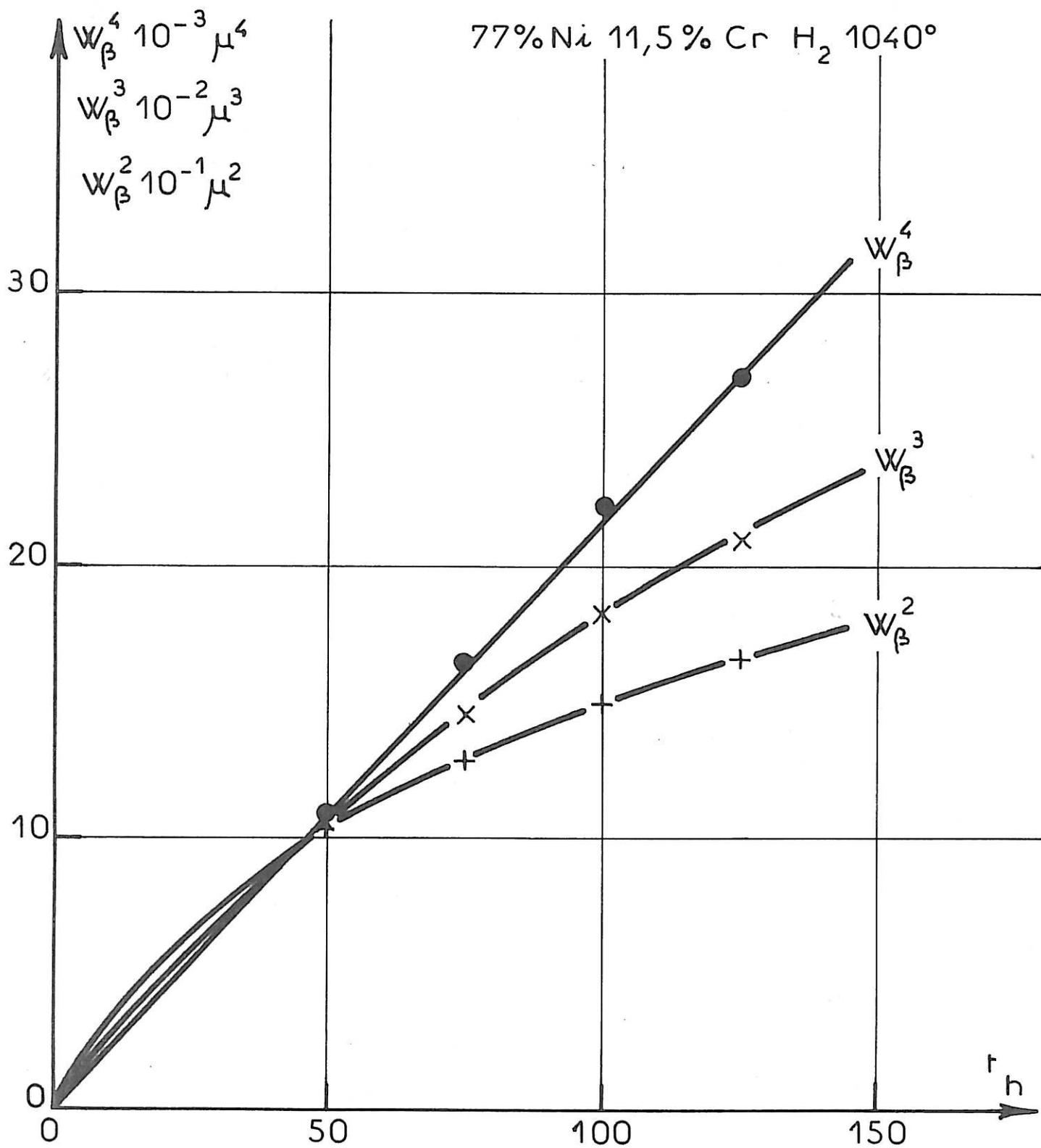


FIG. III.135

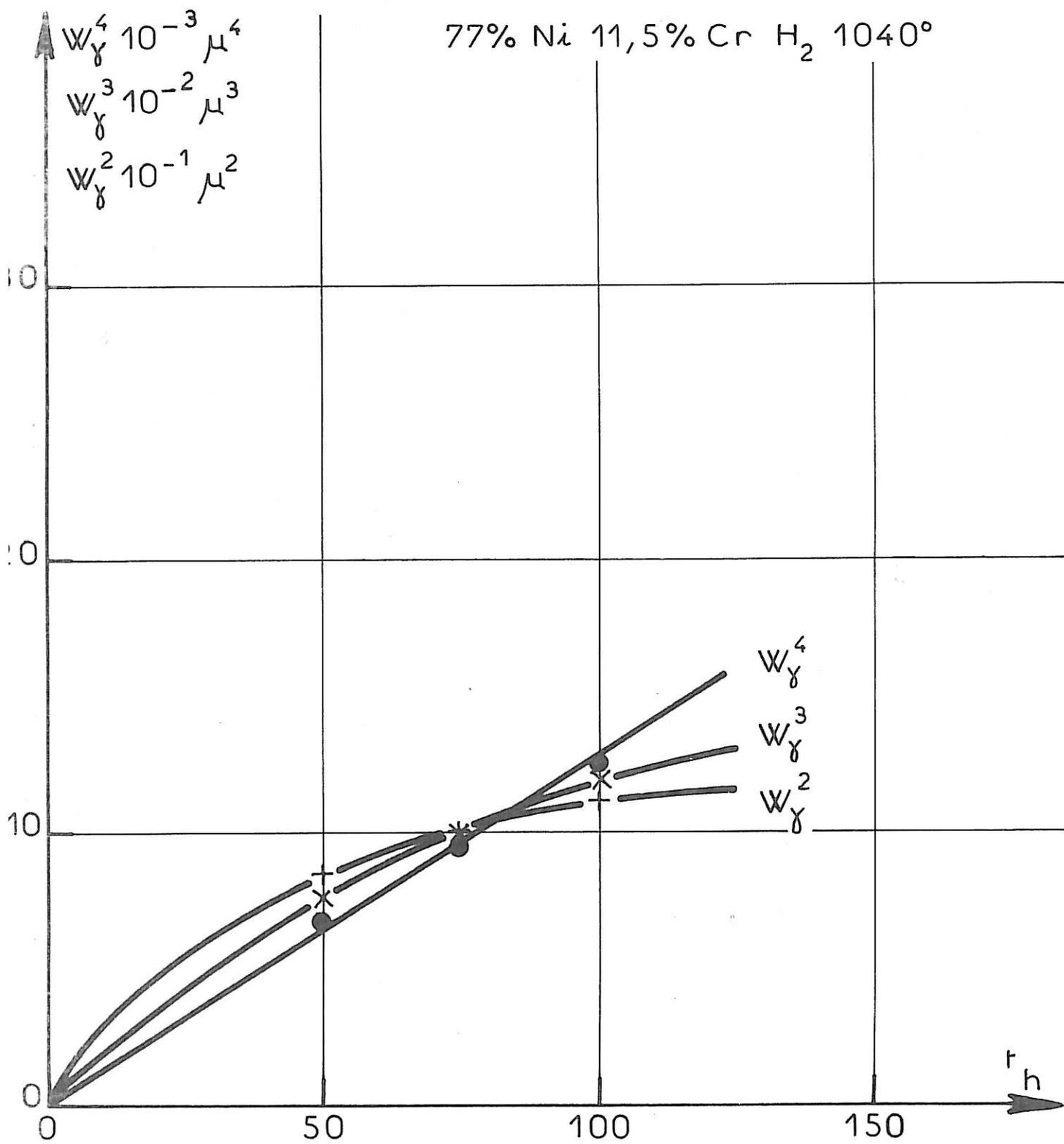


FIG. III.136

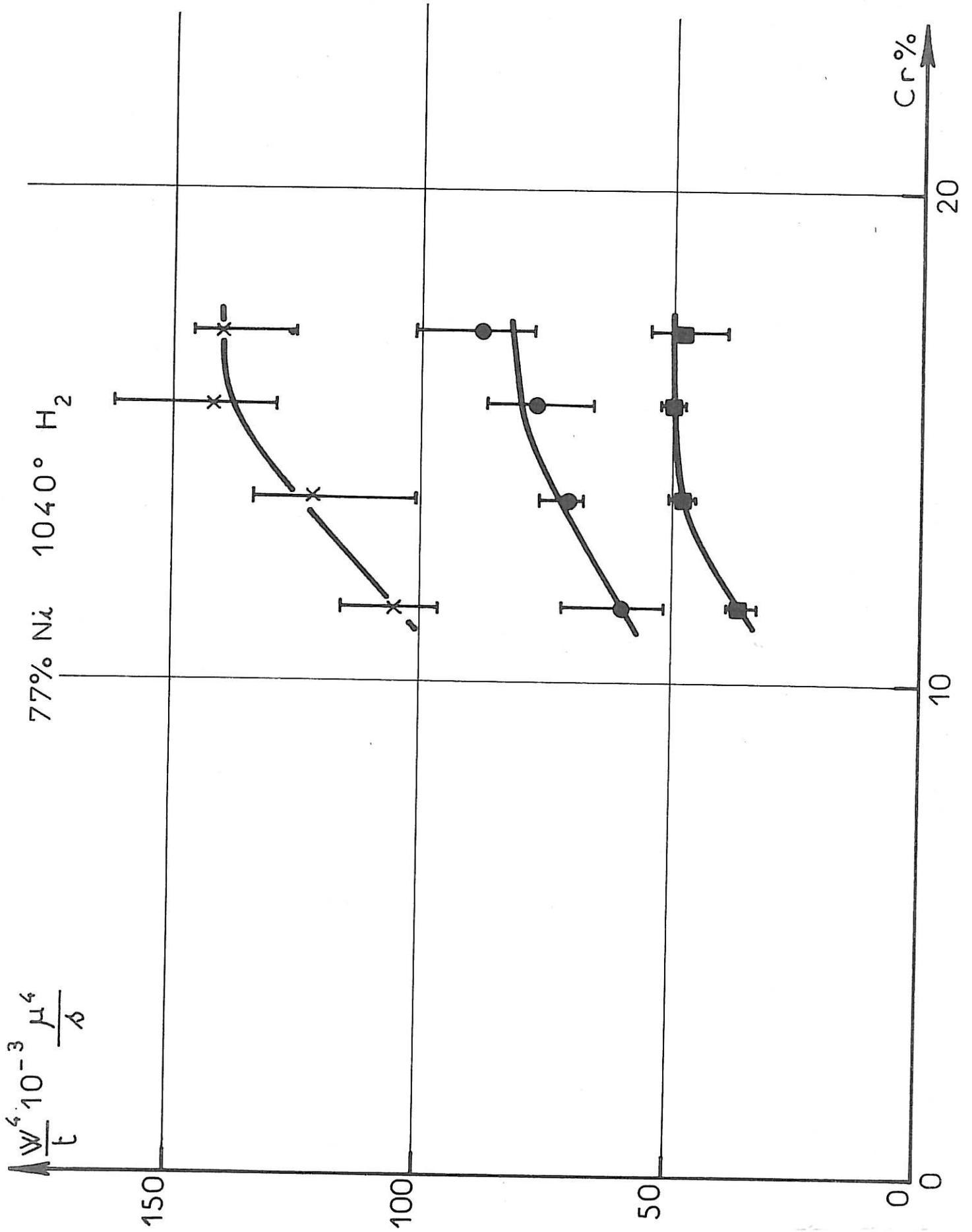


FIG.III.137

Les alliages considérés sont cubiques à faces centrées, donc $\Omega = \frac{a^3}{4}$ et $\Omega^2 v = a^4 4^{-4/3}$. Pour chaque alliage, a a été déterminé par diffraction X. Le tableau III-115 donne les valeurs de a obtenues. On constate que a augmente quand la teneur en chrome augmente.

On peut donc calculer pour chaque alliage la quantité $D_S \gamma_S$, à partir des valeurs expérimentales de a et $\frac{W^4}{t}$ (tableau III-116). La figure III.138 donne la variation de $D_S \gamma_S$ avec la teneur en chrome.

% Cr	11,5	13,5	15,5	17
a Å	3,5471	3,5493	3,5505	3,5583

Tableau III-115

% Cr	11,5	13,5	15,5	17
$(D_S \gamma_S)_a$	17,0	19,8	22,9	22,5
$(D_S \gamma_S)_b$	9,8	11,3	12,4	14,2
$(D_S \gamma_S)_c$	5,9	7,7	8,2	7,7
10^{-7} mJ/s				

Tableau III-116

2. "Attaques thermiques" sous hydrogène-hélium à 1 100°

Les alliages à 11,5, 13,7 et 17 % de chrome ont été portés à 1 100° pendant 71 heures, sous le mélange hydrogène-hélium (2 % d'hydrogène).

a. Equilibre des tensions superficielles et interfaciales

La figure III.139 montre la variation de γ_J/γ_S en fonction de la teneur en chrome. La figure III.140 représente la dispersion des valeurs obtenues. On ne considère que les valeurs intermédiaires pour calculer les valeurs moyennes de γ_J/γ_S reportées dans le tableau III-117. De même que pour les traitements précédents, on ne voit pas de variation de γ_J/γ_S avec la teneur en chrome compte tenu de la dispersion des mesures. On obtient $\gamma_J/\gamma_S = 0,38 \pm 0,02$.

% Cr	11,5	13,5	17
γ_J/γ_S	0,384	0,376	0,385
dispersion	{ 0,356 0,395	{ 0,356 0,390	{ 0,361 0,401

Tableau III-117

$$\frac{\gamma_J}{\gamma_S} \text{ à } 1\ 100^\circ \text{ sous } H_2He.$$

b. Largeur des sillons intergranulaires

La courbe de la figure III.141 montre la variation de la largeur du sillon en fonction de la teneur en chrome, obtenue en faisant la moyenne de toutes les valeurs expérimentales. La distribution des valeurs de W, présentée sur la figure III.140, montre qu'on peut répartir ces valeurs en 2 groupes, à cause de la variation de D_S avec l'orientation cristallographique de la surface. La figure III.142 montre la variation de ces 2 types

