HAL
open science

MODÈLES THÉOTIQUES DE LA STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS.LES MODÈLES DE STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS ET LEUR UTILISATION

M. Biscondi

To cite this version:

M. Biscondi. MODÈLES THÉOTIQUES DE LA STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS.LES MODÈLES DE STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS ET LEUR UTILISATION. Journal de Physique Colloques, 1975, 36 (C4), pp.C4-57-C4-69. 10.1051/jphyscol:1975407 . jpa-00216312

HAL Id: jpa-00216312

https://hal.science/jpa-00216312

Submitted on 4 Feb 2008

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.

LES MODÈLES DE STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS ET LEUR UTILISATION

M. BISCONDI

Département de Métallurgie ; Ecole Nationale Supérieure des Mines ;
158 *bis*, Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex, France

Résumé. — Cet article de synthèse examine les fondements, les limitations et les champs d'application des deux grandes catégories de modèles (géométriques et énergétiques). Les deux approches sont en fait complémentaires : les méthodes géométriques peuvent constituer une première étape et sont en tout cas bien adaptées à l'interprétation des micrographies électroniques de joints de grains ; les méthodes énergétiques sont à la fois moins critiquables dans le principe, plus précises et plus puissantes, ouvrant de larges possibilités d'exploitation.

Abstract. — In this review paper, the bases, the limitations and the domains of application of the geometric and energetic models are examined. These two approachs are complementary : the geometric methods can be considered as a first approximation and allow in general the interpretation of electron micrographies of grain boundaries ; the energetic methods are on principle less critizisable, more precise and more powerfull, allowing numerous possibilities of utilization.

1. **Introduction.** — Depuis une décade, la connaissance de la structure des joints de grains dans les métaux a fait des progrès sensibles. Si le développement de la théorie des dislocations avait permis assez tôt d'avoir des idées précises sur la structure des joints de faible désorientation [1, 2], la question des joints de forte désorientation n'avait reçu que des réponses grossières, jusqu'à une date relativement récente [3 à 7].

Les progrès réalisés résultent d'une part, de la construction de modèles théoriques plus précis et d'autre part, d'observations directes, aux microscopes électronique [8 à 11] et ionique [12, 13] notamment. Les informations données par ces techniques, pour précieuses qu'elles soient, sont insuffisantes dans de nombreux cas, puisqu'elles ne permettent pas de préciser l'arrangement atomique aux joints de grains. C'est justement ce que visent à établir les modèles théoriques, que l'on peut classer en deux groupes : les modèles géométriques, basés sur des notions cristallographiques et des critères de distance, de voisinage [14 à 18] et les modèles énergétiques, où l'on recherche la structure d'énergie minimale [19 à 25] et qui n'ont pu naître que grâce aux possibilités offertes par le calcul sur ordinateur.

Les modèles de joints de grains décrivent le plus souvent la structure à l'interface de deux cristaux parfaits. Cette structure, idéale, est inaccessible à l'expérience ; les joints de grains réels comportent des éléments de structure hors d'équilibre, qui se superposent à la structure idéale. Cette structure idéale doit être connue pour pouvoir caractériser, dans une deuxième étape, les défauts hors d'équilibre, ponctuels ou linéaires, de la même façon qu'il faut connaître la structure d'un réseau parfait pour en définir les altérations. Le parallèle qu'on peut faire entre un monocristal et un joint de grains est raisonnable, si l'on a présent à l'esprit le comportement très anisotrope des joints de grains, révélé par de nombreuses expériences de diffusion, corrosion et fluage intergranulaires. Ce parallèle laisse prévoir que certaines propriétés des joints de grains s'interpréteront à partir de la structure d'équilibre de ceux-ci, alors que d'autres phénomènes seront plus étroitement liés aux défauts hors d'équilibre (ou extrinsèques) altérant la structure idéale.

Au cours de cet article, nous ne passerons pas en revue toutes les tentatives faites pour prévoir la structure des joints de grains ; mais, à l'aide de quelques exemples caractéristiques, nous nous efforcerons de mettre en évidence les principes, les difficultés et les limitations des deux grandes catégories de modèles (géométriques et énergétiques). Nous nous proposons aussi d'en discuter brièvement la validité, en comparant les prédictions qu'ils permettent et les faits expérimentaux, et de montrer quel parti on peut en tirer pour interpréter des phénomènes intergranulaires très divers.

2. **Les modèles géométriques.** — 2.1 GÉNÉRALITÉS. — Les modèles géométriques reposent sur une étude cristallographique plus ou moins approfondie du biréseau associé au joint de grains, c'est-à-dire de l'ensemble des nœuds des deux réseaux remplissant tout l'espace. Ils suppo-

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1975407

sent que, loin du joint, les atomes occupent sensiblement les sites de chaque réseau et proposent une disposition des atomes dans la zone étroite du joint, selon des critères de distance ou de voisinage.

Certains de ces modèles conduisent à une description précise de l'arrangement atomique au joint de grains, selon la méthode des atomes en coïncidence et des atomes tangents [14, 15], applicable sans ambiguïté dans des cas simples, ou selon la méthode plus générale des sites d'équilibre [16]. En supposant les deux cristaux relaxés élastiquement, une énergie élastique intergranulaire peut alors être évaluée par un calcul d'élasticité des milieux continus [14] ou d'élasticité cristalline [16]. Les autres modèles [17, 18] sont orientés vers la recherche de lignes de discontinuité, observables en principe par microscopie électronique. Le seul critère qui permet d'apprécier la stabilité d'une structure est d'ordre énergétique et des règles géométriques, si fines soient-elles, ne conduiront pas en général à la structure d'énergie minimale : il peut subsister des incertitudes sur le nombre de sites intergranulaires et le problème de la relaxation des atomes du joint de grains lui-même n'est pas résolu.

Les modèles géométriques ont déjà été discutés par ailleurs [26, 27] et sont largement évoqués dans les contributions de cette session et de la session précédente. Nous ne nous y attarderons pas très longtemps, en ne considérant que le modèle basé sur l'utilisation du réseau-zéro [17] ; cette méthode, très populaire, a été largement utilisée ces dernières années pour interpréter des micrographies électroniques de joints de grains [9 à 11].

2.2 LE RÉSEAU-ZÉRO. — Nous rappelons ici la définition du réseau-zéro, pour la suite de l'exposé, dans un cas particulièrement simple. Soit deux réseaux de même nature, avec un point commun 0 et se correspondant par une rotation d'axe R passant par 0 et d'angle θ. Cette transformation admet d'autres origines que 0 et l'ensemble de ces origines constitue un réseau-zéro [17].

La construction du réseau-zéro est aisée, si on suppose que les deux réseaux ont des plans réticulaires homologues situés dans un même plan normal à l'axe de rotation. Cherchons (cf. Fig. 1) les centres de rotation d'angle θ, d'axes normaux au plan de la figure, faisant correspondre les deux réseaux. Soit un couple (A_1, A_2) quelconque, où chaque point appartient à un réseau différent : la construction d'un triangle isocèle, d'angle θ opposé à A_1 A_2, conduit au point 0′ faisant partie du réseau-zéro. On peut facilement montrer [27] qu'on obtient les points-zéros en opérant, sur tous les nœuds du réseau 1 par exemple, le produit d'une

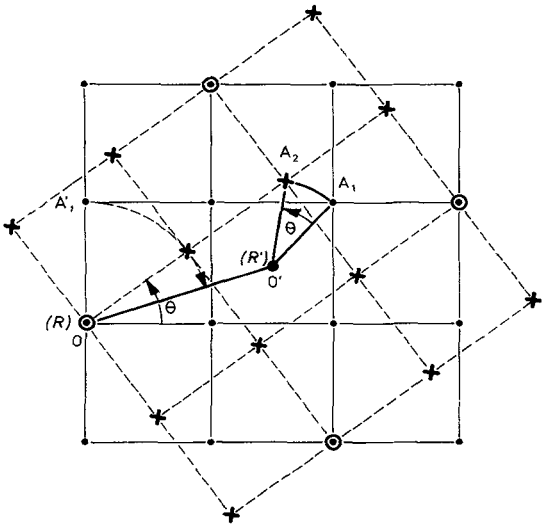

FIG. 1. — Construction du réseau-zéro, dans le cas d'un biséreau de structure cubique simple, de désorientation 36° 52′ autour de < 100 >.

rotation d'axe R et d'une homothétie de centre 0 ; par ce produit de transformations, le point A'_1 devient 0′.

Le problème précédent a été résolu analytiquement [17] en considérant la matrice A de la transformation faisant passer d'un réseau à l'autre. Si I est la matrice-unité et $\mathbf{b}$ un vecteur du réseau 1 par exemple, les coordonnées $\mathbf{x}^0$ des points-zéros sont définies par l'équation :

$$(I - A^{-1})\ \mathbf{x}^0 = \mathbf{b}.$$

2.3 UTILISATION DU RÉSEAU-ZÉRO. — La connaissance du réseau-zéro permet ainsi de trouver quel est le nœud du cristal 2, plus proche voisin d'un nœud donné du cristal 1. En particulier, au voisinage des points-zéros, la distance entre points homologues est faible ; si donc un interface passe par un point-zéro, on peut prévoir que l'accolement entre les deux réseaux sera bon dans cette région, c'est-à-dire sans distorsions importantes, à condition de placer un site intergranulaire entre les points homologues.

