



HAL
open science

Les transformations de phases dans les solides minéraux

Victor Gabis, Martine Lagache

► **To cite this version:**

Victor Gabis, Martine Lagache. Les transformations de phases dans les solides minéraux. Société française de Minéralogie et de Cristallographie, vol 1: pp 301 - vol 2: pp 302-646, 1981. insu-00850076

HAL Id: insu-00850076

<https://insu.hal.science/insu-00850076>

Submitted on 2 Aug 2013

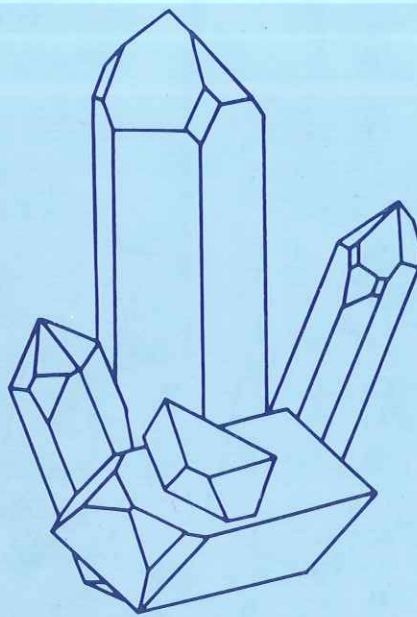
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les transformations de phases dans les solides minéraux

ouvrage sous la direction de
V.GABIS et M.LAGACHE

VOLUME 2



**Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie**

LES TRANSFORMATIONS DE PHASES DANS LES SOLIDES MINÉRAUX

ouvrage sous la direction de

V. GABIS et M. LAGACHE

Volume 2

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE ET DE CRISTALLOGRAPHIE



© - Société française de Minéralogie et de Cristallographie,
Paris, 1981.
I S B N - 2-903589-01-1

Société française de Minéralogie et de Cristallographie,
Tour 16, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05

CHAPITRE V
CRISTALLOGRAPHIE DES TRANSITIONS DE PHASES

par Richard PORTIER et Denis GRATIAS



Quand un cristal se modifie lors d'une transition de phases il apparaît une microstructure qui résulte des divers chemins équiprobables pour réaliser une telle transformation. Il est donc possible, en connaissant les relations qui existent entre les deux phases ou en connaissant le mécanisme de la transformation, de dénombrer les variantes engendrées et de caractériser les opérations d'interfaces qui relient les points homologues de ces diverses variantes (partie A).

Ces relations se caractérisent par une opération de symétrie ponctuelle associée à une translation et les méthodes permettant de les déterminer par microscopie électronique sont décrites (partie B).

Une classe de composés pour lesquels des défauts s'ordonnent périodiquement est exemplarisée par les structures à antiphases périodiques. Une distinction importante apparaît entre ces structures selon que la symétrie de translation est perdue ou non (partie C). Elle requiert l'utilisation de la microscopie électronique à très haute résolution (partie D).

Dans les transformations de phases, la transition désordre-ordre constitue un cas important, en particulier celle par substitution qui correspond à une répartition ordonnée des atomes sur les sites occupés aléatoirement dans l'état désordonné. Il est possible de caractériser toutes les phases ordonnées qui peuvent, d'un point de vue purement cristallographique, apparaître à partir d'une phase désordonnée.

Cette dérivation se fait en utilisant les sous réseaux d'ordre construits sur les sites désordonnés (partie E). Ces sous réseaux constituent une base de représentation du groupe d'espace du cristal et il est possible de prévoir les phases ordonnées issues d'une transition du second ordre dans le cadre de la théorie de Landau sans passer par les méthodes traditionnelles des représentations irréductibles des groupes d'espace (partie F).

CRISTALLOGRAPHIE
DES TRANSITIONS DE PHASES

Richard PORTIER et Denis GRATIAS

A. INTERFACES ENGENDRÉS AU COURS D'UNE TRANSFORMATION DE PHASES

Quand un monocristal soumis à l'influence d'une sollicitation externe, comme une variation de température ou l'application d'un champ magnétique, subit une transformation de phases, le produit résultant se présente généralement sous l'aspect d'un assemblage de domaines contigus. La plupart des propriétés macroscopiques dépendant de cette morphologie, l'étude du cristal réel doit s'appuyer sur la connaissance des défauts et en particulier sur celle des interfaces qui bordent les domaines adjacents. Un interface se caractérise par la surface d'accolement, la composition chimique locale et l'opération géométrique (en toute généralité un déplacement hélicoïdal) qui relie deux points homologues de part et d'autre de la frontière. C'est ce dernier point qui est l'objet de la présente description cristallographique.

La transformation de phases se traduit par le passage d'une structure, décrite à partir d'un groupe d'espace G_0 où les atomes sont répartis sur diverses positions de Wyckoff, à une autre structure de

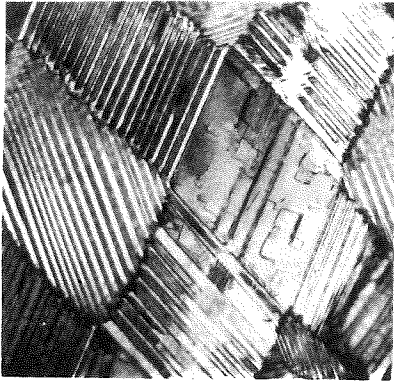
groupe d'espace G_I avec une nouvelle répartition des atomes. Les domaines correspondent à toutes les réalisations d'arrangements équivalents d'atomes de la phase transformée ayant une même probabilité d'apparition dans la phase parent.

Bien que le nombre de domaines soit quelconque, ce nombre d'arrangements équivalents distincts est souvent fini. On convient de désigner par variante l'ensemble des domaines résultant du même arrangement et qui donc constitueraient, au contact, un unique cristal.

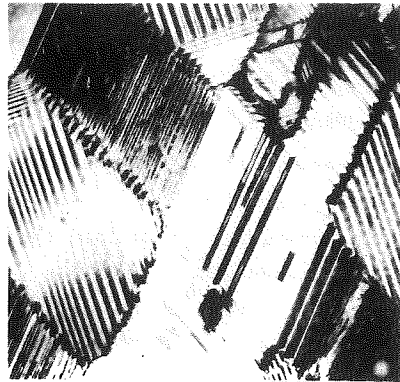
La figure 1 montre la morphologie en domaines d'un cristal Au-Cu avec 55 at.% Au. La phase de haute température (désordonnée) est de structure $Fm\bar{3}m$ ($\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$). A 480°C une transformation désordre-ordre conduit à une phase ordonnée de structure $P4/mmm$ ($\frac{\underline{a} + \underline{b}}{2}, \frac{\underline{a} - \underline{b}}{2}, \underline{c}$).

Or, dans $Fm\bar{3}m$ les trois directions $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$ sont équivalentes et l'opération de symétrie ternaire ($3[111]$ par exemple) les transforme par permutation circulaire. Si donc la variante $P4/mmm$ ($\frac{\underline{a} + \underline{b}}{2}, \frac{\underline{a} - \underline{b}}{2}, \underline{c}$) avec un axe quaternaire selon \underline{c} apparaît au cours de la transition, deux autres variantes d'orientation $P4/mmm$ avec leur axe quaternaire selon \underline{a} ou selon \underline{b} auront la même probabilité d'existence. De plus, le passage d'une structure F ($\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$) à une structure P ($\frac{\underline{a} + \underline{b}}{2}, \frac{\underline{a} - \underline{b}}{2}, \underline{c}$) se traduisant par une perte de translation, par exemple $\frac{\underline{a} + \underline{b}}{2}$, des variantes de translations apparaîtront avec la même probabilité. Ce sont ces diverses variantes que la microscopie électronique permet de mettre en évidence : la figure 1a est un fond clair et tous les domaines sont en contraste, tandis que les fonds noirs 1b, 1c et 1d, ne montrent que les domaines qui diffractent dans la direction sélectionnée par le diaphragme. Par exemple, 1-d illustre la différence entre domaines et variantes. Tous les domaines en contraste correspondent à la même variante d'orientation (quaternaire selon \underline{c} par exemple) alors que les variantes de translation ne se distinguent que par le contraste de l'interface qui les sépare.

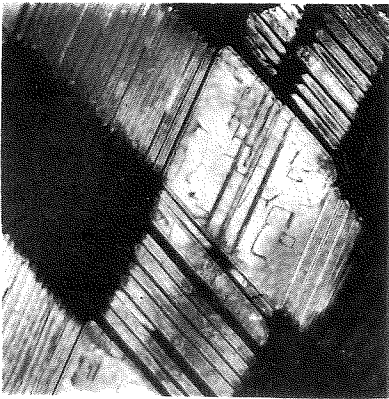
Un problème fondamental consiste à dénombrer et à caractériser cristallographiquement les variantes engendrées au cours de la transition de phases en utilisant le fait qu'elles sont déduites les unes des autres par les opérations de symétrie de la phase parent qui ont été perdues au cours de la transformation. Dans le cas où la phase transformée est décrite par un groupe d'espace sous groupe de celui



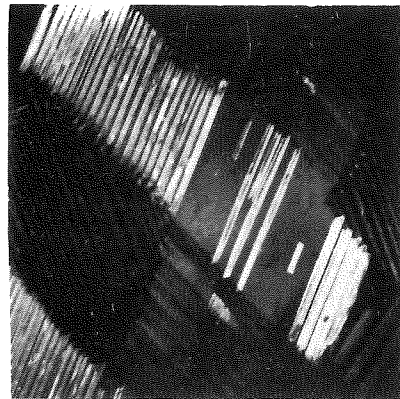
1a



1b



1c



1d

Figure 1 : Structure en domaines de la phase ordonnée L^1_0 de AuCu

1a : fond clair

1b, c, d : fonds noirs

de la phase parent, il est d'usage de dire qu'il y a eu brisure de symétrie à la transition.

I. OPERATIONS D'INTERFACE ENTRE VARIANTES

I.1. Notations de Seitz (1)

L'isométrie la plus générale dans l'espace à trois dimensions s'écrit comme l'application d'une opération d'orientation ponctuelle α laissant invariante une origine choisie, suivie d'une translation τ qui lui est associée.

Soient \underline{r} et \underline{r}' , deux points homologues repérés par rapport à l'origine 0 ; on définit l'opérateur de Seitz $(\alpha|\underline{\tau})$ par la relation $\underline{r}' = (\alpha|\underline{\tau})\underline{r} = \alpha\underline{r} + \underline{\tau}$

L'opération de symétrie ponctuelle α peut être l'identité I, l'inversion \bar{I} , un miroir m ou un axe de rotation C.

• L'opérateur identité est $(1|000)$.

• La multiplication de deux opérateurs de Seitz est le résultat de l'action successive de ces opérateurs :

$$(\beta|\underline{v})(\alpha|\underline{\tau})\underline{r} = (\beta|\underline{v})(\alpha\underline{r} + \underline{\tau}) = \beta(\alpha\underline{r} + \underline{\tau}) + \underline{v} = \beta\alpha\underline{r} + \beta\underline{\tau} + \underline{v}$$

d'où $(\beta|\underline{v})(\alpha|\underline{\tau}) = (\beta\alpha|\beta\underline{\tau} + \underline{v})$

• L'opérateur inverse de $(\alpha|\underline{\tau})$ est un opérateur $(\beta|\underline{v})$ tel que :

$$(\beta|\underline{v})(\alpha|\underline{\tau}) = (1|000)$$

soit $\beta = \alpha^{-1}$ et $\underline{v} = -\beta\underline{\tau} = -\alpha^{-1}\underline{\tau}$; $(\alpha|\underline{\tau})^{-1} = (\alpha^{-1} | -\alpha^{-1}\underline{\tau})$

• Par changement d'origine $\underline{\rho}$, les points \underline{r} et \underline{r}' deviennent respectivement $\underline{r} + \underline{\rho}$ et $\underline{r}' + \underline{\rho}$ l'opérateur $(\alpha'|\underline{\tau}')$ par rapport à la nouvelle origine est tel que :

$$(\alpha'|\underline{\tau}')(\underline{r} + \underline{\rho}) = \underline{r}' + \underline{\rho}$$

$$(\alpha'|\underline{\tau}')(\underline{r} + \underline{\rho}) = \alpha\underline{r} + \underline{\tau} + \underline{\rho}$$

soit $\alpha'\underline{r} = \alpha\underline{r} + \underline{\tau} + \underline{\rho} - \alpha'\underline{\rho}$

et ce, pour tout point \underline{r} .

Il vient :

$$\alpha' = \alpha ; \underline{\tau}' = \underline{\tau} + \underline{\rho} - \alpha\underline{\rho}$$

La partie translatrice associée dépend donc du choix de l'origine

sauf lorsque l'opération ponctuelle est l'identité, auquel cas :

$$\underline{\tau}' = \underline{\tau} + \underline{\rho} - 1 \quad \underline{\rho} = \underline{\tau}$$

. L'opérateur est réductible si par changement d'origine, la translation associée peut se réduire à zéro. C'est le cas s'il existe $\underline{\rho}_0$ tel que :

$$(\alpha - 1) \underline{\rho}_0 = \underline{\tau}$$

cette équation est toujours satisfaite si l'opérateur $(\alpha - 1)$ est inversible :

$$\underline{\rho}_0 = (\alpha - 1)^{-1} \underline{\tau}$$

Par rapport à cette nouvelle origine, l'opérateur de Seitz se réduit à une opération d'orientation pure : $(\alpha \mid 000)$. Si l'opérateur n'est pas inversible, on décompose $\underline{\rho}$ en deux composantes $\underline{\rho}_{\parallel}$ et $\underline{\rho}_{\perp}$ telles que :

$$\begin{aligned} \alpha \underline{\rho}_{\parallel} &= \underline{\rho}_{\parallel} \\ \underline{\rho} &= \underline{\rho}_{\perp} + \underline{\rho}_{\parallel} \\ \rightarrow (\alpha - 1) \underline{\rho} &= \alpha \underline{\rho}_{\perp} - \underline{\rho}_{\perp} \end{aligned}$$

si bien que si $\underline{\tau}$ possède une composante selon $\underline{\rho}_{\parallel}$, celle-ci ne pourra jamais être réduite alors que la composante selon $\underline{\rho}_{\perp}$ le pourra : l'opérateur est irréductible.

Toutes les opérations cristallographiques d'un groupe d'espace peuvent s'écrire en notation de Seitz : en particulier les éléments du groupe de translation de réseau ont la forme $(1 \mid \underline{T})$: il est très facile à partir des tables internationales de construire les opérations d'un groupe en notations de Seitz. On considère la position générale x, y, z et ses transformées : on dissocie pour chacune d'elle l'éventuelle partie translatoire de la partie d'orientation qu'on écrit sous forme de matrice 3×3 .

