

m é t a u x

CORROSION - INDUSTRIES

N° 404

AVRIL 1959

Sous-structures de solidification de l'aluminium 99,99 % : leur étude par les couches épitaxiales d'oxyde et par les figures de corrosion

par H. BILONI

et Mme L. H. de DESTAILLATS *

INTRODUCTION

Après la solidification d'un métal on peut observer divers aspects de sa structure, liés à la ségrégation des impuretés. On a pu identifier deux sortes de sous-structures de ségrégation : la sous-structure de Smialowski ou sous-structure striée et la sous-structure dendritique. La première a été mise en évidence par Smialowski¹ au cours de ses travaux sur le Zn, le Cu et le Pb. Déjà dans ces travaux l'auteur indique que l'apparition de la sous-structure est due à la ségrégation d'impuretés.

Chalmers et ses collaborateurs ont proposé une explication de l'origine de ce type de sous-structure à la suite de leurs travaux sur la solidification de divers métaux. Ainsi Rutter et Chalmers² ont décrit ce type de sous-structure dans le cas des monocristaux de Sn, pour lesquels apparaissent au cours de la solidification des ondulations parallèles à la direction de croissance du cristal. L'apparition de ces « stries » coïncide avec une sous-structure de type cellulaire qui apparaît à l'interface solide-liquide. Dans cette sous-structure les limites des cellules sont plus riches en impuretés.

Ces travaux et ceux de Tiller et Rutter³ sur les monocristaux de Pb de haute pureté avec des teneurs connues de Ag, Sn et Au, montrent que l'apparition de la sous-structure striée est liée aux conditions de refroidissement du métal. Dans le cas d'une croissance rapide, quelques-unes des cellules présentes dans l'interface s'allongent par rapport à leurs voisines. L'augmentation ultérieure de la vitesse se traduit par une croissance dendritique.

Les conditions thermodynamiques qui permettent d'expliquer l'apparition des sous-structures dendritique et striée sont données par Winegard et Chalmers⁴ en fonction de la « surfusion de constitution » qui régit le rôle des impuretés dans la formation des sous-structures de ségrégation : chaque fois que dans le liquide en cours de solidification il se forme une couche riche en soluté, elle se trouve en surfusion par rapport à l'interface qui se déplace.

D'autre part la théorie générale de la croissance cristalline⁵ indique que celle-ci a lieu au moyen de couches successives. Ce mode de croissance à partir de l'interface solide-liquide a été précisé par plusieurs expériences^{6, 7}, que la sous-structure du solide soit cellulaire ou dendritique.

* Comisión Nacional de Energía Atómica, División Metalurgia, Avenida Libertador San Martín 8250, Buenos Aires (Argentine).

Teghtsoonian et Chalmers^{8, 9} ont montré l'existence d'une sous-structure de macro-

mosaïque dans des monocristaux élaborés à partir de la phase liquide. Cette sous-structure est caractérisée par la présence de domaines parallèles, d'orientations cristallographiques différant légèrement de l'une à l'autre. Les bords de ces domaines seraient constitués par des parois de dislocations.

On sait que la densité de dislocations introduite pendant la croissance d'un métal à partir de la phase liquide est déterminée par les conditions mêmes de la croissance. On a proposé trois mécanismes pour expliquer la formation de ces dislocations :

1. Les dislocations peuvent être créées par les contraintes résultant des contractions et des dilatations qui accompagnent la solidification et le refroidissement ultérieur dans l'état solide, jusqu'à la température ambiante ¹⁰.

2. La formation des disques de lacunes au voisinage de l'interface, lesquels provoquent la formation de boucles de dislocations, d'après un mécanisme imaginé par Seitz ¹¹ et cité par Teghtsoonian et Chalmers ¹⁰.

3. La ségrégation des atomes du soluté à l'échelle microscopique pendant la croissance du cristal avec comme conséquence l'introduction de rangées de dislocations dans les zones du cristal voisines des ségrégations.

Tiller ¹² explique par ce mécanisme à la fois l'apparition des dislocations pendant la croissance du cristal par couches successives au voisinage de l'interface, et la formation de la sous-structure cellulaire correspondant à la sous-structure striée superficielle. Ainsi cet auteur explique la formation de la sous-structure striée ou de la macromosaïque comme étant le résultat d'une réorganisation des dislocations en parois permettant de diminuer l'énergie du système.

La technique des couches épitaxiales minces qui donnent des couleurs d'interférence ¹³ permet de révéler clairement les sous-structures de ségrégation, produites au cours de la solidification de l'aluminium de haute pureté. La méthode est valable aussi bien dans le cas d'échantillons tirés de lingots d'Al que dans celui de monocristaux obtenus par croissance à partir de la phase liquide.

D'autre part, les travaux de Wyon et Lacombe ¹⁴ démontrent que l'apparition des figures de corrosion sur l'Al de haute pureté est liée à la présence d'associations impu-

retés-dislocations sous forme d'atmosphères condensées d'atomes de soluté (Fe) autour des imperfections. Par ailleurs, Forty et Frank ¹⁵ ont mis en évidence sur des échantillons d'Al 99,99 %, une augmentation du nombre des figures de corrosion dans les régions interdendritiques.

L'application simultanée de la technique des figures de corrosion et de celle des couches épitaxiales d'oxyde nous a paru toute indiquée pour nous fournir des renseignements sur les relations existant entre les sous-structures de ségrégation et la répartition des figures de corrosion. On sait, en effet, que les figures de corrosion résultent de la présence d'associations impuretés-dislocations (les premières ségrégées pendant la solidification et les deuxièmes produites par le mécanisme proposé par Tiller).

LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Le métal utilisé était l'aluminium 99,99 %, contenant 20 à 50 ppm de Mg; 5 ppm de Fe; 5 ppm de Si; 5 ppm de Cu.

