

Jointes de grains : modèles géométriques et énergétiques

par M. Déchamps * et L. Priester **

(* Laboratoire de chimie appliquée, Université Paris-Sud, Bâtiment 414, 91405 Orsay Cedex et ** Laboratoire de métallurgie physique, Université Paris-Sud, Bâtiment 413, 91405 Orsay Cedex)

I. Introduction

Qu'est-ce qu'un joint de grains ?



L. Priester

Depuis une dizaine d'années, un effort particulier a été entrepris par les physiciens et les chimistes dans le domaine de l'étude des surfaces. Si le mot « surface » est parfaitement défini géométriquement, il présente une ambiguïté du point de vue physique. Il n'existe pas, en effet, de limite matérielle rigoureusement bidimensionnelle, à l'échelle atomique, mais toujours une zone complexe d'interaction entre la matière et le milieu extérieur.

L'appellation « interfaces » nous semble mieux appropriée pour traduire aussi bien la zone de contact solide-gaz, liquide-gaz, solide-liquide que solide-solide : dans tous les cas, il y a interprétation des milieux :

- adsorption d'atomes du gaz ou du liquide à la surface du solide,
- double couche d'espèces chargées entre le solide et un électrolyte liquide,
- diffusion mutuelle des atomes d'un solide dans l'autre pour obtenir, par soudage par exemple, un lien solide-solide.

Parmi les interfaces solide-solide, une place à part doit être faite à celles obtenues naturellement dans les matériaux cristallins (métaux, oxydes, semi-conducteurs), à savoir les limites entre « cristaux » ou « grains » de différentes orientations. Ces interfaces sont appelées « joints de grains ». Les cristaux contigus peuvent également être de natures et/ou de structures différentes si le matériau est polyphasé. On parle alors de « joints de grains interphases ».

Les chimistes, qui connaissent bien le rôle important des surfaces dans les processus de catalyse hétérogène, peuvent, par analogie, concevoir que certains phénomènes avantageux ou nuisibles interviennent préférentiellement aux joints de grains des matériaux cristallins. On peut citer, entre autres, l'oxydation et la corrosion intergranulaires, la germination et la croissance d'une nouvelle phase à partir des interfaces, la fragilité et la rupture des joints de grains, la conduction électrique modifiée dans la zone du joint de grains.

Les conséquences pratiques de ces phénomènes et leur importance économique (danger et coût des dégradations par corrosion, avantage financier considérable de pouvoir utiliser des polycristaux de silicium au lieu de monocristaux dans les photopiles solaires..) justifient le développement des recherches fondamentales entreprises tant du point de vue de la structure que des propriétés des joints de grains. L'enjeu de ces recherches nécessite la convergence des efforts des physiciens et des chimistes.

Dans cet exposé, nous nous attacherons à décrire les modèles



M. Déchamps

actuels de structure d'équilibre des joints de grains et les défauts de cette structure. Si les résultats concernent le plus souvent les métaux, les modèles restent valables quel que soit le matériau polycristallin et ne doivent être considérés, dans tous les cas, que comme des approches de la réalité du joint de grains.

II. Structure d'équilibre des joints de grains

La structure d'un joint de grains dépend :

- de paramètres cristallographiques qui décrivent, d'une part, une opération d'interfaces (ou relation d'orientation) entre grains adjacents (3 degrés de liberté macroscopiques) et, d'autre part, l'orientation cristallographique du « plan de joint » (2 degrés de liberté). Ces cinq paramètres caractérisent le joint de grains à l'échelle macroscopique.
- de la nature des relaxations atomiques qui permettent au joint d'adopter une configuration d'énergie minimale; deux approches de la structure fine du joint de grains existent :
 - a) l'approche géométrique basée sur le formalisme de Bollmann (1) qui a décrit l'interface en termes d'arrangements périodiques de zones en bon accord atomique et de zones où se localisent les contraintes sous forme de défauts linéaires appelés « dislocations structurales ou intrinsèques ».
 - b) l'approche énergétique ou analytique qui vise à définir, grâce aux calculs sur ordinateur, la position exacte des atomes dans le joint de grains.
- de la distribution des atomes ségrégués dans le joint de grains. Cette distribution peut être considérée comme inhérente à la structure d'équilibre de l'interface si l'impureté est présente dans le matériau à une teneur inférieure à sa limite de solubilité et si le joint est immobile.

II.1. Description cristallographique du joint de grains

II.1.1. Opération d'interface. Notion de coïncidence

La superposition de deux réseaux cristallins étendus à l'espace forme un biréseau. L'opération d'interface qui, dans le biréseau, permet de passer d'un réseau au second est, généralement, le produit de deux transformations, une translation microscopique et une rotation macroscopique qui confèrent au biréseau six degrés de liberté (dont trois macroscopiques) (2). Dans le cas de systèmes cristallins simples, en particulier cubiques, on peut négliger dans une première approche l'opération de translation. Une relation d'orientation entre deux grains voisins est alors donnée par une rotation d'axe R et d'angle θ ce qui correspond à trois degrés de liberté. Dans les systèmes de haute symétrie, un grand nombre de solutions équivalentes permettent de décrire cette relation, il s'avère alors nécessaire de normaliser la description pour obtenir une solution unique dite « désorientation (R_0, θ_0) » (3, 4). La désorientation est déterminée expérimentalement par diffraction électronique (5, 6, 7, 8).

Il existe des valeurs particulières du couple (R, θ) telles que les deux réseaux possèdent un certain nombre de nœuds communs. Ces sites communs forment le réseau périodique « C.S.L. » (Coincidence Site Lattice) défini par le nombre Σ , ou degré de coïncidence, qui est le rapport des volumes de la maille C.S.L. à la maille élémentaire des réseaux cristallins. Les couples (R, θ) donnant lieu à des réseaux C.S.L., ont été déterminés pour les systèmes cubiques et hexagonaux (9, 10, 11). Σ représente aussi l'inverse de la fraction des nœuds de chaque réseau associés aux sites de coïncidence (figure 1). Dans l'hypothèse fondamentale de la théorie géométrique du joint, où l'interface est ordonnée, Σ est une mesure de l'ordre dans l'interface entre les deux cristaux. En l'absence d'interface, dans le monocristal, la coïncidence est complète et

Notons que, dans les matériaux réels, on ne peut jamais atteindre les propriétés intrinsèques d'un joint de grains que masquent, en quelque sorte, les impuretés. Cette remarque explique que la plupart des études fondamentales ont été réalisées sur des métaux, plus faciles à purifier que les autres matériaux.

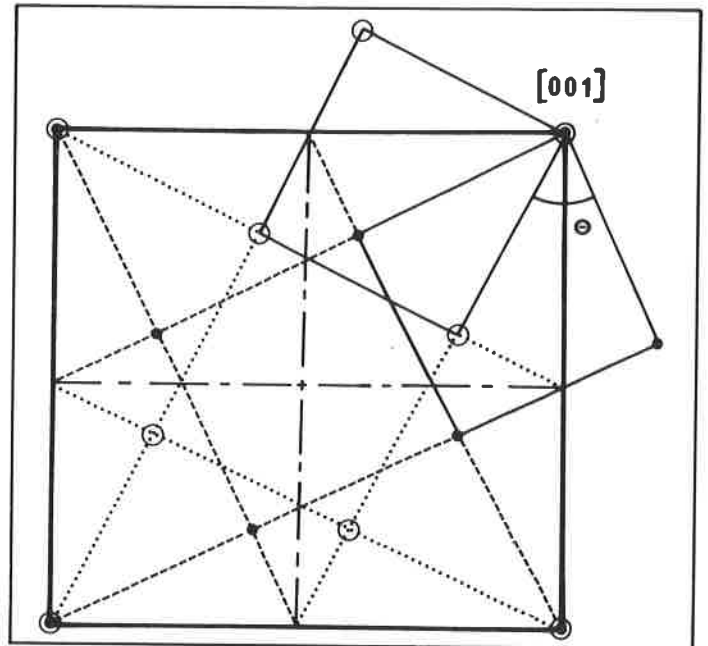


Figure 1. Relations entre réseaux cristallins, réseau de coïncidence et réseau « O » dans la structure cubique.

- Nœuds du réseau 1
- Nœuds du réseau 2
- ⊙ Site commun
- Réseau de coïncidence (CSL)
- - - Réseau « O »

- Dans cet exemple, le réseau de coïncidence d'indice $\Sigma = 5$ est obtenu par une rotation $\theta = 36,9^\circ$ du réseau 2 par rapport au réseau de référence 1 autour de l'axe [001]. Les nœuds communs aux deux réseaux définissent le réseau C.S.L.
- Le réseau « O » généralise le concept de coïncidence à l'ensemble des points homologues des deux réseaux.
- Les nœuds du réseau « O » définissent les zones de bon accord des deux réseaux. Les zones de mauvais accord sont concentrées dans les plans médiateurs des segments joignant les nœuds « O » proches voisins.

$\Sigma = 1$. Toutefois, lorsque Σ augmente au-delà d'une certaine valeur, la coïncidence de sites n'a plus de signification physique.

Si un joint entre deux cristaux en position exacte de coïncidence se confond avec un plan dense du réseau C.S.L., c'est un « joint coïncident »; il possède une périodicité bidimensionnelle. Cette position est rarement atteinte, mais les joints dans deux cristaux de désorientation proche d'une position de coïncidence peuvent conserver une périodicité bi ou unidimensionnelle (cf. § II.2.2.) : ce sont des « joints spéciaux »*. Pour des positions éloignées de toute coïncidence ou pour des valeurs de Σ trop élevées, il n'existe plus de périodicité significative dans les joints de grains qui sont alors des « joints généraux ».

