50376
1993
113

N° d'ordre : 1066

50376
1993
113

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Jérôme VASSEUR

ASPECTS THEORIQUES DE LA SEGREGATION D'IMPURETES AUX JOINTS DE GRAINS A FORTE DESORIENTATION DANS LES METAUX

soutenue le 5 Février 1993 devant la Commission d'Examen

J. LEFEBVRE	Professeur, Université de Lille I	Président
A. KHATER	Professeur, Université du Maine	Rapporteur
F. LARCHE	Professeur, Université de Montpellier II	Rapporteur
B. DJAFARI-ROUHANI	Professeur, Université de Lille I	Examinateur
L. DOBRZYNSKI	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (URA CNRS n° 801) dirigé par Monsieur le Professeur J.Lefebvre.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J.Lefebvre de l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Je suis très heureux de pouvoir exprimer ici toute ma reconnaissance envers Messieurs L.Dobrzynski, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique et B.Djafari-Rouhani, Professeur à l'Université de Lille I pour l'aide qu'ils ont apportée dans la conduite de ce travail.

Messieurs A.Khater, Professeur à l'Université du Maine (Le Mans) et F.Larché, Professeur à l'Université de Montpellier II ont accepté de juger ce travail. Qu'ils en soient chaleureusement remerciés.

Monsieur le Professeur P.Deymier de l'Université d'Arizona (Tucson, Arizona, U.S.A) m'a accueilli dans son laboratoire à l'automne 1991. La majeure partie de ce travail est le fruit de notre collaboration. Qu'il recoive ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je ne saurais, par ailleurs, manquer d'associer à ces remerciements I.Vasquez, I.Venkatraman, G.E.Jabbour et J.Weinberg pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé lors de mon séjour à l'Université d'Arizona.

SOMMAIRE

page

INTRODUCTION : 3

PREMIERE PARTIE : Interactions élastique et électronique entre impureté et joint de grains 20

I Modèle géométrique d'un joint de grains à forte désorientation 22

II Profil de concentration théorique 23

III Contribution élastique à l'énergie d'interaction entre impureté et joint de grains 25

III-1 : Position du problème 25

III-2 : Energie élastique d'interaction entre un défaut ponctuel et un défaut plan 26

III-3 : Facteur d'enrichissement du joint de grains 32

IV Contribution électronique à l'énergie d'interaction entre impureté et joint de grains 38

IV-1 : Position du problème 38

IV-2 : Procédure de calcul de l'énergie électronique d'interaction d'un défaut ponctuel avec un défaut plan 39

IV-3 : Energie électronique d'interaction entre un défaut ponctuel et un joint de grains dans l'aluminium et facteur d'enrichissement du joint de grains 44

DEUXIEME PARTIE : Influence de l'ordre dans le joint de grains sur la ségrégation d'impuretés **59**

I Modèle de joint de grains à forte désorientation 61

II Champ de contraintes 62

III Profil de concentration 65

APPENDICE **73**

CONCLUSION **78**

ANNEXE A **82**

ANNEXE B **113**

BIBLIOGRAPHIE **123**

INTRODUCTION

L'importance du phénomène de ségrégation d'impuretés aux joints de grains dans les matériaux polycristallins apparaît nettement dans de nombreux domaines technologiques ayant trait à la science des matériaux.

Ainsi en métallurgie, il est essentiel, afin d'obtenir des matériaux de haute qualité, de pouvoir contrôler et limiter la ségrégation d'impuretés.

Par exemple, des impuretés telles que le phosphore [1] ou les métalloïdes soufre, sélénium et tellure [2,3,4] en ségrégant aux joints de grains dans le fer, altèrent grandement la résistance mécanique des aciers.

Dans d'autres cas, la ségrégation permet d'améliorer les propriétés physiques d'un matériau. Ainsi, la ségrégation d'atomes de bore aux joints de grains du composé intermétallique Ni_3Al (matériau d'intérêt technologique car résistant aux hautes températures mais très fragile sous sa forme polycristalline) rend celui-ci plus ductile et son utilisation plus aisée [5,6,7].

Ces deux exemples nous permettent de constater que le phénomène chimique de ségrégation d'impuretés aux joints de grains joue un rôle clé dans la plupart des propriétés physiques des matériaux polycristallins. C'est pourquoi, il constitue depuis quelques dizaines d'années, un vaste domaine d'investigation tant théorique qu'expérimentale.

Le développement de techniques expérimentales performantes de haute résolution a permis de mettre en évidence l'importance de la structure du joint de grains dans la ségrégation d'impuretés. Citons pour exemples, les travaux de G.H.Bishop et al. [8] sur la ségrégation d'impuretés aux joints de grains dans le zinc où l'influence des impuretés sur la structure en facettes des joints de grains a été étudiée. S.Suzuki et al. [1] ont aussi révélé le fait que la ségrégation du phosphore dans le fer dépendait très fortement de l'orientation du plan du joint de grains. D.Bouchet et al. [9] ont prouvé que l'espace entre plans atomiques dans le joint de grains est le paramètre fondamental décrivant la propension à la ségrégation d'impuretés aux joints de grains dans le système Ni-S. K.E.Sickafus et al. [10] ont étudié la ségrégation d'atomes d'or aux joints de grains dans des alliages Fe-Au riches en fer et ont montré que la ségrégation d'or aux joints de grains modifie très fortement l'arrangement des dislocations dans les joints de grains du fer pur. Tous ces exemples nous prouvent clairement que ségrégation d'impuretés et structure des joints de grains sont fortement corrélés.

Afin de mieux comprendre ce fait expérimental, il a donc fallu élaborer des modèles de la structure des joints de grains.

La cristallographie des joints de grains est définie par 9 paramètres géométriques ou degrés de liberté. Considérons un joint de grains, comme étant une zone de contact entre deux grains adjacents. (On entend par grain, un cristal parfait).

- 3 variables angulaires décrivent la rotation rigide de deux grains adjacents. Deux d'entre elles définissent les axes de rotation, la troisième, l'angle de rotation. L'ensemble de ces 3 paramètres est noté **R**.

- 3 paramètres décrivent la translation rigide de deux grains adjacents : $\vec{t}$ (Chacune des 3 composantes du vecteur de translation $\vec{t}$ constitue un paramètre géométrique).

- Dans le cas des joints de grains plans, 2 variables angulaires spécifient l'orientation de la normale $\vec{n}$ au plan du joint de grains ; $\vec{n}$ étant un vecteur unitaire porté par cette

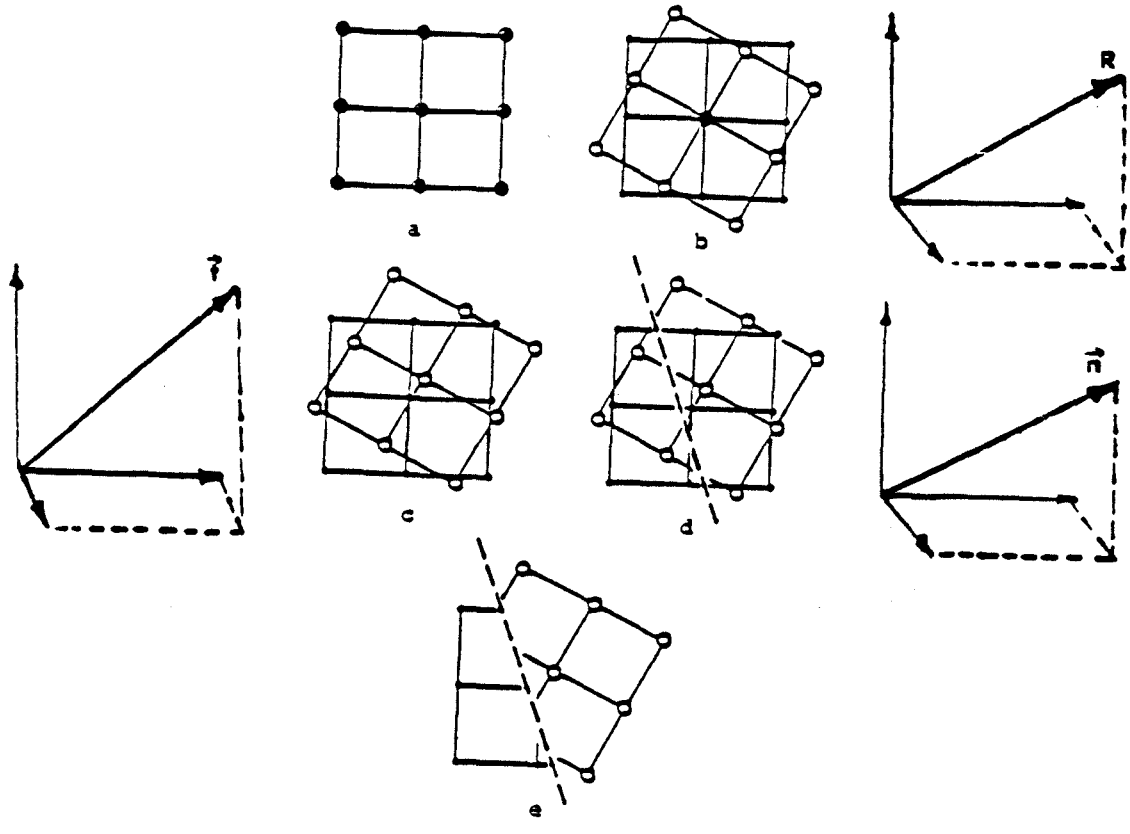
normale. Un paramètre supplémentaire définit la position du joint le long de cette normale. L'ensemble de ces 3 paramètres est noté $\vec{n}$ [11,12].

La figure (1) est une représentation schématique à deux dimensions de cette construction. Deux réseaux carrés identiques (faces centrées) d'atomes semblables sont superposés. Un des réseaux est constitué d'atomes blancs (A), l'autre d'atomes noirs (B). On impose alors au réseau (A) une rotation puis une translation par rapport au réseau (B). Le "super-réseau" ainsi créé est appellé *réseau dichromatique*. Pour certaines désorientations particulières, il existe des sites où les atomes blancs et noirs se superposent parfaitement. Ces sites sont nommés *sites coïncidents*. Pour définir l'interface entre les deux cristaux, une surface plane est insérée dans le réseau dichromatique, perpendiculairement au plan de la figure. Enfin, dans la dernière étape de cette construction, on supprime les atomes blancs d'un côté du plan et les atomes noirs, de l'autre côté.

Sachant que les propriétés physiques des interfaces dépendent de leurs caractéristiques géométriques [13], il a été observé, notamment, que l'énergie libre d'excès des joints de grains est fonction des 9 paramètres géométriques [12]. La description d'un joint de grains par 9 paramètres géométriques est générale. Néanmoins, on a été amené à classifier les joints de grains en catégories ne faisant intervenir qu'un nombre limité de ces paramètres. On distingue, ainsi, 2 types de joints de grains selon l'orientation des grains adjacents :

* Les joints de grains à faible désorientation qu'on modélise par un réseau de dislocations [14,15]. Ces joints de grains sont bien appréhendés par la théorie de l'élasticité continue. Ils correspondent à une désorientation inférieure à 15°. Ce type de joint de grains a fait l'objet de nombreuses études [16,17]. Il n'entrera donc pas dans le cadre de celle-ci.

* Les joints de grains à forte désorientation pour lesquels il est plus difficile d'établir un modèle structural. Dans ce cas, plusieurs représentations différentes peuvent être proposées.



. **Figure** (1): Construction d'un joint de grains à deux dimensions:

(a) 2 réseaux sont superposés, l'un constitué d'atomes blancs (A), l'autre d'atomes noirs (B).
(b) Rotation du réseau (A) par rapport au réseau (B).
(c) Translation du réseau (A) par rapport au réseau (B).
(d) Une surface (pointillés) est insérée perpendiculairement au plan de la figure.
(e) Les atomes noirs sont supprimés d'un côté de la surface, les atomes blancs de l'autre côté de la surface.

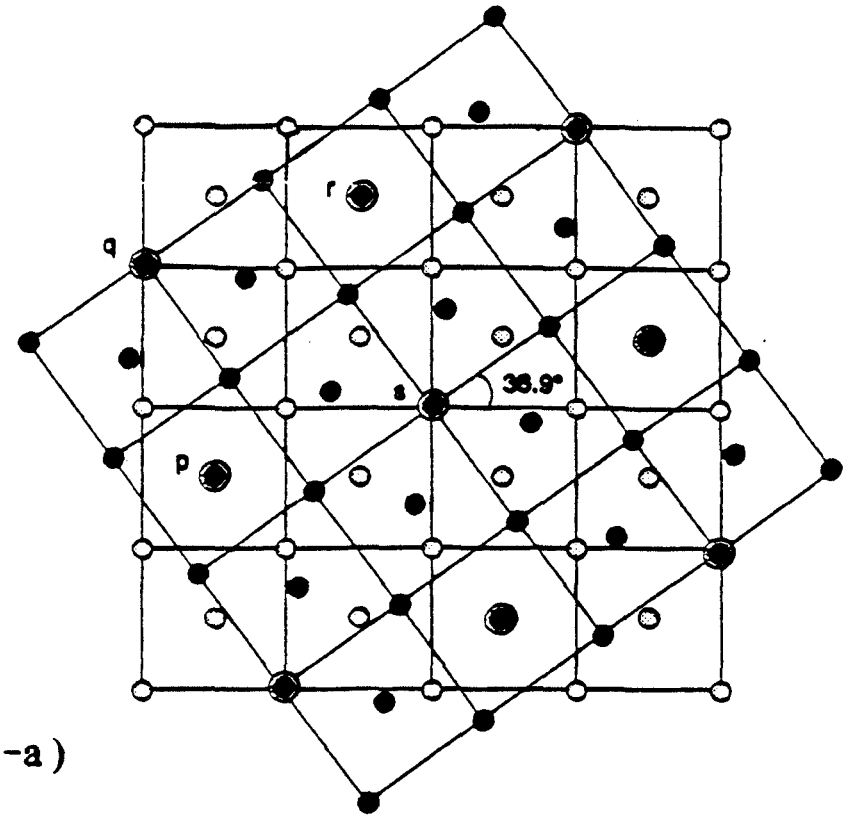
D'un point de vue macroscopique, on peut considérer un joint de grains à forte désorientation comme étant une région de "mauvais matériau" c'est à dire de densité atomique moindre et de faible épaisseur insérée entre deux cristaux parfaits [18].

D'autres modèles dérivant du réseau dichromatique permettent de représenter à l'échelle atomique la structure des joints de grains à forte désorientation. Ainsi comme il a été mentionné précédemment, le super-réseau dichromatique possède pour certaines désorientations particulières, des sites coïncidents formant un super-réseau périodique. Un joint de grains est souvent caractérisé par le rapport du nombre de ces sites coïncidents au nombre total de sites atomiques. L'inverse de ce rapport est noté Σ.

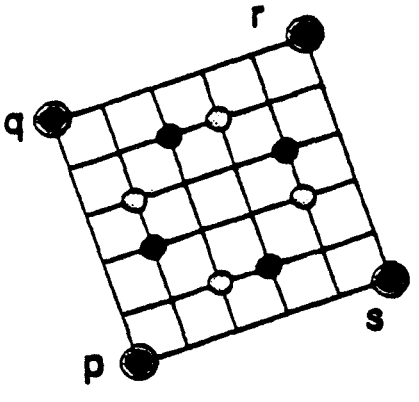
La figure (2-a) représente un réseau dichromatique formé par deux cristaux cubiques à faces centrées. Un des réseaux a subi une rotation de 36,9° par rapport à l'autre autour de l'axe cristallographique [001]. La figure (2-b) met en évidence les sites coïncidents. On observe qu'il existe un site coïncident pour cinq sites atomiques. Ceci est un exemple de désorientation $\Sigma=5$.

Cette façon de représenter les joints de grains n'est pas à proprement parler un modèle mais permet une classification systématique des désorientations périodiques. On la dénomme *"Réseau des sites coïncidents"* par extension du nom de l'ensemble des sites coïncidents [19,20].

Un autre modèle géométrique dit *"Modèle de l'unité structurale"* a été formulé, tout d'abord par G.H.Bishop et B.Chalmers [21]. A.P.Sutton et V.Vitek [22] l'ont amélioré par la suite à l'aide de simulations numériques de joints de grains périodiques dans les métaux. La base de ce modèle est que tout joint de grains à grande période peut être construit à partir d'une séquence adéquate d'unités structurales de joints de grains à plus petite période. Les joints de grains à courte période représentent la désorientation locale. A.P.Sutton et V.Vitek [22] ont aussi élaboré des règles de séquençage des unités structurales du joint de grains.



(2-a)



(2-b)

. **Figure (2) :** Exemple de désorientation $\Sigma = 5$:

(2-a) Réseau dichromatique formé par deux cristaux cubiques à faces centrées. Un des réseaux a subi une rotation de 36.9° par rapport à l'autre autour de l'axe cristallographique [001]

(2-b) Réseau des sites coïncidents : 1 site atomique sur 5 est en coïncidence.

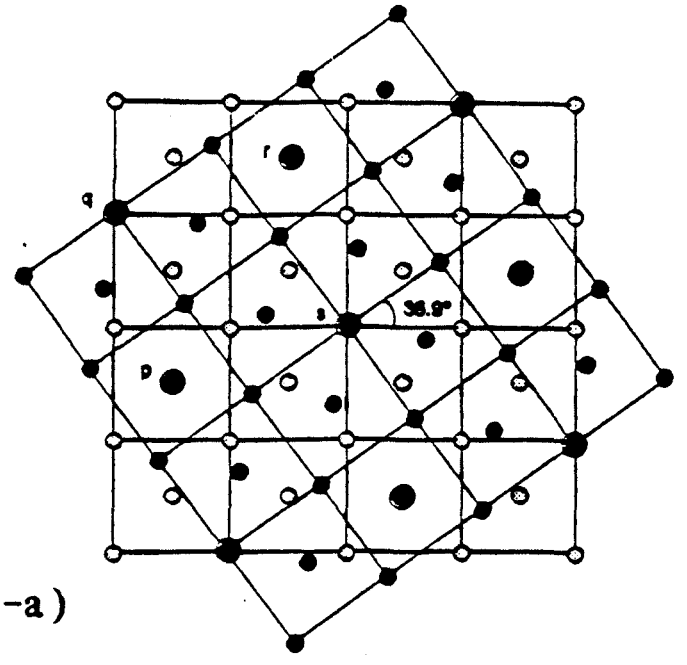
La figure (3) représente l'unité structurale du joint de grains périodique $\Sigma = 5$ dans un bicristal d'aluminium. Remarquons, tout d'abord, que le paramètre du réseau cristallin de l'aluminium étant égal à 4,05 Å, la distance qs séparant deux unités structurales est de l'ordre de 9 Å.

Le modèle de l'unité structurale présente l'avantage de pouvoir être appliqué à des joints de grains dits *quasipériodiques*. Le concept de quasipériodicité aux interfaces a été introduit initialement par N.Rivier [23]. Définissons alors le terme de joints de grains quasipériodique.

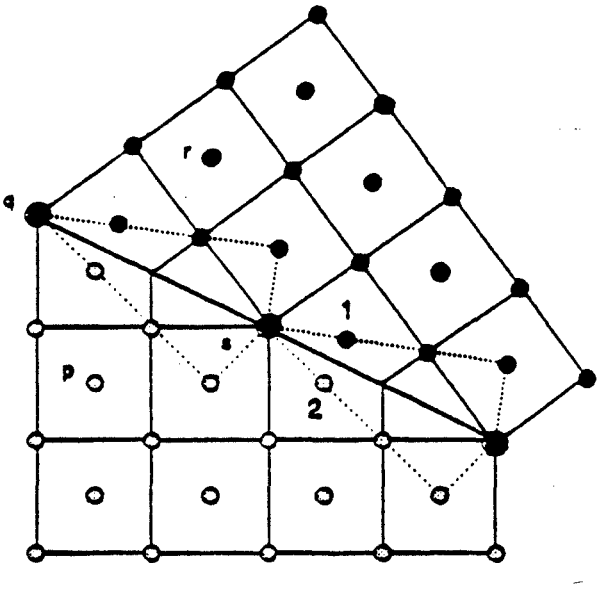
On peut construire un tel joint de grains, à partir d'un réseau dichromatique périodique (Σ fini) si la pente de la droite qs (cf figure (3)) est irrationnelle. Ce résultat a été établi par A.P.Sutton [24]. Un réseau dichromatique quasipériodique correspond à un super-réseau dichromatique pour lequel le cosinus de l'angle de la rotation **R** (cf figure (1)) est irrationnel (Σ infini). De plus, si dans un volume de rayon ϵ petit et positif autour d'un site atomique du réseau (A), il existe un site atomique du réseau (B), alors le joint de grains obtenu à partir du réseau dichromatique quasipériodique est quasipériodique [25]. La validité du modèle de l'unité structurale a été vérifiée expérimentalement par P.A.Deymier et al. sur des joints de grains quasipériodiques dans l'aluminium [26,27]. L'étude des propriétés des joints de grains quasipériodiques connaît un certain développement à l'heure actuelle.

L'usage veut aussi que l'on nomme certains joints de grains périodiques à courte période, joints de grains spéciaux et tous les autres joints de grains, joints de grains généraux; ces derniers incluant les joints de grains périodiques à longue période et les joints de grains quasipériodiques.

Il existe d'autres représentations géométriques des joints de grains. Citons notamment, le réseau-0 où l'on construit un super-réseau à partir de l'ensemble des points coïncidents du



(3-a)



(3-b)

. **Figure (3) :** Représentation de l'unité structurale d'un joint de grains périodique $\Sigma = 5$ (Aluminium)

(3-a) : Réseau dichromatique
(3-b) : Unité structurale

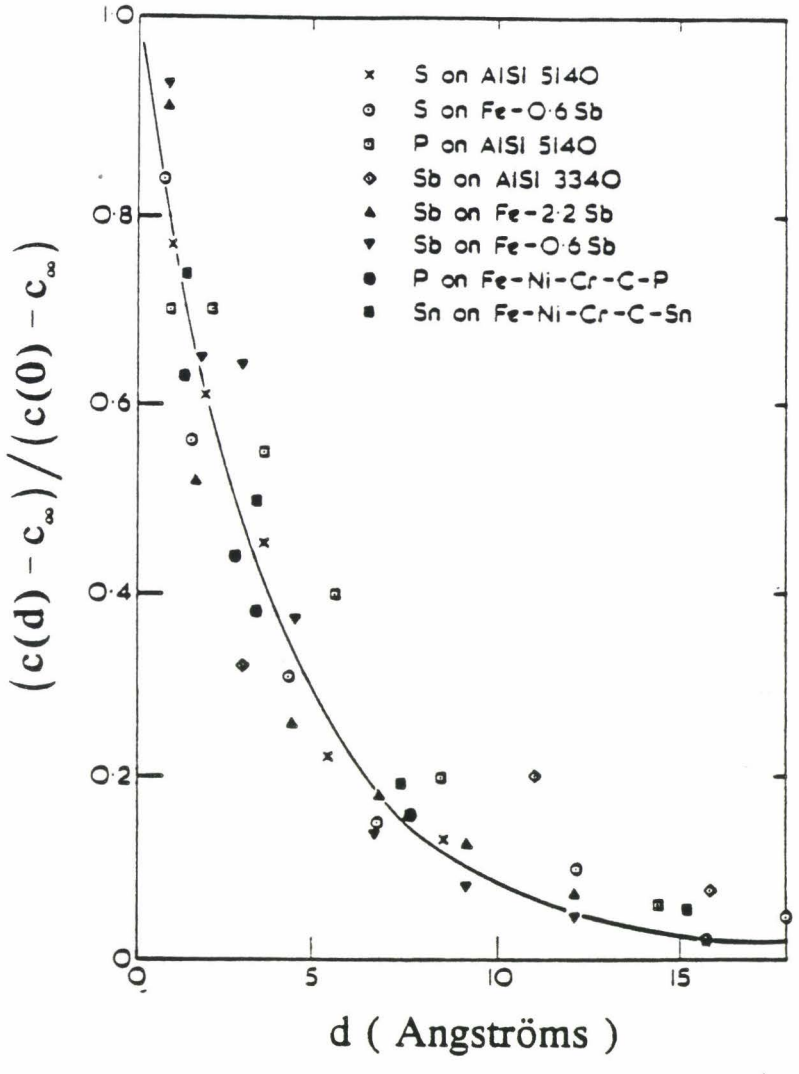
réseau dichromatique (un point peut ne pas être un site atomique) ainsi que le réseau D.S.C. (Displacement Shift Complete) qui prend en compte l'ensemble des vecteurs de translation $\vec{t}$ conduisant au même réseau dichromatique [28].

Le réseau-0 ne s'appliquant essentiellement qu'aux joints de grains à faible désorientation et le réseau D.S.C. n'étant particulièrement utile qu'à la caractérisation des dislocations secondaires dans les joints de grains, nous ne développerons pas plus ces représentations.

Après cette revue des différentes nomenclatures permettant de représenter la structure d'un joint de grains, intéressons nous maintenant au phénomène de ségrégation proprement dit. De nombreux travaux aussi bien expérimentaux que théoriques ont permis depuis plusieurs dizaines d'années d'appréhender ce phénomène chimique.

Sur le plan expérimental, l'amélioration des techniques de microscopie telles que la microscopie Auger, la microscopie électronique à transmission ainsi que la microscopie à haute résolution a permis d'observer le phénomène de ségrégation à une échelle atomique. Le profil de distribution des impuretés au voisinage des joints de grains a ainsi pu être mesuré dans des alliages métalliques à l'aide de la microscopie Auger. Il en ressort que la ségrégation est limitée à des distances proches du joint de grains. La figure (4) représente la concentration normalisée d'impuretés en fonction de la distance au coeur du joint de grains [29]. On constate que la ségrégation d'impuretés est limitée à une distance d'environ 15 à 20 Å du centre du joint de grains. Cette courbe doit être analysée en prenant en compte le fait que le faisceau d'électrons utilisé en microscopie Auger n'offre pas une résolution spatiale suffisante de la structure atomique. On obtient, en conséquence, une concentration moyenne de ségrégant sur le volume sondé. Ceci est un des problèmes majeurs des études expérimentales de la ségrégation et conduit à des profils de ségrégation de portée artificiellement allongée [30].

Récemment, l'amélioration de la résolution des techniques de microscopie électronique a



. **Figure (4)** : Concentration normalisée d'impuretés en fonction de la distance au coeur du joint de grains (d'après Marcus et al. [29])

permis de mettre en évidence le fait que la ségrégation du rhénium dans le tungstène est localisée dans un seul plan atomique parallèle au plan du joint de grains [31].

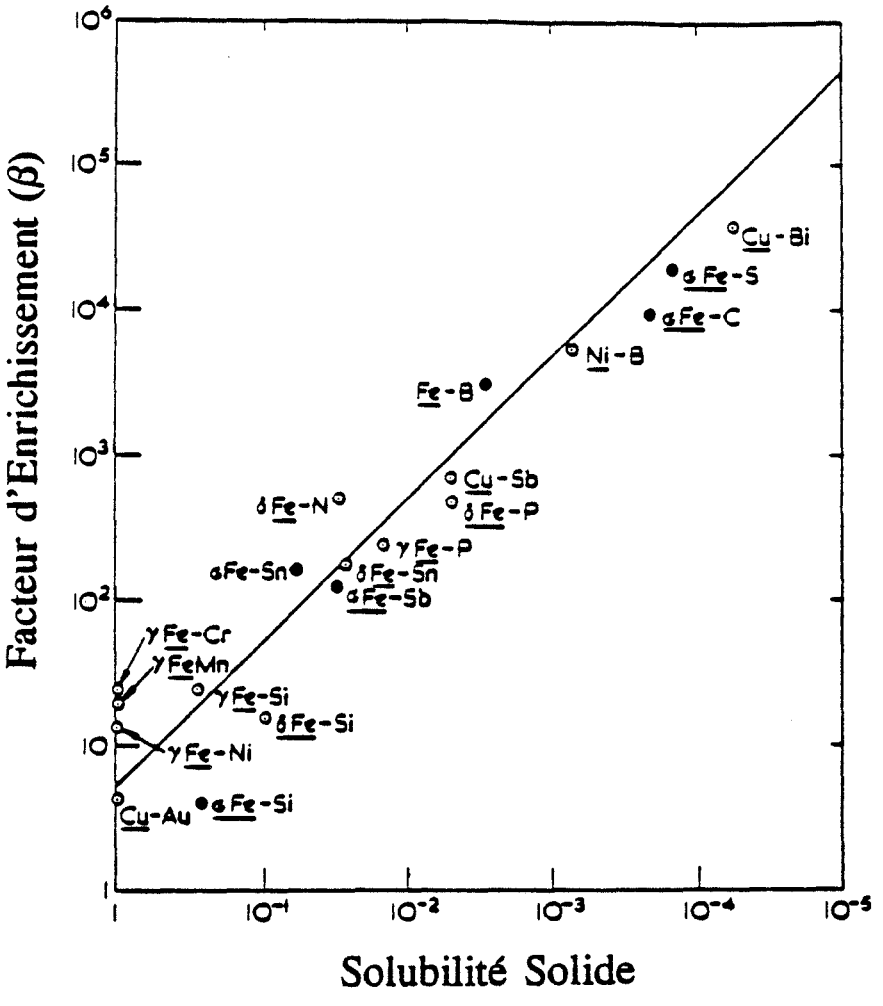
En fait, on peut affirmer que la région de forte concentration en ségrégant aux joints de grains est limitée à quelques distances atomiques à partir du coeur du joint de grains.

D'autre part, E.D.Hondros et M.P.Seah [2,32] ont prouvé qu'il existe une corrélation entre le facteur d'enrichissement β du joint de grains, défini comme étant le rapport entre les concentrations d'impuretés au joint de grains et en volume, et la solubilité solide maximale des impuretés. Le facteur d'enrichissement est inversement proportionnel à la solubilité solide. Ce résultat est illustré par la figure (5) où le facteur β est représenté en fonction de la solubilité solide. On constate qu'une relation linéaire lie les logarithmes népériens respectifs de β et de la solubilité; la pente de la droite étant de l'ordre de -1. Ce résultat signifie que moins une impureté est soluble, plus sa tendance à se concentrer aux joints de grains est forte.

R.W.Balluffi [18] résume bien l'état des connaissances expérimentales et énonce plusieurs faits :

* Sous les mêmes conditions thermodynamiques, la ségrégation est plus faible aux joints de grains qu'aux surfaces libres. Ceci étant dû au fait qu'une surface libre est une perturbation plus importante dans la structure du réseau cristallin qu'un joint de grains. Ainsi, M.P.Seah [33] considère que dans tous les alliages binaires, le degré de ségrégation est 2 à 3 fois plus fort aux surfaces libres qu'aux joints de grains.

* Le degré de ségrégation varie énormément d'un joint de grains à l'autre et dépend fortement de la structure du joint de grains. Ainsi, il est, en général, plus faible au joints de grains spéciaux qu'aux joints de grains généraux. D'ailleurs, H.Gleiter [34] a prouvé en étudiant la ségrégation du cuivre aux joints de grains à forte désorientation dans le plomb, que le cuivre ségrége dans le plomb de préférence aux joints de faible coïncidence c'est à



. **Figure (5)** : Facteur d'enrichissement du joint de grains en fonction de la solubilité solide (d'après E.D.Hondros [30])

dire de Σ élevé.

Sur le plan théorique, des modèles de ségrégation ont été élaborés. Ils reposent sur la théorie de l'adsorption de solutés aux interfaces. Cette théorie a été développée initialement par J.W.Gibbs [13]. Gibbs considère l'interface, ici le joint de grains, comme étant une phase bidimensionnelle contenant la totalité des atomes adsorbés. Le volume extérieur à l'interface constitue une autre phase de composition constante. A l'aide de ces hypothèses, Gibbs détermine la variation de l'énergie superficielle de l'interface en fonction des potentiels chimiques et de la composition. Il vient :

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

où μ_i est le potentiel chimique du $i^{ème}$ composant, Γ_i , l'excès du $i^{ème}$ composant à l'interface du système; γ étant la tension superficielle de l'interface.

La principale difficulté dans l'utilisation de cette équation est que la tension superficielle d'équilibre γ doit être représentée par une fonction de la composition dans le volume afin de pouvoir déterminer les paramètres Γ_i. Cette relation est rarement définie dans les systèmes métalliques.

Un autre traitement théorique de la ségrégation aux joints de grains a été développé par D.McLean [35], à partir des travaux de Gibbs. McLean détermine la concentration d'équilibre de soluté au joint de grains de la façon suivante. Il suppose qu'il existe P atomes de soluté répartis sur les N sites du réseau cristallin du solvant et p atomes de soluté répartis sur les n sites atomiques de l'interface. L'énergie libre du système s'écrit alors :

$$F = pe + PE - RTLn\Omega$$

où E est l'énergie d'un atome de soluté sur un des N sites du réseau, e, l'énergie d'un atome de soluté sur un des n sites de l'interface; RLnΩ étant l'entropie de configuration que l'on

exprime par :

$$RLn\Omega = RLn\frac{n!N!}{(n-p)!p!(N-P)!P!}$$

En minimisant l'énergie libre F par rapport à n et en considérant n et p très inférieurs respectivement à N et P, il vient :

$$\frac{p}{n-p} = \frac{P}{N-P}\exp(\frac{E-e}{RT})$$

Soit:

$$\frac{x_b}{x_{b_0}-x_b} = \frac{x_c}{1-x_c}\exp(\frac{E_1}{RT})$$

où x_b est la concentration molaire de soluté au joint de grains, x_{b_0}, la concentration molaire de soluté au joint de grains à la saturation ; x_c étant la solubilité du soluté dans le solvant. E_1 est alors l'énergie libre d'adsorption au joint de grains (ou énergie de ségrégation).

Pour être applicable, cette équation nécessite le calcul de l'énergie E_1. Ceci est la difficulté principale de l'utilisation de cette relation.