L'étude a été réalisée à la fois sur des échantillons bruts de solidification et sur des monocristaux obtenus par la méthode de Chalmers ¹⁶ en employant un four horizontal mobile par rapport à l'échantillon fixe. La nacelle employée était du type recommandé par Lacombe ¹⁷ et permettant l'obtention de monocristaux plats susceptibles d'être polis électrolytiquement, sans préparation mécanique préalable. Les monocristaux ont 100 mm de longueur, 10 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur. Il faut bien dire que les résultats obtenus sont valables pour cette épaisseur puisque avec des échantillons plus massifs l'effet des contraintes produites durant le refroidissement pourrait amener des résultats légèrement différents.

On a préparé des monocristaux avec différentes vitesses de déplacement du four, de façon à obtenir diverses vitesses de croissance des monocristaux. La vitesse de croissance des cristaux a été déterminée par la méthode de Chalmers ¹⁸ qui consiste à produire à intervalles réguliers des perturbations à la surface du métal en cours de solidification. Ces perturbations produisent une onde qui se solidifie en arrivant à l'interface solide-liquide. On mesure la distance entre les différentes ondes solidifiées pour calculer la vitesse de croissance du solide.

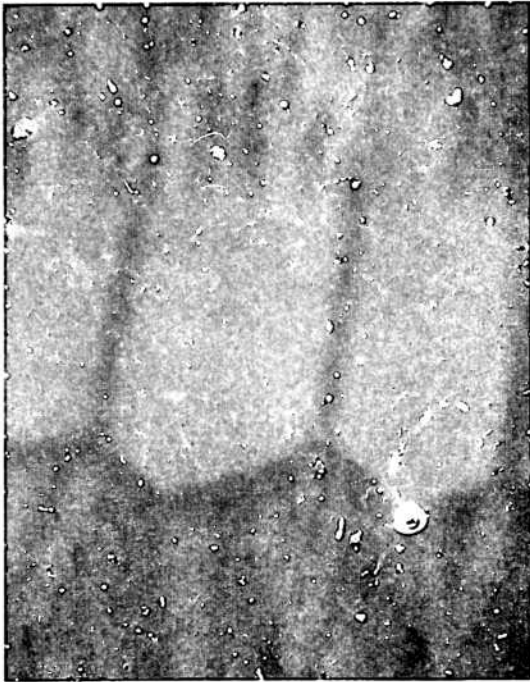


FIG. 1 $\times 45$

Structure striée et structure dendritique révélées par les couches épitaxiales d'oxyde.



FIG. 2 $\times 40$

Même plage que la figure 1 après attaque poussée avec le réactif de Wyon et Lacombe.



FIG. 3 $\times 45$

Même plage que la figure 1 oxydée anodiquement et observée en lumière polarisée.

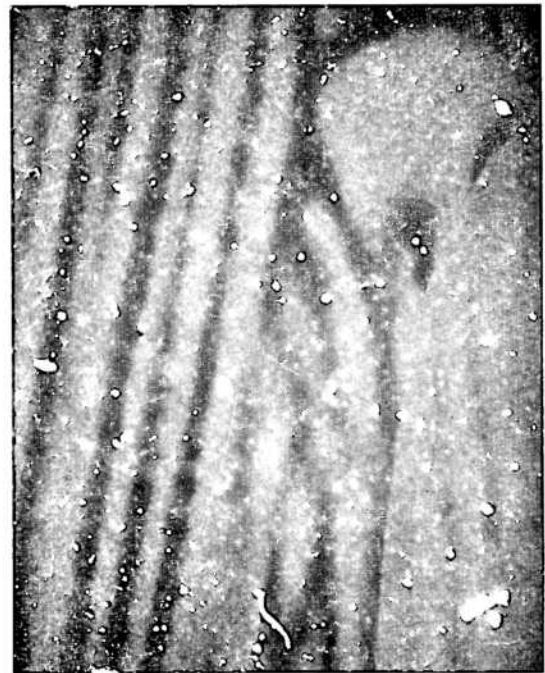


FIG. 4 $\times 45$

Couches épitaxiales sur une sous-structure mixte (à droite on observe une dendrite).

Les échantillons polycristallins ou monocristallins ont été polis chimiquement avec le réactif de Hérenghuel et Segond¹⁹. Le polissage chimique est complété par un polissage électrolytique de Jacquet²⁶.

L'attaque par figures de corrosion a été réalisée au moyen du réactif de Wyon et Lacombe²¹ et les couches épitaxiales d'oxyde ont été obtenues par la méthode d'oxydation anodique recommandée par Lacombe et Moufflard¹³. Cette dernière méthode consiste à oxyder l'aluminium dans une solution d'acide sulfurique à 5 % avec une densité de courant de 1,5 A/dm². On obtient ainsi des couches épitaxiales minces qui produisent des couleurs d'interférence visibles en incidence normale ou oblique. Les micrographies en couleurs de ce travail ont été réalisées en éclairage oblique avec un film Agfacolor négatif.

Afin d'étudier les relations entre la densité et la distribution des figures de corrosion, d'une part, et les couleurs données par le film d'oxyde, d'autre part, les échantillons polis électrolytiquement ont été d'abord attaqués au réactif de Wyon et Lacombe, puis oxydés anodiquement.

Les sections des monocristaux ont été effectuées avec une scie d'horloger, la zone écrouie étant éliminée par une attaque dans une solution de NaOH. Un polissage électrolytique très prolongé élimine ensuite complètement la couche de métal perturbée.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. — Etude des sous-structures de ségrégation

La mise en évidence des sous-structures striées et dendritiques a été réalisée en utilisant différentes méthodes dont les résultats ont été complètement concordants. Par la méthode des couches épitaxiales on peut observer les deux types de sous-structures, puisque les différences de composition au sein du métal sont parfaitement révélées par des variations de teinte dues à des variations d'épaisseur des couches d'oxyde¹³.

Le polissage électrolytique dans le réactif de Jacquet produit une dissolution sélective liée aux différences de composition du métal: les parties les plus riches en impuretés se trouvent alors à un niveau différent des parties les plus pures.