2.3.1 *Application aux joints de faible désorientation.* — Le critère retenu pour déterminer la structure d'un tel joint de grains est la *conservation,* autant que possible, de la structure du monocristal : loin du joint, de chaque côté, la structure est celle du monocristal correspondant et, à l'interface, près des points-zéros, on accommode la désorientation de la manière la plus favorable, en remplaçant les couples de sites homologues chaque fois par un site intermédiaire. Suivons cette démarche sur un exemple. Soit un joint (019), de période AB, entre deux réseaux cubiques simples (cf. Fig. 2). Des points tels que A, B et 0 sont des points-zéros. Près de A, P_1 et P_2 par exemple sont des points homologues, qu'on remplacera par un seul site P,

situé entre P_1 et P_2. Près de 0, Q_1 et Q_2 sont aussi deux points homologues, mais on associe alors un nœud de la rangée R_2 et un nœud de la rangée R'_1 au lieu de R_1 au voisinage de A. Entre A et 0, la règle d'association des sites des deux réseaux présente donc une discontinuité ; celle-ci se produit dans une zone D, où les couples homologues sont relativement éloignés : c'est une zone de mauvais accord, où l'on observe une dislocation.

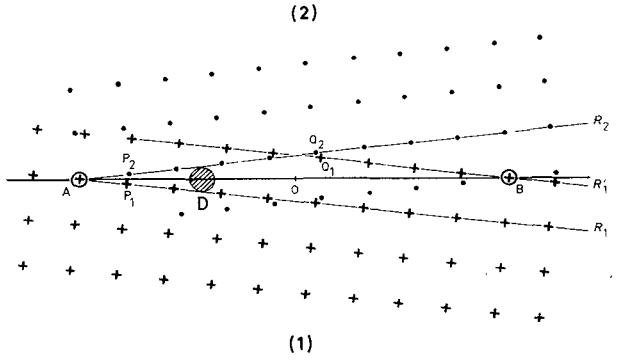

FIG. 2. — Utilisation du réseau-zéro, dans le cas d'un joint de flexion de faible désorientation autour de < 100 >, dans la structure cubique simple.

La méthode du réseau-zéro consiste simplement dans ce cas à déterminer les points-zéros, puis à tracer les plans médiateurs des nœuds ou axes voisins du réseau-zéro ; les intersections de ces plans avec la surface de joint donnent les zones de mauvais accord, de dislocations ; entre les zones de mauvais accord, un atome intergranulaire est placé entre deux sites homologues des réseaux. Si l'application de cette méthode au cas des joints de faible désorientation ne pose aucune difficulté particulière, son intérêt est limité dans ce cas, puisque la structure des joints de faible désorientation ne pose guère de problèmes [1, 2].

2.3.2 *Cas des joints de forte désorientation.* — L'application de la méthode précédente, sans aménagements, au cas de joints fortement désorientés, conduit à des discontinuités trop rapprochées pour avoir un sens physique. Il est nécessaire de faire appel à un nouveau critère, s'appuyant sur la notion de joint de haute coïncidence, dont l'énergie est supposée être relativement faible ; dans le biréseau associé à un tel joint, les points en coïncidence forment un réseau relativement dense. On considère alors un joint de grains quelconque comme assez proche d'un joint de coïncidence et on postule que la structure de ce joint quelconque tend à conserver, autant que possible, non plus le monocristal, mais le réseau de coïncidence du joint particulier voisin ; autrement dit, la structure d'un joint quelconque sera constituée par la superposition de la structure du joint de coïncidence voisin et de discontinuités permettant d'accommoder la désorientation du joint et la désorientation du joint de coïncidence.

Ces discontinuités pourront être trouvées à nouveau par la méthode du réseau-zéro [17, 28 à 30]. Si l'on passe du réseau 1 au réseau 2 par la rotation quelconque R et si la rotation R_c permet de passer du réseau 1 au réseau 2_c qui se trouve en position de haute coïncidence, voisine de celle du réseau 2, on peut écrire :

$$R = R_c + R'.$$

Le réseau-zéro 2 associé à la transformation R', de matrice A', est défini par :

$$(I - A'^{-1})\ \mathbf{x}^{02} = \mathbf{b}^{DSC},$$

où $\mathbf{b}^{DSC}$ est un vecteur laissant globalement invariant le biréseau du joint de haute coïncidence voisin. La connaissance de ces points-zéros 2 permet de trouver des dislocations intergranulaires *secondaires* corrigeant la déviation R' à la position de haute coïncidence ; ces dislocations secondaires ont des vecteurs de Bürgers appartenant au réseau DSC construit à partir de l'ensemble des *vecteurs-différences* entre les deux réseaux, en position de haute coïncidence [28 à 30].

2.4 VALIDITÉ ET LIMITATIONS DES MODÈLES BASÉS SUR LA NOTION DE RÉSEAU-ZÉRO. — La démarche précédente permet de prévoir des discontinuités dans la structure des joints de grains, analogues à des dislocations, éventuellement visibles au microscope électronique. La méthode a connu d'indéniables succès dans l'interprétation des faciès présentés par les joints de grains de divers matériaux au microscope électronique [8 à 11]. C'est ainsi que, dans le cas d'une série importante de joints de torsion autour de < 100 >, dans l'or [9, 10], on a bien observé des réseaux croisés de dislocations-vis intrinsèques prédits par la théorie du réseau-zéro, quand on se trouve aux voisinages de certaines désorientations θ_c correspondant à des joints de haute coïncidence. Dans chaque cas (cf. Fig. 3), l'espacement d entre ces dislocations est inversement proportionnel à l'écart $\Delta\theta$ de la désorientation à θ_c. De la même façon, dans le cas de joints de flexion autour de < 100 > dans l'or [10], ont été observées des dislocations-coins intergranulaires, dont l'équidistance est inversement proportionnelle à l'écart de l'angle de flexion à un angle voisin correspondant à une position de haute coïncidence. Un tel cas est schématisé sur la figure 4, relative à un joint de flexion proche du joint (012) : on passe de la désorientation particulière 50° 08′ à la désorientation 50° 08′ — $\Delta\theta$, en enlevant, toutes les distances d, un demi-plan de type { 012 } ; les dislocations *secondaires* correspondantes, de vecteur de Bürgers $a/5$ [210], qui permettent d'accommoder l'écart $\Delta\theta$ à la désorientation de

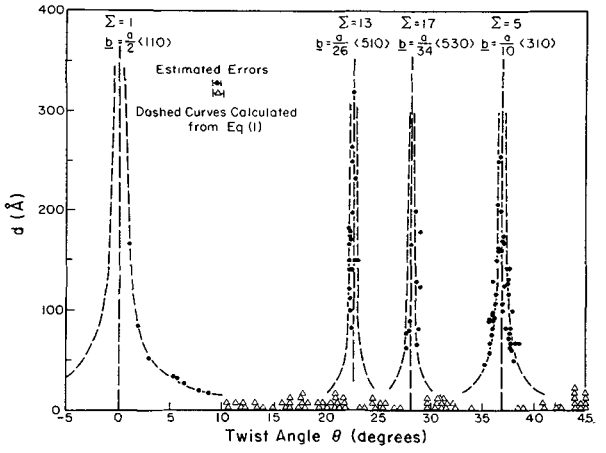

FIG. 3. — Relation entre l'interfrange du réseau de dislocations intergranulaires intrinsèques observé dans des joints de torsion autour de < 100 >, et l'angle de torsion. Les cercles pleins représentent les interfranges mesurés, les triangles vides représentent les cas où aucun réseau n'a été détecté (d'après [10]).

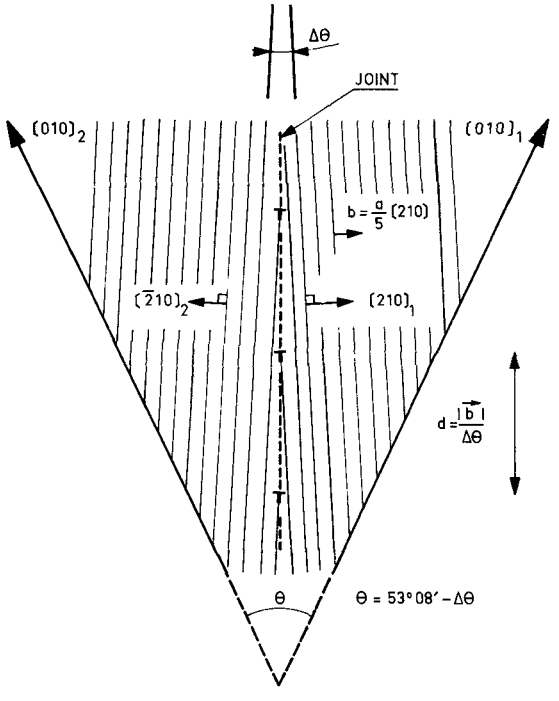

FIG. 4. — La structure d'un joint de flexion autour de < 100 >, de désorientation voisine d'une position de macle de faible indice, peut être regardée comme le résultat de la superposition de la structure du joint de macle et d'un réseau de dislocations-coins intergranulaires.

macle de haute coïncidence, sont prévues par la théorie du réseau-zéro et ont été effectivement observées par microscopie électronique [10].