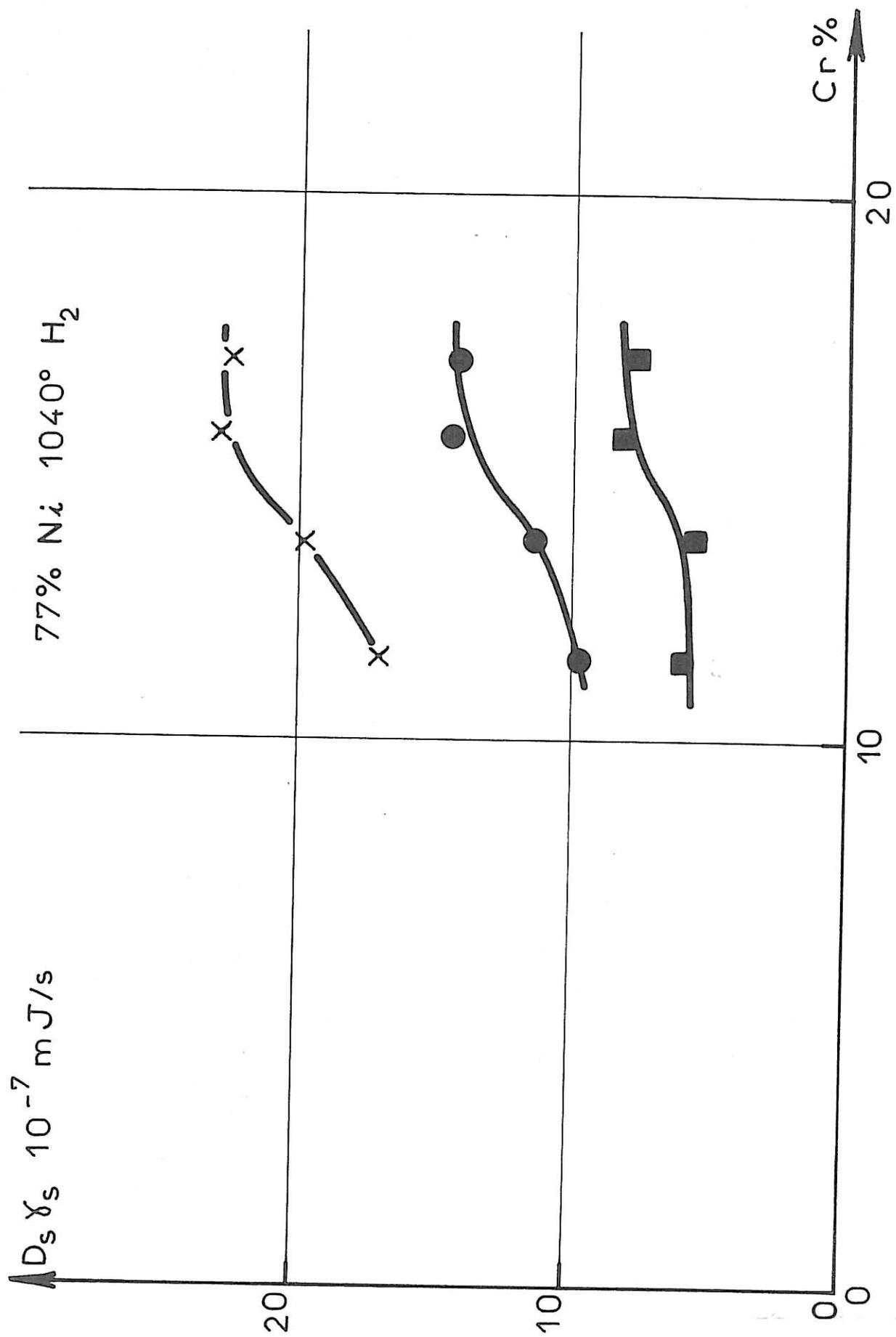


FIG. III.138

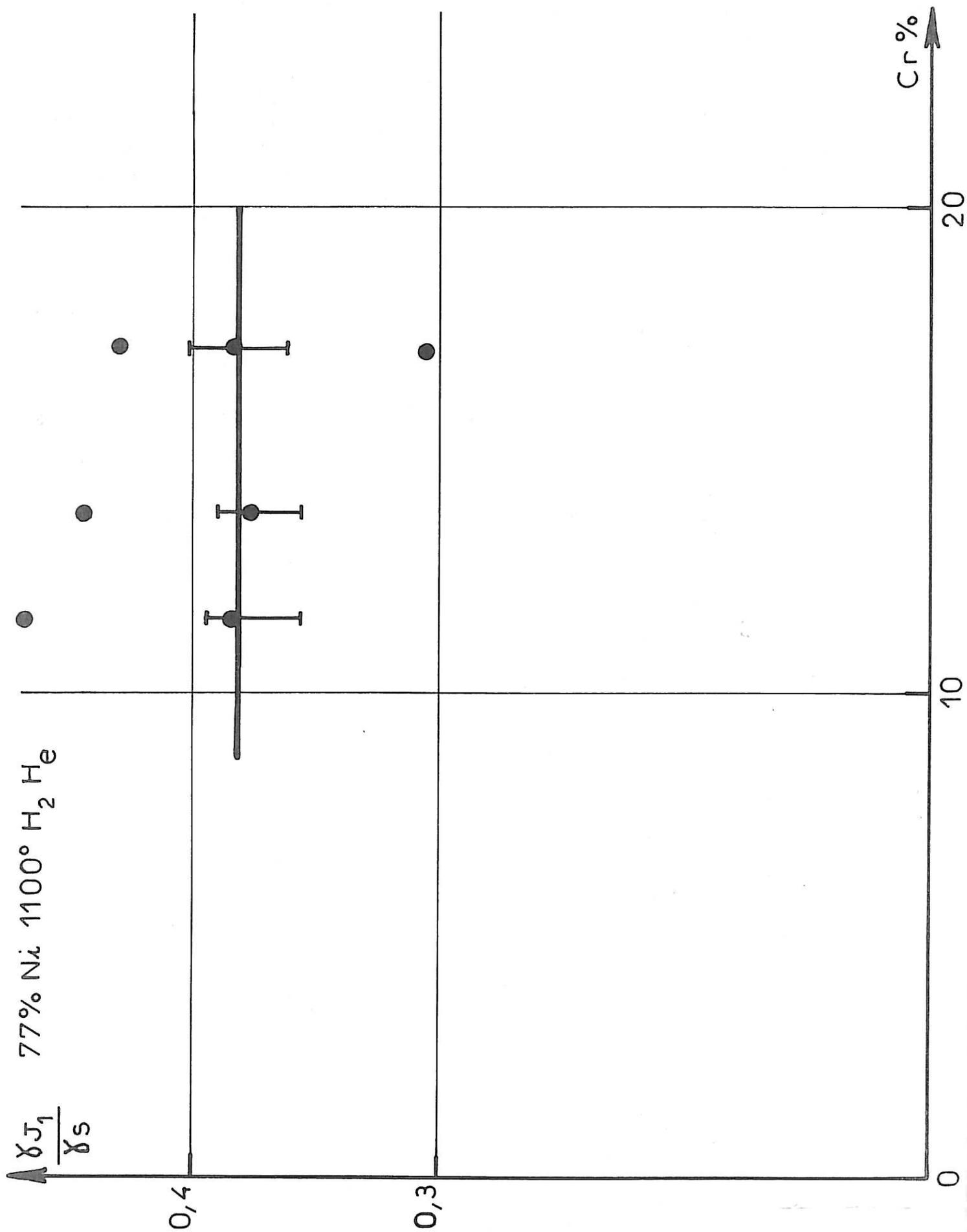


FIG.III.139

77% Ni H₂ He 1100°

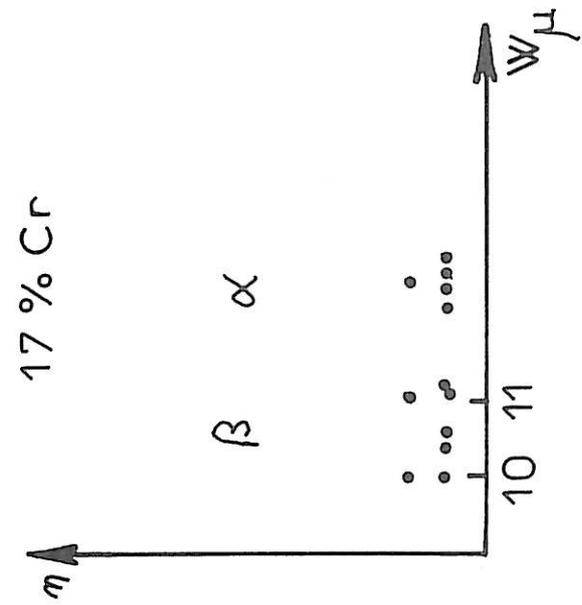
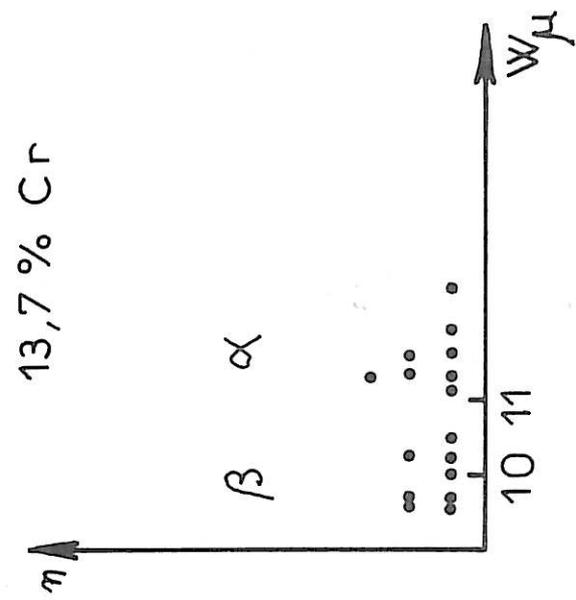
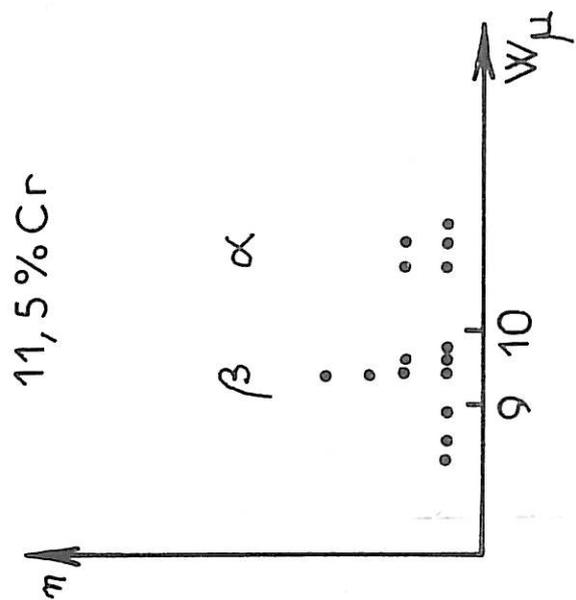
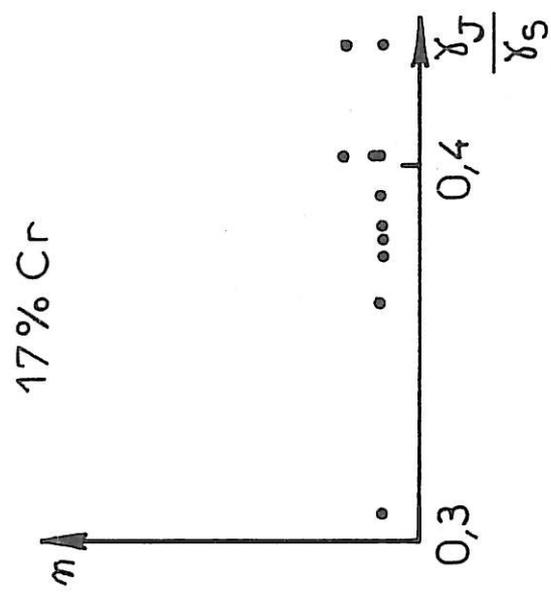
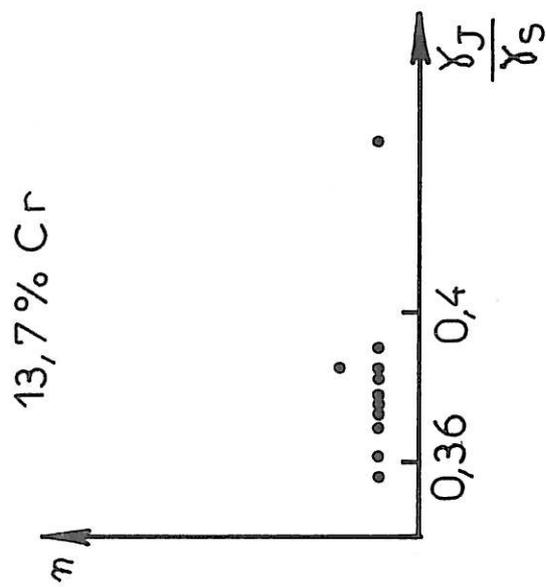
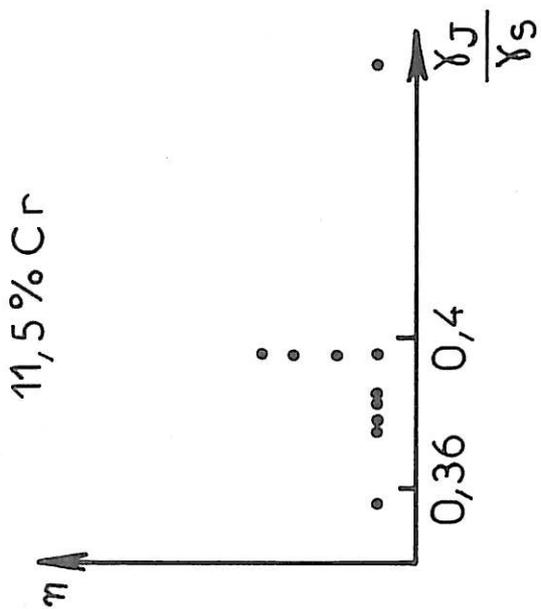


FIG. III.140

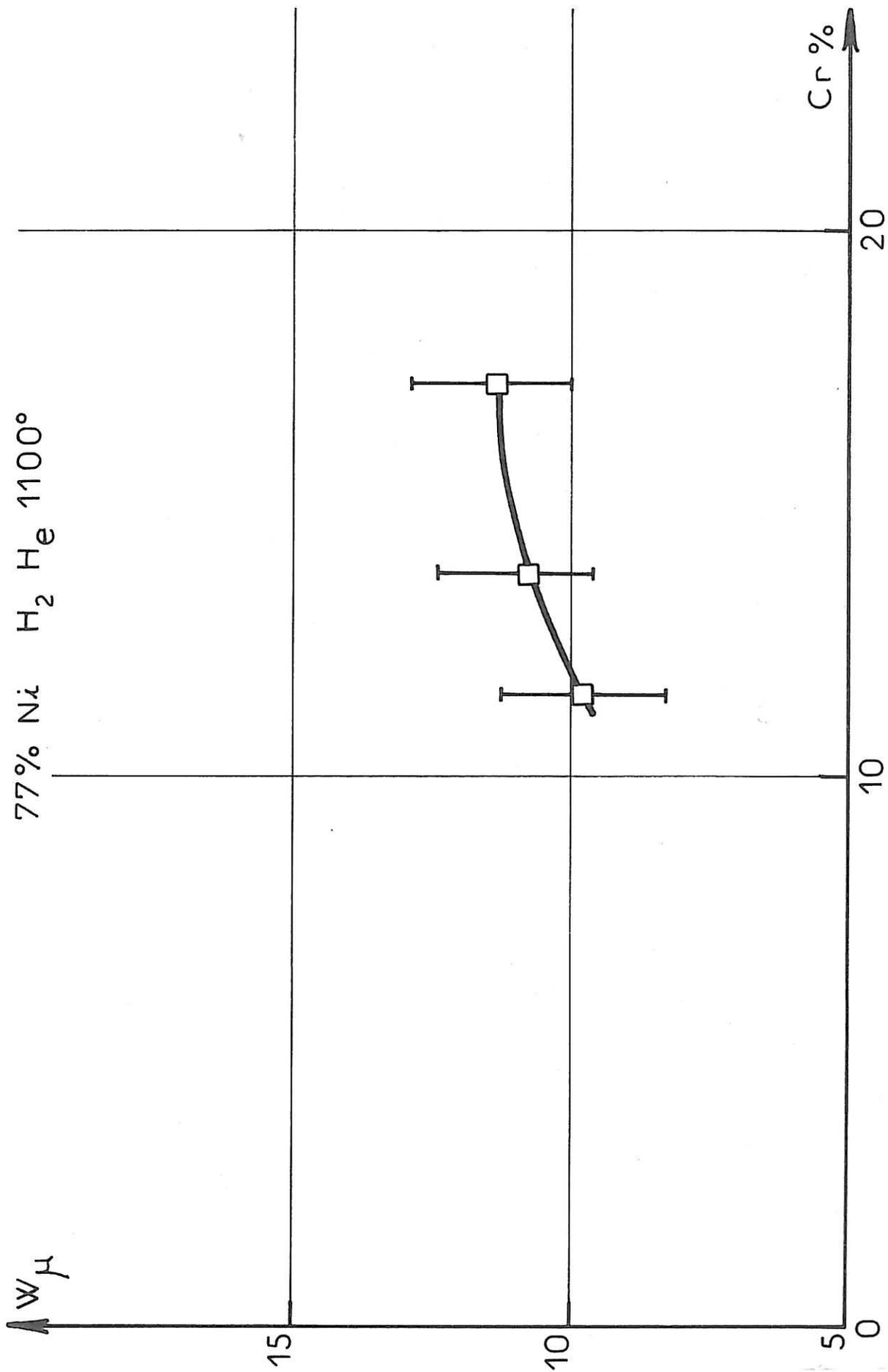


FIG. III.141

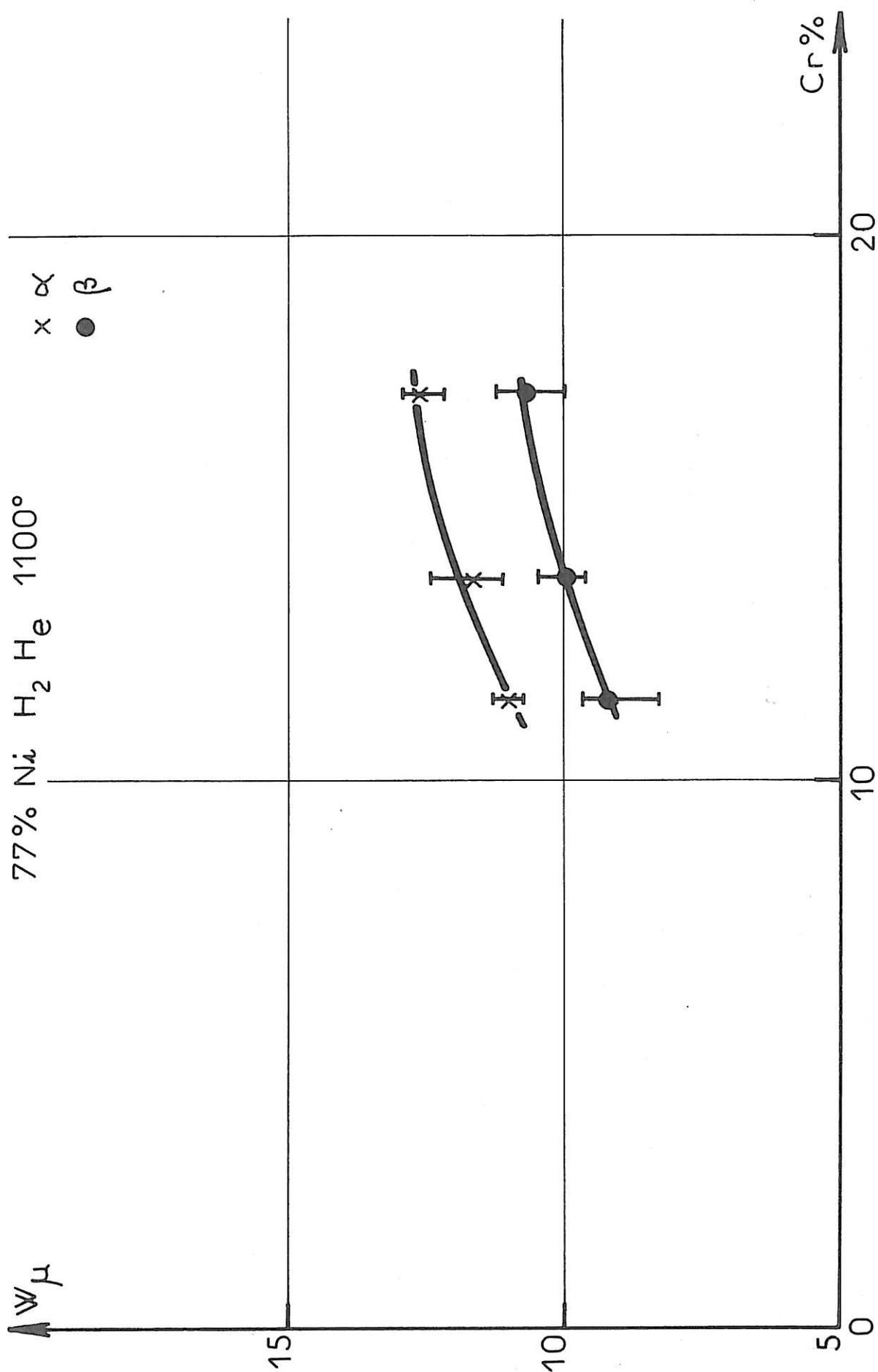


FIG. III.142

(α , β) de largeur en fonction de la teneur en chrome. On retrouve la même forme de courbe que pour la valeur moyenne de W : la largeur augmente quand la teneur en chrome augmente.

Compte tenu des résultats obtenus à 1 040° pour ces alliages et ceux obtenus à 1 040° et 1 100° pour la série d'alliages à teneur en nickel variable, on peut aussi supposer que la contribution de la diffusion en volume au transport de matière est négligeable devant celle de la diffusion superficielle. C'est-à-dire que la largeur du sillon et le temps sont liés par la relation :

$$\frac{W^4}{t} = D_S \gamma_S \frac{\Omega^2 v}{kT} (4,6)^4$$

Nous avons donc calculé, à l'aide des mesures de W et de a , les valeurs de $\frac{W^4}{t}$, puis de $D_S \gamma_S$ pour chaque teneur en chrome (tableaux III-118 et 119), ce qui permet de tracer les courbes donnant les variations de $\frac{W^4}{t}$ et de $D_S \gamma_S$ en fonction de la teneur en chrome (figures III.143 et 144).

% Cr	11,5	13,5	17
$\frac{W_\alpha^4}{t}$	57,3	70,8	98,6
$\frac{W_\beta^4}{t}$	28,0	37,6	51,3
$10^{-3} \frac{\mu^4}{s}$			

Tableau III-118

% Cr	11,5	13,5	17
$(D_S \gamma_S)_\alpha$	9,7	12,0	16,5
$(D_S \gamma_S)_\beta$	4,8	6,4	8,6
$10^{-7} \frac{mJ}{s}$			

Tableau III-119

REFERENCES - CHAPITRE III

- [III1] A.P. BOND, H.H. UHLIG, J. Electrochem. Soc., 107, 6, p. 488 (1960).
- [III2] Ph. BERG, J.R. DONATI, D. GUTTMANN, D. LAURENT, S. PALOUS, Mem. Sc. Rev. Metallurg., 71, n° 12, p. 773 (1974).
- [III3] D.A. VERMILYEA, Corr. Nace, 31, n° 12, p. 421 (1975).
- [III4] A.R. McILREE, M.T. MICHELS, R.E. MORRIS, Corr. Nace, 31, n° 12, p. 441 (1975).
- [III5] L. BEAUNIER, M. FROMENT, C.R. Acad. Sc., C, 279, p. 91 (1974).
- [III6] A. DESESTRET, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ, Mem. Sc. Rev. Met. LXVI, 5, p. 389 (1969).
- [III7] L. BEAUNIER, Thèse, Paris (1973).
- [III8] L. BEAUNIER, M. FROMENT, C.R. Acad. Sc., C, 278, p. 677 (1974).
- [III9] M. FROMENT, J. Physique, 36, n° 10, p. C 4-37 (1975).
- [III10] A. DESESTRET, Thèse (1964).
- [III11] K.T. AUST, O. IWAO, Corr. Nace, p. 62, Evans Intern. Conf. on Localized Corrosion (1971).
- [III12] G. JOUVE, M. PATRICIU, M. AUCOUTURIER, Corr. Sc., 12, p. 537 (1972).
- [III13] P. COMBRADE, A. DESESTRET, B. SERRA, Rapport interne, Creusot-Loire, mars 1975.
- [III14] H.A. GJOSTEIN, F.N. RHINES, Acta. Met., 7, p. 319 (1959).
- [III15] J.M. BLAKELY, H. MYKURA, Acta. Met., 11, p. 399 (1963).
- [III16] J.M. BLAKELY, H. MYKURA, Acta. Met., 9, p. 23 (1961).
- [III17] P. GUIRALDENQ, P. POYET, Mem. Sc. Rev. Met. LXX 10, p. 715 (1973).
- [III18] W. ASSASSA, Thèse, Lyon (1975).