Afin de contourner cette difficulté, des méthodes d'approximation de E_1 ont été proposées mais elles requiérent la connaissance d'un nombre croissant de variables [36]. De plus, ce modèle ne donne en aucun cas, la variation théorique de la concentration en soluté dans une direction perpendiculaire au joint de grains. Ce modèle décrit la ségrégation dite d'équilibre afin d'être distinguée de la ségrégation sous refroidissement qui n'est pas un processus d'équilibre thermodynamique.

D'autres études théoriques de la ségrégation utilisent des méthodes numériques de simulation ou la méthode Monte-Carlo. Ainsi H.K.Chang et al. appliquent la méthode Monte-Carlo pour étudier la ségrégation d'équilibre d'atomes de bismuth au joint de grains de désorientation

$\Sigma=5$ dans le cuivre à haute température. Les résultats montrent que la ségrégation est localisée au voisinage du plan du joint de grains; l'extension de la ségrégation augmentant lorsque la température diminue [37]. W.L.Alba et al. proposent une théorie de champ moyen de la ségrégation aux joints de grains et l'appliquent aussi au cas de la ségrégation du bismuth dans le cuivre [38]. Ils obtiennent les mêmes résultats que Chang et al. en ce qui concerne la variation de la ségrégation avec la température et montrent que l'existence de ségrégation aux joints de grains peut induire des changements de phase dans le réseau cristallin.

Ces modèles numériques de ségrégation sont généraux mais leur mise en oeuvre est très difficile. Ils ne permettent donc pas une étude systématique de la ségrégation d'impuretés à une grande variété de joints de grains.

Toutes ces approches aussi bien expérimentales que théoriques de la ségrégation d'impuretés aux joints de grains à forte désorientation mettent clairement en évidence l'existence d'une relation entre structure du joint de grains et ségrégation. Cette relation bien que complexe nécessite d'être étudier plus particulièrement ainsi que le suggére R.W.Balluffi [18].

C'est pourquoi nous nous proposons, ici, à partir de modèles théoriques simples, de mieux appréhender les mécanismes de la ségrégation d'équilibre ainsi que d'étudier l'influence des paramètres structuraux des joints de grains sur le degré de ségrégation. Contrairement aux modèles de simulation numérique, nous nous attachons à une étude générale des joints de grains à forte désorientation.

Cette étude consiste donc en une approche théorique de la ségrégation d'équilibre d'impuretés aux joints de grains à forte désorientation dans les métaux.

Comme l'a suggéré J.Friedel [39], le phénomène de ségrégation résulte des interactions entre impuretés et joints de grains. Dans les métaux simples, ces interactions sont essentiellement de natures élastique et électronique au contraire des céramiques pour

lesquelles les interactions dipolaires peuvent jouer un grand rôle. Nous limitons donc cette étude au cas des métaux simples.

Dans une première partie, nous proposons un modèle macroscopique de joint de grains à forte désorientation permettant d'étudier les interactions élastique et électronique entre impuretés et joints de grains dans les métaux simples. L'énergie élastique d'interaction entre impureté et joint de grains est calculée dans l'approximation de l'élasticité linéaire. Le calcul non-autocohérent des densités électroniques aux voisinages des interfaces nous permet de déterminer l'énergie électronique d'interaction d'un défaut ponctuel avec un joint de grains.

Dans une seconde partie, l'influence de l'ordre dans la structure du joint de grains sur la ségrégation d'impuretés est analysée à partir d'un modèle de joint de grains à forte désorientation prenant en compte sa structure microscopique.

Les méthodes de calcul utilisées sont d'une part le formalisme des fonctions de Green ou *"Théorie des réponses d'interfaces"* [40,41,42] appliquée successivement à l'élasticité continue des milieux isotropes et à l'électronique dans l'approximation des électrons libres, et d'autre part, la *"Thermodynamique des solutions solides sous contraintes"* [43,44].

PREMIERE PARTIE

INTERACTIONS ELASTIQUE ET ELECTRONIQUE ENTRE IMPURETE ET JOINT DE GRAINS

Comme nous l'avons vu précédemment, le phénomène de ségrégation d'impuretés aux joints de grains dans les métaux simples résulte des interactions entre impuretés et joints de grains ; ces interactions étant de nature soit élastique, soit électronique.

L'objet de cette première partie est d'étudier ces deux types d'interactions en calculant les énergies élastique et électronique d'interaction entre impuretés et joint de grains.

La démarche employée est la suivante :

Dans un premier temps, un modèle géométrique de joint de grains à forte désorientation est proposé. Ce modèle se base sur les données obtenues lors d'études expérimentales de ces joints de grains. Ensuite une approche thermodynamique du problème de la concentration d'impuretés au voisinage d'un joint de grains nous permet de relier les concentrations en impuretés au voisinage du joint de grains et en volume c'est à dire à longue distance, à une énergie d'interaction entre impureté et joint de grains. Les contributions élastique et électronique à cette énergie seront alors déterminées et discutées.

I Modèle géométrique d'un joint de grains à forte désorientation

Balluffi [18] considère un joint de grains à forte désorientation dans un métal pur comme étant une région plane de "mauvais" matériau insérée entre deux cristaux presque parfaits. On entend par mauvais matériau, un matériau où la structure atomique est fortement désorganisée c'est à dire que les relations entre plus proches voisins et les distances interatomiques y sont altérées. En conséquence, le modèle géométrique, suivant, de joint de grains à forte désorientation peut être proposé :

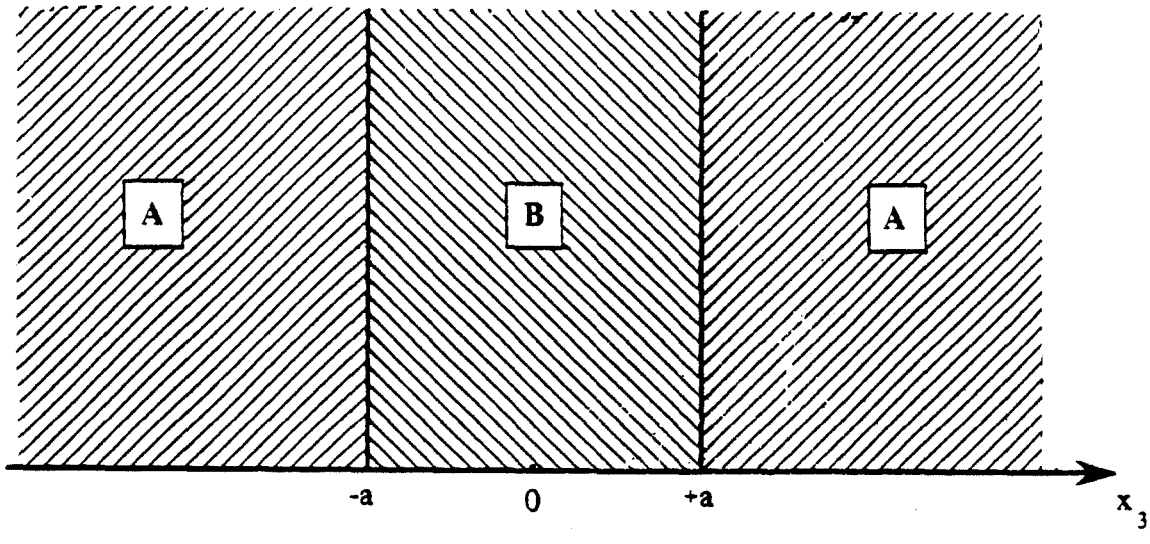


Figure (6) : Modèle géométrique d'un joint de grains à forte désorientation

où B est un défaut plan (supposé libre de contraintes) d'épaisseur 2a inséré entre deux milieux semi-infinis (cristaux parfaits) A. Le milieu B est centré en $x_3 = 0$ où x_3 est la direction perpendiculaire au défaut plan.

Par la suite, un tel système "composite" sera appellé "système sandwich symétrique".

D'autre part, il a été prouvé expérimentalement qu'un joint de grains à forte désorientation est, en général, une région très étroite et de densité atomique plus faible que la densité du cristal parfait adjacent.

Ainsi, des observations par microscopies ionique et électronique ont montré que l'épaisseur d'un joint de grains à forte désorientation est de l'ordre de 5 Å [45,46,47,48].

De plus, des calculs de dynamique moléculaire utilisant des modèles de potentiel de paires ainsi que des mesures expérimentales ont révélé que la densité atomique des joints de grains à forte désorientation dans les métaux purs Al, Cu, Ni et Au est 5 à 15 % plus faible que la densité du cristal parfait [49,50,51,52,53].

Ces deux paramètres macroscopiques, épaisseur et densité atomique définiront par la suite les caractéristiques physiques des joints de grains à forte désorientation typiques.

II Profil de concentration théorique

A partir du modèle géometrique de joint de grains à forte désorientation défini précédemment, nous déterminons ici un profil théorique de concentration d'impuretés dans la direction x_3 perpendiculaire au plan du joint de grains.

Pour ce faire, on divise le milieu semi-infini A occupant le demi-espace $x_3 \geq +a$ en une infinité de régions planes parallèles au défaut plan B. La position de chacune de ces régions planes est caractérisée par le paramètre entier l.

L'énergie d'interaction avec le défaut plan, des impuretés présentes dans le milieu semi-infini A s'écrit :

$$E = N\sum_{l} \rho(l).E_1(l) \quad , \qquad (1)$$

où $\rho(l)$ est la concentration en impuretés dans le plan d'indice l, $E_1(l)$, l'énergie d'interaction d'une impureté avec le défaut plan ; N étant le nombre de sites atomiques dans chaque région parallèle au défaut plan.

D'autre part, on prend en compte un terme d'entropie de configuration $s(l)$ dans chaque région l, sachant que $N\rho(l)$ sites atomiques, parmi les N sites existant, sont occupés.

Soit :

$$s(1) = k_B Ln \frac{N!}{(N\rho)![N(1-\rho)]!} \qquad (2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

En supposant $\rho(1) < 1$ c'est à dire N grand et en appliquant l'approximation de Stirling ($LnN! \approx NLnN - N$), l'équation (2) conduit à :

$$S = \sum_1 s(1) = -k_B N \sum_1 \left[\rho Ln\rho + (1-\rho) Ln(1-\rho) \right] \qquad (3)$$

où S est l'entropie totale de configuration.

L'état d'équilibre thermodynamique est obtenu en minimisant l'énergie libre d'Helmoltz, F=E-TS, par rapport à $\rho(1)$ sous la condition $\sum_1 \rho(1) = \text{constante}$; ce qui revient à rechercher l'extremum de l'expression $E - TS - \lambda N\left[\sum_1 \rho(1) - \text{constante}\right]$ où λ est un multiplicateur de Lagrange. Il vient alors :

$$E_1(1) + k_B T Ln \frac{\rho}{1-\rho} - \lambda = 0 \quad . \qquad (4)$$

Le multiplicateur de Lagrange λ peut être calculé en considérant qu'à grande distance du défaut plan (l tend vers l'infini), l'énergie d'interaction s'annulle. On obtient :

$$\lambda = k_B T Ln \frac{\rho_b}{1-\rho_b} \qquad (5)$$

où ρ_b est la concentration d'impuretés en volume c'est à dire loin du joint de grains.

En substituant l'équation (5) dans l'équation (4), il vient :

$$E_1(1) + k_B T Ln \frac{\rho}{\rho_b} \cdot \frac{1-\rho_b}{1-\rho} = 0 \quad . \qquad (6)$$

E_1 étant une énergie qui dépend de la position x_3, l'équation (6) peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\rho(x_3) = \frac{\rho_b \exp(-E_1(x_3)/k_B T)}{1 - \rho_b + \rho_b \exp(-E_1(x_3)/k_B T)} \quad . \qquad (7)$$

Constatons tout d'abord que cette équation est tout à fait semblable à celle obtenue par McLean (Cf Introduction) pour une valeur donnée de l'énergie indépendante de la position. Dans la limite de faible concentration ρ_b ($\rho_b \ll 1$) , limite pour laquelle les interactions entre impuretés peuvent être négligées, l'équation (7) devient :

$$\rho(x_3) = \rho_b \exp(-E_1(x_3)/k_B T) \quad . \qquad (8)$$

Intéressons nous alors à la contribution élastique à l'énergie d'interaction.

III Contribution élastique à l'énergie d'interaction entre impureté et joint de grains

III-1 : Position du problème

Dans son approche thermodynamique du phénomène de ségrégation d'équilibre d'impuretés aux joints de grains, McLean [35] considère le problème de la concentration en soluté au voisinage des joints de grains en termes d'énergie de distorsion du réseau cristallin du solvant autour des atomes de soluté. Dans cette approche, la différence de taille entre atome de soluté et site atomique dans le solvant est importante. C'est pourquoi, McLean assimile l'énergie de ségrégation (Cf Introduction) à l'énergie de distorsion élastique produite en plaçant un atome de soluté supposé sphérique dans une cavité du réseau cristallin de plus petit rayon. Cette énergie a été calculée dans le cadre de l'élasticité linéaire, initialement, par Pines [54] sous la forme :

$$E^{el} = \frac{24\pi K G r^3 \zeta^2}{3K + 4G} \qquad (9)$$

où K est le module de compressibilité de la sphère (soluté), G, le module de cisaillement

de la matrice (solvant) ; r étant le rayon de l'atome de soluté dans le réseau cristallin de la matrice. Le paramètre sans dimension ζ est défini par la relation :

$$\zeta = \frac{r_1 - r_0}{r_1} \qquad (10)$$

où r_1 est le rayon de l'atome de soluté isolé et r_0, le rayon du site atomique dans la matrice. En fait, E.D.Hondros [30] a établi que cette approche n'est pas réaliste. En effet, la difficulté dans cette procédure est de connaître la taille réelle d'un atome présent dans la matrice comme soluté. D'autre part, la différence relative de taille ζ entre atome de solvant et atome de soluté intervenant au carré dans l'equation (9), toute erreur dans la détermination de ce paramètre est amplifiée.

De plus, cette énergie de distorsion ne prend pas en compte les défauts de structure de la matrice cristalline. Or, nous savons que le champ de contraintes dû à une impureté est fortement modifié par la présence de surface libre ou de joints de grains [55].

Nous nous proposons ici de déterminer la contribution élastique à l'énergie d'interaction entre impureté et joint de grains définie par l'équation (7). Une impureté sera ici considérée comme étant un défaut ponctuel ; le joint de grains à forte désorientation étant représenté à l'aide du modèle établi précédemment.

III-2 Energie élastique d'interaction entre un défaut ponctuel et un défaut plan

Un certain nombre de travaux ont été consacré à l'étude de l'interaction élastique d'un défaut ponctuel avec une surface libre [55,56,57] ou soumise à une contrainte [58] ou encore avec une interface [59] . Ainsi, un défaut ponctuel situé dans un milieu élastique et isotrope est attiré vers la surface libre, son énergie variant selon une loi en x_3^{-3} où x_3 est la distance du défaut à la surface [55,56,57]. En présence d'une interface [59], la loi en x_3^{-3} reste valable mais le défaut peut être attiré vers l'interface ou repoussé par elle.

Dans les références 57, 58 et 59, l'énergie élastique d'interaction a été calculée à l'aide des fonctions de Green des différents systèmes considérés.

Nous rappellons, ici, brièvement la démarche employée dans cette méthode de calcul puis nous l'appliquons afin de déterminer l'énergie élastique d'interaction entre un défaut ponctuel et un défaut plan.

Tout d'abord, une impureté (un atome en solution, par exemple) est décrite à l'aide du modèle dipolaire de Leibfried [60], où un défaut ponctuel de symétrie sphérique est représenté par la superposition de trois double forces perpendiculaires et sans moment, centrées à l'endroit du défaut défini par le vecteur $\vec{x}_0$ dans un repère trirectangle (O,x_1,x_2,x_3) . Cette distribution de forces est écrite au point $\vec{x}$ sous la forme :

$$F_i(\vec{x}) = -A_0 \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \quad , \quad i = 1,2,3 \tag{11}$$

où A_0 est une constante positive ayant la dimension d'une force par une longueur.

Dans ce cas, le défaut ponctuel se comporte comme un centre de dilatation.

L'impureté ainsi décrite, il est aisé de déterminer l'énergie élastique d'interaction entre un défaut ponctuel et un défaut plan. En effet, comme il l'a été démontré pour une surface libre [57], cette énergie peut s'écrire sous la forme suivante :

$$U_I = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3\vec{x} \int d^3\vec{x}' F_i(\vec{x}) g_{ij}^I(\vec{x},\vec{x}') F_j(\vec{x}') \tag{12}$$

où $g_{ij}^I(\vec{x},\vec{x}')$ représente la contribution des interfaces à la fonction de Green du système composite ; ce système étant ici le système sandwich symétrique A-B-A.

x_3 étant la direction perpendiculaire au défaut plan et en raison de la symétrie de translation parallèle au défaut plan, on peut effectuer une transformation de Fourier de la fonction de Green $\vec{g}^I$ du système sandwich A-B-A dans le plan (x_1,O,x_2).

D'autre part, on suppose les milieux A et B élastiques et isotropes de constantes élastiques

respectives (C_{11}, C_{44}) et (C'_{11}, C'_{44}). Les surfaces $x_3 = \pm a$ étant alors isotropes dans la limite élastique, on peut opérer une rotation pour amener le vecteur d'onde $\vec{k}_{//}$ introduit par la transformation de Fourier, en coïncidence avec la direction x_1 du repère (O, x_1, x_2, x_3). L'obtention des éléments $g^I_{ij}(\vec{x}, \vec{x}')$ de la fonction de Green devient alors équivalente à l'obtention de fonctions du type $g^I_{ij}(\vec{k}_{//} | x_3, x'_3)$. Le calcul de ces fonctions est explicité dans le chapitre A-3 de l'annexe A dans le cas où le défaut ponctuel est inséré dans le milieu A occupant le demi-espace $x_3 \geq +a$.

Les mêmes transformations peuvent être appliquées aux composantes $F_i(\vec{x})$ de la force exercée par le défaut ponctuel sur le milieu hôte. On obtient alors :

$$\begin{cases} F_1(\vec{k}_{//} | x_3) = iA_0 k_{//} \delta(x_3 - x_{0_3}).\exp(i\vec{k}_{//}.\vec{x}^{(0)}_{//}) \\ F_2(\vec{k}_{//} | x_3) = 0 \\ F_3(\vec{k}_{//} | x_3) = -A_0 \dfrac{d}{dx_3} \delta(x_3 - x_{0_3}).\exp(i\vec{k}_{//}.\vec{x}^{(0)}_{//}) \end{cases} \qquad (13)$$

où $\vec{x}^{(0)}_{//} = (x_{0_1}, x_{0_2})$ et x_{0_3} caractérisent la position du défaut ponctuel respectivement dans le plan $(x_1 0 x_2)$ perpendiculaire à x_3 et selon la direction x_3.

En substituant les expressions (13) dans l'équation (12), on obtient l'énergie élastique d'interaction sous la forme suivante :

$$U_I = \frac{A_0^2}{2} \int \frac{d^2\vec{k}_{//}}{(2\pi)^2} \left\{ k^2_{//} g^I_{11}(\vec{k}_{//} | x_{0_3}, x_{0_3}) + ik_{//} \frac{d}{dx'_3} g^I_{13}(\vec{k}_{//} | x_{0_3}, x'_3)\Big|_{x'_3 = x_{0_3}} \right.$$
$$\left. - ik_{//} \frac{d}{dx_3} g^I_{31}(\vec{k}_{//} | x_3, x_{0_3})\Big|_{x_3 = x_{0_3}} + \frac{d}{dx_3} \frac{d}{dx'_3} g^I_{33}(\vec{k}_{//} | x_3, x'_3)\Big|^{x_3 = x_{0_3}}_{x'_3 = x_{0_3}} \right\} \qquad (14)$$

Nous nous restreignons ici au cas où $x_{0_3} \geq +a$.

N.B.: Cette méthode de calcul de l'énergie élastique d'interaction entre un défaut ponctuel et une surface est générale. Ici, les milieux considérés sont supposés cristallographiquement isotropes dans un souci de simplification. Mais la démarche employée peut être appliquée à

des cristaux de symétrie moindre tels que les cristaux hexagonaux [61].

En substituant les termes g_{11}^I, g_{13}^I, g_{31}^I et g_{33}^I (Cf Annexe A - Equations A-3-74) dans l'équation (14), on obtient :

$$U_I = \frac{A_0^2}{2}\int \frac{d^2\vec{k}_{//}}{(2\pi)^2}.k_{//}^2.e^{-2k_{//}(x_{0_3}-a)}\,\Phi(k_{//}) \qquad (15)$$

où :

$$\Phi(k_{//}) = \frac{8\nu^2}{(1+\nu)^2}.\left[\alpha + \frac{1}{2}(A+2B+D)\right] \quad . \qquad (16)$$

Les termes α, A, B et D sont définis dans l'Annexe A.

L'équation (15) peut se réécrire sous la forme :

$$U_I = \frac{A_0^2}{8\pi^2}\int_0^{k_D} 2\pi k_{//}\,dk_{//}.\left\{k_{//}^2.e^{-2k_{//}(x_{0_3}-a)}\,\Phi(k_{//})\right\} \quad , \qquad (17)$$

k_D étant le module du vecteur d'onde de Debye. Cette valeur de "coupure" est choisie pour le calcul des énergies d'interaction [57] afin que les expressions obtenues pour l'énergie ne divergent pas lorsque le défaut ponctuel atteint le très proche voisinage du défaut plan c'est à dire quand x_{0_3} tend vers +a.

Dans la limite des défauts plans de très faible épaisseur c'est à dire pour $ak_{//} \ll 1$, l'énergie d'interaction s'obtient analytiquement sous la forme [62] :

$$U_I = \frac{A_0^2}{16\pi C_{11}}.\frac{\nu\nu'}{(1+\nu)}.\frac{a}{(x_{0_3}-a)^4}.\left[1-\frac{h_{11}}{h_{44}^2}.\frac{1+\nu'}{1+\nu}\right].I_3(\xi) \qquad (18)$$

où :

$$\nu = \frac{C_{44}}{C_{11}} \quad , \quad \nu' = \frac{C'_{44}}{C'_{11}} \quad , \quad h_{11} = \frac{C'_{11}}{C_{11}} \quad \text{et} \quad h_{44} = \frac{C'_{44}}{C_{44}} \qquad (19)$$

et :

$$I_3(\xi) = \int_0^{\xi} z^3 e^{-z} dz \quad \text{avec} \quad \xi = 2k_D|x_{0_3} - a| \quad . \tag{20}$$

Cette expression nous montre que l'énergie d'interaction est proportionnelle, dans ce cas limite, à A_0^2 ainsi qu'à l'épaisseur du défaut plan. Cette énergie varie comme l'inverse de la distance du défaut ponctuel au centre du défaut plan à la puissance quatre.

La même variation de l'énergie avec la distance peut être obtenue en prenant en compte les effets des phénomènes de capillarité sur les propriétés élastiques des cristaux ainsi que l'a démontré Yu.A.Kosevich [63].

De plus, cette énergie est positive ou négative selon les valeurs des rapports des constantes élastiques des milieux isotropes A et B. En particulier, un défaut ponctuel est ici attiré ou repoussé par le défaut plan selon que $C'_{44} < C_{44}$ ou $C'_{44} > C_{44}$, respectivement.

Dans le cas général des défauts plans d'épaisseur beaucoup plus importante, l'intégration de l'équation (16) peut être réalisée numériquement, en considérant la constante A_0 comme une quantité inconnue positive. D'autre part, cette résolution numérique nécessite de connaître les valeurs des différents paramètres a, C_{11}, C_{44}, C'_{11}, C'_{44} et k_D.

L'épaisseur 2a du défaut plan est prise égale à 5 Å comme épaisseur caractéristique d'un joint de grains à forte désorientation (Cf Chapitre I).

Le module du vecteur d'onde de Debye, k_D , est donné par la relation $k_D = \frac{2\pi}{a_0}.\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}$ [64] où a_0 est la paramètre de réseau cristallin du métal A.

Sachant qu'un joint de grains à forte désorientation est une région de densité atomique plus faible que celle des cristaux parfaits, la densité atomique d_B dans le défaut plan B est prise 10% plus faible que la densité d_A du milieu A.

Les constantes élastiques C'_{11} et C'_{44} du joint de grains sont déterminées comme des

fonctions de la densité à partir de relations linéaires entre les constantes élastiques et la densité en volume pour différentes températures [65].

On considère, ici, le cas du Tungstène, métal de transition pour lequel l'hypothèse d'isotropicité est justifiée ainsi que le cas de l'Aluminium qui est un métal simple anisotrope. Les figures (7) et (8) nous montrent la variation des constantes élastiques C_{11} et C_{44} ainsi que celle du rapport ν en fonction de la densité pour ces deux métaux. Dans chacun des cas, C_{11} et C_{44} sont bien des fonctions linéaires de la densité. D'autre part, on constate que le rapport ν ne varie que très peu avec la masse volumique.

Aussi bien pour le Tungstène que pour l'Aluminium, par extrapolation des courbes C_{11} , C_{44} en fonction de la densité, on peut considérer qu'une variation de densité de 10 % induit une variation de constante élastique de 60 %. D'autre part, on admet en première approximation, que les rapports ν et ν' sont égaux.

La Tableau (1) présente les valeurs numériques utilisées dans le calcul de l'énergie élastique d'interaction entre un défaut ponctuel et un défaut plan.

Considérer les constantes élastiques comme étant uniquement fonctions de la densité atomique n'est probablement qu'approximatif. Il est clair, en effet, que les caractéristiques cristallographiques des joints de grains influent fortement sur les propriétés élastiques.

Il serait intéressant de déterminer plus précisément les constantes élastiques des joints de grains par des simulations numériques telles que l'ont déjà réalisé D.Wolf et al. [66]. Cette dernière étude a mis en évidence le fait que les constantes élastiques des joints de grains dans le Cuivre et l'Or , en particulier, sont bien inférieures aux constantes élastiques des cristaux parfaits.

	a (Å)	d_B / d_A	C_{11} (10^{11} N/m^2)	ν	a_0 (Å)	k_D (10^{10} m^{-1})
W	2.5	0.9	5.12	0.30	3.11	0.96
Al	2.5	0.9	1.05	0.26	4.05	1.23

Tableau 1 : Valeurs numériques des différents paramètres intervenant dans le calcul de l'énergie élastique d'interaction d'un défaut ponctuel avec un défaut plan.

L'intégration de l'équation (16) a été réalisée numériquement en prenant en compte les hypothèses faîtes précédemment. La variation du rapport de l'énergie d'interaction avec la constante A_0^2 en fonction de la distance du défaut ponctuel au coeur du défaut plan est représentée sur les figures (9) et (10) pour le Tungstène et l'Aluminium. On constate que l'énergie d'interaction varie très rapidement avec la distance. De plus, le signe de l'énergie d'interaction d'un défaut ponctuel avec un défaut plan indique qu'un joint de grains à forte désorientation ainsi modélisé attire les impuretés et donne lieu à ségrégation.

La constante A_0 caractéristique du défaut ponctuel étant inconnue, il nous est impossible de déduire du calcul de l'énergie d'interaction, un profil de concentration théorique. Par contre, ce modèle élastique nous permet de calculer un facteur d'enrichissement théorique du joint de grains.

III-3 : Facteur d'enrichissement du joint de grains

Comme nous l'avons déjà vu précédemment (Cf Introduction), le facteur d'enrichissement en impuretés des joints de grains, défini comme étant le rapport entre les concentrations d'impuretés au joint de grains et en volume, caractérise la propension à la

ségrégation. L'objet de ce paragraphe est de déterminer la contribution élastique à ce paramètre.

L'équation (8) nous a permis de relier les concentrations en impuretés dans une région parallèle au joint de grains et en volume à une énergie d'interaction entre impureté et joint de grains dans la limite des impuretés de faible concentration.

Nous considérons ici l'énergie élastique d'interaction en $x_{0_3} = +a$ comme représentative de l'énergie de ségrégation. En conséquence, le rapport $\frac{\rho(x_{0_3})}{\rho_b}$ nous donne une estimation théorique du facteur d'enrichissement β.

Le facteur d'enrichissement théorique β s'écrit alors sous la forme :

$$\beta = \exp\left(-\frac{U_I(+a)}{k_B T}\right) \quad . \tag{21}$$

Une meilleure évaluation de ce rapport consisterait à prendre aussi en compte l'énergie d'interaction des impuretés situées à l'intérieur du joint de grains. Mais comme l'ont déjà prouvé Maradudin et al. [57] en se basant sur les travaux d'Eshelby [67], une théorie d'élasticité linéaire telle que celle que nous utilisons ici ne permet pas de rendre compte des phénomènes à une échelle atomique et donc dans un volume aussi réduit que l'espace intragranulaire. Une théorie d'élasticité cristalline serait peut être plus réaliste mais accroîtrait fortement la difficulté du calcul.

D'autre part, M.P.Seah [68] à partir des résultats expérimentaux de Hondros [30] évalue la solubilité solide d'un soluté en termes de solubilité limite en volume avant précipitation. De plus, M.P.Seah [68] montre que la concentration en soluté à la précipitation dans le solide dans le cas d'impuretés de faible solubilité peut s'écrire sous la forme :

$$X_s = \exp\left(-\frac{E_L}{k_B T}\right) \tag{22}$$

où E_L est l'énergie de dissolution du soluté dans le solvant c'est à dire la matrice cristalline. Dans notre approche théorique, nous assimilons cette énergie de dissolution, à l'énergie élastique U_∞ d'un défaut ponctuel de symétrie sphérique, représenté par le modèle de Leibfried, inséré dans un milieu infini élastique et isotrope de constantes élastiques C_{11} et C_{44}. Cette énergie se calcule aisément à l'aide des fonctions de Green d'un tel milieu. En combinant les résultats établis par D.J.Bacon [55] et A.A.Maradudin [57], on démontre que cette énergie est donnée par l'équation suivante :

$$U_\infty = -\frac{1}{2}\sum_{i,j}\int d^3\vec{x}\int d^3\vec{x}' F_i(\vec{x}).G_{ij}^{\infty}(\vec{x},\vec{x}').F_j(\vec{x}') \qquad (23)$$

où les termes $F_i(\vec{x})$ sont définis par l'équation (11). Cette énergie se calcule en utilisant la même démarche que celle employée lors du calcul de l'énergie d'interaction. Les expressions de la fonction de Green $\ddot{G}^{\infty}(\vec{x},\vec{x}')$ du milieu élastique infini et isotrope, dans l'espace de Fourier sont données dans l'Annexe A (Equations A-3-15).

Après calculs, on obtient cette énergie sous la forme suivante :

$$U_\infty = \frac{A_0^2 k_D^3}{12\pi^2 C_{11}} \quad . \qquad (24)$$

Finalement, en éliminant la constante A_0, caractérisant le défaut ponctuel, entre les équations (16) et (24), on obtient une relation linéaire entre les logarithmes népériens respectifs du facteur d'enrichissement β et de la solubilité limite X_s. N'interviennent dans cette relation que les caractéristiques physiques du joint de grains (épaisseur et constantes élastiques) et des cristaux parfaits (k_D et constantes élastiques).

Intéressons nous alors à l'influence de ces caractéristiques physiques sur le rapport

$$R = \frac{Ln\beta}{LnX_s} = \frac{U_I}{U_\infty} \quad .$$

Sur les figures (11) et (12), la variation de ce rapport avec la demi-épaisseur a du joint de

grains est reportée dans le cas du Tungstène et de l'Aluminium. Les valeurs des paramètres k_D, C_{11}, C_{44}, C'_{11} et C'_{44} sont identiques à celles utilisées lors de l'intégration numérique de l'équation (16).

On observe dans chacun des cas, que le rapport R varie très fortement avec l'épaisseur du joint de grains pour des épaisseurs inférieures à 3 Å. Ce rapport prend une valeur pratiquement constante pour des épaisseurs plus importantes. Dans ce dernier domaine correspondant à des joints de grains à forte désorientation typiques, le rapport R atteint une valeur approchant la pente expérimentale de -1 obtenue par Hondros lors de son étude de la corrélation entre facteur d'enrichissement et solubilité solide (Cf Figure (4)). Ce résultat est aussi en accord avec une théorie d'adsorption aux interfaces solide-solide développée par Seah et Hondros [2] à partir des travaux de Brunauer et al. [69] sur l'adsorption des gaz aux surfaces solides.

La faible dépendance de R avec des épaisseurs supérieures à 3 Å peut être analysée en prenant en compte le fait que dans ce cas, une des deux interfaces entre défaut plan et milieu semi-infini contribue moins fortement à l'énergie d'interaction entre défaut ponctuel et joint de grains.

Dans la limite non-réaliste d'épaisseurs de joints de grains infiniment larges, le problème se réduit à l'interaction d'un défaut ponctuel avec une interface entre deux milieux semi-infinis élastiques et isotropes [59]. Dans ce cas, l'interaction élastique varie comme l'inverse au cube de la distance entre défaut ponctuel et interface. D'ailleurs, P.Guyot et al. [70], ont étudié les interactions élastiques entre défaut ponctuel et joint de grains à forte désorientation en modélisant le joint de grains par une simple interface entre deux milieux semi-infinis. En considérant que dans un cristal anisotrope, un atome-soluté "voit" le demi-cristal dans lequel il n'est pas situé, avec des constantes élastiques moyennes différentes de celles du demi-cristal hôte, Guyot et al. obtiennent que l'énergie d'interaction varie comme l'inverse du cube

de la distance. L'inconvénient majeur de ce modèle d'interface entre deux milieux semi-infinis est qu'il ne prend pas en compte le joint de grains comme étant une entité matérielle bien distincte avec ses propres caractéristiques physiques.

La densité atomique du joint de grains affecte le rapport R par l'intermédiaire des variations de constantes élastiques. Sur les figures (13) et (14), les variations de R en fonction du rapport $h_{11} = \frac{C'_{11}}{C_{11}}$ sont représentées pour l'Aluminium et le Tungstène.

