

Extrait de la publication

LES JOINTS DE GRAINS DE LA THÉORIE À L'INGÉNIERIE

Louissette Priester


EDP
SCIENCES

métallurgie | matériaux

LES JOINTS DE GRAINS

DE LA THÉORIE À L'INGÉNIERIE

Louissette Priester



17, avenue du Hoggar
Parc d'activités de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Extrait de la publication

ISBN : 2-86883-872-3

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

Avant-propos

La plupart des ouvrages actuels ont tendance à présenter les connaissances sur les interfaces dans les matériaux cristallins en considérant simultanément les interfaces homophases ou joints de grains et les interfaces hétérophases situées soit entre deux cristaux d'un même matériau mais de structures différentes, soit entre deux matériaux différents (métal A/métal B, métal/oxyde, métal/semi-conducteur...). Nous avons volontairement fait le choix de nous limiter aux joints de grains. Bien que situées entre deux cristaux de même structure et de même composition, ces interfaces ne sont pas pour autant simples. De nombreuses questions concernant leurs structures, leurs défauts, leurs organisations dans le matériau restent en suspens. Nous nous efforçons, dans chaque partie, de mettre en exergue ce questionnement après une présentation « sélective » des connaissances bien établies. Sont en particulier soulignées les difficultés pour aller du joint de grains idéal (analogue au cristal parfait) au joint de grains réel (analogue au cristal avec défauts) puis du joint de grains isolé dans un bicristal à celui inclus dans le réseau d'interfaces existant dans un polycristal (joint contraint aux jonctions avec d'autres).

Deux idées majeures ont prévalu dans la conception de cet ouvrage.

La première idée est implicitement contenue dans le titre puisqu'il s'agit de *connaître pour contrôler, voire améliorer*. Dans cette optique, nous nous intéressons non seulement au présent des joints de grains, mais amorçons leur devenir. La question toujours sous jacente est la contribution des joints de grains aux propriétés des polycristaux dont l'amélioration est la finalité en Sciences des Matériaux. *L'ingénierie des joints de grains*, rêve des années 1980, semble se profiler à l'horizon du XXI^e siècle. En effet, avec l'apparition de nouvelles techniques expérimentales et de simulation, de réels progrès sont apparus qui permettent de remplir le fossé entre les échelles, d'effectuer des va-et-vient du monde de l'atome à celui de l'objet. C'est pourquoi, nous ne nous limitons pas ici à l'exposé des connaissances, mais tentons aussi d'entrer à petits pas dans la voie de l'ingénierie en considérant tout d'abord les échanges du joint avec d'autres défauts cristallins et, surtout, en plongeant le joint dans son environnement « pratique » c'est-à-dire greffé à d'autres pour former un réseau de joints de grains.

La seconde idée, étroitement associée à la précédente dans le contexte du livre, recouvre un effort constant à dépasser la dichotomie entre le *Tout* et la *Partie* et, à ce titre, a sa propre raison de vivre commune à tous les domaines de la Science. Elle peut se traduire par *De l'individuel au collectif* ou encore *De l'élément à l'ensemble* et ne débouche pas nécessairement sur un aspect ingénierie. Concernant les matériaux, les deux idées se rejoignent car l'objectif à long terme est une meilleure conception et une meilleure réalisation d'un objet utile.

Pour avancer dans la voie de l'Ingénierie, il reste évidemment à connaître non seulement les réponses individuelles des joints à diverses sollicitations, mais aussi les propriétés collectives des réseaux de joints de grains. Cependant, la considération des propriétés est volontairement exclue de ce livre pour plusieurs raisons énoncées ci-après. Les mécanismes élémentaires aux joints sont souvent identiques à ceux intervenant dans les cristaux pour des propriétés comme la diffusion, la déformation plastique... Le lecteur en trouvera une présentation dans des ouvrages spécifiques dédiés à ces propriétés dont nous donnons les références en fin d'ouvrage. Bien que les comportements des *joints isolés* aient été et sont toujours largement étudiés, il n'existe pas de consensus sur les processus élémentaires dans le cas de la migration, de la corrosion, du mouillage... , et l'on sait peu de choses sur les propriétés électriques et magnétiques des joints. Les joints ont des propriétés qui varient avec leur géométrie, mais là encore des controverses demeurent sur la spécificité de certains comportements, hormis ceux de la macule cohérente. La chimie du joint gomme le plus souvent les particularités liées à la géométrie. La difficulté, dans de nombreuses expériences, d'atteindre la composition chimique dans la région intergranulaire entraîne des résultats contradictoires pour une même sollicitation, un même matériau et, *a priori*, un même type de joint de grains. Si certains effets sont communs à tous les joints, on arrive vite au « cas par cas ». Une des raisons majeures, non pas pour abandonner, mais pour remettre à plus tard et dans un ouvrage exclusif la considération des propriétés des joints est l'absence, jusqu'à ces dernières années, de données sur les propriétés des ensembles de joints. Or, depuis peu, la situation change progressivement grâce aux approches des réseaux de joints par la théorie de la percolation ou par la simulation des textures locales. Finalement, bien qu'aucun chapitre de ce livre ne soit explicitement consacré aux propriétés, celles-ci ne sont pas totalement absentes. En effet, toutes les bases pour aborder le comportement mécanique des joints sont données lorsque nous parlons des échanges entre dislocations et joints de grains ainsi que de l'évolution des contraintes intergranulaires avec le temps et avec la température. Certaines approches de propriétés associées aux réseaux de joints de grains font également l'objet d'une présentation succincte.