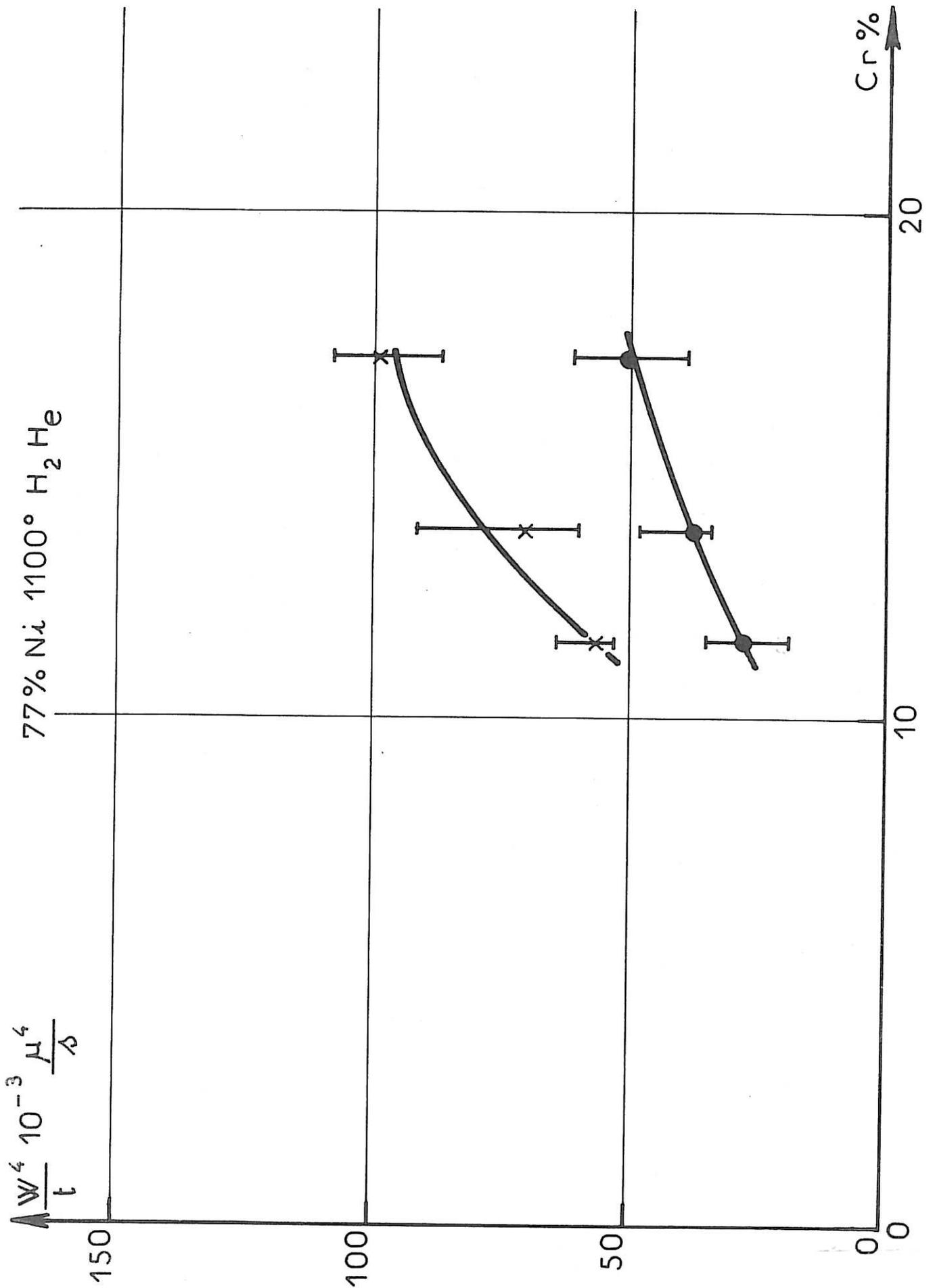


FIG. III.143

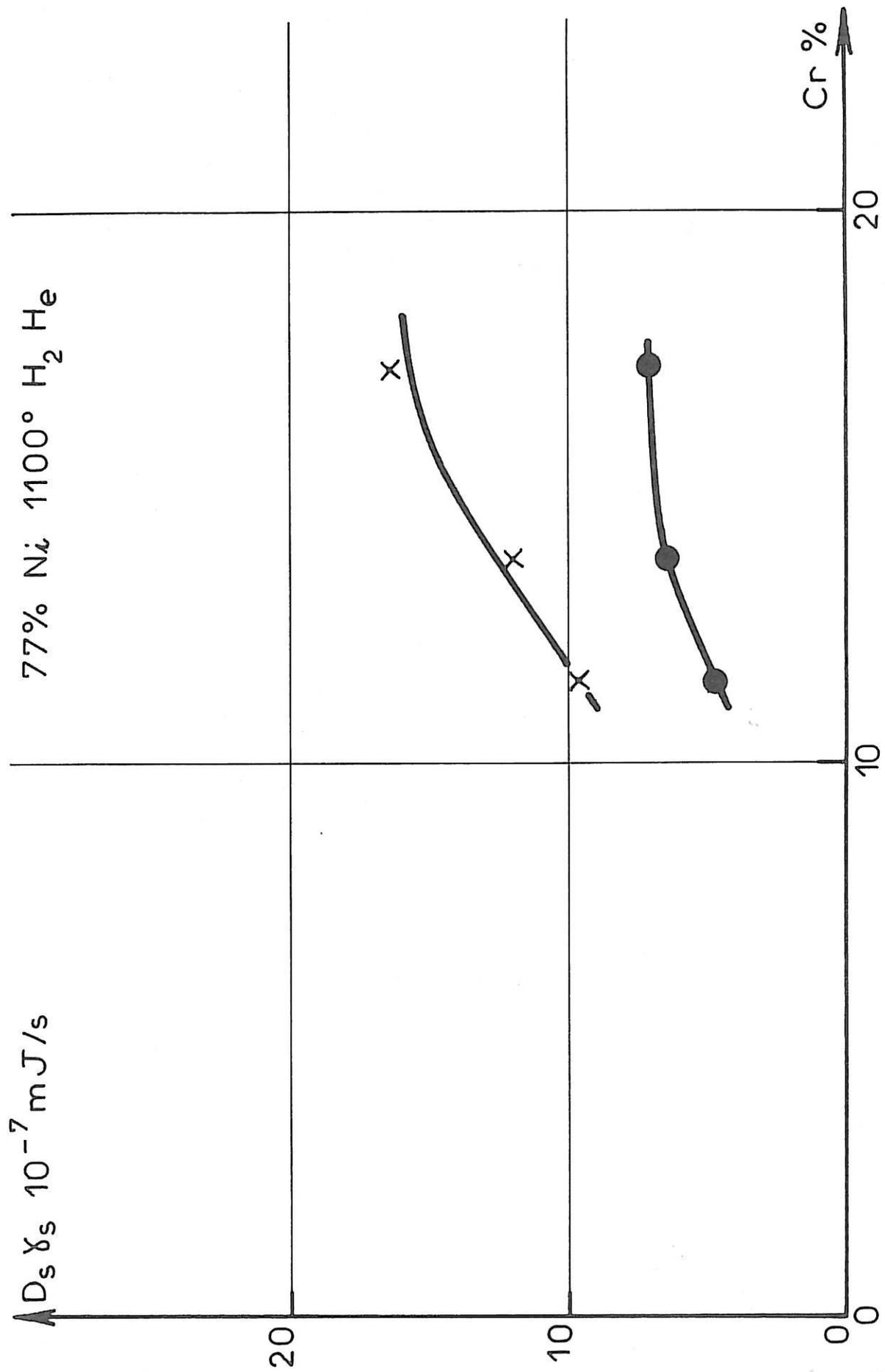


FIG. III.144

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

A. LES FACTEURS DE LA CORROSION INTERGRANULAIRE

On peut admettre que la corrosion intergranulaire dépend de trois sortes de facteurs :

- la structure des joints de grains,
- l'énergie libre intergranulaire,
- des facteurs propres à la matrice et aux interactions lacune - impureté : composition, ségrégation ...

I. Structure et énergie des joints de grains

On peut décrire la structure du joint par un réseau de transition: c'est-à-dire que dans le joint les atomes sont déplacés de la position qu'ils auraient dans l'un ou l'autre des deux grains adjacents, de manière à occuper les sites d'un réseau de transition qui permet de passer de l'un à l'autre des réseaux des grains. Dans le cas de bicristaux, on sait déterminer pour certains joints la position exacte des atomes du joint à l'aide de la microscopie électronique en transmission à haute résolution [IVI]. Cependant, quand il s'agit de polycristaux on ne connaît pas de façon précise la structure réelle du réseau. On est donc amené à concevoir des modèles atomiques et énergétiques pour décrire la structure de transition séparant deux grains, de même nature, désorientés l'un par rapport à l'autre.

Un modèle quantitatif de la structure d'un joint doit prédire la position exacte de tous les atomes du joint et permettre le calcul de l'énergie du joint due à la déformation des deux réseaux cristallographiques

Un joint est défini géométriquement par 5 paramètres : 2 définissent l'axe de la rotation par laquelle se correspondent les 2 grains, un paramètre β mesure l'angle de cette rotation, 2 paramètres définissent le plan du joint par rapport à l'axe de rotation et par rapport aux deux réseaux. On distingue les joints de grains de faible désorientation θ et de forte désorientation.

Pour décrire la structure d'un joint de grains, on utilise pour chacun de ces deux types de joints des modèles basés soit sur des critères géométriques, soit sur des critères énergétiques.

Un joint de faible désorientation ($\beta < 20^\circ$) est bien décrit par le modèle de dislocations de Read [IV2]. Ce modèle se déduit de la géométrie du cristal. La plupart des atomes au joint peuvent être considérés comme appartenant aux deux réseaux. Il permet de calculer l'énergie du joint avec l'hypothèse que l'on peut négliger la nature discontinue du cristal loin d'une dislocation et que l'on peut appliquer la théorie de l'élasticité. L'énergie intergranulaire est donnée par la formule suivante :

$$E = E_0 \beta (A - \log \beta)$$

où E_0 et A sont indépendants de β .

Le modèle du réseau de coïncidence, réseau commun aux deux grains adjacents, permet de décrire certains joints à forte désorientation. Il est basé sur des considérations géométriques.

Plus récemment, Baroux, Biscondi et Coux [IV3], à partir d'hypothèses géométriques simples, ont pu décrire une structure de transition et en déduire le déplacement individuel des atomes par rapport aux noeuds des deux réseaux, ainsi que l'énergie du joint due à la déformation élastique des 2 cristaux. Le calcul fait apparaître une forte influence de la désorientation sur l'énergie du joint. Un calcul plus complexe, effectué par Hasson et al. [IV4], met en évidence une faible variation de l'énergie aux

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

Plus récemment, Hasson [IV5], utilisant une méthode reposant non plus sur des critères géométriques mais sur des critères énergétiques, a proposé de représenter la structure du joint par une composition de défauts linéaires parallèles à l'axe de flexion. L'intérêt de cette description est de pouvoir décrire la structure du joint de façon continue en fonction de la désorientation. Sa méthode consiste à rechercher la structure d'énergie libre minimale du joint de grains considéré. Ces calculs sont basés sur l'utilisation du potentiel interatomique de Morse qui n'est pas valable pour les métaux de transition. Il faut aussi noter dans le cas des métaux de transition des tentatives de calcul d'énergie intergranulaire et d'interaction lacune - impureté à l'aide de la méthode des moments [IV6].

Mais pour effectuer des corrélations entre la structure et les phénomènes de corrosion, il est nécessaire d'utiliser des bicristaux. Dans ce travail nous ne pouvons donc pas tenir compte de ce paramètre. Par contre, nous avons cherché des corrélations avec l'énergie intergranulaire. Comme nous venons de le voir, les différents modèles proposés pour décrire la structure des joints de grains permettent le calcul de l'énergie intergranulaire.

Un certain nombre d'auteurs ont cherché à relier l'énergie des joints et l'attaque préférentielle des zones intergranulaires [IV7, 8, 9, 10]. Cependant, quand il s'agit d'alliages et non d'un métal pur, il est difficile de séparer les facteurs jouant directement sur l'énergie intergranulaire de ceux qui modifient la composition de la matrice ou entraînent des ségrégations intergranulaires.

II. Ségrégation - composition - effet d'impureté

Jusqu'ici nous n'avons considéré que des propriétés intrinsèques des joints de grains. En fait les résultats expérimentaux montrent que la corrosion intergranulaire ne se localise pas seulement dans les zones où la position des atomes est perturbée par la présence du joint de grains. Nous avons vu, en effet, que les dimensions des sillons intergranulaires atteignent très rapidement des valeurs de l'ordre du micron. Ceci laisse supposer que les caractéristiques de dissolution de la matrice doivent intervenir. La corrosion intergranulaire telle que nous pouvons l'observer, correspond finalement à une compétition entre une attaque plus rapide dans le plan du joint et la corrosion générale de la matrice. Or, il est bien évident que de nombreux facteurs sont susceptibles de modifier cette corrosion générale. Les conditions d'attaques (milieu agressif, potentiel d'électrode ...) jouent un rôle important ; mais dans des conditions données d'attaques, il faut également tenir compte des caractéristiques des matériaux. Il est donc nécessaire d'examiner le rôle joué par la composition du matériau. Ce point est complexe, car il y a des relations étroites, et pas toujours bien connues, entre la composition du matériau, la présence d'impuretés et les propriétés mêmes des joints de grains, modifiées par des phénomènes de ségrégation.

Les phénomènes de corrosion intergranulaire ont souvent été expliqués par des ségrégations d'impuretés ou d'éléments d'addition. Cet enrichissement du joint peut se produire soit par une ségrégation en équilibre, soit par une ségrégation hors équilibre.

Une ségrégation en équilibre se traduit par une redistribution du soluté de façon à diminuer l'énergie libre totale du système. La description thermodynamique de l'interface, comme nous l'avons rappelé précédemment, permet d'exprimer l'excès d'atome de l'élément 2 à l'aide de l'équation de Gibbs :

$$\Gamma_2 = - \frac{x_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma_J}{\partial x_2} \right)_{P,T} \quad \text{dans le cas où l'élément 2 est en insertion,}$$

$$\Gamma_2 = - \frac{x_1 x_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma_J}{\partial x_2} \right)_{P,T} \quad \text{dans le cas où l'élément 2 est en substitu-}$$

tion et dans le cas d'une solution très diluée.

x_1 et x_2 sont les concentrations atomiques des éléments 1 et 2, de l'alliage binaire.

Il apparaît donc que si une augmentation de concentration du soluté diminue l'énergie libre intergranulaire, il se produit un enrichissement en soluté du joint de grains (adsorption positive). Cet enrichissement diminue quand la température augmente, et il n'affecte que la zone perturbée c'est-à-dire quelques distances interatomiques. Par contre, une ségrégation hors d'équilibre peut s'étendre sur une plus grande distance. Le phénomène de ségrégation hors d'équilibre est un processus associé au mouvement des lacunes qui diffusent vers le joint. Le flux de lacune est accompagné d'un flux d'atomes d'impuretés qui va dans le même sens ou en sens inverse ; il peut donc produire un enrichissement ou un appauvrissement du joint en impuretés au cours d'une trempe, d'un chauffage, d'une déformation mécanique. Dans le cas où la ségrégation est régie par un flux inverse de lacunes et d'atomes du soluté (dans ce cas l'énergie de liaison lacune-impureté est inférieure ou égale à kT), le soluté 2 ne peut ségréger aux joints de grains (puits de lacune) dans le solvant 1 que si les coefficients de diffusion en volume de 1 et 2 sont tels que : $D_2 < D_1$ [IV11]. Le type de ségrégation qui résulte de l'interaction lacune - soluté, augmente quand la température croît. Un moyen de déterminer quel est le type de ségrégation responsable d'un phénomène de corrosion est donc d'étudier l'influence d'un traitement thermique sur la corrosion observée. Si une augmentation de la température produit une diminution de la corrosion, il s'agit d'une ségrégation en équilibre, dans le cas contraire il s'agit d'une ségrégation hors d'équilibre. Des méthodes d'analyse, telle que la spectrométrie Auger, permettent de mettre en évidence de façon précise des profils de ségrégation de surface ou de joint de grains après fracture intergranulaire (à condition bien sûr de pouvoir fragiliser le matériau de façon à obtenir une fracture intergranulaire) [IV12, 13, 14, 15].

Nous allons donc tenter d'expliquer les résultats de corrosion intergranulaire obtenus en essayant de dégager les facteurs de la corrosion intergranulaire plus particulièrement mis en jeu dans le cas des alliages FeNiCr à base de nickel.

B. INTERPRETATION DES RESULTATS D'"ATTAQUE THERMIQUE"

Afin de mieux comprendre les phénomènes de corrosion intergranulaire observés, il est donc intéressant d'essayer de les relier avec l'énergie libre intergranulaire.

Les expériences d'attaque thermique nous ont permis d'obtenir les deux quantités : γ_J/γ_S et $D_S\gamma_S$.

I. Interprétation des résultats obtenus pour γ_J/γ_S à l'aide des données de la littérature

Les valeurs trouvées pour γ_J/γ_S sont en accord avec celles de la littérature reportées dans le tableau IV-1.

	γ_J/γ_S	Température	Atmosphère	Références
Fer γ	0,36	1 375°	Ar	IV16
Acier inoxydable	0,38 0,36	1 060° 1 360°	He	IV17, 18 IV17
Ni	0,40 0,38 0,39	1 350° 1 060° 1 200°	Ar He He	IV19 IV20 IV21
NiCr	0,35 0,39	1 060° 1 200°	He He	IV22 IV22

Tableau IV-1

On peut donc noter que puisque nous avons trouvé que le rapport γ_J/γ_S reste constant quand la concentration en chrome d'un alliage FeNiCr à 77 % de nickel varie, ou bien quand la concentration en nickel d'un alliage FeNiCr à 18 % de chrome est modifiée, cela signifie que les variations d'énergie libre superficielle et intergranulaire en fonction de la composition restent proportionnelles entre elles (du moins à la précision de la méthode de mesure utilisée).

Afin d'avoir des renseignements sur l'énergie libre intergranulaire, il est donc indispensable de connaître ou du moins d'avoir une évaluation de l'énergie libre superficielle dans les alliages considérés. Nous n'avons pas pu obtenir de données indépendantes sur la tension de surface. En effet, les méthodes de mesure de la tension de surface d'un solide sont très délicates à mettre en oeuvre. M.C. Inman et al. [IV23], W. Levy et al. [IV24] et L.E. Murr [IV25] ont exposé les différentes méthodes utilisées. La méthode la plus employée est celle du "fluage nul" : on soumet à une tension uniaxiale un fil chauffé à très haute température; si l'effet de cette tension est inférieur à celui de la tension superficielle, le fil se raccourcit, dans le cas contraire il s'allonge par fluage. Il existe par conséquent une certaine charge critique qui équilibre exactement la force de rappel due à l'énergie de surface et annule la vitesse de fluage. Udin a montré que de la mesure de cette charge critique on pouvait déduire l'énergie superficielle [IV26]. En réalité on mesure la vitesse de fluage en fonction de la contrainte appliquée à température constante, et on détermine la contrainte correspondant au fluage nul par interpolation. Mais le calcul de la tension superficielle γ_S à partir de la contrainte appliquée nécessite aussi la connaissance de γ_J/γ_S . Ces expériences doivent donc être associées à des mesures d'"attaque thermique". Par contre, les mesures expérimentales de la tension superficielle d'un métal ou alliage liquide, quoique très délicates, sont plus précises que les mesures à l'état solide. Les deux méthodes les plus employées sont celles de la goutte posée et celle de la pression maximale de bulle [IV25]. Par ailleurs, plusieurs théories ont été développées pour calculer l'énergie superficielle d'un métal solide. Mais elles se limitent au métal pur et ne concernent pas les métaux de transition (électrons d) [IV27, IV28].

Par conséquent, on est souvent obligé de chercher à obtenir

l'énergie superficielle d'un métal ou d'un alliage solide à partir de calculs empiriques. C'est-à-dire que l'on relie l'énergie libre superficielle à des propriétés physiques du métal, telle que la chaleur de fusion, le module d'Young [IV29, IV30]. Ainsi, Allen et Kingery [IV31] ont montré que l'énergie superficielle d'un métal subissait une variation brusque au point de fusion en passant de l'état solide à l'état liquide. Cette variation brutale peut être évaluée approximativement par [IV19] :

$$\Delta\gamma_m = \frac{\Delta H_f}{A_o} \quad \text{où } \Delta H_f \text{ est la chaleur latente de fusion et } A_o \text{ l'aire par atome de la surface métallique.}$$

L'énergie libre de la surface solide au point de fusion est alors donnée par : $(F_S)_m = \Delta\gamma_m + (\gamma_{LV})_m$ où $(\gamma_{LV})_m$ est l'énergie libre de la surface liquide au point de fusion T_f . Cette expression a été ensuite améliorée par Skapski [IV32] qui a proposé la relation :

$$(F_S)_m = \frac{Z - Z_S}{Z} \frac{\Delta H_f}{A_S} + \left(\frac{\rho_S}{\rho_L}\right)^{2/3} (\gamma_{LV})_m$$

où Z et Z_S sont les nombres de coordination des atomes du coeur et de la surface dans le liquide, ΔH_f est la chaleur latente de fusion, A_S l'aire de la surface solide par mole, ρ_S et ρ_L les densités du solide et du liquide à cette température. Pour un métal cubique à faces centrées, cette expression peut s'écrire de façon approximative [IV25] :

$$(F_S)_m = 1,2 (\gamma_{LV})_m + 0,45 (T_f - T) \quad (1)$$

où T_f est la température du point de fusion, T la température en-dessous de T_f à laquelle on désire évaluer l'énergie libre superficielle. Cette équation est approximativement valable pour un métal cubique à faces centrées et il n'est pas déraisonnable de l'appliquer aussi à des alliages.

Les résultats bibliographiques concernant le fer, le nickel, le chrome et leurs alliages sont donnés dans le tableau IV-2.

On constate une très forte dispersion des valeurs, même à l'état liquide. Cependant, tous les résultats donnent dy/dT négatif. En particulier

	Références	γ_{LV} m ^J /m ^L	T	$\frac{d\gamma_{LV}}{dT}$
Ni	IV31	1 725	1 475	- 1,03
		1 390	1 800	
Ni	IV33	1 580	1 455 (T _f)	
Ni	IV17, IV34	1 780	1 455 (T _f)	- 1,2
Fe 25 % Ni	IV33	1 480	T _f	
Fe 50 % Ni	IV33	1 510	-	
Fe 75 % Ni	IV33	1 550	-	
Fe	IV31	1 720	1 550	- 0,52
		1 890	1 300	
Fe	IV33	1 400	1 535 (T _f)	
Fe	IV17, IV34	1 880	1 535 (T _f)	- 0,43
Inconel	IV31	1 600	1 475	
Cr	IV37	1 590	1 950	

Tableau IV-2

une étude faite en 1954 par W.D. Kingery et al. [IV33] sur les alliages FeNi donne pour le fer et le nickel des valeurs de γ_{LV} qui ne sont pas en accord avec celles données en 1959 par les mêmes auteurs [IV31]. Nous ne retiendrons donc pas ces résultats. Par contre, les expériences de Kingery et al. [IV31] montrent que le fer et le nickel ont la même énergie libre superficielle γ_{LV} à une température très proche de T_f, mais que la variation de γ_{LV} avec la température est différente : à 1 800°, $\gamma_{LV Ni} < \gamma_{LV Fe}$. Enfin, la valeur la plus récente pour le nickel est $\gamma_{LV} = 1 780 \text{ mJ/m}^2$ à 1 455° (T_f) et

$\frac{d\gamma_{LV}}{dT} = - 1,2$ [IV17, IV34] qui est la valeur que nous utiliserons par la suite. Le même auteur [IV17], ainsi que d'autres [IV35], donnent pour le fer $\gamma_{LV} = 1\ 880\ \text{mJ/m}^2$ à $1\ 535^\circ$ (T_f) et $\frac{d\gamma_{LV}}{dT} = - 0,43$. C'est la valeur que nous retiendrons.

Il semble donc qu'à la température de fusion l'énergie libre superficielle du fer soit un peu supérieure à celle du nickel ; mais l'écart est très faible, cependant il s'accroît quand la température augmente, car les valeurs de $d\gamma_{LV}/dT$ sont très différentes.

La dispersion des résultats bibliographiques peut s'expliquer par l'effet d'impuretés telles que le soufre, le carbone, l'oxygène. En effet, on a observé [IV31] que le soufre et l'oxygène abaissaient γ_{LV} du fer. Cependant, Kingery a décelé seulement une faible diminution de γ_{LV} du fer et du nickel due à un effet du carbone. Par contre Kaufman et al. [IV36] montrent que dans un alliage FeNiC à 1,6 % de carbone, l'augmentation de la teneur en nickel jusqu'à 50 % diminue γ_{LV} (Fig. IV.1) : ainsi, pour FeC à 1,6 % C, à $1\ 425^\circ$, $\gamma_{LV} = 1\ 980\ \text{mJ/m}^2$; pour FeC à 19 % Ni, à $1\ 425^\circ$, $\gamma_{LV} = 1\ 800\ \text{mJ/m}^2$.

Les différences entre les résultats bibliographiques peuvent donc être dues aux impuretés des alliages utilisés ou à d'éventuelles contaminations lors des expériences.

Kingery a aussi mesuré γ_{LV} pour un Inconel à $1\ 475^\circ$ [IV31] (tableau IV-2) ; cette valeur est inférieure à celles du fer et du nickel mesurées dans les mêmes conditions. Il semble donc que le chrome diminue l'énergie libre superficielle à l'état liquide d'un alliage FeNi.

Pour le chrome, V.N. Eremenko [IV37] trouve $\gamma_{LV} = 1\ 590\ \text{mJ/m}^2$ (tableau IV-2) à $1\ 950^\circ$. Si l'on compare cette valeur à celle obtenue pour le nickel à la même température, $\gamma_{LV} = 1\ 186\ \text{mJ/m}^2$, l'énergie libre superficielle du nickel à l'état liquide serait plus faible que celle du chrome. Mais la température de fusion du chrome étant plus élevée que celle du nickel ($1\ 800^\circ$ pour le chrome, $1\ 455^\circ$ pour le nickel), la comparaison des γ_{LV} à la température de fusion donne le résultat contraire.