Géométriquement, deux paramètres suffisent à définir le plan du joint par rapport au réseau cristallin de référence.

* Il se pose évidemment le problème de l'écart admissible à la coïncidence : nous reviendrons ultérieurement, à plusieurs reprises, sur la notion de spécialité.

II.1.2. Plan du joint de grains

Géométriquement, deux paramètres suffisent à définir le plan du joint par rapport au réseau cristallin de référence.

On peut concevoir ce plan comme le lieu où se concentrent les cœurs des contraintes périodiques résultant de la désorientation intercrystalline.

Dans les modèles structuraux géométrique et analytique, le plan du joint, considéré comme un plan de forte densité d'atomes coïncidents, est, le plus souvent, un plan de symétrie des deux cristaux. En réalité, ce plan peut adopter n'importe quelle position dans le biréseau; cette remarque nous conduit à définir trois types de joints de grains dont la connaissance diffère fortement : le joint « théorique », le joint réel « préfabriqué », le joint réel « naturel ».

- **Le joint théorique** : lorsqu'on calcule les configurations des atomes dans l'interface correspondant à des minimums énergétiques, on se fixe les huit paramètres cristallographiques. Les directions du vecteur de translation et de l'axe de rotation par rapport au plan du joint sont donc parfaitement définies, choisies généralement perpendiculaires ou parallèles à ce plan et correspondant à un joint spécial. En particulier, la position de l'axe R, normal au plan du joint ou contenu dans ce plan, permet de définir respectivement « le joint de torsion » et le « joint de flexion » qui diffèrent par la nature de leurs relaxations atomiques.

- **Le joint réel préfabriqué** : pour confirmer les résultats des calculs et/ou pour valider le modèle géométrique, de nombreux travaux ont lieu sur des bicristaux dont on contrôle assez bien la désorientation et le plan d'accolement. Diverses techniques de fabrication existent :

- a) évaporation de films métalliques de quelques centaines d'ångströms d'épaisseur sur des supports monocristallins préorientés, suivie de soudure de deux de ces films (12),
- b) solidification lente à partir de germes préorientés (13, 14),
- c) croissance épitaxiale sur bicristal de sel gemme (15).

On obtient ainsi un joint de grains dont on connaît les cinq degrés de liberté macroscopiques correspondant à la rotation (R, θ) et au plan du joint (les trois paramètres associés à la translation sont de l'ordre des distances interatomiques et ne peuvent être déterminés expérimentalement). Les paramètres obtenus présentent quelques faibles écarts par rapport aux valeurs souhaitées mais la diffraction électronique permet de les redéterminer avec précision.

Bien que réel, ce type de joint de grains se rapproche plus du joint théorique précédent que du joint réel naturel dans la mesure où son caractère fondamental de torsion ou de flexion reste connu.

- **Le joint réel naturel** : dans un polycristal, on peut déterminer par diffraction électronique l'orientation du plan du joint entre deux grains dans un référentiel attaché à chaque grain avec une précision moins bonne ($\pm 4^\circ$) que celle obtenue pour la désorientation. Comme pour les joints préfabriqués, on connaît donc cinq degrés de liberté qui décrivent correctement l'interface d'un point de vue cristallographique mais on ne peut situer l'axe de rotation (qui peut être l'une quelconque des différentes solutions relatives R, θ) par rapport au plan du joint. Les joints naturels diffèrent essentiellement des joints préfabriqués par l'inadéquation des concepts de torsion et de flexion*.

Notons, par ailleurs, que le plus souvent dans les polycristaux, les joints de grains sont curvilignes à l'échelle macroscopique et présentent un phénomène de « marches » (faceting) visibles, selon leurs hauteurs, à l'œil ou au microscope électronique. Ces facettes se forment pour des raisons purement thermodynamiques et ne correspondent pas obligatoirement aux plans de plus grande densité atomique (16, 17, 18).

* Dans certains joints « naturels » présentant des phénomènes périodiques en microscopie électronique, l'étude de ces phénomènes permet de remonter à un caractère fondamental de torsion ou de flexion du joint mais la cristallographie seule ne permet pas de le prévoir.

Le plan du joint de grains est donc une notion complexe qui constitue une limite pour l'application des modèles théoriques structuraux à l'étude des joints de grains des matériaux réels.

II.2. Modèles géométriques de la structure des joints de grains

La première théorie de la structure du joint de grains, acceptée pendant de nombreuses années, était la théorie du ciment amorphe de Rosenhain (19); selon cette théorie, le joint était constitué d'une couche amorphe où les atomes étaient disposés au hasard. Hargreaves et Hills furent les premiers à suggérer que le joint est une zone de transition où les positions des atomes représentent un compromis entre l'arrangement cristallin des grains adjacents (20). Un progrès décisif dans la connaissance du joint de grains a été fait avec Shockley et Read qui décrivent un joint de flexion de faible angle de désorientation par une succession de dislocations-coin (21) (figure 2).

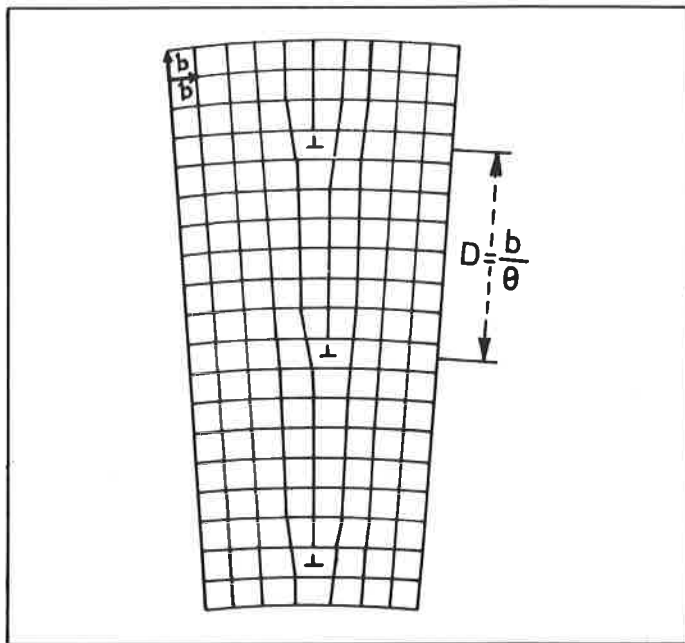


Figure 2. Modèle de Read et Shockley pour les joints de faible désorientation.

Deux cristaux désorientés d'un angle θ sont réunis pour former un bicristal. Cet assemblage ne demande qu'une déformation élastique des plans atomiques proches du joint sauf là où un plan d'atomes se termine sur le joint en une dislocation coin symbolisée par \perp . Si θ est petit, la distance D entre dislocations de vecteurs de Burgers \vec{b} est $\approx |\vec{b}|/\theta$ (21).

Le modèle géométrique récent de Bollmann est basé sur un principe fondamental des sciences physiques : lorsque deux entités sont en relation, il existe toujours une invariance, c'est-à-dire qu'on peut toujours établir une loi de conservation. Dans le cas de deux grains adjacents, ce principe conduit à penser qu'un ordre commun aux deux cristaux, correspondant à une situation énergétiquement favorable tend à être préservé dans la région intergranulaire. Selon la désorientation entre les cristaux adjacents, les deux invariants possibles sont :

- le monocristal (si les deux cristaux sont faiblement désorientés),
- le réseau de sites de coïncidence (si les deux cristaux sont proches d'une désorientation de coïncidence).

Bollmann (1) a développé un formalisme qui permet de décrire tout joint de grains comme un réseau de dislocations dites « structurales » ou « intrinsèques » qui compensent la déviation à

l'invariant choisi et qui rendent totalement compte de la désorientation entre les deux cristaux. Cette description s'appuie sur deux outils mathématiques qui sont le réseau « O » et le réseau « D.S.C. ».

II.2.1. Réseau « O » et dislocations primaires

Le réseau « O » étend la notion de coïncidence, qui ne concerne que les nœuds dans le réseau C.S.L., à tous les points de mêmes coordonnées dans les mailles élémentaires de chaque cristal. Le réseau C.S.L. est donc un sous-ensemble du réseau « O » (figure 1). Les nœuds du réseau « O » définissent les régions de bon raccordement des deux réseaux cristallins où l'invariant monocristallin est préservé. En revanche, les relaxations qui permettent d'accomoder la désorientation sont concentrées sur les parois des cellules définies par les plans médiateurs des segments joignant les nœuds O en position de proches voisins.

Le modèle du réseau « O » permet ainsi de localiser les défauts de relaxation à l'intersection de l'interface choisie et les parois des cellules « O ». Ces défauts sont des dislocations où se concentrent les contraintes associées aux désaccords atomiques entre cristaux (figure 3); elles présentent la même périodicité que le réseau « O » dont ce dernier est une image.

Pour de faibles désorientations, le joint a une périodicité de grande longueur d'onde, les distances entre dislocations dans le réseau sont relativement grandes. Si le plan du joint est favorablement orienté par rapport à l'axe de rotation, on peut visualiser ce réseau à deux dimensions par un contraste de contrainte en microscopie électronique en transmission (figure 4) (22, 23).