Les exemples donnés dans cet ouvrage touchent différents matériaux cristallins : métaux et alliages, céramiques, roches, semi-conducteurs, supraconducteurs. Si les études des joints de grains se sont surtout développées, dans un premier temps, dans le domaine de la Métallurgie, des avancées conceptuelles ont été obtenues grâce aux observations en Microscopie électronique en transmission à haute résolution de bicristaux de semi-conducteurs. Seuls les résultats des expériences ou des simulations sont donnés ici. Pour la compréhension des images électroniques

ainsi que des structures calculées des joints de grains, le lecteur devra se reporter aux références générales citées en fin d'ouvrage. Cette documentation scientifique générale concerne non seulement les méthodes, mais inclut des livres dédiés évidemment aux joints de grains puis à certaines propriétés auxquelles il est fait référence de manière répétée dans cet ouvrage. Quant aux références ponctuelles, elles sont données à l'issue de chaque partie et peuvent donc être reprises d'une partie à l'autre.

Pour aller *De la Théorie à l'Ingénierie*, il faut franchir trois grandes étapes qui constituent les trois parties de ce livre.

La première étape passe par la conception du *joint de grains parfait*, c'est-à-dire à l'équilibre, en posant la question fondamentale du maintien de sa cristallinité. Les notions d'ordre et de désordre ont toujours soulevé de nombreuses interrogations, y compris d'ordre philosophique. À l'ordre est traditionnellement lié le *Beau*. Les scientifiques n'échappent pas à cette connotation éthique. Il est noble de travailler sur un bel objet. Dans le domaine des joints de grains et pendant de nombreuses années, les études s'intéressent aux joints possédant symétrie et pureté. Elles utilisent des outils nobles dont la microscopie électronique en transmission à haute résolution et les simulations atomiques. Elles visent à apporter une petite touche dans la structure de l'édifice « joint de grains » qui peut le rendre plus noble, c'est-à-dire plus ordonné. Loin derrière dans cette hiérarchie du « Beau », se situent des joints « laids » et « impurs », ce sont les joints réels qui, souvent majoritaires dans les polycristaux, contribuent certainement le plus aux propriétés globales du matériau. Dans cette première partie sont nécessairement présentés les notions de « bicristallographie » et les modèles de structure en termes de dislocations et d'unités d'atomes. . . Mais un accent est mis sur les limites des descriptions et un débat est amorcé sur les raisons pour lesquelles un joint adopte une structure d'équilibre donnée, sachant qu'ordre et énergie ne sont pas associés.

La seconde étape nous entraîne dans le *joint de grains fauté*. Elle tente de dégager l'influence de la structure du joint de grains sur ses défauts, leur formation, leur relaxation. Deux types de défauts, ponctuels et linéaires, sont principalement considérés. Les atomes interstitiels et substitutionnels, en surplus ou en manque dans un joint via le phénomène de *ségrégation*, modifient considérablement son comportement, qu'ils induisent ou non un changement de sa structure. La présence de ces éléments peut masquer les différences entre joints liées à leurs paramètres cristallographiques. Elle est à l'origine de la formation préférentielle d'une seconde phase aux joints de grains qui joue notoirement sur leurs réponses à des propriétés comme la corrosion, la migration, la déformation. . . Le phénomène de *précipitation* aux joints mérite donc le détour que nous effectuons dans ce chapitre vers les défauts 3D. Finalement, l'interaction d'un joint de grains avec les défauts linéaires, les dislocations des cristaux, entraîne de fortes perturbations de sa structure. Les mécanismes élémentaires d'entrée des dislocations de matrice dans un joint et ceux de relaxation des contraintes à grandes distances associées sont spécialement détaillés dans cet ouvrage. Ils constituent les piliers pour développer une compréhension des propriétés mécaniques des joints de grains isolés, puis inclus dans un ensemble.