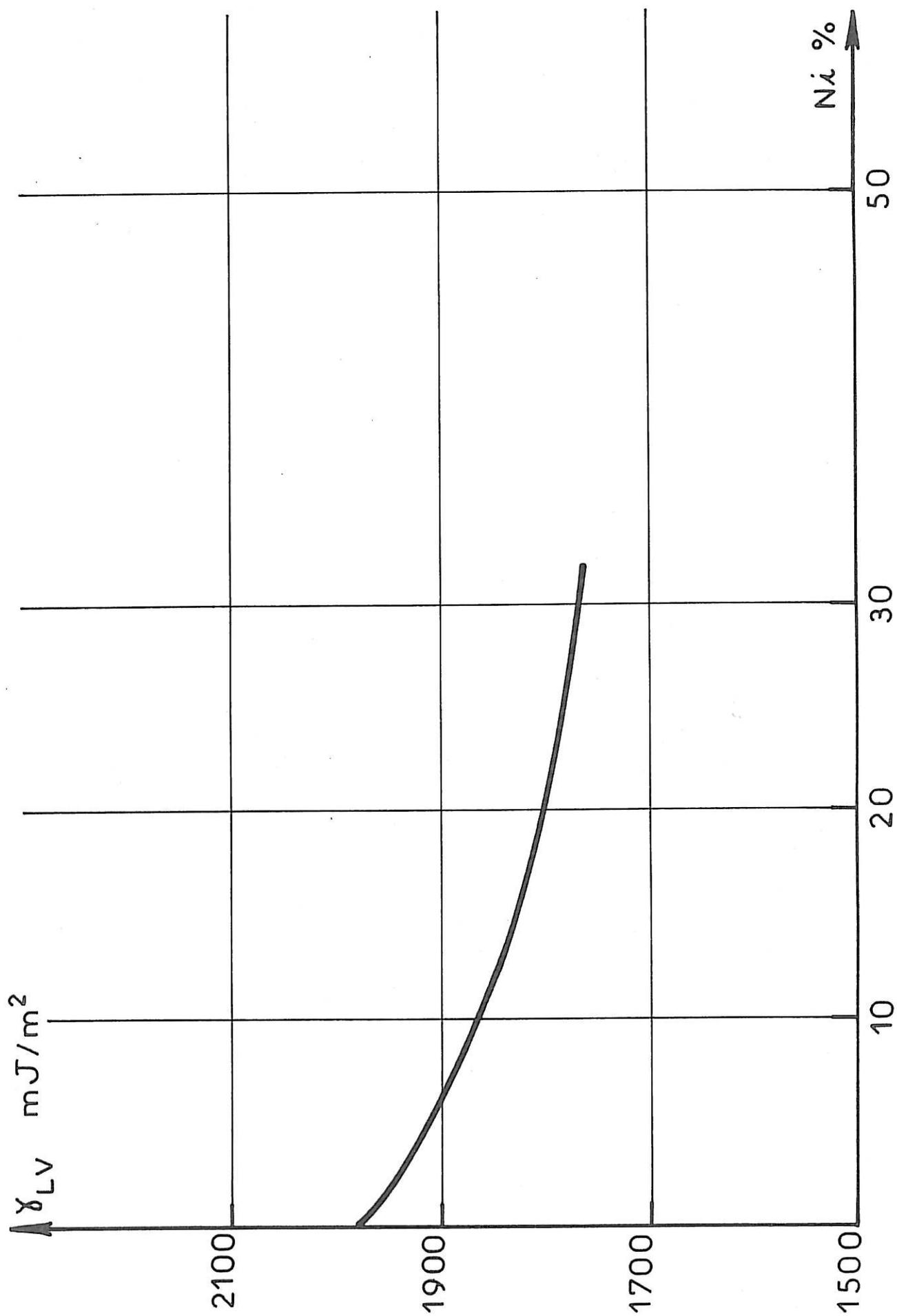


FIG. IV.1

Le tableau IV-3 rassemble les résultats ou les évaluations de la littérature pour l'énergie libre superficielle à l'état solide des alliages FeNiCr.

	Références	γ_S mJ/m ²	$\frac{d\gamma_S}{dT}$	T	$\frac{\gamma_J}{\gamma_S}$	γ_J mJ/m ²	$\frac{d\gamma_J}{dT}$
Ni	IV38	2 150		950°	0,40	860	
Ni	IV39	2 100	- 0,4	1 060°	0,40	840	
NI	IV20, IV40	2 280	- 0,55	1 060°	0,38	866	
Ni	IV41, IV42			900°		700	
Fe	IV39	2 080		1 060°			
Fe	IV23, IV43, IV44	2 100		1 350°	0,36	756	
Fe	IV41 IV42			900°		790	
Fe 13Cr 10Ni fort C	IV39	2 080		1 060°	0,38	790	
Fe 13Cr 10Ni	IV45	2 190	- 1,76	1 060°	0,38	835	- 0,49
Fe 13Cr 10Ni	IV41, IV42			900°		750	
75Ni 18Cr Fe fort C	IV38			1 060°		880	
75Ni 13Cr Fe	IV41, IV42			900°		630	
Ni 20Cr	IV46	1 960		1 060°	0,347	680	
Cr	IV47, IV48	2 300		1 400°			

Tableau IV-3

On retrouve pour ces mesures une très faible différence entre l'énergie superficielle du nickel et du fer. De ces résultats on ne peut pas déduire un sens de variation de γ_S en fonction de la composition de l'alliage FeNi, on peut seulement affirmer que la variation est faible.

A l'aide de l'équation (1) nous avons évalué γ_S pour le nickel, le fer et le chrome, en prenant pour γ_{LV} les valeurs encadrées dans le tableau IV-2. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-4 :

	γ_{LV} mJ/m ²	T_f	γ_S mJ/m ²	T °C
Ni	1 780 [IV17,34]	1 455°	2 314	1 060°
Fe	1 380 [IV17,35]	1 535°	2 469	1 060°
			2 339	1 350
Cr	1 590 [IV37]	1 800°	2 241	1 060°
			2 088	1 400°

Tableau IV-4

La comparaison avec les valeurs de γ_S de la littérature (tableau IV-3) montre que l'équation (1) donne une approximation valable de γ_S pour ces métaux.

Nous avons alors calculé γ_S à partir de l'équation (1) pour les alliages FeNiCr à 18 % de chrome. Pour cela nous avons utilisé $(\gamma_{LV})_m$ obtenu par pondération des valeurs de $(\gamma_{LV})_m$ (à T_f) pour le nickel, le fer et le chrome. La comparaison de $(\gamma_{LV})_m$ calculé par pondération pour l'Inconel et de la valeur mesurée (tableau IV-2) justifie ce mode de calcul : par pondération $\gamma_{LV} = 1 746 \text{ mJ/m}^2$ à $1 385^\circ$ ($\approx T$ solidus) pour l'Inconel, la valeur mesurée par Kingery reportée à $1 385^\circ$ est approximativement $1 690 \text{ mJ/m}^2$. Le tableau IV-5 donne les valeurs de γ_S calculées à partir de l'équation (1) avec γ_{LV} obtenu par pondération, pour les alliages FeNi à 18 % de chrome.

% Ni	γ_{LV} mJ/m ²	T _{solidus}	γ_S à 1 060° mJ/m ²
76	1 746	1 385°	2 241
55	1 770	1 400°	2 277
45	1 783	1 410°	2 297
32	1 793	1 430°	2 318
10	1 815	1 475°	2 365

Tableau IV-5

Sur la figure IV2 nous avons reporté ces valeurs de γ_S calculées à 1 060° pour le fer, le nickel et les alliages FeNiCr à 18 % Cr. De l'observation de cette figure on peut tirer 3 conclusions :

- γ_S diminue quand la teneur en nickel de l'alliage varie de 10 à 75 %, mais cette diminution est faible.
- La valeur de γ_S pour l'acier inoxydable est un peu inférieure à celle du fer, mais l'écart est toujours faible. Le nickel et(ou) le chrome abaissent donc l'énergie superficielle du fer.
- La valeur de γ_S pour un Inconel est inférieure à celle du nickel, donc le chrome ou le fer diminuent l'énergie superficielle du nickel.

Nous avons reporté aussi sur cette figure les valeurs de γ_S de la littérature pour le nickel et un alliage Ni 20%Cr (valeurs encadrées dans le tableau IV-3). On constate que le chrome diminue nettement l'énergie libre superficielle du nickel. On peut donc penser que la diminution de l'énergie libre superficielle de l'Inconel par rapport à celle du nickel est due à l'effet du chrome et non à celui du fer.

De la même façon nous avons évalué à l'aide de l'équation (1) γ_S pour les alliages FeNiCr à 77 % de nickel. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-6.

% Ni	% Cr	γ_{LV} mJ/m ²	T _{solidus}	γ_S à 1 060° mJ/m ²
76	17	1 755	1 335°	2 252
77	16	1 750	1 390°	2 248
77	14	1 762	1 390°	2 263
78	11	1 770	1 400°	2 277
77	10	1 774	1 400°	2 282
78	7	1 782	1 410	2 296

Tableau IV-6

Sur la figure IV.3 nous avons reporté ces résultats, ainsi que les valeurs de γ_S pour le nickel et l'alliage Ni 20%Cr de la littérature (valeurs encadrées du tableau IV-3). Les valeurs calculées montrent une faible diminution de γ_S avec l'augmentation de la teneur en chrome. Les valeurs de la littérature pour Ni et Ni 20%Cr montrent un effet du chrome sur l'énergie de surface du nickel beaucoup plus important. On peut penser qu'il en est de même pour un alliage à 75 % de nickel, et que par conséquent l'équation (1) donne une approximation de γ_S qui diminue la variation réelle de γ_S avec l'augmentation de la teneur en chrome.

- En résumé, l'évaluation de γ_S à l'aide de l'équation (1) prévoit :
- une diminution de γ_S quand la teneur en nickel d'un alliage FeNiCr à 18 % de chrome augmente de 10 à 75 %.
 - une diminution de γ_S quand la teneur en chrome d'un alliage FeNiCr à 77 % de nickel augmente de 7 à 17 %.

Cependant, il faut encore une fois noter que ces variations sont faibles, surtout celle due au nickel.

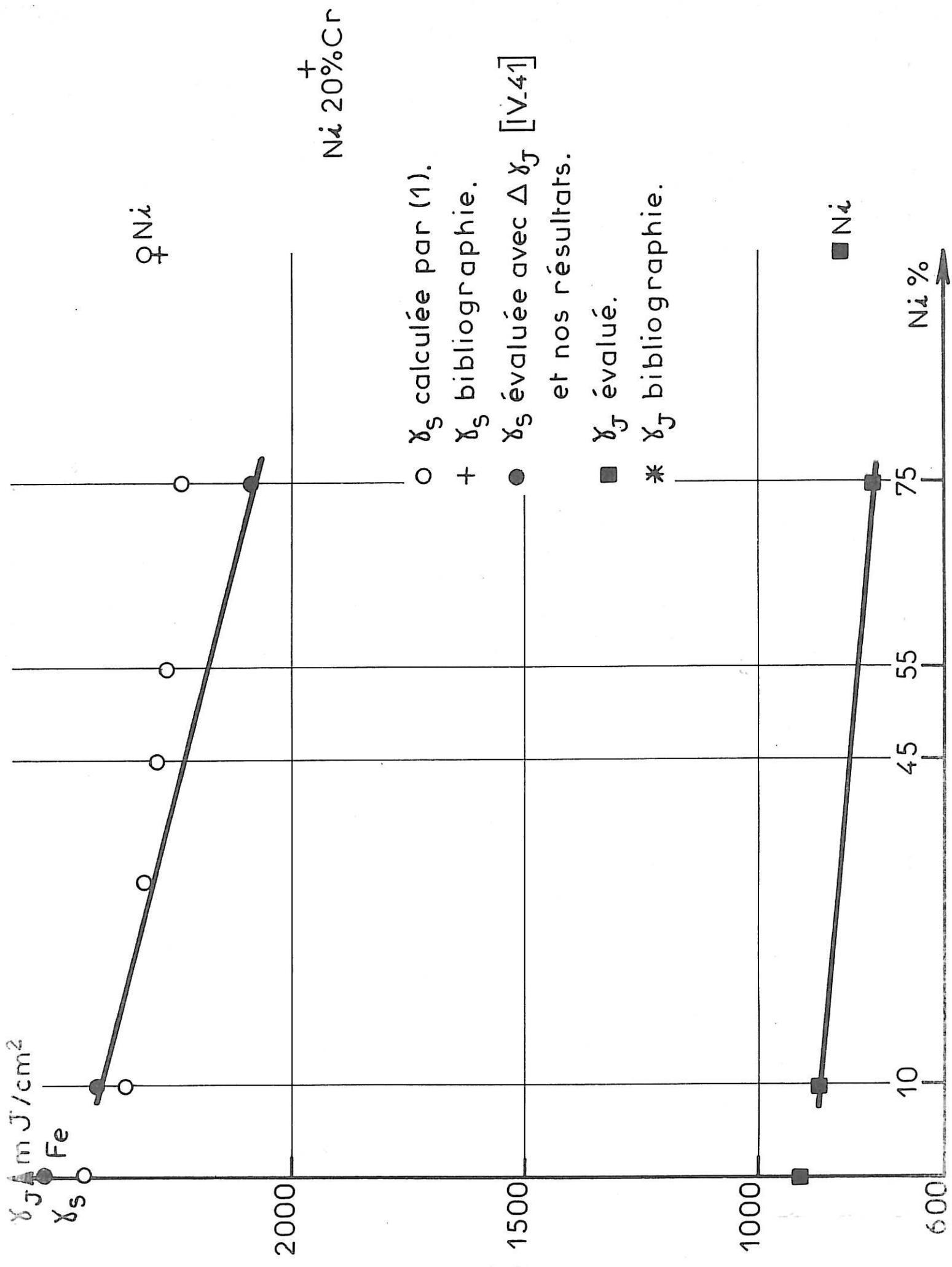


FIG. IV.2

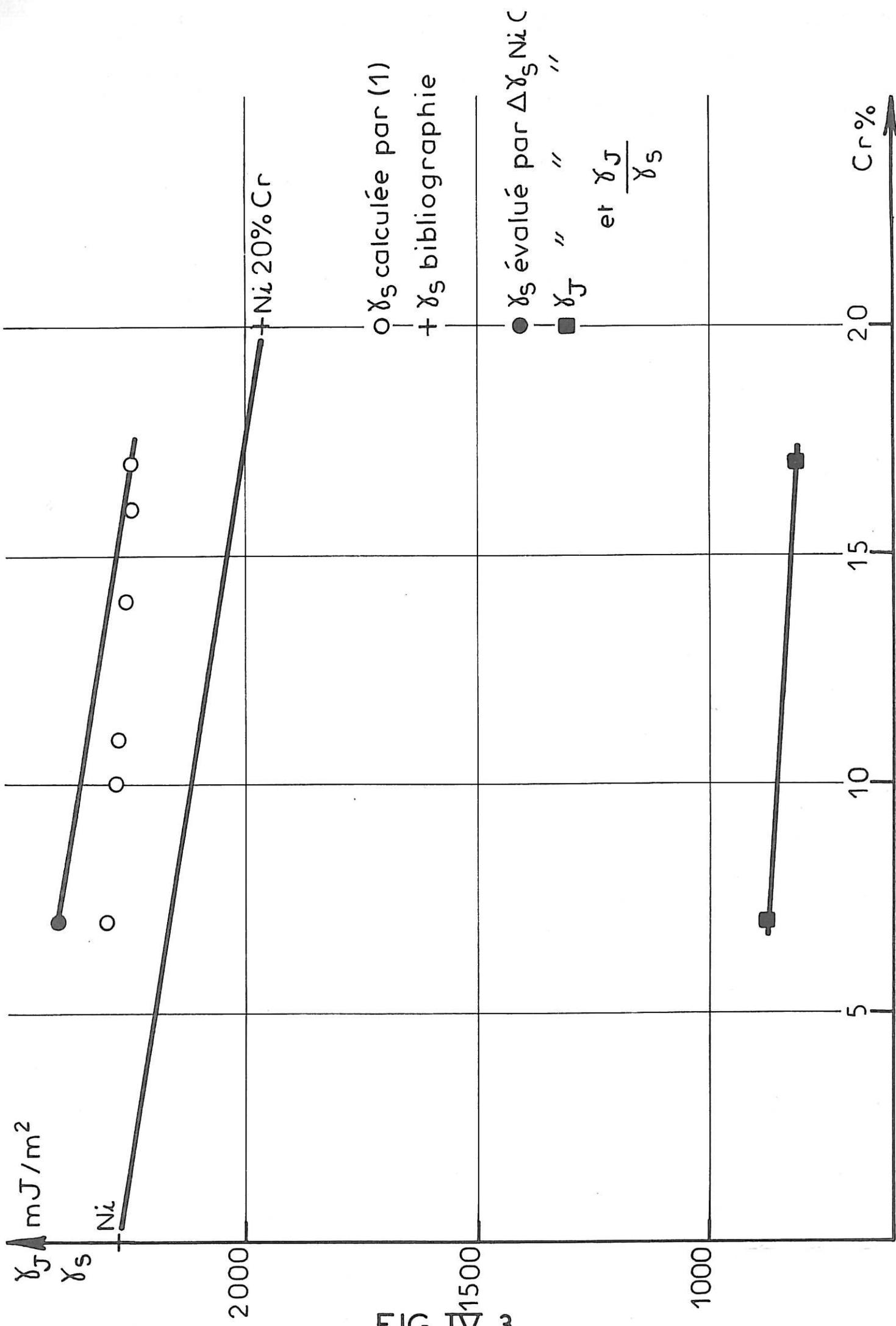


FIG. 3

Les données bibliographiques concernant l'énergie libre superficielle des alliages étudiés ici étant très peu nombreuses et très diverses, nous avons aussi cherché dans la littérature les résultats concernant l'énergie libre intergranulaire γ_J . Nous avons vu en effet que γ_J et γ_S ont le même sens de variation avec la composition de ces alliages. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-3. Nous avons reporté aussi sur ce tableau les valeurs de γ_J/γ_S qui ont permis aux auteurs de déduire γ_J de γ_S . Ces valeurs étant toutes de l'ordre de 0,36 - 0,38, comme nous l'avons vu, on retrouve sur γ_J la même dispersion que sur γ_S . Donc, en ce qui concerne l'effet du nickel, on ne peut rien en déduire d'autre que ceci : les valeurs de γ_J dues à des modifications de la teneur en nickel restent voisines. Par ailleurs, la figure IV.4 donne les résultats obtenus par P. Guiraldenq et al. [IV41]. Il s'agit de la variation de γ_J avec la teneur en nickel d'alliage FeNiCr à 18 % de Cr, obtenue à partir d'expériences de diffusion de traceurs radioactifs, complétées par un calcul à l'aide de l'équation de Borisov. On constate une diminution de γ_J quand la teneur en nickel augmente. Sachant que nous avons trouvé que γ_J/γ_S reste constant, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour l'évaluation de γ_S à partir de l'équation (1). Les mêmes mesures ont été faites aussi pour le fer et le nickel. Si l'on admet que γ_J/γ_S est le même pour le fer et le nickel (nous avons vu qu'il est le même pour le nickel et tous les alliages de FeNiCr à 18 % de chrome), les valeurs relatives de γ_J pour le fer, le nickel, les alliages FeNiCr de la figure IV.4 sont en accord avec celles obtenues à l'aide de l'équation (1).

La valeur de γ_J pour un alliage Ni 20%Cr à 1 060°, notée dans le tableau IV-3, montre que le chrome diminue nettement l'énergie intergranulaire du nickel.

Ces résultats permettent d'évaluer, par une deuxième méthode, la variation de γ_J et γ_S en fonction de la teneur en nickel dans un alliage FeNiCr à 18 % de chrome. Pour cela, on utilise les variations relatives de γ_J tirées des résultats de P. Guiraldenq [IV41], la valeur de γ_J/γ_S que nous avons mesurée, la valeur de γ_S pour le nickel à 1 060° notée dans le tableau IV-3 (valeur encadrée), et on suppose une variation linéaire de γ_J et γ_S avec la teneur en nickel. Les données expérimentales utilisées sont donc :

$\Delta\gamma_J$ de 10 à 75 % de nickel = 120 mJ/m²
 $\Delta\gamma_J$ entre le nickel et le fer = 90 mJ/m²
 $\Delta\gamma_{JFe}$ et γ_J inox sont très voisins = $\Delta\gamma_J = 40$ mJ/m²
 $\gamma_J/\gamma_S = 0,36$
 γ_S Ni à 1 060° = 2 280 mJ/m²

On en déduit les valeurs de γ_J et γ_S à 1 060° présentées dans le tableau suivant (IV-7) et la figure IV.2 :

	γ_S mJ/m ²	γ_J mJ/m ²
Ni	2 280	821
Fe	2 530	911
Aciers inoxydables	2 419	871
Inconel	2 086	751

Tableau IV-7

Cette deuxième évaluation de γ_S donne des résultats voisins de ceux obtenus avec l'équation (1). On observe seulement une diminution de γ_S avec la teneur en nickel plus importante. Comme nous l'avons noté pour le chrome, il est possible que l'équation (1) donne une approximation de γ_S qui diminue les écarts entre les différents alliages.