La méthode du réseau-zéro permet donc d'interpréter la géométrie de certains défauts intergranulaires linéaires, observés au microscope électronique et c'est là son utilité principale. Dans ce domaine d'ailleurs, on peut remarquer que la technique expérimentale et l'approche théorique ont les mêmes possibilités : trouver des périodicités dans la structure, déterminer les vecteurs de Bürgers des discontinuités. Il y a cependant lieu de faire quelques réserves à propos de l'emploi de la méthode du réseau-zéro. L'interprétation précise et solide des micrographies électroniques suppose que les mesures d'orientation entre réseaux, de la position du plan de joint et des vecteurs de Bürgers des dislocations intergranulaires soient faites avec une grande précision. Les réseaux DSC sont en général suffisamment fins pour qu'on puisse considérer, en exagérant notre propos, n'importe quel défaut comme ayant un vecteur de Bürgers appartenant au réseau DSC. D'autre part, la notion de joint de coïncidence est bien vague et il y a une part d'arbitraire quand on décide que tel joint de grains est proche de tel joint coïncident, plutôt que de tel autre. Les voisinages des joints qu'on peut considérer comme coïncidents ne couvrent pas tout l'espace [31] et la méthode du réseau-zéro ne donne aucune indication sur la structure des joints n'appartenant pas à ces voisinages. Enfin, la tendance pour un joint donné quelconque à conserver la structure d'un joint de coïncidence proche est difficile à apprécier (c'est en fait une question énergétique) et doit dépendre du matériau en question.

Si la méthode du réseau-zéro rend des services indéniables pour dégrossir un problème de structure intergranulaire, en révélant en particulier ce qui est géométriquement possible, elle semble difficilement applicable à la résolution du problème précis de la structure atomique des joints de grains. En particulier, elle ne donne aucune indication sur les relaxations conduisant les atomes du joint de grains de leurs positions dans les réseaux jusqu'à leurs positions dans la structure d'équilibre. Si elle indique comment est modifiée la structure quand on passe d'un joint de haute coïncidence à un joint voisin, elle ne fournit aucune information sur la structure atomique du joint coïncident.

3. **Les modèles énergétiques.** — Les modèles énergétiques, s'ils sont moins économes de moyens, sont aussi mieux adaptés à la détermination précise des structures de joints de grains. Ils fournissent en sous-produits de nombreuses informations qui peuvent être utilisées pour expliquer divers comportements des joints de grains. Les différences entre les divers calculs [19 à 25] portent sur la nature du métal étudié, le type de potentiel interatomique retenu et la méthode de relaxation utilisée. Nous illustrerons notre propos par les résultats obtenus dans notre laboratoire [24], qui présentent l'avantage de constituer une étude assez systématique de l'influence de la désorientation sur un certain nombre de caractéristiques des joints de grains d'un métal donné, l'aluminium et qui permettent ainsi une confrontation poussée avec des résultats expérimentaux.

3.1 MÉTHODES ET DIFFICULTÉS. — Il s'agit de trouver la structure du joint de grains conférant au bicristal l'énergie libre minimale. L'utilisation d'un ordinateur nécessite que le volume bicristallin, sur lequel porte le calcul, soit fini. La limitation de la zone de calcul (cf. Fig. 5) se fait perpendiculairement au plan de joint, en supposant qu'à une

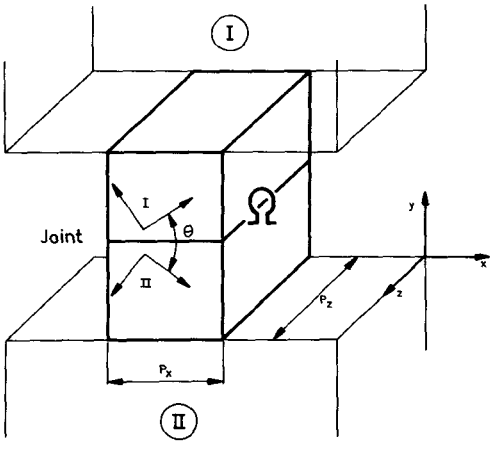

FIG. 5. — Schéma de la zone de calcul de la structure intergranulaire.

certaine distance, la structure est celle du monocristal et parallèlement au joint, en supposant qu'il existe une double périodicité selon Ox et Oz, ce qui revient à dire que le plan de joint est un plan réticulaire du réseau de coïncidence du bicristal. Il suffit donc de déterminer la structure d'un parallélépipède (Ω), bordé par des frontières suffisantes pour assurer le voisinage des atomes de (Ω).

La minimisation de l'énergie libre doit se faire par rapport aux différents paramètres caractérisant le bicristal à l'échelle atomique : le nombre de sites intergranulaires, les coordonnées des atomes de la zone du joint et le vecteur **T** définissant, à l'échelle atomique, la position relative des deux réseaux (cf. Fig. 6) et qui est le plus petit vecteur joignant

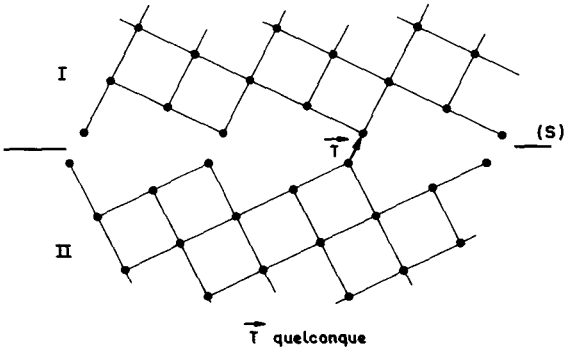

FIG. 6. — Définition du vecteur-translation T.

un atome d'un cristal à un atome de l'autre cristal ; en général, pour un joint donné, la position de coïncidence exacte (**T** = 0) n'est pas celle d'énergie minimale [23, 24].

Une première difficulté concerne les étapes de relaxation dynamique [22] ou statique [23 à 25], à nombre d'atomes constant, qui apparaissent nécessairement au cours du calcul : en raison du grand nombre de variables, une telle relaxation conduit bien à une structure d'énergie libre minimale, mais ce minimum peut n'être que relatif et la structure correspondante n'être que métastable [27].

La deuxième difficulté d'ordre théorique est le choix du potentiel interatomique. Les fonctions utilisées couramment jusqu'à présent sont des potentiels dits de forces centrales, faisant intervenir uniquement les distances entre atomes. Ces fonctions sont soit ajustées empiriquement sur des données du matériau, comme le paramètre du réseau, l'énergie de sublimation, le coefficient de compressibilité [19 à 24], soit déterminées théoriquement (méthode des pseudopotentiels) [25]. Les potentiels de forces centrales présentent deux défauts principaux : en toute rigueur, avec un tel potentiel, seule une structure c. f. c. peut être stable [32] et d'autre part, un tel potentiel ne permet pas de rendre compte correctement des propriétés élastiques des matériaux [32]. Il est relativement aisé de trouver des fonctions rendant compte exactement des propriétés élastiques [16], mais de telles fonctions sont inutilisables dans un joint de grains, où il existe des distorsions bien supérieures à celles qu'on rencontre dans un solide déformé élastiquement.

Enfin, la minimisation directe de l'énergie libre est une opération inextricable et sans grande signification physique, puisque l'entropie ne peut être évaluée que pour un système à l'équilibre; ce qui n'est pas le cas tout au cours de la relaxation. On est ainsi conduit par exemple [24] à déterminer, pour chaque valeur du nombre de sites intergranulaires, la structure d'énergie interne minimale et, pour chacune d'elle, l'entropie en fonction de la température. Le calcul de l'entropie intergranulaire [24, 27, 33] est une opération délicate ; elle apparaît comme la somme de plusieurs termes (entropies de configuration, de vibration, d'anharmonicité), faisant intervenir d'importantes approximations et certains de ces termes sont très sensibles à la forme de la courbe de potentiel interatomique, connue avec trop d'imprécisions. Les résultats concernant l'entropie intergranulaire devront donc être considérés avec prudence.

3.2 COMPARAISON ENTRE ÉNERGIES INTERGRANULAIRES CALCULÉES ET MESURÉES. — Pour tester la validité d'un modèle, il faut confronter les prédictions qu'il permet et les faits expérimentaux. Une grandeur se prête bien à cette comparaison, en ce qui concerne les joints de grains : l'énergie intergranulaire, calculable par le modèle et mesurable par une technique appropriée [34, 35]. Un modèle de structure convenable doit en particulier

conduire aux mêmes variations de l'énergie en fonction de la désorientation que celles observées expérimentalement.