Enfin, quand on effectue l'attaque par le réactif de Wyon et Lacombe la décomposition du réactif même partielle se manifeste par une forte attaque qui révèle la structure et la

sous-structure du métal. L'attaque est sous la dépendance de la pureté du métal, elle est plus intense dans les régions les plus riches en impuretés, par exemple dans les espaces interdendritiques, ce qui permet de délimiter les zones cristallines où les ségrégations sont importantes.

Les sous-structures de ségrégation ont été étudiées sur des échantillons polycristallins aussi bien que sur des monocristaux.

a) *Echantillons polycristallins bruts de solidification*

Les clichés 1, 2 et 3 correspondent à une même zone d'un échantillon où les sous-structures dendritiques et striées sont révélées respectivement par l'un des trois types d'attaque précédemment décrits, ce qui permet de comparer l'identité des résultats obtenus.

La comparaison des figures 1 et 3 montre que les couches épitaxiales minces sont plus sensibles que les couches épaisses observées en lumière polarisée¹³. Dans le cas des ségrégations l'utilisation des couches d'oxyde minces est indispensable.

Très souvent, dans le cas des polycristaux de solidification, les sous-structures dendritique et striée apparaissent mélangées. Le cliché 4 montre la sous-structure striée, une dendrite étant visible aussi sur la même plage.

Au cours du refroidissement il peut se produire dans les polycristaux un déplacement des joints de grains du fait de la croissance de certains cristallites aux dépens de leurs voisins. Les figures 5 et 6 montrent ce phénomène révélé à la fois par les couches épitaxiales et par l'attaque prolongée au réactif de Wyon et Lacombe. On peut observer que, dans les deux cas, le cristal en voie de croissance a absorbé une portion du cristal précédemment solidifié avec une sous-structure dendritique. Dans les deux cas, la ségrégation au bord des dendrites subsiste; on peut voir sur le cliché 5 que les couches minces d'oxyde mettent en évidence à la fois les variations locales de composition et la différence d'orientation cristalline de part et d'autre du joint de grains.

b) *Echantillons monocristallins*

Les résultats obtenus dans nos expériences sont les suivants :

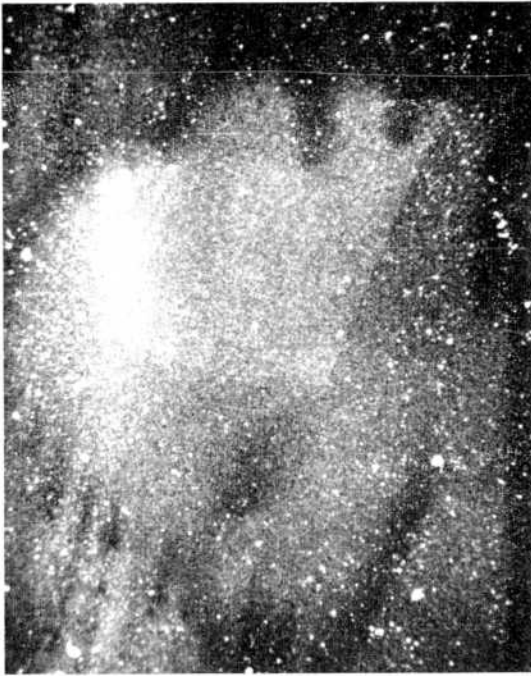


FIG. 5 $\times 100$

Différence de tonicité des couches d'oxyde sur une dendrite, de part et d'autre d'un joint de grains migrant.



FIG. 6 $\times 50$

Dendrite traversant un joint de grains. Attaque poussée avec le réactif à figures de corrosion; examen en fond noir.

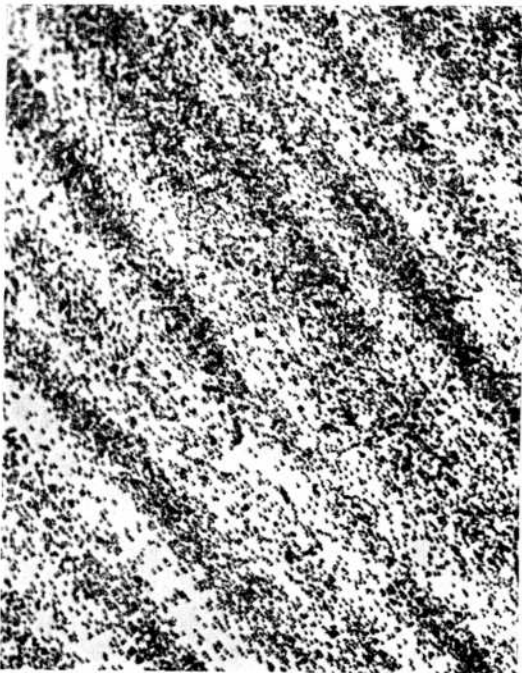


FIG. 7 $\times 100$

Sous-structure striée mise en évidence par les figures de corrosion (cas d'un mono cristal).

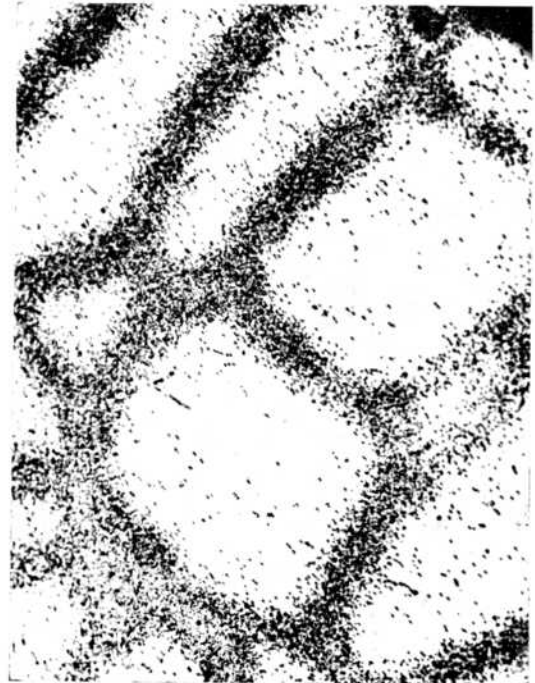


FIG. 8 $\times 100$

Sous-structure dendritique révélée par les figures de corrosion (cas d'un mono cristal).