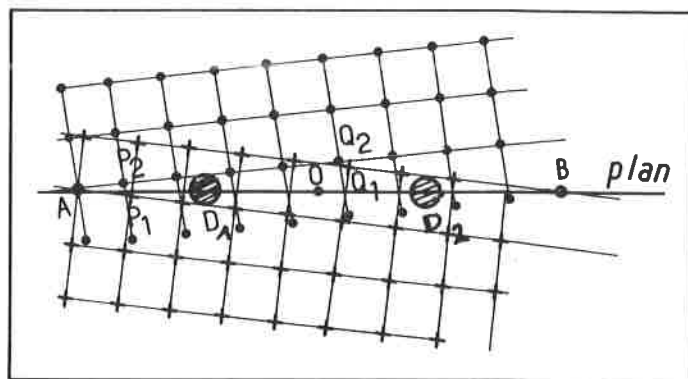


Figure 3. Définition des dislocations primaires grâce au réseau « O ».

- A, B, O : sites du réseau « O » qui définissent les zones de bon accord (A et B sont également des nœuds du réseau CSL).
- Si AOB est le plan du joint, les zones de mauvais accord (dislocations primaires) seront localisées en D_1 et D_2 , intersections du plan du joint avec les parois des cellules « O ».
- $\left. \begin{matrix} Q_1 \text{ et } Q_2 \\ P_1 \text{ et } P_2 \end{matrix} \right\}$ points homologues assimilés à un seul site.

Lorsque la désorientation augmente, les contraintes élastiques se chevauchent et l'on ne peut plus individualiser les dislocations primaires en microscopie électronique. Cependant, l'existence d'une périodicité associée au réseau « O » a été prouvée

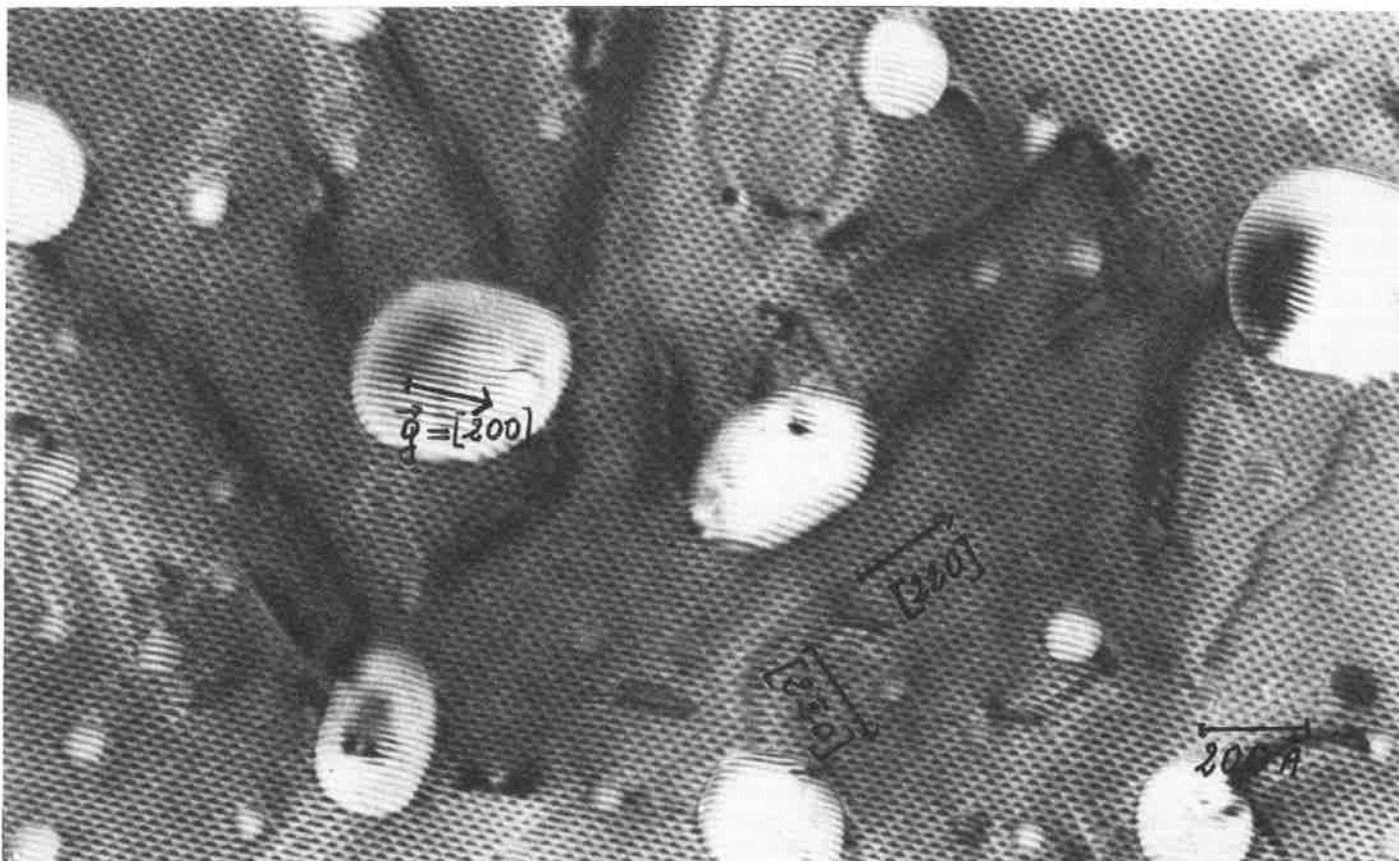


Figure 4. Mise en évidence, dans l'or, d'un réseau bidimensionnel de dislocations primaires alignées selon les directions $\langle 110 \rangle$ dans un joint de torsion $[001]$ ($\theta \neq 3^\circ$, $d = 50 \text{ \AA}$).

- Lorsqu'une ligne de dislocation est isolée, elle peut apparaître sous forme d'une ligne noire sur une micrographie électronique.
- Lorsque deux dislocations s'intersectent, le contraste se trouve modifié à l'intersection.
- Si deux ou plusieurs réseaux de dislocations forment des arrangements périodiques, on peut observer une « grille » optique qui reflète la périodicité des dislocations.

indirectement pour tout joint de grains, y compris pour les fortes désorientations (24, 25).

Le concept du réseau « O » reste, malgré tout, limité dans la mesure où il s'appuie sur une notion de coïncidence ne tenant pas compte de tous les points homologues possibles des réseaux cristallins que l'on peut envisager en faisant intervenir une opération d'interface généralisée (2).

II.2.2. Réseau « D.S.C. » (Displacement Shift Complete) et dislocations secondaires

Si deux cristaux sont fortement désorientés, l'écart par rapport au monocristal ne permet pas, en général, de traduire totalement leur désorientation. On peut considérer que la périodicité des relaxations primaires n'est pas parfaite. On fait alors l'hypothèse que l'interface a tendance à adopter une configuration atomique correspondant à celle du réseau C.S.L. le plus voisin qui devient alors un invariant de référence pour ce joint. Ceci suppose, dans la région du joint, des déplacements relatifs des atomes de deux cristaux, déplacements dont les vecteurs de base sont définis par le réseau D.S.C. et dont résultent les dislocations secondaires. Celles-ci peuvent être considérées comme des défauts périodiques dans l'arrangement des dislocations primaires, leur périodicité étant liée à celle du réseau D.S.C.

Pour chaque réseau de coïncidence, on peut déterminer analytiquement un réseau D.S.C. (1, 26, 27); ce dernier peut être construit à partir des vecteurs translation des réseaux des deux grains en position de coïncidence (figure 5). Si un joint possède une désorientation voisine d'une position de coïncidence, selon la position de son plan par rapport à l'axe de rotation, c'est-à-dire par rapport aux vecteurs de base du réseau D.S.C., on peut prévoir l'existence de réseaux bi ou unidimensionnels de dislocations secondaires. La microscopie électronique ne révèle ces dislocations que pour des positions de coïncidence physiquement significatives (Σ peu élevé) auxquelles correspondent des vecteurs de base de réseau D.S.C. suffisamment grands* (28). En effet, les volumes des

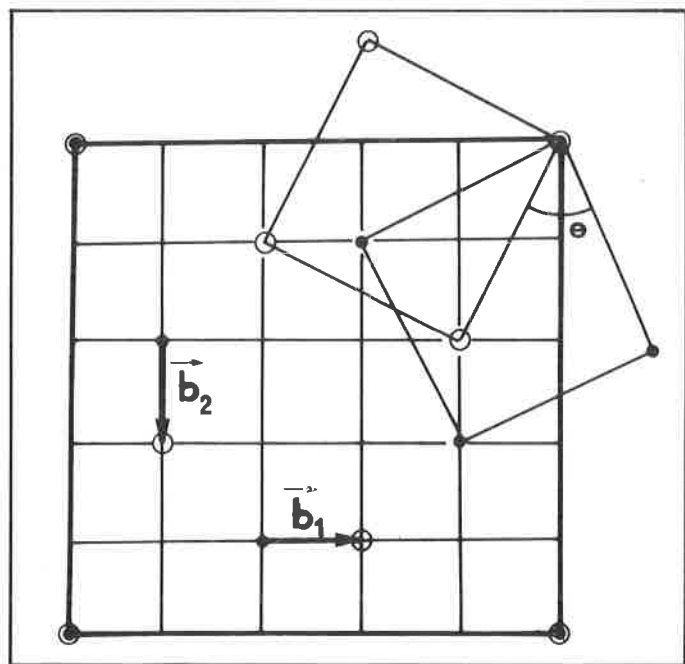


Figure 5. Construction du réseau « D.S.C. » dans une maille de coïncidence $\Sigma = 5$ (voir figure 1).