La dernière partie du livre s'intéresse justement à des *ensembles de joints de grains*, depuis la configuration élémentaire que constitue la *jonction triple* jusqu'aux réseaux réels dans les polycristaux. À notre connaissance, aucun ouvrage n'a jusqu'ici tenté de faire le point sur les approches qui se développent, depuis quelques dizaines d'années, dans la direction de l'ingénierie. En dépit de nos insatisfactions, nous avons pris le risque de sélectionner des études menées, aux échelles mésoscopiques et macroscopiques, sur les joints de grains en considérant qu'elles font progresser notre vue des joints dans le matériau d'emploi. C'est parce qu'un rapprochement entre les connaissances de la « partie » et du « tout » semble maintenant concevable que nous avons décidé de cette incursion, sachant que le but visé demande encore beaucoup d'efforts. Il reste en particulier à s'attacher aux joints vraiment généraux et à ceux des matériaux nanocristallins auxquels le confinement spatial semble conférer des organisations atomiques et des propriétés spécifiques. Ces joints semblent échapper à l'ordre, mais avec le développement de la science du chaos, une sensibilité nouvelle émerge et ces objets auparavant indignes commencent à susciter de l'intérêt. Un objet désordonné peut-il faire l'objet d'une science ? Auquel cas, est-il vraiment désordonné ? Peut-on l'apprivoiser ? Dans le domaine des joints de grains, l'attitude des chercheurs reste généralement « classique » : c'est la recherche de l'ordre caché derrière le désordre apparent. Les approches développées dans ce domaine ne sont pas du ressort du désordre déterministe.

Ce livre s'adresse aux étudiants en thèse, aux ingénieurs et aux jeunes chercheurs en Science des matériaux en tentant de leur donner les connaissances de bases sur les joints de grains et en leur ouvrant la voie à de nombreuses orientations de recherche dans ce domaine. Il vise également à intéresser toute la communauté scientifique à un élément constitutif des matériaux dont la primauté s'accroît avec la diminution de la taille des cristaux et le développement incontrôlable, et souvent incontrôlé, des nanomatériaux. Que les connaissances présentées et/ou les idées développées dans cet ouvrage puissent servir de bases aux recherches futures sur les interfaces : c'est notre objectif.

Remerciements

Ce livre n'aurait pu exister sans le soutien indéfectible et les encouragements du compagnon de ma vie depuis le début de mon engagement scientifique :

À Pierre vont mes tout premiers remerciements.

Cet ouvrage est non seulement le fruit d'une réflexion personnelle, mais aussi le résultat des travaux menés avec des étudiants dans le cadre de leurs thèses et/ou en collaboration avec plusieurs collègues. À tous, je suis redevable de m'avoir accompagnée dans mon itinéraire « joints de grains », soit un bout de chemin soit jusqu'à la fin de ma route.

Sans être exhaustive, je citerai certains d'entre eux et, en premier lieu, Danièle Bouchet, non pas pour respecter un ordre chronologique, mais parce que ses travaux ont été indirectement à l'origine de mon orientation vers les joints de grains. En effet, la découverte que le comportement électrochimique des alliages fer-chrome est étroitement fonction de la microstructure liée à la chimie des « régions » intergranulaires m'a incitée à pénétrer plus avant dans ces régions pour comprendre leur géographie, leur histoire, leur devenir. Mon voyage ne m'a pas déçue. C'est le professeur R.W. Balluffi, alors à Cornell University, qui m'a ouvert la frontière de cette contrée. Je le remercie vivement pour son accueil dans son laboratoire et sa disponibilité pour m'aider dans mon initiation.

À mon retour à l'Université d'Orsay, j'ai eu la joie de travailler avec deux thésards qui ont fortement contribué au lancement de la thématique « Joints de grains » : Sylvie Lartigue Korinek et Omar Khalfallah. Les nombreuses questions qu'ils ont soulevées et leur enthousiasme à en débattre ont affermi ma volonté d'établir un petit groupe de recherche sur ce sujet. Au fil des temps, nous avons toujours gardé une forte collaboration avec le développement de thèmes originaux : calculs élastiques de force image sur une dislocation au voisinage des joints avec Omar, structure et comportement des joints de grains dans l'alumine rhomboédrique avec Sylvie. À partir de leurs travaux, se forgeait la préoccupation majeure de toute mon activité scientifique : l'interaction des dislocations avec les joints de grains. Mon incursion dans le monde de la céramique fut limitée, Sylvie en devint

la spécialiste. Cette chercheuse intransigeante est restée ma plus fidèle collaboratrice, nous n'avons pas cessé d'échanger nos expériences et nos idées et de cela je la remercie très vivement.