Une valeur fixe de l'épaisseur du joint de grains égale à 5 Å a été choisie et il a été considéré que le rapport $h_{44} = \frac{C'_{44}}{C_{44}}$ variait de la même façon que h_{11}.

On observe tout d'abord que l'allure de la courbe R en fonction de h_{11} est semblable pour chacun des deux métaux.

Cette courbe présente deux points remarquables. Le premier correspond à une valeur de h_{11} égale à 1 et un rapport R nul. Il s'agit du cas d'un cristal parfait ne présentant aucun site favorable à la ségrégation. Le second point de coordonnées $h_{11} = 0$ et R de l'ordre de -2.5 correspond à la surface libre. Cette valeur de R de l'ordre de -2.5 indique une plus forte tendance à la ségrégation aux surfaces. Notons qu'expérimentalement, T.Muschik et al. [71] ont montré, à l'aide d'une nouvelle technique de spectroscopie Auger permettant d'étudier la ségrégation aux surfaces et aux joints de grains de mêmes caractéristiques cristallographiques et géométriques, que la ségrégation de l'Indium dans le Nickel est 2 fois plus forte aux surfaces libres qu'aux joints de grains. Cette étude expérimentale et nos résultats théoriques sont en accord avec les conclusions tirées par M.P.Seah [33] (Cf Introduction).

Pour des valeurs typiques des densités atomiques de joint de grains à forte désorientation (5 à 15 % plus faible qu'en volume) h_{11} prend ses valeurs entre 0.3 et 0.4. Ceci correspond à des rapports R variant entre -0.8 et -1.1, c'est à dire approximativement la pente expérimentale obtenue par Hondros [30].

Il est intéressant de noter le fait que le rapport R ne semble pas être sensible aux caractéristiques physiques des joints de grains à forte désorientation typiques, telles que l'épaisseur. En outre, ce rapport est indépendant du type de soluté. En effet, le modèle de Leibfried employé ici afin de décrire le défaut ponctuel, fait intervenir la constante A_0 caractérisant la force exercée par l'atome-soluté sur le solvant ; or le rapport R est indépendant de cette constante. Ceci peut expliquer, la remarquable corrélation expérimentale existant entre le facteur d'enrichissement du joint de grains et la solubilité obtenue par Hondros [30] pour un très grand nombre d'alliages métalliques binaires.

On observe aussi que l'énergie élastique d'interaction est indirectement reliée à la densité atomique du joint de grains à travers les constantes élastiques. La quantité importante est ici le rapport h_{11}. En considérant une variation linéaire des constantes élastiques avec la densité, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$h_{11} = S\frac{(d_B - d_A)}{C_{11}} + 1 \qquad (25)$$

où d_B et d_A sont les densités atomiques respectives du joint de grains et des cristaux parfaits adjacents. S représente la variation des constantes élastiques avec la densité. C'est une quantité qui détermine la contribution élastique à la ségrégation.

Considérons le même type de joint de grains c'est à dire de même angle de désorientation et d'indices cristallographiques identiques dans deux métaux simples M_1 et M_2. Soient S_1 et S_2 les variations des constantes élastiques avec la densité des deux métaux M_1 et M_2, respectivement.

Supposons S_1 plus grand que S_2 et que la densité atomique du joint de grains diffère seulement légèrement de sa valeur en volume.

La contribution élastique à la ségrégation sera alors plus importante pour le métal M_1 que pour le métal M_2. En effet, une petite variation de densité dans le joint de grains donne une

valeur significativement plus faible du rapport h_{11} dans le cas du métal M_1 que dans le cas du métal M_2. Une plus faible valeur de h_{11} conduit à un plus grand facteur d'enrichissement du joint de grains comme l'indiquent les figures (13) et (14).

Ce résultat peut s'analyser en termes d'énergie du joint de grains. En effet, D.Wolf [72] a montré à l'aide de simulations numériques, que des joints de grains de haute densité atomique correspondent à des interfaces de faible énergie.

De plus, J.G.Hu et al. [31] ont montré récemment que le Rhénium ségrége fortement aux joints de grains de faible énergie dans le Tungstène. Cette étude a, en fait, plus ou moins remis en cause l'idée que la tendance à la ségrégation est d'autant plus limitée que l'énergie du joint de grains est plus faible [73,74].

Ces observations et notre modèle élastique nous permettent de penser que la ségrégation d'impuretés peut avoir lieu à des joints de grains de faible énergie. Ceci suggère aussi que si une faible densité atomique du joint de grains est suffisante pour qu'il y est ségrégation, ce n'est pas une condition nécessaire.

Nous pouvons maintenant étudier la contribution électronique à l'énergie d'interaction entre impureté et joint de grains.

IV Contribution électronique à l'énergie d'interaction entre impureté et joint de grains

IV-1 Position du problème

L'objet de ce chapitre est d'étudier la contribution des mécanismes électroniques à la ségrégation d'impuretés aux joints de grains dans les métaux simples. Il est bien établi [39] que les défauts de structure telles que les surfaces, les dislocations et les joints de grains de même que les impuretés introduisent des perturbations locales dans la structure électronique d'un cristal réel. Les interactions entre les impuretés et les défauts de

structure résultent des interférences entre ces perturbations. Un grand nombre de travaux ont été réalisés afin de mieux appréhender ce type d'interactions.

Ainsi des calculs atomistiques basés sur le modèle des potentiels de paires et l'approximation des liaisons fortes ont été effectués afin de déterminer l'énergie électronique d'excès d'atomes-soluté au voisinage des surfaces [75,76,77] ou des joints de grains [78]. L'énergie électronique d'excès d'une impureté hétérovalente près d'un joint de grains dans un cristal de métal simple a été calculée numériquement en utilisant les interactions de paires déduites des pseudo-potentiels [70]. Cette interaction décroit comme l'inverse du carré de la distance en présentant un profil oscillatoire. Le formalisme des fonctionnelles de densité a aussi été appliqué afin d'obtenir la densité électronique près d'un défaut plan ainsi que l'énergie d'un joint de grains [79].

Nous nous proposons ici de calculer à l'aide d'un modèle simple l'énergie électronique d'excès d'un défaut ponctuel près d'un joint de grains modélisé par le système sandwich symétrique A-B-A.

IV-2 Procédure de calcul de l'énergie électronique d'interaction d'un défaut ponctuel avec un défaut plan

Les calculs sont menés dans l'approximation des électrons libres (les métaux A et B étant supposés simples) en considérant des barrières de potentiel rectangulaires aux interfaces. La méthode de calcul est basée sur le formalisme des fonctions de Green.

On représente tout d'abord un atome-soluté situé au point $\vec{x}_0$ comme étant un potentiel perturbateur de la forme [80] :

$$V(\vec{x}) = C\,\delta(\vec{x}-\vec{x}_0) \qquad (26)$$

où $\delta(\vec{x})$ est la fonction de Dirac et C, une constante caractérisant l'intensité de la

perturbation. Le choix d'un potentiel δ exprime le fait que la perturbation induite par l'impureté est localisée à son très proche voisinage. Nous nous limitons au cas d'une faible perturbation.

En conséquence, la correction à un niveau d'énergie électronique non dégénérée du système, résultant de ce potentiel peut s'écrire au premier ordre de la perturbation $V(\vec{x})$ sous la forme [81] :

$$\varepsilon(\vec{x}_0,E) = \langle \psi | V | \psi \rangle \tag{27}$$

où $|\psi\rangle$ est un vecteur propre associé à l'énergie E du système non perturbé.

En introduisant l'équation (26) dans l'équation (27), il vient :

$$\varepsilon(\vec{x}_0,E) = C\, n_0(\vec{x}_0,E) \tag{28}$$

où $n_0(\vec{x}_0,E)$ est la densité d'états locale au point $\vec{x}_0$. C'est la contribution des électrons d'énergie E à la densité électronique au point $\vec{x}_0$ du système sandwich non perturbé.

La densité d'états locale $n_0(\vec{x}_0,E)$ peut être facilement déterminée à l'aide de la partie imaginaire de la fonction de Green électronique $g(\vec{x}_0,\vec{x}_0,E)$ du système non perturbé par la relation [40] :

$$n(\vec{x}_0,E) = -\frac{1}{\pi} Img(\vec{x}_0,\vec{x}_0,E) \quad . \tag{29}$$

L'énergie électronique totale du défaut ponctuel dans le système sandwich symétrique A-B-A est obtenue à 0°K en sommant $\varepsilon(\vec{x}_0,E)$ sur l'ensemble des états électroniques contenus à l'intérieur de la surface de Fermi. On obtient alors :

$$\varepsilon(\vec{x}_0) = C\, n(\vec{x}_0) \tag{30}$$

où $n(\vec{x}_0)$ est la densité électronique au point $\vec{x}_0$ définie par la relation :

$$n(\vec{x}_0) = -\frac{1}{\pi} Im \int^{E_F} dE.g(\vec{x}_0,\vec{x}_0,E) \quad , \tag{31}$$

E_F étant l'énergie de Fermi du système métallique A-B-A.

Le calcul de la fonction de Green est tout d'abord effectué dans un espace à deux dimensions parallèle aux interfaces en utilisant la théorie des réponses d'interfaces. Cette approche est semblable à celle employée en élasticité. La fonction de Green s'écrit alors $g(\vec{k}_{//}|x_{0_3},x_{0_3},E)$ où $\vec{k}_{//}$ est un vecteur d'onde parallèle aux interfaces et x_{0_3}, la position du défaut ponctuel dans la direction x_3 perpendiculaire aux interfaces. Les expressions de cette fonction de Green sont données dans l'Annexe A (Equations A-2-27).

Finalement, la densité électronique $n(\vec{x}_0)$ est obtenue sous la forme suivante :

$$n(\vec{x}_0) = -\frac{1}{\pi} Im \int^{E_F} dE \int \frac{d^2\vec{k}_{//}}{(2\pi)^2} g(\vec{k}_{//}|x_{0_3},x_{0_3},E) \quad . \tag{32}$$

Dans nos calculs, le défaut plan B et les cristaux parfaits A sont caractérisés par leurs niveaux de plus basse énergie E_1 et E_2 et leurs masses effectives m_1 et m_2. Dans le modèle des électrons libres, ces paramètres sont reliés à la densité électronique n_i dans le métal i par la relation :

$$E_F - E_i = \frac{\hbar^2}{2m_i}.\left(\frac{3n_i}{8\pi}\right)^{2/3} \quad , \; i = 1,2 \quad . \tag{33}$$

Par simplification, nous choisissons la masse effective de l'électron identique dans chacun des métaux A et B ($m_1 = m_2 = m$) c'est à dire que le paramètre $B_i = \frac{\hbar^2}{2m_i}$ apparaissant dans les expressions des fonctions de Green électroniques du système sandwich symétrique A-B-A (Cf Annexe A) sont égaux ($B_1 = B_2 = B$).

La densité atomique dans le métal B étant inférieure à celle du métal A, il en va de même

en ce qui concerne la densité électronique. Ceci entraîne que le niveau E_1 de plus basse énergie dans le métal A est inférieur au niveau E_2 dans le métal B.

En prenant en compte ces diverses hypothèses, l'intégrale double de l'équation (32) peut se simplifier. En effet, faisons le changement de variables $u^2 = \frac{E - E_1}{B} - k_{//}^2$ et $k^2 = \frac{E - E_1}{B}$ et inversons l'ordre d'intégration sur u et k. Une fois, ces transformations effectuées, l'intégrale double de l'équation (32) devient une intégrale simple permettant d'exprimer la densité électronique $n(x_{0_3})$ sous la forme :

$$n(x_{0_3}) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \int_0^{k_F} (k_F^2 - u^2)\, Img(u, x_{0_3})\, u\, du \qquad (34)$$

où k_F est le module du vecteur d'onde de Fermi du système sandwich symétrique A-B-A défini par la relation $k_F = \sqrt{\frac{E_F}{B}}$.

Les termes $g(u, x_{0_3})$ s'obtiennent à partir des expressions des fonctions de Green électroniques du système A-B-A données dans l'Annexe A (Equations A-2-27), en considérant $x_3 = x_3' = x_{0_3}$, $B_1 = B_2 = B$ et $\alpha = \sqrt{k_{//}^2 - \frac{(E - E_1)}{B}} = -iu$.

On obtient alors [82] :

<u>* A l'intérieur du milieu A :</u> $x_{0_3} \leq -a$:

$$g_1(u, x_{0_3}) = -\frac{i}{2uB} \cdot \left[1 - e^{-2iu(x_{0_3} + a)} \right] - \frac{(\alpha_2 - iu\, th\, 2\alpha_2 a)}{B\left[(\alpha_2^2 - u^2)\, th\, 2\alpha_2 a - 2iu\alpha_2 \right]} \cdot e^{-2iu(x_{0_3} + a)} \qquad (35\text{-a})$$

* A l'intérieur du milieu B : $-a \le x_{0_3} \le +a$:

$$g_2(u,x_{0_3}) = -\frac{1}{2\alpha_2 B}.\left\{1 - \frac{1}{sh2\alpha_2 a}.\left[ch2\alpha_2 x_{0_3} - e^{-2\alpha_2 a}\right]\right\}$$

$$-\frac{1}{Bsh^2 2\alpha_2 a\left[(\alpha_2^2-u^2)th2\alpha_2 a - 2iu\alpha_2\right]}.\left\{\left[-iuth2\alpha_2 a+\alpha_2\right].\left[ch2\alpha_2 x_{0_3}.ch2\alpha_2 a - 1\right]\right.$$

$$\left. +\alpha_2\left[1 - \frac{ch2\alpha_2 x_{0_3}}{ch2\alpha_2 a}\right]\right\} \qquad (35\text{-b})$$

* A l'intérieur du milieu A : $x_{0_3} \ge +a$:

$$g_3(u,x_{0_3}) = -\frac{i}{2uB}.\left[1 - e^{2iu(x_{0_3}-a)}\right] - \frac{(\alpha_2 - iuth2\alpha_2 a)}{B\left[(\alpha_2^2-u^2)th2\alpha_2 a - 2iu\alpha_2\right]}.e^{2iu(x_{0_3}-a)} \qquad (35\text{-c})$$

où :

$$\alpha_2 = \begin{cases} \sqrt{k_0^2-u^2} & \text{si } u \le k_0 \\ -i\sqrt{u^2-k_0^2} & \text{si } u \ge k_0 \end{cases} \qquad (36)$$

et :

$$k_0 = \sqrt{\frac{E_2-E_1}{B}} \qquad (37)$$

Il est clair, au vu des expressions des différents termes $g(u,x_{0_3})$ que la détermination de l'énergie électronique d'interaction à l'aide de cette procédure de calcul ne peut se faire que numériquement.

Nous l'avons appliqué au cas d'un joint de grains dans l'aluminium.

IV-3 Energie électronique d'interaction entre un défaut ponctuel et un joint de grains dans l'aluminium et facteur d'enrichissement du joint de grains

L'énergie électronique d'interaction E^i entre un défaut ponctuel et un défaut plan peut être définie comme étant la différence entre l'énergie électronique totale E du défaut ponctuel dans le système sandwich symétrique A-B-A et l'énergie électronique E_∞ du défaut ponctuel dans un cristal parfait.

Posons :

$$E^i = E - E_\infty \quad . \tag{38}$$

Les énergies E et E_∞ étant proportionnelles à la constante C définie par l'équation (26), l'énergie électronique d'interaction E^i du défaut ponctuel avec le défaut plan est donnée par l'équation :

$$E^i = C\left[n(x_{0_3}) - n_0 \right] \tag{39}$$

où n_0 est la densité électronique d'un métal infini dont on démontre facilement qu'elle est égale à $\frac{k_F^3}{3\pi^2}$ [83].

Soit en normalisant cette expression à l'énergie E_∞ :

$$\frac{E^i}{E_\infty} = \frac{\left[n(x_{0_3}) - n_0 \right]}{n_0} \quad . \tag{40}$$

D'autre part, comme nous l'avons vu au chapitre I, un joint de grains à forte désorientation dans un métal simple peut être caractérisé par deux paramètres macroscopiques, l'épaisseur et la densité atomique. De plus, nous savons qu'un tel joint de grains a, en général, une épaisseur de l'ordre de 5 Å et que sa densité atomique est 5 à 15 % plus faible que celle des cristaux parfaits adjacents.

En conséquence, notre procédure de calcul de l'énergie électronique d'interaction a été

appliquée au cas d'un défaut plan dans l'aluminium en prenant en compte un rapport d_B/d_A de densités atomiques successivement égal à 0.8 (cas limite) et à 0.9 pour des épaisseurs du défaut plan égales à 3, 5 et 7 Å et une valeur de k_F égale à 1.75 $Å^{-1}$ [84]

Les figures (15) et (16) représentent le comportement de l'énergie électronique d'interaction $E^i(Z)$ normalisée à l'énergie $E_\infty = C\frac{k_F^3}{3\pi^2}$ en fonction de la quantité sans dimension $Z = 2k_F x_{0_3}$. Cette énergie présente de part et d'autre des interfaces un profil oscillatoire de pseudo-période de l'ordre de $\frac{\pi}{k_F}$, caractéristique des oscillations de Friedel [85]. Cette énergie varie très fortement au voisinage des interfaces puis s'annulle assez rapidement dans les milieux semi-infinis. Ceci indique que les interactions électroniques sont très localisées et de très courte portée.

Dans notre modèle, l'énergie électronique se comporte comme la densité électronique au voisinage du défaut plan.

Nos calculs bien que non auto-cohérents reproduisent assez fidèlement le comportement de la densité électronique au voisinage d'un joint de grains dans l'aluminium obtenu par un traitement auto-cohérent du formalisme de fonctionnelle de densité [79]. L'amplitude des oscillations est simplement accentuée dans notre approche.

Nous pouvons interpréter maintenant l'influence des mécanismes électroniques sur le phénomène de ségrégation d'impuretés aux joints de grains dans les métaux.

En dehors du défaut plan, l'énergie électronique d'excès présente un profil oscillatoire et change de signe à chaque fraction de distance interatomique. L'interaction électronique est donc successivement répulsive puis attractive et ne peut donc induire une forte ségrégation d'impuretés qu'au très proche voisinage du joint de grains.

Nous pouvons évaluer la contribution électronique au facteur d'enrichissement du joint de grains.

En première approximation et en raison de la très faible amplitude des oscillations de

l'énergie électronique d'interaction, nous pouvons évaluer cette contribution à $\exp\left[-\frac{C(n_B-n_A)}{k_BT}\right]$. On constate alors que l'enrichissement du joint de grains n'est pas sensible à l'épaisseur du joint pour des épaisseurs de l'ordre de 5 Å correspondant à des joints de grains à forte désorientation typiques. D'autre part, la contribution électronique à la solubilité limite d'un défaut ponctuel pourrait être approximée par $\exp\left[-\frac{Cn_A}{k_BT}\right]$.

La contribution électronique au rapport R entre les logarithmes népériens du facteur d'enrichissement et de la solubilité limite est alors égale à $\frac{n_B-n_A}{n_A}$ soit une valeur de -0.1 pour un rapport de densité atomique $\frac{d_B}{d_A} = 0.9$. Cette valeur est très différente de la valeur expérimentale -1 obtenue par Hondros [30].

Ce résultat pourrait aussi expliquer le fait que la contribution électronique au phénomène de ségrégation semble être minoritaire.

Pourtant plusieurs réserves doivent être apportées. En effet, en élasticité, une expression de la solubilité limite a été donnée en termes d'énergie du défaut ponctuel dans un milieu infini isotrope. Cependant, cette expression n'est valable que dans la limite de soluté de faible solubilité [36,68].

Dans un milieu infini, une impureté introduit une perturbation locale dans la structure électronique d'un cristal. Dans le cas d'un soluté de faible solubilité interagissant fortement avec le réseau cristallin, cette perturbation est probablement trop importante pour être traitée dans une théorie de perturbation au premier ordre.

L'équation (22) ne permet pas d'obtenir une estimation théorique satisfaisante de la contribution électronique à la solubilité limite. En conséquence, le modèle électronique ne permet pas d'étudier la contribution électronique au rapport R. Néanmoins ce modèle nous a permis d'analyser l'influence des paramètres physiques du joint de grains sur son enrichissement en impuretés .

Contrairement à l'énergie élastique d'interaction qui est indirectement reliée à la densité

atomique du joint de grains par les constantes élastiques, l'énergie électronique d'interaction est directement proportionnelle à cette densité.

En conclusion, dans cette première partie,nous avons étudié l'effet de l'épaisseur et de la densité atomique sur la ségrégation d'impuretés aux joints de grains à forte désorientation dans les métaux simples. A l'aide de modèles simples, nous avons pu déterminer les contributions élastique et électronique à l'énergie de ségrégation.

La tendance à la ségrégation aux joints de grains est caractérisée par l'énergie d'interaction entre impureté et joint de grains.

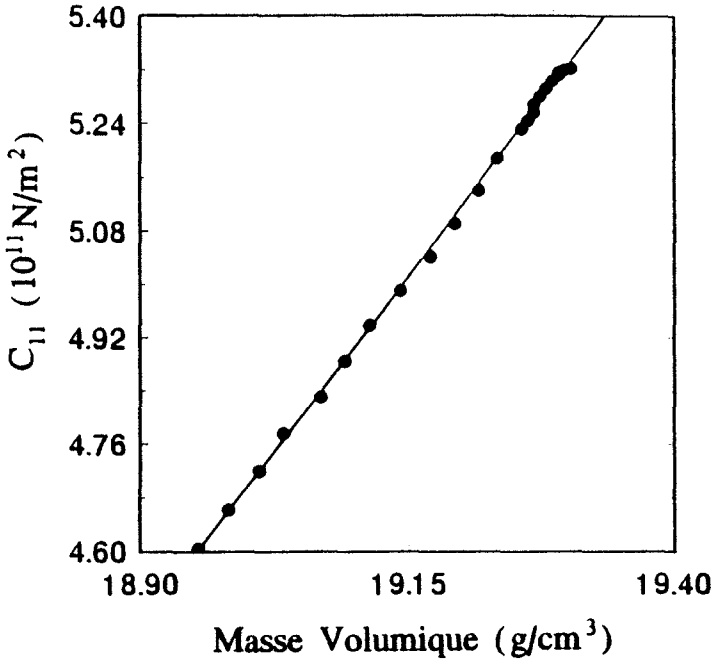
Le modèle élastique nous a permis de calculer une corrélation entre l'enrichissement du joint de grains et la solubilité solide pour des impuretés de faible solubilité. Cette corrélation est en assez bon accord avec les observations expérimentales de la ségrégation dans divers alliages métalliques. L'enrichissement du joint de grains ne semble pas varier significativement avec son épaisseur pour des épaisseurs typiques des joints de grains à forte désorientation et ce, indépendamment de la nature de l'interaction entre impuretés et joints de grains.

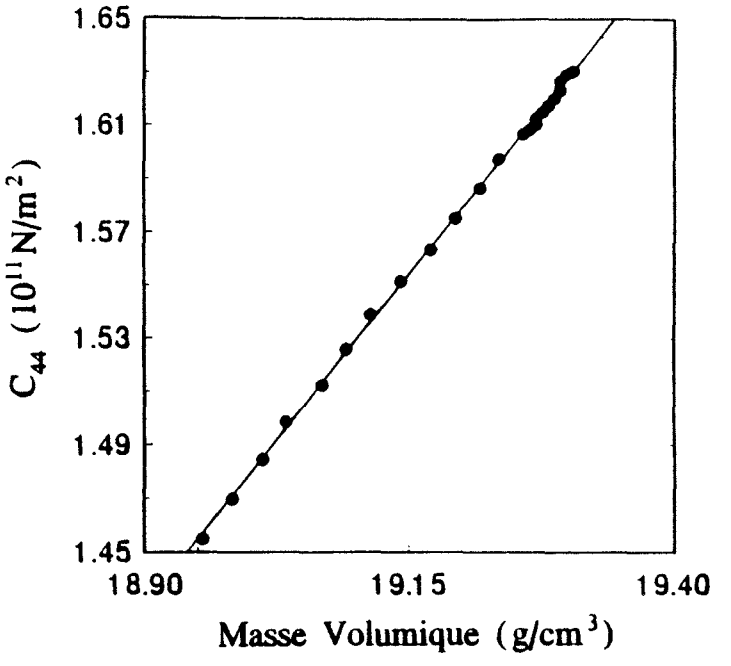
D'autre part, la densité atomique des joints de grains joue un rôle important dans la ségrégation d'impuretés. Nous avons montré qu'il peut y avoir ségrégation à des joints de grains de forte densité atomique.

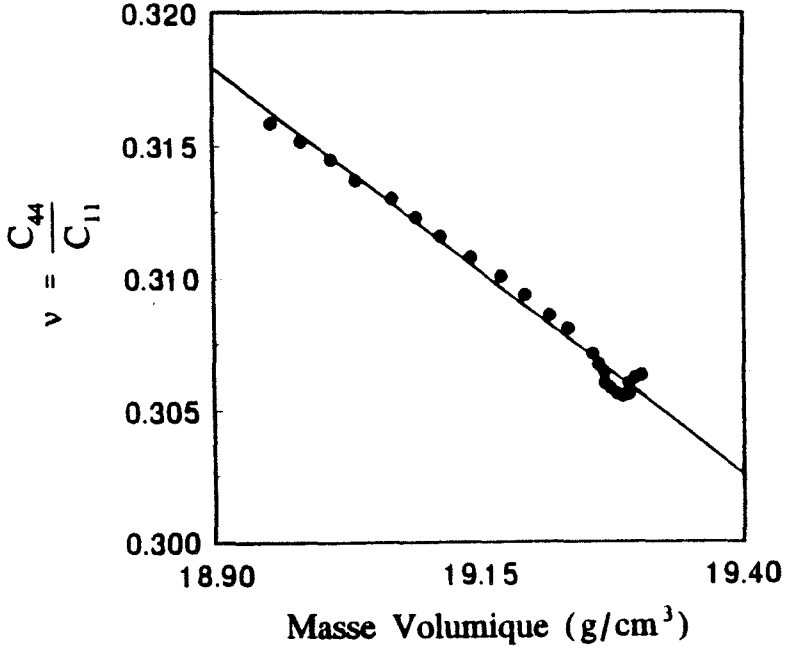
De plus, on note qu'un joint de grains à forte désorientation ayant une densité atomique peu différente de la densité des cristaux parfaits adjacents présentera une faible énergie électronique de ségrégation mais une importante énergie élastique de ségrégation si ses constantes élastiques varient fortement avec la densité.

Sur un plan général, et comme suggéré par Friedel [85] on peut penser que la

ségrégation résulte en grande partie des interactions élastiques pour des solutions de métaux isovalents ; l'interaction électronique pouvant être dominante pour des solutions de métaux hétérovalents.

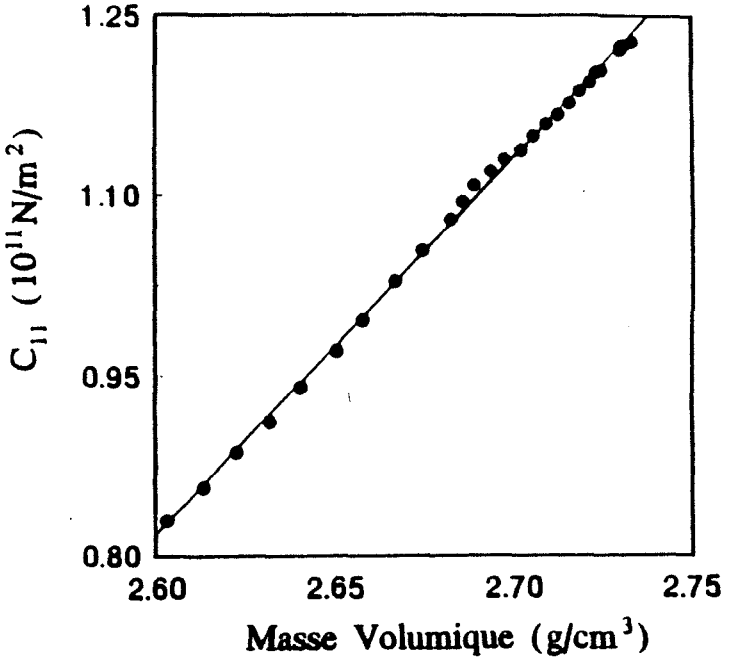


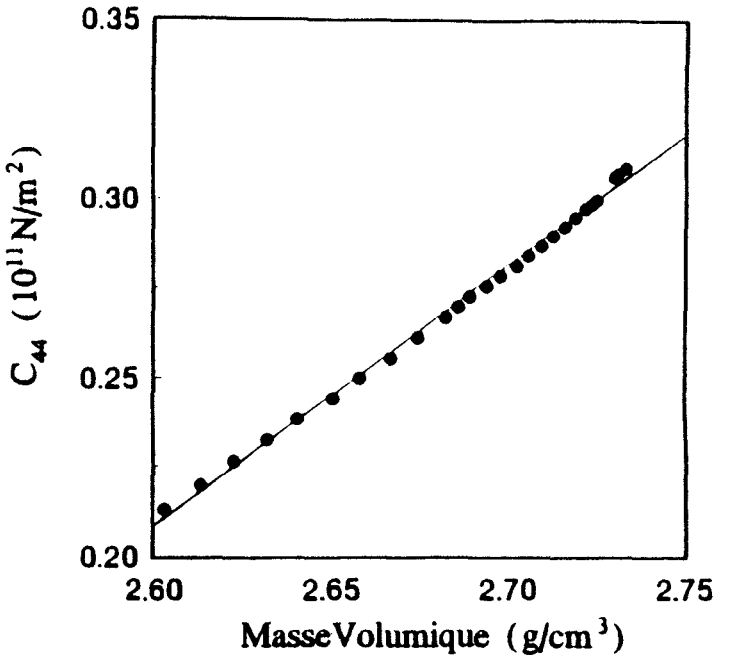


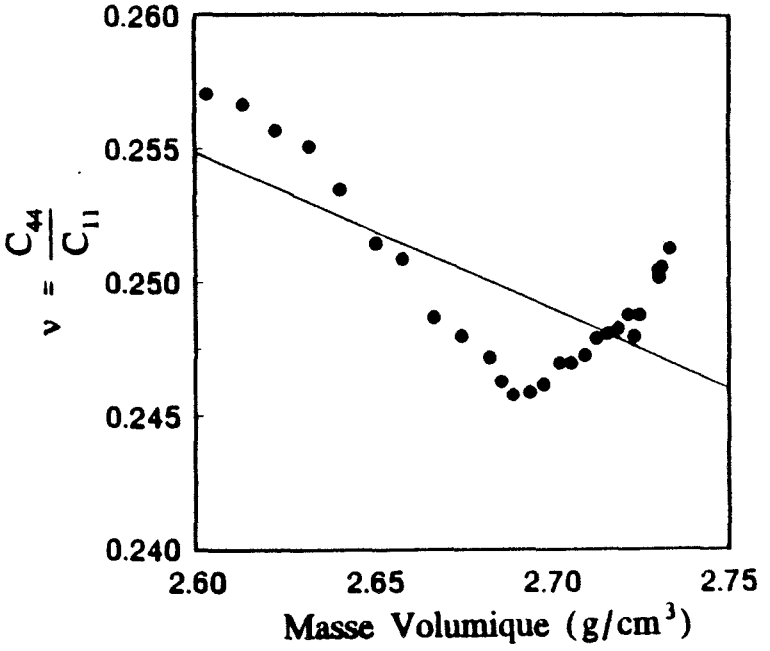


TUNGSTENE

Figures (7) : Variations des constantes élastiques C_{11}, C_{44} et du rapport $\nu = \frac{C_{44}}{C_{11}}$ en fonction de la masse volumique (d'après G.Simmons et al. [65])







ALUMINIUM

Figures (8) : Variations des constantes élastiques C_{11}, C_{44} et du rapport $\nu = \frac{C_{44}}{C_{11}}$ en fonction de la masse volumique (d'après G.Simmons et al. [65])