1. Quand la vitesse de déplacement de l'interface est faible (0,1-0,5 cm/mn) la sous-structure est du type strié.

2. Quand la vitesse de déplacement de l'interface est moyenne (1-2,5 cm/mn) la sous-structure obtenue est en partie dendritique et en partie striée.

3. Quand la vitesse de déplacement de l'interface est élevée (2,5-3,5 cm/mn) la sous-structure est du type dendritique.

Les clichés 6 et 7 montrent deux cristaux qui présentent respectivement la sous-structure striée et la sous-structure dendritique. La mise en évidence des sous-structures a été réalisée à l'aide du réactif de Wyon et Lacombe utilisé dans la période de décomposition correspondant au mécanisme d'attaque exagérée énoncé ci-dessus.

Dans quelques-uns des monocristaux obtenus au cours de nos expériences, principalement pour des vitesses moyennes et éventuellement pour de grandes vitesses de croissance, nous avons obtenu des sous-structures mixtes. On observe alors, soit des dendrites accompagnant la sous-structure striée, soit une couche superficielle dendritique et une sous-structure striée interne, soit encore un mélange des deux structures, comme on a pu le constater dans certains monocristaux.

Ces faits ont été observés en effectuant des polissages prolongés des monocristaux (afin d'éliminer les couches superficielles) et en examinant des coupes de ces mêmes cristaux.

Le but de ce travail est limité à la caractérisation des sous-structures de solidification en utilisant les méthodes d'étude déjà signalées. Il faut remarquer que les résultats obtenus doivent être considérés en tenant compte de la pureté du métal examiné. Par ailleurs, nous n'avons pas étudié de façon systématique l'influence des conditions de refroidissement, de l'épaisseur des échantillons, de la variation des gradients de température, etc., sur l'aspect des dites sous-structures.

Dans le cas des monocristaux, la caractérisation des sous-structures dendritique et striée peut être effectuée par la méthode des couches épitaxiales minces. Le cliché 9 représente un monocristal avec une sous-structure striée. Le cliché 10 montre la section du même échantillon, sur laquelle on peut constater le caractère cellulaire de type hexagonal que présente la sous-structure. On retrouve un aspect analogue à celui qu'ont observé Chal-

mers et ses collaborateurs² en éliminant le métal liquide résiduel à un certain moment de la solidification d'un monocristal.

Le cliché 11 montre un monocristal présentant une sous-structure dendritique et le cliché 12 est relatif à la coupe transversale du même échantillon.

II. — Utilisation conjointe des figures de corrosion et des couches épitaxiales

Pour étudier les relations existant entre les sous-structures de ségrégation (détectables par les couches épitaxiales) et les aspects micrographiques donnés par les figures de corrosion, nous avons appliqué successivement les deux techniques d'attaque aussi bien aux échantillons de fonderie qu'aux monocristaux.

a) Sous-structure dendritique

Nous avons déjà montré comment la sous-structure dendritique est détectable par les couches épitaxiales. La relation entre les régions enrichies en impuretés et celles où la densité des figures de corrosion est élevée n'est pas toujours manifeste.

Ainsi, le cliché 13 montre la même plage que les clichés 1, 2 et 3. On peut remarquer dans ce cliché que dans l'espace interdendritique caractérisé par une coloration différente de celle du centre des dendrites, les figures de corrosion sont en plus grand nombre.

Le cliché 14 montre également un espace interdendritique avec une plus grande densité de figures de corrosion.

Nous avons déjà mentionné les migrations de joints qui se produisent durant le refroidissement du lingot à l'état solide. Si nous superposons les couches épitaxiales et les figures de corrosion, nous observons les résultats suivants : dans les zones balayées par le joint migrant, l'espace interdendritique est dépourvu de figures de corrosion, tandis qu'à partir de la nouvelle position du joint (donc dans la zone non encore balayée) la densité des figures de corrosion est plus importante (fig. 15 et 16).

Dans les expériences réalisées sur les monocristaux à sous-structure dendritique, nous avons observé des phénomènes similaires, c'est-à-dire que, dans les espaces interdendritiques la bande d'oxyde de couleur diffé-



FIG. 9 $\times 60$
Sous-structure striée rendue visible par les couches d'oxyde.

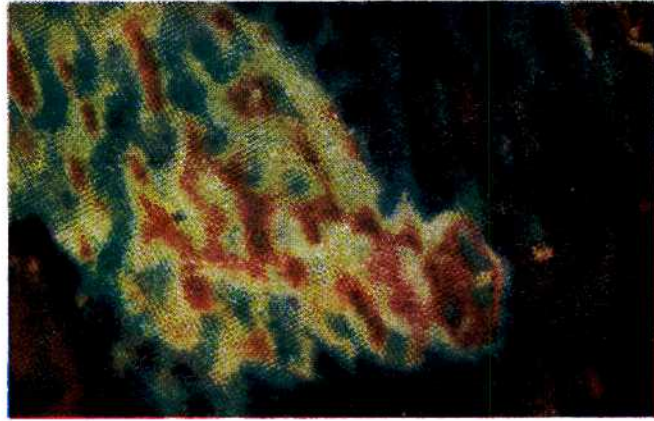


FIG. 10 $\times 60$
Aspect des cellules hexagonales dans la section droite de l'échantillon de la figure 9 (couches épitaxiales).

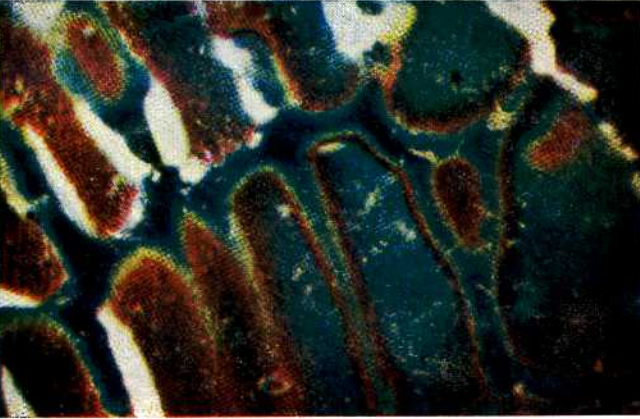


FIG. 11 $\times 60$
Sous-structure dendritique dans un monocristal (couches épitaxiales).