Exemples :

$$x, y, z \rightarrow \bar{x}, y, z \quad \left(\begin{array}{c|c} \bar{1}00 & 0 \\ 010 & 0 \\ 001 & 0 \end{array} \right) = (m_{[100]} | 000) : \quad \begin{array}{l} \text{miroir perpendicu-} \\ \text{laire à } [100] \text{ et pas-} \\ \text{par l'origine} \end{array}$$

$$x, y, z \rightarrow \bar{x}, y+1/2, z \quad \left(\begin{array}{c|c} \bar{1}00 & 0 \\ 010 & 1/2 \\ 001 & 0 \end{array} \right) = (m_{[100]} | 0 1/2 0) : \quad \begin{array}{l} \text{miroir perpendicu-} \\ \text{laire à } [100] \text{ passant} \\ \text{par l'origine et asso-} \\ \text{cié à une transla-} \\ \text{tion } 0 \ 1/2 \ 0 \end{array}$$

$$x, y, z \rightarrow 1/2-x, y+1/2, z \quad \left(\begin{array}{c|c} \bar{1}00 & 1/2 \\ 010 & 1/2 \\ 001 & 0 \end{array} \right) = (m_{[100]} | 1/2 \ 1/2 \ 0) : \quad \begin{array}{l} \text{miroir perpendicu-} \\ \text{laire à } [100] \text{ passant} \\ \text{par } 1/4 \ 00 \text{ et asso-} \\ \text{cié à une transla-} \\ \text{tion } 0 \ 1/2 \ 0 \end{array}$$

Les tables de multiplication, conjugaison etc... s'établissent conformément aux règles algébriques données plus haut.

I.2. Opérations d'interface (2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)

Au franchissement de l'interface, l'une au moins des fonctions périodiques définissant l'état cristallin subit une discontinuité. D'après cette définition, l'interface n'existe que relativement à une fonction périodique, c'est-à-dire dont le groupe d'invariance possède un sous groupe de translation. Par exemple, un alliage désordonné ne renferme aucun interface relatif à la fonction d'occupation $\sigma(\underline{r})$, celle-ci n'ayant pas de sous groupe de translation même lorsqu'une corrélation d'ordre à courte distance existe. De part et d'autre de l'interface, les deux domaines correspondent à une même structure mais leur orientation est différente. Il existe donc une opération spatiale $(\alpha | \underline{\tau})$ qui relie les points homologues (figure 2)

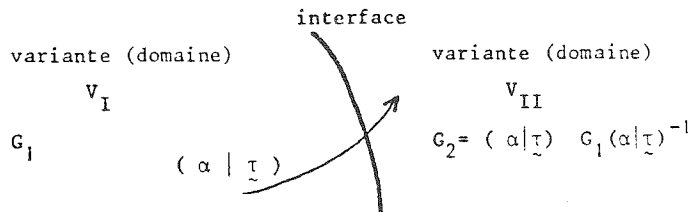


Figure 2 opération d'interface

cette relation se note pour les points \tilde{r}^{II} (de V_{II}) et \tilde{r}^I (de V_I)

$$\boxed{\tilde{r}^{II} = (\alpha|\tilde{\tau}) \tilde{r}^I}$$

Le groupe d'espace de la variante V_{II} , isosymbolique de G_1 , s'exprime par la relation de conjugaison

$$G_2 = (\alpha|\tilde{\tau}) \quad G_1 \quad (\alpha|\tilde{\tau})^{-1}$$

En fait, le choix de deux points homologues peut se faire d'une infinité de façons en remplaçant l'un d'entre eux, \tilde{r}^I par exemple, par n'importe lequel de ses équivalents de la variante V_I . Un tel point \tilde{r}'^I équivalent de \tilde{r}^I s'obtient par action d'une opération $(g|\underline{t})$ quelconque du groupe d'espace G_1 :

$$\tilde{r}'^I = (g|\underline{t}) \tilde{r}^I$$

si bien que l'interface se décrit aussi par une opération $(\alpha'|\tilde{\tau}')$ reliant \tilde{r}'^I à \tilde{r}^{II} :

$$(\alpha'|\tilde{\tau}') \tilde{r}'^I = \tilde{r}^{II}$$

$$(\alpha'|\tilde{\tau}') (g|\underline{t}) \tilde{r}^I = \tilde{r}^{II} = (\alpha|\tilde{\tau}) \tilde{r}^I$$

d'où l'égalité des deux opérateurs :

$$(\alpha'|\tilde{\tau}') (g|\underline{t}) = (\alpha|\tilde{\tau})$$

$$(\alpha'|\tilde{\tau}') = (\alpha|\tilde{\tau}) (g|\underline{t})^{-1}$$

en multipliant à droite les deux membres par l'opération inverse de $(g|\underline{t})$ ($(g|\underline{t})^{-1} \in G_1$)

Ceci est vrai pour n'importe laquelle des opérations du groupe d'espace G_1 . Donc un interface se décrit par un ensemble infini d'opérateurs produit à droite de l'opération initialement choisie $(\alpha|\tilde{\tau})$ par le groupe d'espace du cristal et se note :

$$\boxed{(\alpha|\tilde{\tau}) \{(g|\underline{t})\}} \quad \text{ou} \quad \boxed{(\alpha|\tilde{\tau}) G_1}$$

Cet ensemble constitue le coensemble associé à l'opération d'interface et est une généralisation des "éléments de macles" introduits par G. Friedel dans le cas des macles par méridie (10).

L'opération inverse $[(\alpha|\underline{\tau}) G_1]^{-1} = G_1^{-1} (\alpha|\underline{\tau})^{-1} = G_1 (\alpha|\underline{\tau})^{-1}$ (car $G_1^{-1} = G_1 =$ structure de groupe) représente le passage de la variante V_{II} à la variante V_I (figure 3)

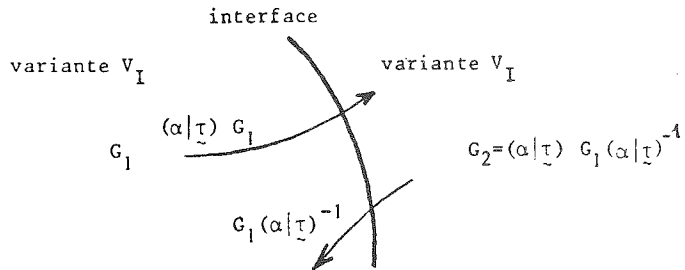


Figure 3 Passage $V_I \rightarrow V_{II}$ et $V_{II} \rightarrow V_I$

L'opération $(\alpha|\underline{\tau})$ n'a aucun rôle privilégié (G_1 étant un groupe, tout élément du coensemble est aussi générateur de celui-ci). Remarquons simplement que si parmi le coensemble $(\alpha|\underline{\tau}) G_1$ figure une opération de translation $(1|\underline{\tau}')$ (en fait une infinité : $(1|\underline{\tau}')(1|\underline{\tau})$) où $\underline{\tau}$ est une translation quelconque du cristal ; ainsi un défaut d'empilement dans le CFC se décrit de façon équivalente par un vecteur $\underline{\tau}$ égal à

$$\frac{1}{6} \langle 112 \rangle \quad \text{ou} \quad \frac{1}{3} \langle 111 \rangle$$

il est commode de noter l'opération d'interface $(1|\underline{\tau}') G_1$.

Illustrons par l'exemple de la figure 4 cette définition. Un cristal bidimensionnel de groupe d'espace $G_1 = p4g$ ($\underline{a}, \underline{b}$) avec un atome en position générale (figure 4a) présente deux domaines reliés entre eux par une opération de rotation pure de 36,86 degrés (figures 4b et 4c). Cette rotation fait, coïncider le nœud (1,2) avec le nœud (2,1). Si nous prolongeons le domaine II (cercles vides pour les atomes) en le superposant au domaine I (cercles pleins), nous obtenons la figure 4d. Nous constatons sur cette figure qu'il est également possible de décrire cette rotation par le miroir pur marqué M résultant

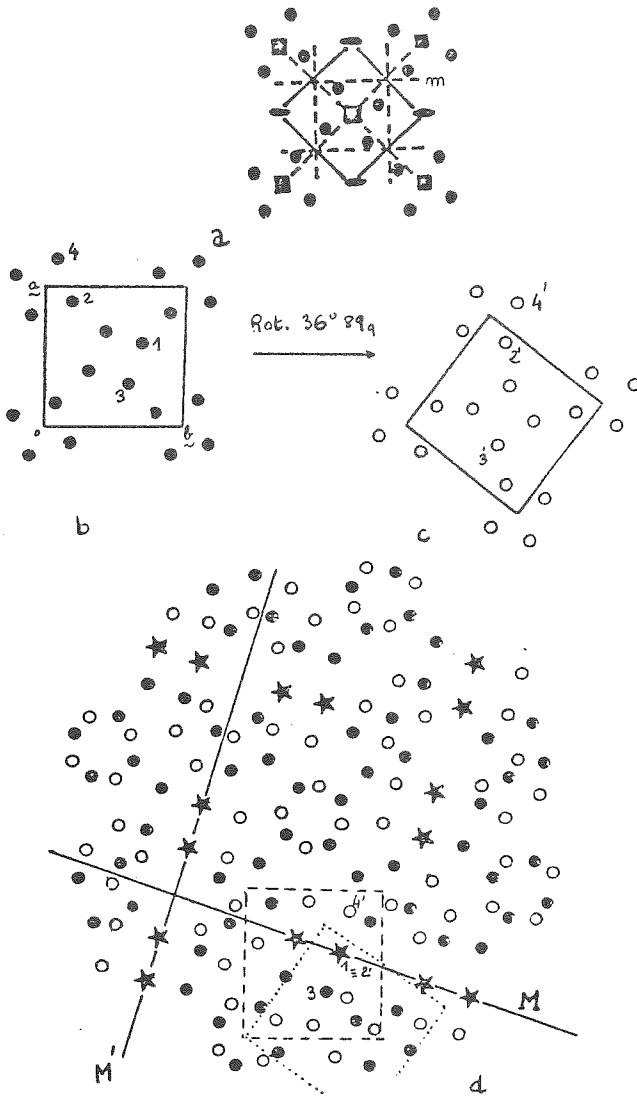


Figure 4 Cristaux déduits l'un de l'autre par une rotation de $36^{\circ}86'$ passant par l'origine.

l'atome marqué 3 (figure 4b) par rotation vient en 3' (figure 4c)

l'atome 4 (figure 4b) équivalent de 3 en est déduit par le miroir à glissement (m sur la figure 4a) miroir perpendiculaire à $[10]$, passant par $3/4$ et associé à la translation irréductible $0\ 1/2$. Par rotation il vient en 4' (figure 4c). Nous aurions pu déduire 4' de 3 par action du miroir pur M.

du produit à droite de la rotation par le miroir à glissement m de la structure.

L'autre droite tracée sur la figure 4d (M') constitue un autre miroir pur faisant partie du coensemble :

$$\text{Rotation } [001] \ 36,869^\circ \cdot p \ 4g \ (\underline{a}, \underline{b})$$

Dans ce coensemble existent d'autres opérations équivalentes qui ne se réduisent pas à des opérations réductibles. Notons que l'atome l situé sur le miroir M est inchangé. Il existe donc un ensemble d'atomes situés sur des sites de coïncidence et qui sont inchangés au franchissement de l'interface (marqués d'une étoile dans la figure 4d). Ces sites inchangés ont une importance fondamentale pour l'étude des joints de grain, mais aussi en fait pour n'importe quel type d'interface (9).

Ce formalisme du coensemble s'applique à tous les types d'interface : défaut d'empilement, paroi antiphase, macle, joint de grain, paroi de domaines. Il est valable pour une structure quelconque.

Il est défini à partir du groupe d'espace du cristal et comme celui-ci n'est pas, en général, le produit direct de la symétrie d'orientation par les translations du réseau, les propriétés géométriques issues de cette description ne sont pas la simple composition de celles issues des classes de symétrie avec celles issues de l'étude du réseau. Or les études antérieures se sont appuyées tantôt sur les classes de symétrie (théorie des macles, Mallard et Friedel (10)), tantôt sur le réseau (théorie du réseau O des joints de grain de Bollmann (11)). De cette confusion entre structure et réseau proviennent nombre d'imprécisions voire d'erreurs.

I. 3. Relations entre fonctions scalaires dans les variantes

Un domaine V_{II} étant déduit de V_I (G_I) par un interface $(\alpha | \underline{\tau}) G_I$, il est aisé d'exprimer une fonction scalaire périodique F de V_{II} à partir de son expression dans V_I :

$$\underline{F^I}(\underline{r}_I) = \underline{F^{II}}(\underline{r}_{II})$$

soit, en décrivant l'opération par $(\alpha | \underline{\tau})$

$$F^I(\underline{r}) = F^{II}(\alpha|\underline{\tau})\underline{r}$$

La relation sur les coefficients de Fourier s'exprime par :

$$f^{II}(q) = f^I(\alpha^{-1}q) \exp - 2\pi i q \underline{\tau}$$

I. 4. Frontières d'interface

Il existe parfois dans le coensemble un miroir pur et il arrive que la frontière d'interface soit un plan parallèle à ce miroir (qui contient à l'évidence des sites invariants). Il en résulte une confusion trop fréquente entre l'opération et la frontière de l'interface, confusion entretenue par la classification des macles en macles de plan ou d'axes qui est une description où l'on cherche à lier un élément privilégié du coensemble à la frontière d'interface alors que ces concepts sont parfaitement distincts. Il est clair qu'à un même coensemble il correspond une infinité de parois d'énergie différente selon leur géométrie et qu'il est important de définir ce que sont deux interfaces équivalents ou deux parois équivalentes.

Nous dirons de deux interfaces bordant un même cristal qu'ils sont équivalents si leurs complexes associés et leurs frontières sont conjugués par l'une quelconque des opérations du groupe d'espace du cristal (figure 5).

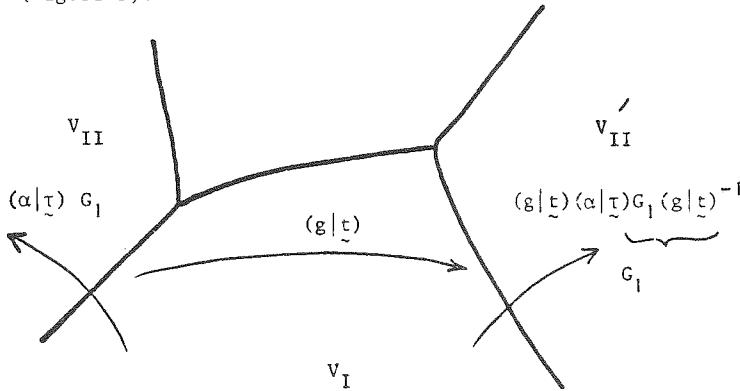


Figure 5 Interfaces équivalents

Les dispositions des atomes de part et d'autre de l'interface sont équivalentes.

De manière similaire, deux frontières du même complexe associé sont équivalentes si elles sont reliées par une opération spatiale commune aux groupes d'espace des deux cristaux adjacents (figure 6).

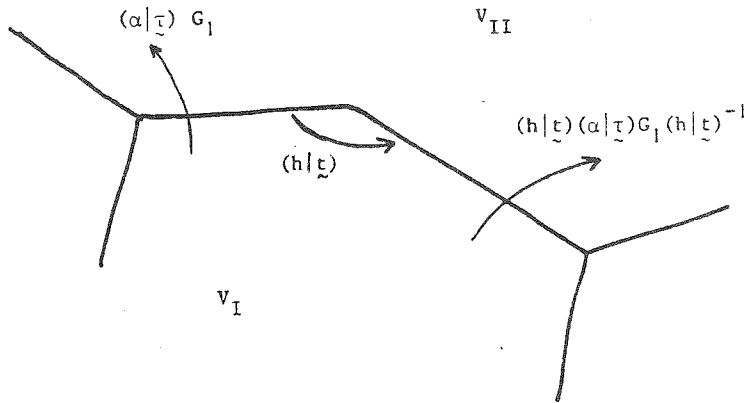


Figure 6 Frontières équivalentes du même ensemble

$$(h|\tau) \in G_1 \cap (\alpha|\tau) G_1 (\alpha|\tau)^{-1}$$

Les dispositions relatives des atomes de part et d'autre de la paroi dans les deux situations sont identiques : les parois ont la même énergie et sont également probables.