3.2.1 *Energies calculées dans le cas des joints de flexion d'axe* < 110 > *de l'aluminium* [24, 36]. — Le potentiel utilisé est une fonction de Morse, ajustée sur le paramètre de l'aluminium, la compressibilité à 0 K et l'énergie de formation d'une lacune et la recherche de la structure de moindre énergie a été faite en séparant les variables de position et la variable du nombre de sites intergranulaires. La figure 7 montre comment varie l'énergie libre

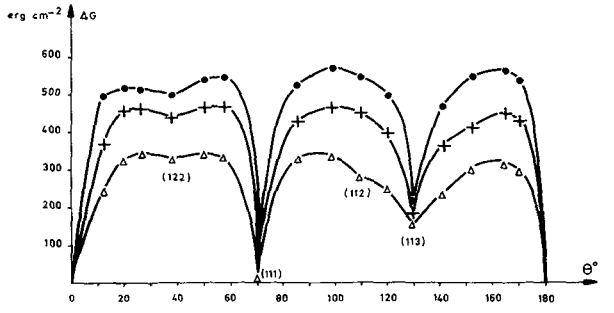

FIG. 7. — Influence de la désorientation sur l'énergie libre intergranulaire, à différentes températures, dans le cas des joints symétriques de flexion autour de < 110 >, dans l'aluminium.
• $T = 0$ K ; + $T = 440$ K ;
△ $T = 900$ K ($T \sim T_f$).

intergranulaire en fonction de l'angle de désorientation, pour trois températures. Parmi les joints de forte désorientation, les macles (111) et (113) sont marquées par des minima très aigus d'énergie, même à haute température, alors que la macle (112), de faible indice elle aussi, se comporte comme un joint quelconque. Le calcul attribue une énergie nulle à la macle (111), alors que diverses déterminations expérimentales permettent de l'estimer à 80 erg/cm^2 : ce désaccord a pour origine l'hypothèse des forces centrales utilisées dans le calcul.

3.2.2 *Energies mesurées dans le cas des joints de flexion d'axe* < 110 > *et de l'aluminium* [24, 35, 36]. — Les énergies relatives ont pu être mesurées en fonction de la désorientation, grâce à la méthode du nœud triple en équilibre, dans une série de tricristaux orientés, d'axes communs < 110 > et contenant tous un même joint, pris comme référence.

La figure 8 permet de comparer, en fonction de la désorientation, la variation de l'énergie libre calculée à 920 K et de l'énergie relative mesurée à la même température. La courbe des valeurs relatives mesurées a été graduée en valeurs absolues, en attribuant 80 erg/cm^2 à la macle (111). L'accord entre la courbe calculée et la courbe mesurée est tout à fait remarquable. L'étude expérimentale a confirmé les prédictions du modèle, en particulier la

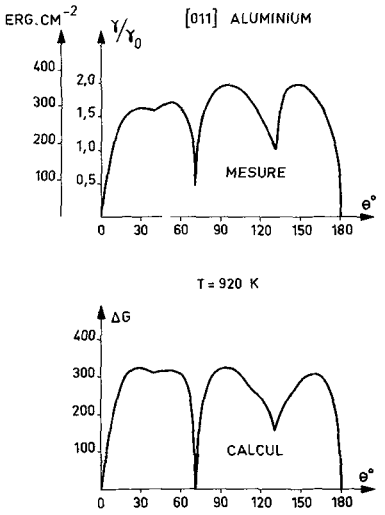

FIG. 8. — Comparaison des énergies calculées et mesurées, dans le cas des joints de flexion d'axe < 110 >, dans l'aluminium.

faible énergie de la macle (113) et l'énergie relativement élevée de la macle (112). Cette confirmation suggère une remarque concernant la notion géométrique d'indice de macle (ou de densité du réseau de coïncidence), qui conduirait à prévoir que la macle (112), d'indice 3, devrait avoir une énergie plus faible que la macle (113), d'indice 11. Ce critère, souvent invoqué, ne permet pas de prévoir les orientations correspondant à de faibles énergies, car il ne dépend pas de la position du joint par rapport aux réseaux ; pour caractériser sommairement un joint de grains, il faudrait considérer la densité de sites communs aux deux réseaux contenus dans le plan de joint [37].

3.3 STRUCTURES INTERGRANULAIRES PRÉDITES PAR UN MODÈLE ÉNERGÉTIQUE [24, 36]. COMPARAISON AVEC LES STRUCTURES FOURNIES PAR LES MODÈLES GÉOMÉTRIQUES. — Le succès de la confrontation précédente nous autorise à considérer les structures fournies par ce modèle énergétique comme plausibles. Nous décrirons sommairement quelques-uns des aspects les plus typiques de ces structures, pour l'aluminium.

3.3.1 *Joints de flexion symétriques d'axe* < 100 >. — Ces joints peuvent être décrits globalement de façon simple. La figure 9 donne la structure calculée d'un joint de faible désorientation : les lignes pointillées relient conventionnellement les atomes d'un cristal échangeant au moins une liaison de premier voisin avec les atomes de l'autre cristal. Les motifs à 6 atomes, qui apparaissent périodiquement, correspondent aux dislocations prévues par les premiers modèles [1, 2] et les modèles géométriques [15, 17] : ces atomes ont un entourage anormal et constituent le « cœur » du défaut intergranulaire. Quand la désorientation augmente, les motifs à 6 atomes se rapprochent (cf. Fig. 10), jusqu'à devenir jointifs (cf. Fig. 11),

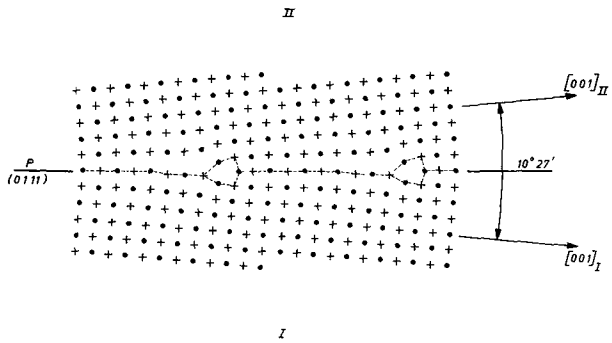

FIG. 9. — Structure calculée d'un joint symétrique de flexion autour de < 100 >, de faible désorientation, dans l'aluminium (projection sur un plan normal à l'axe de flexion).

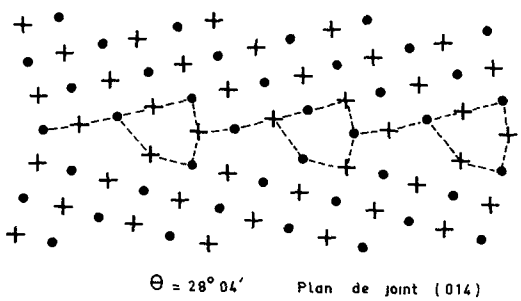

FIG. 10. — Structure calculée du joint symétrique de flexion (014) dans l'aluminium.

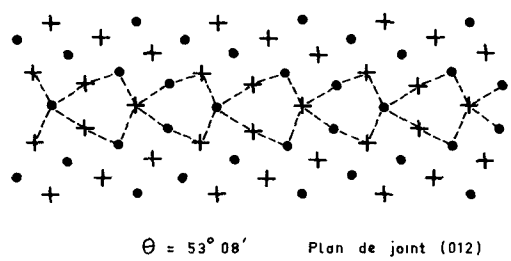

FIG. 11. — Structure calculée du joint (012) dans l'aluminium.

puis les défauts s'espacent à nouveau pour faire place à des portions de *bon* cristal, où le plan de raccordement est alors (011) (cf. Fig. 12). Pour ce cas simple des joints de flexion symétriques autour de < 100 >, les modèles géométriques ont pu prédire en gros les mêmes structures [15, 26], sans donner les mêmes positions des atomes du joint, faute de les relaxer.

Il est instructif d'examiner la structure fournie par notre modèle énergétique dans le cas d'un joint proche d'un joint de haute coïncidence, pour lequel la méthode du réseau-zéro prévoit l'existence d'un sous-joint se superposant à la structure du joint de coïncidence (cf. § 2.3.2 et 2.4), de tels sous-joints ayant d'ailleurs été mis en évidence expérimentalement [10]. Considérons le joint (0 5 11), de désorientation voisine de 49°, proche du joint de macle (012) ; la figure 13 en donne la structure calculée : on note les groupements périodiques de cinq motifs

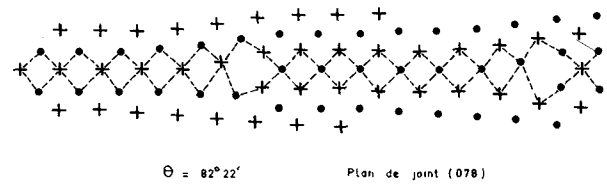

FIG. 12. — Structure calculée du joint (078) dans l'aluminium.