— Réseau de coïncidence
 — Réseau « D.S.C. »

\vec{b}_1 et \vec{b}_2 sont les vecteurs différences les plus petits des réseaux 1 et 2.

* Voir plus loin.

mailles des réseaux C.S.L. et D.S.C. varient en sens inverse et, lorsque Σ augmente, les vecteurs de base du réseau D.S.C. dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation deviennent infiniment petits.

Cependant, dans certains joints dont la désorientation est voisine de celle correspondant à un Σ élevé, on peut également visualiser un phénomène périodique unidimensionnel si l'axe de désorientation est un axe simple ($\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ pour les systèmes cubiques); ce modèle est appelé selon les auteurs « Plane Matching » (29) ou C.A.D. (Coincidence Axis Direction) (31), il fait intervenir le vecteur de base du réseau D.S.C. parallèle à l'axe de rotation. On peut le considérer comme un cas limite d'application du modèle de Bollmann pour des valeurs de Σ infinies (30, 31).

II.2.3. Conclusion

En résumé, selon le formalisme de Bollmann, tout joint de grains peut être décrit par des arrangements périodiques de dislocations « intrinsèques » qui peuvent être vues comme les opérateurs de translation des atomes dans la région du joint de grains. Les vecteurs de translation ou vecteurs de Burger des dislocations ne sont pas quelconques*; ils sont définis par les réseaux « O » et D.S.C. :

- si ces vecteurs sont les vecteurs de Burger des cristaux, ils permettent de préserver l'invariant monocristallin par l'intervention de dislocations primaires,
- si ces vecteurs appartiennent au réseau D.S.C. (vecteurs de base ou combinaison linéaire de ces vecteurs), ils permettent de préserver l'invariant que constitue tout réseau C.S.L. par l'intervention de dislocations secondaires.

Dans tous les cas, les vecteurs de translation sont des vecteurs du biréseau (c'est-à-dire entre nœuds des deux réseaux en position de coïncidence, y compris $\Sigma = 1$), on dit alors que ces dislocations sont des dislocations parfaites du joint de grains.

Si, maintenant, on tient compte d'une translation dans la relation d'orientation relative des cristaux, des déplacements inférieurs aux distances interatomiques peuvent intervenir donnant lieu à des dislocations partielles du joint de grains (32, 33). C'est dire que, si le formalisme de Bollmann est limité aux joints et aux systèmes cristallins relativement simples, un formalisme géométrique plus général prenant en compte les six degrés de liberté dans l'opération d'interface (2) n'exclut pas, a priori, la description de tout interface complexe en termes de dislocations structurales, parfaites ou partielles, donnant un intérêt nouveau au modèle géométrique.

II.3. Modèles énergétiques analytiques des joints de grains

II.3.1. Introduction

Parallèlement à l'apparition et à la vulgarisation d'ordinateurs puissants, une nouvelle génération de modèles s'est développée dès la fin des années 60. Basés sur le calcul de simulation (35 à 38), ces modèles énergétiques statiques** prennent pour critère la minimisation de l'énergie totale d'une structure de joint par rapport aux paramètres qui caractérisent le bicristal, à savoir, pour une désorientation et un plan de joint de grains donnés :

- le nombre d'atomes de la zone intergranulaire qui constitue le micro-spécimen,

* La contrainte élastique associée à une dislocation dépend de son vecteur de Burger; en particulier, si ce vecteur est très petit, le contraste de la dislocation en microscopie électronique, fonction du champ de contrainte, est très faible : la dislocation est alors invisible.

** Récemment, la modélisation analytique a progressé grâce à l'introduction de la dynamique moléculaire (réf. 34, par exemple). Nous nous contenterons d'esquisser les modèles analytiques statiques où les atomes sont supposés fixes. Les problèmes à surmonter sont d'ailleurs largement communs aux deux catégories de modèles.

- la position relative des deux cristaux, définie par un vecteur translation,
 - les positions des atomes du micro-spécimen.
- Ces deux dernières catégories de paramètres définissent directement l'énergie du joint.

II.3.2. Choix d'un micro-spécimen

Souvent de forme parallélépipédique, le micro-spécimen doit répondre à deux nécessités contradictoires :

- d'une part, la capacité de l'ordinateur et le temps de calcul imposent de limiter le nombre de variables et, par conséquent, le volume du spécimen;
- d'autre part, la cellule bicristalline constituant le spécimen doit être représentative du comportement intergranulaire, donc d'un volume suffisant pour inclure les « anomalies », notamment énergétiques, associées à l'existence du joint.

En pratique, le volume du spécimen est déterminé d'une manière semi-empirique en se basant sur la périodicité du réseau de coïncidence (réseau C.S.L.) associée au biréseau (cf. § II.2.2.) et sur les résultats des calculs.

Le réseau C.S.L. permet de définir la base du parallélépipède, parallèle au plan du joint.

Le calcul montre par ailleurs que l'énergie du joint est, pour l'essentiel, localisée dans une épaisseur qui ne dépasse pas 3 à 6 plans interatomiques de part et d'autre du plan du joint (38, 39), ce qui permet de fixer la hauteur du spécimen parallélépipédique.

II.3.3. Energie libre du joint

Soient ΔH , ΔS , ΔU et ΔG les enthalpie, entropie, énergie interne et énergie libre intergranulaires, c'est-à-dire les différences d'enthalpie, d'entropie, etc. entre le cristal parfait et le bicristal. L'énergie libre intergranulaire s'exprime approximativement par

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Malheureusement, la résolution mathématique rigoureuse de la structure intergranulaire d'énergie libre minimale constitue un problème inextricable. Aussi, scinde-t-on la difficulté en deux en calculant successivement l'enthalpie intergranulaire, qui constitue la contribution statique du réseau assimilable à 0 K, à l'énergie libre, et la contribution entropique.

La structure atomique d'équilibre à 0 K est la structure d'enthalpie minimale, structure que l'on sait calculer si on connaît le potentiel d'interaction interatomique.

On fait ensuite l'hypothèse qu'à toute température $T < T_{\text{fusion}}$ la structure d'énergie libre minimale reste inchangée.

Connaissant la structure d'équilibre atomique à chaque température, il est alors, en principe, possible d'approximer la contribution entropique.

a) Contribution statique à l'énergie libre intergranulaire.

Elle est calculée en simulant la structure du joint par une procédure de relaxation itérative au cours de laquelle le nombre d'atomes du spécimen (ou son volume) peut varier, ainsi que les positions relatives des atomes (relaxation) et des cristaux de manière à minimiser l'énergie. L'arrangement atomique d'enthalpie minimale représente la structure d'équilibre du joint.

En fait, on calcule l'énergie interne intergranulaire ΔU et on identifie ΔH à ΔU , ce qui se justifie dans le cas d'une phase condensée où le terme $\Delta(PV)$ de l'expression $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ est négligeable.

Dans son principe, l'évaluation de ΔU est simple puisque l'énergie interne intergranulaire est la différence entre l'énergie potentielle E du système bicristallin et l'énergie de la référence monocristalline.

$$\Delta U = E_{\text{bicristal}} - E_{\text{monocristal}}$$

Quant aux énergies potentielles, elles s'obtiennent par sommation du potentiel d'interaction interatomique à tous les atomes du micro-spécimen.

$$E = \Sigma \Phi(r).$$

Pour limiter les calculs, il est nécessaire de tronquer le potentiel, c'est-à-dire de limiter la distance d'interaction interatomique aux premiers seconds, 3^e... plus proches voisins. Les calculs détaillés sont en fait complexes du fait, notamment, des précautions à prendre pour tenir compte des conditions qui règnent aux frontières du micro-spécimen et dans le plan du joint.

La principale difficulté théorique porte cependant sur le choix du potentiel d'interaction interatomique.

Bien que certains potentiels à fondement théorique aient été proposés (41, 42), la plupart des calculs de simulation font appel à des potentiels empiriques qui se présentent sous forme d'expressions analytiques simples contenant un ou plusieurs paramètres ajustables (43). Parmi les plus courants, citons :

- le potentiel de Born Mayer :

$$\Phi(r) = A \exp [(r - r_0)/\rho]$$

(A est l'énergie d'interaction à la distance d'équilibre r_0). Il est inutilisable car il ne décrit que les interactions entre deux atomes très proches.

- les potentiels de Mie (Lennard-Jones) :

$$\Phi(r) = \frac{\Phi_0}{n-m} \left\{ m \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right\} = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n}$$

m (~ 12) est toujours supérieur à n (~ 6).

Ces potentiels sont particulièrement adaptés aux cristaux de gaz rares. Le premier terme simule les forces de répulsion, le second les forces de Van der Waals responsables de la cohésion cristalline.

- le potentiel de Morse :

$$\Phi(r) = D \{ \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r - r_0)] \}.$$

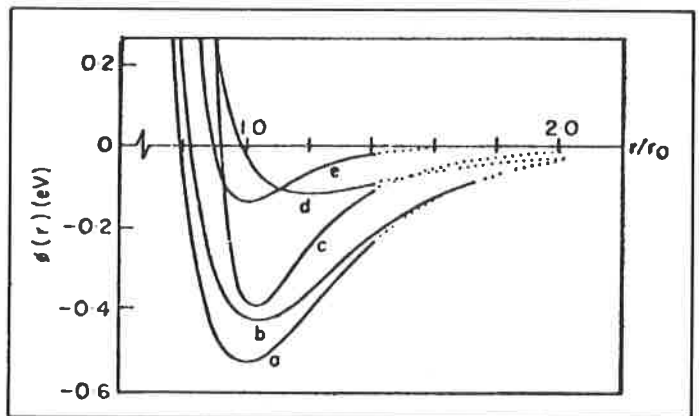


Figure 6. Forme de divers potentiels interatomiques dans le cas de l'aluminium (cité par 35).