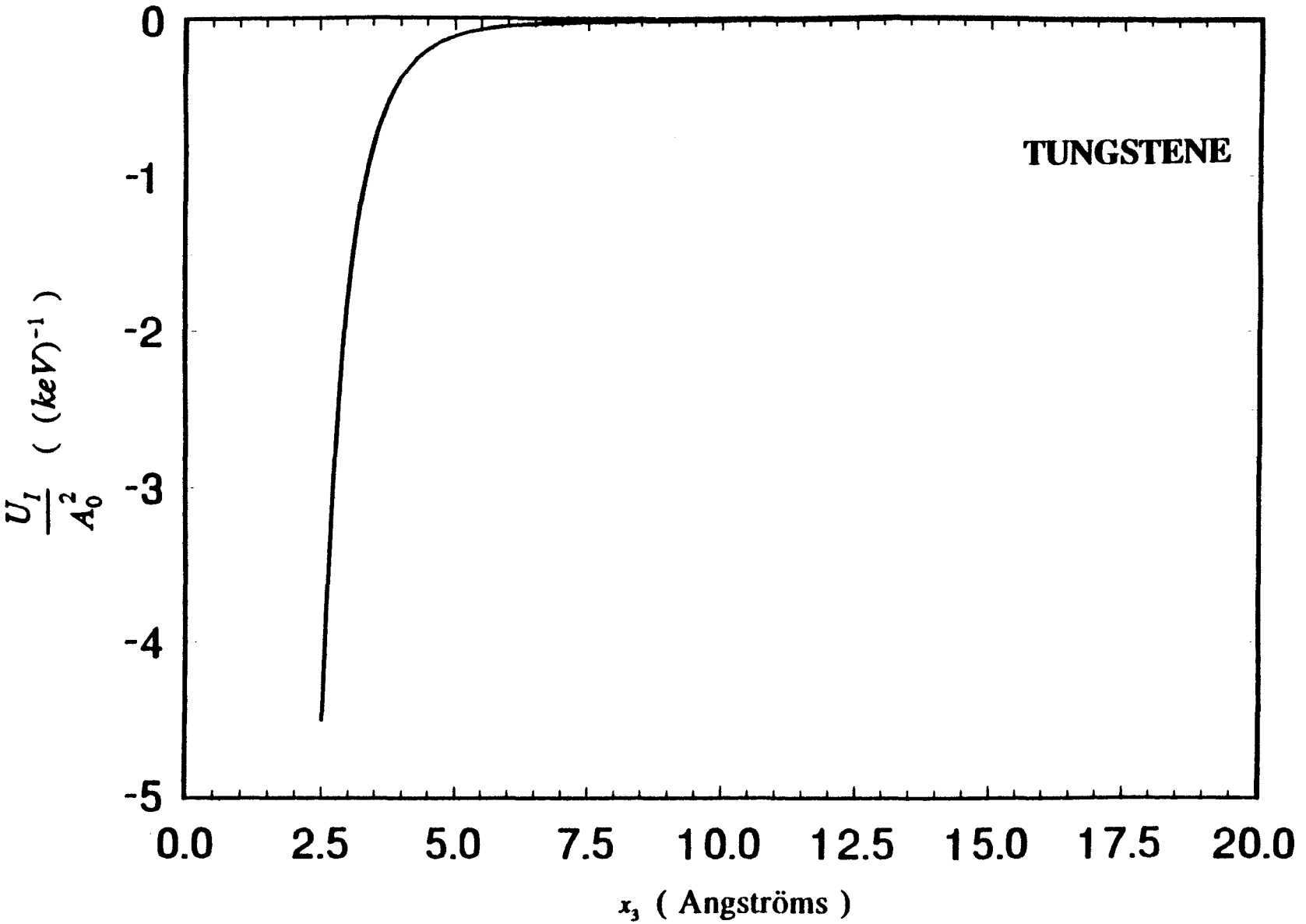


Figure (9) : Rapport entre l'énergie d'interaction U_I et la constante A_0^2 en fonction de la distance au centre du défaut plan

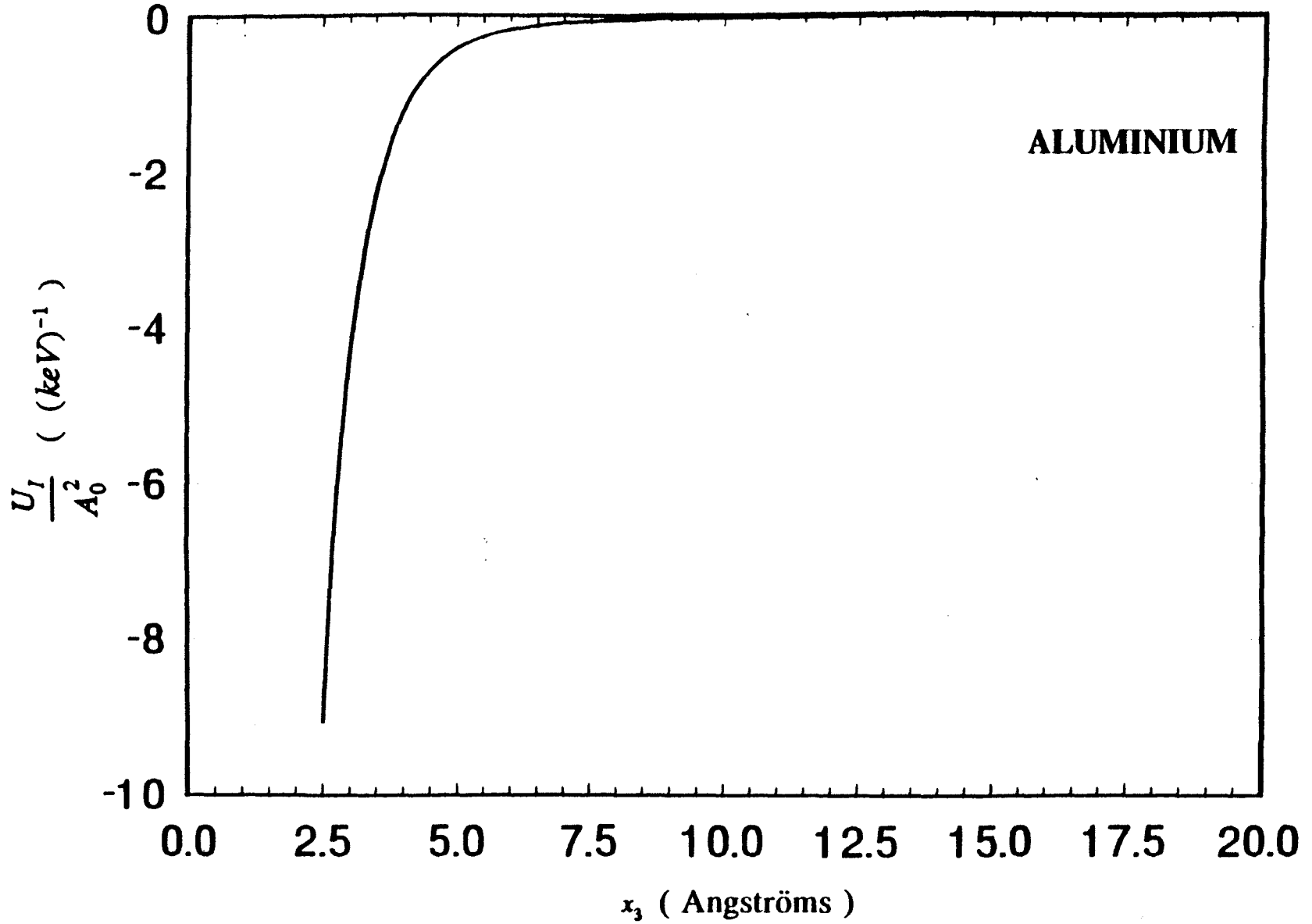


Figure (10) : Rapport entre l'énergie d'interaction U_I et la constante A_0^2 en fonction de la distance au centre du défaut plan

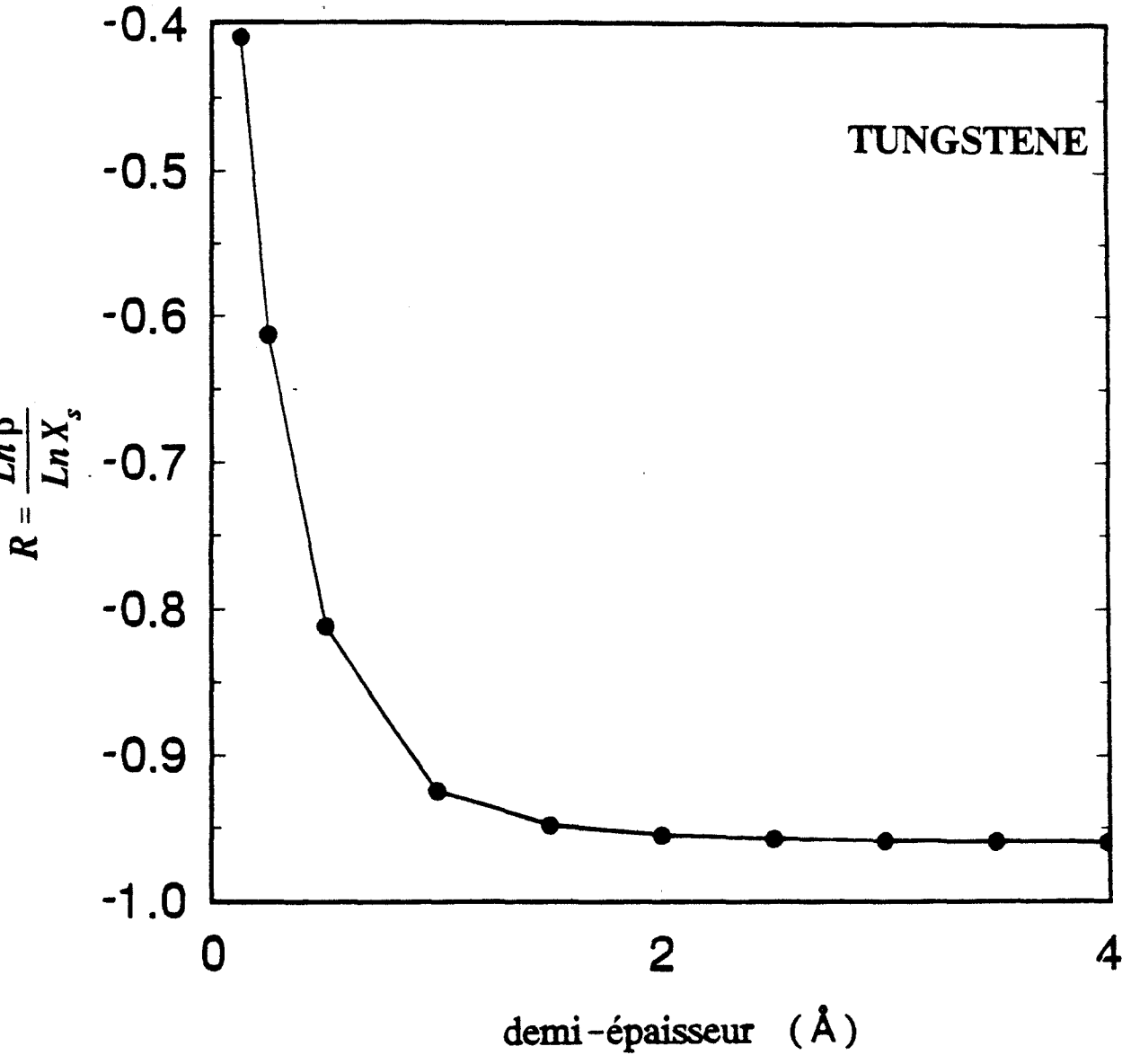


Figure (11) : Rapport $R = \frac{Ln\beta}{LnX_s}$ en fonction de la demi-épaisseur du défaut plan

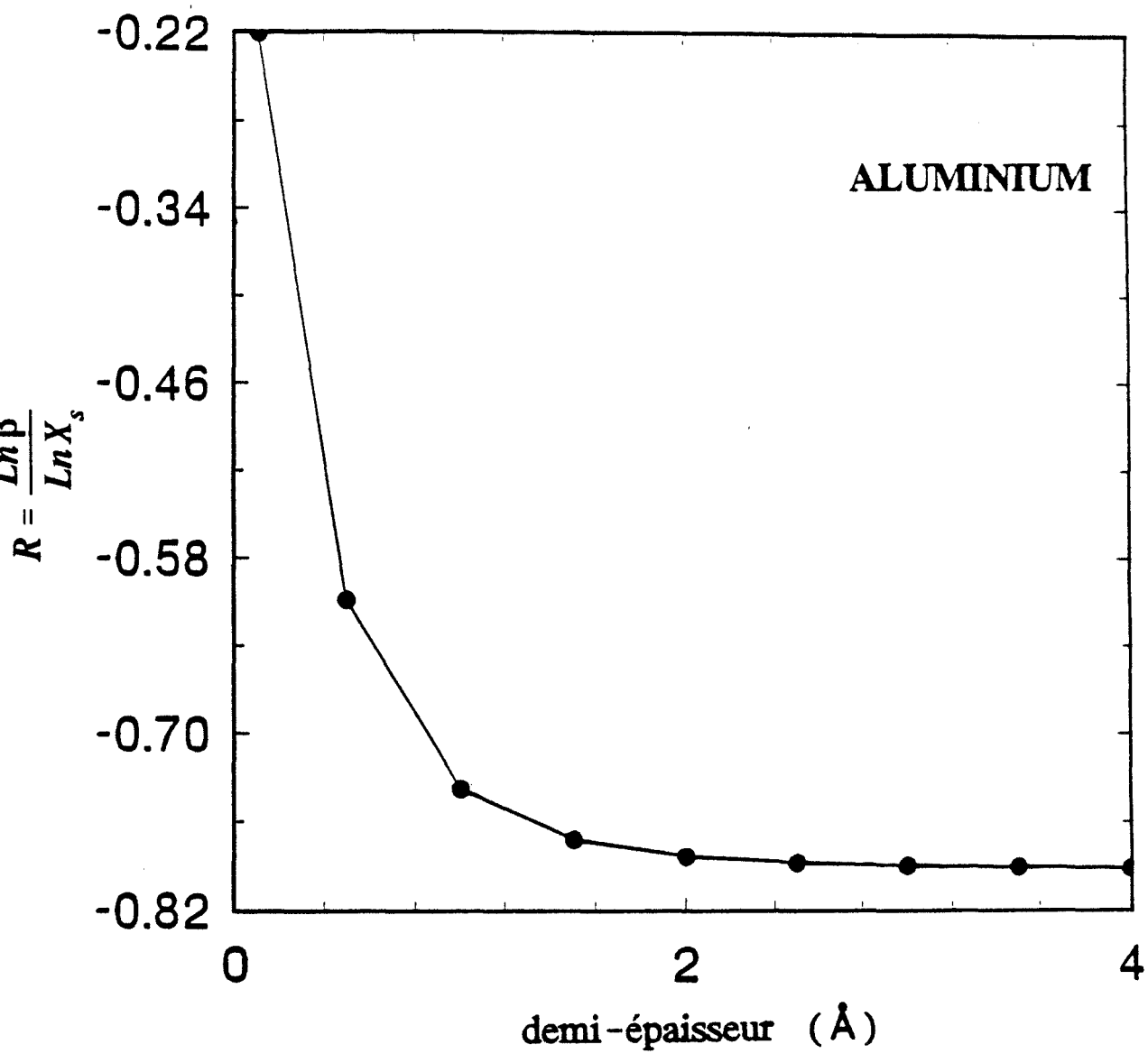


Figure (12) : Rapport $R = \frac{Ln\beta}{LnX_s}$ en fonction de la demi-épaisseur du défaut plan

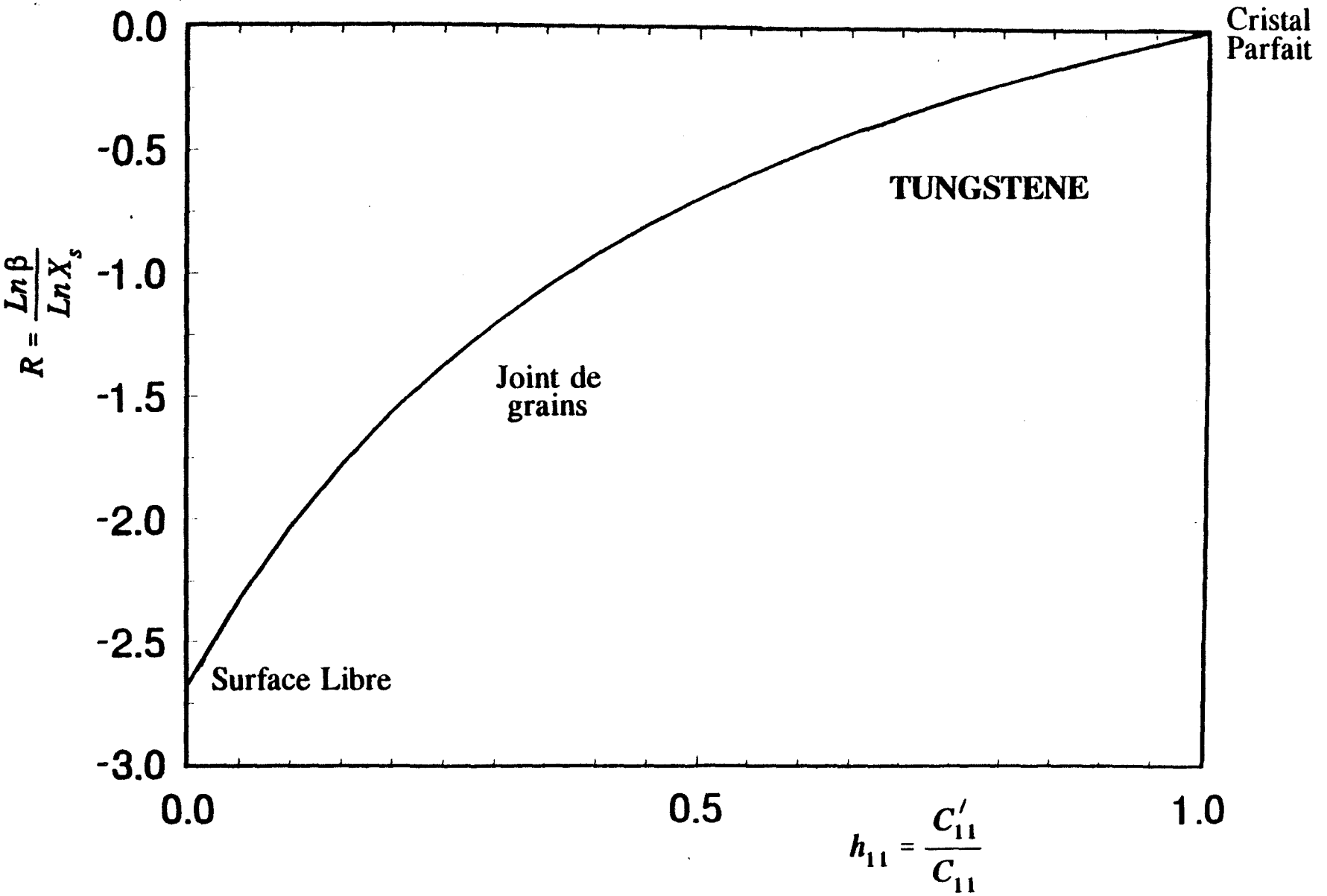


Figure (13) : Rapport $R = \frac{Ln\beta}{LnX_s}$ en fonction du rapport des constantes élastiques $h_{11} = \frac{C'_{11}}{C_{11}}$

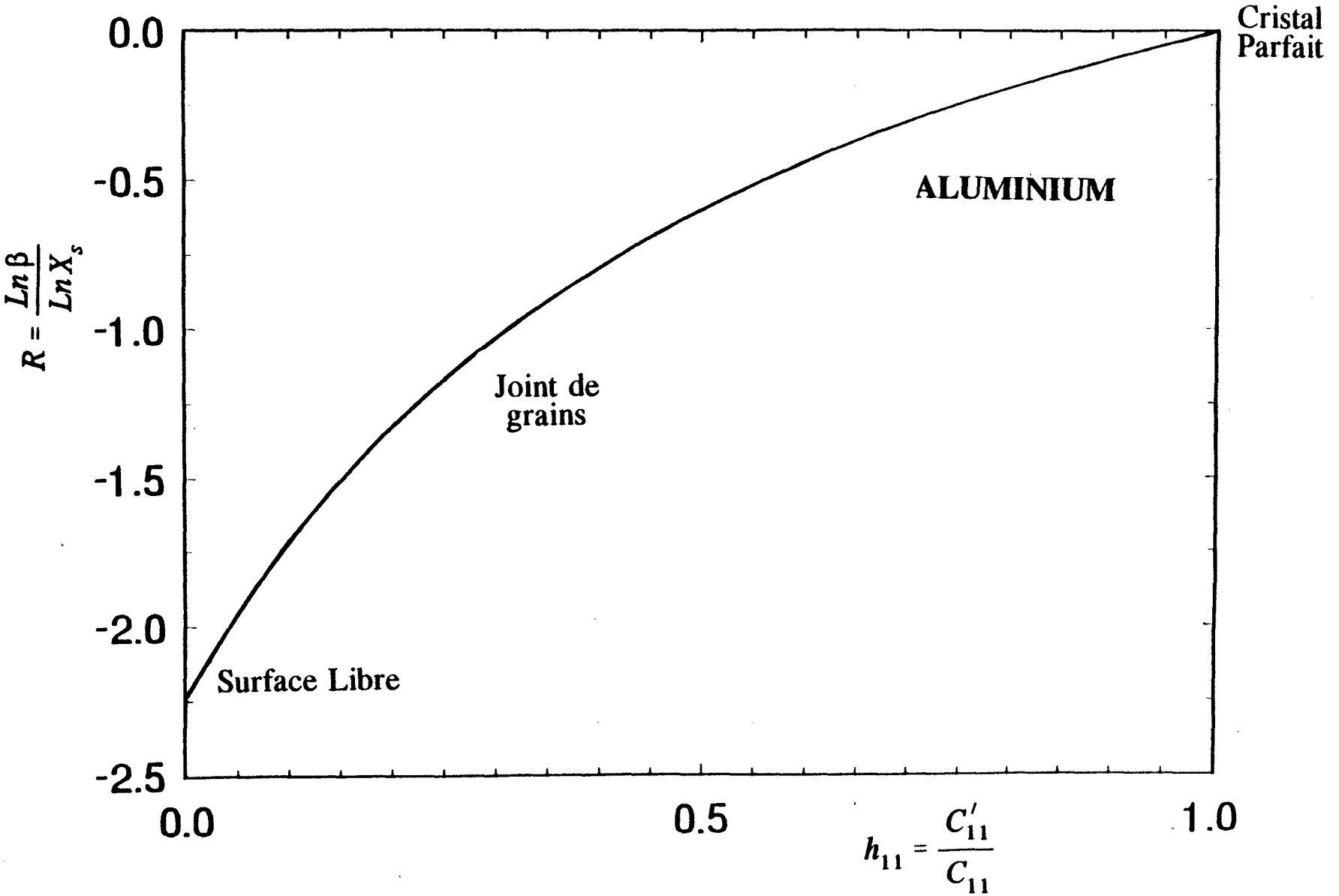


Figure (14) : Rapport $R = \frac{Ln\beta}{LnX_s}$ en fonction du rapport des constantes élastiques $h_{11} = \frac{C'_{11}}{C_{11}}$

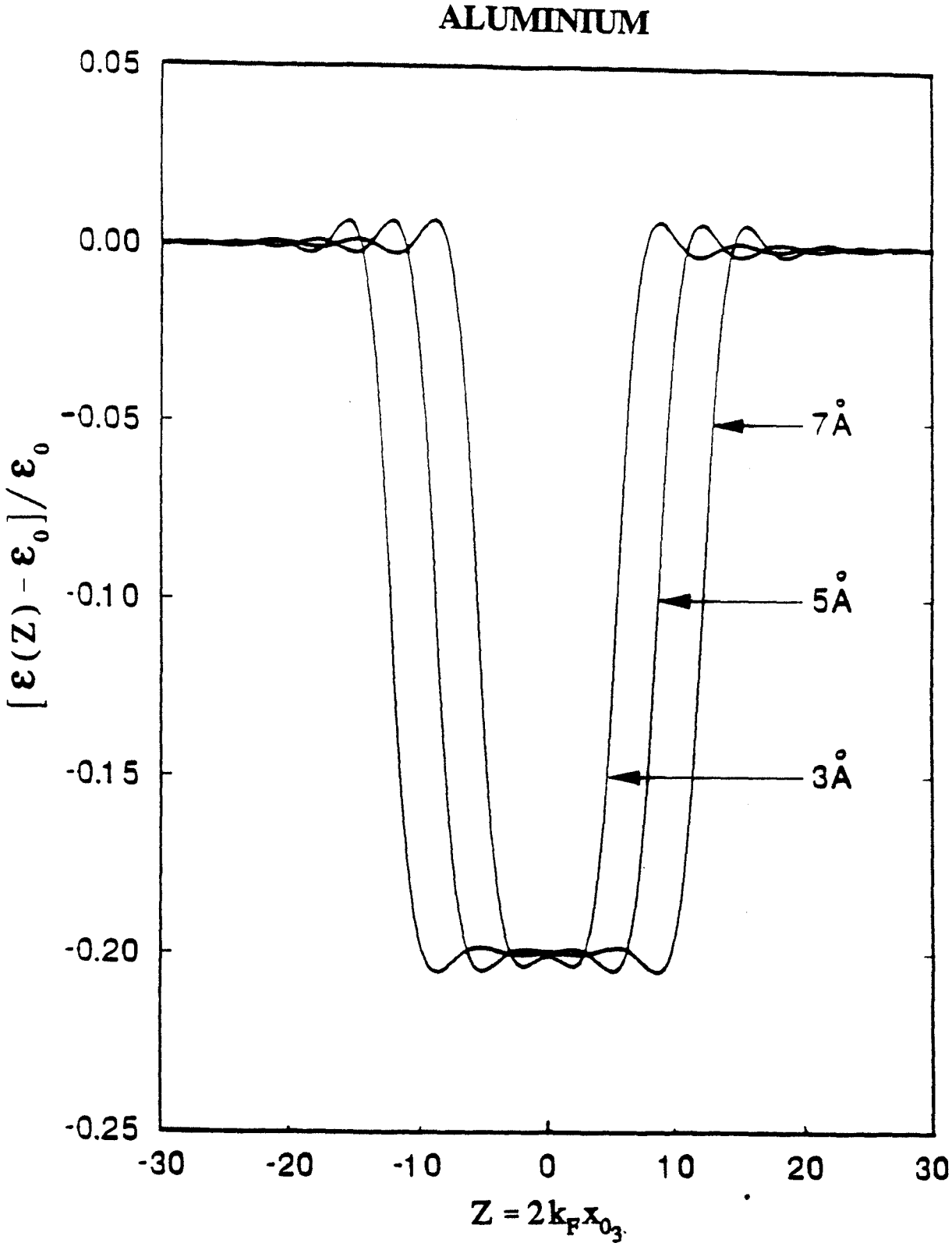


Figure (15) : Energie électronique d'interaction normalisée en fonction de la quantité sans dimension $Z = 2k_F x_{0_3}$ pour un rapport de densité atomique $\frac{d_B}{d_A}$ égal à 0.8 ($\varepsilon_0 = C.\frac{k_F^3}{3\pi^2}$)

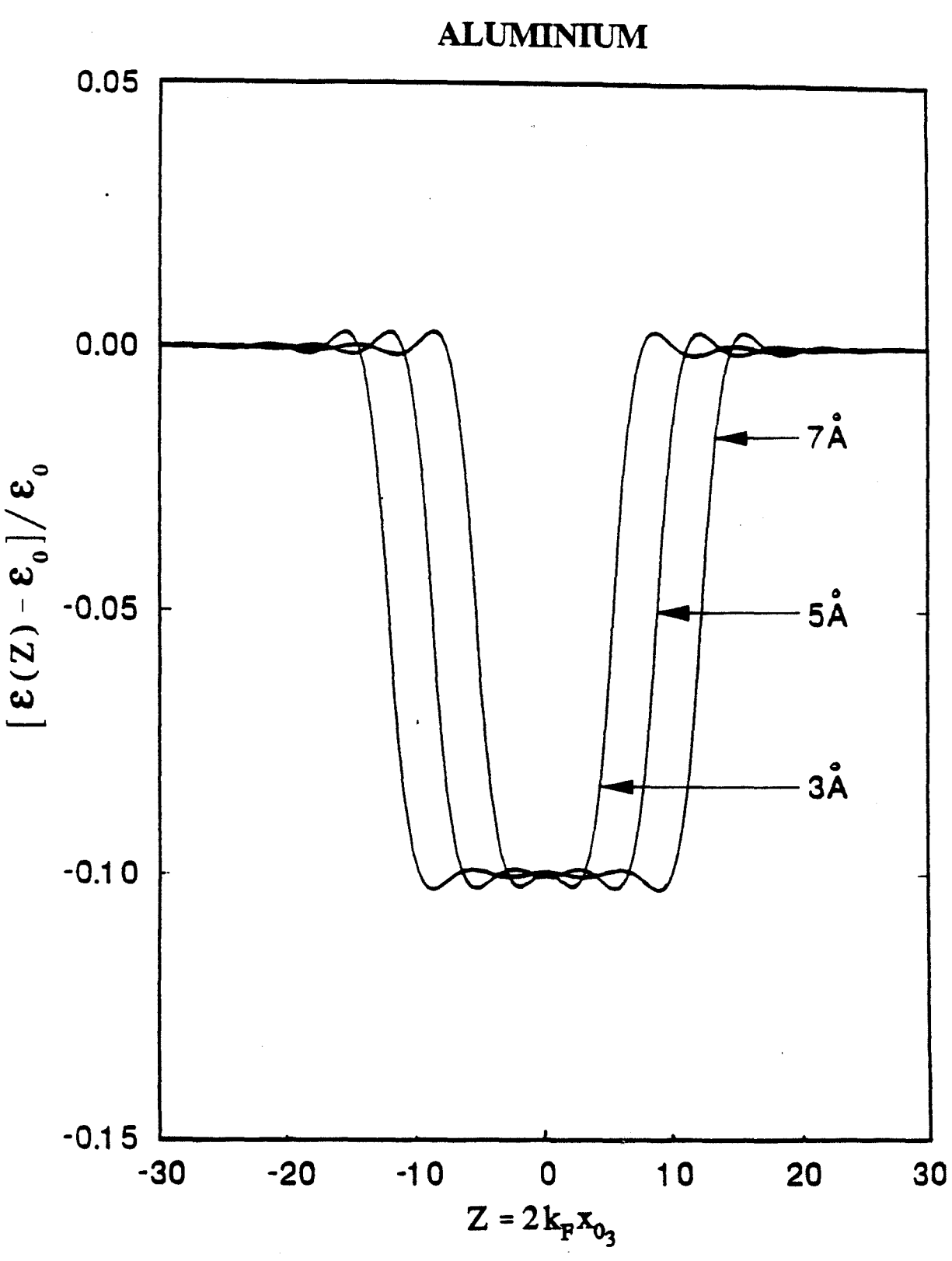


Figure (16) : Energie électronique d'interaction normalisée en fonction de la quantité sans dimension $Z = 2k_F x_{0_3}$ pour un rapport de densité atomique $\frac{d_B}{d_A}$ égal à 0.9 ($\varepsilon_0 = C.\frac{k_F^3}{3\pi^2}$)

DEUXIEME PARTIE

INFLUENCE DE L'ORDRE DANS LE JOINT DE GRAINS SUR LA SEGREGATION D'IMPURETES

Dans la première partie de cette étude, un modèle géométrique de joint de grains à forte désorientation a été proposé. Ce modèle caractérise un joint de grains par des données macroscopiques telles que l'épaisseur ou la densité atomique. L'inconvénient de ce genre de représentation est qu'elle ne prend pas en compte la structure du joint de grains à l'échelle atomique ; structure dont il est communément admis qu'elle influence fortement le phénomène de ségrégation d'impuretés [18].

Comme nous l'avons vu précédemment (Cf Introduction), l'usage veut que l'on sépare les joints de grains en deux catégories :

* les joints de grains "spéciaux" présentant un degré d'ordre structural physiquement significatif,

* les joints de grains "généraux" ne présentant pas d'ordre structural physiquement significatif.

De plus, il a été prouvé que dans la plupart des métaux polycristallins, la grande majorité des joints de grains sont spéciaux [86,87] car ceux-ci correspondent à des structures énergétiquement favorables.

D'autre part, de très nombreux résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence le fait que plus un joint de grains (à forte désorientation) est général, plus la tendance à la ségrégation d'impuretés y est forte. Ainsi, la ségrégation de l'Argent dans le Plomb est plus importante aux joints de grains généraux qu'aux joints de grains spéciaux tels que le joint de coïncidence $\Sigma=3$ [88]. De même, Howell et al. [89,90] en étudiant la ségrégation d'atomes de Chrome dans le Tungstène à l'aide de techniques de microscopie ionique, ont montré que plus un joint de grains est spécial, moins la ségrégation y est importante. Par exemple, un joint de grains de coïncidence $\Sigma=33$ ségrége 2 fois moins qu'un joint $\Sigma=57$. En d'autres mots, la ségrégation est moins importante aux joints de grains de forte

coïncidence qu'aux joints de faible coïncidence. Ce résultat est aussi en accord avec celui énoncé par Gleiter [34] (Cf Introduction). Ceci nous montre bien que la ségrégation d'impuretés est très sensible au degré d'ordre structural du joint de grains.

Cette seconde partie a pour objet, d'étudier les effets de l'ordre dans le joint de grains sur la ségrégation d'impuretés. Tout d'abord, un modèle simple de joint de grains à forte désorientation sous forme de réseau plan de sources ponctuelles de compression est proposé; l'ordre structural dans le joint pouvant être modifié en déplaçant les sources de compression. Puis la thermodynamique des solutions solides sous contraintes (Cf Annexe B) est utilisée afin de relier les contraintes élastiques induites par le joint de grains à la concentration en impuretés à son voisinage. Finalement, le profil de ségrégation en fonction de l'ordre dans le joint de grains est étudié puis discuté.

I Modèle de joint de grains à forte désorientation

Comme nous l'avons déjà vu dans la première partie, un joint de grains à forte désorientation dans un métal peut être considéré comme étant une région plane de faible épaisseur et de densité atomique inférieure au reste du solide. On construit alors un joint de grains à forte désorientation à partir d'un cristal isotrope en déplaçant un certain nombre d'atomes d'une région de faible épaisseur à la surface du cristal. Les relaxations du réseau, afin de minimiser l'augmentation de volume résultant de cette "manipulation", donnent lieu à des forces de compression à l'endroit des vides ainsi créés dans la structure cristalline.

On suppose de plus, que ces forces de compression n'agissent que selon la direction perpendiculaire à la région de moindre densité atomique. On admet, en fait, qu'elles se compensent dans le plan parallèle à cette région.

Appellons x_3 la direction perpendiculaire au joint de grains. Chacune de ces forces de compression peut alors s'écrire en un point $\vec{r}$ de l'espace rapporté à un repère trirectangle

(O,x_1,x_2,x_3) sous la forme :

$$F_3(\vec{r}) = A\frac{\partial}{\partial x_3}\delta(\vec{r}-\vec{r}_i) \qquad (1)$$

où $\vec{r}_i$ définit la position de la force de compression ; δ étant la fonction de Dirac usuelle. A est une constante positive caractérisant l'intensité de la compression et ayant la dimension d'une force par une longueur.