J'ai retrouvé ensuite les métaux avec une approche multi-échelle, mettant en œuvre simultanément plusieurs techniques de microscopie électronique en transmission. Dans cette démarche, j'ai été accompagnée par Brigitte Décamps à laquelle je suis particulièrement reconnaissante. Ensemble, nous avons encadré deux étudiants en thèse que je ne veux pas oublier dans mes remerciements, Sophie Poulat et Jean Philippe Couzinié, car leurs résultats ont permis, entre autres, une avancée très prometteuse vers les joints généraux. C'est par la connaissance de ces joints qu'on peut espérer aller vers une ingénierie des joints de grains.

Enfin, j'ai fortement apprécié la collaboration de deux collègues français, Jany Thibault et Olivier Hardouin-Duparc, avec qui j'ai toujours eu des échanges fructueux, en particulier au cours de la rédaction de ce livre. Qu'ils soient remerciés pour les réponses rapides et documentées qu'ils ont toujours données à mes questions. J'ajoute une reconnaissance spécifique pour leurs contributions à nos travaux récents sur le nickel et le cuivre. Les résultats, obtenus conjointement, sur les structures atomiques des joints de grains, par microscopie électronique en transmission à haute résolution et par simulation, illustrent largement les deux premières parties de ce livre.

D'autres collègues, français et étrangers, ont également croisé mon parcours en lui apportant leurs contributions qui ont certainement enrichi le contenu de cet ouvrage et pour lesquelles je les remercie collectivement.

Liste des sigles et définitions

Bien que ce livre soit écrit en français, de nombreux termes et leurs abréviations sont donnés en anglais, car ils sont utilisés habituellement sous ce sigle par la communauté scientifique internationale. La traduction en français (si elle existe) est précisée.

CAD	<i>Coincidence Axis Direction</i> Coïncidence unidimensionnelle
CGBD	<i>Coincidence Grain Boundary Distribution</i> Distribution des joints de grains de coïncidence
c.n.i.d.	<i>Cell of Non Identical Displacements</i> Maille des déplacements non identiques
CSL	<i>Coincidence Site Lattice</i> Maille de coïncidence
CC, CFC	Cubique Centré, Cubique Faces Centrées
DSC	<i>Displacement Shift Complete</i> ¹ <i>Displacement Symmetry Conserving</i> ²
DSCP	Densité de Sites de Coïncidence Planaire
EAM	<i>Embedded Atom Method</i> Méthode de l'atome enchassé
EBSD	<i>Electron Back Scattering Diffraction</i> ou <i>Backscattered ?</i> Diffraction des électrons rétrodiffusés
EGBD	<i>Extrinsic Grain Boundary Dislocation</i> Dislocation extrinsèque du joint de grains
GBCD	<i>Grain Boundary Character Distribution</i> Distribution des caractéristiques des joints de grains
GBD	<i>Grain Bounday Dislocation</i> Dislocation intergranulaire
GBMD	<i>Grain Boundary Misorientation Distribution</i> Distribution des désorientations (*) des joints de grains

IGBD	<i>Intrinsic Grain Boundary Dislocation</i> Dislocation intrinsèque du joint de grains
ISDF	<i>Intercrystalline Structure Distribution Function</i> Fonction de distribution des structures intergranulaires
LDFT	<i>Local Density Functional Theory</i> Théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation locale
MDD	Murs de Dipôles de Désinclinaisons
MDF	<i>Misorientation Distribution Function</i> Fonction de distribution des désorientations
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEBT	Microscope Électronique à Balayage/Transmission
MET	Microscope Électronique en Transmission
METHR	Microscope Électronique en Transmission à Haute Résolution
MFA	<i>Mean Field Approximation</i> Modèle de champ moyen
NNR	<i>Nearest Neighbour Relationship</i> Relation de plus proche voisin
OCF	<i>Orientation Coherence Function – Orientation Correlation Function</i> Fonction d'orientation de cohérence ou Fonction de corrélation
ODF	<i>Orientation Distribution Function</i> Fonction de distribution des orientations cristallines
OFE	<i>Oxygen Free Electronic (copper)</i> Cuivre sans oxygène à haute conductivité pour l'industrie électronique
OIM	<i>Orientation Imaging Microscopy</i> Microscopie à imager les orientations
S.U.	<i>Structural Unit</i> Unité structurale
YAG	<i>Yttrium Aluminum Garnet</i> Grenat

* Le terme « Désorientation » indique strictement une seule des relations d'orientation relative entre cristaux retenue par convention comme caractéristique de la classe des rotations équivalentes par symétrie. Cependant pour des raisons de simplification du texte, il est utilisé ici pour toute relation d'orientation.

^{1,2} La définition 1 est celle d'origine, la définition 2 est plus explicite.