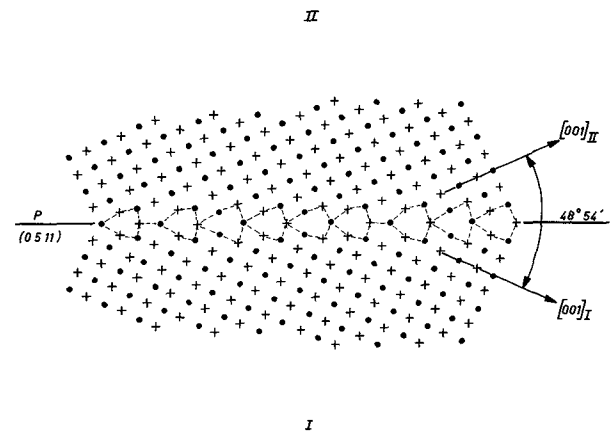

FIG. 13. — Structure calculée du joint (0 5 11) dans l'aluminium.

contigus à six atomes, séparés par un petit intervalle. Voyons comment on peut passer de la structure du joint (0 5 11) à celle du joint (012), donnée par la figure 11 et, pour cela, reportons-nous à la figure 14, où la structure du joint (0 5 11)

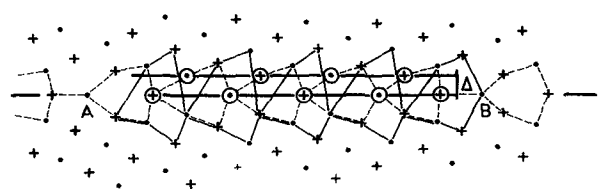

FIG. 14. — Schéma expliquant comment on peut passer de la structure du joint (012) à celle du joint (0 5 11).

a été reportée, à plus grande échelle, sur une période AB. Essayons de reconstituer, à partir de cette structure, celle du joint (012), constituée exclusivement de motifs à six atomes jointifs, en partant du point B : les atomes du joint retenus dans cette opération sont reliés par des traits pleins fins ; ce faisant, on laisse de côté les atomes encerclés sur la figure, qui appartiennent à deux demi-plans de type { 012 }. On peut donc effectivement considérer la structure du joint (0 5 11) comme résultant de la superposition de la structure du joint (012) et d'une paroi de dislocations intergranulaires secondaires de vecteur de Bürgers $a/5$ [210], parallèles à l'axe de flexion et dont l'équidistance égale la période du joint (0 5 11) (cf. § 2.4). Il n'est pas possible de retrouver graphiquement, sur la figure 14, le vecteur de Bürgers de ces dislocations, car la structure repré-

sentée est relaxée. Ainsi, dans un cas précis comme celui qui vient d'être analysé, il y a concordance entre les prédictions déduites de la théorie du réseau-zéro et le résultats d'un calcul énergétique. Il serait sans doute aisé de trouver de tels accords.

3.3.2 *Joints de flexion asymétriques.* — Le cas des joints asymétriques fournit un autre exemple où les deux méthodes (géométrique et énergétique) peuvent conduire au même résultat. Le modèle du réseau de coïncidence [12, 15, 26] et celui basé sur la notion de réseau-zéro prévoient dans un tel cas que le joint passera autant que possible par les nœuds du réseau de coïncidence ou les points-zéros et présentera une succession de marches et gradins pour accommoder l'asymétrie. Le modèle énergétique conduit à ce résultat, seulement quand l'angle d'asymétrie est assez faible [36] : le joint de grains se présente alors comme une succession de portions planes où il est localement symétrique (cf. Fig. 15 et 16). La décomposition du joint en portions symétriques n'a plus lieu dès que l'asymétrie dépasse une certaine valeur.

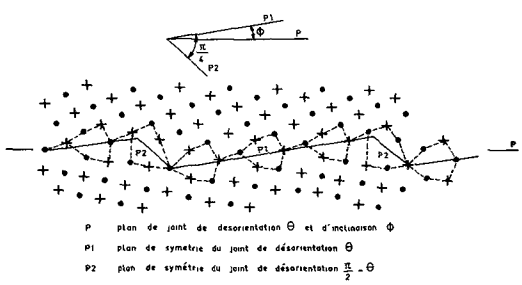

FIG. 15. — Structure calculée d'un joint asymétrique de flexion autour de < 100 >, de désorientation, 36° 52′ dans l'aluminium.

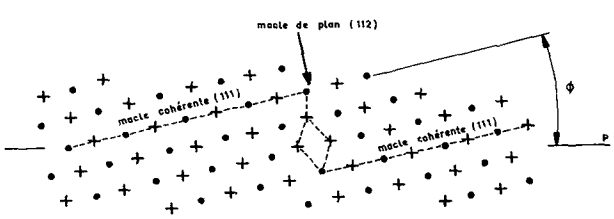

FIG. 16. — Structure calculée d'un joint asymétrique de flexion autour de < 110 >, de désorientation 70° 30′, dans l'aluminium.

3.3.3 *Influence de la température sur la structure d'un joint.* — Certains résultats expérimentaux [38 à 40] suggèrent que des joints de grains pourraient changer de structure à certaines températures, indépendamment de la variation de la densité de lacunes intergranulaires, continue avec la température. Dans le principe, rien ne s'oppose à ce qu'à basse température, la structure d'équilibre comporte N sites dans la cellule de calcul (Ω) (cf. § 3.1), alors qu'au-dessus d'une certaine température, ce soit une structure à $N + 1$ ou $N - 1$ sites qui ait l'énergie libre minimale, du fait d'une entropie supérieure à celle de la structure à N sites. Dans certains cas, par exemple celui du joint (037) dans l'aluminium (cf. Fig. 17), le calcul conduit à une telle situation. Mais la mauvaise précision avec laquelle on sait évaluer l'entropie intergranulaire (cf. § 3.1) interdit de se prononcer sur la probabilité de tels événements ; tout au plus peut-on les considérer comme possibles *a priori.*

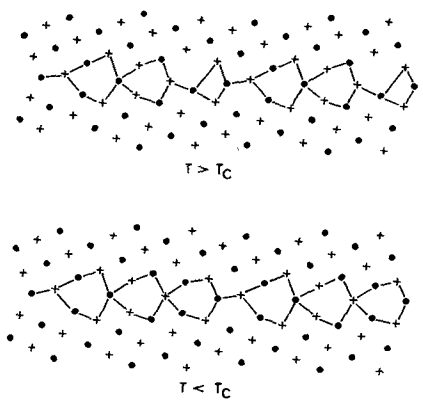

FIG. 17. — Influence de la température sur la structure calculée du joint (037), dans l'aluminium.

3.4 DONNÉES FOURNIES PAR UN MODÈLE ÉNERGÉTIQUE. APPLICATIONS POSSIBLES. — La description précise de l'arrangement atomique au joint de grains, la possession de diverses données numériques fournies directement ou indirectement par la méthode énergétique ouvrent la voie à l'interprétation de nombreux phénomènes intergranulaires.

3.4.1 *Volume de formation intergranulaire.* — Dans le cas d'un joint de grains, le volume de formation d'un joint de grains peut être défini comme la variation de volume d'un échantillon monocristallin dans lequel on introduit une unité d'aire de joint, en gardant fixes la température, la pression et le nombre d'atomes. Cette grandeur est utile à considérer pour des problèmes comme les ségrégations intergranulaires ou la diffusion d'interstitiels dans le joint de grains.

Le calcul du volume de formation nécessite quelques précautions [41]. Il est cependant aisé dans le cas où il existe un réseau de coïncidence. Considérons un parallélépipède EFGHE′ F′ G′ H′, dont les faces sont parallèles ou perpendiculaires au plan de joint et dont les sommets sont des sites en coïncidence ; ce volume (Λ) est une maille multiple du réseau de coïncidence (cf. Fig. 18). Lorsqu'il est tracé dans le monocristal (cf. Fig. 18*a*), (Λ) contient n atomes ; il s'agit de déterminer le volume occupé par ces atomes dans un bicristal de section droite FHF′ H′. Supposons d'abord que la position relative des deux cristaux est définie par $\mathbf{T} = 0$ (cf. § 3.1) ; les sites EFGHE′ F′ G′ H′ ont la même position dans le monocristal que dans le bicristal, de sorte que le volume (Λ) peut être tracé dans le bicristal (cf. Fig. 18*b*) : il contient n'

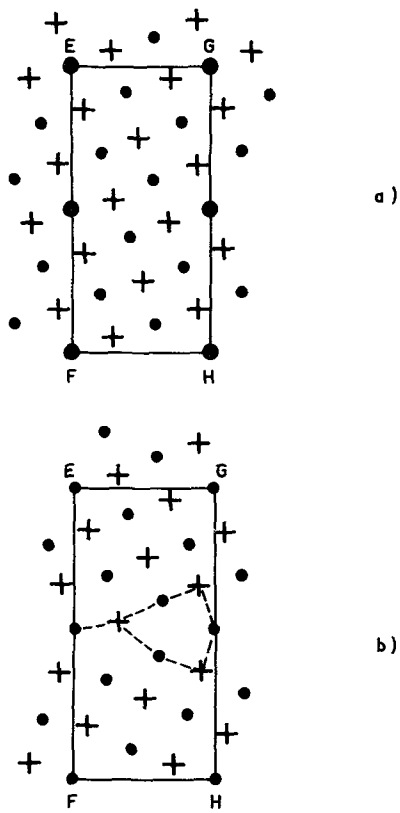

FIG. 18. — Calcul du volume de formation du joint (013), dans l'aluminium.