Dans un premier temps, un joint de grains à forte désorientation est modélisé par un réseau discret de forces de compression de ce type. En changeant, les positions $\vec{r}_i$, nous modifions l'ordre dans le joint de grains. Ainsi un réseau périodique de forces de compression correspond à un joint de grains parfaitement ordonné. L'ordre dans le joint de grains sera modifié en désordonnant ce réseau périodique.

On peut tout d'abord calculer le champ de contraintes élastiques exercé par un tel modèle de joint de grains à forte désorientation. On se limite en fait au calcul de la trace du tenseur des contraintes.

II Champ de contraintes :

Dans un premier temps, nous calculons le champ de contraintes autour d'une unique force de compression placée à l'origine du repère (O,x_1,x_2,x_3) . En se plaçant dans l'approximation de l'élasticité linéaire, on détermine tout d'abord le champ de déplacements créé par cette force.

Nous savons qu'une distribution continue de forces $F_j(\vec{r})$ cause au point $\vec{r}$ d'un milieu élastique infini, les déplacements $u_i(\vec{r})$ définis par la relation :

$$u_i(\vec{r}) = \int u_{ij}(\vec{r}-\vec{r}').F_j(\vec{r}')d^3\vec{r}' \quad , i,j = 1,2,3 \qquad (2)$$

où les termes $u_{ij}(\vec{r})$ sont les éléments du tenseur des fonctions de Green du milieu

élastique infini. Ces éléments sont donnés, pour un milieu isotrope, sous la forme [91] :

$$u_{ij}(r) = \frac{1}{8\pi\mu}\left[\frac{2}{r}\delta_{ij} - \left(\frac{\lambda+\mu}{\lambda+2\mu} \right).\frac{\partial^2 r}{\partial x_i \partial x_j} \right] \qquad (3)$$

où r est le module du vecteur position $\vec{r}$ et $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^3}$. λ et μ sont les coefficients élastiques de Lamé du milieu élastique isotrope et δ_{ij} , le symbôle de Kronecker. Considérons tout d'abord une unique force de compression située à l'origine du repère. Celle-ci s'écrit sous la forme :

$$F_3(\vec{r}) = A\frac{\partial}{\partial x_3}\delta(\vec{r}) \quad . \qquad (4)$$

En introduisant l'équation (4) dans l'équation (2), on obtient :

$$u_i(r) = A.\frac{\partial}{\partial x_3}u_{i3}(r) \quad . \qquad (5)$$

Les expressions des termes $u_{13}(r)$, $u_{23}(r)$ et $u_{33}(r)$ s'obtiennent grâce à l'équation (3). Les termes $u_1(r)$, $u_2(r)$ et $u_3(r)$ se déduisent alors de l'équation (5).
D'autre part, les composantes E_{ij} du tenseur des déformations $\overline{\overline{E}}$ sont déterminées dans la limite des petites déformations à l'aide de la relation usuelle de l'élasticité linéaire :

$$E_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad . \qquad (6)$$

Or, nous savons que la trace du tenseur des contraintes $\bar{\bar{t}}$ est reliée à la trace du tenseur des déformations $\overline{\overline{E}}$, dans les milieux isotropes par la relation :

$$tr\bar{\bar{t}} = (3\lambda + 2\mu).tr\overline{\overline{E}} \quad . \qquad (7)$$

On obtient, finalement, l'expression de la trace du tenseur des contraintes exercées par une seule force de compression sous la forme :

$$tr\bar{\bar{t}} = -\frac{A(3\lambda+2\mu)}{4\pi(\lambda+2\mu)}\cdot\left[\frac{1}{r^3}-\frac{3x_3^2}{r^5}\right] \quad . \qquad (8)$$

Dans un deuxième temps, nous considérons un réseau périodique de forces de compression. Ces forces sont localisées aux intersections d'un maillage carré. Ce modèle de joint de grains à forte désorientation peut se comparer avec le modèle de l'unité structurale. En effet, la figure (3) (Cf Introduction) donne une représentation à 2 dimensions d'un joint de grains spécial de coïncidence $\Sigma=5$ dans l'Aluminium. Les sites de compression dans notre modèle de joint de grains correspondent aux cavités dans chacune des unités structurales. D'autre part, la distance séparant chacune des unités structurales est de l'ordre de 10 Å. En conséquence, la période D du réseau des forces de compression est prise égale à 10 Å.

Le champ des contraintes résultant du réseau des forces de compression est simplement égal à la superposition des champs de contraintes exercés par chacune des forces. La trace du tenseur des contraintes total est alors obtenue en faisant une sommation discrète sur tous les sites de la grille carrée. On considère les paramètres entiers m et n définissant la position de chaque force sur la grille. Soit : $\vec{r}_i = (mD,nD,0)$.

La trace du tenseur des contraintes exercées par le réseau périodique de forces de compression en tout point $\vec{r}(x_1,x_2,x_3)$ s'écrit alors :

$$tr\bar{\bar{\bar{T}}} = -\frac{A(3\lambda+2\mu)}{4\pi(\lambda+2\mu)}\cdot\sum_m\sum_n\left\{\frac{1}{\left[(x_1-mD)^2+(x_2-nD)^2+x_3^2\right]^{3/2}} - \right.$$

$$\left. - \frac{3x_3^2}{\left[(x_1-mD)^2+(x_2-nD)^2+x_3^2\right]^{5/2}}\right\} \quad . \qquad (9)$$

Connaissant ce champ de contraintes, nous pouvons en déduire le profil de concentration en

impuretés au voisinage du joint de grains ainsi modélisé.

III Profil de concentration

Nous considérons un joint de grains à forte désorientation (modélisé par un réseau de forces de compression) dans une solution solide binaire isotrope. Loin du joint de grains, les contraintes élastiques sont nulles et la composition est c_0. Le joint de grains est en équilibre thermodynamique avec un réservoir chimique d'atomes en solution.

La ségrégation d'impuretés à ce joint de grains peut alors être étudiée à l'aide de la "Thermodynamique des solutions solides sous contraintes" (Cf Annexe B).

Supposons que les constantes élastiques de la solution solide sont indépendantes de la composition. Le champ de composition résultant du champ de contraintes exercé par le joint de grains est donné, dans la limite de faibles concentrations en impuretés, par la relation :

$$\Delta c = \chi \eta \, tr \, \overline{\overline{T}} \quad . \tag{10}$$

Le paramètre χ est défini dans l'annexe B. η est la dérivée première du tenseur des déformations par rapport à la composition à contraintes nulles, évaluée à la composition c_0. En substituant l'équation (9) dans l'équation (10), on obtient la variation de la composition au voisinage du joint de grains sous la forme :

$$\Delta c = -A\chi\eta \frac{(3\lambda+2\mu)}{4\pi(\lambda+2\mu)} \cdot \sum_m \sum_n \left\{ \frac{1}{\left[(x_1-mD)^2+(x_2-nD)^2+x_3^2\right]^{3/2}} - \right.$$

$$\left. - \frac{3x_3^2}{\left[(x_1-mD)^2+(x_2-nD)^2+x_3^2\right]^{5/2}} \right\} \quad . \tag{11}$$

(La même expression du champ de composition peut être obtenue à l'aide du formalisme des fonctions de Green, comme nous le démontrerons plus loin. Cf Appendice).

Cette expression montre que le champ de composition ne dépend pas seulement de la distance au joint de grains mais aussi de la position parallèlement au joint de grains. De plus, la composition dans un plan parallèle au joint de grains est périodique et de période D.

D'autre part, la plupart des techniques expérimentales employées dans les études de ségrégation d'impuretés utilisent des faisceaux de particules dont la résolution spatiale ne permet pas de déterminer des variations de composition parallèlement au joint de grains à une échelle inférieure à 10 Å [31,92]. En conséquence et afin de pouvoir comparer valablement nos résultats théoriques avec les résultats expérimentaux, nous moyennons le profil de concentration donné par l'équation (11) en l'intégrant sur une surface DxD dans le plan $(x_1 O x_2)$. Ainsi, la variation de la composition ne sera plus fonction que de la position selon la direction x_3 perpendiculaire au plan du joint de grains. Le champ de composition moyen à une distance x_3 du joint de grains prend alors la forme suivante :

$$< \Delta c > = A\chi\eta . \frac{(3\lambda + 2\mu)}{4\pi(\lambda + 2\mu)} . \frac{1}{D^3} . \sum_m \sum_n \left\{ I_{m,n} + J_{m,n} + K_{m,n} + L_{m,n} \right\} \quad , \qquad (12)$$

où :

$$I_{m,n} = \frac{(1-n)(1-m)}{\left[(1-n)^2 + X_3^2\right]} . \frac{\sqrt{(1-m)^2 + (1-n)^2 + X_3^2}}{\left[(1-m)^2 + X_3^2\right]} . \left\{ 1 + \frac{X_3^2}{\left[(1-m)^2 + (1-n)^2 + X_3^2\right]} \right\} \qquad (13\text{-a})$$

$$J_{m,n} = \frac{(1-n)m}{\left[(1-n)^2 + X_3^2\right]} . \frac{\sqrt{m^2 + (1-n)^2 + X_3^2}}{\left(m^2 + X_3^2\right)} . \left\{ 1 + \frac{X_3^2}{\left[m^2 + (1-n)^2 + X_3^2\right]} \right\} \quad , \qquad (13\text{-b})$$

$$K_{m,n} = \frac{n(1-m)}{\left(n^2 + X_3^2\right)} . \frac{\sqrt{(1-m)^2 + n^2 + X_3^2}}{\left[(1-m)^2 + X_3^2\right]} . \left\{ 1 + \frac{X_3^2}{\left[(1-m)^2 + n^2 + X_3^2\right]} \right\} \quad , \qquad (13\text{-c})$$

$$L_{m,n} = \frac{nm}{\left(n^2 + X_3^2\right)} \cdot \frac{\sqrt{m^2 + n^2 + X_3^2}}{\left(m^2 + X_3^2\right)} \cdot \left\{ 1 + \frac{X_3^2}{\left(m^2 + n^2 + X_3^2\right)} \right\} \qquad (13\text{-d})$$

et: $X_3 = \frac{x_3}{D}$.

Cette valeur moyenne est nulle. Ce résultat était prévisible car l'expression donnée dans l'équation (8) pour la trace du tenseur des contraintes exercées par une force de compression est proportionnelle à un polynôme de Legendre d'ordre 2. En effet :

$$P_2\left(\frac{x_3}{r}\right) = \frac{1}{2}\left(3\frac{x_3^2}{r^2} - 1\right) \qquad (14)$$

et :

$$tr\,\bar{\bar{t}} = \frac{A(3\lambda + 2\mu)}{2\pi(\lambda + 2\mu)r^3} \cdot P_2\left(\frac{x_3}{r}\right) \quad . \qquad (15)$$

Une intégrale sur une période d'une telle expression est nulle en raison de l'orthogonalité des polynômes de Legendre [93]. De plus, la contribution d'une force de compression à la composition moyenne est inversement proportionnelle à la distance de la force au centre de l'élément de surface DxD. La convergence de la double sommation dans l'équation (12) résulte du fait que les contributions respectives des forces de compression diamétralement opposées sur la grille s'annullent deux à deux.

Ce modèle périodique de réseau de forces de compression pouvant être assimilé à un joint de grains fortement spécial, ne donne pas lieu à la ségrégation d'impuretés.

Nous pouvons maintenant considérer le cas des joints de grains plus généraux et notamment le cas des joints apériodiques. De tels joints (Cf Introduction) peuvent être obtenus à partir du réseau périodique de forces de compression, en déplaçant aléatoirement ces forces de leur

position initiale. On contrôle le désordre induit de cette façon en imposant des limitations sur la valeur des déplacements aléatoires.

La procédure de calcul du profil de concentration moyen est la suivante :

- Les paramètres m et n intervenant dans l'équation (12) sont remplacés respectivement par $m' = m \pm \varepsilon_m$ et $n' = n \pm \varepsilon_n$ où ε_m et ε_n sont des nombres aléatoires. Ceux-ci sont obtenus numériquement à l'aide d'un générateur de nombres aléatoires et prennent leur valeur dans un intervalle $[0, \alpha]$ où α détermine le degré de désordre structural.

- les forces situées aux coins de l'élément de surface DxD ne sont pas déplacées de telle sorte que le profil de composition moyen soit calculé sur une période du réseau périodique initial.

La double sommation dans l'équation (12) ne converge alors que très lentement. En effet, les contributions des forces diamétralement opposées sur le maillage carré qui s'annullaient dans le réseau périodique ne s'annullent plus dans le cas présent.

Pour des raisons numériques, les sommations sont limitées à un nombre grand mais fini de forces de compression. En faisant varier m et n dans un intervalle $[-2000, +2000]$, la convergence de la sommation est observée pour différentes séries de nombres aléatoires.

On étudie 3 cas : α = 0.05 D, 0.1 D, 0.15 D c'est à dire qu'au maximum les forces de compression sont déplacées de $\pm$ 15% de leur position initiale.

Dans chaque cas, 20 séquences de nombres aléatoires sont générées c'est à dire que 20 structures différentes de joint de grains généraux sont étudiées.

De plus, la variation de concentration moyenne $< \Delta c > = < c - c_0 >$ est normalisée à une variation de concentration de référence $< \Delta c >_1 = < c_1 - c_0 >$ où c_1 est la concentration à la distance $x_3 = 2.5$ Å du centre du joint de grains. Le choix de cette distance est fait afin de représenter la concentration d'impuretés à la surface d'un joint de grains à forte désorientation typique (Cf 1ère Partie). De cette façon, les profils de ségrégation sont

déterminés dans l'approximation de l'élasticité continue à une échelle où cette approximation est la plus réaliste.

Sur la figure (17), l'enveloppe des profils de concentration normalisée obtenus dans les 3 cas est reportée. On observe que ces profils sont à courte portée; portée que l'on peut évaluer à approximativement 20 Å ; en bon accord avec la portée des profils de ségrégation expérimentaux obtenus par H.L.Marcus et al. (Cf Figure (4)). D'autre part, on constate que l'enrichissement en impuretés du joint de grains mesuré ici par $< c - c_1 >$ augmente avec le degré de désordre structural. Ceci démontre qu'il existe une corrélation entre l'ordre dans le joint de grains et la ségrégation d'impuretés. La ségrégation d'impuretés est improbable aux joints de grains spéciaux de structure très ordonnée alors qu'elle est importante aux joints généraux très désordonnés.

Afin de quantifier le désordre induit par le déplacement aléatoire des forces de compression et afin d'étudier la relation entre l'ordre dans le joint de grains et la ségrégation, nous définissons un facteur de structure $S(\vec{q})$ du joint de grains par la relation :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{m,n} \cos(\vec{q}.\vec{r}_{i'}) \qquad (16)$$

où $\vec{q}$ et $\vec{r}_{i'}$ sont des vecteurs bidimensionnels de composantes respectives $\frac{2\pi}{D}(1,1)$ et $D(m',n')$; N étant le nombre total de forces de compression ($N = 4mn$) .

Ce facteur de structure est égal à 1 dans le cas d'un réseau périodique de forces de compression et tend vers 0 lorsque le désordre structural augmente.

Sur la figure (18), la variation de concentration normalisée en 4 points différents dans la direction x_3 perpendiculaire au plan du joint de grains est représentée en fonction du facteur de structure $S(\vec{q})$; les valeurs des concentrations ayant été extraites de la frontière supérieure des enveloppes des profils de concentration (Cf figure (17)).

Cette figure montre clairement que le désordre structural influence fortement la ségrégation

au proche voisinage du joint de grains ; cet effet étant moins prononcé à plus longue distance.

Notre modèle simple de joint de grains à forte désorientation sous forme de réseau de forces de compression, nous a permis de montrer que l'ordre structural du joint de grains joue un rôle déterminant dans la ségrégation d'impuretés. Notamment, un joint de grains périodique à courte période ne donne pas lieu à ségrégation ; ce résultat étant en accord avec certaines études expérimentales [89]. De plus, plus le joint de grains est général c'est à dire plus le facteur de structure tend vers 0, dans notre modèle de joint de grains, plus la ségrégation d'impuretés y est importante.

Ce modèle simple de joint de grains pouvant être comparé au modèle de l'unité structurale, nous donne des résultats théoriques en accord avec la plupart des conclusions tirées des études expérimentales de ségrégation.

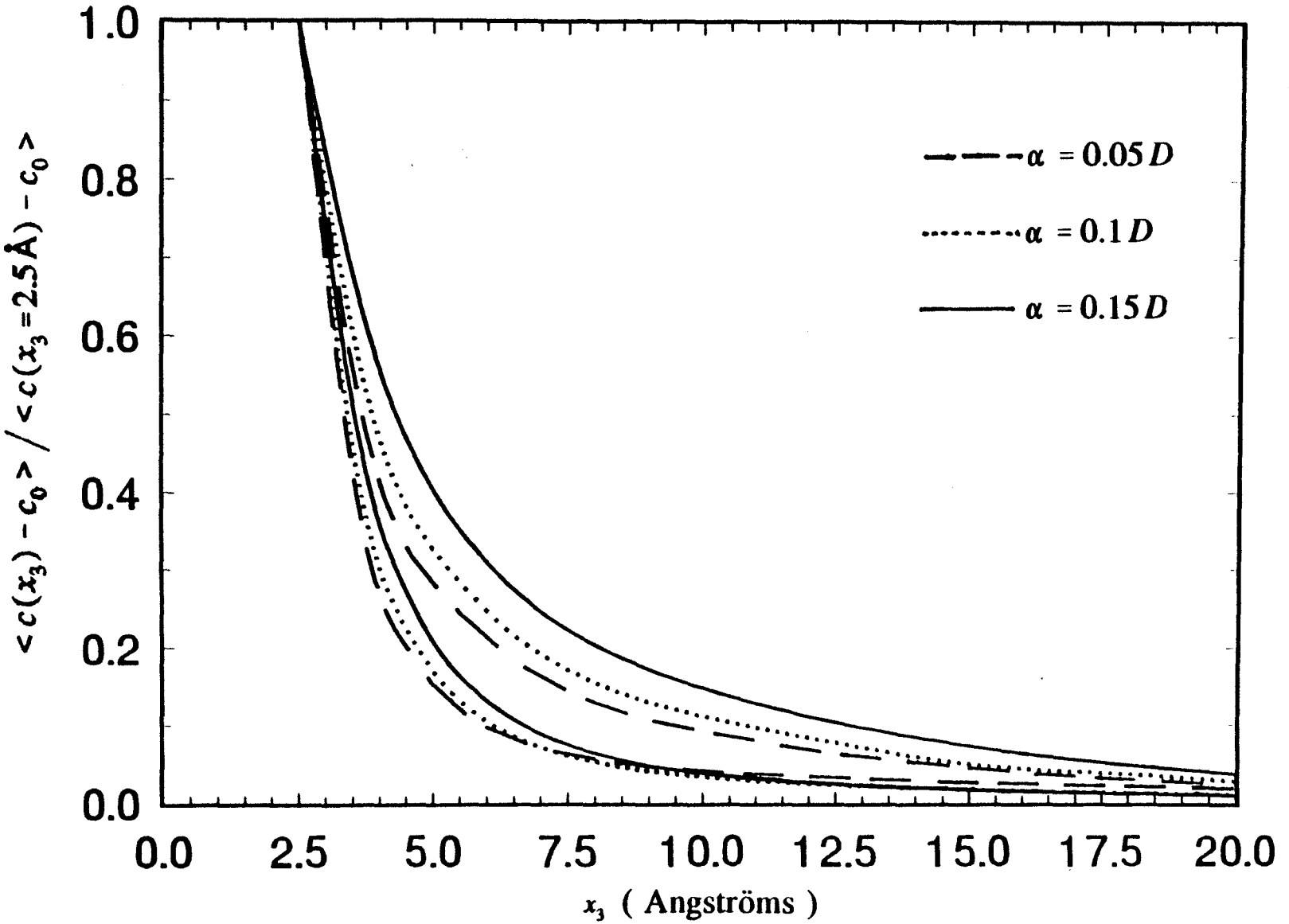


Figure (17) : Enveloppes des profils de concentration normalisée en fonction de la distance au coeur du joint de grains

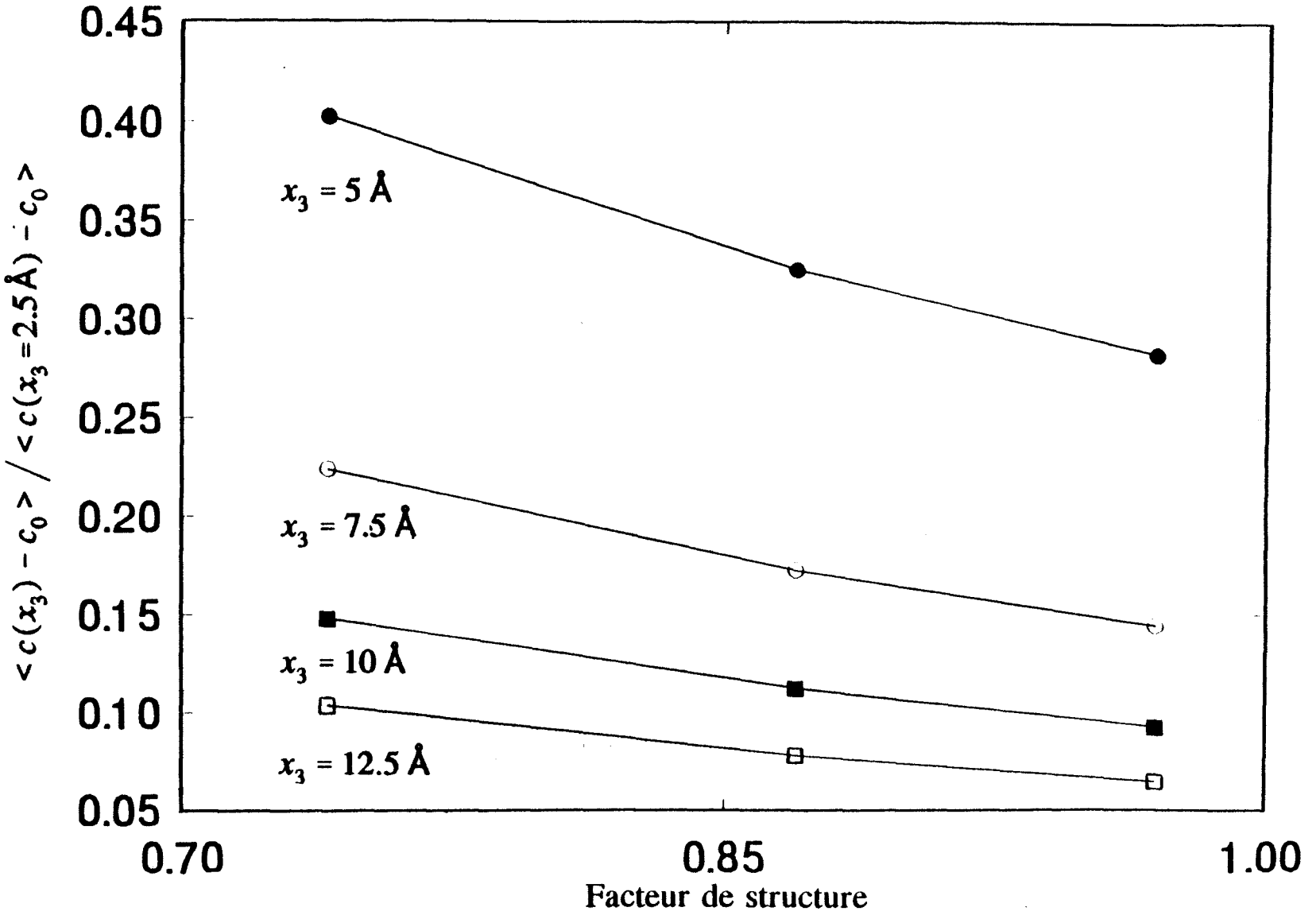


Figure (18) : Concentration normalisée en quatre points de la direction perpendiculaire au plan du joint de grains en fonction du facteur de structure.

APPENDICE

Dans cette étude théorique du phénomène de ségrégation d'impuretés, nous avons utilisé deux formalismes :

* la théorie des réponses d'interface

* la thermodynamique des solutions solides sous contraintes.

L'objet de cet appendice est de montrer que dans le cas simple où les constantes élastiques d'une solution solide isotrope ne dépendent pas de la composition, ces deux approches sont équivalentes et reviennent à étudier les interactions élastiques entre impuretés et joint de grains. Nous montrons ici, notamment, que dans la limite d'impuretés de faible concentration, la même expression de la variation de la composition au voisinage du joint de grains peut être obtenue à l'aide de ces deux théories.

En effet, dans la première partie de ce travail, nous avions montré que les concentrations en impuretés au voisinage et à grande distance du joint de grains sont reliées par une expression de la forme :

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{U_i}{R\theta} \right) \qquad \text{(Ap.1)}$$

où U_i est l'énergie d'interaction entre une impureté et le joint de grains.

Calculons alors l'énergie d'interaction entre une impureté représentée par le modèle de Leibfried et une force de compression située à l'origine du repère $(0,x_1,x_2,x_3)$ dans un milieu élastique isotrope.

Soient $\vec{F}^{(1)}(\vec{x}|\vec{x}^{(1)})$ et $\vec{F}^{(2)}(\vec{x}|\vec{x}^{(2)})$, les distributions de force exercées respectivement par la force de compression placée en $\vec{x}^{(1)}$ $(\vec{x}^{(1)} = \vec{0})$ et le défaut ponctuel placé en $\vec{x}^{(2)}$.

L'énergie d'interaction est alors donnée sous la forme [57] :

$$U_i^{\infty} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} \int d^3\vec{x} \int d^3\vec{x}' F_i^{(1)}(\vec{x}|\vec{x}^{(1)})\, G_{ij}^{\infty}(\vec{x},\vec{x}')\, F_j^{(2)}(\vec{x}'|\vec{x}^{(2)}) \qquad \text{(Ap.2)}$$

où $\vec{\vec{G}}^{\infty}(\vec{x},\vec{x}')$ est la fonction de Green du milieu infini élastique et isotrope.

En appliquant la même démarche que celle employée dans la première partie et connaissant la fonction de Green du milieu infini (Cf Annexe A - Equations (A-3-15)), l'énergie d'interaction s'obtient sous la forme :

$$U_i = \frac{A.A'}{4\pi C_{11}}\left(\frac{1}{r^3} - \frac{3x_3^2}{r^5}\right) \qquad \text{(Ap.3)}$$

où $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$ est le module du vecteur $\vec{x}^{(2)}$ et A' désigne la constante caractérisant le défaut ponctuel dans le modèle de Leibfried ; C_{11} étant égal à $\lambda + 2\mu$.

Or, la trace du tenseur des contraintes exercées par une force de compression s'écrit (Cf 2ième Partie) :

$$tr\,\bar{\bar{t}} = \frac{-A.(3\lambda + 2\mu)}{4\pi(\lambda + 2\mu)}\left(\frac{1}{r^3} - \frac{3x_3^2}{r^5}\right) \quad . \qquad \text{(Ap.4)}$$

On en déduit :

$$U_i = -\frac{A'}{3\lambda + 2\mu}.tr\,\bar{\bar{t}} \quad . \qquad \text{(Ap.5)}$$

En conséquence, l'énergie d'interaction d'un défaut ponctuel avec un joint de grain modélisé par un réseau de forces de compression s'écrit :

$$(U_i)_{tot} = -\frac{A'}{3\lambda + 2\mu}.tr\,\bar{\bar{\bar{T}}} \quad , \qquad \text{(Ap.6)}$$

$tr\,\bar{\bar{\bar{T}}}$ étant donnée par l'équation (9) de la deuxième partie.

D'autre part, il a été démontré par Eshelby [67] que la constante A' est reliée au module de compressibilité K du milieu élastique infini isotrope et à la variation de volume ΔV de

ce milieu résultant de la présence du défaut ponctuel par la relation :

$$A' = K.\Delta V \quad , \tag{Ap.7}$$

or le module de compressibilité s'exprime en fonction des coefficients de Lamé par la relation:

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad . \tag{Ap.8}$$

En insérant les équations (Ap.7) et (Ap.8) dans l'équation (Ap.5), on obtient :

$$(U_i)_{tot} = -\frac{\Delta V}{3}.tr\overline{\overline{T}} \quad . \tag{Ap.9}$$

De plus, l'équation (Ap.1) peut être linéarisée en considérant une énergie d'interaction très inférieure à $R\theta$. Un développement limité au premier ordre du terme exponentiel nous donne :

$$\Delta c = c - c_0 = c_0.\frac{\Delta V}{3R\theta}.tr\overline{\overline{T}} \quad . \tag{Ap.10}$$

L'équation (Ap.10) peut alors être comparée à l'équation :

$$\Delta c = \chi \eta tr\overline{\overline{T}} \tag{Ap.11}$$

avec :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\rho_0' R\theta}{c_0}.\left(1 + \left(\frac{\partial Ln\gamma_1}{\partial Lnc}\right)_{c=c_0}\right) \tag{Ap.12}$$

et :

$$\eta = \left(\frac{dE_c}{dc}\right)_{c=c_0} \quad . \tag{Ap.13}$$

Dans la limite des solutions diluées, le coefficient d'activité γ_1 est constant. En conséquence, le paramètre χ s'écrit sous la forme :

$$\chi = \frac{c_0}{\rho_0' R\theta} \quad . \qquad \text{(Ap.14)}$$

Une comparaison de l'équation (Ap.10) avec l'équation (Ap.9) en considérant la relation (Ap.12), conduit à la valeur de η suivante :

$$\eta = \frac{N_a \rho_0' A'}{(3\lambda + 2\mu)} = \frac{\Delta V}{3 V_0'} \quad , \qquad \text{(Ap.15)}$$

N_a étant le nombre d'Avogadro (A' est une quantité atomique et non molaire).

Cette expression de η est bien similaire à celles données par Larché et al. [44] pour des solutions solides binaires substitutionnelles et intersticielles.

En résumé, nous avons montré que dans le cas des impuretés de faible concentration, cas où les constantes élastiques des solutions solides isotropes peuvent être considérées indépendantes de la composition, le formalisme des fonctions de Green et la thermodynamique des solutions solides sous contraintes conduisent à la même variation du champ de composition de la solution.

Dans le cas, où les constantes élastiques dépendent fortement de la composition, la thermodynamique des solutions solides sous contraintes permet d'étudier l'influence de la concentration en impuretés sur les interactions entre défauts et joint de grains ce que le formalisme des fonctions de Green ne permet pas de faire.

CONCLUSION

Dans cette approche théorique du phénomène de ségrégation d'équilibre d'impuretés aux joints de grains à forte désorientation dans les métaux simples, l'influence des paramètres structuraux du joint de grains sur la ségrégation a été étudiée.

En considérant, tout d'abord, le joint de grains comme étant un défaut plan inséré entre deux cristaux parfaits, nous avons pu évaluer les contributions élastique et électronique à l'énergie d'interaction entre impureté et joint de grains. Dans la limite d'impuretés de faible concentration, les résultats obtenus montrent que l'enrichissement du joint de grains ne semble pas dépendre de l'épaisseur du joint et ce, indépendamment de la nature de l'interaction. De plus, si l'interaction électronique peut être importante au très proche voisinage du joint de grains, elle ne peut pas induire de ségrégation à plus longue distance en raison de son caractère oscillatoire. Ce modèle de joint de grains à forte désorientation a aussi permis de révéler le rôle déterminant joué par la densité atomique du joint de grains dans la ségrégation d'impuretés [94].

Malheureusement, cette représentation du joint de grains ne permet pas d'étudier l'influence de la structure atomique du joint sur la ségrégation.

Afin de remédier à cette lacune, un nouveau modèle de joint de grains à forte désorientation pouvant se comparer au modèle de l'unité structural a été construit. Ainsi un réseau discret de forces de compression a permis de montrer qu'en règle générale, la ségrégation d'impuretés est très sensible à l'ordre dans le joint de grains ; la ségrégation étant d'autant plus forte que le joint est plus général [95].

Les deux modèles de joint de grains à forte désorientation proposés ici, bien que simples, ont permis d'obtenir des résultats théoriques en assez bon accord avec les connaissances

expérimentales du phénomène de ségrégation d'équilibre d'impuretés aux joints de grains dans les métaux.

Cette approche a permis de montrer que la ségrégation d'impuretés peut être importante à des joints de grains de faible énergie. Ceci nous permet de penser qu'interpréter le phénomène de ségrégation uniquement en termes d'énergie du joint de grains ne constitue probablement pas l'analyse la plus fructueuse.

De plus, nous avons montré que la ségrégation d'impuretés est un phénomène chimique qui semble résulter essentiellement de mécanismes élastiques surtout dans le cas de ségrégation à longue distance c'est à dire à plus longue distance que l'épaisseur du joint de grains.

Or, les valeurs expérimentales des énergies de joint de grains à forte désorientation dans les métaux sont de l'ordre de quelques centaines de mJoules par mètre carré [96,97,98,99]. Le même ordre de grandeur a été obtenu à l'aide de modèles numériques où l'énergie d'un joint de grains a été considérée sur la base de la théorie de la cohésion métallique qui postule que cette énergie est la somme de l'énergie cinétique, d'un terme d'énergie d'échange et de corrélation des électrons et d'une énergie électrostatique.

Citons notamment J.R.Smith et al. [79] qui ont obtenus de cette façon des énergies de joints de grains dans l'aluminium tout à fait comparables à des mesures expérimentales réalisées par L.E.Murr et G.F.Bolling [98,99].

Le fait que l'énergie d'un joint de grains ne dépend essentiellement que de sa structure électronique a aussi été révélé par K.L.Merkle et al. [100].

Ces différentes constatations corroborent notre remarque précédente et tend à prouver que tenter de corréler énergie du joint de grains et ségrégation n'est pas satisfaisant.

D'autre part, notre approche théorique du phénomène de ségrégation d'équilibre pourrait être améliorer en prenant, notamment, en compte les interactions entre impuretés de telle sorte que les modèles utilisés puissent être appliqués à des solutions non-idéales.