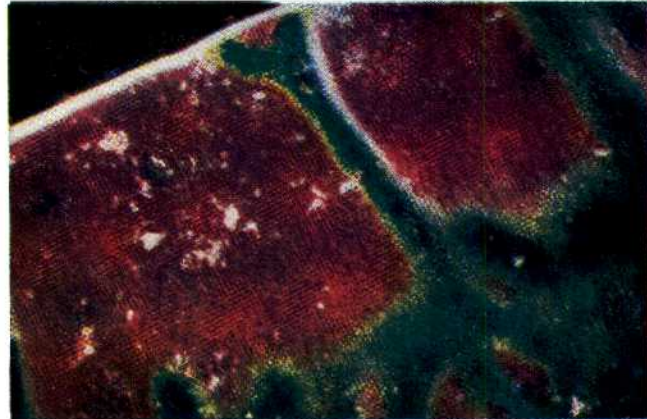


FIG. 12 $\times 60$
Section droite de la sous-structure correspondant à la figure 11 (couches épitaxiales).

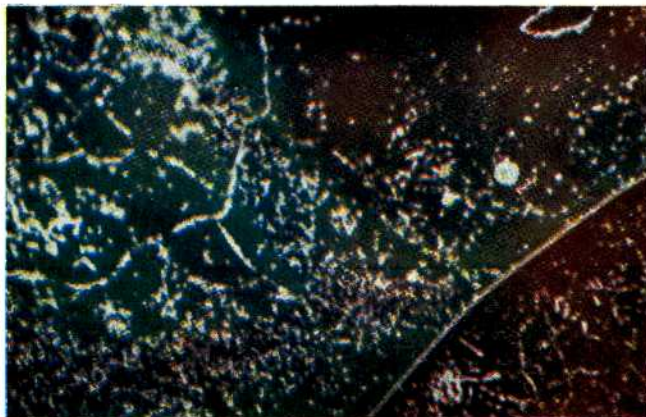


FIG. 16 $\times 60$
Joint migrant durant le refroidissement. L'espace interdendritique présente une densité de figures de corrosion très différente à partir de la nouvelle position du joint.

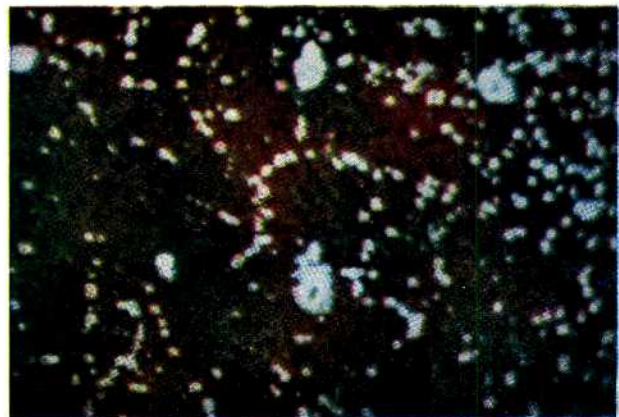


FIG. 21 $\times 100$
Section droite de la sous-structure striée. Les figures de corrosion ont tendance à se concentrer aux bords des cellules.

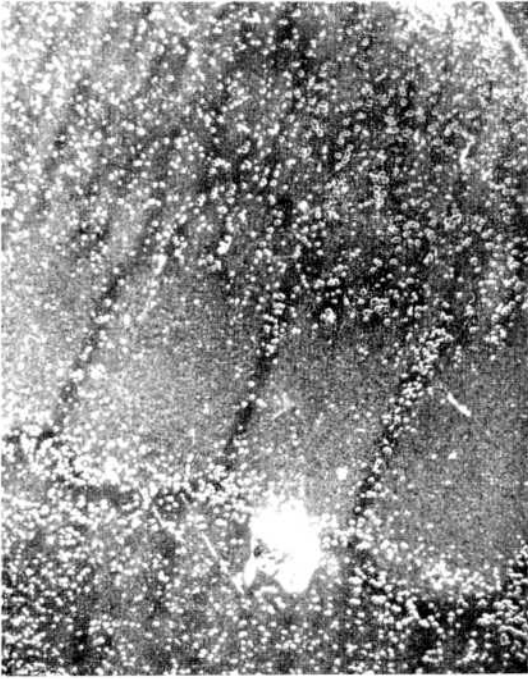


FIG. 13 $\times 35$

Forte densité de figures de corrosion dans les espaces interdendritiques. Même plage que les figures 1, 2 et 3.



FIG. 14 $\times 145$

Concentration de figures de corrosion dans un espace interdendritique.

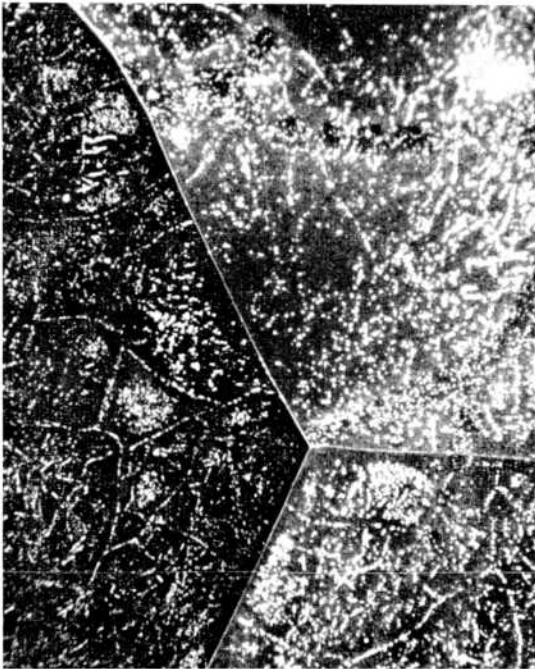


FIG. 15 $\times 40$

Joint migrant durant le refroidissement. Le grain de gauche a absorbé une partie du grain supérieur à droite.