Avant-propos	iii
Remerciements	vii
Liste des sigles et définitions	ix

Partie 1

De l'ordre au désordre intergranulaire

Introduction : bref historique du concept d'ordre intergranulaire	1
---	---

Chapitre 1 : Ordre géométrique

1. Géométrie des joints de grains	5
1.1. <i>Les paramètres cristallographiques</i>	6
1.2. <i>Rotations équivalentes – Désorientation</i>	8
1.3. <i>Vecteur de Rodrigues et quaternions</i>	9
1.3.1. <i>Le vecteur de Rodrigues R</i>	10
1.3.2. <i>Les quaternions</i>	10
2. Bicristallographie	10
2.1. <i>Méthodologie générale : du complexe bicolore au joint de grains</i>	11
2.1.1. <i>Le complexe bicolore</i>	11
2.1.2. <i>Bicristal idéal</i>	13
2.1.3. <i>Bicristal réel – Joint de grains réel</i>	13
2.2. <i>Réseau bicolore – Réseau de coïncidence</i>	14
2.3. <i>Réseau DSC</i>	16

2.4.	<i>Extension de la notion de coïncidence</i>	17
2.4.1.	<i>Coïncidence planaire ou bidimensionnelle (2D)</i>	17
2.4.2.	<i>Coïncidence unidimensionnelle (1D) ou modèle du « Plane Matching »</i>	19
2.4.3.	<i>Coïncidence exacte et coïncidence approchée</i>	21
2.5.	<i>Généralisation de la coïncidence : réseau-0 et réseau-02</i>	23
2.5.1.	<i>Réseau-0</i>	23
2.5.2.	<i>Réseau-02</i>	25
2.6.	<i>Intérêt et limite de l'approche de Bollmann</i>	25
3.	Les différents types de joints de grains : terminologie	26
3.1.	<i>Terminologie basée sur les paramètres macroscopiques</i>	26
3.2.	<i>Terminologie basée sur les paramètres microscopiques</i>	28
3.3.	<i>Distinction pratique entre joints de grains</i>	28

Chapitre 2 : Ordre des contraintes mécaniques

1.	Approche continue – Équation de Frank et Bilby	31
2.	Approche discrète – Modèle de Read et Shockley	34
3.	Approche discrète de Bollmann – Dislocations intrinsèques	35
3.1.	<i>Dislocations intrinsèques primaires</i>	35
3.2.	<i>Dislocations intrinsèques secondaires</i>	39
3.3.	<i>Intérêt et limite du modèle « dislocations intrinsèques »</i>	45
4.	Dislocations intergranulaires partielles	48
5.	Champs de contraintes associés aux dislocations intrinsèques	48

Chapitre 3 : Ordre atomique

1.	Modèle des sphères dures – Construction géométrique	52
2.	Modèle des unités structurales	54
2.1.	<i>Principe</i>	54
2.2.	<i>Hiérarchie des descriptions</i>	58
2.3.	<i>Multiplicité des descriptions</i>	62
2.4.	<i>Construction géométrique de la structure intergranulaire</i>	63
2.5.	<i>Algorithme de construction de la structure intergranulaire</i>	65
2.6.	<i>Détermination de la structure intergranulaire par la méthode de la bande</i>	68
3.	Intérêts et limites du modèle des unités structurales : « à tout modèle ses exceptions »	70
3.1.	<i>Joints de grains de flexion à trois dimensions (3D) dans les métaux</i>	72
3.2.	<i>Joints de grains de flexion asymétriques dans les métaux</i>	76

3.3. <i>Joints de grains de torsion dans les métaux</i>	79
3.4. <i>Joints de grains dans les matériaux covalents</i>	80
3.5. <i>Joints de grains dans les matériaux ioniques</i>	83
4. Modèle Unités Structurales/Dislocations intrinsèques (SU/GBD)	88
4.1. <i>Principe du modèle SU/GBD</i>	88
4.2. <i>Caractérisation des dislocations associées aux unités structurales</i>	89
4.3. <i>Application du modèle SU/GBD aux joints de flexion</i>	92
4.4. <i>Limite du modèle SU/GBD pour les joints de torsion</i>	93
5. Modèle Unités Structurales/Désinclinaisons	95

Chapitre 4 : Ordre ou désordre à haute température ?