Il serait aussi intéressant d'analyser l'influence des interactions entre impuretés de natures différentes dans le cadre d'une approche théorique du phénomène de coségrégation.

De plus, il est envisagable d'étudier la ségrégation à des joints de grains non-plans c'est à dire ayant un rayon de courbure non-infini ou présentant des adsorbats.

ANNEXE A

THEORIE UNIVERSELLE DES REPONSES D' INTERFACES

page

A-1 : THEORIE UNIVERSELLE DES REPONSES D'INTERFACES **85**

A-1-1 : Systèmes composites discrets 85

A-1-2 : Systèmes composites continus 88

A-2 : FONCTIONS DE REPONSE ELECTRONIQUES **89**

A-2-1 : Fonction de réponse d'un métal simple infini 89

A-2-2 : Fonction de réponse du système sandwich symétrique 91

A-3 : FONCTIONS DE REPONSE ELASTIQUES **95**

A-3-1 : Fonction de réponse statique d'un milieu élastique, isotrope et infini 95

A-3-2 : Fonction de réponse du système sandwich symétrique 99

A-3-2-1 : Fonction de réponse de surface d'un milieu semi-infini isotrope 99

A-3-2-2 : Fonction de réponse de surface de la lame mince . 102

A-3-2-3 : Fonction de réponse de surface du système sandwich symétrique 107

A-3-2-4 : Fonction de réponse du système sandwich symétrique . 110

Les sciences utilisent un langage mathématique soit continu, soit discret. Par continu et discret, nous entendons que les variables utilisées sont respectivement continues et discrètes. Elles sont, par exemple, continues dans une équation différentielle ou intégrale et discrète dans une équation matricielle. Pour illustrer cette dualité très générale, citons par exemple, en physique, la théorie de l'élasticité et la dynamique des cristaux.

Ainsi la théorie de l'élasticité utilise des équations différentielles alors que la dynamique des cristaux repose sur l'algèbre matricielle. Remarquons que dans la limite où les longueurs d'onde des phonons sont très supérieures aux distances interatomiques, les résultats de la théorie dynamique des cristaux redonnent ceux de la théorie de l'élasticité.

Un autre exemple très connu de cette dualité discret-continu peut être emprunté à la théorie de la structure électronique des cristaux. Cette théorie découle de l'équation de Schrödinger où les variables d'espace sont continues. Dans le modèle des électrons libres, on utilise une description continue alors que l'approximation des liaisons fortes requiert une description matricielle donc discrète.

Les sciences des matériaux et notamment la physique des surfaces font très souvent références à ces descriptions discrète et continue de la matière.

Dans ce domaine, un des outils mathématiques les plus puissants d'investigation théorique des phénomènes de surface est le formalisme des fonctions de Green, encore appellées fonctions de réponse ou résolvantes dans la littérature scientifique.

La *"Théorie universelle des réponses d'interfaces"*, tout d'abord formulée pour des descriptions discrètes [40] puis généralisée à des descriptions continues [42] permet de déterminer les fonctions de Green de tout système composite.

Nous nous proposons dans cette annexe de présenter cette théorie et de l'appliquer à différents systèmes composites dans le cadre du modèle des électrons libres puis dans l'approximation de l'élasticité linéaire des milieux continus.

A-1 : THEORIE UNIVERSELLE DES REPONSES D'INTERFACE

A-1-1 : Systèmes composites discrets

Considérons un système composite contenu dans un espace fini D et formé de N sous-systèmes définis respectivement dans leur espace d'existence D_i ($1 \leq i \leq N$). Ces sous-systèmes sont assemblés par des domaines d'interface $M_i \in D_i$.

Chaque sous-système i est, en général, en interaction avec J autres sous-systèmes. Donc l'espace de l'interface M_i est, en général, composé de J sous-interfaces M_{ij} , $1 \leq j \leq J$.

Pour un système infini i, on définit un opérateur $\vec{\vec{H}}_{0_i}$ de forme matricielle. La fonction de réponse $\vec{\vec{G}}_{0_i}$ associée à $\vec{\vec{H}}_{0_i}$ est définie par :

$$\vec{\vec{H}}_{0_i} . \vec{\vec{G}}_{0_i} = \vec{\vec{I}} \ , \qquad \text{dans } D_\infty \ , \tag{A-1-1}$$

où I est la matrice unité et D_∞, l'espace infini.

On définit un opérateur $\vec{\vec{V}}_{0_i}$ dit de clivage, qui découpe le système homogène infini i en sous-systèmes ou "briques élémentaires" nécessaires à la construction du système composite. Soit

$$\vec{\vec{h}}_{0_i} = \vec{\vec{H}}_{0_i} + \vec{\vec{V}}_{0_i} \ , \qquad \text{dans } D_\infty . \tag{A-1-2}$$

La fonction de réponse $\vec{\vec{g}}_{0_i}$ associée à $\vec{\vec{h}}_{0_i}$ est définie par :

$$\vec{\vec{h}}_{0_i} . \vec{\vec{g}}_{0_i} = \vec{\vec{I}} \ , \qquad \text{dans } D_\infty \quad . \tag{A-1-3}$$

On peut alors établir une relation entre $\vec{\vec{g}}_{0_i}$ et $\vec{\vec{G}}_{0_i}$, en utilisant les trois équations ci-dessus. Soit :

$$\vec{\vec{g}}_{0_i} . (\vec{\vec{I}} + \vec{\vec{V}}_{0_i} . \vec{\vec{G}}_{0_i}) = \vec{\vec{G}}_{0_i} \ , \qquad \text{dans } D_\infty \quad . \tag{A-1-4}$$

(Equation de Dyson)

L'opérateur de réponse de surface idéale $\vec{\vec{A}}_{S_i}$ est construit, par définition, à l'aide des éléments de matrice dans D_i de l'opérateur :

$$\vec{\vec{A}}_{0_i} = \vec{\vec{V}}_{0_i} . \vec{\vec{G}}_{0_i} \quad , \quad \text{dans } D_\infty \quad . \tag{A-1-5}$$

On définit alors l'opérateur de réponse de surface $\vec{\vec{A}}_S$ pour le système composite par une matrice formée des blocs diagonaux des $\vec{\vec{A}}_{S_i}$, $1 \leq i \leq N$, des sous-systèmes considérés.

De la même manière, on définit l'opérateur $\vec{\vec{h}}_S$ pour le système composite par des blocs indépendants $\vec{\vec{h}}_{S_i}$, $1 \leq i \leq N$, des sous systèmes considérés. La fonction de réponse $\vec{\vec{g}}_S$ associée à $\vec{\vec{h}}_S$ est définie par :

$$\vec{\vec{h}}_S . \vec{\vec{g}}_S = \vec{\vec{I}} \quad , \quad \text{dans D} \quad , \tag{A-1-6}$$

avec D, espace de définition du système composite considéré.

On montre ainsi que :

$$\vec{\vec{g}}_S . (\vec{\vec{I}} + \vec{\vec{A}}_S) = \vec{\vec{G}}_S \quad , \quad \text{dans D} \quad , \tag{A-1-7}$$

où $\vec{\vec{G}}_S$ est la fonction de réponse de référence formée des parties tronquées des fonctions de réponse des systèmes homogènes infinis.

Le système composite est obtenu en assemblant les N sous-systèmes élémentaires indépendants par un opérateur de couplage $\vec{\vec{V}}_I$ qui, ajouté à l'opérateur $\vec{\vec{h}}_S$ donne l'opérateur $\vec{\vec{h}}$ du système composite :

$$\vec{\vec{h}} = \vec{\vec{h}}_S + \vec{\vec{V}}_I \, , \quad \text{dans D} \quad . \tag{A-1-8}$$

La fonction de réponse $\vec{\vec{g}}$ associée à ce système composite est définie par :

$$\vec{\vec{h}} . \vec{\vec{g}} = \vec{\vec{I}} \quad , \quad \text{dans D} \quad . \tag{A-1-9}$$

A partir des équations ci-dessus, on obtient facilement :

$$\vec{\vec{g}} . (\vec{\vec{I}} + \vec{\vec{V}}_I . \vec{\vec{g}}_S) = \vec{\vec{g}}_S \quad , \quad \text{dans D} \quad . \tag{A-1-10}$$

En multipliant cette équation par ($\vec{\vec{I}} + \vec{\vec{A}}_S$), on obtient l'équation universelle de la théorie des réponses d'interfaces:

$$\vec{\vec{g}}.(\vec{\vec{I}} + \vec{\vec{A}}) = \vec{\vec{G}} \quad , \quad \text{dans D} \quad , \tag{A-1-11}$$

$$\text{où : } \vec{\vec{A}} = \vec{\vec{A}}_S + \vec{\vec{V}}_I.\vec{\vec{G}}_S \quad , \quad \text{dans D} \quad , \tag{A-1-12}$$

$$\text{et : } \vec{\vec{G}}_S \equiv \vec{\vec{G}} \quad , \quad \text{dans D} \quad . \tag{A-1-13}$$

L'opérateur de réponse d'interface $\vec{\vec{A}}$ possède des éléments non nuls seulement entre des points de l'espace d'interface M formé par l'ensemble des espaces d'interfaces M_i et des points de l'espace D.

Définissons une matrice rectangulaire, avec la notation suivante, $\vec{\vec{A}}(MD)$. (Par la suite on prendra des notations semblables pour tous les autres opérateurs.)

L'équation (A-1-11) peut être réécrite comme suit :

$$\vec{\vec{g}}(DD) + \vec{\vec{g}}(DM).\vec{\vec{A}}(MD) = \vec{\vec{G}}(DD) \quad , \quad \text{dans D} \quad . \tag{A-1-14}$$

Une forme particulière de l'équation (A-1-14) est :

$$\vec{\vec{g}}(DM).\vec{\vec{\Delta}}(MM) = \vec{\vec{G}}(DM) \quad , \quad \text{dans D} \quad , \tag{A-1-15}$$

$$\text{où : } \vec{\vec{\Delta}}(MM) = \vec{\vec{I}}(MM) + \vec{\vec{A}}(MM) \quad , \quad \text{dans M} \quad , \tag{A-1-16}$$

et on obtient aussi :

$$\vec{\vec{g}}(MM).\vec{\vec{\Delta}}(MM) = \vec{\vec{G}}(MM) \quad , \quad \text{dans M} \quad . \tag{A-1-17}$$

L'équation (A-1-15) peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\vec{\vec{g}}(DM) = \vec{\vec{G}}(DM).\vec{\vec{\Delta}}^{-1}(MM) \quad , \quad \text{dans D} \quad . \tag{A-1-18}$$

Alors les éléments de $\vec{\vec{g}}(DD)$ sont donnés par :

$$\vec{\vec{g}}(DD) = \vec{\vec{G}}(DD) - \vec{\vec{G}}(DM).\vec{\vec{\Delta}}^{-1}(MM).\vec{\vec{A}}(MD) \quad , \quad \text{dans D} \quad . \tag{A-1-19}$$

Le calcul de tout élément de la fonction de réponse d'un système composite discret, à partir de l'équation (A-1-19), ne requiert que la connaissance de l'inverse de la matrice $\vec{\vec{\Delta}}(MM)$ dans l'espace de l'interface M, de l'opérateur de réponse d'interface $\vec{\vec{A}}(MD)$ et de la fonction de réponse de référence $\vec{\vec{G}}(DD)$.

A-1-2 : Systèmes composites continus

Lorsque les opérateurs considérés sont des opérateurs différentiels et que les variables d'espace sont continues, l'équation (A-1-1) devient :

$$\ddot{H}_{0_i}(\vec{x}).\ddot{G}_{0_i}(\vec{x},\vec{x}') = \ddot{I}.\delta(\vec{x}-\vec{x}') \quad , \tag{A-1-20}$$

où $\ddot{I}$ est la matrice identité et δ, la fonction de Dirac usuelle.

L'opérateur de clivage défini par l'équation (A-1-2) est un opérateur différentiel $\ddot{V}_{0_i}(\vec{x})$ et l'opérateur de réponse de surface (pour $\vec{x}', \vec{x}'' \in D_i$ et $\vec{x} \in M_i$) est donné par :

$$\ddot{A}_{S_i}(\vec{x},\vec{x}') = \ddot{V}_{0_i}(\vec{x}'').\ddot{G}_{0_i}(\vec{x}'',\vec{x}')|_{\vec{x}''=\vec{x}} \quad . \tag{A-1-21}$$

La fonction de réponse de surface $\ddot{g}_{S_i}$ peut alors être calculée à l'aide de l'équation (A-1-11) qui devient ici, dans l'espace M_i, une équation intégrale. Il est toujours possible de transformer cette équation intégrale en une équation matricielle en choisissant un nombre discret de valeurs pour $\vec{x}$ et $\vec{x}' \in M_i$.

Alors l'inverse de la matrice $\ddot{g}_{S_i}(M_iM_i)$ est donnée par :

$$\ddot{g}_{S_i}^{-1}(M_iM_i) = \ddot{\Delta}(M_iM_i).\ddot{G}^{-1}(M_iM_i) \quad , \tag{A-1-22}$$

$$\text{où : } \ddot{\Delta}(M_iM_i) = \ddot{I}(M_iM_i) + \ddot{A}_{S_i}(M_iM_i) \quad , \tag{A-1-23}$$

et $\ddot{G}$ est la fonction de réponse de référence.

Alors $\ddot{g}^{-1}(MM)$ peut être construit par une superposition des différents $\ddot{g}_{S_i}^{-1}(M_{ij}M_{i'j'})$.

Ainsi, il vient :

$$\ddot{g}^{-1}(M_{ij}M_{i'j'}) = \ddot{0} \quad , \quad M_{i'j'} \notin M_i \quad , \tag{A-1-24-a}$$

$$\ddot{g}^{-1}(M_{ij}M_{ij'}) = \ddot{g}_{S_i}^{-1}(M_{ij}M_{ij'}) \quad , \quad j' \neq j \quad , \tag{A-1-24-b}$$

$$\ddot{g}^{-1}(M_{ij}M_{ij}) = \sum_{i'} \ddot{g}_{S_{i'}}^{-1}(M_{i'j'}M_{i'j'}) \quad , \quad M_{i'j'} \equiv M_{ij} \quad . \tag{A-1-24-c}$$

Après inversion de la matrice $\ddot{g}^{-1}(MM)$, on peut calculer tous les éléments de la fonction

de réponse $\ddot{g}$ à l'aide de la relation générale suivante [42] :

$$\ddot{g}(DD) = \ddot{G}(DD) - \ddot{G}(DM).\ddot{G}^{-1}(MM).\ddot{G}(MD) + \ddot{G}(DM).\ddot{G}^{-1}(MM).\ddot{g}(MM).\ddot{G}^{-1}(MM).\ddot{G}(MD) \quad . \qquad \text{(A-1-25)}$$

A-2 : FONCTIONS DE REPONSE ELECTRONIQUES

Dans ce chapitre, nous appliquons la théorie universelle des réponses d'interfaces dans le cadre du modèle des électrons libres afin d'obtenir la fonction de réponse d'un métal simple infini et la fonction de réponse d'un système sandwich symétrique.

A-2-1 : Fonction de réponse d'un métal simple infini

On considère un métal simple occupant un espace infini continu D_∞. Dans l'approximation de la masse effective, l'hamiltonien d'un métal simple infini i est donné par :

$$H_i(\vec{x}) = \frac{1}{2}\vec{p}_i.\vec{v}_i + E_i \quad , \quad \text{dans } D_\infty \quad . \qquad \text{(A-2-1)}$$

où $\vec{p}_i = m_i\vec{v}_i$ est l'impulsion d'un électron de masse effective m_i, $\vec{v}_i$ sa vitesse, E_i son énergie potentielle, $\vec{x}$ sa position dans l'espace D_∞.

En mécanique quantique, l'hamiltonien correspondant à l'équation de Schrödinger est :

$$H_i(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m_i}.\Delta + E_i \quad , \quad \text{dans } D_\infty \quad . \qquad \text{(A-2-2)}$$

où $\hbar$ est la constante de Planck et Δ, le laplacien. Les valeurs propres correspondant à cet hamiltonien sont :

$$E_i(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i} + E_i \quad , \qquad \text{(A-2-3)}$$

où $k^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2$ dans un repère cartésien orthonormé (O, x_1, x_2, x_3).

Cette approximation de la masse effective décrit juste la courbure d'une bande métallique au

centre de la zone de Brillouin.

La fonction de réponse $G_i(\vec{x},\vec{x}')$ associée au métal infini i est définie par :

$$[\ E - H_i(\vec{x})].G_i(\vec{x},\vec{x}') = \delta(\vec{x}-\vec{x}') \quad \text{dans } D_\infty \quad , \tag{A-2-4}$$

où E est l'énergie et δ, la fonction de Dirac.

La transformée de Fourier réciproque de $G_i(\vec{x},\vec{x}')$ est définie par :

$$G_i(\vec{x},\vec{x}') = \int \frac{d^2\vec{k}_{//}}{(2\pi)^2}.G_i(\vec{k}_{//};x_3,x_3').e^{i\vec{k}_{//}(\vec{x}_{//}-\vec{x}'_{//})} \tag{A-2-5}$$

où : $\vec{k}_{//}.\vec{x}_{//} = k_1x_1 + k_2x_2$.

A partir de l'équation (A-2-2), on obtient :

$$E - H_i(\vec{x}) = \frac{\hbar^2}{2m_i}\left\{\Delta + \frac{2m_i}{\hbar^2}(E-E_i)\right\} \quad . \tag{A-2-6}$$

En considérant la transformée de Fourier de l'équation (A-2-4), il vient :

$$B_i.\left[\frac{\partial^2}{\partial x_3^2} - \alpha_i^2\right].G_i(\vec{k}_{//};x_3,x_3') = \delta(x_3-x_3') \quad , \tag{A-2-7}$$

$$\text{où : } B_i = \frac{\hbar^2}{2m_i} \tag{A-2-8}$$

$$\text{et : } \alpha_i^2 = k_{//}^2 - \frac{2m_i}{\hbar^2}(E-E_i) = k_{//}^2 - \frac{E-E_i}{B_i} \quad . \tag{A-2-9}$$

On peut démontrer que l'équation (A-2-7) admet pour solution :

$$G_i(\vec{k}_{//};x_3,x_3') = -\frac{e^{-\alpha_i|x_3-x_3'|}}{2\alpha_iB_i} \tag{A-2-10}$$

si l'énergie potentielle E_i est indépendante de la variable x_3.

A-2-2 : Fonction de réponse du système sandwich symétrique

Le système composite considéré ici est constitué de 3 sous-systèmes dont l'un est une lame mince d'épaisseur 2a insérée entre deux milieux semi-infinis identiques.

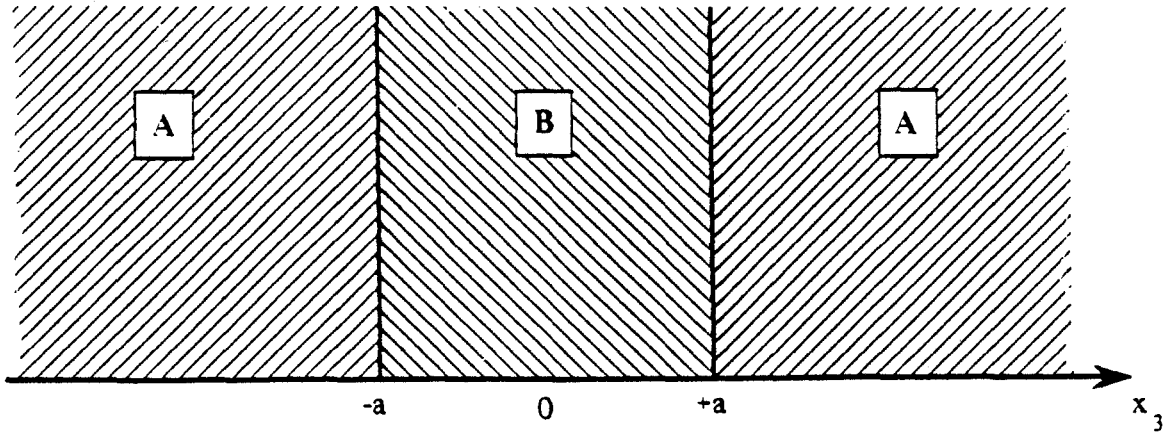


Figure A-1 : Système sandwich symétrique A-B-A

Nous appellerons milieux A, B et A les domaines tels que respectivement $x_3 \leq -a$, $-a \leq x_3 \leq a$, $x_3 \geq a$. Comme indiqué au paragraphe A-1-3, le calcul des éléments de la fonction de réponse $\vec{\vec{g}}$ requiert la connaissance de la fonction de réponse d'interface $\vec{\vec{g}}(MM)$. Les expressions (A-1-24) nous permettent d'écrire :

$$\vec{\vec{g}}^{-1}(MM) = \begin{pmatrix} g_{S_1}^{-1}(-a,-a) + g_{S_2}^{-1}(-a,-a) & g_{S_2}^{-1}(+a,-a) \\ g_{S_2}^{-1}(-a,+a) & g_{S_1}^{-1}(+a,+a) + g_{S_2}^{-1}(+a,+a) \end{pmatrix} \qquad \text{(A-2-11)}$$

$$\text{avec : } \vec{\vec{g}}_{S_i}^{-1}(MM) = \vec{\vec{\Delta}}_i(MM).\vec{\vec{G}}_{S_i}^{-1}(MM) \qquad \text{(A-2-12)}$$

$$\text{où : } \vec{\vec{\Delta}}_i(MM) = \vec{\vec{I}}(MM) + \vec{\vec{A}}_{S_i}(MM) \qquad \text{(A-2-13)}$$

$$\text{et : } A_{S_i}(x_3,x_3') = B_i \frac{\partial}{\partial x_3''} G_i(x_3'',x_3')\big|_{x_3''=x_3 \in M} \quad . \qquad \text{(A-2-14)}$$

La matrice $\vec{\vec{g}}_{S_2}^{-1}(MM)$ inverse de $\vec{\vec{g}}_{S_2}(MM)$ s'écrit :

$$\vec{\vec{g}}_{S_2}^{-1}(MM) = \vec{\vec{\Delta}}_2(MM).\vec{\vec{G}}_{S_2}^{-1}(MM) \quad . \qquad \text{(A-2-15)}$$

La matrice représentant l'opérateur de réponse de surface $\vec{\vec{A}}_{S_2}(MM)$ est de la forme :

$$\vec{\vec{A}}_{S_2}(MM) = \begin{pmatrix} A_{S_2}(-a,-a) & A_{S_2}(+a,-a) \\ A_{S_2}(-a,+a) & A_{S_2}(+a,+a) \end{pmatrix} \qquad \text{(A-2-16)}$$

$$= -\frac{1}{2}\cdot\begin{pmatrix} 1 & \exp(-2\alpha_2 a) \\ \exp(-2\alpha_2 a) & 1 \end{pmatrix} \cdot \qquad \text{(A-2-17)}$$

En conséquence : $\vec{\vec{\Delta}}_2(MM) = \frac{1}{2}\cdot\begin{pmatrix} 1 & -\exp(-2\alpha_2 a) \\ -\exp(-2\alpha_2 a) & 1 \end{pmatrix} \cdot \qquad \text{(A-2-18)}$

La matrice $\vec{\vec{G}}_2(MM)$ s'écrit :

$$\vec{\vec{G}}_2(MM) = \begin{pmatrix} G_2(-a,-a) & G_2(+a,-a) \\ G_2(-a,+a) & G_2(+a,+a) \end{pmatrix} , \qquad \text{(A-2-19)}$$

et se réduit au moyen de l'équation (A-2-10) à :

$$\vec{\vec{G}}_2(MM) = -\frac{1}{2\alpha_2 B_2}\cdot\begin{pmatrix} 1 & \exp(-2\alpha_2 a) \\ \exp(-2\alpha_2 a) & 1 \end{pmatrix} \cdot \qquad \text{(A-2-20)}$$

On en déduit $\vec{\vec{G}}_2^{-1}(MM)$:

$$\vec{\vec{G}}_2^{-1}(MM) = \frac{-\alpha_2 B_2}{sh2\alpha_2 a}\cdot\begin{pmatrix} \exp 2\alpha_2 a & -1 \\ -1 & \exp 2\alpha_2 a \end{pmatrix} \cdot \qquad \text{(A-2-21)}$$

Par conséquent :

$$\vec{\vec{g}}_{S_2}^{-1}(MM) = \vec{\vec{\Delta}}_2(MM).\vec{\vec{G}}_{S_2}^{-1}(MM)$$

$$= \frac{\alpha_2 B_2}{sh2\alpha_2 a}\cdot\begin{pmatrix} -ch2\alpha_2 a & 1 \\ 1 & -ch2\alpha_2 a \end{pmatrix} \cdot \qquad \text{(A-2-22)}$$

Les termes $g_{S_1}^{-1}(-a,-a)$ et $g_{S_1}^{-1}(a,a)$ relatifs aux surfaces libres situées respectivement en x_3=-a et x_3=a sont donnés par les équations (A-1-28) et (A-1-30). On démontre alors facilement qu'ils sont tous deux égaux à $(-\alpha_1 B_1)$.

$$g_{S_1}^{-1}(-a,-a) = g_{S_1}^{-1}(a,a) = -\alpha_1 B_1 \quad . \tag{A-2-23}$$

Finalement, il vient :

$$\tilde{g}^{-1}(MM) = \begin{pmatrix} -\alpha_1 B_1 - \alpha_2 B_2 \coth 2\alpha_2 a & \dfrac{\alpha_2 B_2}{sh 2\alpha_2 a} \\ \dfrac{\alpha_2 B_2}{sh 2\alpha_2 a} & -\alpha_1 B_1 - \alpha_2 B_2 \coth 2\alpha_2 a \end{pmatrix} \tag{A-2-24}$$

et :

$$\tilde{g}(MM) = -\frac{1}{W(\vec{k},E)} \cdot \begin{pmatrix} \alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 \coth 2\alpha_2 a & \dfrac{\alpha_2 B_2}{sh 2\alpha_2 a} \\ \dfrac{\alpha_2 B_2}{sh 2\alpha_2 a} & \alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 \coth 2\alpha_2 a \end{pmatrix}, \tag{A-2-25}$$

avec : $W(\vec{k},E) = \det \tilde{g}^{-1}(MM) = (\alpha_1 B_1)^2 + (\alpha_2 B_2)^2 + 2\alpha_1 B_1 \alpha_2 B_2 \coth 2\alpha_2 a$. (A-2-26)

Les éléments de la fonction de réponse du système sandwich symétrique A-B-A sont calculés à l'aide de l'équation (A-1-25). On se limite aux cas où les 2 points x_3 et x'_3 appartiennent au même milieu.

Tous calculs effectués, on obtient :

<u>* A l'intérieur du milieu A : x_3 , $x'_3 \leq -a$:</u>

$$g_1(\vec{k}_{//};x_3,x_3') = G_1(x_3,x_3') + G_1(x_3,-a).G_1^{-1}(-a,-a).g(-a,-a).G_1^{-1}(-a,-a).G_1(-a,x_3') - G_1(x_3,-a).G_1^{-1}(-a,-a).G_1(-a,x_3')$$

$$= \frac{-e^{-\alpha_1|x_3-x_3'|}}{2\alpha_1 B_1} + \frac{e^{\alpha_1(x_3+x_3'+2a)}}{2\alpha_1 B_1} - \frac{e^{\alpha_1(x_3+x_3'+2a)}}{W(\vec{k},E)} .(\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 \coth 2\alpha_2 a) .$$

(A-2-27-a)

* A l'intérieur du milieu B : $-a \leq x_3 , x_3' \leq +a$:

On a :

$$\vec{\vec{G}}_2(DM) = (G_2(x_3,-a); G_2(x_3,a)) \quad ,$$

$$\vec{\vec{G}}_2(MD) = \begin{pmatrix} G_2(-a,x_3') \\ G_2(+a,x_3') \end{pmatrix}$$

et:

$$g_2(\vec{k}_{//};x_3,x_3') = \frac{-e^{-\alpha_2|x_3-x_3'|}}{2\alpha_2 B_2} + \frac{1}{2\alpha_2 B_2 sh2\alpha_2 a}.\left\{ch\alpha_2(x_3+x_3') - e^{-2\alpha_2 a} ch\alpha_2(x_3-x_3')\right\}$$

$$-\frac{1}{W(\vec{k},E)sh^2 2\alpha_2 a}\left\{(\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 \coth 2\alpha_2 a).\left[ch\alpha_2(x_3+x_3')ch2\alpha_2 a - ch\alpha_2(x_3-x_3')\right]\right.$$

$$\left. + \frac{\alpha_2 B_2}{sh2\alpha_2 a}\left[ch\alpha_2(x_3-x_3')ch2\alpha_2 a - ch\alpha_2(x_3+x_3')\right]\right\} \quad . \qquad \text{(A-2-27-b)}$$

* A l'intérieur du milieu A : $x_3 \geq +a$:

$$g_3(\vec{k}_{//};x_3,x_3') = G_3(x_3,x_3') + G_3(x_3,+a).G_3^{-1}(+a,+a)g(+a,+a).G_3^{-1}(+a,+a).G_3(+a,x_3') - G_3(x_3,+a).G_3^{-1}(+a,+a).G_3(+a,x_3')$$

$$= \frac{-e^{-\alpha_1|x_3-x_3'|}}{2\alpha_1 B_1} + \frac{e^{-\alpha_1(x_3+x_3'-2a)}}{2\alpha_1 B_1} - \frac{e^{-\alpha_1(x_3+x_3'-2a)}}{W(\vec{k},E)}.(\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 \coth 2\alpha_2 a) \ .$$

(A-2-27-c)

A-3 : FONCTIONS DE REPONSE ELASTIQUES

La théorie universelle des réponses d'interfaces présentée au chapitre A-1 s'applique très facilement dans le cadre de l'élasticité linéaire des milieux continus [101]. Nous donnons ici les expressions des fonctions de réponse statiques d'un milieu élastique, isotrope et infini et d'un système sandwich symétrique.

A-3-1 : Fonction de réponse statique d'un milieu élastique, isotrope et infini

Considérons un milieu élastique, isotrope et infini caractérisé par les constantes élastiques C_{ijkl} indépendantes de la position. La relation fondamentale de la dynamique, en statique, s'écrit dans un repère orthonormé direct (O, x_1, x_2, x_3) :

$$\sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad , \tag{A-3-1}$$

où les T_{ij} sont les éléments du tenseur des contraintes $\overline{\overline{T}}$,lesquels sont reliés aux éléments du tenseur des déformations $\overline{\overline{E}}$ par la loi de Hooke, en élasticité linéaire :

$$T_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} E_{kl} \quad . \tag{A-3-2}$$

$$\text{avec : } E_{kl} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k}\right) \quad , \tag{A-3-3}$$

où u_k représente le déplacement statique dans la direction k.

En remarquant qu'il y a sommation sur k et l et que les C_{ijkl} sont indépendantes de la position, l'équation (A-3-1) devient :

$$\sum_{j,k,l} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = 0 \quad . \tag{A-3-4}$$

Définissons alors l'opérateur $\ddot{H}^o(\vec{x})$ par :

$$H^{o}_{ik}(\vec{x}) = \sum_{j,l} C_{ijkl} \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_l} \quad . \qquad \text{(A-3-5)}$$

Le milieu étant isotrope, les constantes élastiques C_{ijkl} sont données par la relation :

$$C_{ijkl} = C_{12}\delta_{ij}\delta_{kl} + C_{44}(\delta_{il}\delta_{jk} + \delta_{ik}\delta_{jl}) \quad . \qquad \text{(A-3-6)}$$

La connaissance de $\ddot{H}^{o}(\vec{x})$ nous permet de déterminer la fonction de réponse $\ddot{G}(\vec{x},\vec{x}')$ du milieu infini isotrope, définie par l'équation :

$$\ddot{H}^{o}(\vec{x}).\ddot{G}(\vec{x},\vec{x}') = \delta(\vec{x}-\vec{x}')\ddot{I} \quad . \qquad \text{(A-3-7)}$$

$$\text{Soit : } \sum_{k} H^{o}_{ik}(\vec{x}).G_{kl}(\vec{x},\vec{x}') = \delta_{il}\delta(\vec{x}-\vec{x}') \quad . \qquad \text{(A-3-8)}$$

L'équation (A-3-8) conduit à un système d'équations différentielles qu'il est nécessaire de simplifier afin d'en faciliter la résolution.

Pour ce faire, supposons tout d'abord que l'axe Ox_3 soit un axe horizontal. En raison de l'invariance, du milieu infini, par translation dans le plan perpendiculaire à l'axe Ox_3, on peut effectuer une transformation de Fourier de la fonction de réponse $\ddot{G}(\vec{x},\vec{x}')$ dans le plan (x_1Ox_2). Il vient :

$$G_{ij}(\vec{x},\vec{x}') = \int \frac{d^2\vec{k}_{//}}{(2\pi)^2}.e^{i\vec{k}_{//}(\vec{x}_{//}-\vec{x}'_{//})}.G'_{ij}(\vec{k}_{//}|x_3,x'_3) \quad , \qquad \text{(A-3-9)}$$

où $\vec{x}_{//}$ et $\vec{k}_{//}$ sont des vecteurs bidimensionnels de composantes respectives $(x_1,x_2,0)$ et $(k_1,k_2,0)$ dans le repère (O,x_1,x_2,x_3).