Nous avons aussi évalué γ_S et γ_J d'une deuxième façon pour la série d'alliages à teneur en chrome variable. Pour cela nous utilisons la valeur de γ_S calculée par l'équation (1) pour l'alliage à 17 % de chrome (Inconel), la valeur de γ_J/γ_S que nous avons mesurée pour ces alliages, et nous supposons que la variation de γ_S avec la teneur x en chrome est linéaire et que la pente de cette droite $\gamma(x)$ est la même que pour un alliage NiCr. Nous utilisons donc les données suivantes :

$$\gamma_S = 2\,252 \text{ mJ/m}^2 \text{ pour } 17\% \text{ de chrome} - \gamma_J/\gamma_S = 0,36 - \frac{d\gamma_S}{dx} = 16 \text{ mJ/m}^2.$$

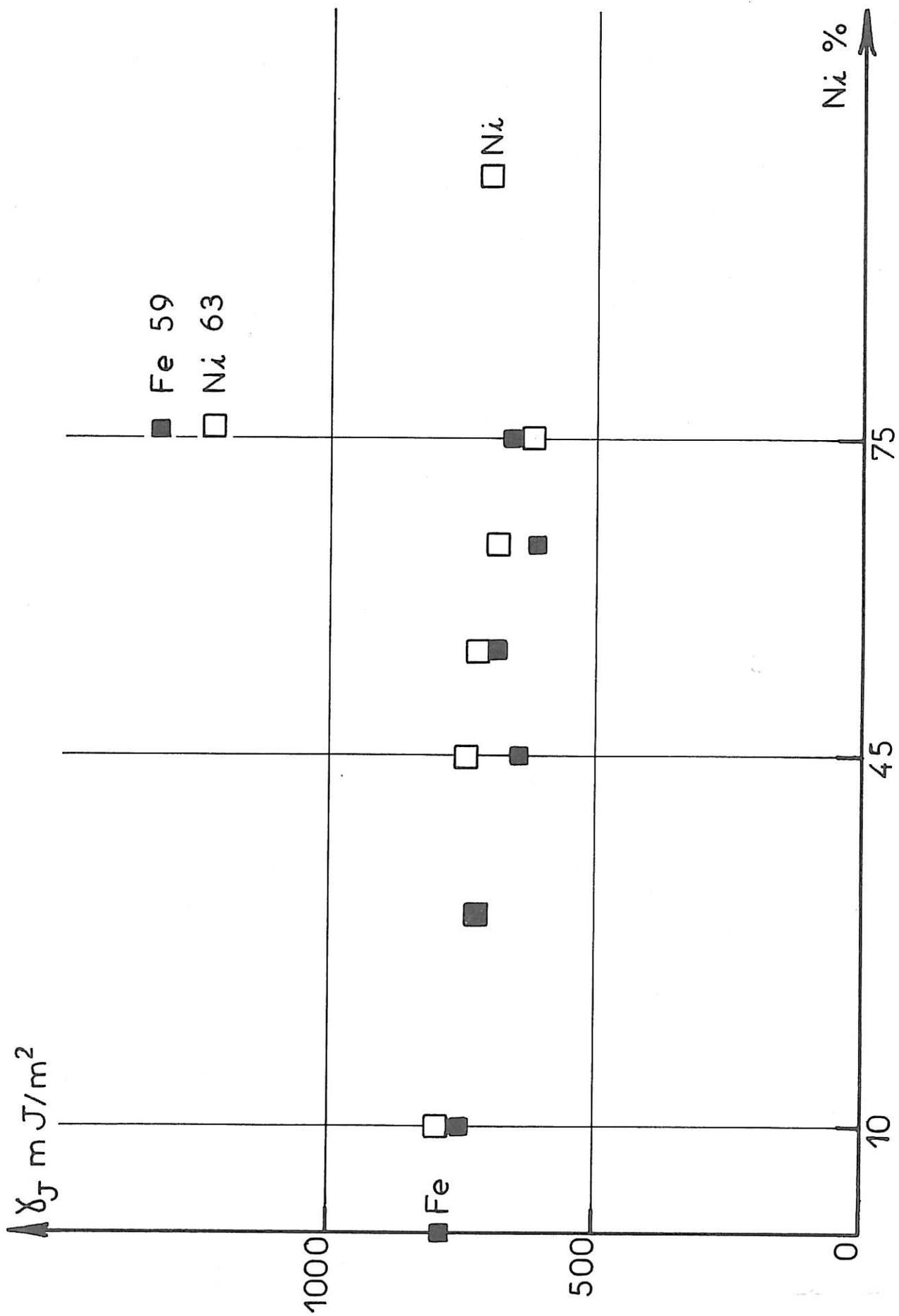


FIG. IV.4

On obtient alors les valeurs suivantes de γ_S et γ_J (tableau IV-8).

17 % Cr	$\gamma_S = 2\ 252\ \text{mJ/m}^2$	$\gamma_J = 810\ \text{mJ/m}^2$
7 % Cr	$\gamma_S = 2\ 412\ \text{mJ/m}^2$	$\gamma_S = 868\ \text{mJ/m}^2$

Tableau IV-8

Ces valeurs sont présentées sur la figure IV.3.

Pour compléter ces données sur la variation des énergies libres interfaciales avec la composition d'alliage FeNiCr, il nous a paru intéressant de rapporter quelques données concernant l'énergie libre de fautes d'empilement dans ces alliages. Ainsi, la figure IV.5 [IV49] présente la variation avec la teneur en chrome de l'énergie de fautes d'empilement d'alliages FeNiCr à base de fer. On constate que l'effet du chrome dépend de la teneur en nickel ; pour une teneur en nickel de 20 % il apparaît un minimum de l'énergie de faute d'empilement autour de 18 à 20 % de chrome. Par analogie il paraît donc possible que l'effet du chrome sur γ_S et γ_J d'un alliage FeNiCr puisse varier avec la teneur en nickel et être différent dans des alliages à 10 et 75 % de nickel.

En conclusion, les données bibliographiques montrent la difficulté à dégager la variation de l'énergie libre superficielle en fonction de la teneur en nickel et en chrome d'un alliage FeNiCr. Il semble cependant que l'on puisse considérer :

- que dans un alliage FeNiCr à 18 % de chrome, γ_S et γ_J diminuent quand la teneur en nickel augmente de 10 à 75 % ;
- que dans un alliage FeNiCr à 77 % de nickel, γ_S et γ_J diminuent quand la teneur en chrome augmente jusqu'à 13 % ;
- que l'amplitude de ces variations est faible.

Or, nous avons vu que l'accroissement de la teneur en nickel d'un alliage FeNiCr à 18 % de chrome augmente la corrosion intergranulaire de façon très importante. Par conséquent, dans ce cas, la seule considération

de l'énergie libre interfaciale (dont la variation est faible) est tout à fait insuffisante pour expliquer l'évolution de la corrosion intergranulaire. Par contre, elle conduit à concevoir des phénomènes de ségrégation étroitement liés à l'énergie libre superficielle et intergranulaire comme nous l'avons vu lors de la description thermodynamique de ces énergies interfaciales.

II. Interprétation des résultats obtenus pour la diffusion superficielle

Les expériences d'attaques thermiques nous ont permis d'obtenir les valeurs du produit $D_S \gamma_S$ pour chaque alliage étudié et pour le nickel. Pour le traitement à 1 040° sous hydrogène, nous avons obtenu 3 valeurs de D_S dues à sa variation avec l'orientation cristallographique de la surface, et 2 valeurs pour le traitement à 1 100° sous le mélange hydrogène - hélium (tableau III-105 et III-109).

Si l'on admet :

- d'une part que l'énergie libre superficielle du nickel est $\gamma_S = 2\ 280\ \text{mJ/m}^2$ à 1 060° et que l'on peut négliger sa variation avec la température entre 1 040° et 1 100°, compte tenu de la dispersion des mesures et de l'approximation qu'implique le choix de cette valeur de γ_S ,

- d'autre part que pour les alliages à teneur en nickel variable les valeurs de γ_S sont celles obtenues précédemment (tableau IV-7), et pour les alliages à teneur variable en chrome, celles qui sont notées dans le tableau IV-8,

on obtient alors pour D_S les valeurs présentées dans les tableaux IV-9 et IV-10 et les figures IV.6 et IV.7. Nous avons noté la valeur D_{S_m} qui est la moyenne de D_S pour toutes les orientations cristallographiques de la surface. B. Mills [IV50] a mesuré le coefficient de diffusion superficielle du nickel sous hydrogène, il obtient :

$D_{OS} = 10^{-2}\ \text{cm}^2/\text{s}$, $Q_S = 20\ \text{K cal}$, soit $D_S = 4,6\ 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{s}$ à 1 040°. Notre résultat pour D_S du nickel sous hydrogène n'est pas très éloigné de celui-ci (tableau IV-9).

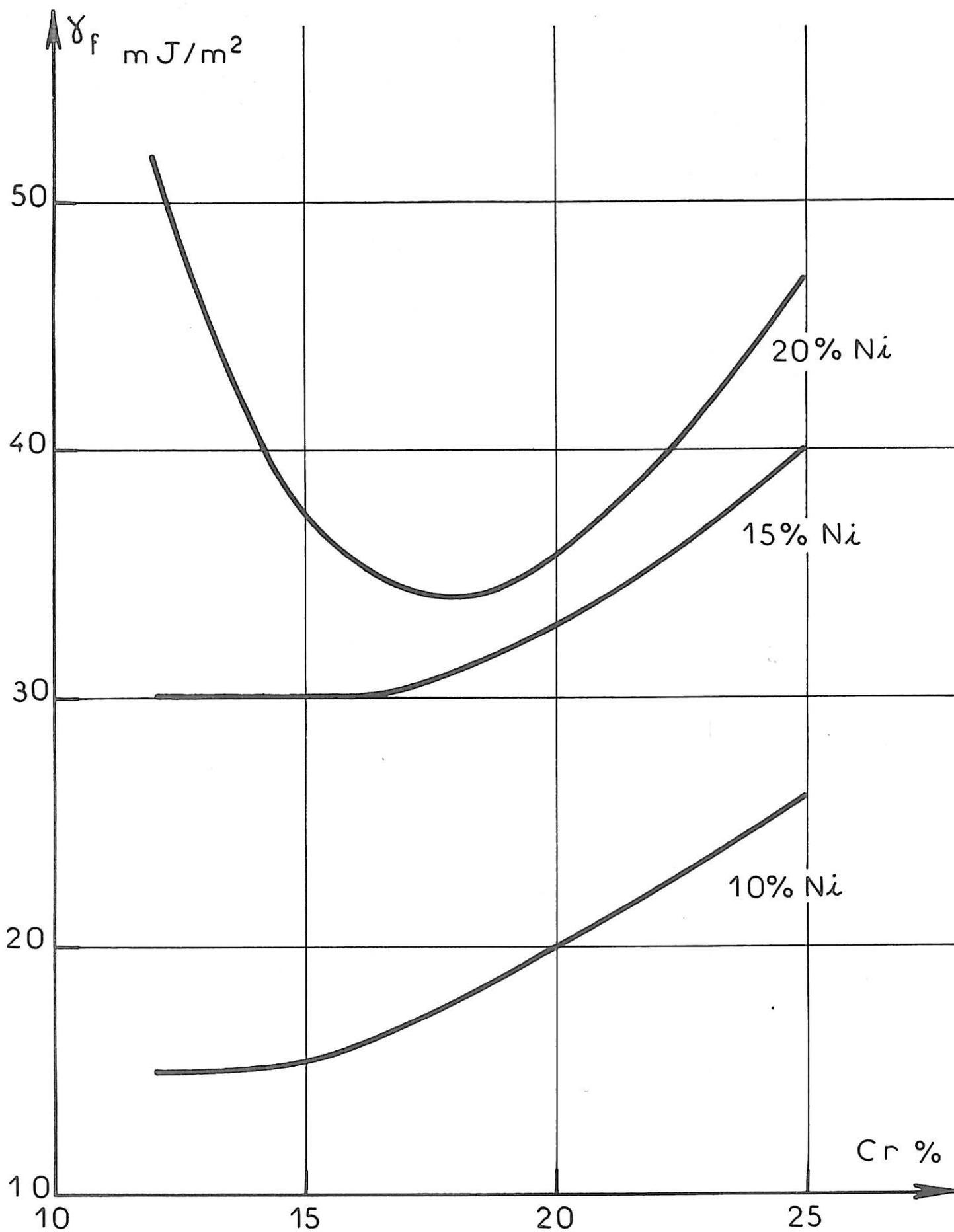


FIG. IV.5

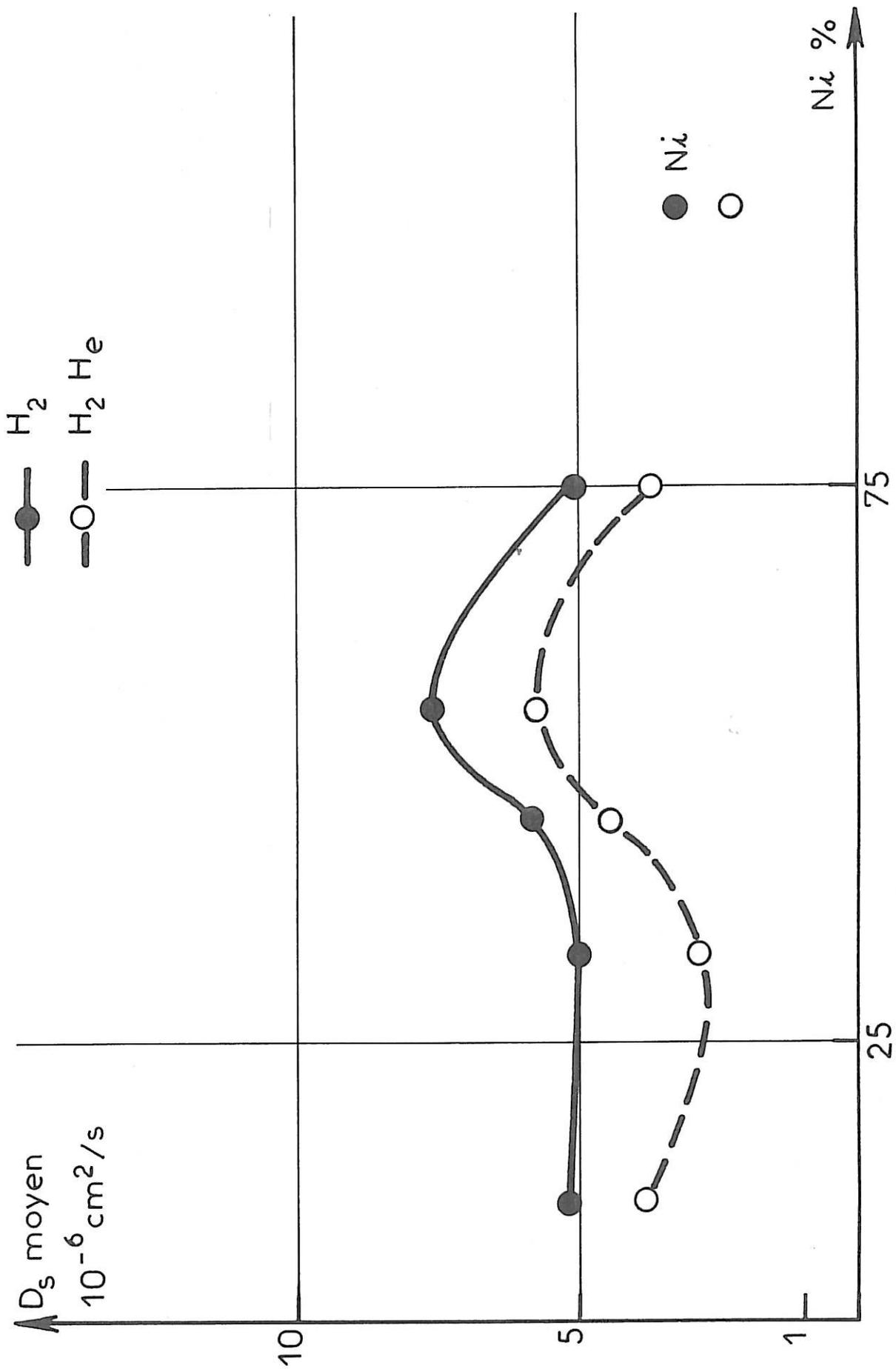


FIG. IV.6

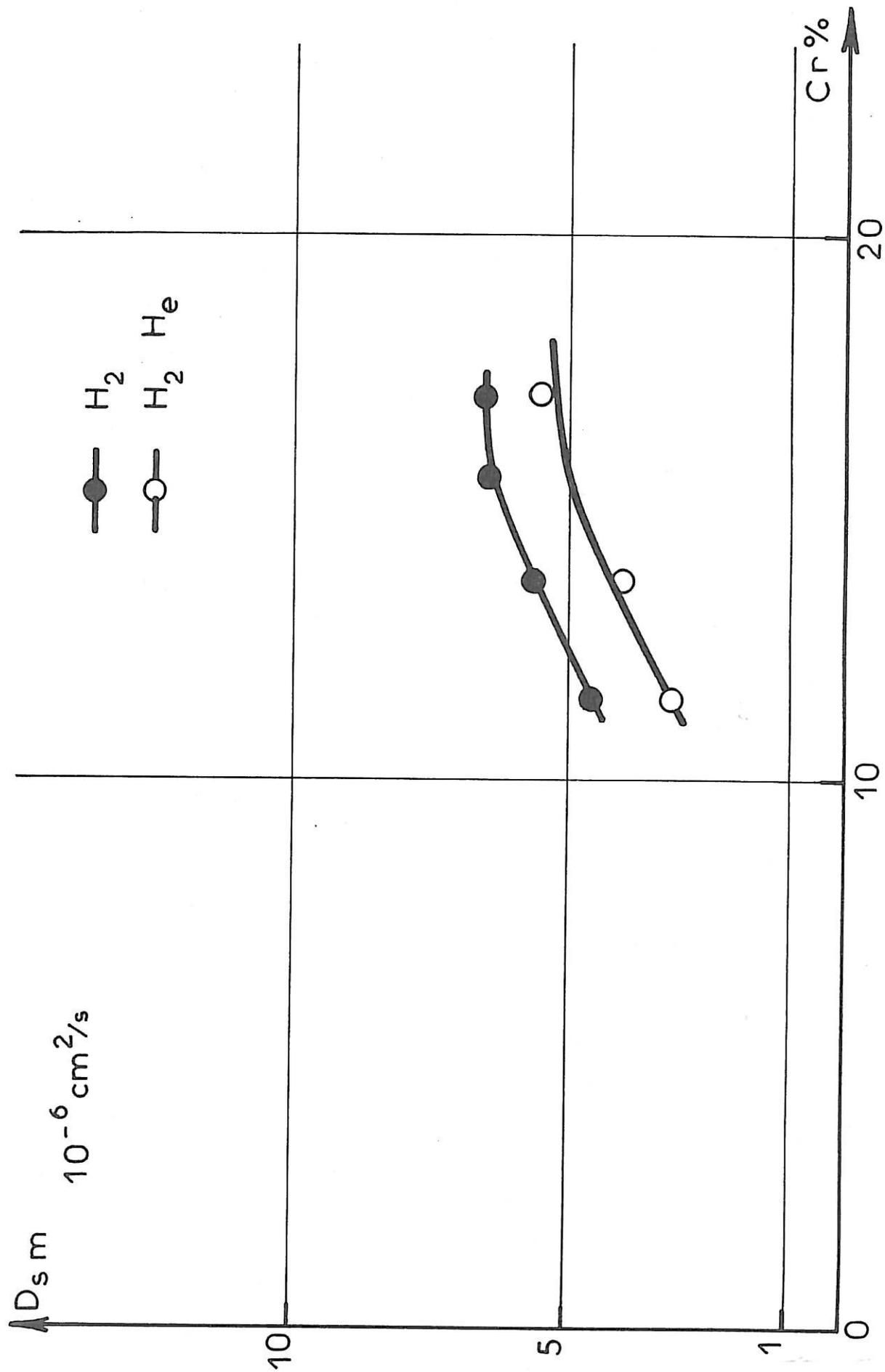


FIG.IV.7

% Ni		γ_{S_2} mJ/m ² (tableau III-7)	D_S 10^{-6} cm ² /s			D_{Sm} 10^{-6} cm ² /s
sous H ₂						
11		2 419	8,73	4,63	2,19	
33		2 300	8,23	4,80	2,18	5,07
45		2 240	9,10	5,12	3,19	5,80
55		2 180	12,27	6,66	3,71	7,55
75		2 086	6,58	3,49		5,04
	Ni	2 280	4,98	2,73	1,64	3,12
sous H ₂ He						
11		2 419	5,04	2,60		3,82
33		2 300	3,48	2,13		2,80
45		2 240	5,56	3,29		4,40
55		2 180	7,38	4,01		5,70
75		2 086	5,19	2,27		3,73
	Ni	2 280	3,60	1,46		2,53

Tableau IV-9

% Cr	γ_{S_2} mJ/m ² (tableau III-8)	D_S			D_{Sm}
		$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$			$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
sous H ₂					
11,5	2 340	7,27	4,19	2,5	4,66
13,7	2 300	8,60	4,92	3,37	5,63
15,5	2 270	10,10	5,48	3,62	6,40
17	2 252	9,98	6,30	3,41	6,56
sous H ₂ He					
11,5	2 340	4,15	2,03		3,09
13,7	2 300	5,21	2,76		3,99
17	2 252	7,34	3,81		5,56

Tableau IV-10

On constate que les valeurs trouvées pour D_S sont plus élevées pour le traitement sous hydrogène que pour celui sous le mélange hydrogène-hélium. Cet écart ne peut être dû à la différence de température des deux traitements puisque dans ce cas l'effet observé devrait être inverse (D_S augmente avec la température). Par contre, bien que les surfaces observées au microscope paraissent propres, elles peuvent être recouvertes d'une couche d'impuretés adsorbées. Cette couche peut modifier γ_S et D_S . Ainsi, Blakely explique certaines vitesses de diffusion superficielle très lentes trouvées sur du nickel par l'adsorption d'impuretés [IV47]. On a vu que ces impuretés adsorbées peuvent aussi provoquer une diminution de γ_S . Il pourrait donc y avoir une adsorption en surface d'impuretés se trouvant dans l'atmosphère résiduelle au cours du traitement thermique sous le mélange d'hydrogène-hélium, qui provoquerait une diminution du coefficient de diffusion superficielle. Cependant, la comparaison des mesures de D_S effectuées sur du nickel chauffé dans un vide de 10^{-5} torr et des mesures effectuées après un traitement sous hydrogène montre une vitesse de diffusion superficielle plus rapide en présence d'hydrogène [IV50,51]. Donc, ce peut être la présence d'hydrogène dans l'atmosphère du traitement qui modifie D_S . L'un ou l'autre de ces phénomènes, ou les deux à la fois, peuvent être responsables de la différence entre les valeurs de D_S trouvées pour chaque traitement.