Notons enfin que quand les parois se raccordent en un nœud multiple, un circuit fermé permet de vérifier la compatibilité de l'ensemble. Enfin, les parois peuvent s'arrêter sur des défauts linéaires dont nous n'aborderons pas l'étude ici.

I. 5. Nœud triple

Si nous connaissons les opérations d'interface qui permettent de passer d'une variante à deux variantes adjacentes, l'expression de l'opération qui transforme une de ces deux variantes en l'autre s'exprime simplement (figure 7) en faisant un circuit fermé.

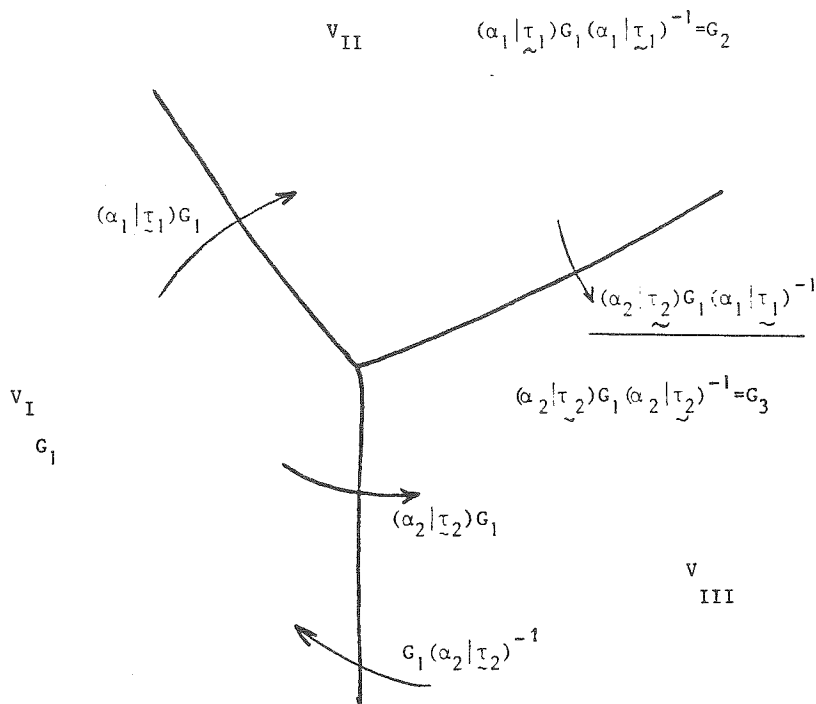


Figure 7 Nœud triple

II. DENOMBREMENT DES VARIANTES

Désignons par $\{g\}$ le groupe d'invariance de la sollicitation appliquée lors de la transition de phase $G_0 \rightarrow G_I$. Par exemple, si la sollicitation consiste en une variation de température, elle est isotrope dans l'espace et le groupe d'invariance est le groupe de symétrie de la sphère en ce qui concerne la partie ponctuelle:

$$\{g\}(\text{température}) = K_h \otimes R^3$$

si la sollicitation est une contrainte uniaxiale, la symétrie ponctuelle est celle du cylindre :

$$\{g\}(\text{contrainte}) = D_{\infty h} \otimes R^3$$

[axe de contrainte]

s'il s'agit d'un champ vectoriel (par exemple électrique) :

$$\{g\}(E) = C_{\infty v} \otimes R^3$$

[axe d'application du champ]

Enfin si plusieurs sollicitations de groupes d'invariance $\{g_1\}, \{g_2\}, \{g_h\}, \dots$ sont appliquées simultanément, le groupe d'invariance de la sollicitation globale est formé des symétries communes, donc est l'intersection des groupes d'invariance:

$$\{g\} = \{g_1\} \cap \{g_2\} \cap \{g_3\} \dots \cap \{g_k\}$$

La sollicitation globale est invariante par application d'un élément quelconque de $\{g\}$.

II. 1. Lois de Curie

Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits.

Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui lui ont donné naissance.

II. 2. Dénombrement dans le cas général

II. 2. a) Dénombrement

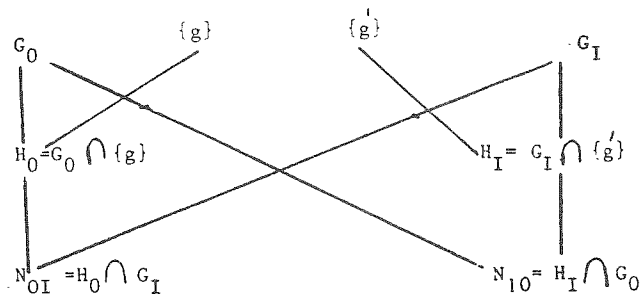
Il s'agit donc de définir : la cause = sollicitation agissant sur un monocristal G_0 ; l'effet = l'ensemble des variantes de G_I .

Ainsi, la transformation de phase doit être invariante par les opérations de symétrie qui sont communes à la sollicitation ($\{g\}$) et au monocristal de la phase parent (G_0).

Le groupe $H_0 = G_0 \cap \{g\}$ constitue donc le groupe d'isoprobabilité de nucléation de la phase G_I . Etant donné la variante de référence G_I toutes les variantes déduites de celle-ci par une opération de H_0 apparaîtront avec la même probabilité. Comme il est possible que certaines opérations de H_0 laissent G_I invariante, (appartiennent simultanément à H_0 et à G_I), ces opérations forment le groupe

$N_{0I} = H_0 \cap G_I$ et doivent être exclus pour le dénombrement. Ainsi, les opérations de symétrie qui engendrent des variantes équiprobables distinctes seront les opérations de H_0 qui n'appartiennent pas à N_{0I} . Leur nombre est donné par l'indice du groupe H_0 sur le sous groupe N_{0I} (12).

Le schéma général où est également traité le cas de la transformation inverse (la phase parent est un monocristal de G_I qui se transforme en variantes de G_0 sous l'action d'une sollicitation $\{g'\}$) est résumé figure 8



Dans le cas où $\{g'\} \cong \{g\}$ alors $N_{0I} \cong N_{10}$

Figure 8 Dénombrement des variantes

Un monocristal G_0 donne :

$$n_{0I} = i \left(\frac{H_0}{N_{0I}} \right) \quad \text{variantes de } G_I$$

Un monocristal G_I donne :

$$n_{I0} = i \left(\frac{H_I}{N_{I0}} \right) \quad \text{variantes de } G_0$$

Les lois de Curie sont ainsi vérifiées : les éléments de symétrie des causes, appartenant à H_0 , se retrouvent dans les effets produits : si G_I , la variante de référence, constitue une solution particulière, les effets produits sont constitués par l'ensemble des variantes engendrées et la symétrie de l'ensemble est bien celle de la cause (12).

II. 2. b) Caractérisation des interfaces

Dans le cas de la transition $G_0 \xrightarrow{\{g\}} G_I$, n_{0I} variantes sont engendrées. Il existe donc $n_{0I}-1$ interfaces qui bordent la variante de référence ; ils correspondent à la décomposition du groupe H_0 en complexes associés du sous groupe N_{0I} :

$$H_0 = [(1|000) + (\alpha_1|\tau_1) + (\alpha_2|\tau_2) + \dots + (\alpha_{n_{0I}-1}|\tau_{n_{0I}-1})] \cdot N_{0I}$$

où un complexe associé s'exprime par :

$$(\alpha_i|\tau_i) N_{0I}$$

Comme le groupe d'espace de la variante de référence est G_I , l'expression du coensemble qui décrit le passage de cette variante de référence à la variante V_i est :

$$(\alpha_i|\tau_i) N_{0I} G_I = \underline{(\alpha_i|\tau_i) G_I} \quad \text{car } N_{0I} \in G_I$$

II. 2. c) Un exemple (13)

La transition martensitique est décrite dans cet ouvrage par Guénin (14). Illustrons le cas de dénombrement des variantes pour une

transformation martensitique d'un monocristal de Ni-Al (60 at.% Ni) qui est de structure B2 à haute température : $G_0 = Pm\bar{3}m$ (\underline{a} , \underline{b} , \underline{c}), et se transforme en une phase $G_I = P4/mmm$ (\underline{a}' , \underline{b}' , \underline{c}') sous l'action d'un abaissement de température. Les variations de métrique (\underline{abc} et $\underline{a'b'c'}$) seront accomodées par la transformation à réseau conservé (15) et donc seule la symétrie d'orientation sera prise en compte. Schéma général (figure 9).

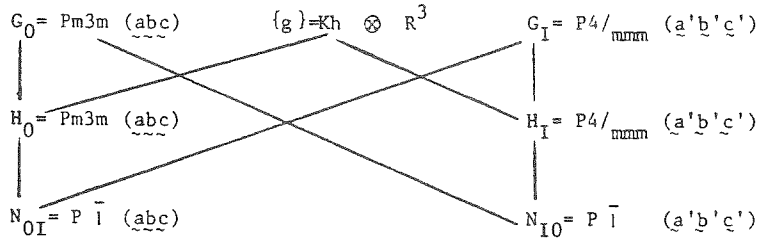


Figure 9 Dénombrement des variantes (Ni-Al)

Nombre de variantes de martensite engendrées à partir d'un monocristal de phase parent :

$$n_{0I} = i \left(\frac{Pm\bar{3}m}{P\bar{1}} \right) = \frac{48}{2} = 24$$

Nombre de variantes de phase parent engendrées à partir d'un monocristal de martensite :

$$n_{I0} = i \left(\frac{P4/mmm}{P\bar{1}} \right) = \frac{16}{2} = 8$$

D'autres considérations de symétrie permettent de justifier le comportement thermoélastique (16), notamment au niveau des interfaces et ne seront pas développées ici (12).

On conçoit aisément que par l'action combinée de la température et d'une contrainte d'axe bien choisie, on puisse n'engendrer qu'un monocristal.

II. 3. Groupe - sous groupe

II. 3. a) Dénombrement

C'est par exemple le cas des transitions désordre-ordre de substitution. La mise en ordre de deux ou plusieurs types d'atomes répartis sur un ensemble de sites équivalents dans la phase de haute température conduit à une phase ordonnée à basse température de symétrie moins élevée. A la température critique lorsque la transition est du deuxième ordre, le groupe d'espace de la phase ordonnée G_I est sous groupe de celui de la phase désordonnée (G_0). Cette relation reste valable pour les transitions du premier ordre si l'on néglige les modifications de métrique cristalline entre les deux phases. En remarquant que $N_{OI} = G_0 \cap G_I \{g\} = G_I \cap \{g\} = H_I$ (car G_I est sous groupe de G_0), nous obtenons :

$$n_{OI} = i \left(\frac{H_0}{N_{OI}} \right) = i \left(\frac{G_0 \cap \{g\}}{G_I \cap \{g\}} \right) = i \left(\frac{H_0}{H_I} \right)$$

et $n_{IO} = i \left(\frac{H_I}{N_{IO}} \right) = 1$ (la transformation est cristallographiquement réversible) (figure 10)

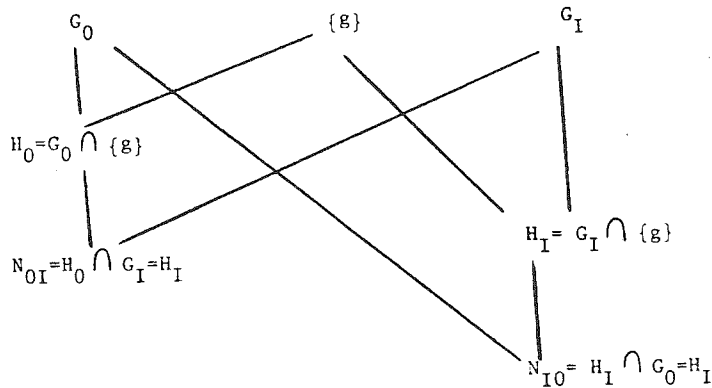


Figure 10 Dénombrement des variantes dans le cas d'une transition groupe sous groupe $G_I \subset G_0$ (même sollicitation pour la transformation inverse)

Si de plus, la sollicitation extérieure est la température (figure 11)

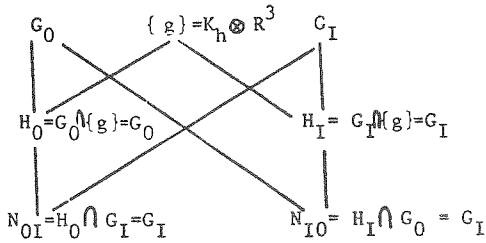


Figure 11 Dénombrement des variantes (relation groupe-sous groupe)

Le nombre de variantes engendrées à partir d'un monocristal G_0 est :

$$n_{0I} = i \left(\frac{H_0}{N_{0I}} \right) = i \left(\frac{G_0}{G_I} \right)$$

Le nombre de variantes engendrées à partir d'un monocristal G_I est :

$$n_{I0} = i \left(\frac{H_I}{N_{I0}} \right) = i \left(\frac{G_I}{G_I} \right) = 1$$

Ainsi, par exemple, une telle transformation ordre-désordre est crystallographiquement réversible. A partir d'un monocristal désordonné, la transformation désordre-ordre puis la transformation inverse, conduisent au même monocristal désordonné. En effet, chaque variante de G_I redonne une variante unique de G_0 : celles-ci étant déduites par des opérations de G_0 , au contact, elles se fondent en un monocristal.

II. 3. b) Caractérisation des interfaces

Les $n_{0I} - 1$ opérations d'interface de $G_0 \rightarrow G_I$ s'expriment à partir de la décomposition de G_0 (resp. H_0) en complexes associés de G_I (resp. N_{0I})

$$G_0 = [(1|000) + (\alpha_1 | \tau_1) + \dots + (\alpha_{n_{0I}-1} | \tau_{n_{0I}-1})] G_I$$

le complexe associé à l'interface i (coensemble) s'exprime par :



$$\underline{(\alpha_i | \tau_i) G_I}$$

II. 3. c) Brisure de symétrie (17)(18)

Généralement utilisé lors de transition où existent des relations groupe-sous groupe, ce terme exprime le fait que la symétrie de la phase parent a été "brisée" pour donner une variante de symétrie plus basse. En fait, si l'on considère l'ensemble des variantes engendrées, la symétrie se restaure, puisque celles-ci sont déduites les unes des autres par les opérations perdues lors de la transition.

III. ILLUSTRATION DE LA METHODE - NATURE DES INTERFACES

TRANSITIONS GROUPE - SOUS GROUPE (19)(20)

Parmi l'infinité des opérateurs du complexe associé, il peut en exister qui soient de pures translations : $(1 | \tau_i)$. Nous garderons le nom traditionnel de parois d'antiphase pour de telles opérations d'interface. Il est utile de considérer trois cas de décomposition de la phase désordonné (sur groupe G_0) sur la phase ordonnée (sous groupe G_I). Notons h_0 et h_I les groupes de symétrie ponctuelle associés à G_0 et G_I et T_0 et T_I leurs sous groupes de translation. Dire que G_I est sous groupe de G_0 signifie que h_I et T_I sont sous groupes au sens large de h_0 et T_0 respectivement.