1. Changements de phases solide/solide au joint de grains	97
2. Fusion au joint de grains	98

Chapitre 5 : Ordre et énergie intergranulaires

1. Énergie interfaciale : aspect thermodynamique et facteurs de l'énergie	103
2. Degrés de liberté macroscopiques et énergie intergranulaire	105
2.1. <i>Variation de l'énergie intergranulaire avec l'angle de désorientation</i>	105
2.2. <i>Variation de l'énergie intergranulaire avec l'inclinaison du plan du joint</i>	111
3. Degrés de liberté microscopiques et énergie intergranulaire	119
3.1. <i>Variation de l'énergie intergranulaire avec la translation rigide dans le plan du joint</i>	119
3.2. <i>Variation de l'énergie intergranulaire avec l'expansion normale au plan du joint</i>	121
3.3. <i>Variation de l'énergie intergranulaire avec les relaxations individuelles locales des atomes</i>	123
4. Existe-t-il des critères géométriques d'énergie minimale ?	123
4.1. <i>Le critère « faible valeur de Σ »</i>	124
4.2. <i>Le critère « grande valeur de Γ »</i>	125
4.3. <i>Le critère « grande valeur de d »</i>	126
4.4. <i>Le critère « grande valeur de Γ pour d constant »</i>	126
5. Énergie et classification des joints de grains – Limites	128
5.1. <i>Classification fondée sur l'énergie</i>	128
5.2. <i>Classification des joints fondée sur la distance interplanaire</i>	130

Chapitre 6 : Ordre ou désordre intergranulaire : quelle conclusion ?

Références

Partie 2

Du joint de grains idéal au joint de grains réel

Introduction	147
--------------------	-----

Chapitre 1 : Les défauts de la structure intergranulaire

1. Les défauts ponctuels	149
2. Les défauts linéaires : dislocations extrinsèques	152
2.1. Définition d'une dislocation extrinsèque	152
2.2. Caractéristiques géométriques d'une dislocation extrinsèque	154
2.3. Origine d'une dislocation extrinsèque	155
2.4. Cœur d'une dislocation extrinsèque	157
2.4.1. Modèle de Peierls-Nabarro	158
2.4.2. Degré de localisation du cœur d'une dislocation intergranulaire	159

Chapitre 2 : Ségrégation intergranulaire

1. Forces motrices de la ségrégation d'équilibre	163
1.1. Interactions élastiques	163
1.1.1. Effets de taille	163
1.1.2. Effets liés aux modules d'élasticité	164
1.2. Effets électroniques ... Extrait de la publication	165

2. Approches thermodynamiques de la ségrégation d'équilibre	166
2.1. Isotherme d'adsorption de Gibbs	166
2.2. Ségrégation en solution solide régulière sans interaction	167
2.2.1. Modèle de Langmuir-McLean	167
2.2.2. Modèle de Seah et Hondros	168
2.3. Modèles de ségrégation en solution solide avec interactions	171
2.3.1. Modèle de Fowler et Guggenheim	171
2.3.2. Modèles de McLean et Guttman	171
3. Modèles de ségrégation fondés sur la mécanique statistique	174
3.1. Modèle de solution régulière avec l'approximation de Bragg-Williams	175
3.2. Modèles de champ moyen (MFA pour Mean Field Approximation)	175
4. Ségrégation « moyenne » aux joints de grains	176
4.1. Influences de la température et de la concentration en matrice du soluté ...	176
4.2. Influence du terme d'interaction sur la ségrégation	178
5. Relation entre ségrégation et structure du joint de grains	180
5.1. Ségrégation et paramètres géométriques du joint de grains	181
5.1.1. Anisotropie de ségrégation observée et mesurée expérimentalement	181
5.1.2. Anisotropie de ségrégation quantifiée par les grandeurs thermodynamiques	185
5.1.3. Changement des paramètres géométriques sous l'effet d'une ségrégation	192
5.2. Ségrégation intergranulaire et dislocations intrinsèques du joint de grains	196
5.3. Ségrégation intergranulaire et structure atomique du joint de grains	199
5.3.1. Anisotropie de la ségrégation d'un site à l'autre dans la région intergranulaire	199
5.3.2. Changement de structure induit par la ségrégation	207
5.3.3. Mise en évidence expérimentale de la ségrégation à l'échelle atomique	209
5.4. Ségrégation intergranulaire et structure électronique du joint de grains ...	210
5.4.1. Changement des liaisons électroniques sous l'effet de la ségrégation dans les métaux	211
5.4.2. Changement des liaisons électroniques sous l'effet de la ségrégation dans les oxydes	214
5.4.3. Modification des structures de bande des semi-conducteurs	217
6. Rôle des dislocations extrinsèques dans la ségrégation d'équilibre	218
7. Ségrégation hors d'équilibre aux joints de grains	221