La figure IV.6 montre que D_S passe par un maximum autour de 55 % ou 60 % de nickel. Or, puisqu'il s'agit d'un alliage, ce coefficient D_S mesuré correspond à la diffusion des 3 éléments Fe, Ni, Cr, et on ne connaît pas la contribution de chaque élément. Les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains d'alliages NiFeCr, de composition voisine de ceux que nous avons utilisés, ont été mesurés par P. Guiraldenq et W. Assassa [IV41, 42] par la méthode de diffusion de radio traceurs. Les courbes IV8 et 9 donnent leurs résultats à 1 050°. La comparaison de ces figures avec celles que nous avons obtenues pour D_S (Fig. IV.6) montre que le maximum de D_S pour 55 % de nickel est dû à la diffusion du fer. En effet, le coefficient de diffusion en volume du fer présente un maximum très accusé pour un alliage à 55 % de nickel. Pour cette teneur il devient supérieur au coefficient de diffusion en volume du chrome et du nickel, alors que pour toutes les autres compositions les coefficients en volume se répartissent de la façon suivante : $D_V Cr > D_V Fe > D_V Ni$. Ceci traduit une plus grande imperfection du réseau cristallin pour un alliage à 55 % de nickel et 27 %

de fer à laquelle les atomes de fer sont particulièrement sensibles. Cette même imperfection semble exister au niveau du joint de grains et de la surface (Fig. IV.6, 9).

Le minimum de D_S autour de 30 % de nickel semble traduire un minimum de la vitesse de diffusion du nickel, puisqu'on retrouve pour cette composition une variation similaire pour D_V et $D_{J\delta}$.

Par ailleurs, les résultats de P. Guiraldenq et W. Assassa, concernant la diffusion intergranulaire dans les alliages à 10, 55 et 75 % de nickel, montrent qu'entre 850° et 1 050° le coefficient de diffusion intergranulaire du chrome est très supérieur à celui du nickel pour l'alliage à 75 % de nickel (Fig. IV.10) IV42 . Ce comportement particulier du chrome n'existe plus pour l'alliage à 55 % de nickel (Fig. IV.11). Pour l'alliage à 10 % de nickel c'est le comportement du nickel qui se différencie des autres éléments (Fig. IV.12). Il y a donc un désordre particulier des atomes de chrome aux joints de grains dans un alliage à 75 % de nickel. L'écart entre $D_{J Cr}$ et $D_{J Fe}$ dans cet alliage augmente quand la température diminue. Donc le phénomène responsable de ce comportement particulier des atomes de chrome voit son importance augmenter quand la température diminue. La comparaison des énergies d'activation intergranulaires révèle aussi le même phénomène (Tableau IV-11) puisque pour l'alliage à 75 % de nickel, $Q_{J Cr}$ est inférieure à $Q_{J Ni}$ et $Q_{J Fe}$, et cet ordre n'est pas conservé pour les autres teneurs en nickel.

% Ni	$Q_{J Cr}$	$Q_{J Ni}$	$Q_{J Fe}$
10	29	17	17
55	36	44	35,5
75	50	60,5	60,5

Tableau IV-11

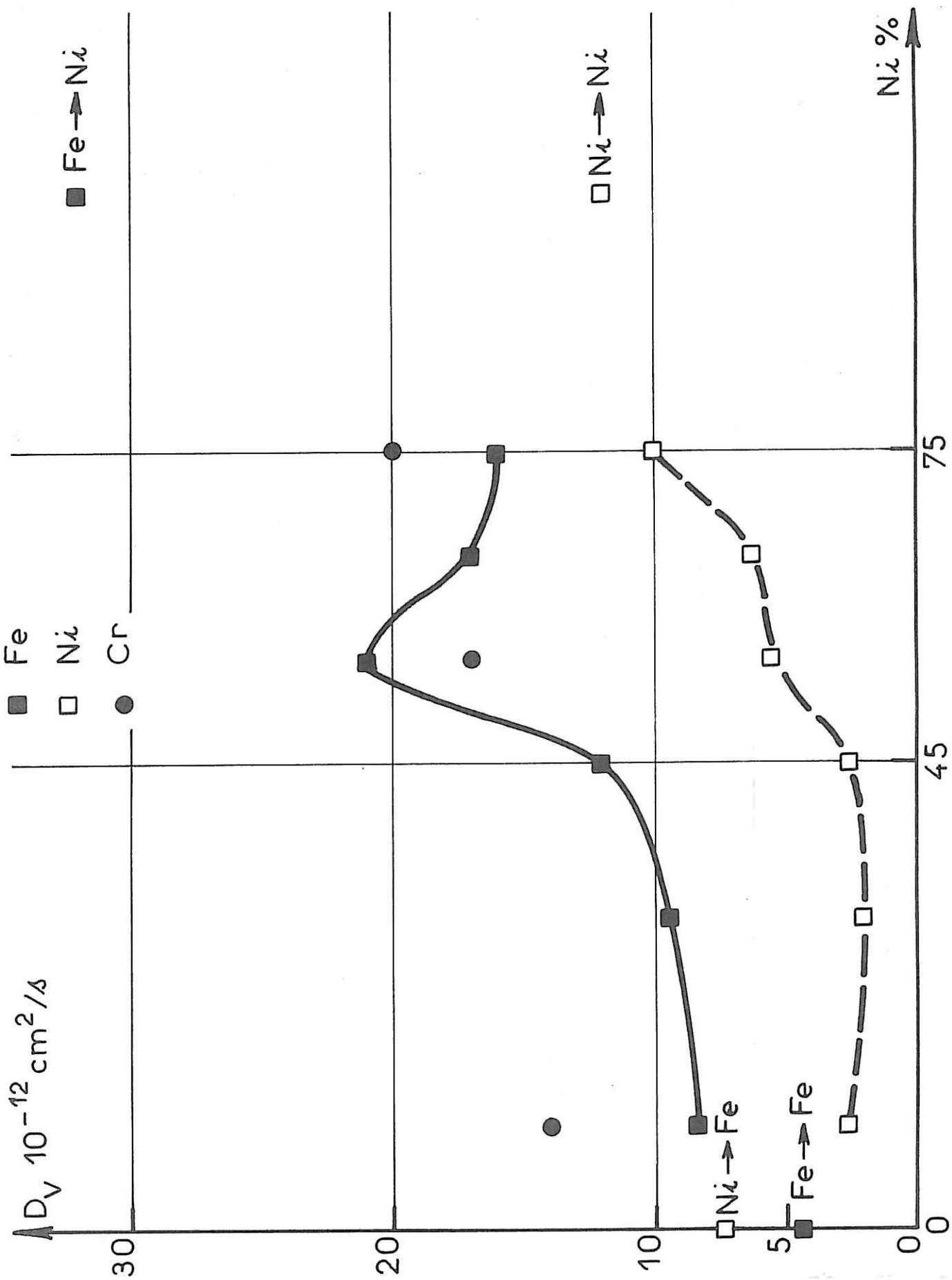


FIG. IV.8

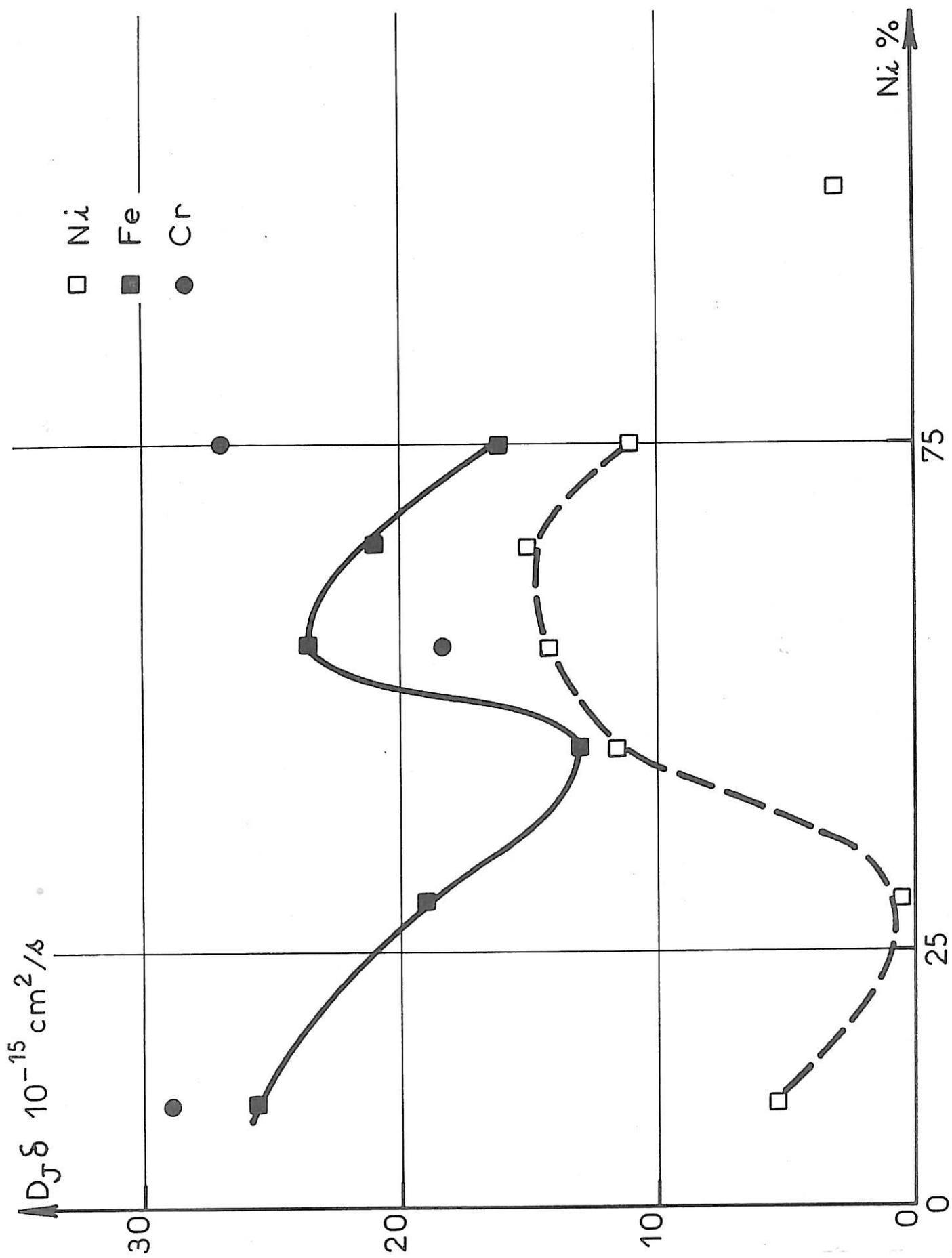
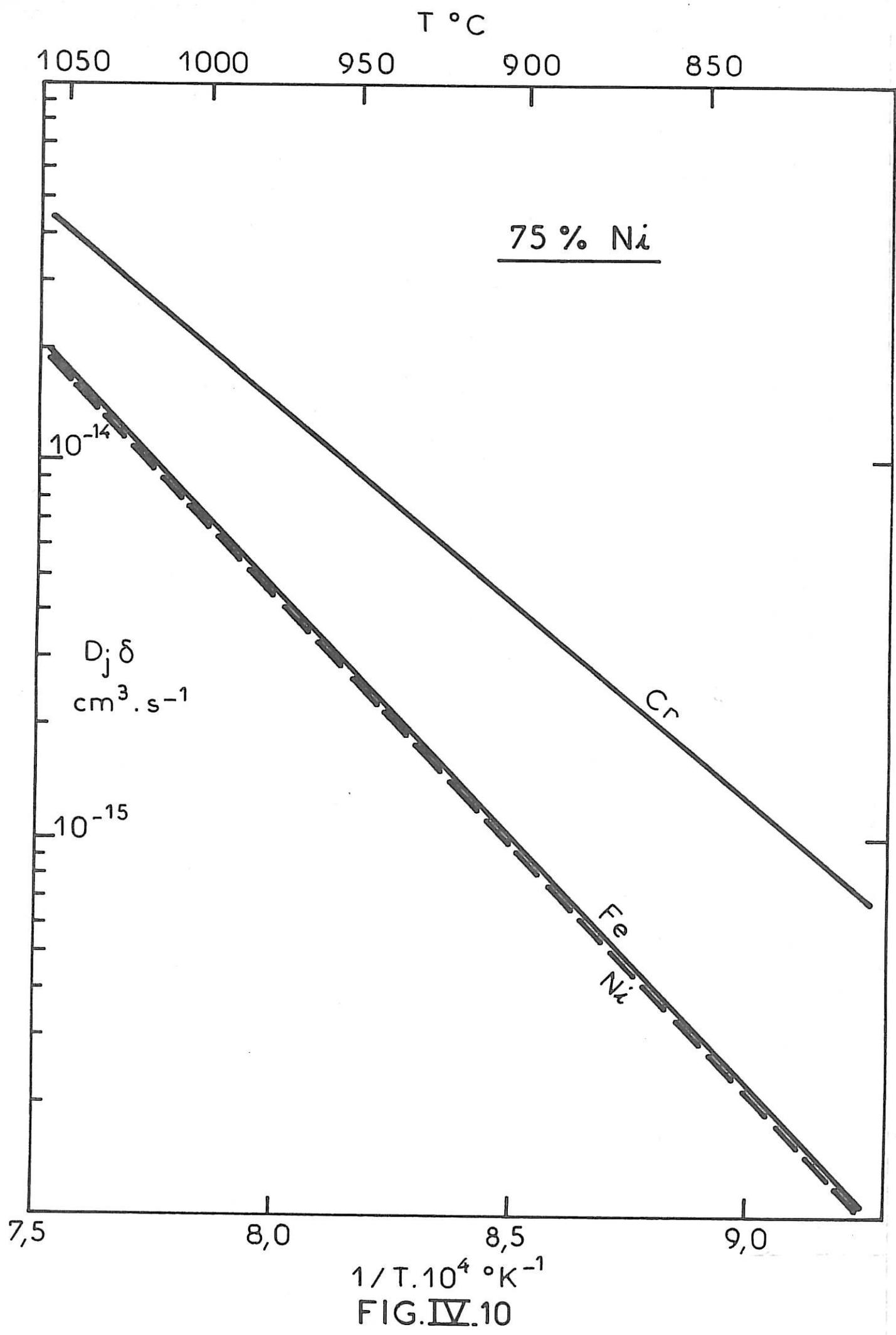


FIG.IV.9



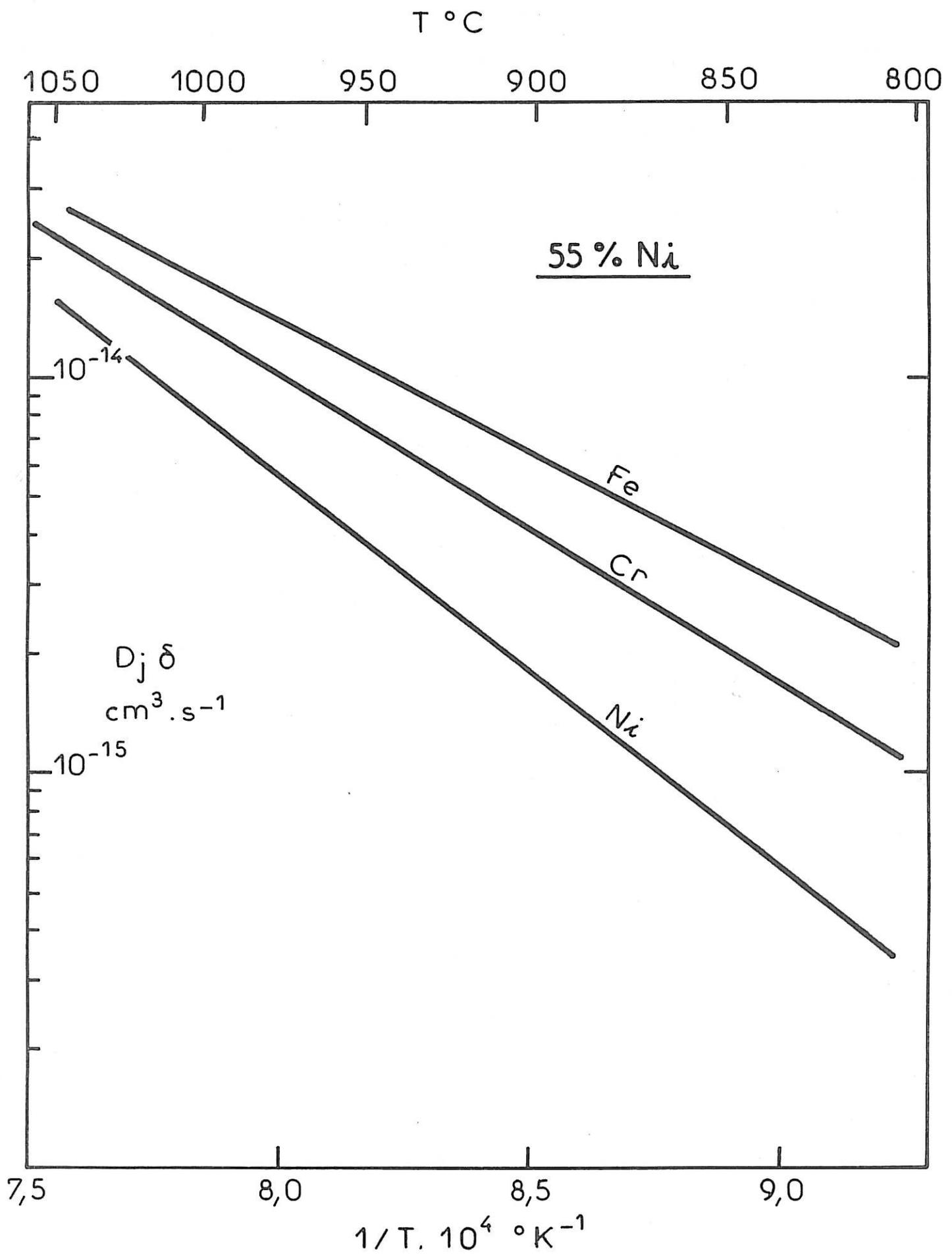


FIG. IV.11

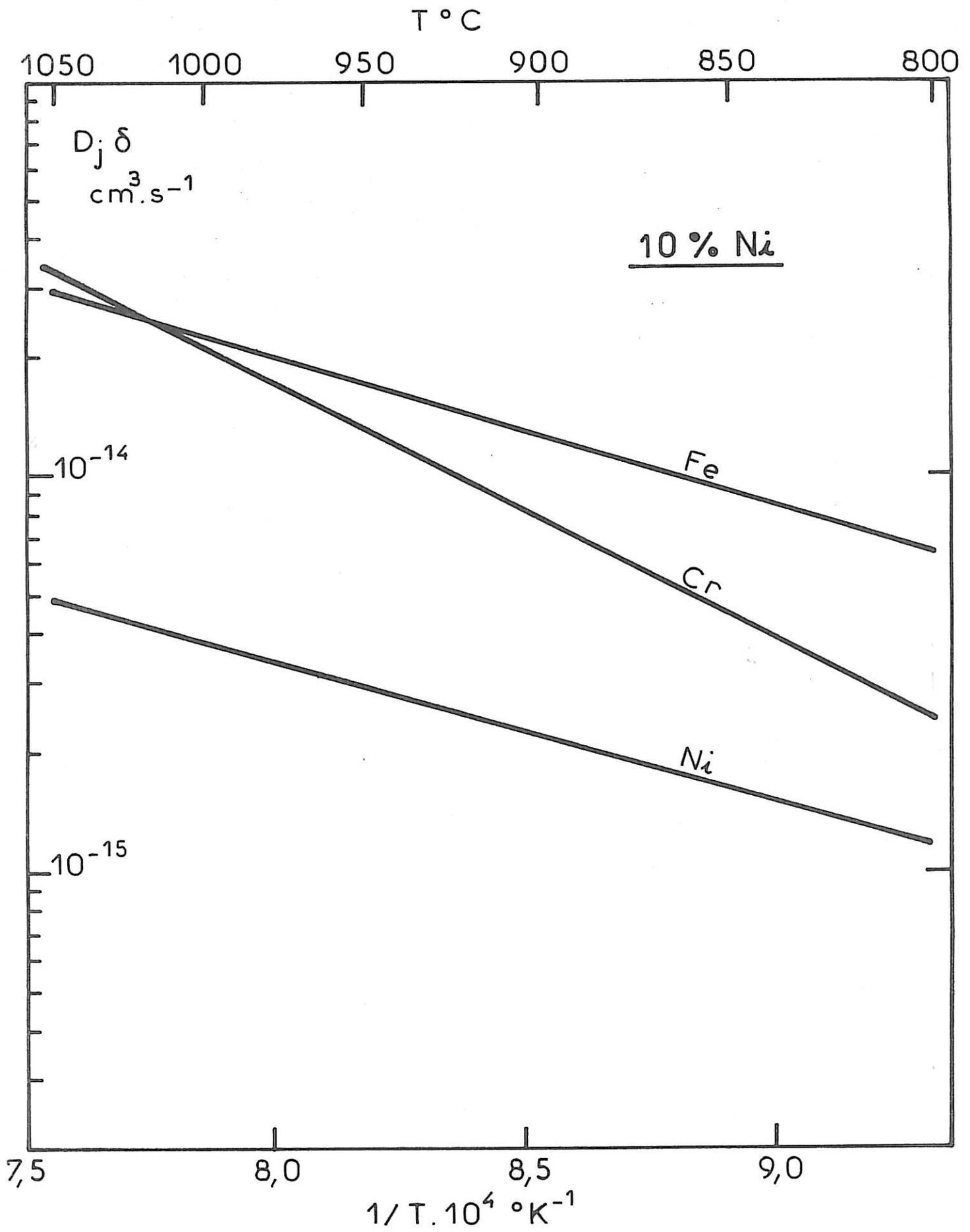


FIG. IV.12

Les données bibliographiques concernant $D_{J\delta}$ conduisent donc à prévoir un comportement particulier des atomes de chrome aux joints de grains d'alliages à 75 % de nickel. Le phénomène qu'il révèle est accru par une diminution de la température et diminue quand la teneur en nickel de l'alliage diminue. Enfin, pour un acier inoxydable, ce sont les atomes de nickel qui, aux joints, ont un comportement nettement différent des deux autres éléments.