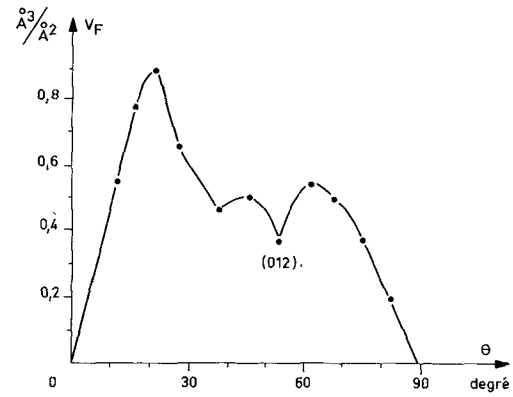

FIG. 19. — Variation du volume de formation intergranulaire en fonction de la désorientation, dans le cas des joints de flexion d'axe < 100 > de l'aluminium.

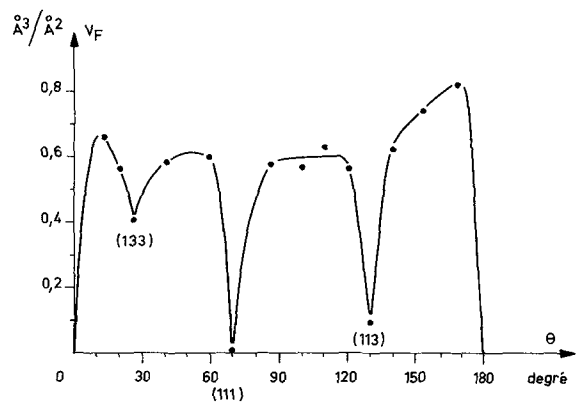

FIG. 20. — Variation du volume de formation intergranulaire en fonction de la désorientation, dans le cas des joints de flexion d'axe < 110 > de l'aluminium.

atomes, n' étant en général inférieur à n. Le volume occupé par n atomes dans le joint est donc égal à la somme du volume de (Λ) et du volume occupé par $(n - n')$ atomes, placés à grande distance du joint, chacun ayant ainsi le volume atomique V_0 du cristal parfait.

En fait le vecteur **T** n'est pas nul ; si T est sa projection sur la normale au joint, comptée positivement quand les cristaux sont écartés dans la situation relaxée d'énergie minimale et si S est la section droite du volume (Λ), le volume EFGHE′ F′ G′ H′ tracé dans le joint relaxé s'écrit :

$$V = \text{Volume } (\Lambda)_{\text{monocristal}} + TS.$$

La variation de volume occupé par n atomes dans le bicristal est donc :

$$(n - n')\ V_0 + TS$$

et le volume de formation intergranulaire, par unité de surface du joint vaut :

$$V_F = (n - n')\frac{V_0}{S} + T.$$

Dès lors que les faces parallèles au joint du parallélépipède (Λ) sont assez loin du joint, V_F est bien indépendant des dimensions de (Λ).

Les figures 19 et 20 montrent les variations de V_F avec la désorientation dans le cas des joints de flexion symétriques dans l'aluminium, respectivement autour des axes < 100 > et < 110 >. Ces résultats ont permis d'interpréter la corrosion intergranulaire de ces joints de grains dans l'eau chaude préssurisée [42], parallèlement à l'axe de flexion : la profondeur du sillon de corrosion intergranulaire varie avec l'angle de désorientation de manière remarquablement semblable à celle du volume de formation. Si on admet que cette corrosion est due à l'accumulation d'hydrogène au joint [42], il est légitime de penser que la diffusion d'hydrogène interstitiel conduisant à cette accumulation est d'autant plus facile que le volume de formation du joint est élevé, c'est-à-dire que la densité atomique du joint de grains est faible.

3.4.2 *Répartition de l'énergie intergranulaire. Densité de lacunes intergranulaires.* — Le modèle énergétique fournit non seulement l'énergie intergranulaire, qui représente une moyenne, mais donne la répartition de cette énergie entre les différents sites du joint. Cette répartition est loin d'être uniforme, dans les joints de faible désorientation comme on pouvait s'y attendre (cf. Fig. 21) et même, à un degré moindre, dans les joints de forte désorientation (cf. Fig. 22). Il faut voir dans

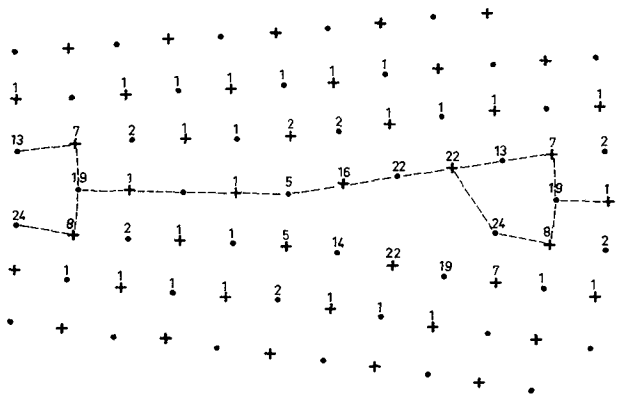

FIG. 21. — Répartition de l'énergie intergranulaire entre les différents sites d'un joint de flexion, de faible désorientation, autour de < 100 >, dans l'aluminium. Les énergies ont été reportées en 10^{-2} eV.

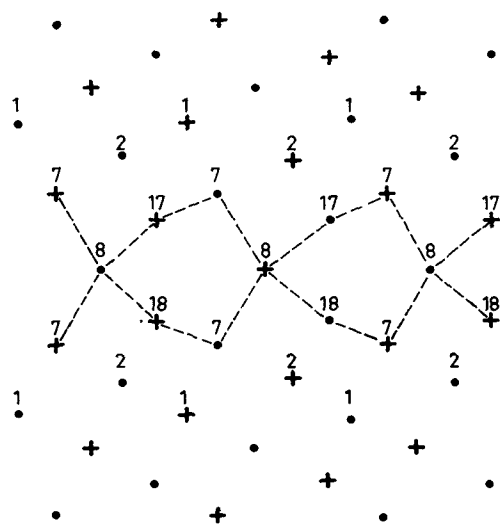

FIG. 22. — Répartition de l'énergie intergranulaire entre les différents sites du joint (012), dans l'aluminium (énergie reportées en 10^{-2} eV).

ce fait l'explication de la forte anisotropie de certaines propriétés intergranulaires [42, 43]. Ce résultat rend d'autre part peu réaliste le schéma qui consiste à considérer le joint de grains comme un milieu doué certes de propriétés particulières, mais homogène, c'est-à-dire à caractériser un joint de grains par une seule grandeur moyenne (énergie, fréquence de saut, potentiel thermodynamique).

Grâce à la connaissance de l'énergie des différents sites, il est possible de calculer la probabilité d'existence d'une lacune sur un site donné et, par conséquent, une densité de lacunes dans le joint de grains. Si l'énergie d'un site i (définie comme le supplément d'énergie qu'acquiert le site quand il est dans un joint de grains) est ε_i, et l'énergie de formation d'une lacune dans le cristal parfait est E^0_{FL}, le bilan des liaisons coupées montre que l'énergie de formation d'une lacune au site i est :

$$E^i_{FL} = E^0_{FL} - 2\,\varepsilon_i\,,$$

en supposant que la relaxation autour d'une lacune dans le joint diffère peu de celle dans le cristal parfait [36]. En négligeant l'interaction entre lacunes intergranulaires et en faisant l'hypothèse que l'entropie de formation d'une lacune dans le joint est la même que celle dans le monocristal, la concentration d'équilibre en lacunes au site d'énergie ε_i s'écrit [36] :

$$C_i = C^0 \exp(2\ \varepsilon_i/kT),$$

où C^0 est la concentration en lacunes du monocristal à la température T.