Les paramètres ajustables permettent de modifier la profondeur, la position et la courbure du puits de potentiel.

- a) potentiel de Morse avec interactions limitées aux premiers voisins (troncature au plus proche voisin),
- b) potentiel de Morse tronqué au second plus proche voisin,
- c) potentiel de Lennard-Jones 6-12 tronqué au plus proche voisin,
- d) potentiel de Lennard-Jones 4-7 tronqué au plus proche voisin,
- e) potentiel de Morse (5-7) tronqué au plus proche voisin.

Les potentiels (a) à (d) sont calculés d'après l'énergie de sublimation, le potentiel (e) est calculé d'après l'énergie de formation des lacunes (38).

Ce potentiel est très utilisé pour les métaux.

- le potentiel de Johnson : constitué de 3, voire 10 segments (44), chacun de la forme

$$\Phi(r) = A(r - B)^3 + C.r + D.$$

Chacun de ces potentiels comporte un certain nombre de paramètres : A, r_0 et ρ (Born Mayer); A, B, n et m (Mie); D, α et r_0 (Morse); 12 paramètres (Johnson) qui sont ajustés au mieux pour rendre compte de certains faits expérimentaux (figure 6). Hasson, par exemple, ajuste les trois paramètres du potentiel de Morse en imposant l'égalité des valeurs calculées et mesurées de trois grandeurs physiques indépendantes : l'énergie de formation des lacunes, le paramètre du cristal et sa compressibilité à 0 °K (37). Les tableaux, ci-dessous, donnent quelques exemples numériques. Dans les calculs, ces potentiels sont en général tronqués, pour des raisons pratiques, entre le 2^e et le 6^e voisin.

Tableaux

1. Paramètres du potentiel de Morse d'après Girifalco et Weiser (45) et Hasson (37) (pour Al et Au).

Métal	(Å) ⁻¹	r_0 (Å)	D(eV)
Ag	1,3690	3,115	0,3323
Ni	1,4199	2,780	0,4205
Cu	1,3588	2,866	0,3429
W	1,4116	3,032	0,9906
Na	0,5899	5,336	0,06334
Al	2,350	2,876	0,1158
Au	2,841	2,882	0,1580

2. Paramètres du potentiel de Johnson (46) pour le fer α .

r (Å)	A(eV.Å ⁻³)	B(Å)	C(eV.Å ⁻¹)	D(eV)
1,90 — 2,40	— 2,195 976	3,097 910	2,704 060	— 7,436 448
2,40 — 3,00	— 0,639 230	3,115 829	0,477 871	— 1,581 570
3,00 — 3,44	— 1,115 035	3,066 403	0,466 892	— 1,547 967

Les paramètres A, B, C et D sont ajustés dans chaque intervalle de distance interatomique (colonne r) pour rendre compte de divers faits expérimentaux et assurer la continuité des trois segments.

La principale critique à l'encontre de ces potentiels tient au fait qu'il s'agit de potentiels de paire à force centrale, fonction uniquement de la distance internucléaire, et qui ignorent donc les forces de cohésion de volume (dues au gaz d'électron dans les métaux), et l'effet d'une charge d'espace éventuelle (composés ioniques) (48).

Bien que, physiquement, l'utilisation de tels potentiels soit très discutable, la méthode a le mérite de donner des résultats en bon accord avec l'expérience, au moins pour les métaux.

La figure 7 donne des exemples de calcul de l'influence de la désorientation θ sur l'énergie interne de joints de flexion et de torsion, c'est-à-dire sur l'énergie libre à 0 °K.

b) Contribution dynamique

Pour comparer la théorie aux résultats expérimentaux, il faut pouvoir calculer l'énergie libre à toute température T

$$\Delta G(T) \approx \Delta U(T) - T \Delta S(T)$$

L'énergie interne du joint ΔU est calculée à l'aide d'un potentiel à force centrale. Elle ne varie que très peu avec T. On considère en général que $\Delta U(T) \approx \Delta U(0^\circ K)$.

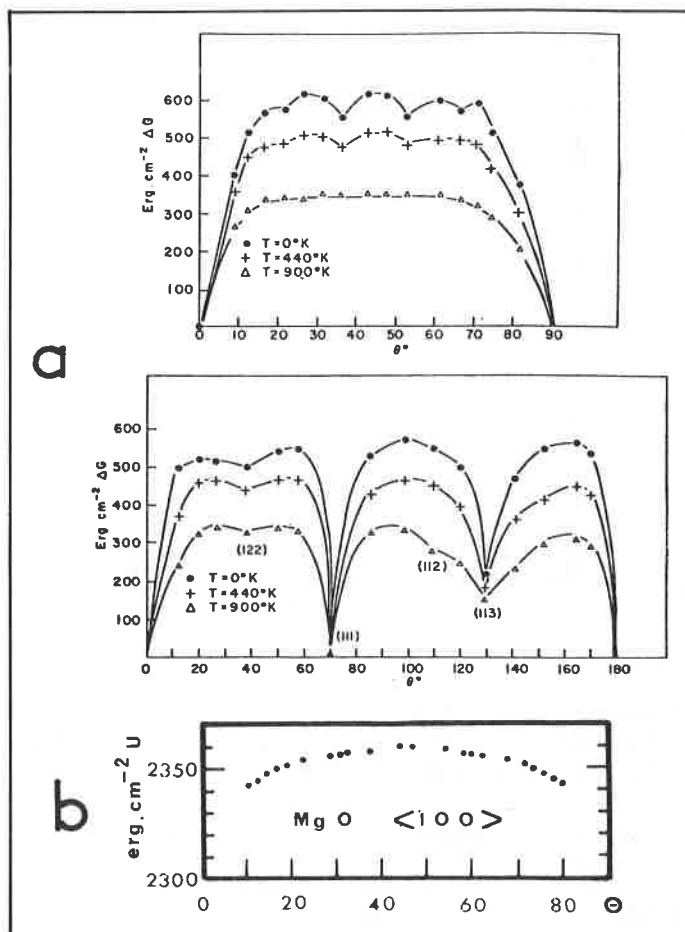


Figure 7. a) Influence de la désorientation θ sur l'énergie de joints de flexion symétrique d'aluminium d'axes $\langle 001 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ à trois températures (37).

La courbe à 0 K représente l'énergie interne intergranulaire. Les courbes correspondant à 440 K et à 900 K incluent des contributions entropiques.

Les désorientations correspondant aux macles (122), (111), (112) et (113) sont indiquées.

b) Influence de la désorientation θ sur l'énergie interne de joints de torsion d'axe $\langle 100 \rangle$. Cas de MgO (40).

L'évaluation de l'entropie intergranulaire elle-même est une opération extrêmement délicate car elle résulte de plusieurs contributions dont il faut apprécier les importances relatives et peu de chercheurs se sont hasardés à cet exercice.

D'après Hasson et al. l'entropie intergranulaire est la somme de deux contributions principales (47) :

- l'entropie de configuration des lacunes dans le joint (qui est modifiée par rapport au cristal parfait);
- l'entropie de vibration des atomes (qui est également affectée du fait de la présence du joint).

La figure 8 illustre l'importance relative de ces deux contributions dans le cas de joints de flexion. Elle met, en particulier, en évidence l'existence de minimums pour certaines désorientations de haute coïncidence.

II.3.4. Résultats

Sous réserve de la validité des hypothèses (potentiel, approximations), ces modèles énergétiques permettent de déterminer de nombreuses données caractéristiques des joints.

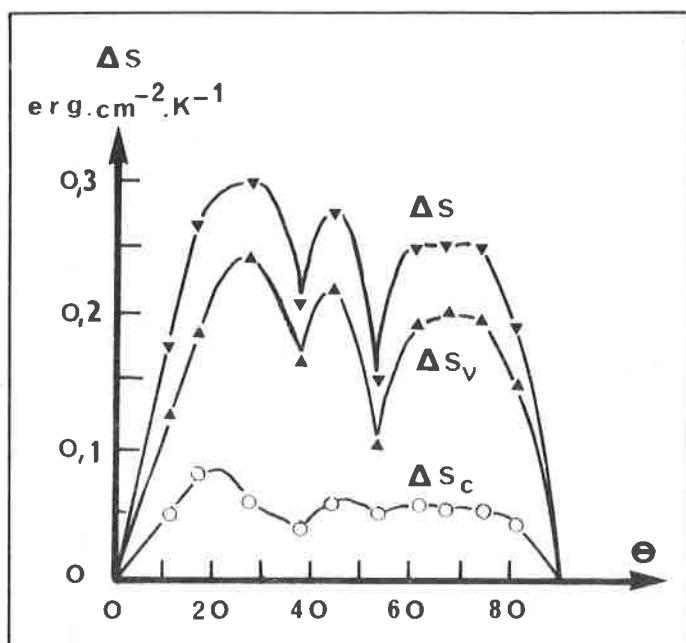


Figure 8. Influence de la désorientation θ sur l'énergie intergranulaire totale ΔS dans les joints de flexion d'axe $\langle 001 \rangle$ de l'aluminium à 640 K (47)

ΔS est la somme de deux contributions principales :

1. L'entropie de configuration ΔS_c , due aux lacunes,

2. L'entropie de vibration ΔS_v .

L'entropie de vibration présente des minimums marqués pour les désorientations de forte coïncidence.