Après transformation de Fourier, l'équation (A-3-7) devient :

$$\ddot{H}^{o'}(\vec{k}_{//}|x_3).\ddot{G}'(\vec{k}_{//}|x_3,x'_3) = \delta(x_3-x'_3).\ddot{I} \quad . \qquad \text{(A-3-10)}$$

En raison de l'isotropie du milieu infini, on peut remarquer que la rotation $\ddot{S}(\vec{k}_{//})$ qui transforme le vecteur $(k_1,k_2,0)$ en un autre, de composantes $(k_{//},0,0)$, laisse le milieu

infini invariant. Cette rotation amène le vecteur d'onde $\vec{k}_{//}$ introduit par la transformation de Fourier, en coïncidence avec la direction x_1 du repère orthonormé (O,x_1,x_2,x_3). Cette rotation est définie par la matrice carrée :

$$\vec{\vec{S}}(\vec{k}_{//}) = \begin{pmatrix} \hat{k}_1 & \hat{k}_2 & 0 \\ -\hat{k}_2 & \hat{k}_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad où : \hat{k}_\alpha = k_\alpha / k_{//} \ , \ \alpha = 1,2 \quad \text{et} : k_{//}^2 = k_1^2 + k_2^2 \ . \tag{A-3-11}$$

Par cette opération, la fonction de réponse $\vec{\vec{G}}'$ se transforme en $\vec{\vec{G}}^{\infty}$ telle que :

$$\vec{\vec{G}}^{\infty} = \vec{\vec{S}}\,\vec{\vec{G}}'\,\vec{\vec{S}}^{-1} \tag{A-3-12}$$

et l'équation (A-3-10) s'écrit sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} C_{44}\frac{d^2}{dx_3^2} - C_{11}k_{//}^2 & 0 & i(C_{12}+C_{44})k_{//}\frac{d}{dx_3} \\ 0 & C_{44}(\frac{d^2}{dx_3^2} - k_{//}^2) & 0 \\ i(C_{12}+C_{44})k_{//}\frac{d}{dx_3} & 0 & C_{11}\frac{d^2}{dx_3^2} - C_{44}k_{//}^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} G_{11}^{\infty} & G_{12}^{\infty} & G_{13}^{\infty} \\ G_{12}^{\infty} & G_{22}^{\infty} & G_{23}^{\infty} \\ G_{13}^{\infty} & G_{23}^{\infty} & G_{33}^{\infty} \end{pmatrix} = \delta(x_3 - x_3') \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \tag{A-3-13}$$

Une fois résolue, l'équation (A-3-13) conduit aux résultats suivants [57] :

$$G_{i2}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = G_{2i}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = 0 \ , \ i = 1,3 \ , \tag{A-3-14-a}$$

$$G_{22}^{\infty}(\vec{k}|x_3,x_3') = -\frac{1}{2k_{//}C_{44}} . e^{-k_{//}|x_3 - x_3'|} \ , \tag{A-3-14-b}$$

$$G_{11}^{\infty}(\vec{k}|x_3,x_3') = -\frac{1}{4k_{//}C_{44}} . \left[(1+\nu) - k_{//}(1-\nu)|x_3 - x_3'| \right] . e^{-k_{//}|x_3 - x_3'|} \ , \tag{A-3-14-c}$$

$$G_{13}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = G_{31}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = \frac{i}{4k_{//}C_{44}} (1-\nu) k_{//} (x_3 - x_3') . e^{-k_{//}|x_3 - x_3'|} \ , \tag{A-3-14-d}$$

$$G_{33}^{\infty}(\vec{k}|x_3,x_3') = -\frac{1}{4k_{//}C_{44}}.\left[(1+\nu)+k_{//}(1-\nu)|x_3-x_3'|\right].e^{-k_{//}|x_3-x_3'|} \quad , \qquad \text{(A-3-14-e)}$$

avec : $\nu = C_{44} / C_{11}$.

* Les termes C_{11}, C_{44} et $C_{12} = C_{11} - 2C_{44}$ [102] sont les constantes élastiques du cristal isotrope écrites avec la convention de Voigt. La condition de stabilité d'un tel cristal est $0 < \nu < 0.75$ [103].

* Les termes $G_{11}^{\infty}, G_{13}^{\infty}, G_{31}^{\infty}, G_{33}^{\infty}$ sont appellés éléments sagittaux de la fonction de réponse tandis que le terme G_{22}^{∞} est dit central (ou transverse).

* A.A.Maradudin et al. [57] ont montré que ces termes peuvent s'écrire sous forme d'intégrales de Fourier. Les fonctions de Green s'expriment alors de la façon suivante :

$$G_{11}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = -\frac{1}{C_{44}}.\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk_3}{2\pi}.e^{ik_3|x_3-x_3'|}\,\frac{k_3^2+\nu k_{//}^2}{(k_{//}^2+k_3^2)^2} \quad , \qquad \text{(A-3-15-a)}$$

$$G_{13}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = \frac{(\nu-1)}{C_{44}}.\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk_3}{2\pi}.e^{ik_3|x_3-x_3'|}\,\frac{k_3k_{//}}{(k_{//}^2+k_3^2)^2} = G_{31}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') \quad , \qquad \text{(A-3-15-b)}$$

$$G_{33}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = -\frac{1}{C_{44}}.\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk_3}{2\pi}.e^{ik_3|x_3-x_3'|}\,\frac{k_{//}^2+\nu k_3^2}{(k_{//}^2+k_3^2)^2} \quad , \qquad \text{(A-3-15-c)}$$

$$G_{22}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = -\frac{1}{C_{11}}.\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk_3}{2\pi}.e^{ik_3|x_3-x_3'|}\,\frac{1}{(k_{//}^2+k_3^2)^2} \quad , \qquad \text{(A-3-15-d)}$$

où k_3 est la composante du vecteur d'onde $\vec{k}$ selon la direction x_3.

BU LILLE

A-3-2 : Fonction de réponse du système sandwich symétrique

Rappellons tout d'abord la définition du système sandwich symétrique. Il s'agit d'un système composite constitué de 3 sous-systèmes dont l'est une lame mince B d'épaisseur 2a insérée entre 2 milieux semi-infinis A. Dans le cas présent, les milieux A et B sont supposés élastiques et isotropes et sont caractérisés respectivement par les constantes élastiques C_{11} , C_{44} et C'_{11}, C'_{44}.

Comme nous l'avons déjà vu au paragraphe A-2-2, le calcul des éléments de la fonction de réponse nécessite la connaissance de la fonction de réponse de surface $\ddot{g}(MM)$ du système sandwich symétrique.

La matrice inverse de $\ddot{g}(MM)$ s'écrit conformément à l'équation (A-1-33) :

$$\ddot{g}^{-1}(MM) = \begin{pmatrix} \ddot{g}_1^{-1}(-a,-a)+\ddot{g}_2^{-1}(-a,-a) & \ddot{g}_2^{-1}(+a,-a) \\ \ddot{g}_2^{-1}(-a,+a) & \ddot{g}_1^{-1}(a,a)+\ddot{g}_2^{-1}(a,a) \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-16)}$$

Les termes $\ddot{g}_1^{-1}(-a,-a)$ et $\ddot{g}_1^{-1}(a,a)$ sont les inverses des fonctions de réponse de surface des milieux semi-infinis occupant, respectivement, les demi-espaces $x_3 \leq -a$ et $x_3 \geq +a$. Les autres termes , $\ddot{g}_2^{-1}$, constituent la fonction de réponse de surface de la lame mince.

Nous nous proposons maintenant de déterminer ces différentes fonctions de réponse de surface en élasticité.

A-3-2-1 : Fonction de réponse de surface d'un milieu semi-infini isotrope

On considère un milieu semi-infini élastique et isotrope limité par le plan d'équation $x_3 = 0$ et occupant le demi-espace $x_3 \geq 0$.

Les constantes élastiques sont ici fonctions de la position x_3 et peuvent s'écrire sous la forme

$$C_{ijkl}(x_3) = \theta(x_3).C_{ijkl} \quad , \qquad \text{(A-3-17)}$$

où $\theta(x_3)$ désigne la fonction de Heavyside, définie comme suit :

$$\theta(x_3) = \begin{cases} 1 \; si \; x_3 \geq 0 \\ 0 \; si \; x_3 < 0 \end{cases} \quad . \tag{A-3-18}$$

L'équation d'équilibre s'écrit alors, en statique :

$$\sum_{j,k,l} \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \theta(x_3) C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right\} = 0 \quad . \tag{A-3-19}$$

Sachant que : $$\frac{\partial}{\partial x_3} \left[\theta(x_3) \right] = \delta(x_3) \text{ pour } x_3 \geq 0 \quad , \tag{A-3-20}$$

l'équation (A-3-19) devient :

$$\sum_k \left\{ \sum_{j,l} C_{ijkl} \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_l} + \delta(x_3) \sum_l C_{i3kl} \frac{\partial}{\partial x_l} \right\} u_k = 0 \quad . \tag{A-3-21}$$

Le premier terme du premier membre de cette équation est l'opérateur $\vec{\vec{H}}^o(\vec{x})$ défini par l'équation (A-3-5). Le second terme est l'opérateur $\vec{\vec{V}}^o(\vec{x})$ dit de clivage dont les éléments sont tels que :

$$V^o_{ik}(\vec{x}) = \delta(x_3) \sum_l C_{i3kl} \frac{\partial}{\partial x_l} \quad . \tag{A-3-22}$$

L'opérateur $\vec{\vec{V}}^o(\vec{x})$ devient, après transformation de Fourier et rotation $\vec{\vec{S}}(\vec{k}_{//})$, l'opérateur $\vec{\vec{V}}(\vec{k}_{//}|x_3)$ défini par la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} \delta(x_3) C_{44} \dfrac{d}{dx_3} & 0 & i\delta(x_3) k_{//} C_{44} \\ 0 & \delta(x_3) C_{44} \dfrac{d}{dx_3} & 0 \\ i\delta(x_3) k_{//} C_{12} & 0 & \delta(x_3) C_{11} \dfrac{d}{dx_3} \end{pmatrix} . \tag{A-3-23}$$

Connaissant les éléments de l'opérateur de clivage $\vec{\vec{V}}(\vec{k}_{//}|x_3)$, il est possible de déterminer les éléments de l'opérateur de réponse de surface $\vec{\vec{A}}(\vec{k}_{//}|x_3, x_3')$ défini par l'équation (A-1-21).

Soit : $$\vec{\vec{A}}(\vec{k}_{//}|x_3, x_3') = \vec{\vec{V}}(\vec{k}_{//}|x_3'').\vec{\vec{G}}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3'', x_3')|_{x_3''=x_3} \tag{A-3-24}$$

c'est à dire : $A_{il}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = \sum_k V_{ik}(\vec{k}_{//}|x_3'').G_{kl}^{\infty}(\vec{k}_{//}|x_3'',x_3')|_{x_3''=x_3}$. (A-3-25)

A l'aide des équations (A-3-14) et (A-3-23), on obtient :

$$\vec{\vec{A}}(\vec{k}_{//}|0,0) = -\frac{1}{2}.\begin{pmatrix} 1 & 0 & iv \\ 0 & 1 & 0 \\ -iv & 0 & 1 \end{pmatrix}_{x_3 \geq 0} \quad . \qquad \text{(A-3-26-a)}$$

Dans le cas où le milieu semi-infini occuperait le demi-espace $x_3 \leq 0$, on obtiendrait :

$$\vec{\vec{A}}(\vec{k}_{//}|0,0) = -\frac{1}{2}.\begin{pmatrix} 1 & 0 & -iv \\ 0 & 1 & 0 \\ iv & 0 & 1 \end{pmatrix}_{x_3 \leq 0} \quad . \qquad \text{(A-3-26-b)}$$

En conséquence, l'opérateur $\vec{\vec{\Delta}} = \vec{\vec{A}} + \vec{\vec{I}}$ s'écrit sous la forme :

$$\vec{\vec{\Delta}}(\vec{k}_{//}|0,0) = \frac{1}{2}.\begin{pmatrix} 1 & 0 & -iv \\ 0 & 1 & 0 \\ iv & 0 & 1 \end{pmatrix}_{x_3 \geq 0} \quad , \qquad \text{(A-3-27-a)}$$

$$\vec{\vec{\Delta}}(\vec{k}_{//}|0,0) = \frac{1}{2}.\begin{pmatrix} 1 & 0 & iv \\ 0 & 1 & 0 \\ -iv & 0 & 1 \end{pmatrix}_{x_3 \leq 0} \quad . \qquad \text{(A-3-27-b)}$$

Les équations (A-3-14) nous donnent les expressions de $\vec{\vec{G}}^{\infty}(\vec{k}_{//}|0,0)$ et $\vec{\vec{G}}^{\infty -1}(\vec{k}_{//}|0,0)$, par inversion. On en déduit la matrice $\vec{\vec{g}}^{-1}(\vec{k}_{//}|0,0) = \vec{\vec{\Delta}}(\vec{k}_{//}|0,0).\vec{\vec{G}}^{-1}(\vec{k}_{//}|0,0)$. Soit :

$$\vec{\vec{g}}^{-1}(\vec{k}_{//}|0,0) = \begin{pmatrix} -\frac{2k_{//}C_{44}}{1+\nu} & 0 & \pm i\frac{2k_{//}C_{44}\nu}{1+\nu} \\ 0 & -k_{//}C_{44} & 0 \\ \mp i\frac{2k_{//}C_{44}\nu}{1+\nu} & 0 & -\frac{2k_{//}C_{44}}{1+\nu} \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-28)}$$

N.B. : Lorsqu'un terme dans cette matrice est précédé de 2 signes superposés, le signe supérieur (resp. inférieur) correspond au cas où $x_3 \geq 0$ (resp. $x_3 \leq 0$).

A-3-2-2 : Fonction de réponse de surface de la lame mince

On considère que la lame mince a une épaisseur 2a et qu'elle est limitée par les plans d'équations x_3 = -a et x_3 = +a. Comme énoncé par ailleurs, la lame mince (milieu B du système sandwich symétrique) est supposée élastique et isotrope.

La méthode de calcul est identique à celle appliquée précédemment. On définit le tenseur des constantes élastiques par la relation suivante :

$$C'_{ijkl}(x_3) = \theta(a-x_3)\theta(a+x_3)C'_{ijkl} \quad . \tag{A-3-29}$$

On introduit alors cette équation dans l'équation d'équilibre (A-3-4). En considérant des valeurs de x_3 comprises entre -a et +a, on retrouve l'opérateur $\ddot{H}^o(\vec{x})$ et un nouvel opérateur de clivage $\ddot{V}^o(\vec{x})$. Après transformation de Fourier et rotation $\ddot{S}(\vec{k}_{//})$, l'opérateur $\ddot{V}^o(\vec{x})$ devient l'opérateur $\ddot{V}(\vec{k}_{//}|x_3)$ défini par la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} C'_{44}[\delta(a+x_3)-\delta(a-x_3)]\dfrac{d}{dx_3} & 0 & ik_{//}C'_{44}[\delta(a+x_3)-\delta(a-x_3)] \\ 0 & C'_{44}[\delta(a+x_3)-\delta(a-x_3)]\dfrac{d}{dx_3} & 0 \\ ik_{//}C'_{12}[\delta(a+x_3)-\delta(a-x_3)] & 0 & C'_{11}[\delta(a+x_3)-\delta(a-x_3)]\dfrac{d}{dx_3} \end{pmatrix} \tag{A-3-30}$$

La lame mince B comprenant les plans d'équations x_3 = -a et x_3 = +a, on détermine les opérateurs $\ddot{A}_{S_2}(\vec{k}_{//}|-a,x'_3)$ et $\ddot{A}_{S_2}(\vec{k}_{//}|+a,x'_3)$. Chacun de ces 2 opérateurs est représenté par une matrice carrée 3x3 comportant 5 éléments que l'on peut séparer en une partie centrale (les termes indicés 22) et une partie saggitale "s" (les termes indicés 11, 13, 31 et 33). Il en est de même pour l'opérateur $\ddot{\Delta}_{S_2} = \ddot{A}_{S_2} + \ddot{I}$. En conséquence, on peut écrire :

$$\ddot{g}_{22}^{-1}(MM) = \ddot{\Delta}_{22}(MM).\ddot{G}_{22}^{\infty -1}(MM) \quad . \tag{A-3-31-a}$$

$$\ddot{g}_s^{-1}(MM) = \ddot{\Delta}_s(MM).\ddot{G}_s^{\infty\,-1}(MM) \qquad \text{(A-3-31-b)}$$

Calculons tout d'abord $\ddot{g}_{22}^{-1}(MM)$.

Le domaine d'interface étant constitué des plans $x_3 = -a$ et $x_3 = +a$, il vient :

$$\ddot{G}_{22}^{\infty\,-1}(MM) = \begin{pmatrix} G_{22}^{\infty}(-a,-a) & G_{22}^{\infty}(+a,-a) \\ G_{22}^{\infty}(-a,+a) & G_{22}^{\infty}(+a,+a) \end{pmatrix}^{-1} , \qquad \text{(A-3-32)}$$

avec : $$G_{22}^{\infty}(x_3,x_3') = -\frac{e^{-k_{//}|x_3-x_3'|}}{2k_{//}C_{44}'} \quad , \quad \forall (x_3,x_3') \quad , \qquad \text{(A-3-33)}$$

soit : $$\ddot{G}_{22}^{\infty\,-1}(MM) = \frac{1}{1-e^{-4ak_{//}}}.\begin{pmatrix} -2k_{//}C_{44}' & 2k_{//}C_{44}'e^{-2ak_{//}} \\ 2k_{//}C_{44}'e^{-2ak_{//}} & -2k_{//}C_{44}' \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-34)}$$

D'autre part, la détermination de $\ddot{\Delta}_{22}(MM)$ conduit au résultat suivant :

$$\ddot{\Delta}_{22}(MM) = \frac{1}{2}.\begin{pmatrix} 1 & -e^{-2ak_{//}} \\ -e^{-2ak_{//}} & 1 \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-35)}$$

On en déduit alors :

$$\ddot{g}_{22}^{-1}(MM) = \frac{k_{//}C_{44}'}{sh2ak_{//}}.\begin{pmatrix} -ch2ak_{//} & 1 \\ 1 & -ch2ak_{//} \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-36)}$$

On a ainsi déterminé l'inverse de la partie centrale de la fonction de réponse de surface de la lame mince. Il nous faut maintenant calculer l'inverse de la partie sagittale $\ddot{g}_s(MM)$ de cette fonction de réponse de surface; inverse donné par l'équation (A-3-31-b).

Le domaine d'interface étant constitué des deux surfaces $x_3 = -a$ et $x_3 = +a$, on en déduit que les différentes matrices $\ddot{g}_s^{-1}(MM)$, $\ddot{\Delta}_s(MM)$ et $\ddot{G}_s^{\infty\,-1}(MM)$ sont des matrices carrées 4x4. Par exemple, $\ddot{G}_s^{\infty\,-1}(MM)$ s'écrit sous la forme :

$$\ddot{G}_s^{\infty^{-1}}(MM) = \begin{pmatrix} G_{11}^{\infty^{-1}}(-a,-a) & G_{13}^{\infty^{-1}}(-a,-a) & G_{11}^{\infty^{-1}}(+a,-a) & G_{13}^{\infty^{-1}}(+a,-a) \\ G_{31}^{\infty^{-1}}(-a,-a) & G_{33}^{\infty^{-1}}(-a,-a) & G_{31}^{\infty^{-1}}(+a,-a) & G_{33}^{\infty^{-1}}(+a,-a) \\ G_{11}^{\infty^{-1}}(-a,+a) & G_{13}^{\infty^{-1}}(-a,+a) & G_{11}^{\infty^{-1}}(+a,+a) & G_{13}^{\infty^{-1}}(+a,+a) \\ G_{31}^{\infty^{-1}}(-a,+a) & G_{33}^{\infty^{-1}}(-a,+a) & G_{31}^{\infty^{-1}}(+a,+a) & G_{33}^{\infty^{-1}}(+a,+a) \end{pmatrix} . \quad \text{(A-3-37)}$$

La détermination de $\ddot{g}_s(MM)$ nécessite donc d'inverser la matrice carrée 4x4, $\ddot{g}_s^{-1}(MM)$. Mais en considérant le fait que le plan $x_3 = 0$, médiateur de la lame mince, est un plan de symétrie, on peut se ramener à l'inversion de 2 matrices carrées 2x2 [104].

En effet, dans l'espace de Fourier où sont définis l'ensemble de ces opérateurs de surface, un déplacement est caractérisé par la donnée d'une direction (ici, x_3 ou x_1) et d'une position (ici, $x_3 = \pm a$).

Soient $u_1(\bar{a})$, $u_3(\bar{a})$, $u_1(a)$ et $u_3(a)$, les vecteurs unitaires selon les déplacements dans les directions x_1 et x_3 en $\pm$ a.

Les matrices 4x4 $\ddot{g}_s^{-1}(MM)$, $\ddot{\Delta}_s(MM)$ et $\ddot{G}_s^{\infty^{-1}}(MM)$ sont écrites dans la base $(u_1(\bar{a}),u_3(\bar{a}),u_1(a),u_3(a))$.

La symétrie de la lame mince permet de définir des modes symétriques et des modes antisymétriques du déplacement. Ainsi :

$$\begin{cases} S_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}[u_1(\bar{a}) + u_1(a)] \\ S_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}[u_3(\bar{a}) - u_3(a)] \end{cases} \quad \text{(A-3-38)}$$

constituent des modes symétriques. Alors que :

$$\begin{cases} AS_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}[u_1(\bar{a}) - u_1(a)] \\ AS_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}[u_3(\bar{a}) + u_3(a)] \end{cases} \quad \text{(A-3-39)}$$

constituent des modes antisymétriques.

On démontre alors qu'écrites dans la base (S_1,S_2,AS_1,AS_2), les différentes matrices 4x4 définies précédemment deviennent des matrices superdiagonales constituées de deux matrices 2x2.

Soit $\vec{\vec{M}}$ la matrice de passage de la base $(u_1(\bar{a}),u_3(\bar{a}),u_1(a),u_3(a))$ à la base (S_1,S_2,AS_1,AS_2). Cette matrice carrée 4x4 s'écrit :

$$\vec{\vec{M}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-40)}$$

Par ce changement de base, les matrices $\vec{\vec{\Delta}}$ et $\vec{\vec{G}}^{\infty}$ deviennent alors :

$$\vec{\vec{M}}^{-1}\vec{\vec{\Delta}}\,\vec{\vec{M}} = \begin{pmatrix} \vec{\vec{\Delta}}^{S} & 0 \\ 0 & \vec{\vec{\Delta}}^{A} \end{pmatrix} , \qquad \text{(A-3-41)}$$

$$\vec{\vec{M}}^{-1}\vec{\vec{G}}^{\infty}\vec{\vec{M}} = \begin{pmatrix} \vec{\vec{G}}^{\infty S} & 0 \\ 0 & \vec{\vec{G}}^{\infty A} \end{pmatrix} , \qquad \text{(A-3-42)}$$

où $\vec{\vec{\Delta}}^{S}$, $\vec{\vec{\Delta}}^{A}$, $\vec{\vec{G}}^{\infty S}$ et $\vec{\vec{G}}^{\infty A}$ sont des matrices 2x2 telles que :

$$\vec{\vec{\Delta}}^{S(A)} = \begin{pmatrix} \Delta_{11}^{S(A)} & \Delta_{12}^{S(A)} \\ \Delta_{21}^{S(A)} & \Delta_{22}^{S(A)} \end{pmatrix} , \qquad \text{(A-3-43)}$$

$$\vec{\vec{G}}^{\infty S(A)} = \begin{pmatrix} G_{11}^{\infty S(A)} & G_{12}^{\infty S(A)} \\ G_{21}^{\infty S(A)} & G_{22}^{\infty S(A)} \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-44)}$$

Connaissant les éléments de matrice des opérateurs $\vec{\vec{A}}(+a,x_3')$ et $\vec{\vec{A}}(-a,x_3')$ dans la base de départ, on peut déterminer les matrices 2x2 $\vec{\vec{\Delta}}^{S}$ et $\vec{\vec{\Delta}}^{A}$. De même, les matrices $\vec{\vec{G}}^{\infty S}$ et $\vec{\vec{G}}^{\infty A}$ s'obtiennent à partir des expressions (A-3-14). On en déduit par inversion de 2 matrices 2x2, les matrices $\vec{\vec{G}}^{\infty S^{-1}}$ et $\vec{\vec{G}}^{\infty A^{-1}}$. On détermine ensuite les matrices $\vec{g}^{S^{-1}}(MM)$ et $\vec{g}^{A^{-1}}(MM)$

telles que :

$$\begin{cases} \ddot{g}^{S^{-1}}(MM) = \ddot{\Delta}^{S}(MM).\ddot{G}^{\infty^{S^{-1}}}(MM) \\ \ddot{g}^{A^{-1}}(MM) = \ddot{\Delta}^{A}(MM).\ddot{G}^{\infty^{A^{-1}}}(MM) \end{cases} , \qquad \text{(A-3-45)}$$

Tous calculs effectués, on obtient :

$$\begin{cases} g_{11}^{S^{-1}}(MM) = C^{S} sh^2 ak_{//} \\ g_{12}^{S^{-1}}(MM) = iC^{S}[(1-\nu')ak_{//} - \frac{\nu'}{2} sh2ak_{//}] = -g_{21}^{S^{-1}}(MM) \\ g_{22}^{S^{-1}}(MM) = C^{S} ch^2 ak_{//} \end{cases} \qquad \text{(A-3-46)}$$

$$\begin{cases} g_{11}^{A^{-1}}(MM) = C^{A} ch^2 ak_{//} \\ g_{12}^{A^{-1}}(MM) = -iC^{A}[(1-\nu')ak_{//} + \frac{\nu'}{2} sh2ak_{//}] = -g_{21}^{A^{-1}}(MM) \\ g_{22}^{A^{-1}}(MM) = C^{A} sh^2 ak_{//} \end{cases} \qquad \text{(A-3-47)}$$

où :

$$\begin{cases} \nu' = \dfrac{C'_{44}}{C'_{11}} \\ C^{S(A)} = \dfrac{-4C'_{44}k_{//}}{(1+\nu')sh2ak_{//} \mp 2ak_{//}(1-\nu')} \end{cases} \qquad \text{(A-3-48)}$$

Ceci nous donne l'inverse de la partie sagittale de la fonction de réponse de surface dans la base des états symétrisés. L'obtenir dans la base de départ, se fait très facilement à l'aide de la relation :

$$\ddot{g}_s^{-1}(MM) = \ddot{M}.\begin{pmatrix} \ddot{g}^{S^{-1}}(MM) & 0 \\ 0 & \ddot{g}^{A^{-1}}(MM) \end{pmatrix}.\ddot{M}^{-1} \quad . \qquad \text{(A-3-49)}$$

Nous pouvons maintenant déterminer la fonction de réponse de surface du système sandwich symétrique A-B-A.

A-3-2-3 : Fonction de réponse de surface du système sandwich symétrique

L'inverse de la fonction de réponse de surface du système sandwich symétrique $\ddot{g}(MM)$ est donnée par l'équation (A-3-16). On peut en déterminer la partie saggitale à l'aide des résultats obtenus aux paragraphes A-3-2-1 et A-3-2-2.

L'équation (A-3-28) nous permet d'écrire :

$$\ddot{g}_{1_s}^{-1}(-a,-a) = \begin{pmatrix} -\dfrac{2k_{//}C_{44}}{1+\nu} & -i\dfrac{2k_{//}C_{44}\nu}{1+\nu} \\ +i\dfrac{2k_{//}C_{44}\nu}{1+\nu} & -\dfrac{2k_{//}C_{44}}{1+\nu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & iv \\ -iv & u \end{pmatrix} , \qquad \text{(A-3-50)}$$

$$\ddot{g}_{1_s}^{-1}(+a,+a) = \begin{pmatrix} -\dfrac{2k_{//}C_{44}}{1+\nu} & +i\dfrac{2k_{//}C_{44}\nu}{1+\nu} \\ -i\dfrac{2k_{//}C_{44}\nu}{1+\nu} & -\dfrac{2k_{//}C_{44}}{1+\nu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & -iv \\ iv & u \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-51)}$$

Construisons alors la matrice carrée 4x4, $\ddot{g}^{-1}{}_{\infty_s}(MM)$, définie par :

$$\ddot{g}^{-1}{}_{\infty_s}(MM) = \begin{pmatrix} \ddot{g}^{-1}{}_{1_s}(-a,-a) & 0 \\ 0 & \ddot{g}^{-1}{}_{1_s}(+a,+a) \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-52)}$$

Il vient alors :

$$\ddot{g}^{-1}{}_{\infty_s}(MM) = \begin{pmatrix} u & iv & 0 & 0 \\ -iv & u & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u & -iv \\ 0 & 0 & iv & u \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-53)}$$

Cette matrice écrite dans la base $(u_1(\bar{a}),u_3(\bar{a}),u_1(a),u_3(a))$, peut s'écrire dans la base (S_1,S_2,AS_1,AS_2).

$$\text{Soit : } \ddot{g}*^{-1}{}_{\infty_s}(MM) = \ddot{M}^{-1}.\ddot{g}^{-1}{}_{\infty_s}(MM).\ddot{M} = \begin{pmatrix} u & iv & 0 & 0 \\ -iv & u & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u & iv \\ 0 & 0 & -iv & u \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-54)}$$

Considérons maintenant la matrice 4x4, $\ddot{g}^{-1}{}_{2_s}(MM)$, définie par :

$$\ddot{g}^{-1}{}_{2_s}(MM) = \begin{pmatrix} \ddot{g}^{-1}{}_{2_s}(-a,-a) & \ddot{g}^{-1}{}_{2_s}(+a,-a) \\ \ddot{g}^{-1}{}_{2_s}(-a,+a) & \ddot{g}^{-1}{}_{2_s}(+a,+a) \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-55)}$$

Or nous savons que dans la base (S_1,S_2,AS_1,AS_2) , cette matrice s'écrit sous la forme :

$$\begin{pmatrix} g_{11}^{S^{-1}} & g_{12}^{S^{-1}} & 0 & 0 \\ -g_{12}^{S^{-1}} & g_{22}^{S^{-1}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{11}^{A^{-1}} & g_{12}^{A^{-1}} \\ 0 & 0 & -g_{12}^{A^{-1}} & g_{22}^{A^{-1}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1 & +iv_1 & 0 & 0 \\ -iv_1 & w_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u_2 & +iv_2 \\ 0 & 0 & -iv_2 & w_2 \end{pmatrix} . \qquad \text{(A-3-56)}$$

Finalement, l'inverse de la partie sagittale de la fonction de réponse de surface du système sandwich symétrique, exprimée dans la base (S_1,S_2,AS_1,AS_2) s'écrit :

$$\ddot{g}*_s^{-1}(MM) = \begin{pmatrix} u+u_1 & i(v+v_1) & 0 & 0 \\ -i(v+v_1) & u+w_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u+u_2 & i(v+v_2) \\ 0 & 0 & -i(v+v_2) & u+w_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ddot{g}*^{S^{-1}}(MM) & 0 \\ 0 & \ddot{g}*^{A^{-1}}(MM) \end{pmatrix} \qquad \text{(A-3-57)}$$

où :

$$\begin{cases} u = -\dfrac{2k_{//}C_{44}}{1+\nu} = -C_{11}C^{\infty} \quad \text{avec : } C^{\infty} = \dfrac{2k_{//}\nu}{1+\nu} \\ v = -\dfrac{2k_{//}C_{44}\nu}{1+\nu} = -C_{44}C^{\infty} \end{cases} \qquad \text{(A-3-58)}$$

$$\begin{cases} u_1 = C^S sh^2 ak_{//} \\ v_1 = C^S[(1-\nu')ak_{//} - \dfrac{\nu'}{2} sh2ak_{//}] \\ w_1 = C^S ch^2 ak_{//} \end{cases} \qquad \text{(A-3-59)}$$

$$\begin{cases} u_2 = C^A ch^2 ak_{//} \\ v_2 = -C^A[(1-\nu')ak_{//} + \dfrac{\nu'}{2} sh2ak_{//}] \\ w_2 = C^A sh^2 ak_{//} \end{cases} \qquad \text{(A-3-60)}$$

On en déduit alors la partie sagittale de la fonction de réponse de surface du système sandwich symétrique, $\vec{\vec{g}}_s(MM)$ par inversion de $\vec{\vec{g}}^{-1}_{s}(MM)$ puis transformation de $\vec{\vec{g}}_{s}(MM)$ dans la base de départ. $\vec{\vec{g}}_s(MM)$ est alors donnée sous la forme suivante :

$$\vec{\vec{g}}_s(MM) = \begin{pmatrix} \vec{\vec{g}}_s(-a,-a) & \vec{\vec{g}}_s(+a,-a) \\ \vec{\vec{g}}_s(-a,+a) & \vec{\vec{g}}_s(+a,+a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & -iB & A' & iB' \\ iB & D & iB' & D' \\ A' & -iB' & A & iB \\ -iB' & -D' & -iB & D \end{pmatrix}, \qquad \text{(A-3-61)}$$

avec :

$$A^{(/)} = \frac{1}{2}\left[\frac{-C^{\infty}C_{11} + C^{S}ch^2ak_{//}}{Det\,S} \pm \frac{-C^{\infty}C_{11} + C^{A}sh^2ak_{//}}{Det\,AS} \right] , \qquad \text{(A-3-62-a)}$$

$$B^{(/)} = \frac{1}{2}\left[\frac{\gamma}{Det\,S} \pm \frac{\beta}{Det\,AS} \right] , \qquad \text{(A-3-62-b)}$$

$$D^{(/)} = \frac{1}{2}\left[\frac{-C^{\infty}C_{11} + C^{S}sh^2ak_{//}}{Det\,S} \pm \frac{-C^{\infty}C_{11} + C^{A}ch^2ak_{//}}{Det\,AS} \right] , \qquad \text{(A-3-62-c)}$$

où :

$$\gamma = -C^{\infty}C_{44} + C^{S}\left[(1-\nu')ak_{//} - \frac{\nu'}{2}sh2ak_{//} \right] , \qquad \text{(A-3-63-a)}$$

$$\beta = -C^{\infty}C_{44} - C^{A}\left[(1-\nu')ak_{//} + \frac{\nu'}{2}sh2ak_{//} \right] , \qquad \text{(A-3-63-b)}$$

$$DetS = (C^{\infty}C_{11})^2 - \left(\frac{C^{S}}{2}\right)^2 - \gamma^2 - C^{\infty}C_{11}C^{S}ch2ak_{//} + \left(\frac{C^{S}}{2}\right)^2 ch^2 2ak_{//} , \qquad \text{(A-3-63-c)}$$

$$DetAS = (C^{\infty}C_{11})^2 - \left(\frac{C^{A}}{2}\right)^2 - \beta^2 - C^{\infty}C_{11}C^{A}ch2ak_{//} + \left(\frac{C^{A}}{2}\right)^2 ch^2 2ak_{//} . \qquad \text{(A-3-63-d)}$$

Connaissant la fonction de réponse de surface du système sandwich symétrique A-B-A, nous pouvons, maintenant, construire la fonction de réponse de ce système.