On imagine facilement les applications possibles de ce genre de renseignement, pour des problèmes de diffusion intergranulaire ou de déformation aux joints de grains à haute température. A titre d'exemple, la figure 23 donne, à la température de

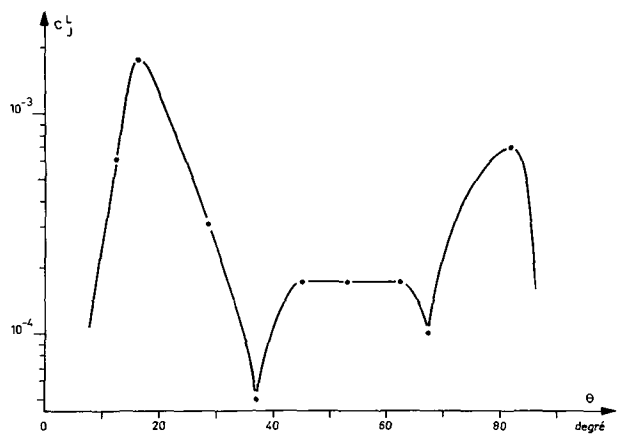

FIG. 23. — Influence de la désorientation sur la concentration d'équilibre en lacunes intergranulaires, à 250 °C, dans le cas des joints de flexion autour de < 100 >, dans l'aluminium.

250 °C, la concentration d'équilibre des lacunes intergranulaires, en fonction de la désorientation de joints de flexion autour de < 100 > de l'aluminium, cette concentration étant calculée dans une bande de largeur 5 Å de part et d'autre du joint. On remarquera que ce sont les joints de désorientations relativement faibles (10 à 20°, ou voisins de 80°) qui sont les plus riches en lacunes : ceci provient du fait que dans ces joints, il existe une assez grande densité de sites très énergétiques (0,20 à 0,25 eV), alors que dans des joints de désorientations plus élevées, l'énergie maximale des sites intergranulaires est plus faible (cf. Fig. 21 et 22).

Enfin, mais ceci n'est qu'une piste pour une recherche future, si l'on suppose une lacune en un site donné d'un joint de grains, on peut, par une méthode variationnelle, faire déplacer cette lacune en un site voisin et calculer ainsi une énergie de migration (ou de col) entre ces deux sites. Connaissant les énergies de formation et de migration d'une lacune pour tous les sites d'un joint de grains, on est alors armé pour aborder, de façon très précise,

par des techniques appropriées de simulation, la question de la diffusion intergranulaire. Un calcul préliminaire a d'ailleurs été tenté dans ce sens [43].

3.4.3 *Dislocations intergranulaires intrinsèques.* — Un autre type d'applications possibles est celui du calcul de la structure de défauts linéaires extrinsèques, hors d'équilibre mais métastables, qui peuvent se superposer à la structure d'équilibre des joints de grains [44]. Nous aborderons cette question plus en détail au cours de la session n° 6 de ce colloque, en montrant en particulier qu'on peut simuler leur glissement dans le joint et apprécier la résistance à ce glissement. Nous dirons simplement ici qu'on peut trouver des éléments originaux d'interprétation du fluage intergranulaire, en considérant les caractéristiques de telles dislocations intergranulaires, de caractère vis ou coin, et la facilité avec laquelle elles peuvent se mouvoir dans les joints de grains.

4. **Conclusion.** — Les modèles géométriques présentent évidemment l'avantage d'être très économes de moyens. Certains permettent de prévoir, de façon élégante, des discontinuités de la structure intergranulaire, leur périodicité et leurs caractéristiques cristallographiques. En ce sens, ils sont très précieux pour l'interprétation des images de joints de grains au microscope électronique. L'utilisation des modèles géométriques pour décrire le détail de la structure atomique intergranulaire est cependant problématique : les critères déterminant le nombre et la position des atomes intergranulaires sont hasardeux, surtout dans les cas qui ne sont pas très simples (rotations autour d'axes peu denses) et aucun élément n'est fourni concernant la relaxation au joint de grains ; or ce sont des facteurs essentiels pour bon nombre de comportements intergranulaires.

Les modèles énergétiques, par contre, apportent une réponse plus précise et plus sûre aux questions précédentes. Bien sûr, au niveau de la description grossière des structures, des recoupements existent entre les deux approches ; nous en avons donné quelques exemples. Il est évidemment souhaitable de perfectionner les méthodes énergétiques proposées (potentiel, méthode de relaxation), mais il semble au moins aussi important d'étendre leur champ d'application : par exemple, à de nouveaux types de joint (de torsion), au cas des solutions solides, puis des alliages. Il semble aussi fécond de tirer tout le parti possible de ces modèles énergétiques pour l'interprétation de résultats expérimentaux concernant les joints intergranulaires, en particulier en simulant le déplacement dans le joint de défauts ponctuels (problèmes de diffusion) ou de dislocations intergranulaires (problèmes de fluage ou de déformation plastique).

Bibliographie

[1] BURGERS, J. M., *Proc. Phys. Soc.* **52** (1940) 23.
[2] READ, W. T., and SCHOCKLEY, W., *Phys. Rev.* **78** (1950) 275.
[3] MOTT, N. F., *Proc. R. Soc.* **60** (1948) 391.
[4] KE, T. S., *J. Appl. Phys.* **20** (1949) 273.
[5] SMOLUCHOWSKI, R., *Phys. Rev.* **83** (1953) 69.
[6] FRIEDEL, J., CULLITY, B. et CRUSSARD, C., *Acta Met.* **1** (1953) 79.
[7] SEEGER, A. and SHOTTKY, G., *Acta Met.* **7** (1959) 495.
[8] LEVY, J., *Phys. Stat. Sol.* **31** (1969) 193.
[9] SHOBER, T. and BALLUFFI, R. W., *Phil. Mag.* **21** (1970) 109.
[10] BALLUFFI, R. W., KOMEN, Y. and SCHOBER, T., *Surf. Sci.* **31** (1972) 68.
[11] BOLLMANN, W., MICHAUT, B. et SAINFORT, G., *Phys. Stat. Sol.* (a) **13** (1972) 637.
[12] BRANDON, D. G., RALPH, B., RANGANATHAN, S. and WALD, M. S., *Acta Met.* **12** (1964) 813.
[13] LOBERG, B., NORDEN, H. and SMITH, D. A., *Phil. Mag.* **24** (1971), 897.
[14] GOUX, C., *Acta Met.* **11** (1963) 112.
[15] BISHOP, G. H. and CHALMERS, B., *Scrip. Met.* **2** (1968) 133.
[16] BAROUX, B., BISCONDI, M. et GOUX, C., *Phys. Stat. Sol.* **38** (1970) 415.
[17] BOLLMANN, W., *Crystal defects and crystal interfaces* (Springer Verlag, Berlin) 1970.
[18] PUMPHREY, P. H., *Scrip. Met.* **6** (1972) 107.
[19] DAHL, J. E., *Scrip. Met.* **4** (1970) 977.
[20] HASSON, G., GUILLOT, J. B., BAROUX, B. et GOUX, C., *Phys. Stat. Sol.* (a) **2** (1970) 551.
[21] WEINS, M. J., GLEITER, H. and CHALMERS, B., *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 2639.
[22] DAHL, R. E., BEELER, J. R. and BOURQUIN, R. D., *The nature and behaviour of grain boundaries,* Hu H. ed. (Plenum Press, New-York) 1972, 123.
[23] WEINS, M. J., *Surf. Sci.* **31** (1972) 138.
[24] HASSON, G., BOOS, J.-Y., HERBEUVAL, I., BISCONDI, M. et GOUX, C., *Surf. Sci.* **31** (1972) 115.
[25] LODGE, K. W. and FLECHTER, N. H., *Phil. Mag.* **31** (1975) 529.
[26] GLEITER, H., *Phys. Stat. Sol.* (b) **45** (1971) 9.
[27] GOUX, C., *Can. Met. Quat.* **13** (1974) 9.
[28] BOLLMANN, W. and PERRY, A. J., *Phil. Mag.* **20** (1969) 33.
[29] WARRINGTON, D. H. and BOLLMANN, W., *Phil. Mag.* **25** (1972) 1195.
[30] WARRINGTON, D. H. and GRIMMER, H., *Phil. Mag.* **30** (1974) 461.
[31] WARRINGTON, D. H. and BOON, M., *Acta Met.* **23** (1975) 499.
[32] BORN, M. and HUANG, K., *Dynamical Theory of crystal lattices* (Clarendon Press, Oxford) 1968.
[33] EWING, R. H. and CHALMERS, B., *Surf. Sci.* **31** (1972) 161.
[34] GJOSTEIN, N. A. and RHINES, F. N., *Acta Met.* **7** (1959) 319.
[35] HASSON, G. et GOUX, C., *Comptes rendus* (série C) **273** (1971) 649.
[36] HASSON, G., Thèse de doctorat, Paris VI (1972).
[37] SMITH, D. A., *Scrip. Met.*, **8** (1974) 1197.
[38] SIMPSON, C. J. and AUST, K. T., *Surf. Sci.* **31** (1972) 479.
[39] GLEITER, H., *Z. Metall.* **61** (1970) 282.
[40] LAGARDE, P. et BISCONDI, M., *Mém. Sci. Rev. Mét.* **71** (1974) 121.
[41] AARON, H. B. and BOLLING, G. F., *Surf. Sci.* **31** (1972) 27.
[42] BOOS, J. Y. et GOUX, C., *Localized Corrosion,* N.A.C.E. ed. (Houston, Texas) 1974, 556.
[43] HERBEUVAL, I. et BISCONDI, M., *Can. Met. Quat.* **13** (1974) 171.
[44] LAGARDE, P. et BISCONDI, M., *Can. Met. Quat.* **13** (1974) 245.