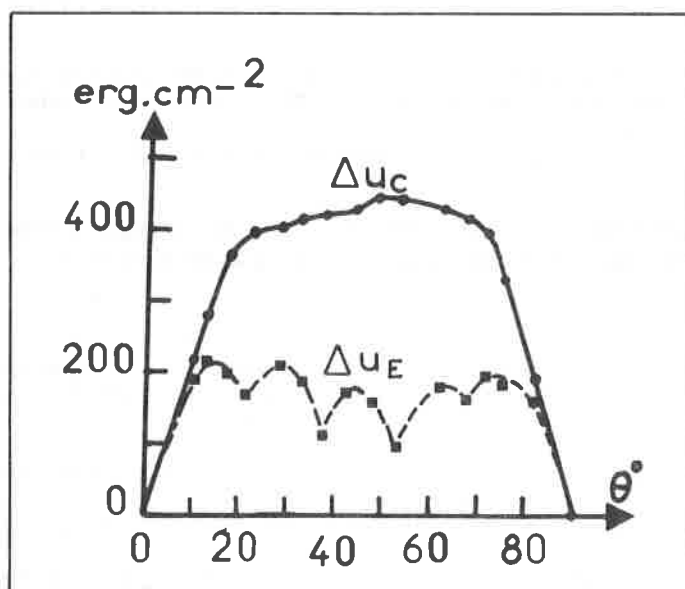


Figure 9. Influence de la désorientation θ sur l'énergie de cœur ΔU_c et l'énergie élastique ΔU_E de joints symétriques de flexion d'aluminium autour de l'axe $[001]$, d'après Hasson (37).

• L'énergie de cœur du joint représente la fraction de l'énergie intergranulaire due aux liaisons établies entre atomes situés de part et d'autre du plan de joint.

• L'énergie élastique est due à la déformation des deux zones monocristallines situées de part et d'autre du plan de joint.

1. Énergie intergranulaire

La figure 7a montre 2 exemples de l'influence de la désorientation sur l'énergie libre calculée de joints de flexion symétrique d'axes $[100]$ et $[110]$ respectivement.

La coïncidence des minimums de l'énergie interne et de l'entropie intergranulaire pour les désorientations de forte coïncidence se traduit, à haute température, par une diminution, voire une disparition, des minimums d'énergie libre. L'accord, au moins qualitatif, des modèles avec l'expérience s'est révélé tout à fait remarquable (37, 49-51).

2. Localisation de l'énergie intergranulaire

Le résultat des calculs est représenté sur la figure 9. Il montre que l'énergie du joint est très localisée. L'« énergie de cœur » ΔU_c du joint, due aux liaisons coupées (ou comprimées) de part et d'autre de l'interface, est environ 3 fois supérieure à l'énergie de déformation élastique ΔU_E des atomes situés à proximité, de part et d'autre de l'interface, sauf pour les faibles désorientations où $\Delta U_E \approx \Delta U_c$. On peut en conclure que les défauts qui permettent le raccordement des deux cristaux ont un champ de contrainte à court rayon d'action lorsqu'ils constituent une paroi de densité élevée (joints de forte désorientation). Au contraire, dans le cas de joints de faibles désorientation, on peut assimiler ces défauts à des dislocations individualisées dont le champ de contrainte à grand rayon d'action décroît en fonction de $1/r$.

3. Anisotropie d'énergie intergranulaire

Les modèles analytiques constituent un moyen de choix d'approcher le difficile problème de l'anisotropie de l'énergie interfaciale.

Hasson a ainsi calculé que, sauf cas particulier (proximité d'un joint de maile $[111]$ ou de forte coïncidence), l'anisotropie d'énergie intergranulaire est très faible, de l'ordre de 10^{-2}deg^{-1} pour l'aluminium.

4. Chaleur spécifique intergranulaire

La présence d'un joint contribue à accroître la chaleur spécifique d'une quantité $\Delta C = \frac{d}{dT}(\Delta U_v)$ où ΔU_v est l'accroissement de vibration qui résulte de la présence du joint; ΔC est de l'ordre de $10^{-8} \text{J.K}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et est toujours négligeable par rapport à la chaleur spécifique du cristal, sauf, éventuellement, à proximité de 0 K.

5. Structure fine des joints

Les modèles énergétiques analytiques permettent de préciser la structure fine des joints. La figure 10 illustre trois exemples des relaxations qui interviennent aux joints pour minimiser l'énergie. Elle montre clairement que les joints peuvent être décrits à l'aide de cellules polyédriques réparties périodiquement. Il est d'ailleurs intéressant de noter que, récemment, plusieurs auteurs ont montré que la structure du cœur de tout joint de grain pouvait être décrite par un arrangement régulier de groupements polyédriques d'atomes de nombre et de forme limités, appelés « deltaèdres » (52-53). Les deltaèdres * possibles constituent également les unités structurales de base dans les matériaux amorphes (figure 11), ce qui n'est pas sans rappeler les théories antérieures du joint de grains vu comme une couche amorphe entre deux cristaux. Ce modèle est similaire à celui trouvé pour les liquides par Bernal (54). Un joint spécial se distinguerait d'un joint général par l'existence d'un ordre à grande distance dans l'arrangement des deltaèdres.

Par ailleurs, la distribution des atomes dans l'interface a pu être prouvée indirectement par le calcul du facteur de structure de cet interface déterminée par rayons X (55) et, directement, pour quelques joints de torsion autour d'axes simples, par « image de réseau » en microscopie électronique à haute résolution (56).

* Un deltaèdre est un polyèdre dont les faces sont des triangles équilatéraux.

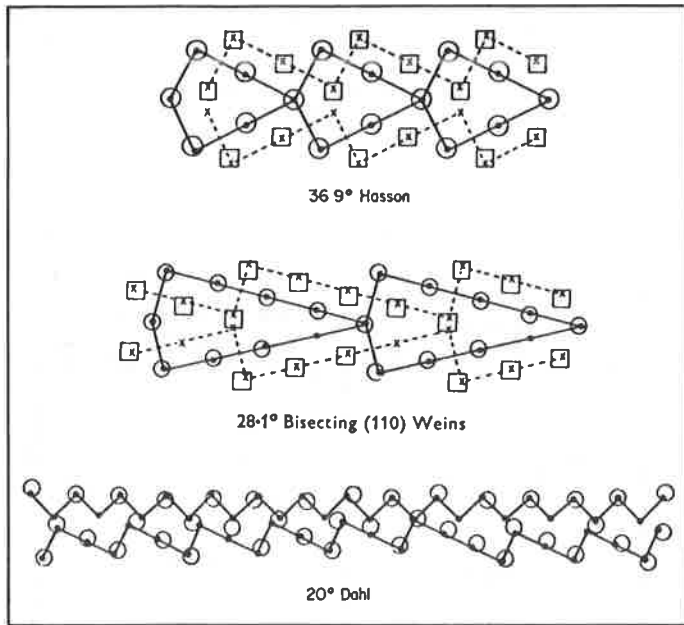


Figure 10. Simulation de joints de grains d'axe $\langle 100 \rangle$.

Les cercles et les carrés représentent les sites atomiques relaxés déduits du calcul de simulation.

Les points et les X représentent l'emplacement des atomes dans les modèles réticulaires rigides (cités par Harrison et al. (35)).

a) joint de flexion symétrique d'axe $\langle 100 \rangle$, $\theta = 36,9^\circ$.

b) joint de flexion symétrique d'axe $\langle 100 \rangle$, $\theta = 28,1^\circ$.

c) joint de flexion symétrique d'axe $\langle 100 \rangle$, $\theta = 20^\circ$.

6. Volume de formation du joint

Sa connaissance est utile pour étudier l'adsorption intergranulaire. Il est toujours supérieur à 0 et vaut environ $0,5 \cdot 10^{-8} \text{cm}^3$ par cm^2 de joint, sauf pour les faibles désorientations où il n'atteint pas cette valeur.

III. Structure hors d'équilibre du joint de grains

A la structure d'équilibre décrite précédemment se superposent le plus souvent et, en particulier, dans les joints réels, des défauts intergranulaires qui sont de deux types :

- les défauts ponctuels (lacunes-impuretés) : ils ne seront pas traités dans cet article bien qu'ils jouent très certainement un grand rôle dans la diffusion intergranulaire, en particulier dans les céramiques où ils contrôlent la charge électrique du joint.
- les défauts linéaires ou dislocations extrinsèques de joint de grains.

III.1. Définition d'une dislocation extrinsèque

Une certaine confusion existe dans la terminologie de ce type de défaut. On rencontre, entre autres, les appellations :

- dislocations de matrice absorbées,
- dislocations de matrice piégées (57),

qui ont l'inconvénient, selon nous, de confondre origine et définition. En effet, le terme « absorbé » ne permet pas de distinguer une dislocation intrinsèque d'une dislocation extrinsèque : les deux types de dislocations intergranulaires sont des dislocations de matrice absorbées. De plus, on peut envisager qu'une dislocation extrinsèque se forme directement dans un joint de grains sous l'effet d'une contrainte sans interaction matrice-joint.