Chapitre 3 : Précipitation intergranulaire

1. Aspect énergétique	230
2. Différents types d'interfaces et de précipités	233

2.1. Interface cohérente	233
2.2. Interface semi-cohérente	234
2.3. Interface incohérente	236
2.4. Les différents types de précipités	236
3. Condition d'équilibre d'un germe à un joint de grains	237
4. Construction de Wulff généralisée et diverses formes de germes aux joints de grains	239
4.1. Principe de la construction de Wulff généralisée	239
4.2. Formes d'équilibre des germes à deux dimensions	240
4.2.1. Germe sans facette	240
4.2.2. Germe avec une facette dans un seul cristal	241
4.2.3. Germe avec deux facettes dans un seul cristal	242
4.2.4. Germe avec facettes dans les deux cristaux	243
4.3. Influence du plan du joint sur la forme des germes intergranulaires	244
4.4. Forme d'équilibre des germes intergranulaires à trois dimensions	246
4.5. Phénomène de « plissage » du joint de grains	246
5. Croissance des précipités intergranulaires	247
5.1. Migration d'une interface courbe incohérente	248
5.2. Migration d'une interface plane (cohérente ou semi-cohérente)	249
6. Localisation des précipités intergranulaires sur les dislocations extrinsèques	250

Chapitre 4 : Interactions entre dislocations et joints de grains

1. Interaction élastique à longue distance : force image	256
2. Configurations de dislocations au voisinage d'un joint de grains	260
3. Interaction à courte distance entre les défauts, linéaires et plans	261
3.1. Simulation de l'interaction entre une dislocation de matrice et un joint de grains	265
3.2. Processus de combinaison	268
3.3. Processus de décomposition	269
3.4. Processus de transmission	273
3.5. Entrée d'une dislocation dissociée dans un joint de grains	277
3.5.1. Modèle d'interaction d'une dislocation dissociée avec un joint de grains	278
3.5.2. Observation de l'interaction d'une dislocation dissociée avec un joint de grains	279

Chapitre 5 : Relaxation des contraintes intergranulaires

1. Modèles d'accommodation des dislocations extrinsèques	284
1.1. <i>Délocalisation du cœur de la dislocation extrinsèque</i>	284
1.2. <i>Décomposition de la dislocation extrinsèque et arrangement des produits</i> ..	286
1.3. <i>Incorporation de la dislocation extrinsèque dans la structure intrinsèque</i> ..	288
2. Évolution des champs de contrainte des dislocations avec la distance au joint de grains	292
2.1. <i>Modèle d'un mur désordonné « au hasard » de dislocations</i>	292
2.2. <i>Modèle du joint de grains « quasi équidistant »</i>	295
2.2.1. <i>Mur infini de dislocations</i>	295
2.2.2. <i>Mur fini de dislocations</i>	296
3. Dépendance des champs de contraintes avec le temps	297
4. Études expérimentales de l'accommodation des dislocations extrinsèques	300
4.1. <i>Accommodation dans les joints symétriques de flexion des semi-conducteurs</i>	300
4.2. <i>Accommodation dans des joints singuliers, vicinaux et généraux des métaux</i>	302
4.2.1. <i>Accommodation dans des joints proches de $\Sigma 3 \{111\}$</i>	303
4.2.2. <i>Accommodation dans des joints de proche coïncidence avec réseaux intrinsèques</i>	307
4.2.3. <i>Accommodation dans des joints généraux asymétriques, sans réseau intrinsèque</i>	310
4.2.4. <i>Interprétation des phénomènes observés d'accommodation sur la base des modèles</i>	311
4.3. <i>Étude de la cinétique d'accommodation</i>	315
5. Conclusion sur les phénomènes d'accommodation des dislocations extrinsèques	318

Références

Partie 3

Du joint de grains libre au joint de grains contraint

Chapitre 1 : La jonction triple

1. Géométrie d'une jonction triple	332
1.1. Paramètres géométriques et classification des jonctions triples	332
1.2. Tricristallographie	333
2. Équilibre d'une jonction triple	337
2.1. Approche thermodynamique – Limites	337
2.1.1. Règle d'équilibre d'Herring	337
2.1.2. Observation d'une jonction triple à différentes échelles : quel équilibre ?	339
2.2. Équilibre en termes de dislocations intrinsèques	344
2.3. Équilibre en termes d'unités structurales	346
3. Énergie d'une jonction triple	349
3.1. Calcul de l'énergie d'une jonction triple	350
3.2. Détermination expérimentale de l'énergie d'une jonction triple	352
4. Défauts d'une jonction triple	354
4.1. « Défauts intrinsèques » d'une jonction triple – Approche géométrique.	354
4.2. « Défauts extrinsèques » d'une jonction triple – Approche mécanique.	358
5. Du tricristal au polycristal	362

Chapitre 2 : Le réseau de joints de grains (texture des joints de grains)