C. ESSAI D'EXPLICATION DES RESULTATS DE CORROSION INTERGRANULAIRE

I. Rôle des éléments majeurs de l'alliage

Nous avons vu au début de ce chapitre que l'on peut admettre qu'une augmentation de la teneur en chrome d'un alliage à 77 % de nickel diminue l'énergie libre intergranulaire. On peut donc supposer qu'il existe une ségrégation du chrome au niveau des joints de grains. Les résultats obtenus lors de l'étude de la corrosion intergranulaire conduisent à la même hypothèse. En effet, nous avons vu que dans les conditions expérimentales utilisées la corrosion générale d'un alliage à 77 % de nickel augmente quand la teneur en chrome de l'alliage augmente. Par conséquent, un enrichissement du joint de grains en chrome expliquerait son attaque plus importante que celle de la matrice adjacente. De plus cet excès de chrome aux joints augmenterait avec la teneur en chrome de l'alliage jusqu'à l'alliage contenant 20 % de chrome environ qui présente le maximum de corrosion intergranulaire. Pour cette teneur la quantité de chrome concentrée aux joints de grains atteindrait une valeur limite qui ne pourrait plus être dépassée pour des alliages à teneur en chrome supérieure à 20 %. Par conséquent, quand on augmente la teneur en chrome de l'alliage au-delà de 20 %, l'excès de chrome aux joints par rapport à la matrice diminue, ce qui explique la diminution de la corrosion intergranulaire observée pour ces teneurs.

On peut rapprocher ceci du maximum de corrosion intergranulaire observé sur des alliages FeCr autour de 16 à 20 % de chrome (les teneurs de

25 à 30 % de chrome présentent une corrosion intergranulaire moins sévère) [IV51, 53]. Cette hypothèse de ségrégation est suggérée aussi par le comportement du chrome vis-à-vis de la diffusion intergranulaire qui est très différent de celui du fer et du nickel dans un alliage à 75 % de nickel, cette différence n'existant plus pour des teneurs en nickel beaucoup plus faibles, comme nous l'avons vu précédemment.

Cette ségrégation ne peut être une ségrégation hors d'équilibre régie par un flux inverse de lacunes et d'atomes du soluté, puisque nous avons vu que ce phénomène n'existe que si le coefficient de diffusion en volume du soluté est inférieur à celui du solvant. Or, la courbe IV.10 montre que dans un alliage à 75 % de nickel les coefficients de diffusion suivent cet ordre : $D_{Cr} > D_{Ni}$ et D_{Fe} . Il ne pourrait donc s'agir que d'une ségrégation hors d'équilibre due à un mouvement d'atomes du soluté drainés par le flux de lacunes. Cependant, d'une part nous avons remarqué que l'écart entre $D_{J Cr}$ et $D_{J Ni}$ augmente quand la température diminue ; d'autre part, nous avons observé un accroissement important de la corrosion de ces alliages lorsqu'ils ont subi un traitement à 1 000° pendant 4 jours suivi d'une trempe. La même observation a été faite pour l'alliage à très faible teneur en carbone traité à 700°. D'après ce que nous avons rappelé précédemment, ces observations impliquent qu'il s'agisse d'une ségrégation d'équilibre du chrome aux joints de grains. Cette dernière étude a révélé aussi l'existence d'une action du soufre sur la corrosion intergranulaire. Mais l'effet du soufre est inverse de celui du chrome : une teneur en soufre inférieure à une valeur de 0,01 % environ a un effet néfaste sur la corrosion intergranulaire, et cet effet est accru par une diminution de la température. On peut donc penser à une ségrégation en équilibre intergranulaire du chrome associée à une ségrégation en équilibre du soufre.

Cette hypothèse est à rapprocher des observations effectuées par Werckmann et al. [IV13] sur la surface d'un alliage NiCr (70 % Ni, 30 % Cr). A l'aide de la spectrométrie Auger ces auteurs ont mis en évidence un enrichissement simultané de la surface en chrome et en soufre. D'autres analyses par spectrométrie Auger, effectuées par Langeron et al. [IV12] sur des alliages FeCr (26 % Cr), ont aussi révélé une ségrégation superficielle de chrome, associée à une ségrégation superficielle de soufre. Leygraf et al. [IV14] ont aussi trouvé une ségrégation superficielle de chrome dans un

alliage FeCr (84 % Fe). Cet enrichissement de la surface dépend de son orientation cristallographique.

On peut supposer, compte tenu des résultats d'attaques thermiques et des considérations théoriques sur les interfaces, que le joint a un comportement similaire à celui de la surface en ce qui concerne les phénomènes de ségrégation. Par conséquent, le phénomène de corrosion intergranulaire des alliages FeNiCr à 77 % de nickel et à teneur en chrome variable serait dû à une ségrégation en équilibre du chrome et du soufre aux joints de grains. Il serait intéressant de confirmer cette hypothèse par une méthode d'analyse par spectrométrie Auger, par exemple, sur les fractures intergranulaires, ou par une analyse ponctuelle de lames minces en S.T.E.M..

Les résultats de la littérature montrent que ce phénomène de ségrégation superficielle du chrome et du soufre existe dans les alliages FeCr comme dans les alliages NiCr; on pourrait donc penser qu'il existe aussi dans un alliage FeNiCr à base de fer. Mais dans un acier inoxydable, Stein et al. [IV15] ont montré une ségrégation de nickel aux joints de grains, à l'aide d'analyse de fractures intergranulaires par spectrométrie Auger. Cet enrichissement en nickel convirait une région importante (300 Å) devant la "largeur" de la zone perturbée du joint de grains, ce qui fait penser qu'il s'agirait d'une ségrégation hors d'équilibre. De plus, les résultats obtenus par P. Guiraldenq et W. Assassa [IV41, 42] et présentés sur la figure [IV.11] montrent que le coefficient de diffusion en volume du nickel reste inférieur à celui du fer dans un alliage à 10 % de nickel. D'après la théorie développée par Anthony [IV11], concernant la ségrégation hors d'équilibre, ce résultat impliquerait une ségrégation hors d'équilibre du nickel aux joints de grains, l'interaction lacunes-impuretés se traduisant par un flux d'atomes et de lacunes de sens opposés. Le comportement du nickel vis-à-vis de la diffusion intergranulaire, différent de celui du fer dans un alliage à 10 % de nickel, appuie aussi cette thypothèse. Dans ce cas $D_{J Ni}$ est inférieur à $D_{J Fe}$, alors que dans le cas de l'alliage à 75 % de nickel, $D_{J Cr}$ est supérieur à $D_{J Ni}$; ceci traduit peut-être qu'il s'agit de deux types différents de ségrégation. De plus, dans un alliage FeNi à 4 % de nickel, il a été décelé à la microsonde un enrichissement des joints de grains en nickel, et dans un alliage à 22 % de nickel on a mis en évidence un appauvrissement en nickel aux joints [IV54]. Ceci confirme l'hypothèse d'une ségrégation de nickel limitée aux alliages aux faibles teneurs en nickel.

Nous avons vu qu'une augmentation de la teneur en nickel accroît la corrosion générale ; l'hypothèse d'une ségrégation de nickel aux joints de grains expliquerait donc une attaque de joints plus importante que celle de la matrice. Mais l'effet du nickel sur la corrosion générale est beaucoup moins important que celui du chrome, et pour des basses teneurs en nickel il est très faible (Courbe Fig. III.1), ce qui explique la corrosion intergranulaire beaucoup plus faible d'un alliage à 10 % de nickel que celle d'un alliage à base de nickel. De plus, nous avons observé que l'effet néfaste du chrome sur la corrosion intergranulaire est moindre dans un alliage à 36 % de nickel que dans un alliage à 75 % de nickel. On peut donc penser que la ségrégation intergranulaire du chrome, responsable de cette corrosion, diminue quand la teneur en nickel de l'alliage diminue, allant jusqu'à s'annuler pour des teneurs voisines de 10 %, ou bien seulement être considérablement diminuée par la présence d'une ségrégation simultanée de nickel. Cette hypothèse expliquerait la décroissance de l'importance de la corrosion intergranulaire observée sur la série d'alliages FeNiCr, quand la teneur en nickel diminue, et elle traduirait aussi le fait que l'énergie intergranulaire augmente.

Ces considérations sont en accord avec les prévisions de ségrégation que l'on peut faire à l'aide de la forme des diagrammes d'équilibre, comme le propose Burton [IV55]. La figure IV.13 montre le diagramme ternaire FeNiCr et les 2 coupes correspondant aux séries d'alliages à 77 % de nickel d'une part, 18 % de chrome d'autre part. Le diagramme des alliages à 77 % de nickel et dont la teneur en chrome augmente jusqu'à 18 % montre que pour un alliage de composition x ($0 < x < 18$ %) de chrome, le liquide qui se forme à la température du solidus est plus riche en chrome que l'alliage solide. D'après Burton, ceci montre qu'il peut y avoir une ségrégation superficielle de chrome dans ces alliages. Pour les alliages à 18 % de chrome, les mêmes considérations montrent qu'il y a y avoir une ségrégation superficielle de nickel dans un alliage contenant moins de 50 % de nickel. Il en est de même pour les alliages à 33 % de nickel et dont la teneur en chrome augmente jusqu'à 23 %.

Compte tenu des résultats d'attaque thermique, de corrosion, et des données de la littérature, on pourrait donc expliquer l'existence d'une corrosion intergranulaire d'un alliage à 77 % de nickel et 18 % de chrome

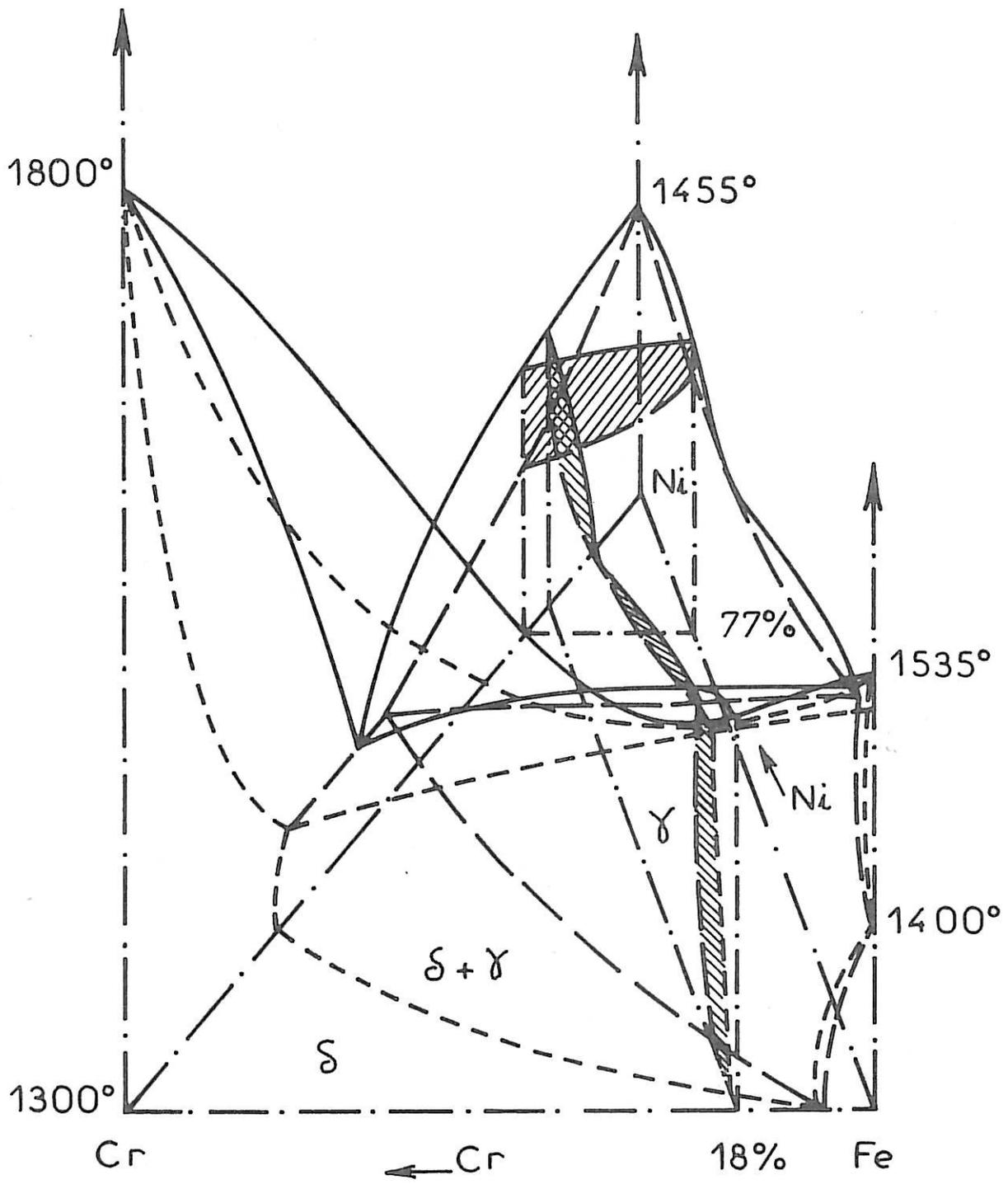


FIG. IV.13

par une ségrégation en équilibre du chrome aux joints. La diminution de la susceptibilité de cet alliage à la corrosion intergranulaire quand on abaisse la teneur en chrome s'expliquerait par une diminution de l'enrichissement du joint en chrome. L'excès de chrome aux joints ayant une limite, la corrosion intergranulaire passe par un maximum autour de 20 % de chrome. De plus, cette ségrégation intergranulaire de chrome diminuerait avec la teneur en nickel pour être remplacée ou fortement amoindrie par une ségrégation hors d'équilibre du nickel aux joints de grains pour des teneurs voisines de 10 % de nickel ; ceci expliquerait d'une part la variation de la susceptibilité à la corrosion intergranulaire d'un alliage FeNiCr avec la modification de sa teneur en nickel, d'autre part l'effet moins néfaste du chrome sur la corrosion intergranulaire d'un alliage à 36 % de nickel que sur celle d'un alliage à 77 % de nickel.

L'étude du rôle joué par le carbone va nous permettre de préciser cette action du chrome dans la corrosion intergranulaire.

II. Rôle des éléments mineurs de l'alliage dans la corrosion intergranulaire

1. Le carbone

Nous avons observé qu'une augmentation de la teneur en carbone d'un Inconel hypertrempé accroît sa susceptibilité à la corrosion intergranulaire. Comme dans le domaine de concentration exploré ici le carbone ne modifie pas la vitesse de dissolution générale de l'Inconel 600, une explication du même type que celle proposée pour le chrome conduirait à supposer des teneurs en carbone très élevées dans les zones intergranulaires, incompatibles avec la faible limite de solubilité de cet élément dans ces alliages. Une autre hypothèse consiste à admettre qu'il existe une interaction entre les atomes de carbone en insertion dans le réseau métallique et les défauts constituant les joints de grains. Il en résulterait une diminution de l'énergie nécessaire pour provoquer le passage en solution des

atomes métalliques soumis à cette interaction avec le carbone et donc une vitesse de dissolution plus élevée. Cette hypothèse peut être précisée par l'explication que G. Jouve et al. [IV56] donnent à l'attaque transgranulaire observée sur des Inconel 600 traités 1 heure à 700° (qui ne présentent donc pas de précipités de carbures de chrome dans les grains mais seulement au niveau des joints) et maintenus à un potentiel transpassif : le carbone diffuserait vers les dislocations en provoquant un appauvrissement en carbone des régions avoisinantes. A cet appauvrissement en carbone correspondrait une augmentation de l'activité thermodynamique du chrome et une élévation du courant de dissolution anodique. Ensuite, après un maintien plus long à 700° (supérieur à 50 heures pour des teneurs de 0,09 % de carbone), il y a précipitation de carbures de chrome sur ces défauts et apparition d'une zone déchromée autour. Cet appauvrissement en chrome entraîne une diminution de l'activité du chrome, ce qui explique que l'on n'observe plus d'attaque intergranulaire. Puis le chrome diffuse et se réhomogénéise entre ces régions et le reste de la matrice. Dans le domaine d'activité ou de passivité, on peut observer un phénomène inverse. Ainsi, D. Bouchet montre que dans le cas d'alliages FeCr, l'apport de carbone dans une région diminue l'activité du chrome en solution solide et ainsi a le même effet qu'un appauvrissement en chrome [IV54]. Ceci montre que le carbone en solution solide a un effet sur la dissolution électrochimique, alors que sous forme de carbures il n'intervient qu'indirectement en provoquant l'apparition de zones déchromées. Il faut remarquer que cet effet du carbone sur l'activité thermodynamique du chrome a des conséquences sur la corrosion qui sont différentes suivant le domaine de potentiel où est polarisé l'alliage. Dans le domaine transpassif l'attaque intergranulaire observée peut donc s'expliquer non pas par une action directe du carbone, mais plutôt par une action du chrome résultant de la diffusion du carbone vers les défauts : le carbone en solution solide serait piégé par les défauts du joint de grains dans un alliage hypereutectique, par conséquent dans les zones autour de ces défauts il y aurait un appauvrissement en carbone qui augmenterait l'activité du chrome en solution solide ; ceci diminuerait les énergies d'activation d'un ou de plusieurs processus intermédiaires intervenant dans le mécanisme de dissolution, provoquant ainsi une dissolution plus facile. On peut supposer que l'augmentation de la teneur en carbone de l'alliage accroît la vitesse de diffusion du carbone, ceci est confirmé par les observations de G. Jouve (l'attaque transgranulaire d'un alliage à 0,02 % de carbone se produit au bout d'un

temps plus long de traitement à 700° que pour un alliage à 0,09 % de carbone [IV56]. Par conséquent, l'importance de l'appauvrissement en carbone et donc de la corrosion intergranulaire augmente avec la teneur en carbone.

Ce mécanisme d'action du carbone serait le même dans une matrice de nickel et dans une matrice de fer, mais comme nous avons vu que l'action du carbone sur la corrosion intergranulaire est beaucoup plus faible sur un alliage à 36 % de nickel que sur un alliage à 75 % de nickel, on est amené à penser que l'augmentation de l'activité thermodynamique du chrome dans les zones appauvries en carbone autour des défauts dépend aussi de la teneur en nickel. Elle serait d'autant plus importante que la teneur en nickel serait plus grande. Ce mécanisme est en accord avec le processus proposé pour expliquer l'effet du chrome : en effet, l'excès de chrome dans la zone intergranulaire par rapport à la matrice se traduit par une activité thermodynamique du chrome plus grande dans cette zone. De plus, la diminution de l'activité du chrome pour de faibles teneurs en nickel est aussi en accord avec la diminution de la corrosion intergranulaire.

Par ailleurs, des mesures de diffusion par la méthode des radio-traceurs [IV42] dans les aciers inoxydables ont montré une diminution de l'énergie intergranulaire accompagnant une augmentation de la teneur en carbone. Ce résultat est un argument de plus pour l'hypothèse d'une ségrégation de carbone aux joints d'un acier inoxydable.

Lorsqu'il y a des précipités de carbures de chrome aux joints (Inconel sensibilisés), ils sont entourés d'une zone appauvrie en chrome. Or, on a vu que dans le domaine transpassif une diminution de la teneur en chrome entraînait une diminution de la dissolution générale. Donc, ces zones appauvries en chrome ne sont plus attaquées. Cet appauvrissement en chrome correspond à une diminution de l'activité du chrome. Ceci explique les liserés en relief marquant les joints non attaqués que nous avons observés sur les échantillons d'Inconel sensibilisés. Pour un traitement très long le chrome diffuse de façon à retrouver l'activité qu'il aurait dans un alliage à très faible teneur en carbone, d'où une attaque intergranulaire identique à celle d'alliages à faible teneur en carbone.

Par ailleurs, nous avons vu [IV57] que dans les tests sulfoferrique et nitrique l'Inconel sensibilisé subit une forte attaque intergranulaire, qui s'explique par le mécanisme des zones déchromées, comme dans le cas des aciers inoxydables : en effet, la corrosion générale diminue quand la teneur en chrome augmente dans ces solutions. Mais dans ces conditions l'échantillon se trouve porté à des potentiels correspondant au domaine d'activité ou de passivité (suivant la teneur en chrome). En reprenant le mécanisme proposé précédemment, on peut penser que pour ces domaines de potentiel, contrairement au domaine transpassif, la dissolution est plus facile dans les zones où l'activité thermodynamique du chrome est plus faible.

2. Le silicium

Nous avons vu que le silicium provoquait un maximum de corrosion intergranulaire dans un Inconel 600 qui en contient environ 0,6 %. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus sur les alliages NiSi et les aciers inoxydables au silicium [IV58, 59]. Dans les deux cas les expériences ont révélé un maximum de corrosion intergranulaire entre 0,5 et 1 % de silicium. Nous avons vu aussi que la corrosion générale augmente avec la teneur en silicium. De même que pour les alliages NiSi, on peut donc penser qu'il existe une ségrégation de silicium aux joints, qui est la cause de son attaque plus importante que celle de la matrice. Cependant, l'effet du silicium sur l'Inconel 600 est bien moindre que dans le cas des alliages NiSi et sur les aciers inoxydables; il semble donc entravé par la présence de chrome ou d'une impureté comme le soufre qui serait en moins grande quantité dans les alliages. On peut donc penser soit que la ségrégation de chrome empêcherait le silicium de ségréger autant que dans les alliages NiSi, ce qui diminuerait l'effet du silicium, soit qu'une ségrégation de soufre viendrait s'ajouter à la ségrégation de silicium et de chrome. Mais les aciers inoxydables au silicium utilisés ont tous une teneur en soufre supérieure à 0,008 %, donc la première hypothèse semble la plus probable, c'est-à-dire que l'enrichissement en silicium du joint serait entravé par l'excès de chrome qu'il contient. De plus, un certain nombre de données [IV60] laissent penser que le silicium serait en substitution dans l'alliage, comme le chrome (contrairement au carbone).