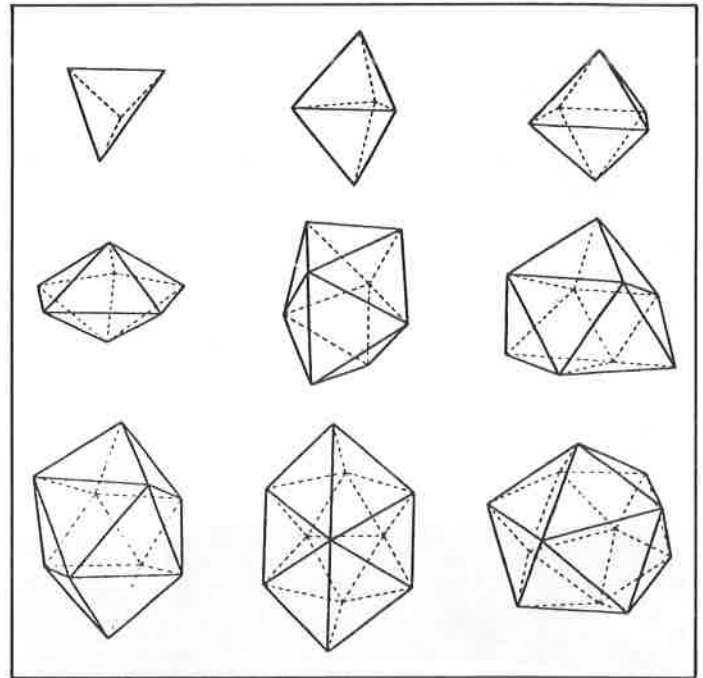


Figure 11. Les divers groupements polyédriques d'atomes possibles dans une interface.

II.3.5. Conclusion

Les modèles énergétiques analytiques constituent donc des outils extrêmement puissants qui semblent apporter des réponses précises à nombre de questions posées par les joints, mais ils restent d'un maniement très lourd et sont, à cet égard, complémentaires des modèles géométriques qui permettent de prévoir simplement les discontinuités de la structure intergranulaire ainsi que leur périodicité.

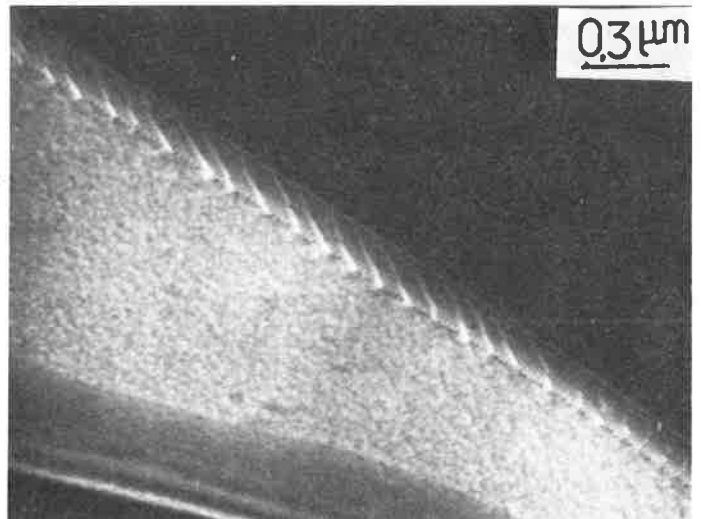


Figure 12. Réseau périodique de dislocations intrinsèques perturbé par des dislocations extrinsèques à contraste plus marqué et distribuées irrégulièrement dans le joint de grains (58).

L'appellation dislocation extrinsèque traduit bien le fait qu'il s'agit d'une perturbation du réseau d'équilibre des contraintes; c'est un défaut linéaire isolé (en ce sens qu'il est non périodique) et qui, contrairement aux dislocations intrinsèques, conserve un champ de contrainte élastique à grande distance.

Pratiquement, lorsque le réseau périodique des contraintes intrinsèques est visible en microscopie électronique, il est aisé de reconnaître une dislocation extrinsèque par la perturbation qu'elle provoque dans ce réseau (figures 4 et 12) (58). Dans un joint pris au hasard dans un polycristal, l'identification d'une dislocation extrinsèque est plus complexe car on peut la confondre avec une dislocation voisine du joint appartenant à l'un des cristaux adjacents. Plusieurs critères de morphologie et de contraste existent pour appuyer le caractère intergranulaire d'une dislocation visible sur une micrographie électronique dans la région du joint (figure 13) (1, 59). Très souvent, il est nécessaire de déterminer les

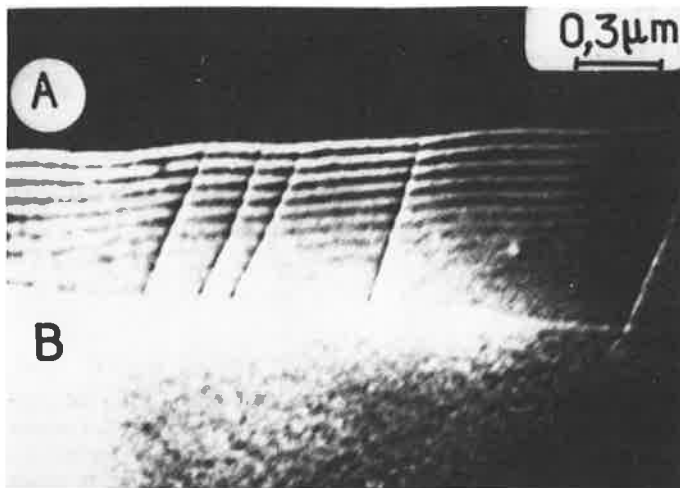


Figure 13. Micrographie électronique d'une dislocation extrinsèque en l'absence de visualisation des réseaux intrinsèques (59).

caractéristiques de la dislocation : sa direction \vec{u} , et son vecteur de Burgers \vec{b} , ce qui permet, de plus, d'analyser l'origine et les réactions de la dislocation dans le joint de grains (59-60).

III.2. Origine des dislocations extrinsèques

Elles peuvent provenir directement d'une distorsion du réseau d'équilibre sous l'effet d'une contrainte externe mais, le plus souvent, elles résultent de l'interaction des dislocations de matrice (c'est-à-dire des grains) avec le joint. On distingue deux types d'interaction (figure 14) :

- la dislocation de matrice traverse le joint en laissant dans l'interface une contrainte résiduelle à laquelle est associée une dislocation extrinsèque; dans ce cas :

$$\vec{b}_e = \vec{b}_A - \vec{b}_B$$

\vec{b}_e : vecteur de Burgers de la dislocation extrinsèque = vecteur du réseau D.S.C.

\vec{b}_A et \vec{b}_B : vecteurs de Burgers des cristaux A et B.

- la dislocation de matrice transfère intégralement son énergie à l'interface; dans ce cas :

$$\vec{b}_A = \sum_i \vec{b}_i^{(D.S.C.)}$$

Dans les deux cas, si les vecteurs de base du réseau D.S.C. sont très petits, les dislocations extrinsèques ne sont pas visibles en microscopie électronique (61); la réaction de dissociation est alors considérée comme une « dispersion » de la contrainte dans le joint de grains (62). On conçoit donc, selon ces modèles, que seuls les joints spéciaux retiendront les dislocations extrinsèques ($b^{(D.S.C.)}$)

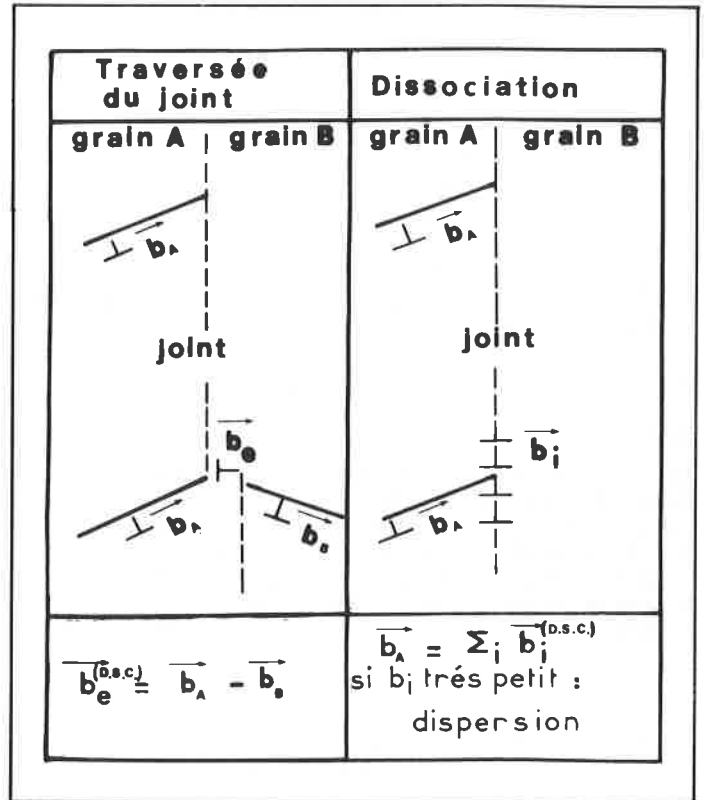


Figure 14. Schéma des interactions possibles entre une dislocation de matrice et un joint de grains.

non négligeables). Cependant, les réactions de dissociation ou de dispersion n'ont pas lieu quand les produits de ces réactions ne sont pas glissiles dans le plan du joint, c'est en particulier le cas à température ambiante où les dislocations extrinsèques conservent souvent un vecteur de Burgers de la matrice. Par ailleurs, ces réactions sont fortement influencées par la présence d'impuretés ségréguées dans le joint de grains; les critères géométriques deviennent alors inopérants (58-60).