1. Les critères de distribution des joints de grains	367
1.1. Le critère « désorientation »	368
1.2. Le critère « plan du joint de grains »	370
1.3. Critères non géométriques	371
2. Calculs de la distribution des désorientations entre cristaux	373
2.1. Les fonctions de distributions des orientations et des désorientations	373
2.2. Distributions théoriques des désorientations	375
2.2.1. Approche analytique des probabilités d'existence de joints CSL et CAD dans un polycristal aléatoire	376
2.2.2. Approches par simulation des distributions des joints CSL et CAD dans un polycristal aléatoire	378
3. Distributions expérimentales des désorientations des joints de grains ..	383
3.1. Différents types de distributions expérimentales des désorientations	384
3.2. Effets de la structure et de l'énergie de faute d'empilement du matériau	385
3.2.1. Matériaux du groupe I	385
3.2.2. Matériaux du groupe II	389
3.2.3. Matériaux du groupe III	391

- Délimitant*, 58–67, 81, 88, 89, 106
Favorisé, 54–63, 76, 81, 82, 86, 89, 108
 (de) *Flexion asymétrique*, 27–30, 69, 70, 75–79, 83, 86, 109, 115–118, 126–129, 131–133, 136, 186, 313, 349, 416
 (de) *Flexion symétrique*, 27–30, 34, 36–38, 46, 47, 49, 53, 56–61, 71, 72–75, 80–87, 90–93, 105, 108, 109, 112, 120, 123, 126, 130, 131, 139, 150, 182, 186–188, 192, 199–205, 208, 265–267, 271–273, 300–302, 346, 416
Général, 26, 55, 56, 128, 129, 135, 137, 138, 140, 147, 190, 284, 286, 288, 302, 303, 309–316, 318, 333, 343, 351, 390–394, 398, 399, 402, 403, 405–407, 410, 415, 429, 438, 447–450, 453, 454
Quasi-périodique (ou quasi-cristallin), 1, 2, 51, 67, 69, 77, 159, 160, 315
Singulier, 128, 129, 135, 147, 288, 302, 303, 333, 429
 (de) *Torsion*, 27, 29, 38, 39, 42, 43, 50, 79, 80, 93–95, 109–111, 136–139, 196–199, 268, 315
 (à) *Trois dimensions*, 2, 72–75, 147
Vicinal, 128, 129, 147, 269, 288, 302, 303, 307, 308, 333, 429
- Jonction triple, 283, 319, 330, **331–364**
- L**
- Localisation (délocalisation) du cœur d'une dislocation, **159–160**, 265, 266, 284–286, 310, 314
- M**
- Maille de Wigner-Seitz, 13, 35
 Marche au joint de grains, 41, 89, 147, 154–156, 235, 273, 281, 342
 Mouillage intergranulaire, 100, 237, 240, 349, 372, 427, 428, 459–462, 464, 465, 467
- O**
- Opérateur d'interface = isométrie, **5–7**
- Opération de symétrie, 5, 6, 8, 11–13, 47, 48, 334, 335
- P**
- Plan du joint
Médian, 27, 54, 59, 69, 76, 10
Moyen, 27–29, 105, 115, 118, 135, 136, 181–185, 341, 370, 387, 401, 413–420
- Percolation, 367, 401, 451, 452, **458–467**
 Précipitation intergranulaire, 148, 219, **229–253**, 392
- Q**
- Quaternion, 9, 10
- R**
- Règle de combinaison des indices de coïncidence, 332, **429–434**
 Relaxation atomique locale au joint de grains, 14, 51, 104, 123, 424
- Réseaux
Réseau bicolore, 12, **14**
Réseau de coïncidence (CSL), **14–23**, 35, 39
Réseau de décomposition, 64–65
Réseau DSC, **16–18**, 39–43, 48, 88, 153–156, 265, 269–273, 277–281, 284, 332, 333, 355, 412
Réseau-0, **23–25**, 35, 36, 38
Réseau-02, **25**, 40
- Rotation (ou description) équivalente, 8, 9, 24, 29, 47, 332, 344, 346, 376, 415
- S**
- Ségrégation intergranulaire, 148, **161–227**, 228, 317, 318, 392–396
Ségrégation d'équilibre, **161–221**
Ségrégation hors d'équilibre, 162, **221–227**
- Structure atomique du joint de grains, **51–96**, 199–210
 Structure électronique du joint de grains, 210–218
- Surface γ , 13, **119–121**, 159, 314

T

- Température de compensation, 189, 191, 192
Tenseur de densité de dislocations, 31, 360
Tension interfaciale, 103, 338
Texture des joints de grains, 330, 364, **365–428**
Translation rigide, 5–7, 13, 98, **119–123**, 159, 160, 355
Transmission de dislocations, 261, 264, **273–277**, 307

- Tricristal, 331, 333–335, 343, 349, 362
Tricristallographie, 333–337

U

- Unité structurale, 2, 51, 52, **54–96**, 106–108, 153, 180, 199–208, 267, 291, 346–349

V

- Vecteur de Rodrigues, 9, 10, 422, 423