DISCUSSION

W. BOLLMANN : Le réseau zéro est défini non seulement pour de faibles rotations perpendiculaires à un plan réticulaire, mais pour toute sorte de relations entre deux réseaux. La méthode fournit un bon départ pour l'étude de la relaxation. Les deux méthodes, celle du réseau zéro et celle des calculs d'énergie devraient être combinées.

M. BISCONDI : Seul le cas des rotations a été évoqué pour illustrer la méthode du réseau zéro, car c'est de loin le cas le plus simple. La méthode géométrique et la méthode énergétique ne sont pas exclusives l'une de l'autre. Il y a sans doute avantage à faire précéder tout calcul utilisant une méthode énergétique par une étude géométrique sérieuse.

D. MC LEAN : Your calculations concerning symmetrical boundaries indicate the presence of line faults which can account for the macro-properties of such boundaries. However, if there is also a misorientation component about a line parallel to the plane of your diagram (or in addition a twist component) there are presumably no *line* faults. In such cases do you see any principle which connects the structure and the macro-properties :

M. BISCONDI : Je pense que vous faites allusion aux cas des joints de grains proches d'un joint de haute coïncidence. Le calcul n'a pas été fait dans le cas de joints de grains qui se déduiraient du joint de haute coïncidence par une petite flexion α et une petite torsion β (cas général). *A priori,* on devrait obtenir alors, en plus des défauts linéaires rendant compte de l'écart à l'angle de flexion α, un réseau croisé de défauts linéaires liés à la torsion β : c'est bien ce qu'ont observé Balluffi et ses collaborateurs dans un tel cas, par microscope électronique (*Surface Science,* **31** (1972), 68).

La question concernant les relations entre la structure atomique des joints de grains et les propriétés macroscopiques des joints de grains est tout un programme ! Elle est importante, mais difficile, vous en conviendrez ; malheureusement, je ne vois pas pour le moment de ligne directrice simple pour relier n'importe quelle propriété de n'importe quel joint à la structure de ce dernier.

K. LUCKE : You have shown that the concentration of vacancies in a grain boundary of Al at 250 °C can reach values up to 2×10^{-3}. For the sake of comparison it would be interesting to know also the value for the perfect lattice under otherwise the same conditions, or in other words, what is the maximum value of εi obtained for this boundary ?

M. BISCONDI : On peut estimer que, pour l'aluminium, à 250 °C, la concentration en lacunes vaut environ 2×10^{-7} dans le cristal parfait. Dans un joint de grains de désorientation voisine de 15°, où la concentration en lacunes calculée à 250°, atteint environ 2×10^{-3}, les sites les plus énergétiques ont un excès d'énergie εi voisin de 0,25 eV.

D. WARRINGTON : Is it possible that the present calculations of excess vacancy concentrations associated with computed boundary structures give misleading results since the vacancies referred to are not present in the actual computed structures ? Does it not indicate a lack of approach to final equilibrium in the computed structures ?

M. BISCONDI : Vous posez la question de la minimisation directe de l'énergie libre intergranulaire plutôt que de l'énergie interne comme nous (et les autres) avons fait. Comme je l'ai dit dans mon exposé, ce serait, d'une part extrêmement compliqué et d'autre part, sans signification physique, puisqu'au cours de la relaxation, la structure atomique n'est pas à l'équilibre (forces interatomiques non nulles).

G. MARTIN : La rapide croissance de la concentration en lacunes dans les joints de flexion quand la désorientation passe de quelques degrés à 16° a peut-être une interprétation simple : si on pense à ces joints en termes d'une paroi de dislocations parallèles, la distance entre cœurs de dislocations parallèles passe de ~ 10 b (pour une désorientation de ~ 6°) à ~ 4 b pour 16°. Autrement dit, la densité de dislocations dans le joint est multipliée par ~ 3 entre 6° et 16°.

Il m'a semblé que la concentration de lacunes que vous calculez subit la même variation.

N'est-ce-pas une indication, que la concentration de lacunes au cœur d'une dislocation constitutive du joint n'est pas affectée par le voisinage des autres dislocations tant que ces dislocations sont distantes de plus de 3 ou 4 b ?

M. BISCONDI : Je suis tout à fait d'accord avec votre commentaire. Pour les joints de désorientations inférieures à 15° environ, l'arrangement atomique autour des dislocations constituant ces joints, les énergies des atomes au voisinage de ces dislocations et donc la concentration en lacunes de ces zones de dislocations varient peu avec la désorientation. Entre les dislocations, qui effectivement n'interagissent pas, les atomes ont une énergie pratiquement nulle et la concentration en lacunes y est négligeable. Pour de faibles désorientations ; il s'en suit que la concentration en lacunes y varie, en gros, comme l'angle de désorientation.

Dès que l'angle de désorientation dépasse 15-20°, l'énergie intergranulaire se répartit de manière plus uniforme sur les différents sites intergranulaires. Alors que, dans les joints de faibles désorientations, on rencontre des sites d'énergie $\varepsilon i = 0{,}25$ eV

environ, dans l'aluminium on ne rencontre pas, dans les joints de désorientations comprises entre 20 et 70°, de sites dont l'énergie dépasse 0,18 eV. Dans ces derniers, la concentration en lacunes à 250 °C est vingt fois inférieure à ce qu'elle est sur un site d'énergie 0,25 eV (relation exponentielle entre εi et la concentration en lacunes), ce qui explique la concentration en lacunes plus faible des joints de flexion dont la désorientation dépasse 20° environ.

P. GUYOT : La concentration calculée de lacunes dans le joint est plus faible pour les petites désorientations que pour les grandes. Pour des raisons physiques j'aurais pensé le contraire. Je voudrais par suite faire la remarque suivante : on ne peut pas, à partir de calculs d'interactions de paires, en négligeant la variation d'énergie associée à la variation de volume (ce qui est le cas dans une description du type Morse), tirer des conclusions valables sur les lacunes !

M. BISCONDI : La concentration calculée en lacunes intergranulaires croît d'abord avec la désorientation, jusqu'à un angle de 15° environ, puis décroît ensuite. L'explication de ce résultat a été donnée en réponse au commentaire du Dr Martin.

En ce qui concerne la validité du calcul, vous avez raison de faire des réserves sur le plan des principes. Faut-il toujours attendre de disposer d'outils parfaits pour avancer ? A ma connaissance, on n'a pas encore utilisé de façon convenable un potentiel qui ne soit pas un potentiel de paires, pour résoudre un problème de joint de grains. Les résultats présentés, s'ils sont sans prétention, ne heurtent pas le sens commun. Ils ont au moins le mérite de stimuler la réflexion, comme le prouve cette discussion.

P. PUMPHREY : Are the relative depth of the energy cusps at CSL misorientations the same if you use different interaction potentials ?

How difficult is it to find the minimum energy structure of a relatively long period boundary, in view of the fact that the variation of energy from one such boundary to another is rather small ?

M. BISCONDI : Nos propres calculs ont été faits en utilisant seulement des potentiels du type Morse : alors, les structures d'équilibre calculées et les énergies relatives des différents joints de grains dépendent peu du potentiel choisi. Des études faites par d'autres équipes semblent conduire au même résultat. Mais il faut rester prudent et, chaque fois que cela est possible, confronter les résultats des calculs à l'expérience (cf. nos mesures d'énergies sur des tricristaux orientés).

En ce qui concerne la dernière partie de votre question, la méthode que nous avons utilisée conduit à comparer, en fin de compte, pour un joint donné, différentes structures relaxées, de *compacités* différentes (un atome en plus ou en moins par période). Le plus souvent, l'une de ces structures a une énergie nettement inférieure à celle des structures plus ou moins *compactes* et elle peut être retenue sans ambiguïté comme la structure la plus probable.

Dans certains cas, pour des joints de grande périodicité effectivement on peut se trouver en présence de deux structures relaxées d'énergies peu différentes. Cela ne me semble pas être très gênant, ni devoir remettre en cause la méthode de calcul. On peut de toute façon trancher le dilemme en faisant l'hypothèse que la structure à retenir se déduit par continuité des structures correspondant à des désorientations voisines.

P. GUYOT : Nous avons fait à Grenoble des calculs préliminaires d'énergie de joint (présentés cet après-midi) avec d'autres potentiels de paires (dérivés de pseudo-potentiels). Bien que les valeurs absolues des énergies de joints soient parfois différentes des valeurs données par le Dr Biscondi, l'allure générale de leur variation avec la désorientation est conservée (en particulier la présence de *cusps* pour les macles).