III. 1. G_0 et G_I ne diffèrent que par leur réseau

$$\left| \begin{array}{l} T_I \subset T_0 \\ h_I = h_0 \end{array} \right.$$

La décomposition de G_0 sur G_I peut s'écrire avec des opérations de translation seulement:

$$G_0 = [(1|000) + (1|\tau_1) + (1|\tau_2) + \dots + (1|\tau_{n_{0I-1}})] G_I$$

l'opération d'interface se note : $(1|\tau_i) G_I$

Exemple de AuCu₃ (21)

Haute température = structure désordonnée A1: Fm3m (a, b, c, 000)

Basse température = structure ordonnée L1₂ : Pm3m (a, b, c, 000)
(variation de métrique négligeable)

On obtient facilement :

$$\text{nombre de variantes: } n_{0I} = i \left(\frac{Fm3m}{Pm3m} \right) = \left(\frac{F}{P} \right) \cdot \left(\frac{m3m}{m3m} \right) \left(\frac{v_0}{v_0} \right) = 4$$

le volume de

où v₀ désigne la maille de Bravais.

$$\text{et } Fm3m (a, b, c, 000) = [(1|000) + (1|1/2 1/2 0) + (1|1/2 0 1/2) + (1|0 1/2 1/2)] Pm3m (a, b, c, 000)$$

il y a quatre types de variantes séparées par les parois d'antiphases:

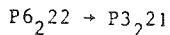
$$(1|1/2 1/2 0) ; (1|1/2 0 1/2) ; (1|0 1/2 1/2)$$

Bien évidemment, un autre choix est possible : dans le complexe associé (1|1/2 1/2 0)G_I il y a par exemple (3|III] 1/2 1/2 0) qui caractérise de la même façon l'opération d'interface.

III. 2. Les deux réseaux sont identiques

$$\left| \begin{array}{l} T_I = T_0 \\ h_I \subset h_0 \end{array} \right.$$

(cas de la transition polymorphique du quartz)



Dans la décomposition de G₀ sur G_I on ne peut pas faire apparaître d'opérateurs de translation pure :

$$G_0 = [(1|000) + (\alpha_1 | \tau_1) + (\alpha_2 | \tau_2) + \dots + (\alpha_{n_{0I}-1} | \tau_{n_{0I}-1})] G_I$$

l'opération d'interface se note :

$$(\alpha_i | \tau_i) G_I$$

Ce cas nous conduit à définir une nouvelle propriété cristallographique des opérations d'interface (5)(19).

Si le complexe associé comprend au moins une opération spatiale réductible, l'interface sera caractérisé par cette opération. Le caractère réductible signifie que par translation de l'origine, une opération $(\alpha|\tau)$ se note $(\alpha|000)$ dans le référentiel translaté.

Si le complexe associé comprend seulement des opérations irréductibles (axes hélicoïdaux, miroirs à glissement), l'interface sera dit mixte.

Dans les deux cas parmi l'ensemble des opérations ponctuelles nous choisirons celle de plus petit ordre pour qualifier commodément l'interface :

$$(1), \bar{1}, m, 2, 3, 4, \bar{4}, 6, \bar{3}, \bar{6}$$

Il faut noter que la translation associée à l'opération d'interface (réductible ou non) permet de localiser l'opération dans la maille et constitue de ce fait une caractéristique fondamentale de cet interface.

III. 2. a) Un interface réductible

Décomposition du groupe Pccm $(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}, 000)$ sur le groupe P222 $(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}, 000)$

$$Pccm = [(1|000) + (C_{[100]}|001/2)]P222$$

Il y a deux variantes

Il y a un seul type d'interface $(C_{[100]}|00 1/2). P222$

Le complexe associé (réduit à la maille élémentaire) comprend quatre opérations :

$$\left| \begin{array}{l} (C_{[100]}|00 1/2) \\ (C_{[010]}|00 1/2) \\ (m_{[001]}|00 1/2) \\ (\bar{1}|00 1/2) \end{array} \right.$$

L'opération d'interface peut donc s'exprimer par une inversion localisée en $00 \ 1/4$, il s'agit d'une paroi d'inversion.

III. 2. b) Un interface irréductible

Décomposition du groupe $P4cc$ sur $P4$ de même maille:

$$P4cc = [(1|000) + (c_{[100]}|00 \ 1/2)]P4$$

Il y a deux variantes

Il y a un seul type d'interface $(c_{[100]}|00 \ 1/2) P4$

Le complexe associé (réduit à la maille) comprend quatre opérations :

$$\left\{ \begin{array}{l} (c_{[100]}|00 \ 1/2) \\ (c_{[010]}|00 \ 1/2) \\ (c_{[\bar{1}10]}|00 \ 1/2) \\ (c_{[110]}|00 \ 1/2) \end{array} \right.$$

Dont aucune n'est réductible : l'interface est mixte.

De plus, $P4 (G_I)$ est invariant dans $P4cc (G_0)$:

$$\begin{aligned} G_0 &= [(1|000) + (\alpha|\underline{\tau})]G_I \\ &= G_I [(1|000) + (\alpha|\underline{\tau})] \end{aligned}$$

d'où

$$(\alpha|\underline{\tau}) G_I = G_I (\alpha|\underline{\tau})$$

$$G_I = (\alpha|\underline{\tau}) G_I (\alpha|\underline{\tau})^{-1}$$

Les deux variantes $V_0 (G_I)$ et $V_1 ((\alpha|\underline{\tau}) G_I (\alpha|\underline{\tau})^{-1})$ ont donc leurs groupes d'espaces superposés alors que les atomes de part et d'autre sont déplacés. La représentation d'une telle paroi avec par souci de simplification un seul type d'atome représenté en position ^{générale} de $P4$ conduit au schéma suivant : (+ indique la valeur de la coordonnée selon \underline{c} , $1/2 +$ indique une translation supplémentaire $00 \ 1/2$ selon \underline{c}), (figure 12).

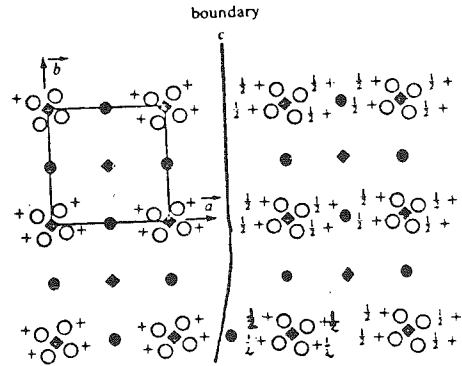


Figure 12 Deux variantes issues de P4cc → P4

III. 3. Cas général

$$\left| \begin{array}{l} h_1 \subset h_0 \\ T_1 \subset T_0 \end{array} \right.$$

La décomposition conduit à :

$$G_0 = [(1|000) + (1|\underline{\tau}_1) + \dots + (1|\underline{\tau}_k)] [(1|000) + (\alpha_1|\underline{\tau}_1) + \dots + (\alpha_1|\underline{\tau}_k)] G_1$$

Les complexes associés sont de la forme :

$$\left| \begin{array}{l} - (1|\underline{\tau}_1) G_1 = \text{parois de translation} \\ - (\alpha_1|\underline{\tau}_1) G_1 \\ - (1|\underline{\tau}_k) (\alpha_1|\underline{\tau}_1) G_1 \end{array} \right.$$

Ces deux dernières pouvant donner des parois d'orientation pures ou irréductibles.

Exemples :

- Transitions $Ima2 (\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}) \rightarrow P2 (\underline{a}, \underline{b}, \underline{c})$

La décomposition conduit à :

$$Ima2 = [(1|000) + (1|1/2 \ 1/2 \ 1/2) + (a_{[001]}|1/2 \ 00) + (n_{[100]}|0 \ 1/2 \ 1/2)] P2$$

Les complexes associés des trois interfaces (4 variantes) conduisent, toujours exprimés sur la maille élémentaire à :

$$\begin{array}{l} \rightarrow (1|1/2 \ 1/2 \ 1/2) \\ (2| \ 1/2 \ 1/2 \ 1/2) \\ [010] \end{array} \left| \begin{array}{l} (a_{[001]}|1/2 \ 00) \\ \rightarrow (m_{[100]}|1/2 \ 00) \end{array} \right|$$

parois de translation (\rightarrow) paroi d'orientation pure localisée en $1/4 \ 00$ (\rightarrow)

$$\begin{array}{l} (n_{[100]}|0 \ 1/2 \ 1/2) \\ \rightarrow (b_{[001]}|0 \ 1/2 \ 1/2) \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{paroi mixte constituée d'un miroir} \\ \text{à glissement de type b (glissement} \\ 0 \ 1/2 \ 0 \text{ localisé en } 00 \ 1/4) (\rightarrow) \end{array} \right|$$

La figure 13 avec un seul type d'atome représenté pris en position générale de P2 montre les quatre variantes possibles

Remarque : La notation, classique en cristallographie, des miroirs par exemple b pour $(b_{[001]}|0 \ 1/2 \ 1/2)$ est superflue. b signifie un miroir à glissement, de translation irréductible $0 \ 1/2 \ 0$ ici passant par $00 \ 1/4$. Ces deux composantes sont exprimées par $0 \ 1/2 \ 1/2$. on peut donc écrire :

$$(m_{[001]}|0 \ 1/2 \ 1/2)$$

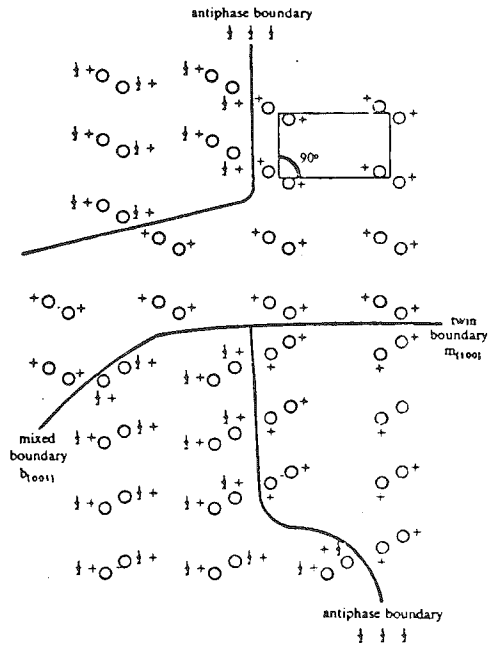


Figure 13 Quatre variantes issues de Ima2 + P2

+: Cote y ; 1/2 + : cote + 0 1/2 0

- Transition ordre-désordre AuCu (22) (figure 1).

$$Fm3m (a, b, c) 000 = [(1|000) + (1|1/2 0 1/2)] [(1|000) + (3^1_{[111]} | 000) + (3^2_{[111]} | 000)] P4/mmm (a+b, \frac{a-b}{2}, c)$$

Six variantes : cinq types de parois $\begin{cases} 4 \text{ d'orientations} \\ 1 \text{ de translation} \end{cases}$

- Mise en ordre du spinelle LiFe₅O₈ (23) (24).

A température supérieure à 760°C, l'oxyde LiFe₅O₈ possède la structure spinelle Fd3m. Les sites tétraédriques sont occupés par les ions Fe³⁺ alors que les ions Li⁺ et les ions trivalents restants

sont répartis au hasard sur les sites octaédriques. Au-dessous de cette température les ions Li^+ et Fe^{3+} s'ordonnent sur les sites octaédriques suivant une structure décrite par Braun (25). Deux groupes spatiaux enantiomorphes sont possibles $P4_332$ et $P4_132$ de même maille. Les variantes engendrées sont issues de la décomposition :

$$\text{Fd}3\text{m} = [(1|000) + (1|0\ 1/2\ 1/2) + (1|1/2\ 0\ 1/2) + (1|1/2\ 1/2\ 0)] [(1'000) + (\bar{1}|\frac{555}{444})] P4_332$$

il y a huit variantes et sept interfaces $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ antiphases} \\ 4 \text{ inversions} \end{array} \right.$
ainsi que le montre la figure 14.

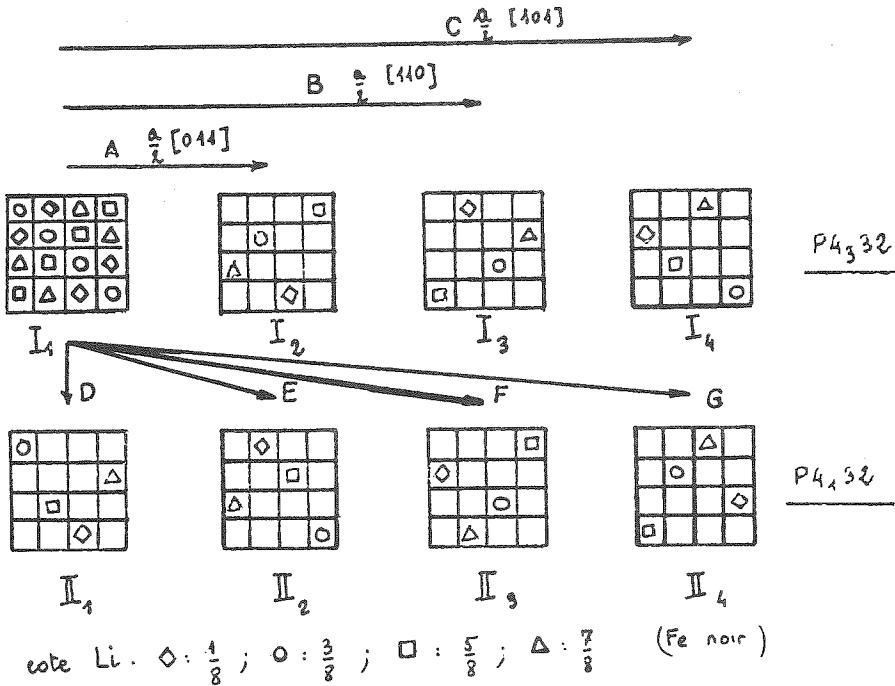


Figure 14 variante pour $\text{Fd}3\text{m} \rightarrow P4_332$

A: $(1|0\ 1/2\ 1/2)$ B: $(1|1/2\ 1/2\ 0)$ C: $(1|1/2\ 0\ 1/2)$ D: $(\bar{1}|\frac{1}{4}\ \frac{7}{4}\ \frac{3}{4})$
 E: $(\bar{1}|\frac{5}{4}\ \frac{5}{4}\ \frac{5}{4})$ F: $(\bar{1}|\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{7}{4})$ G: $(\bar{1}|\frac{7}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$

Note : la littérature sur les transitions ordre-désordre est considérable ; citons seulement quelques références: un article de revue par Tanner et Leamy (26), un très bel exemple de domaines inverse dans un alliage Cu-Zn (27), un article de revue sur les structures en domaines par S. Amelinckx (28).

IV . REMARQUES

Les principes de dénombrement énoncés ci-dessus sont uniquement basés sur des raisons de symétrie; bien que n'intervienne aucun facteur thermodynamique, les considérations d'équiprobabilité de nucléation sont toujours valables : si une variante peut apparaître, toutes ses équivalentes existeront également .

Dire qu'un certain nombre de variantes sont équiprobables ne signifie pas que le cristal transformé gardera sa cohésion. Néanmoins, par exemple dans le cas de transformations martensitiques (14), les variantes autoaccomodent leur distribution afin de minimiser les contraintes internes.