Cette remarque rend donc la dernière hypothèse encore plus vraisemblable. Comme dans le cas du chrome on explique donc l'action du silicium par un mécanisme voisin de celui qui régit la dissolution générale. Contrairement au carbone, le silicium agirait donc directement sur la dissolution. Il est remarquable que les 2 éléments pour lesquels on a été amené à concevoir un mécanisme d'action directe sont en substitution dans l'alliage, alors que l'élément interstitiel agirait par l'intermédiaire d'un élément en substitution. L'existence d'un maximum de corrosion s'expliquerait, comme pour le chrome, par le fait que la quantité de silicium aux joints a une limite supérieure, atteinte pour 0,6 % de silicium dans l'alliage, et donc l'excès de silicium aux joints par rapport à la matrice diminuerait au-delà de cette teneur. Nos résultats sur l'effet du silicium sont en accord aussi avec ceux de Vermilyea [IV61] qui a étudié l'effet du silicium sur la corrosion intergranulaire d'Inconel 600 hypere trempés dans une solution bouillante d' $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ pour des teneurs allant jusqu'à 1 %. Il observe aussi un maximum de corrosion autour de 0,5 %.

Ces résultats, ainsi que tous ceux que nous avons rappelés dans le chapitre I concernant la corrosion intergranulaire dans cette solution, montrent que ce milieu conduit à une corrosion intergranulaire identique à celle obtenue dans nos conditions expérimentales. Par contre, nous avons déjà noté que dans les tests sulfureux et nitrique les échantillons sont à un potentiel passif ou actif suivant la teneur en chrome (actif pour les faibles teneurs en chrome). D'après les résultats obtenus dans ces solutions, il semble donc que le comportement du chrome y soit inverse de celui que nous observons : les zones attaquées préférentiellement sont les zones de faible activité du chrome.

3. Le soufre

Nous n'avons pas prévu d'étude de l'effet du soufre sur la corrosion intergranulaire d'alliages à 75 % de nickel. Cependant, certains alliages à teneurs en soufre différentes nous ont permis de faire les observations suivantes : pour l'alliage à 75 % de nickel et 11 % de chrome, une teneur en soufre inférieure à 0,0010 % provoque une corrosion intergranulaire

plus importante que dans le cas d'un alliage à 0,0015 % de soufre. Cet effet du soufre s'accroît quand on diminue la température de traitement thermique. Ces observations, ainsi que les données de la littérature concernant les ségrégations superficielles de soufre et de chrome associées dans les alliages NiCr et FeCr, que nous avons rappelées précédemment, conduisent à penser à une ségrégation intergranulaire du soufre. De plus, la tendance du soufre à ségréger aux joints du fer et des aciers inoxydables a déjà été révélée [IV62, 63], ainsi que l'augmentation des coefficients de diffusion intergranulaire qu'il provoque dans le fer [IV64]. Tout ceci semble appuyer l'hypothèse d'une ségrégation intergranulaire du soufre.

En outre, nous avons remarqué qu'un alliage à 0,053 % de carbone et 0,004 % de soufre présente une attaque intergranulaire après un traitement de 75 heures à 700°, comme s'il y avait eu une réhomogénéisation de la teneur ^{en chrome}, alors que nous n'avons pas observé ce phénomène pour les alliages à plus faibles teneurs en ^{carbone} chrome. Or, d'après Combrade et al. [IV57], la réhomogénéisation du chrome après la précipitation de carbures est d'autant plus longue que la teneur en carbone est plus grande. Cependant, on remarque que cet alliage à 0,053 % de carbone a une teneur en soufre un peu supérieure à tous les autres. Par conséquent, la présence d'une plus forte teneur en soufre dans l'alliage permettrait une diffusion plus rapide du chrome, ou bien augmenterait l'activité thermodynamique du chrome dans les zones déchromées autour des carbures de sorte que l'on observe le même effet qu'une augmentation de la teneur en chrome. Cependant, une étude de la diffusion en volume du chrome sur la série d'alliages à 77 % de nickel et à teneur en chrome variable que nous avons utilisée, montre une très forte augmentation du coefficient de diffusion en volume du chrome pour cet alliage dont la teneur en soufre est inférieure à 0,0010 % [IV65]. Ce résultat laisse donc penser plutôt à une action du soufre sur l'activité thermodynamique du chrome. Cependant, pour préciser le mécanisme d'action du soufre, il serait nécessaire de faire une étude complète de l'effet de cet élément.

En conclusion, les résultats de corrosion intergranulaire, d'attaque thermique, et les données de la littérature conduisent à proposer les mécanismes suivants pour la corrosion intergranulaire observée :

Dans le cas où l'alliage est porté à un potentiel dans le domaine de la transpassivité, les zones à forte teneur en chrome, donc à forte activité thermodynamique du chrome, s'attaquent préférentiellement.

Il y a probablement une ségrégation intergranulaire en équilibre du chrome dans un alliage FeNiCr à 77 % de nickel, qui est responsable de sa forte attaque intergranulaire.

Cette ségrégation diminuerait quand on abaisse la teneur en chrome de l'alliage en-dessous de 18 %, ce qui expliquerait l'affaiblissement de la corrosion dans ces conditions ; elle s'atténuerait aussi quand la teneur en nickel d'un alliage à 18 % de chrome diminue, ce qui expliquerait la variation de la corrosion intergranulaire observée.

En outre, une ségrégation intergranulaire hors d'équilibre du nickel dans un alliage à basse teneur en nickel (de l'ordre de 10 %) serait la cause de la faible corrosion intergranulaire de l'alliage.

En ce qui concerne l'effet des impuretés, il est possible qu'une ségrégation intergranulaire de silicium soit responsable du maximum de corrosion intergranulaire observée pour une teneur de 0,6 % de silicium ; son mécanisme d'action étant semblable à celui du chrome.

Par contre, le carbone n'agit pas directement sur la corrosion intergranulaire ; en effet, les atomes interstitiels de carbone ségrégeraient dans les défauts des joints de grains, provoquant ainsi des zones appauvries en carbone où l'activité thermodynamique du chrome est élevée, ce qui a le même effet qu'une augmentation de la teneur en chrome ; ce phénomène serait augmenté par l'accroissement de la teneur en carbone.

III. Relations avec les résultats de fissuration intergranulaire sous contrainte

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les résultats de la littérature concernant la fissuration intergranulaire sous contrainte sont très divers. Or, nous venons de rappeler que la présence de précipités de carbures de chrome modifie complètement le mécanisme de dissolution, et comme Berge l'a montré, beaucoup de produits industriels hypere trempés présentent déjà un début de précipitation [IV66]. Donc, certains résultats attribués à des alliages hypere trempés peuvent être erronés.

Nous avons remarqué au chapitre I le bon accord entre les résultats de corrosion intergranulaire dans les tests sulfoferrique et nitrique et l'étude du phénomène de précipitation ; ce qui permet d'expliquer la corrosion par le mécanisme de déchromisation comme dans le cas des aciers inoxydables. Nous avons vu aussi que la fissuration intergranulaire sous contrainte dans l'eau aérée et dans une solution de soude aérée est plus importante pour un alliage Inconel sensibilisé que pour un alliage hypere trempé. Ceci est en accord avec les résultats précédents : la présence de zones déchromées favorise l'attaque initiale. Donc, dans ces milieux les zones où l'activité thermodynamique du chrome est faible sont les plus facilement attaquées.

Par contre, dans l'eau et la soude désoxygénée les résultats sont inversés : l'Inconel sensibilisé résiste mieux à la fissuration intergranulaire sous contrainte. Ceci est en accord avec les résultats que nous avons obtenus. Il semble donc que l'on puisse essayer de mieux comprendre les phénomènes de fissuration intergranulaire sous contrainte de ces alliages en utilisant les mécanismes proposés pour expliquer la corrosion intergranulaire observée dans une solution d' H_2SO_4 dans le domaine de transpassivité : les zones de faible activité thermodynamique du chrome seraient les moins attaquées. Par conséquent, la fissuration intergranulaire sous contrainte de l'Inconel dans ces milieux pourrait s'expliquer par la présence d'une forte activité thermodynamique du chrome dans la zone intergranulaire, due à la ségrégation de cet élément. Nous avons vu que le gradient

d'activité du chrome entre le joint de grains et la matrice diminue quand la teneur en nickel diminue, ceci expliquerait le fait que les alliages à 35 % de nickel et les aciers inoxydables résistent mieux à la fissuration intergranulaire sous contrainte dans une solution de soude à 50 % désoxygénée. Mais le mode de fissuration dépend de la concentration de la solution de soude : dans la soude à 10 % il y a fissuration intergranulaire de l'acier inoxydable et de l'Incoloy 800. On peut alors penser que la ségrégation intergranulaire de nickel, aux joints de grains des alliages à faible teneur en nickel, devient ici responsable du démarrage de la fissuration. L'effet néfaste du nickel serait plus important dans ce milieu que dans nos conditions expérimentales.

Cordovi [IV67] a signalé que dans une solution de soude à 50 %, désaérée, à 300°, une forte teneur en carbone diminue la résistance à la fissuration intergranulaire sous contrainte d'un Inconel 600, mais qu'une teneur élevée en soufre atténue cet effet néfaste du carbone. On peut donc encore une fois rapprocher les résultats obtenus dans ce milieu de ceux que nous avons obtenus, et par conséquent proposer pour expliquer le démarrage de la fissuration le même mécanisme.

REFERENCES - CHAPITRE IV

- [IV1] A. BOURRET, J. DESSEAUX, J.M. PÉMISSON, J. Microsc. et Spectr. Electroniques, 3, n° 4, p. 319 (1978).
- [IV2] W.T. READ, traduit par Coulomb : "Les dislocations dans les cristaux", Ed. Dunod (1957).
- [IV3] B. BAROUX, M. BISCONDI, C. GOUX, Phys. Stat. Sol., 38, p. 415 (1970).
- [IV4] G.C. HASSON, J.B. GUILLOT, B. BAROUX, C. GOUX, Phys. Stat. Sol. a, 2, p. 551 (1970).
- [IV5] G.C. HASSON, Thèse, Paris (1972).
- [IV6] B. BAROUX, M. BISCONDI, C. GOUX, Phys. Stat. Sol. 38, p. 415 (1970).
- [IV7] C. VIGNAUD, Thèse, Paris (1973).
- [IV8] A. DESESTRET, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ, Proceedings of the fourth International Congress on Metallic Corrosion, p. 448, Amsterdam (1969).
- [IV9] L. BEAUNIER, M. FROMENT, C.R. Acad. Sci., 279, p. 91 (1974).
- [IV10] M. FROMENT, J. de Physique, Suppl. 10, 36, p. C4-373 (1975).
- [IV11] T.R. ANTHONY, Acta. Met., 17, p. 603 (1969).
- [IV12] F. PONS, J. LE HERICY, J.P. LANGERON, J. Microsc. et Spectr. Electroniques, 2, p. 49 (1977).
- [IV13] J. WERCKMANN, A. MOSSER, C. BURRGRAF, Colloque Survimet, Strasbourg (1978).
- [IV14] C. LEYGRAF, G. HULTQUIST, S. EKELUND, Surf. Sci., 46, p. 157 (1974).
- [IV15] D.F. STEIN, A. JOSHI, R.P. LAFORCE, Trans. ASM, 62, p. 776 (1969).
- [IV16] S.V. RADCLIFFE, J. Less Common Metals, 3, p. 360 (1961).
- [IV17] B.C. ALLEN, Trans AIME, 227, p. 1175 (1963).
- [IV18] V.K. SEMENCHENKO, "Surface Phenomena in Metals and Alloy", Addison-Wesley, Publ. Co., Reading, Massachusetts (1962).
- [IV19] A. BONDI, Chem. Rev., 52, p. 417 (1953).
- [IV20] L.E. MURR, O.T. INAL, G.I. WONG, "Electron Microscopy and Structure of Materials", G. Thomas (Ed.), University of California Press, Berkeley, California, p. 417 (1972).

- [IV21] "Metals Handbook", 8th Ed., Vol. 1, ASM, Metals Park, Ohio (1961).
- [IV22] V. de L. DAVIES, J.M. WEST, J. Inst. Metals, 92, p. 208 (1964).
- [IV23] M.C. INMAN, H.R. TIPLER, Metal. Rev., 8, n° 30, p. 105 (1963).
- [IV24] V. LEVY, M.P. REGNIER, J. de Physique, Colloque C1, Sup. 4, T31, p. 159 (1970).
- [IV25] L.E. MURR, "Interfacial Phenomena in Metals and Alloy", Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Massachusetts (1975).
- [IV26] H. UDIN, SHALER, J. WULFF, Trans. AIME, 1, p. 185 (1949).
- [IV27] J.R. SMITH, Phys. Rev., 181, p. 522 (1969).
- [IV28] N.D. LANG, W. KOHN, Phys. Rev., 1 B, 4555 (1970).
- [IV29] Y.S. AVRAAMOV, A.G. GVOZDEV, Fiz. Metal. Metalloved, 23, p. 405 (1967).
- [IV30] W.W. MULLINS, "Metal Surfaces", ASM, Metals Park, Ohio (Joint ASM-AIME Seminar), p. 23 (1962).
- [IV31] B.C. ALLEN, W.D. KINGERY, Trans. AIME, 215, p. 30 (1959).
- [IV32] A.S. SKAPSKI, Acta Met., 4, p. 576 (1956).
- [IV33] M. HUMENIK, W.D. KINGERY, Metal-Ceramic Interaction III, p. 18 (1954).
- [IV34] U.M. AHMAD, New Mexico Tech., Socorro (1975).
- [IV35] "Handbook of Chemistry and Physics", Vol. 50, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, p. F-19 (1969).
- [IV36] S.M. KAUFMAN, T.J. WHALEN, Trans. AIME, 230, p. 79 (1964).
- [IV37] V.N. EREMENKO, Y.V. NAIDITSCH, Izv. Akad. Nauk SSSR Met. Toplivo, 2, p. 111 (1959).
- [IV38] L.E. MURR, P.J. SMITH, C.M. GILMORE, Phyl. Mag., 17, p. 89 (1968).
- [IV39] L.E. MURR, R.J. HORYLEV, W.N. LIN, Phyl. Mag., 22, p. 515 (1970).
- [IV40] E.R. HAYWARD, A.P. GREENOUGH, J. Inst. Metals, 88, p. 217 (1959 - 60).
- [IV41] P. GUIRALDENQ, P. POYET, Mem. Scient. Rev. Met. LXX, 10, p. 755 (1973).
- [IV42] W. ASSASSA, thèse, Lyon (1975).
- [IV43] E.D. HONDROS, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 286, p. 479 (1965).
- [IV44] A.T. PRICE, A.P. GREENOUGH, H.A. HOLL, Trans. AIME, 230, p. 265 (1964).

- [IV45] L.E. MURR, R.J. HORYLEV, G.I. WONG, *Acta. Met.*, 21, p. 595 (1973).
- [IV46] L.E. MURR, R.J. HORYLEV, G.I. WONG, *Surf. Sci.*, 26, p. 184 (1971).
- [IV47] B.C. ALLEN, *Trans. AIME*, 236, p. 903 (1966).
- [IV48] B.C. ALLEN, *J. Less Common Metals*, 29, p. 263 (1972).
- [IV49] CECIL G. RHODES, ANTHONY W. THOMPSON, *Metal. Trans A.*, 8A, p. 1901 (1977).
- [IV50] B. MILLS, P. DOUGLAS, G.M. LEAK, *Trans. AIME*, 245, p. 1291 (1969).
- [IV51] J.M. BLAKELY, H. MYKURA, *Acta Met.*, 9, p. 23 (1961).
- [IV52] R.F. STEIGERWALD, *Metal. Trans.*, 5, p. 2265 (1974).
- [IV53] M.A. STREICHER, *Corr. Nace*, 29, n° 9, p. 337 (1973).
- [IV54] D. BOUCHET, Thèse, Paris (1978).
- [IV55] J.J. BURTON, E.S. MACHLIN, *Phys. Rev. Letters*, 37, n° 21, p. 1433 (1976).
- [IV56] G. JOUVE, M. PATRICIU, M. AUCOUTURIER, *Corr. Sci.*, 12, p. 537 (1972).
- [IV57] P. COMBRADE, P. VERDONI, Colloque "Nuclex 75".
- [IV58] L. BEAUNIER, M. FROMENT, *C.R. Acad. Sci., C*, 279, p. 91 (1974).
- [IV59] A. DESESTRET, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ, *Mem. Sci. Rev. Met.*, LXVI, 5, p. 389 (1969).
- [IV60] G. CHEVALIER, P. LECOCQ, Séminaire de Chimie de l'Etat Solide, Textes réunis et édités par J.P. Suchet, Masson (1969).
- [IV61] D.A. VERMILYEA, C.S. TEDMON, D.E. BROECKER, *Corr. Nace*, 31, n° 6, p. 222 (1975).
- [IV62] M.C. INMAN, M.R. TIPLER, *Acta Met.*, 6, p. 73 (1958).
- [IV63] M.G. AINSLIE, R.E. HOFFMAN, A.U. SEYBOLT, *Acta Met.*, 8, p. 523 (1960).
- [IV64] M. AUCOUTURIER, T. ARAKI, T. ROSSO, P. LACOMBE, *Mem. Sci. Rev. Met.*, LXV, p. 255 (1968).
- [IV65] LUSSIEZ, Rapport de fin d'études, Ecole Centrale de Lyon (1978).
- [IV66] Ph. BERGE, J.R. DONATI, D. GUTTMANN, D. LAURENT, S. PALOUS, *Mem. Sci. Rev. Met.*, LXXI, 12, p. 773 (1974).
- [IV67] M. ACORDOVI, CEBELCOR, 127, p. RT 228/31 (1975).

CONCLUSION

A l'aide d'un nouveau test de corrosion intergranulaire, nous avons étudié l'influence de la composition sur la corrosion intergranulaire d'alliages FeNiCr à teneur variable en nickel *et en chrome dans* une solution d' H_2SO_4 . Cette étude a permis de vérifier un mécanisme de dissolution déjà proposé par ailleurs et d'en définir les conditions de validité. Nous avons constaté que lorsqu'un alliage FeNiCr est porté à un potentiel transpassif :

- l'augmentation de la teneur en nickel pour une teneur en chrome de 18 % accroît la corrosion intergranulaire,
- celle-ci passe par un maximum pour une teneur en chrome autour de 20 % dans un alliage à 77 % de nickel,
- la corrosion intergranulaire d'un alliage à 33 % de nickel augmente avec la teneur en chrome jusqu'à 23 %,
- l'accroissement de la teneur en carbone augmente la réactivité du joint à la corrosion,
- l'accroissement de la teneur en soufre diminue la réactivité du joint à la corrosion,
- pour une teneur de 0,6 % de silicium la réactivité du joint à la corrosion passe par un maximum.

L'étude de l'influence du traitement thermique sur le comportement de ces alliages vis-à-vis de la corrosion intergranulaire nous a fait suspecter un mécanisme de dissolution lié à une ségrégation intergranulaire de chrome.

La méthode d'attaque thermique a montré que les énergies libres intergranulaires et superficielles de ces alliages évoluent parallèlement lorsque la teneur en chrome ou en nickel varie. On observe aussi que la vitesse de diffusion superficielle dans ces alliages dépend fortement de

l'orientation cristallographique de la surface, et que cette variation est plus importante que la modification avec la composition.

A l'aide de données bibliographiques sur l'énergie superficielle et intergranulaire nous avons pu montrer que l'énergie libre intergranulaire et superficielle d'un alliage à 77 % de nickel diminue quand sa teneur en chrome augmente jusqu'à 18 %, celle d'un alliage à 18 % de chrome diminue quand la teneur en nickel passe de 10 à 75 %.

La comparaison des résultats de corrosion intergranulaire, d'attaque thermique, et des données de la littérature concernant les énergies libres superficielles et intergranulaires, et la diffusion en volume et aux joints, ont permis de proposer des mécanismes d'action de chaque élément intervenant dans la corrosion intergranulaire :

Quand l'alliage est porté à un potentiel dans le domaine de transpassivité, les zones à forte teneur en chrome s'attaquent préférentiellement. C'est ce phénomène qui intervient dans la variation de la corrosion intergranulaire avec la modification de la teneur en nickel, chrome et carbone de l'alliage. En effet, il est probable qu'une ségrégation intergranulaire en équilibre du chrome dans l'alliage à 77 % de nickel et 18 % de chrome soit responsable de sa forte attaque intergranulaire. Une diminution de la teneur en chrome d'une part, en nickel d'autre part, atténuerait cette ségrégation. Le comportement d'un alliage à faible teneur en nickel (environ 10 %) peut être dû à une ségrégation hors d'équilibre du nickel. Quant au carbone il agit sur la corrosion intergranulaire par l'intermédiaire du chrome. En effet, sa ségrégation dans les défauts des joints de grains provoquerait un appauvrissement en carbone des zones environnantes qui s'accompagnerait d'une augmentation de l'activité thermodynamique du chrome. Par contre, le silicium en ségrégeant aux joints de grains agit directement sur la dissolution anodique.

Un certain nombre des hypothèses que nous avons émises dans ce travail, pour expliquer la corrosion intergranulaire, nécessiteraient d'être vérifiées. Une étude complète des phénomènes de ségrégation superficielle et intergranulaire intervenant dans les alliages étudiés serait intéressante ; il serait en particulier important d'examiner l'influence de la teneur en nickel sur la ségrégation superficielle de chrome.