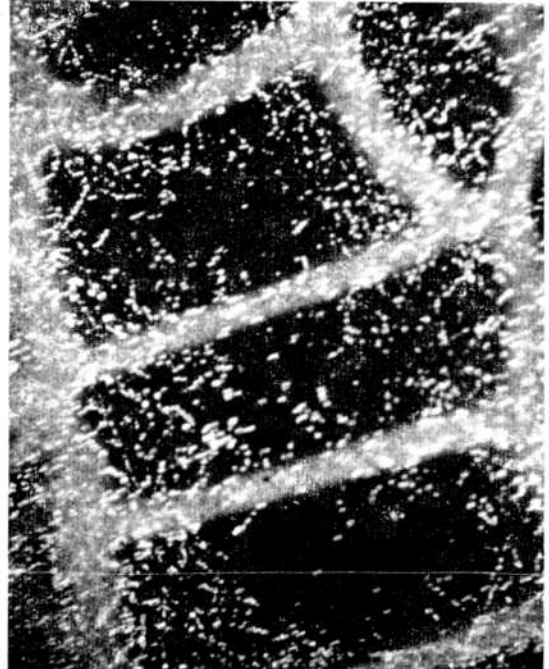


FIG. 17 $\times 60$

Concentration des figures de corrosion dans les espaces interdendritiques d'un monocristal.



Fig. 18 × 75

Types différents de répartition des figures de corrosion dans les espaces interdendritiques.

rente est associée à une densité plus considérable des figures de corrosion (fig. 17).

Cette relation entre les bords des dendrites riches en ségrégations et la densité élevée des figures de corrosion qui y est observée est celle que nous avons constatée le plus souvent dans notre étude.

Néanmoins, nous avons pu relever sur des monocristaux des configurations différentes, parfois à l'intérieur du même monocristal.

La figure 16 montre des dendrites où l'un des bords de la zone interdendritique accuse une très grande densité de figures de corrosion, tandis que l'autre est marqué par la présence d'alignements de figures de corrosion. La figure 19 montre que, dans ce cas, les espaces interdendritiques riches en ségrégations ne sont pas associés à un enrichissement en figures de corrosion, au moins d'une façon nette.

b) Sous-structure striée

Il y a une tendance à l'accumulation des figures de corrosion dans certaines régions marquées par des teintes différentes d'oxyde, mais cette tendance n'est pas très importante (fig. 20). Dans le cas de la section droite du monocristal il existe aussi une tendance à la concentration des figures de corrosion sur les frontières des cellules (fig. 21).

DISCUSSION DES RÉSULTATS

I. — Détermination des sous-structures de ségrégation

Winegard et Chalmers⁴ ont donné une explication thermodynamique de la formation des sous-structures striée et dendritique en faisant intervenir le rôle de la surfusion pour permettre d'expliquer l'action des impuretés. Rappelons rapidement leur théorie.

Dans un métal en cours de solidification, le type de sous-structure résultant sera donné par la variation de $\frac{dS}{dx}$ dans le liquide à partir de l'interface solide-liquide, S étant la valeur de la surfusion. La figure 22 montre les trois possibilités qui peuvent se présenter:

Si $\frac{dS}{dx}$ est négatif (fig. 22 a) chaque portion de l'interface en déplacement entre dans une région où la surfusion est plus faible. De ce fait la solidification se trouve retardée et l'interface a tendance à être plane.

Si $\frac{dS}{dx}$ est positif (fig. 22 b) chaque partie de l'interface en mouvement rencontre une zone à surfusion plus grande et la solidification se trouve accélérée.



Fig. 19 × 75

Espaces interdendritiques présentant une faible densité de figures de corrosion.

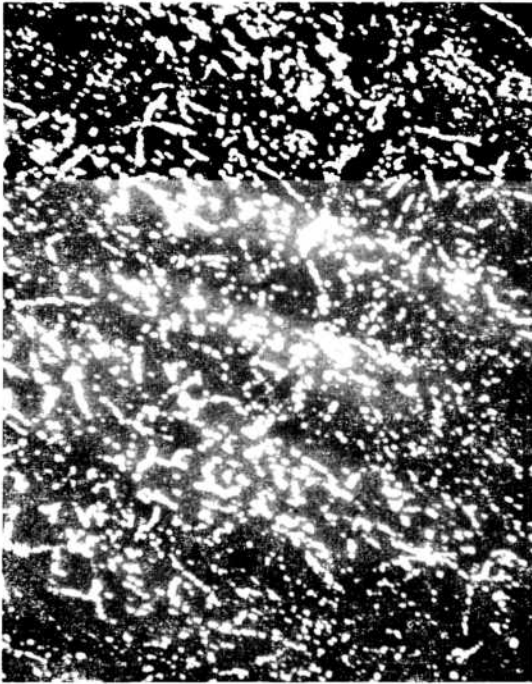


Fig. 20 × 75

Répartition des figures de corrosion dans une sous-structure striée.

Le dégagement de chaleur au voisinage des régions solides en voie de croissance fera diminuer la valeur de S aux alentours immédiats. Il n'est donc pas possible que toute l'interface se déplace avec une vitesse constante. L'interface est divisée en dendrites à croissance rapide, tandis que le reste se solidifie avec une vitesse conditionnée par la possibilité d'évacuation de la chaleur latente de fusion à travers le solide.

Si la variation de $\frac{dS}{dx}$ est celle représentée sur la figure 22 c, la sous-structure dendritique ne peut pas se développer et il se forme une sous-structure cellulaire.