Les exemples donnés ci-dessus sont pour des cas où les transformations se font avec conservation de la métrique, c'est-à-dire qu'il est possible pour les deux phases de trouver une maille commune qui contient les mêmes sortes d'atomes dans les mêmes quantités. De faibles variations de métrique n'invalident pas la théorie. Néanmoins, s'ils sont trop importantes, c'est le schéma général exposé au paragraphe II.2.1 qui doit être utilisé.

Le caractère translatore d'un interface dépend du complexe associé et non pas de la localisation de la frontière dans la maille. Ainsi, même si la frontière peut être localement confondue avec un des éléments translatore du complexe (miroir à glissement), l'interface n'a jamais ce caractère translatore s'il existe une ou plusieurs opérations réductibles dans le complexe associé. Une paroi d'inversion n'est jamais à caractère translatore : en effet, dire d'un cristal qu'il a subi une inversion puis une translation t est équivalent à dire qu'il a subi une inversion localisée à $t/2$ du centre initialement choisi.

De même, nombre de parois de translation sont en fait réductibles à de purs éléments d'orientation $((1|1/2\ 1/2\ 0)$ dans $L\ 1_2$ est

équivalente à un ternaire pur). C'est seulement par commodité et habitude que l'opérateur translation est utilisé pour décrire la paroi d'antiphase.

Il est possible de généraliser ces notions d'interface au cas de la conservation d'une propriété physique du cristal: étant donné un cristal G_0 quels sont les interfaces possibles qui maintiendront invariante une propriétés physique du cristal dont on connaît le groupe d'invariance G ? Ce groupe d'invariance est sur groupe de G_0 qui constitue le groupe intersection de tous les groupes d'invariance des propriétés physiques concernées par l'expérience choisie. Les opérations d'interface apparaissent dans la décomposition de G sur G_0 (6) (7). Le cas peut être étendu à une composante de la propriété physique.

La description de l'interface par un coensemble $(\alpha | \tau) G_I$ permet une description correcte des réseaux de coïncidence dont l'étude a été largement développée pour les joints de grains. En particulier, elle permet de définir un lieu géométrique - 0 ensemble des positions inchangées par l'opération d'interface et dont le réseau -0 de Bollmann (11) ne constitue qu'un cas particulier (29).

La démarche inverse consiste à déterminer les opérations laissant invariant un ensemble de sous réseaux choisis dans la structure (9). De telle applications ont permis ainsi de prévoir les interfaces conservant un plus grand nombre de sous réseaux dans la structure et il s'est avéré que c'étaient ceux observés expérimentalement (par exemple : macles par mériédrie $\gamma_{b_2O_3}$) (30).

B. CARACTÉRISATION EXPERIMENTALE DES INTERFACES

La description cristallographique de l'opération de symétrie associée à l'interface conduit à l'utilisation du coensemble $(\alpha|\tau)$ G. Par souci de simplicité nous noterons $(\alpha|\tau)$ l'opération considérée parmi celles du coensemble. Cette opération comprend deux composantes indissociables : une opération de symétrie ponctuelle α et une translation τ qui lui est associée. Ceci est valable quelle que soit la nature (joint de grains, macles...) de l'interface. Il convient donc pour caractériser l'interface de définir des méthodes expérimentales susceptibles de conduire la détermination de ces deux composantes.

La microscopie électronique est avec la topographie des rayons X un des moyens les plus directs pour l'étude des défauts dans les matériaux (31)(32)(33). Les méthodes qui vont être décrites restent valables quelle que soit la nature des ondes diffractantes, sauf pour le calcul des amplitudes diffractées qui seront exprimées dans le seul cas de la microscopie électronique. Nous appuyons donc notre argument essentiellement sur cette dernière technique.

A partir du formalisme de la théorie dynamique de la diffraction des électrons, de nombreuses études sur les conditions pour lesquelles les défauts s'éteignent, sur les propriétés de symétrie des profils de franges, sur les contrastes des interfaces ont été faites. Elles permettent de caractériser la nature des interfaces.

Cependant les conditions ainsi définies restreignent la généralité du problème à cause des hypothèses généralement utilisées :

- théorie dynamique à 2 ondes
- description de l'interface en utilisant seulement la symétrie d'orientation α (sauf pour les antiphases et les inversions).

Par ailleurs, pour les simulations d'interface à N (> 2) ondes, dans le cas où il existe des faisceaux communs entre les deux individus séparés par l'interface, les couplages dynamiques qu'ils induisent ont été soit négligés, soit mal traités.

Enfin pour l'étude des variations d'éclairement (contraste de

fond continu en microscopie électronique) entre deux individus, l'effet des strates supérieures de diffraction n'a jamais été considéré.

Il s'agissait donc de définir de nouvelles conditions multi-faisceaux en ne se limitant pas au cas d'une rangée systématique (ou au cas de deux ondes) pour des interfaces ($\alpha|\tau$). Ces conditions de diffraction multiples sont indispensables pour des cristaux à grande maille.

De plus, même pour des structures à petite maille, il peut être difficile de réaliser pratiquement les conditions de diffraction en rangée systématique. Dès lors qu'un contraste résiduel subsiste, il apparaît fondamental de pouvoir l'attribuer soit à un interface non exactement éteint par la rangée systématique, soit à l'influence de spots supplémentaires du plan de diffraction.

Très schématiquement la caractérisation expérimentale d'un interface peut se faire à partir des données présentées sur la figure 15.

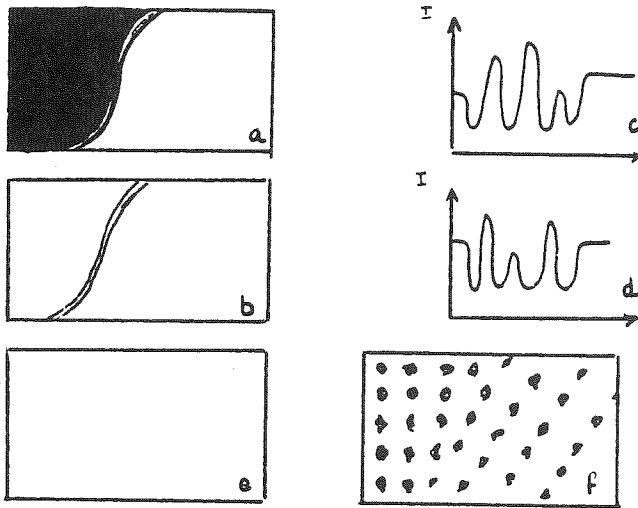


Figure 15 détermination expérimentale de l'interface

Deux domaines contigus étant déduits l'un de l'autre par une opération de symétrie (du coensemble) ($\alpha|\tau$), les ensembles diffractants des deux individus sont en général différents de part et d'autre de l'interface et une image réalisée à partir du faisceau transmis (fond clair) ou d'un faisceau diffracté (fond noir) montre une différence d'éclairement entre les deux individus (figure 15 a). Ceci reste vrai pour des parois d'inversion ou le diagramme de diffraction semble unique car tous les spots de diffraction sont géométriquement superposés. De plus l'observation d'un interface incliné montre en général un contraste de franges témoin du déphasage entre les faisceaux diffractés sélectionnés, plus généralement entre les coefficients de Fourier du potentiel de part et d'autre de l'interface (15 a). Il est possible de définir les conditions de diffraction (en d'autres termes, les conditions d'orientation du cristal sous le faisceau), pour lesquelles les deux domaines auront le même éclairement, le contraste de franges de l'interface pouvant subsister (figure 15 b). Ceci conduit à la détermination de α . Dans ces deux cas, l'étude du système de franges par simulation peut être faite et comparée à l'expérience (15 c et 15 d).

La méthode la plus classique de détermination de l'opération d'interface consiste à définir les conditions de diffraction pour lesquelles il est hors contraste (15 e), cela sans se restreindre à une diffraction bifaisceaux. Cette méthode conduit à la détermination de α et de τ .

Enfin, la microscopie électronique à très haute résolution en produisant des images dites de structure peut avec beaucoup de précautions, conduire également à la détermination de l'interface (15 f).

I. DIFFRACTION DES ELECTRONS PAR UNE STRUCTURE EN DOMAINES

La théorie de la diffraction des électrons rapides s'appuie sur le formalisme de la théorie des collisions appliquée au cas d'un potentiel périodique. Elle est développée dans nombre d'ouvrages classiques (34)(35)(36)(37)(38).

Si l'on se place dans l'hypothèse de la diffraction bidimensionnelle et si l'on néglige les variations de potentiel selon la direction du faisceau transmis (z), les amplitudes complexes diffractées

dans l'approximation de la colonne s'exprime dans le formalisme de Darwin par :

$$\frac{d}{dz} \phi = i\pi S \phi$$

où ϕ est un vecteur colonne à n composantes correspondant au faisceau transmis (k_0) et aux $n-1$ faisceaux diffractés dans les directions \underline{g} , S est la matrice de diffraction ($n \times n$) dont les termes sont caractéristiques du couplage dynamique entre les faisceaux :

$$S(\underline{g}, \underline{g}') = 2s(\underline{g}) \delta_{\underline{g}\underline{g}'} + V(\underline{g}-\underline{g}') \quad (\delta : \text{symbole de Kronecker})$$

où $V(\underline{g}-\underline{g}')$ est le coefficient de Fourier du potentiel pour la direction $\underline{g}-\underline{g}'$ et traduit l'interaction dynamique entre \underline{g} et \underline{g}'

- z est l'épaisseur traversée
- $s(\underline{g})$ mesure l'erreur d'excitation à la position de Bragg pour le faisceau \underline{g} et correspond à la variation d'énergie cinétique des électrons diffractés dans cette direction

Il est aisé d'exprimer la matrice de diffraction pour le cristal déduit par l'opération $(\alpha|\tau)$. En effet les coefficients de Fourier du potentiel étant reliés par $V^{II}(\underline{g}) = V^I(\alpha^{-1}\underline{g}) \exp -2i\pi \underline{g} \cdot \underline{\tau}$ (Parag. I.3.) on obtient :

$$S^{II}(\underline{g}, \underline{g}') = \{ \exp -2i\pi \underline{g} \cdot \underline{\tau} \} S^I(\alpha^{-1}\underline{g}, \alpha^{-1}\underline{g}') \{ \exp 2i\pi \underline{g} \cdot \underline{\tau} \}$$

où $\{ \dots \}$ symbolise une matrice diagonale.

Cette relation généralise celles obtenues dans le cas des parois de translation et est donc valable pour n'importe quel type d'interface dans les cristaux homogènes.

Un changement d'origine correspondant à une translation $\underline{\rho}$, les matrices S^I et S^{II} sont conjuguées simultanément par la matrice $\{ \exp i\theta \}$ avec $\theta = 2\pi \underline{g} \cdot \underline{\rho}$ (un terme $V(\underline{g})$ du potentiel est transformé en $V(\underline{g}) \exp 2i\pi \underline{g} \cdot \underline{\rho}$). Les intensités ne sont donc pas modifiées.

De même, la matrice de diffraction du cristal II déduit par $(\alpha|\tau)$ est invariante quand un quelconque autre opérateur

$(\alpha|\underline{t})$ ($\gamma|\underline{t}$) (ou $(\gamma|\underline{t}) \in G$) est choisi.

Il suffit de remarquer que :

$$V^I(\underline{g}) = V^I(\gamma^{-1}\underline{g}) \exp - 2i\underline{g} \cdot \underline{t}$$

Ainsi, le choix de l'opérateur utilisé pour écrire la matrice de diffraction II portera sur le plus simple du coensemble : par exemple s'il existe une opération de translation $(1|\underline{R})$:

$$S^{II} = \{\exp - 2i\underline{\pi g} \cdot \underline{R}\} S^I \{\exp 2i\underline{\pi g} \cdot \underline{R}\}$$

ou une opération d'inversion $(\bar{1}|\underline{\rho})$

$$S^{II} = \{\exp - 2i\underline{\pi g} \cdot \underline{\rho}\} S^{*I} \{\exp 2i\underline{\pi g} \cdot \underline{\rho}\}$$

S^* désignant la matrice conjuguée ($\alpha^{-1}\underline{g} = -\underline{g}$)

II. CONDITIONS D'EGALITE DES INTENSITES DIFFRACTEES (DIFFUSION ELASTIQUE)

L'établissement de ces conditions repose sur deux principes fondamentaux de la mécanique classique : l'espace est isotrope par rapport à lui-même et homogène par rapport au temps.

II. 1. Symétrie spatiale (39)(40)

Les lois de la diffraction sont invariantes par toute translation-rotation de l'espace : l'intensité diffractée selon une direction \underline{n}' pour un cristal C recevant un faisceau incident de direction \underline{n} est la même que celle dans une direction $\alpha\underline{n}'$ pour un cristal déduit du précédent par l'opération α et recevant un faisceau incident dans la direction $\alpha \underline{n}$. Dans le cas de domaines contigus, reliés par l'opération $(\alpha|\underline{t})G$ et recevant la même onde incidente, l'intensité diffractée dans une direction commune telle que $\alpha\underline{n}' = \underline{n}'$ sera la même pour les deux domaines si $\alpha\underline{n} = \underline{n}$. Il s'agit donc pour chaque situation de voir si dans le coensemble il existe au moins une opération qui agit ainsi.

Si nous désignons par \underline{k}_0 la direction du faisceau incident et $\underline{k}_0 + \underline{g}$ la

direction de diffraction où \vec{g} est le vecteur du réseau réciproque correspondant au spot de diffraction sélectionné, les conditions s'expriment par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \vec{k}_0 = \vec{k}_0 \\ \alpha \vec{g} = \vec{g} \end{array} \right.$$

$\alpha \vec{k}_0 = \vec{k}_0$ est suffisante en fond clair ($g=0$). Ces conditions ne reposent sur aucun formalisme particulier de diffraction et sont valables pour une multidiffraction tridimensionnelle. Si on se restreint à une diffraction mono ou bidimensionnelle $\alpha \vec{k}_0 = \vec{k}_0$ se réduit à $\alpha \chi_0 = \chi_0$ où χ_0 est la projection du vecteur d'onde sur le plan (ou la rangée) de diffraction.

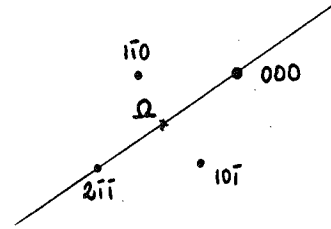
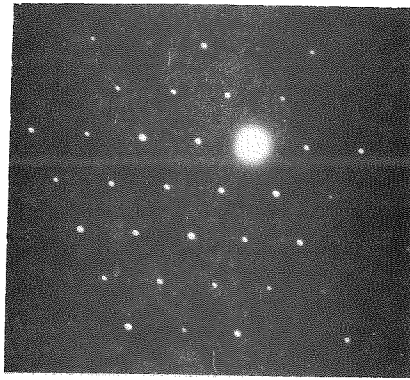
Illustrons ces conditions sur l'exemple de LiFe₅O₈ dont la transition a été décrite au paragraphe A. IV. 3.b).

Les opérations d'interfaces sont soit des parois d'antiphase, soit des parois d'inversion : il existe parmi les opérations des coensembles soit des opérateurs ($1|t$), soit des opérateurs ($\bar{1}|2c$) (la translation associée à une paroi d'inversion est notée $2c$ car l'opération est équivalente à une inversion pure localisée en c).