A-3-2-4 : Fonction de réponse du système sandwich symétrique

Nous savons que la fonction de réponse $\vec{\vec{g}}(\vec{x},\vec{x}')$, calculée en deux points $\vec{x}$ et $\vec{x}'$ du système composite D est donnée par la relation :

$$\vec{\vec{g}}(DD) = \vec{\vec{G}}(DD) - \vec{\vec{G}}(DM)\vec{\vec{G}}^{-1}(MM)\vec{\vec{G}}(MD) + \vec{\vec{G}}(DM)\vec{\vec{G}}^{-1}(MM)\vec{\vec{g}}(MM)\vec{\vec{G}}(MM)\vec{\vec{G}}(MD) \quad , \qquad \text{(A-3-64)}$$

où M correspond au domaine d'interface.

$\vec{\vec{G}}(DD)$ désigne la fonction de réponse d'un milieu infini et $\vec{\vec{g}}(MM)$, la fonction de réponse de surface du système composite.

Ici,le système composite étudié est le système sandwich symétrique A-B-A et on considère que les points $\vec{x}$ et $\vec{x}'$ appartiennent au milieu semi-infini $x_3 \geq +a$. De plus, on se limite au calcul de la partie sagittale de la fonction de réponse.

Posons :

$$\vec{\vec{g}}_s^{\,I}(DD) = \vec{\vec{g}}_s(DD) - \vec{\vec{G}}_s^{\infty}(DD) \quad , \qquad \text{(A-3-65-a)}$$

$$\vec{\vec{B}}_s(DM) = \vec{\vec{G}}_s^{\infty}(DM)\vec{\vec{G}}_s^{\infty\,-1}(MM) \quad , \qquad \text{(A-3-65-b)}$$

$$\vec{\vec{B}}_s(MD) = \vec{\vec{G}}_s^{\infty\,-1}(MM)\vec{\vec{G}}_s^{\infty}(MD) \quad . \qquad \text{(A-3-65-c)}$$

L'équation (A-3-64) devient alors :

$$\vec{\vec{g}}_s^{\,I}(DD) = -\vec{\vec{B}}_s(DM)\vec{\vec{G}}_s^{\infty}(MD) + \vec{\vec{B}}_s(DM)\vec{\vec{g}}_s(MM)\vec{\vec{B}}_s(MD) \quad . \qquad \text{(A-3-66)}$$

Ecrite en fonction de x_3 et x_3', cette dernière équation devient alors :

$$\vec{\vec{g}}_s^{\,I}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = -\vec{\vec{B}}_s(x_3,+a)\vec{\vec{G}}_s^{\infty}(+a,x_3') + \vec{\vec{B}}_s(x_3,+a)\vec{\vec{g}}_s(+a,+a)\vec{\vec{B}}_s(+a,x_3') \quad , \qquad \text{(A-3-67)}$$

$$\text{où :} \begin{cases} \vec{\vec{B}}_s(x_3,+a) = \vec{\vec{G}}_s^{\infty}(x_3,+a)\vec{\vec{G}}_s^{\infty\,-1}(+a,+a) \\ \vec{\vec{B}}_s(+a,x_3') = \vec{\vec{G}}_s^{\infty\,-1}(+a,+a)\vec{\vec{G}}_s^{\infty}(+a,x_3') \quad . \end{cases} \qquad \text{(A-3-68)}$$

Les matrices 2x2 $\vec{\vec{G}}_s^{\infty}(x_3,+a)$, $\vec{\vec{G}}_s^{\infty\,-1}(+a,+a)$ et $\vec{\vec{G}}_s^{\infty}(+a,x_3')$ s'obtiennent en prenant en compte les termes sagittaux de l'expression (A-3-14) et en considérant x_3 et x_3' supérieurs ou égaux à +a. La matrice 2x2 $\vec{\vec{g}}_s(+a,+a)$ se déduit de la matrice 4x4 $\vec{\vec{g}}_s(MM)$ définie

par l'équation (A-3-61). Soit :

$$\vec{\vec{g}}_s(+a,+a) = \begin{pmatrix} A & iB \\ -iB & D \end{pmatrix} \tag{A-3-69}$$

$$\vec{\vec{G}}_s^{\infty}(+a,x_3') = \frac{-e^{k_{//}(a-x_3')}}{4k_{//}C_{44}} \cdot \begin{pmatrix} (1+\nu)+k_{//}(1-\nu)(a-x_3') & -i(1-\nu)k_{//}(a-x_3') \\ -i(1-\nu)k_{//}(a-x_3') & (1+\nu)-k_{//}(1-\nu)(a-x_3') \end{pmatrix} \tag{A-3-70}$$

$$\vec{\vec{B}}_s(x_3,+a) = \frac{e^{-k_{//}(x_3-a)}}{(1+\nu)} \cdot \begin{pmatrix} (1+\nu)-k_{//}(1-\nu)(x_3-a) & -i(1-\nu)k_{//}(x_3-a) \\ -i(1-\nu)k_{//}(x_3-a) & (1+\nu)+k_{//}(1-\nu)(x_3-a) \end{pmatrix} \tag{A-3-71}$$

$$\vec{\vec{B}}_s(+a,x_3') = \frac{e^{k_{//}(a-x_3')}}{(1+\nu)} \cdot \begin{pmatrix} (1+\nu)+k_{//}(1-\nu)(a-x_3') & -i(1-\nu)k_{//}(a-x_3') \\ -i(1-\nu)k_{//}(a-x_3') & (1+\nu)-k_{//}(1-\nu)(a-x_3') \end{pmatrix} \tag{A-3-72}$$

$$\vec{\vec{g}}_s^{\,I}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = \begin{pmatrix} g_{11}^I(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') & g_{13}^I(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') \\ g_{31}^I(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') & g_{33}^I(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') \end{pmatrix} \tag{A-3-73}$$

Après calculs, on obtient :

$$g_{11}^I(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = \frac{e^{k_{//}(2a-x_3-x_3')}}{(1+\nu)^2} \cdot \begin{Bmatrix} (1+\nu)^2(A+\alpha)+k_{//}(1-\nu^2)(2a-x_3-x_3')(A+B+\alpha) \\ +k_{//}^2(1-\nu)^2(x_3-a)(x_3'-a)(A+2B+D+2\alpha) \end{Bmatrix} \tag{A-3-74-a}$$

$$g_{13}^I(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = \frac{-ie^{k_{//}(2a-x_3-x_3')}}{(1+\nu)^2} \cdot \begin{Bmatrix} -B(1+\nu)^2 \\ +k_{//}(1-\nu^2)[A(a-x_3')+(B+\alpha)(x_3-x_3')+D(x_3-a)] \\ +k_{//}^2(1-\nu)^2(x_3-a)(x_3'-a)(A+2B+D+2\alpha) \end{Bmatrix} \tag{A-3-74-b}$$

$$g_{31}^{I}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = \frac{-ie^{k_{//}(2a-x_3-x_3')}}{(1+\nu)^2}\cdot\begin{Bmatrix} B(1+\nu)^2 \\ +k_{//}(1-\nu^2)[A(x_3-a)+(B+\alpha)(x_3-x_3')+D(a-x_3')] \\ -k_{//}^2(1-\nu)^2(x_3-a)(x_3'-a)(A+2B+D+\alpha) \end{Bmatrix}$$

(A-3-74-c)

$$g_{33}^{I}(\vec{k}_{//}|x_3,x_3') = \frac{e^{k_{//}(2a-x_3-x_3')}}{(1+\nu)^2}\cdot\begin{Bmatrix} (1+\nu)^2(D+\alpha)-k_{//}(1-\nu^2)(2a-x_3-x_3')(B+D+\alpha) \\ +k_{//}^2(1-\nu)^2(x_3-a)(x_3'-a)(A+2B+D+2\alpha) \end{Bmatrix}$$

(A-3-74-d)

où : $\alpha = \dfrac{4k_{//}C_{44}}{1+\nu}$. (A-3-75)

Les termes A, B et D sont définis par les expressions (A-3-61).

Les termes $g_{ij}^{I}(x_3,x_3')$ sont la contribution des interfaces à la partie sagittale du tenseur des fonctions de Green du système sandwich symétrique A-B-A lorsque les deux points $\vec{x}$ et $\vec{x}'$ appartiennent au milieu semi-infini occupant le demi-espace $x_3 \geq +a$.

ANNEXE B

THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES SOUS CONTRAINTES

page

I Variables et notation 116

II Variables élastiques 117

III Quantités thermodynamiques 118

IV Champ de composition 121

Nous savons que de nombreux solides à composants multiples peuvent être représentés par un modèle continu. A partir de cette hypothèse, F.Larché et J.W.Cahn [43,44] ont développé une théorie thermodynamique des solides à composants multiples soumis à des contraintes élastiques.

La base de cette théorie est de déterminer les conditions d'équilibre thermodynamique d'un matériau composé de plusieurs phases solides séparées par des interfaces.

Nous nous proposons ici de présenter sommairement cette théorie en nous restreignant au cas d'une solution binaire. On suppose que celle-ci se comporte comme un matériau purement élastique pouvant être décrit à l'aide de l'élasticité linéaire.

On définit dans un premier temps, les variables d'état permettant d'étudier l'équilibre thermodynamique de cette solution solide. Puis on démontre qu'à l'équilibre thermodynamique, la composition du système ne dépend que de son état de contraintes. On en déduit alors le champ de composition dans la solution en fonction du champ de contraintes.

I Variables d'état et notation

Dans l'approximation de l'élasticité linéaire, les déformations sont supposées petites. Ainsi si un point $\vec{x}'$ du solide est déplacé de $\vec{u}$, alors la déformation E_{ij} est donnée par la relation :

$$E_{ij} = \frac{1}{2}.\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j'} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i'} \right) \quad . \tag{B-1}$$

D'autre part, on appelle ε et s, les densités respectives d'énergie et d'entropie par unité de volume dans le solide. La densité du composant I dans le solide est notée ρ_I.

Un état de référence de la déformation est choisi arbitrairement.

Toutes les quantités thermodynamiques définies dans l'état de référence sont notées avec un symbôle prime '. Par opposition, ces mêmes quantités après déformation sont notées sans prime. On peut alors écrire les relations suivantes entre les quantités avec et sans prime :

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{s'}{s} = \frac{\rho_I'}{\rho_I} = \frac{\rho_0'}{\rho_0} = \ldots = \frac{V_o'}{V_0} = 1 + E_{kk} \tag{B-2}$$

où ρ_0 est la densité molaire de sites cristallins de la solution solide et $V_0 = \frac{1}{\rho_0}$; E_{kk} étant la trace du tenseur des déformations écrite avec la convention d'Einstein. De plus, on pose $c_I = \frac{\rho_I'}{\rho_0'} = \frac{\rho_I}{\rho_0}$; c_I étant la fraction molaire du composé I.

On suppose que les déformations ne dépendent que du changement de composition et des contraintes. Définissons alors les différentes variables permettant de définir l'état élastique du solide.

II Variables élastiques

L'état de référence ainsi que l'état après déformation sont caractérisés par la donnée d'une composition et la connaissance des contraintes existantes dans le solide.

Passer de l'état de référence à l'état après déformation, peut se faire en considérant le chemin suivant :

* Un changement de composition à contraintes nulles suivi d'un changement de contraintes à composition constante.

En conséquence, la déformation E_{ij} est la somme d'une contribution dûe au changement de composition à contraintes nulles E_{ij}^{c} et d'une autre, E_{ij}^{t} résultant du changement de contraintes à composition constante. Soit :

$$E_{ij} = E_{ij}^{c} + E_{ij}^{t} \quad . \tag{B-3}$$

Dans le cas d'un solide isotrope, E_{ij}^{c} peut s'écrire sous la forme :

$$E_{ij}^{c} = k\,\delta_{ij} \tag{B-4}$$

où k ne dépend que de la composition. De même, E_{ij}^{t} est alors donnée par l'expression suivante :

$$E_{ij}^{t} = \frac{1+\sigma}{E} T_{ij} - \frac{\sigma}{E} T_{kk}\,\delta_{ij} \tag{B-5}$$

où T_{kk} est la trace du tenseur des contraintes écrite avec la convention d'Einstein. E et σ sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du solide isotrope. L'équation (B-5) est, en fait, la relation bien connue entre déformations et contraintes dans un solide isotrope. Finalement, on a :

$$E_{ij} = (k - \frac{\sigma}{E} T_{kk})\,\delta_{ij} + \frac{1+\sigma}{E} T_{ij} \quad . \tag{B-6}$$

La dilatation E_{kk} est donnée par :

$$E_{kk} = \left(\frac{1 - 2\sigma}{E} \right) T_{kk} + 3k \quad . \tag{B-7}$$

En substituant l'équation (B-7) dans l'équation (B-2), on obtient :

$$\frac{V_0}{V_0'} = \frac{\rho_0'}{\rho_0} = 1 + \left(\frac{1 - 2\sigma}{E} \right) T_{kk} + 3k \quad . \tag{B-8}$$

Dans une solution binaire, la dérivée première de E_{ij}^c par rapport à la composition c peut s'écrire :

$$\eta_{ij} = \frac{dE_{ij}^c}{dc} \quad . \tag{B-9}$$

Dans le cas d'un solide isotrope, il vient :

$$\eta_{ij} = \left(\frac{dk}{dc} \right) . \delta_{ij} = \eta \, \delta_{ij} \quad . \tag{B-10}$$

Nous pouvons maintenant définir l'état d'équilibre de cette solution binaire isotrope en définissant certaines quantités thermodynamiques.

III Quantités thermodynamiques

Définissons tout d'abord la différentielle de la densité d'énergie libre d'Helmoltz df' :

$$df' = T_{ij} dE_{ij} - s' d\theta + \rho_0' M_{12} dc \tag{B-11}$$

où θ est la température absolue, $c = c_1$ et :

$$M_{12} = \frac{1}{\rho_0'} \left(\frac{\partial f'}{\partial c} \right)_{\theta, E_{ij}} . \tag{B-12}$$

Le coefficient M_{12} est appellé "potentiel de diffusion" et dépend des potentiels chimiques μ_1 et μ_2 des composants (1) et (2) de la solution solide binaire.

De même que la température, il est constant partout à l'intérieur du système.

Soit la fonction ϕ' définie par la transformation de Legendre :

$$\phi' = f' - T_{ij} E_{ij} \quad . \tag{B-13}$$

La différentielle de ϕ' s'écrit :

$$d\phi' = -E_{ij} dT_{ij} - s' d\theta + \rho_0' M_{12} dc \quad . \tag{B-14}$$

Nous en déduisons la relation de Maxwell suivante :

$$-\rho_0' \left(\frac{\partial M_{12}}{\partial T_{ij}} \right)_c = \left(\frac{\partial E_{ij}}{\partial c} \right)_{T_{kl}} \quad . \tag{B-15}$$

D'autre part, la loi de Hooke à composition constante s'écrit :

$$T_{ij} = C_{ijkl} (E_{kl} - E_{kl}^c) \tag{B-16}$$

ou bien :

$$E_{ij} = E_{ij}^c + S_{ijkl} T_{kl} \tag{B-17}$$

où les termes C_{ijkl} sont les modules d'élasticité et les S_{ijkl}, les compliances. Ces différents termes sont fonctions de la composition et de la température.

On obtient alors :

$$\left(\frac{\partial E_{ij}}{\partial c} \right)_{T_{kl}} = \left(\frac{\partial E_{ij}^c}{\partial c} \right)_{T_{kl}} + \left(\frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{T_{kl}} . T_{kl} \quad . \tag{B-18}$$

On suppose maintenant que les potentiels chimiques sont connus à la pression hydrostatique P et à la composition c. Soit :

$$M_{12}(P,c) = \mu_1(P,c) - \mu_2(P,c) \quad . \tag{B-19}$$

De plus, on définit des potentiels chimiques standards μ_I^0 et des coefficients d'activité γ_I

tels que :

$$\mu_I(P,c) = \mu_I^0(P) + R\theta Ln\gamma_I c_I \quad . \tag{B-20}$$

Ces expressions des potentiels chimiques ainsi que l'équation (B-18) sont introduites dans l'équation (B-15). Celle-ci est alors intégrée à composition constante par rapport aux contraintes T_{ij}. De plus, si on considère que le solide est isotrope et que les coefficients élastiques σ et E ne dépendent pas de la composition, on obtient alors :

$$M_{12}(T_{ij},c) = \mu_1^0(P) - \mu_2^0(P) + R\theta Ln\frac{\gamma_1 c}{\gamma_2(1-c)} - V_0'\eta(T_{kk}+3P) \quad . \tag{B-21}$$

L'équation (B-21) ne s'applique qu'au cas des solutions solides binaires substitutionnelles. Pour des solutions intersticielles, elle devient :

$$M_{12}(T_{ij},c) = \mu_1^0(P) + R\theta Ln\gamma_1 c - V_0'\eta(T_{kk}+3P) \quad . \tag{B-22}$$

L'équilibre thermodynamique a lieu à potentiel de diffusion constant. En conséquence, à l'équilibre, la composition du système ne dépend que de son état de contraintes.

Ainsi pour une solution binaire substitutionnelle isotrope, la composition est telle que :

$$\frac{\gamma_1 c}{\gamma_2(1-c)} = \text{constante}.\exp\left[\frac{(\text{Termes Elastiques})}{R\theta}\right] \tag{B-23}$$

où :

$$\text{constante} = \exp\left[\frac{M_{12} - (\mu_1 - \mu_2)}{R\theta}\right] \quad . \tag{B-24}$$

Nous pouvons alors en déduire le champ de composition dans la solution solide binaire.

IV Champ de composition

Considérons le cas d'une solution solide binaire isotrope intersticielle pour laquelle les coefficients élastiques ne dépendent pas de la composition. Le potentiel de diffusion est alors donné par l'équation (B-22).

En différenciant l'équation (B-22) et en considérant M_{12}, P et θ constants, on obtient :

$$\frac{dc}{\chi} = \eta \, dT_{kk} \tag{B-25}$$

où :

$$\frac{1}{\chi} = \rho_0' \cdot \left(\frac{\partial M_{12}}{\partial c} \right)_{T_{ij}=0} \quad . \tag{B-26}$$

On démontre facilement que :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\rho_0' R\theta}{c} \left(1 + \frac{\partial Ln\gamma_1}{\partial Lnc} \right) \quad . \tag{B-27}$$

L'intégration de l'équation (B-25) conduit alors à :

$$c = c_0 + \chi \eta \, T_{kk} \tag{B-28}$$

où c_0 est une constante d'intégration. C'est, en fait, la composition à contraintes nulles.

Soit en posant :

$$\Delta c = c - c_0 \quad , \tag{B-29}$$

on obtient :

$$\Delta c = \chi \eta \, T_{kk} \quad . \tag{B-30}$$

Pour une solution solide binaire isotrope substitutionnelle, l'équation (B-30) est toujours valable mais le paramètre χ est alors défini par la relation :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\rho_0' R\theta}{c(1-c)}\left(1 + \frac{\partial Ln\gamma_1}{\partial Lnc}\right) \quad . \tag{B-31}$$

La relation (B-30) montre que la connaissance du champ de contraintes nous donne la composition de la solution solide.

La thermodynamique des solutions solides sous contraintes peut se généraliser à des solutions solides non-isotropes et peut aussi s'appliquer à l'étude des solutions dont les coefficients élastiques dépendent de la composition [43,44].

BIBLIOGRAPHIE

[1] S.Suzuki, K.Abiko and H.Kimura : Scripta Met. **15**, 1139 (1981)

[2] M.P.Seah and E.D.Hondros : Proc. R. Soc. Lond. A **335**, 191 (1973)

[3] M.Guttmann, P.R.Krahe, F.Abel, M.Bruneaux and C.Cohen :
Scripta Met. **7**, 93 (1973)

[4] C.Pichard, M.Guttmann, J.Rieu and C.Goux : J. de Phys. **36**, C4-151 (1975)

[5] I.Baker, E.M.Schulson and J.R.Michael : Phil. Mag. B **57**, 379 (1988)

[6] C.T.Liu, C.L.White and J.A.Horton : Acta Met. **33**, 213 (1985)

[7] M.J.Mills, S.H.Goods, S.M.Foiles and J.R.Whestone :
Scripta Met. et Mat. **25**, 1283 (1991)

[8] G.H.Bishop, W.H.Hartt and G.A.Bruggeman : Acta Met. **19**, 37 (1971)

[9] D.Bouchet and L.Priester : Scripta Met. **21**, 475 (1987)

[10] K.E.Sickafus and S.L.Sass : Acta Met. **35**, 69 (1987)

[11] A.Bourret : *Proc. Int. School of Mat. Science and Tech.*
(Springer-Verlag, Berlin, 1985) p.2

[12] G.Kalonji : J. de Phys. **46**, C4-249 (1985)

[13] J.W.Gibbs : *Scientific Papers, Vol.1* (Dover, New York, 1961)

[14] W.Bollmann : Phil. Mag. **20**, 51 (1969)

[15] W.T.Read : *Dislocations in Crystals* (McGraw-Hill, New York, 1976) p.139

[16] W.T.Read and W.Shockley : Phys. Rev. **78**, 275 (1950)

[17] J.Friedel : *Dislocations*, (Pergamon Press, London, 1964) p. 279

[18] R.W.Balluffi : *Interfacial Segregation*
(American Society for Metals, Metals Park, OH, 1979) pp. 193-237

[19] M.L.Kronberg and F.M.Wilson : Trans. TMS-AIME **85**, 26 (1964)

[20] D.A.Smith and R.C.Pond : Int. Metals. Rev. **205**, 61 (1976)

[21] G.H.Bishop and B.Chalmers : Scripta Met. **2**, 133 (1968)

[22] A.P.Sutton and V.Vitek : Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **309**, 1 (1983)

[23] N.Rivier : J. de Phys. **47**, C3-299 (1986)

[24] A.P.Sutton : Acta Met. **36**, 1291 (1988)

[25] D.Levine and P.J.Steinhardt : Phys. Rev. Let. **53**, 2477 (1984)

[26] P.A.Deymier, M.Shamsuzzoha and J.D.Weinberg : J. Mater. Res. **6**, 1461 (1991)

[27] M.Shamsuzzoha, D.J.Smith and P.A.Deymier : Phil. Mag. A **64**, 719 (1991)

[28] W.Bollman: *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*
(Springer-Verlag, New York, 1970) pp. 148 et 206

[29] H.L.Marcus, L.H.Hackett Jr. and P.W.Palmberg :
"Temper Embrittlment of Alloys Steels", STP 499, 90
(American Society for Testing and Materials, Philadelphia,1972)

[30] E.D.Hondros : J. de Phys. **36**, C4-117 (1975)

[31] J.G.Hu and D.N.Seidman : Phys. Rev. Let. **65**, 1615 (1990)

[32] E.D.Hondros and M.P.Seah : Scripta Met. **6**, 1007 (1972)

[33] M.P.Seah : Surface Science **53**, 168 (1975)

[34] H.Gleiter : Acta Met. **18**, 117 (1970)

[35] D.McLean : *Grain Boundaries in Metals* (Clarendon Press, Oxford, 1957) p. 116

[36] M.P.Seah : J. Phys. F; Metal Phys. **10**, 1043 (1980)

[37] H.K.Chang, J.K.Lee and D.F.Stein : *Interatomic Potentials and Crystalline Defects*
(Metallurgical Society of AIME, 1980) p. 373

[38] W.L.Alba and K.B.Whaley : J. Chem. Phys. **95**, 4427 (1991)

[39] J.Friedel : 4ème Colloque de Métallurgie, Saclay, P.U.F., 95 (1960)

[40] L.Dobrzynski : Surf. Science Reports **6**, 119 (1986)

[41] L.Dobrzynski : Surf. Science **175**, 1 (1986)

[42] L.Dobrzynski : Surf. Science **180**, 489 (1987)

[43] F.Larché and J.W.Cahn : Acta Met. **21**, 1051 (1973)

[44] F.Larché and J.W.Cahn : Acta Met. **33**, 331 (1985)

[45] S.Ranganathan : Field-Ion Microscopy, ed. by J.J.Hren and S.Ranganathan (Plenum Press, New York, 1968) p. 137

[46] E.W.Müller and T.T.Tsong : Field Ion Microscopy (American Elsevier, Publ. Co. New York, 1959) p. 252

[47] Y.Ishida, H.Ichinose, M.Mori and H.Hashimoto : Trans. Jpn. Inst. Met. **24**, 349 (1983)

[48] J.Budaï, W.Gaudig and S.L.Sass : Phil. Mag. A **40**, 757 (1979)

[49] R.C.Pond, D.A.Smith and V.Vitek : Acta Met. **27**, 235 (1979)

[50] D.A.Smith, V.Vitek and R.C.Pond : Acta Met. **25**, 475 (1977)

[51] P.D.Bristowe and A.G.Crocker : Phil. Mag. A **38**, 487 (1978)

[52] R.C.Pond and V.Vitek : Proc. R. Soc. London A **357**, 453 (1977)

[53] R.W.Balluffi and P.D.Bristowe : Scripta. Met. **18**, 617 (1984)

[54] B.J.Pines : J. Phys. U.S.S.R. **3**, 309 (1940)

[55] D.J.Bacon : Phys. Stat. Sol. (b) **50**, 607 (1972)

[56] B.Michel : Phys. Stat. Sol. (b) **81**, K 87 (1977)

[57] A.A.Maradudin and R.F.Wallis : Surf. Science **91**, 423 (1980)

[58] R.F.Wallis, A.A.Maradudin, L.Dobrzynski and B.Djafari-Rouhani : Le Vide, Les Couches Minces **201**, Suppl. Vol.1, 50 (1980)

[59] B.Dafari-Rouhani, L.Dobrzynski, A.A.Maradudin and R.F.Wallis : Surf. Science **91**, 618 (1980)

[60] G.Leibfried and N.Breuer : *Point Defects in Metals* (Vol.1, Springer, Berlin, 1978) p. 145

[61] O.Hardouin-Duparc et B.Djafari-Rouhani : Surf. Science **121**, 421 (1982)

[62] P.Deymier, L.Janot, J.Li and L.Dobrzynski : Phys. Rev. B **39**, 1512 (1989)

[63] Yu.A.Kosevich : Sov. Phys. JETP **54**, 1193 (1981)

[64] B.Djafari-Rouhani, L.Dobrzynski and R.F.Wallis : Phys. Rev. B **16**, 741 (1976)

[65] G.Simmons and H.Wang :

Single Crystal Elastic Constants and Calculate Aggregate Properties. A Handbook. Second Edition (M.I.T. Press, Cambridge, Massachussets, 1971)

[66] D.Wolf and J.F.Lutsko : J. Mater. Res. **6**, 1427 (1989)

[67] J.D.Eshelby : *Solid State Physics*

(Ed. F.Seitz and D.Turnbull, Vol.3, Academic Press, New York, 1956) p. 79

[68] M.P.Seah : Surf. Science **80**, 8 (1979)

[69] S.Brunauer, P.H.Emmett and E.Teller : J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938)

[70] P.Guyot and J.P.Simon : J. de Phys. **36**, C4-141 (1975)

[71] T.Muschik, S.Hofmann and W.Gust : Scripta Met. **22**, 349 (1988)

[72] D.Wolf : J. Mater. Res. **5**, 1708 (1990)

[73] G.Hermann, H.Gleiter and G.Bärö : Acta Met. **24**, 353 (1976)

[74] H.Sautter, H.Gleiter and G.Bärö : Acta Met. **25**, 467 (1977)

[75] S.M.Foiles : Phys. Rev. B **32**, 7685 (1985)

[76] R.Riedinger and H.Dreysse : Phys. Rev. B **27**, 2073 (1983)

[77] R.Riedinger and H.Dreysse : Phys. Rev. B **31**, 3398 (1985)

[78] R.Najabadi and G.Kalongi : *Mat. Res. Soc. Symposium Proceedings*,

Eds. M.H.Yoo, W.A.T.Clarke and C.L.Briant **122**, 275 (1988)

[79] J.R.Smith and J.Ferrante : Phys. Rev. B **34**, 2238 (1986)

[80] G.Allan : Annales de Phys. **5**, 169 (1970)

[81] C.Cohen-Tannoudji, B.Diu et F.Laloë :

Mécanique Quantique, Tome II, 3ième Edition (Hermann, Paris, 1986) p. 1091

[82] J.O.Vasseur, P.A.Deymier, A.Akjouj, L.Dobrzynski and B.Djafari-Rouhani : Acta Physica Polonica A **81**, 39 (1992)

[83] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin : *Solid State Physics* (Holt-Saunders International Editions, New York, 1976) p. 36

[84] C.Kittel : *Physique de l'état solide, 5ième Edition* (Dunod, Paris, 1983) p. 152

[85] J.Friedel : Adv. Phys. **3**, 446 (1954)

[86] P.R.Howell, A.R.Jones and B.Ralph : J. Mat. Sci. **10**, 1351 (1975)

[87] P.R.Howell, A.R.Jones, A.Horsewell, D.E.Fleet and B.Ralph : "The Institution of Metallurgists Spring Residential Conference on Grain Boundaries", (The Cameleon Press, London, 1976) p. A13

[88] G.F.Bolling and W.C.Winegard : J. Inst. of Metals **86**, 492 (1957)

[89] P.R.Howell, D.E.Fleet, T.F.Page and B.Ralph : *Proc. 3rd International Conference on Strength of Metals and Alloys*, Vol.1, Cambridge (1973) p. 149

[90] P.R.Howell, D.E.Fleet, A.Hildon and B.Ralph : J. Micros. **107**, 155 (1976)

[91] L.Landau et E.Lifchitz : *Théorie de l'Elasticité* (Editions Mir, Moscou, 1967) p. 42

[92] D.B.Williams and A.D.Romig Jr. : *Proceedings of the 46th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America* (San Francisco Press, San Francisco, U.S.A., 1988) p.606

[93] A.Angot : *Compléments de mathématiques* (Editions de la Revue d'Optique, Paris, 1957) p. 435

[94] J.O.Vasseur, P.A.Deymier, B.Djafari-Rouhani and L.Dobrzynski : Interface Science , à paraître

[95] J.O.Vasseur and P.A.Deymier : A soumettre pour publication

[96] J.P.Hirth and J.Lothe : *Theory of Dislocations, 2nde Edition*

(Wiley-Interscience Publication, New York, 1982) p. 839

[97] A.V.Antonov and L.S.Shvindlerman : Sov. Phys. Solid State **15**, 1083 (1973)

[98] L.E.Murr : Acta Met. **21**, 791 (1973)

[99] G.F.Bolling : Acta Met. **16**, 1147 (1968)

[100] K.L.Merkle and D.Wolf :

M.R.S. Bulletin, Vol. XV, Number 9, Interfaces, Part.1, 42 (1990)

[101] L.Dobrzynski, J.Mendialdua, A.Rodriguez, S.Bolibo and M.More :

J. Phys. France **50**, 2563 (1989)

[102] E.Dieulesaint et D.Royer : *Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal* (Masson, Paris, 1974)

[103] W.Ludwig : Springer Tracts in Modern Physics **43** (1967)

[104] V.R.Velasco and B.Djafari-Rouhani : Phys. Rev. B **26**, 1929 (1982)

RESUME

Dans cette approche théorique du phénomène de ségrégation d'impuretés aux joints de grains à forte désorientation dans les métaux, les interactions élastique et électronique entre impureté et joint de grains ainsi que l'influence de l'ordre dans le joint de grains sur la ségrégation ont été étudiées.

En modélisant un joint de grains à forte désorientation dans un métal simple par un défaut plan inséré entre 2 cristaux parfaits et en assimilant une impureté à un défaut ponctuel, les énergies élastique et électronique d'interaction entre impureté et joint de grains ont été calculées. L'énergie élastique dépend de l'épaisseur du joint ainsi que des constantes élastiques des différents milieux en présence. L'énergie électronique est à très courte portée et présente un profil oscillatoire caractéristique des oscillations de charge dans le métal. A longue distance, l'interaction électronique ne peut induire de ségrégation d'impuretés en raison de son caractère oscillatoire.

Dans la limite d'impuretés de faible solubilité, l'enrichissement des joints de grains à forte désorientation typiques ne dépend pas de l'épaisseur du joint mais est très sensible à la densité atomique du joint de grains. L'existence d'une corrélation entre enrichissement et solubilité des impuretés est observée.

Par ailleurs, un modèle discret de joint de grains à forte désorientation, sous forme de réseau de forces de compression a permis de révéler que la ségrégation d'impuretés est très sensible à l'ordre dans le joint de grains. Ainsi, un joint de grains périodique ne donne pas lieu à ségrégation. De plus, on observe que la tendance à la ségrégation est d'autant plus forte que le joint est plus désordonné.

Les résultats théoriques obtenus à l'aide de modèles simples sont en bon accord avec les connaissances expérimentales du phénomène de ségrégation d'impuretés aux joints de grains dans les métaux.

Mots-clés :

Ségrégation - Impuretés - Joints de grains - Défaut ponctuel - Défaut plan - Interaction - Facteur d'enrichissement - Solubilité - Ordre

UNIVERSITE DES Sc. et Techn. BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE LILLE