La surfusion n'est pas possible dans le cas d'un métal pur, puisque les pertes de chaleur nécessaires ne peuvent alors se produire une fois la solidification commencée. Il est donc très important d'envisager l'idée de surfusion de constitution qui tient compte de la présence des impuretés. Durant la solidification, le liquide restant s'enrichit en soluté et se trouve avoir une température d'équilibre plus basse que celle du solide au voisinage de l'interface en mouvement. Il y a donc une couche surfondue très proche de l'interface et il peut se faire que l'on ait les conditions décrites sur la figure 22 b ou sur la figure 22 c.

L'emploi des couches épitaxiales minces permet de révéler les sous-structures produites durant la solidification et ceci d'une manière très sensible. Les modifications de coloration (fig. 9, 10, 11 et 12) décèlent les différents degrés de ségrégation dans une sous-structure qu'elle soit dendritique ou striée. D'autre part, les couches épitaxiales nous permettent de montrer que, dans le cas des sous-structures striées, nous sommes en présence d'un phénomène de volume.

En effet, la section du type cellulaire de forme hexagonale (fig. 10) observée dans le cas de la sous-structure striée⁹ permet de vérifier l'affirmation de Rutter et Chalmers². Ceux-ci ont montré que la sous-structure consiste en des véritables prismes de section hexagonale dont le centre est formé par un métal plus pur que celui de leurs bords où se trouvent rejetées les impuretés. On voit nettement ce phénomène sur le cliché 10 où les

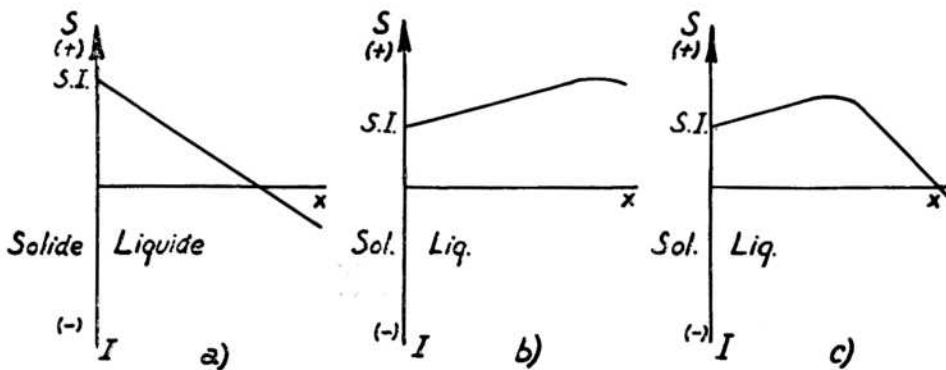


FIG. 22
Variation de la surfusion avec la distance à l'interface solide-liquide (d'après Winegard et Chalmers).

bords des cellules enrichis en impuretés sont clairement différenciés des centres plus purs.

Dans le cas des dendrites, la méthode permet d'obtenir des résultats analogues.

Nous considérons maintenant le cas des sous-structures mixtes, autrement dit l'apparition dans une même zone des sous-structures dendritique et striée. L'explication peut être donnée en tenant compte des considérations de Winegard et Chalmers qui conditionnent le développement de l'un ou de l'autre type de sous-structure selon les variations de la surfusion dans le liquide par rapport à la distance à l'interface.

Nous avons déjà signalé que si la variation de la surfusion suit celle de la figure 22 *b*, l'interface présente des zones où la croissance est accélérée, avec formation de dendrites. Il est possible que le dégagement de chaleur produit lors de la solidification des dendrites provoque à leur voisinage les conditions thermodynamiques données par la figure 22 *c*.

En conséquence, tandis qu'une partie du solide près de l'interface croît de façon dendritique, les zones adjacentes aux dendrites se développent avec une sous-structure striée.

II. — Utilisation conjointe des figures de corrosion et des couches épitaxiques

La méthode de superposition des couches épitaxiques et des figures de corrosion permet, à notre avis, de vérifier les hypothèses de formation et de répartition des dislocations, au cours de la solidification et du refroidissement ultérieur d'un métal.

En tenant compte de la pureté de l'aluminium (99,99 %) utilisé dans nos expériences, nous pensons que le mécanisme de la formation des figures de corrosion est celui proposé par Wyon et Lacombe, c'est-à-dire qu'elle est liée à la ségrégation des atomes de fer, attirés par les dislocations et à la formation d'atmosphères condensées. Ces atmosphères constituent un centre virtuel pour l'attaque qui se développera dans le réactif à l'eau régale fluorée.

D'après le mécanisme proposé par Tiller¹² la croissance en couches du solide près de l'interface solide-liquide et la formation de la sous-structure cellulaire, section de celle de Sialowski provoque, par microségrégation du soluté, l'apparition de dislocations-coins

de signes différents. Ces dislocations peuvent annuler les déformations du réseau cristallin produites par la même ségrégation, soit aux limites entre couches soit aux bords des cellules de type hexagonal. L'homogénéisation postérieure libère des dislocations qui peuvent s'annuler avec d'autres de signe différent ou se réorganiser en parois de façon à diminuer l'énergie du système. On obtient ainsi la sous-structure de macromosaïque.

D'après les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, en ce qui concerne la relation existant entre les sous-structures de ségrégation (détectables à l'aide des couches épitaxiques) et les associations impuretés-dislocations (qui donnent lieu à l'apparition des figures de corrosion) on peut les interpréter qualitativement en faisant appel aux mécanismes suivants :

a) Sous-structure dendritique

Parmi les relations existant entre la sous-structure dendritique et la densité de figures de corrosion, le fait le plus souvent observé est que l'espace interdendritique apparaît lié à la présence d'une grande densité de figures de corrosion à son niveau. Comme la sous-structure dendritique a une origine analogue à celle de la sous-structure striée³, il est vraisemblable que, dans les espaces interdendritiques, la ségrégation de soluté produit une répartition de dislocations de signes opposés analogue à celle proposée par Tiller dans le cas de la sous-structure cellulaire. Il est donc possible d'envisager, pendant le refroidissement, un déplacement des atomes de fer vers ces dislocations pour former des atmosphères condensées. Ces atmosphères ancrent les dislocations et permettent ultérieurement la détection de ces dernières par les figures de corrosion (fig. 13, 14 et 17).