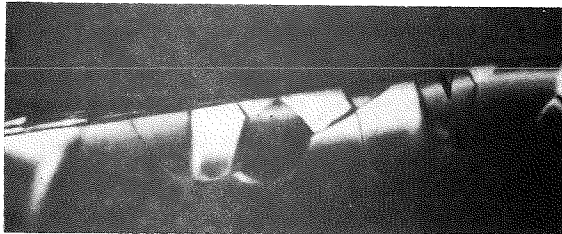
Il y a toujours égalité des fonds continus pour les parois antiphases : $\alpha=1$ d'où $\vec{k}_0 = \vec{k}_0$, $\vec{g} = \vec{g}$. Ce n'est plus vrai pour les parois d'inversion et l'opérateur $\bar{1}$ est toujours à exclure $\bar{1} \vec{k}_0 = -\vec{k}_0$. En fait, le coensemble en ne considérant que la symétrie ponctuelle est le produit de la classe de symétrie du cristal $P4_32$ par l'inversion :

$$\bar{1} \{4 3 2\}$$

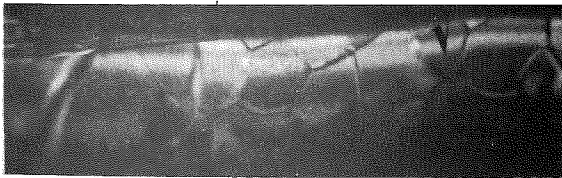
Considérons la diffraction de zone $[III]^*$ (figure 16 a), la projection du centre de la sphère d'Ewald, c'est-à-dire la projection de l'origine du vecteur d'onde incident \vec{k}_0 se situe sur la direction $2\bar{1}\bar{1}$. $[III]^*$ étant une direction polaire (III n'appartient pas à la même étoile que $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), on observe une différence d'intensité entre les domaines inverses comme cela se remarque sur le fond noir réalisé avec le spot $10\bar{1}$ (figure 16 b). Toutefois, on peut choisir des réflexions g pour lesquelles une orientation privilégiée du faisceau incident ne révélera pas de différence d'intensité entre domaines inverses. Par



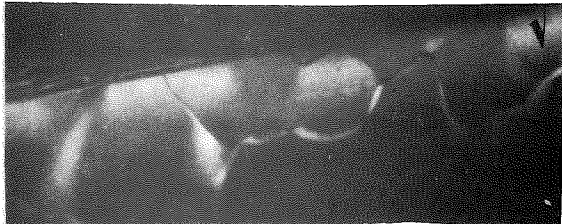
16a diffraction $[111]^*$



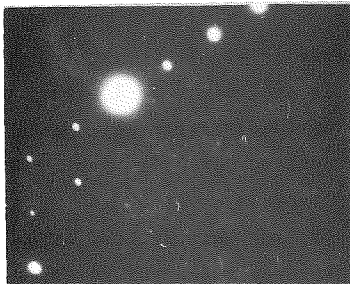
16b
fond noir $10\bar{1}$



16e
fond noir $2\bar{1}\bar{1}$



16d
fond noir $2\bar{1}\bar{1}$



16e
diffraction $[111]^*$

Figure 16 : Egalité d'éclairement des domaines : symétrie spatiale.

exemple l'opérateur $\alpha_2 = \bar{1} \cdot 2 [0\bar{1}\bar{1}] = m[0\bar{1}\bar{1}]$ laisse les réflexions $h k k$ invariantes. C'est le cas de $2\bar{1}\bar{1}$ de la zone $[111]^*$. Pour une égalité de fond continu il faut en outre que k_0 soit invariant par ce miroir. C'est bien le cas dans les conditions de diffraction (16 a) où k_0 appartient à ce miroir. Ainsi le fond noir $2\bar{1}\bar{1}$ ne montre aucune variation de fond continu. Si les conditions de diffraction sont modifiées légèrement de telle sorte que k_0 ne soit plus invariant par le miroir (16 e) alors le même fond noir $2\bar{1}\bar{1}$ présente une différence de fond continu entre domaines inverses (16 d). Si l'on se restreint à une diffraction bidimensionnelle, c'est seulement k_0 vecteur projection de k_0 sur le plan de diffraction qui doit être invariant par le miroir. Cette condition est évidemment remplie (ceci revient à déterminer les conditions pour lesquelles il y a des écarts à la loi de Friedel).

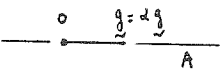
Notons que la différence d'intensité entre domaines inverses a été mise à profit pour réaliser la détermination absolue de la chiralité des domaines à partir de la comparaison entre les intensités observées et celles calculées (41).

Les conditions géométriques issues de la symétrie spatiale sur l'orientation du faisceau incident pour lesquelles un faisceau diffracté $\alpha g = \bar{g}$ a la même intensité de part et d'autre de l'interface peuvent être résumés sur le tableau 17. Ces conditions peuvent être également obtenues à partir du développement en série infinie de l'expression de l'amplitude complexe diffractée (39) suivant la méthode exposée par Cowley et Moodie (42). Cette même méthode où l'opération $(\alpha|\bar{1})$ se réduit à une opération du groupe d'espace du cristal a permis à Gjónnes et Moodie d'établir très élégamment les conditions d'extinction des faisceaux diffractés (43).

conditions géométriques issues de la symétrie spatiale sur l'orientation du faisceau incident pour lesquelles un faisceau diffracté $\bar{g} = \alpha g$ a la même intensité de part et d'autre de l'interface.

Localisation de la projection du centre de la sphère d'Ewald sur le plan de diffraction.

α	diffraction 3-dim		diffraction 2-dim	
	axe pair perpendiculaire à k_0	spot central seulement	0	A
axe parallèle à k_0	spot central seulement			
miroir perpendiculaire à k_0	spot central seulement	0	sans condition	
miroir parallèle à k_0	A			
centre d'inversion	spot central seulement sans condition			



- 17 -

II. 2. Symétrie par rapport au temps (théorème de réciprocité)

Si on se limite à la seule diffusion élastique on peut utiliser le principe de réciprocité (44)(45) : l'inversion du temps qui revient à échanger source et compteur ne modifie pas l'intensité diffractée. En d'autres termes, une incidence $-\vec{n}'$ donne une intensité dans la direction $-\vec{n}$ identique à celle dans \vec{n}' pour une incidence \vec{n} . La figure 18 c illustre ce cas et 18 b rappelle le cas de la symétrie spatiale.

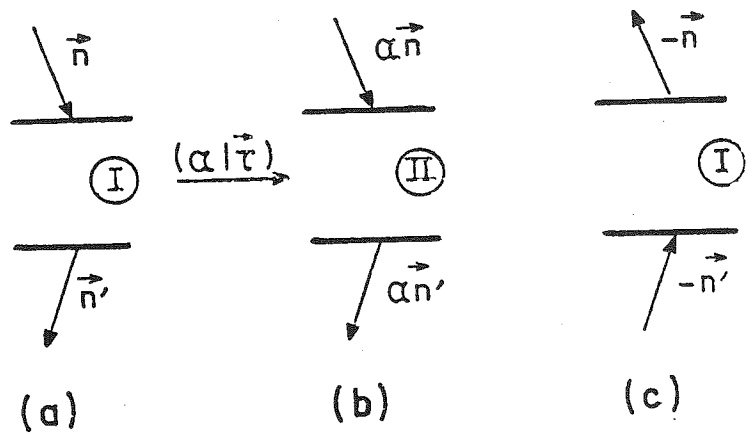


Figure 18 Conditions d'invariance

En combinant ce principe de réciprocité avec les équivalences de diffraction spatiale, on obtient une nouvelle condition pour l'égalité des intensités diffractées :

$$\begin{cases} \alpha \underline{n} = - \underline{n}' \\ \alpha \underline{n}' = - \underline{n} \end{cases}$$

que l'on peut écrire

$$\begin{cases} \alpha \underline{k}_o = - \lambda (\underline{k}_o + \underline{g}_o) \\ \alpha (\underline{k}_o + \underline{g}) = - \mu \underline{k}_o \end{cases}$$

où λ et μ sont deux constantes positives telles que $\lambda\mu = 1$. Ces relations imposent que $\alpha^2 \underline{k}_o = \underline{k}_o$ ce qui est lié au fait que l'inversion du temps est une opération binaire.

Appliquées au cas d'un champ clair ($\underline{g}=0$), ces conditions se condensent en $\alpha \underline{k}_o = -\underline{k}_o$ et cette relation est donc toujours vérifiée pour deux variantes inverses avec $\alpha = \bar{1}$. La figure 19 est un fond clair réalisé dans les conditions de diffraction 16 e et il n'y a aucune variation de fond continu entre domaines (si il y en avait une, elle ne pourrait être attribuée qu'à une diffraction inélastique). Cette relation généralise l'égalité établie par Seernels et al. (16) dans le cas de diffraction bidimensionnelle pour les variantes d'inversion.

Pour des réflexions autres que le faisceau central, ces nouvelles relations n'imposent pas l'égalité des modules entre les vecteurs \underline{k}_o et $\underline{k}_o + \underline{g}$: \underline{g} n'est pas obligatoirement en position de Bragg et l'on n'a plus $\alpha \underline{g} = \underline{g}$ que lorsque $\lambda = 1$. Compte tenu des ordres de grandeur des écarts d'excitation à la sphère d'Ewald par rapport à la longueur du vecteur d'onde incident, il est clair que ces conditions ne peuvent être remplies, autrement qu'en conditions de Bragg, que pour de très faibles variations de métrique cristalline et pour lesquelles $\alpha \underline{g}$ serait très proche de \underline{g} .

III. CONDITIONS D'EXTINCTION DU CONTRASTE DES INTERFACES (47)

Dans certains cas d'orientation du cristal, le contraste de l'interface s'estompe. Cette propriété est à la base de la détermination des vecteurs de faute \underline{R} des parois de translation pour lesquels on doit avoir $\underline{g} \cdot \underline{R} = n$ pour tous les vecteurs diffractant \underline{g} . Il est clair qu'une extinction est impossible si les effets de diffraction

sont tridimensionnels. Il faut donc des vecteurs diffractants colinéaires (rangée systématique) ou coplanaires. La première condition à remplir est celle de l'égalité des fonds continus et ceci pour chacun des vecteurs diffractant :

$$\left| \begin{array}{l} \alpha \underline{\chi}_0 = \underline{\chi}_0 \\ \alpha \underline{g} = \underline{g} \end{array} \right.$$

La seconde condition requiert l'égalité des matrices de diffraction des deux individus : les matrices diagonales de S^{II} doivent être des matrices identité.

Ainsi la condition d'extinction est telle qu'il doit exister parmi les éléments du coensemble au moins une opération $(\alpha | \underline{\tau})$ telle que pour chacun des vecteurs diffractants \underline{g} :

$$\left| \begin{array}{l} \alpha \underline{\chi}_0 = \underline{\chi}_0 \\ \alpha \underline{g} = \underline{g} \\ \underline{g} \underline{\tau} = n \text{ entier} \end{array} \right.$$

La translation $\underline{\tau}$ change en général selon les ensembles diffractants pour lesquels il y a extinction puisque les opérateurs $(\alpha_i | \underline{\tau}_i)$ concernés ($(\alpha_1 | \underline{\tau}_1)$ pour l'ensemble $\{\underline{g}_1\}$, $(\alpha_2 | \underline{\tau}_2)$ pour l'ensemble $\{\underline{g}_2\}$...) sont en général différents. Seuls les interfaces des cristaux dont le groupe d'espace est symmorph ont la même translation associée à tous les opérateurs du coensemble (à une translation de réseau près).

Reprenons l'exemple de LiFe₅O₈. Nous connaissons les sept parois (3 antiphases, 4 inversions) et nous cherchons à les identifier sur les micrographies. Une paroi d'inversion se décrit par le complexe associé :

$$(\bar{1} | 2\rho_x, 2\rho_y, 2\rho_z) \cdot P4_332$$

$$\text{par exemple : } (\bar{1} | 2\rho_x, 2\rho_y, 2\rho_z) (2_{[110]} | 1/4 \ 3/4 \ 3/4) =$$

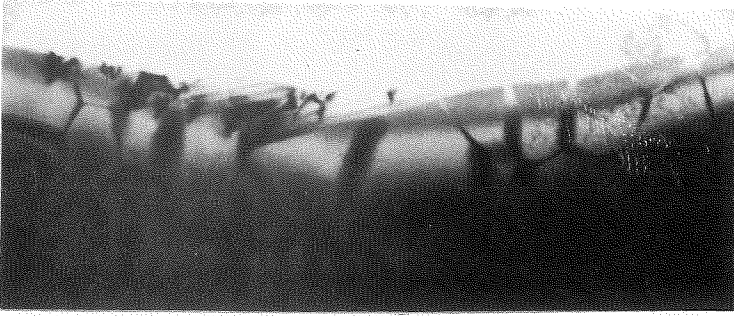


Figure 19 Fond clair (conditions de diffraction de la Figure 16 e)

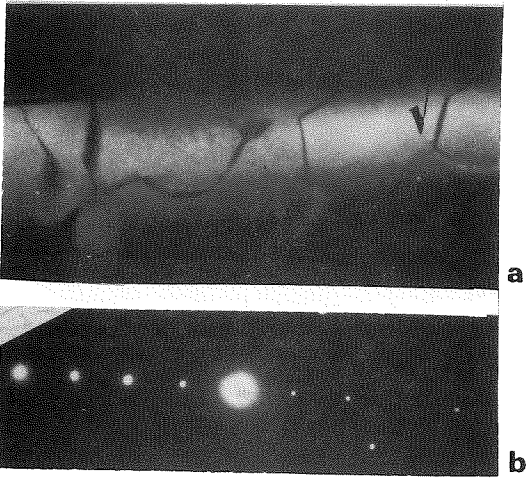


Figure 20

20 a : fond noir $4\bar{4}0$

20 b : diffraction

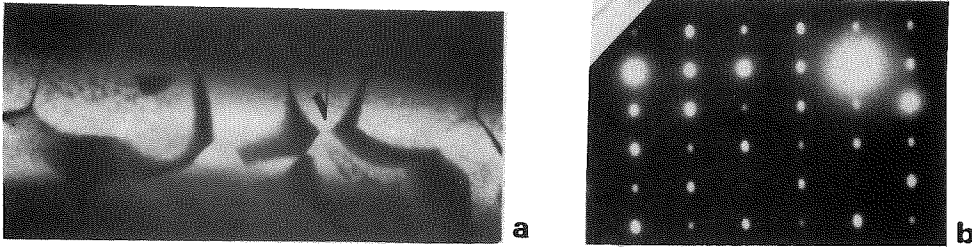


Figure 22 -22 a : fond noir 440

-22 b : diffraction ($1\bar{1}0$)

$$(m_{[110]} | 2\rho_x - 1/4, 2\rho_y - 3/4, 2\rho_z - 3/4)$$

En conditions de rangées systématiques $[\bar{1}\bar{1}0]^*$ avec le centre de la sphère d'Ewald sur cette rangée, c'est-à-dire χ_o selon $\bar{1}\bar{1}0$:

$$\begin{cases} m_{[110]} \chi_o = \chi_o \\ m_{[110]} \underline{g} = \underline{g} \end{cases} \quad \text{pour } \underline{g} \text{ de la rangée } h \bar{h} 0$$

et $\underline{g} \cdot \underline{\tau} = (2\rho_x - 1/4) h - (2\rho_y - 3/4) h$ est entier

pour les parois d'inversion F et D seulement.

Les trois conditions sont donc remplies et la figure 20 montre ce contraste d'extinction : 20 a est le fond noir $\bar{4}40$ et 20 b la diffraction correspondante.