III.3. Comportement des dislocations extrinsèques

Des réactions de glissement, montée, annihilation mutuelle, dissociation des dislocations ont lieu dans les joints de grains comme dans les cristaux eux-mêmes. Elles peuvent intervenir soit spontanément dès l'entrée de la dislocation dans le joint (cf. § III.2.), soit après une période d'incubation sous l'effet, le plus souvent, d'une augmentation de température; elles dépendent de l'histoire thermomécanique du matériau. Ces possibilités de déplacement et/ou de disparition des dislocations extrinsèques et, réciproquement, les conditions de leur stabilité sont extrêmement importantes à analyser si on veut comprendre les propriétés des interfaces : en effet, ces dislocations semblent conditionner la mobilité des joints de grains et, par conséquent, des processus comme la recristallisation ou la déformation plastique, et la résistance des matériaux. Le comportement des dislocations extrinsèques est également étroitement associé à celui des éléments ségrégués dans le joint de grains.

IV. Conclusion

Le développement de l'emploi des matériaux polycristallins nécessite non seulement des progrès dans l'étude des propriétés des cristaux constitutifs mais, de plus en plus, une meilleure connaissance des interfaces entre cristaux.

Les études récentes ont montré que l'arrangement des atomes dans ces régions intermédiaires diffère de celui qu'ils ont dans les cristaux mais qu'un certain ordre subsiste toujours. A partir de cet ordre ou « structure d'équilibre » et des écarts à cet ordre ou « défaut hors d'équilibre », on peut espérer comprendre certains

des processus élémentaires intervenant aux joints de grains et remonter ensuite à la contribution des interfaces aux propriétés du polycristal.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que ces modèles sont très imparfaits du fait, notamment, de l'utilisation de critères essentiellement géométriques qui négligent les principes fondamentaux de la théorie de la cohésion métallique. Il n'est donc possible d'en déduire que des propriétés géométriques telles que la périodicité d'éventuels réseaux de dislocations, ou énergétiques.

Bibliographie

- (1) W. Bollmann, « Crystal Defects and Crystalline Interfaces », *Springer Verlag*, New York, 1970.
- (2) D. Gratias, R. Portier, M. Fayard, M. Guymont, *Acta Cryst.*, 1979, 885.
- (3) H. Grimmer, *Acta Cryst.*, 1974, A 30, 685.
- (4) R. Bonnet, *Acta Cryst.*, 1980, A 36, 116.
- (5) C. T. Young, J. H. Steele, J. L. Lytton, *Met. Trans.*, 1973, 4, 208.
- (6) T. H. Karakostas, G. Nouet, G. L. Bléris, S. Hagege, Delavignette, *Phys. Stat. Sol.*, (a), 1978, 50, 703.
- (7) R. Bonnet, E. E. Laufer, *Phys. Status Solidi*, (a), 1977, 40, 599.
- (8) C. Fontaine, A. Rocher, *J. Microsc. Spectrosc. Electron*, 1979, 4, 19.
- (9) H. Grimmer, W. Bollmann, D. H. Warrington, *Acta Cryst.*, 1974, A 30, 197.
- (10) H. Mykura, « Grain Boundary Structure and Kinetics », A.S.M., 445, Ohio (1980).
- (11) D. H. Warrington, *J. de Physique*, 1975, 36, C4-87.
- (12) T. Y. Tan, J. C. M. Hwang, P. J. Goodhew, R. W. Balluffi, *Thin solid films*, 1976, 33, 1.
- (13) J. Z. Czocharlski, *Physik. Chem.*, 1918, 92, 473.
- (14) G. Dhalenne, A. Revcolevschi, A. Gervais, *J. Crystal Growth*, 1978, 44, 297.
- (15) F. Cosandey, S. K. Kang, C. C. Bauer, *J. Physique*, 1975, colloque 36 C4-53.
- (16) R. W. Balluffi, P. J. Goodhew, T. Y. Tan, W. R. Wagner, *J. Physique*, 1975, colloque 36, C4-17.
- (17) R. M. Allen, P. J. Goodhew, *Acta Met.*, 1977, 25, 1095.
- (18) R. J. Goodhew, T. Y. Tan, R. W. Balluffi, *Acta Met.*, 1978, 26, 557.
- (19) W. Rosenhain, *Metallurgist. suppl. to the Engineer*, 1925, 1, 2. *Ibid.*, 1927, 144, 422.
- (20) F. Hargreaves, R. J. Hills, *J. Inst. Metals*, 1929, 41, 257.
- (21) W. Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.*, 1949, 75, 692 et *Phys. Rev.*, 1950, 78, 275.
- (22) T. Schober, R. W. Balluffi, *Phil. Mag.*, 1969, 20, 511.
- (23) L. Priester, R. W. Balluffi, *J. Microsc. Spectrosc. Elect.*, 1979, 4, 615.
- (24) S. L. Sass, T. Y. Tan, R. W. Balluffi, *Phil. Mag.*, 1975, 31, 555.
- (25) T. Y. Tan, S. L. Sass, R. W. Balluffi, *Phil. Mag.*, 1975, 31, 575.
- (26) W. Bollmann, *J. of Microsc.*, 1974, 102, 233.
- (27) D. A. Smith, R. C. Pond, *Int. Metal Rev.*, 1976, 205, 61.
- (28) T. Schober, R. W. Balluffi, *Phil Mag.*, 1970, 21, 109.
- (29) P. H. Pumphrey, *Scripta Met.*, 1972, 6, 107.
- (30) D. H. Warrington, H. Grimmer, *Phil. Mag.*, 1974, 30, 461.
- (31) W. Bollmann, *Phys. Status Solidi*, (a), 1974, 21, 543.
- (32) R. C. Pond, V. Vitek, *Proc. Roy. Soc. London A*, 1977, 357, 453.
- (33) R. C. Pond, V. Vitek, *Proc. Roy. Soc. London A*, 1977, 357, 471.
- (34) M. Mashimoto, Y. Ishida, *J. Phys. F.*, 1980, 10, 1109.
- (35) R. J. Harrison, G. A. Buggeman, G. H. Bishop, *Grain Boundary Structure and Properties*, Ed. by G. A. Chadwick and D. A. Smith, Academic Press, 45-91 (1976).
- (36) M. Biscondi, *Interfaces et surfaces en métallurgie*, p. 149-170. Ecole d'été de métallurgie physique, Gassin, 1973. *Trans. Tech. Publications* (1975).
- (37) G. Hasson, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1972).
- (38) M. J. Weins, *Surf. Sc.*, 1972, 31, 885, M. J. Weins, A. Gleiter et D. Chalmers, *J. Appl. Phys.*, 1971, 42, 2639-45.
- (39) D. Wolf, Conf. on « Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems », 28 juillet-1^{er} août 1980, Université de Californie, Berkeley.
- (40) D. Wolf, R. Benedek, *Advances in Ceramics*, vol. 1, *Grain Boundary in Electronic Ceramics* (1981).
- (41) P. Ascarelli, *Phys. Rev. B.*, 1966, 143, 36.
- (42) H. B. Huntington, *Phys. Rev.*, 1953, 91, 1092.
- (43) M. Gerl, *Interfaces et surfaces en métallurgie*, p. 95. Ouvrage cité, voir référence 33.
- (44) A. Englert, H. Tompa, R. Bullough, *Fundamental Aspects of Dislocation Theory* (1970). NBS spec. Publ. 317, p. 273-83. U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C.
- (45) L. A. Girifalco, V. G. Weizer, *Phys. Rev.*, 1959, 114, 687.
- (46) R. A. Johnson, *Phys. Rev.* 1964, 134, A 1329.
- (47) G. Hasson, J. Le Coze, P. Lesbats, *C.R. Acad. Sci. C.*, 1971, 273, 1314.
- (48) W. D. Kingery, *J. Amer. Soc.*, 1974, 57, 1; *J. Amer. Soc.*, 1974, 57, 74.
- (49) G. Dhalenne, A. Revcolevschi, A. Gervais, *Phys. Stat. Sol.*, (a), 1979, 56, 1, 267.
- (50) G. Dhalenne, M. Dechamps, A. Revcolevschi, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1982, 1, à paraître.
- (51) N. A. Gjostein, F. N. Rhines, *Acta Metal.*, 1959, 7, 319.
- (52) M. F. Ashby, F. Spaeden, S et S. Williams, *Acta Metall.*, 1978, 26, 1647.
- (53) R. C. Pond, D. A. Smith et V. Vitek, *Acta Metall.*, 1979, 27, 235.
- (54) J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. A*, 1964, 280, 299.
- (55) P. D. Bristone et S. L. Sass, *Acta Metall.*, 1980.
- (56) O. L. Krivanek, S. Isoda et K. Kobayashi, *Phil. Mag.*, 1977, 36, 931.
- (57) D. J. Kingley, R. C. Pond, *Acta Metall.*, 1979, 27, 667.
- (58) S. Lartigue, O. Khalfallah, L. Priester, *Revue de Physique appliquée* (à paraître).
- (59) O. Khalfallah, thèse Orsay (1980).
- (60) O. Khalfallah, L. Priester, *Revue de Physique appliquée*, 1981, 16, 153.
- (61) W. A. T. Clark, D. A. Smith, *J. Mat. Sci.*, 1979, 14, 776.
- (62) H. Gleiter, *Scripta Met.*, 1977, 11, 305.