Pour expliquer les cas où la répartition des figures de corrosion n'est pas identique à celle que nous avons indiquée précédemment (fig. 18 et 19), il est possible d'invoquer les causes suivantes :

1. L'hétérogénéité de composition du métal ferait que dans certaines zones la concentration en atomes de fer est faible, annulant ainsi la possibilité de formation des atmosphères condensées autour des dislocations existantes.

2. Les conditions de refroidissement seraient telles qu'il se forme des précipités vé-

ritables, lesquels ne provoquent pas l'apparition de figures de corrosion¹⁴.

3. Le mécanisme de libération et de déplacement des dislocations après la solidification au voisinage de l'interface solide-liquide¹² est en compétition avec celui de la « précipitation » du fer sous forme d'atmosphères de Cottrell qui gênent le déplacement de ces mêmes dislocations.

b) Migration des joints

Au moment de la migration des joints, il ne se produit pas d'homogénéisation, comme nous l'avons déjà signalé, puisque les couleurs d'interférence et l'attaque poussée avec le réactif de Wyon et Lacombe montrent la ségrégation des impuretés (fig. 5 et 6). Mais la densité des figures de corrosion change brutalement au passage des joints de grains migrant (fig. 15 et 16). On peut donc croire que cette migration des joints « balaye » les dislocations et détruit les associations impuretés-dislocations.

c) Sous-structure striée

La sous-structure striée, matérialisée par les couches épitaxiales, n'a pas de relation directe avec la densité de figures de corrosion, au moins dans nos expériences. Dans certains cas, il y a une tendance à la concentration des figures de corrosion dans certaines zones décelées par les couches épitaxiales, mais cette concentration est beaucoup moins marquée que dans le cas de la sous-structure dendritique (fig. 20).

Quant à la concentration des figures de corrosion en nombre exagéré visible sur la figure 7, elle est due exclusivement à l'attaque poussée dans le réactif de Wyon et Lacombe.

En ce qui concerne les sections de la sous-structure striée, sections où la sous-structure a un caractère cellulaire, nous avons trouvé dans quelques cas que les zones marginales (où la ségrégation des impuretés est plus grande) présentent aussi une densité de figures de corrosion plus importante que le centre des cellules (fig. 21). Ce fait peut être associé au mécanisme suggéré par Tiller, si l'on pense que les dislocations produites au pourtour des cellules peuvent être ancrées par les atomes de fer d'une façon analogue à celle suggérée dans le cas des dendrites.

d) Sous-structure de macromosaïque

Au cours de nos expériences, nous avons pu montrer la présence de sous-joints mar-

qués par des alignements de figures de corrosion. Ces sous-joints se superposent aux sous-structures de solidification (fig. 14, 15 et 16) et leur origine serait, suivant l'idée de Tiller, due à la réorganisation en parois des dislocations libérées au cours de la solidification. Les atomes de fer migrent vers ces parois pendant le refroidissement et donnent lieu à la formation d'associations impuretés-dislocations décelables à l'aide du réactif de Wyon et Lacombe.

CONCLUSIONS

A l'aide des couches épitaxiales on peut entreprendre l'étude des sous-structures de ségrégation qui se produisent au cours de la croissance d'un cristal.

L'application conjointe des couches épitaxiales et des figures de corrosion se révèle une méthode prometteuse capable d'apporter des renseignements sur la formation et la répartition des dislocations au cours de la solidification des cristaux.

*

**

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier M. le professeur P. Lacombe, directeur de Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, qui n'a pas cessé de nous donner des conseils très utiles sur l'ensemble de ce travail et sur l'application des techniques utilisées, et qui nous a manifesté son constant intérêt aux cours du travail expérimental et de la rédaction du manuscrit.

Nous remercions également M. J. Coll pour sa collaboration dans les expériences effectuées sur les monocristaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. SMIALOWSKI M. — *Z. Metallk.*, 1937, 29, 133.
2. RUTTER J. W. et CHALMERS B. — *Can. J. of Phys.*, 1953, 31, 15.
3. TILLER W. A. et RUTTER J. W. — *Can. J. of Phys.*, 1956, 34, 96.
4. WINEGARD W. et CHALMERS B. — *Trans. A.S.M.*, 1954, 46, 1214.

5. BURTON, CABRERA et FRANK. — *Phil. Trans. Roy. Soc. (Londres)*, 1957, A 243, 299.
 6. ELBAUM C. et CHALMERS B. — *Can. J. of Phys.* 1956, 33, 196.
 7. BILLIG E. — *Proc. Roy. Soc. (Londres)* A 229, 1955, 346.
 8. TEGHTSOONIAN E. et CHALMERS B. — *Can. J. of Phys.* 1951, 29, 370.
 9. TEGHTSOONIAN E. et CHALMERS B. — *Can. J. of Phys.* 1952, 30, 388.
 10. BILLIG E. — *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, 1956, A 235, 37.
 11. SEITZ F. — *Phys. Rev.* 78, 1950, 890.
 12. TILLER W. A. — *J. of Appl. Phys.*, 1958, 29, 622.
 13. LACOMBE P. et MOUFLARD M. — *Métaux et Corrosion*, déc. 1953, 340.
 14. WYON G. et LACOMBE P. — Conférence « Defects in Crystalline Solids », Bristol, 1954, 187.
 15. FORTY A. J. et FRANK F. C. — *J. of the Phys. Soc. of Japan*, 1955, 10, 8.
 16. CHALMERS B. — *Can. J. of Phys.* 1953, 31, 132.
 17. LACOMBE P. — Semaine d'études de Physique des Métaux, 1950, 35.
 18. CHALMERS B. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, 162, 120.
 19. HERENGUEL J. et SEGOND R. — *Rev. de Mét.*, 1951, 48, 262.
 20. JACQUET P. — *Metallurgical Reviews*, 1956, 1 part 2, 157.
 21. WYON G. et LACOMBE P. — Congrès International de l'aluminium, 1954, 1, 282.
-