Un autre élément du complexe est :

$$(\bar{1} | 2\rho_x, 2\rho_y, 2\rho_z) (2_{[\bar{1}\bar{1}0]} | 1/4 \ 1/4 \ 1/4) =$$

$$(m_{[\bar{1}\bar{1}0]} | 2\rho_x - 1/4, 2\rho_y - 1/4, 2\rho_z - 1/4)$$

Dans des conditions de diffraction où tout le plan $(\bar{1}\bar{1}0)^*$ est excité, χ_o étant quelconque dans ce plan, il est évident de constater :

$$m_{[\bar{1}\bar{1}0]} \chi_o = \chi_o$$

$$\forall \underline{g} (h \ h \ \ell) \text{ du plan} \quad m_{[\bar{1}\bar{1}0]} \underline{g} = \underline{g}$$

il y aura extinction des parois d'inversion et ceci quelque soient les conditions d'excitation des spots du plan si :

$$\underline{g} \cdot \underline{\tau} = n = h(2\rho_x - 1/4) + h(2\rho_y - 1/4) + \ell (2\rho_z - 1/4) \text{ pour n'importe quel}$$

h et ℓ . Nous obtenons pour $\underline{g} \cdot \underline{\tau}$:

D $-h/2 + b/2$
 E 0
 F $h/2 + b/2$
 G h

Ainsi g, \bar{g} est toujours entier pour E et G seulement. Ces deux types de parois d'inversion seront toujours éteintes comme le montre la figure 22. La figure 21 donne les conditions d'extinction en rangée systématique []* ou en plan diffractant ()*.

nature de la paroi	[g] ^v			(g) [*]			
	[$\bar{1}\bar{1}0$] [*]	[$10\bar{1}$] [*]	[$01\bar{1}$] [*]	($\bar{1}\bar{1}0$) [*]	($01\bar{1}$) [*]	($10\bar{1}$) [*]	
$\vec{R} \left\{ \begin{array}{l} a/2[011] \\ a/2[110] \\ a/2[101] \end{array} \right.$	A	+	+	0	+	0	+
	B	0	+	+	0	+	+
	C	+	0	+	+	+	0
$\vec{P} \left\{ \begin{array}{l} a/8[173] \\ a/8[555] \\ a/8[317] \\ a/8[731] \end{array} \right.$	D	0	0	+	+	0	+
	E	+	+	+	0	0	0
	F	0	+	0	+	+	0
	G	+	0	0	0	+	+

Figure 21 Conditions d'extinction

Notons que la paroi d'antiphase B est aussi éteinte. Ainsi, toutes les parois peuvent être déterminées (figure 23)

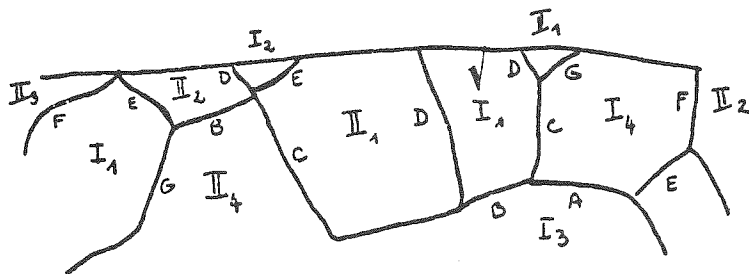


Figure 23 Nature des parois (la marque ✓ est présente sur toutes les micrographies)

Le cas opposé à celui-ci consiste, à partir de diverses conditions de diffraction conduisant à l'extinction d'un interface, à déterminer la nature de cet interface (par exemple (30)).

IV. SIMULATION DU CONTRASTE DES INTERFACES INCLINÉES

Peu de travaux ont été entrepris pour des interfaces autres que des parois de translation ou d'inversion dans des conditions de diffraction multiple. Parmi ceux-ci, citons Gevers et al.(48)(49) pour le cas d'une diffraction bifaisceaux, Sheinin et Corbett (50)(51) pour lesquels la diffraction dans le second cristal se décompose en ensembles indépendants issus de chacun des faisceaux diffractés du premier cristal ce qui réduit considérablement le champ d'application de leur méthode, enfin Roucau et Ayroles (52) et Sutton et Pond (53) qui ont tenté de tenir compte des réflexions communes aux deux cristaux en sommant les amplitudes complexes émergeant dans une même direction ce qui suppose implicitement qu'il n'y a pas couplage dynamique entre ces ondes.

En fait quelle que soit la nature de l'interface, les processus élémentaires de diffraction sont toujours les mêmes et le même formalisme doit s'appliquer aux joints de grains comme aux parois de translation. Il suffit d'appliquer successivement les deux matrices de diffraction des individus pour une colonne coupant un interface incliné.

La difficulté vient du fait que si au moins un des faisceaux est commun aux deux cristaux dans le cas où la colonne de diffraction traverse l'interface (figure 24) les ensembles diffractant des deux individus sont couplés.

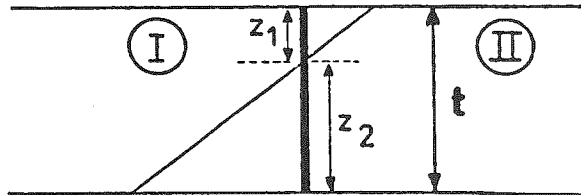


Figure 24 Géométrie de l'interface

Par exemple dans le cas à trois ondes où un faisceau transmis 0 diffracte selon g et g' dans le cristal I, chacun des faisceaux devient un faisceau primaire pour le cristal II qui diffracte selon les trois ensembles suivants avec les couplages respectifs :

- a) $o, h_1, h_2 : (o, h_1)(o, h_2)(h_1, h_2)$
- b) $g, g+h_1, g+h_2 : (g, g+h_1)(g, g+h_2)(g+h_1, g+h_2)$
- c) $g', g'+h_1, g'+h_2 : (g', g'+h_1)(g', g'+h_2)(g'+h_1, g'+h_2)$

Dans le cas (figure 25) où g est une réflexion commune, de nouveaux couplages doivent être considérés : $(o, g), (h_1, g+h_2) \dots$

Ainsi pour décrire le processus de diffraction dans le cristal II les matrices 3×3 correspondant aux cas b) et c) et auparavant découlées doivent être remplacées par une matrice unique 5×5 (car $g+h_1=h_2$) avec comme conditions initiales des amplitudes complexes non nulles correspondant à e_o et e_g à la sortie du cristal I

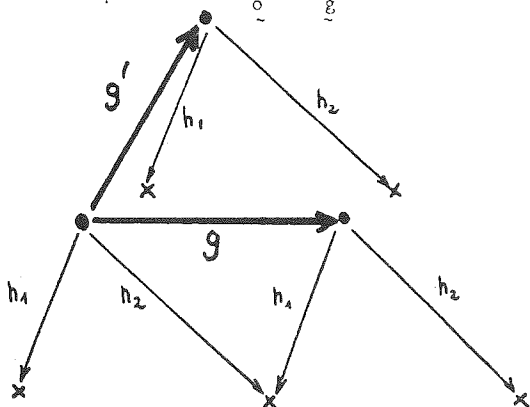


Figure 25 Diffraction pour deux cristaux successifs

La seule méthode qui permet de tenir compte de toutes les situations et qui est largement développée par ailleurs (54), consiste donc à écrire les matrices de diffraction pour les deux individus sur la base formée par toutes les réflexions (du cristal I, du cristal II et bien évidemment les réflexions communes). Ces matrices ont nombre de termes nuls qui correspondent aux réflexions n'appartenant pas à l'individu considéré). Enfin pour le cristal II, ses conditions initiales

sont les amplitudes à la sortie du I. Les coefficients de Fourier du potentiel en I et II sont reliés par l'opération $(\alpha|\tau)$ (paragraphe I). Le calcul numérique se fait par diagonalisation des matrices et ne sera pas exposé ici.

V. PROPRIETES DES PROFILS DE FRANGES DES INTERFACES INCLINES

Il est connu que les profils de franges des interfaces inclinés plans ont des propriétés de symétrie par rapport au milieu de la lame (par exemple : franges symétriques en fond clair, antisymétriques en fond noir (α)). Des classifications ont été établies, qui permettent de prévoir ce comportement selon la nature de l'interface (55)(56), sur la base de la théorie dynamique à deux ondes. Un tel cas n'étant pas toujours réalisable, il est essentiel de définir les conditions pour lesquelles, en condition de multidiffraction, un profil de frange est symétrique.

Une première condition est l'égalité des fonds continus (paragraphe II). La seconde condition peut être déduite de la figure 26 où deux colonnes de diffraction, symétriques par rapport au centre de la lame, doivent donner la même intensité (figure 26 a).

S'il existe dans le complexe associé une opération $(\alpha|\tau)$ qui, simultanément (26 b \rightarrow 26 c) |, transforme I en II et II en I, satisfait au principe d'inversion du temps (26 c \rightarrow 26 d)

alors le profil sera symétrique

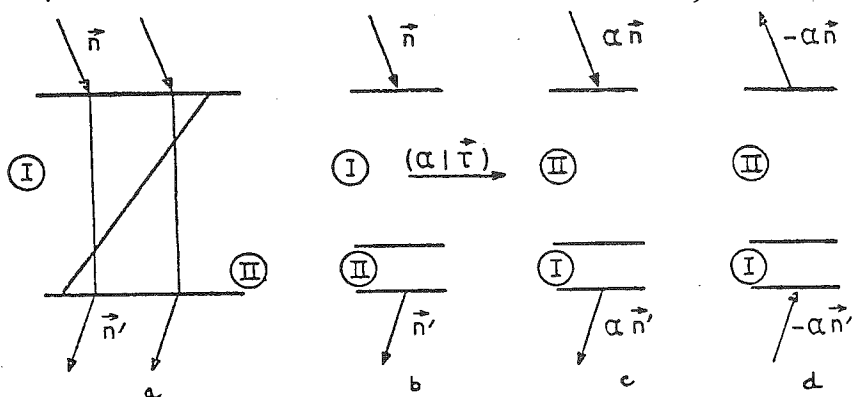


Figure 26 Interface inclinée

Cette première caractéristique conduit à (voir figure 3) :

$$(\alpha|\underline{T}) \in (\alpha|\underline{T}) \in G \cap G (\alpha|\underline{T})^{-1} \quad (a)$$

La seconde à

$$\begin{cases} \alpha \underline{n} = - \underline{n}' \\ \alpha \underline{n}' = - \underline{n} \end{cases}$$

Cas des parois de translation (1|R)

Il y a toujours égalité de fond continu
Il faut un élément du complexe tel que :

$$\left. \begin{aligned} (1|R) (\gamma|\underline{t}) &= (\gamma'|\underline{t}') (1|-R) & (a) ; (\gamma|\underline{t}) \\ (\gamma|\underline{R} + \underline{t}) &= (\gamma'|\underline{-\gamma'R + \underline{t}'} & (\gamma'|\underline{t}') \end{aligned} \right\} \in G$$

$$\gamma = \gamma' \quad \underline{t}' = \underline{t} + \underline{R} + \gamma \underline{R} \quad \text{d'où la condition :}$$

$$\underline{R} + \gamma \underline{R} = \underline{T} \quad \text{translation de réseau}$$

en effet si $(\gamma|\underline{t}) \in G : (1|T) (\gamma|\underline{t}) = (\gamma|\underline{t} + \underline{T}) \in G$

il suffit de vérifier les propriétés d'inversion du temps avec γ (opération binaire).

Pour un cristal centré : $\gamma = \bar{1}$ d'où :

$$\begin{aligned} - \underline{n} &= - \underline{n}' & \underline{n} &= \underline{n}' \\ - \underline{n}' &= - \underline{n} & \underline{n}' &= \underline{n} \end{aligned}$$

Le fond clair dans un cristal centré donne des franges toujours symétriques pour toute orientation du faisceau incident et quel que soit \underline{R} .

Exemple : $Fm\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$

La paroi de translation $(1|1/2 \ 1/2 \ 0) Pm\bar{3}m$ apparaît toujours avec un profil de franges symétrique en fond clair car le cristal est centré.

Si nous considérons dans le coensemble $(1|1/2 \ 1/2 \ 0) \cdot (2[100]^{100})$

$$1/2 \ 1/2 \ 0 + 2[100](1/2 \ 1/2 \ 0) = 010$$

on peut vérifier qu'un fond noir réalisé sur une tâche d'une rangée $[100]^*$ ($\alpha\vec{g}=\vec{g}$) en position de Bragg, conduira à un profil symétrique pourvu que le centre de la sphère d'Ewald se projette sur la médiatrice de Og (O étant l'origine du réseau réciproque et g la tâche sélectionnée). Ceci constitue la généralisation des franges "C" traitées en bifaisceaux (56).

Ces raisonnements s'appliquent à tous les types de défaut de translation et en particulier on peut montrer que sous certaines conditions, des parois de type "α" peuvent donner un profil symétrique en fond noir.

Cas des parois d'inversion $(\bar{1}|2\rho)$

Il est évident que $(\bar{1}|2\rho) (1|o) = (1|o) (\bar{1}|2\rho)$

Ainsi, une telle paroi est toujours symétrique en fond clair.

VI. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE TRES HAUTE RESOLUTION

Cette technique, certes promise à un bel avenir, présente des difficultés de mise en œuvre et il faut se garder d'une interprétation trop intuitive comme nous le signalerons dans le cas d'un défaut d'une structure à longue période. En outre, un interface perturbe le cristal et l'interprétation de l'image à son voisinage est rendue plus délicate. Nous ne développerons pas ici ce genre d'étude, renvoyant par exemple à la référence 57.

C. STRUCTURES ORDONNEES À ANTIPHASES PÉRIODIQUES (APP)

Nous avons vu que deux domaines peuvent être séparés par une interface dont une des opérations du coensemble est une opération de translation ($1|T$). Ces parois délimitent donc des domaines dont la taille, déterminée par la cinétique de croissance, dépend des traitements thermiques qu'ils ont subis. Il existe une classe d'alliages appelés alliages à antiphases périodiques où un nouveau type de mise en ordre conduit à une structure pour laquelle, des parois d'antiphases se répartissent plus ou moins périodiquement, perpendiculairement à une direction de modulation. Chaque domaine se rapporte à une direction de modulation différente et chacune de ces directions correspond à une ancienne direction équivalente de la phase désordonnée.

Ainsi un alliage CuPd 19 at.%, recuit à 400°C pendant 70 heures, présente une transformation ordre-désordre : $Fm\bar{3}m(a,b,c) \rightarrow Pm\bar{3}m(a,b,c)$.

Il n'apparaît donc que des variantes de translation. Cependant cette température de recuit est proche du domaine d'apparition de la structure à antiphases périodiques. La figure 27 montre bien le début du développement de ces antiphases périodiques (dans deux directions perpendiculaires) par un contraste en épingle à cheveux.

Une structure à antiphases périodiques apparaîtrait pour un recuit dans le domaine d'existence de cette phase (58). Un exemple est donné figure 28 pour AuCu II.

I. DIFFRACTION

Les diagrammes de diffraction d'une telle phase, s'analysent ainsi :

- des réflexions fondamentales (seules visibles dans la phase désordonnée)
- des réflexions d'ordre ou de surstructure qui indique le type d'ordre
- des réflexions satellites, alignées perpendiculairement à la direction d'antiphase : si nous désignons par $2\bar{M}$ la période moyenne d'antiphase (\bar{M} est, en unité de a , paramètre de la phase désordonnée

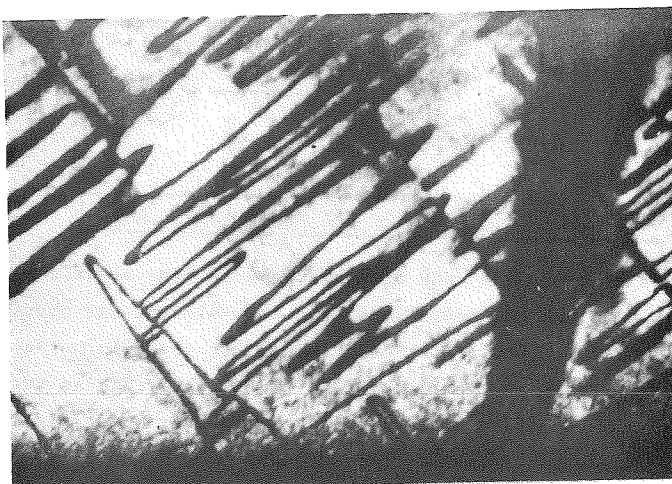


Figure 27 CuPd 19 at.%. Structure proche du domaine à antiphases périodiques.

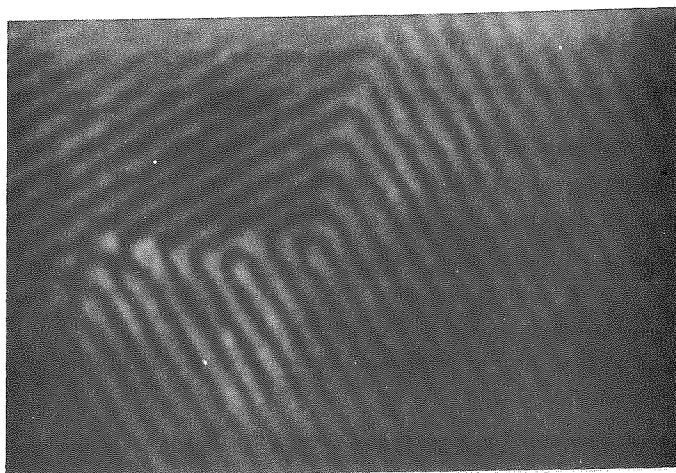


Figure 28 AuCu II. Structure à antiphases périodiques.

le long de la direction de modulation, la longueur entre deux antiphases successives), les satellites du premier ordre seront à $h \pm \frac{1}{2\bar{M}}$ de la réflexion $h k \ell$, ceux d'ordre m à $h \pm \frac{m}{2\bar{M}}$. La valeur de \bar{M} se déduit donc de l'écartement entre satellites du premier ordre. La figure 29 donne deux exemples de diagrammes de diffraction.

Plusieurs faits sont à noter :

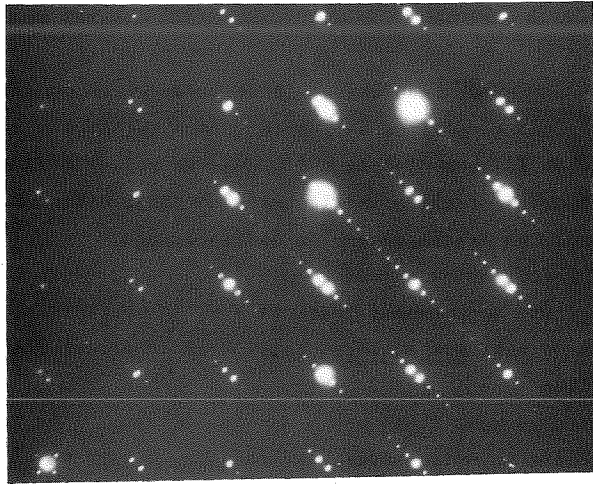
- \bar{M} varie de façon apparemment continue avec la concentration
- \bar{M} prend des valeurs non entières aussi bien irrationnelles que rationnelles
- les satellites restent fins
- les observations en microscopie électronique, à moyenne résolution, obtenues en sélectionnant dans le diaphragme objectif au moins deux réflexions satellites successives, conduisent pour tous les alliages à des images où la séquence périodique apparaît par des franges plus ou moins définies et larges et dont l'écartement correspond à \bar{M} (voir figure 28). A ce niveau de résolution, aucun modèle structural ne peut être déduit.

Le fait même de l'irrationalité de \bar{M} empêche une description satisfaisante car elle conduit à une perte de la symétrie de translation. De plus cette irrationalité peut être due à un manque de résolution expérimental. D'où le risque qu'il y a à "forcer la commensurabilité d'une structure" comme l'a noté Pouget (59) en la décrivant sous une forme d'une structure cristallographiquement plus satisfaisante mais sans réalité physique.

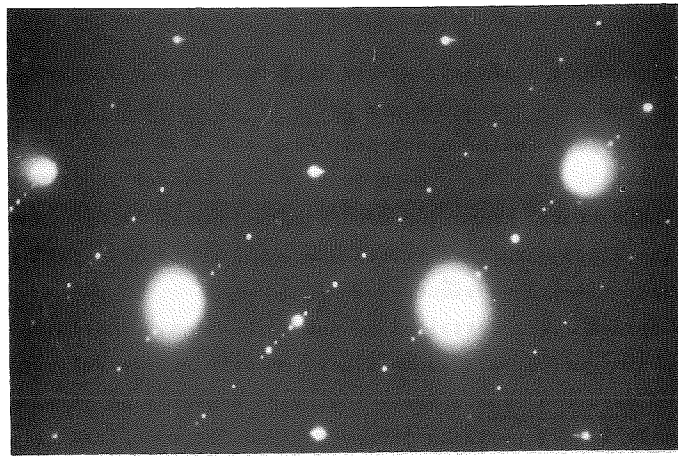
Or il apparaît que certaines de ces structures, dont la stabilité thermodynamique ne fait aucun doute, ne sont pas descriptibles à l'aide d'un groupe d'espace (mais seulement à partir de la symétrie d'orientation). Il y a perte du groupe de translation. Elles seront dites irrationnelles bien que \bar{M} puisse être rationnel "accidentellement".

Une autre classe de structure existe avec \bar{M} restant rationnelle (la distance entre un spot fondamental et un satellite s'exprime sous la forme d'une fraction simple du paramètre). Elles sont descriptibles par un groupe d'espace.

Ces deux cas se rencontrent dans les alliages et existent pour des valeurs moyennes des périodes d'antiphase comparables. En fait, l'incertitude de détermination exacte des positions des réflexions



AuCu II : $\bar{M} = 5,13$



Ag₃Mg : $\bar{M} = 1,75$

Figure 29 Diagrammes de diffraction des structures à longues périodes.

fait que cette distinction mérite une investigation fine pour laquelle la microscopie électronique à haute résolution constitue un outil parfaitement adapté pour de telles structures. On trouvera une bibliographie importante dans un article de revue par S. Ogawa (60).

II. MODELES DE STRUCTURES

Deux modèles permettent d'expliquer les valeurs non entières de \bar{M} en maintenant la finesse des reflexions.

II. 1. Modèle de Fujiwara (61)

Il considère un empilement plus ou moins régulier, selon la direction d'antiphase a , de domaines antiphases de longueurs différentes, celles-ci étant toujours exprimées par des entiers (demi-entier pour les structures $L \mid_0$) mesurés en unités de a .

L'empilement est ainsi défini par une fonction créneau périodique, de période $2\bar{M}$, les mailles étant déplacées du vecteur antiphase ou restant fixes selon que leur position correspond à un créneau positif ou négatif (figure 30 a).

En conséquence, les parois entre ces domaines sont fines et planes sur une large extension. Il est possible d'introduire un désordre dans l'empilement qui conserve la même période moyenne, en considérant une fonction statistique de distribution pour la séquence. Sans ce désordre, nous avons un arrangement régulier avec mélange uniforme ; avec le désordre, on obtient un arrangement irrégulier avec mélange uniforme. Un tel désordre, appelé du premier type (62) ne change ni la géométrie de la diffraction, ni la finesse des spots ; il affecte seulement les intensités et les parois restent planes.

II. 2. Modèle de Jehanno et Péro (63)

Ce modèle introduit une fonction d'ordre de période $2\bar{M}$ qui représente la probabilité d'occupation de l'un des sous réseaux par une espèce chimique donnée dans des plans perpendiculaires à la direction d'antiphase.

Le désordre est également distribué dans chaque paroi. Il en résulte que les parois antiphases ont un intervalle entre elles fluctuant autour de la valeur moyenne \bar{M} . Les parois ne sont plus planes

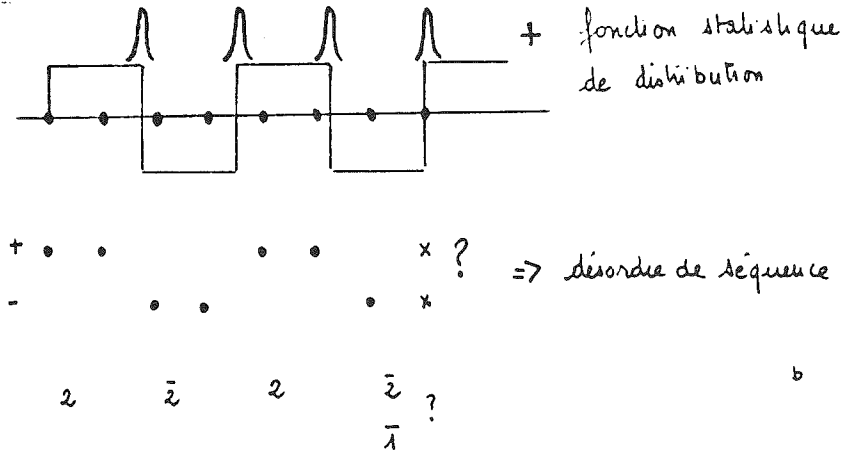
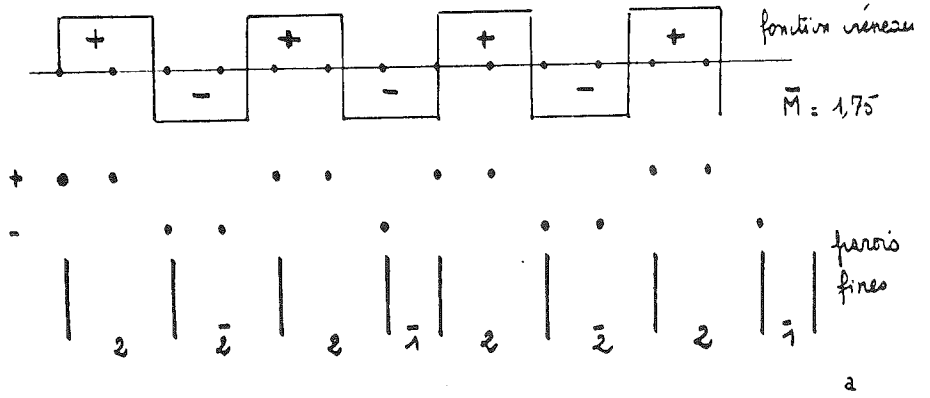


Figure 30 Modèle de Fujiwara

a - cas idéal

b - avec une fonction statistique de distribution

mais au contraire sinueuses avec seulement un espace moyen uniforme (figure 31).

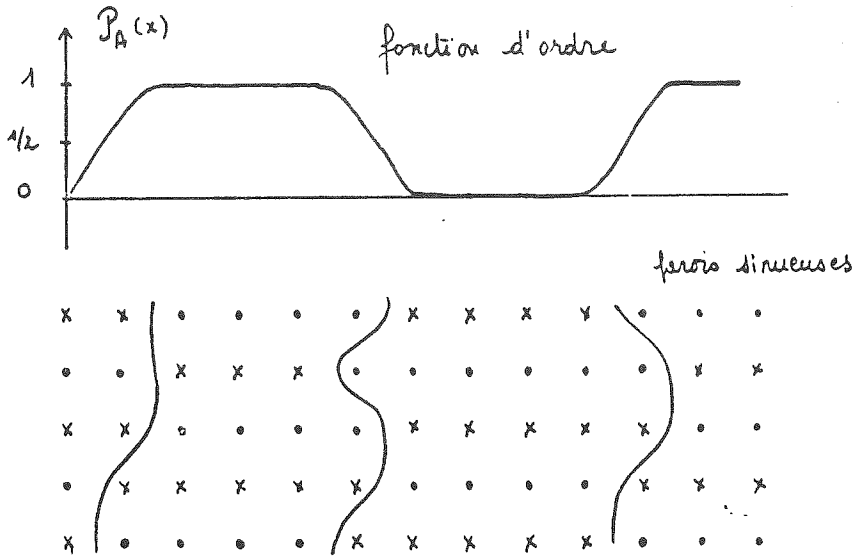


Figure 31 Modèle de Jehanno et Péro

Ainsi la différence structurale essentielle entre ces deux modèles réside dans la nature du désordre. Dans le modèle de Fujiwara, la corrélation à longue distance, parfaite dans les plans perpendiculaires à la direction d'antiphase, réduit le désordre à un désordre d'empilement. Dans celui de Jehanno et Péro, les corrélations à courte distance dans les plans conduisent à des parois fluctuantes.

Il est apparu que ces deux classes de composés existent. Les phases à APP rationnelles sont exemplarisées par Ag_3Mg , celles à A.P.P. irrationnelles par AuCu II, encore que l'"irrationalité" mérite une remarque.

III. A.P.P. RATIONNELLES. Exemple de Ag_3Mg

III.1. Structures (64)(65)(66)

Les investigations préliminaires ont montré que :

- la structure de base est Ll_2 (cubique avec Mg en 000 et Ag en $1/2 \ 1/2 \ 0, 0 \ 1/2 \ 1/2, 1/2 \ 0 \ 1/2$)
- pour 20 à 22 at.% Mg : structure $\text{DO}_{23}(\bar{M}=2)$
- \bar{M} décroît de 2 à 1,67 pour une concentration de magnésium passant de 22 à 27 at.%
- la structure peut être analysée comme un mélange de domaines antiphases de longueurs $M_1=1$ et $M_2=2$ en proportions variées avec un désordre de séquence possible
- \bar{M} semble varier de façon discontinue avec la concentration et prend des valeurs correspondantes à des rapports bien définis :

n_2 domaines de longueur 2
 n_1 domaines de longueur 1
dans la maille

$$\bar{M} = \frac{2n_2 + n_1}{n_2 + n_1}$$

La figure 32 correspond à une composition de 25 at.% Mg ; la structure peut être notée $(2\bar{2}2\bar{2}1)_2$ $a = 72 \text{ \AA}$ $b = c = 4 \text{ \AA}$, $\bar{M} = 18/10 = 1,8$.

Ces résultats ont été obtenus en négligeant un éventuel désordre du premier type. Le problème consiste donc à déterminer comment le désordre peut s'accomoder : soit par un désordre d'empilement, soit au niveau même de la paroi. En utilisant les seules données de diffraction, ce problème n'est pas soluble étant donné qu'une même fonction statistique de distribution donnera, pour les deux modèles, les mêmes intensités de diffraction ; de telles structures sont dites homométriques.* La seule manière expérimentale utilisable est donc la microscopie électronique à haute résolution. En effet, la microscopie avec une résolution moyenne conduit à une visualisation des franges correspondant à un intervalle \bar{M} et elles ont le même aspect pour tous les alliages.

* Selon la direction d'antiphase

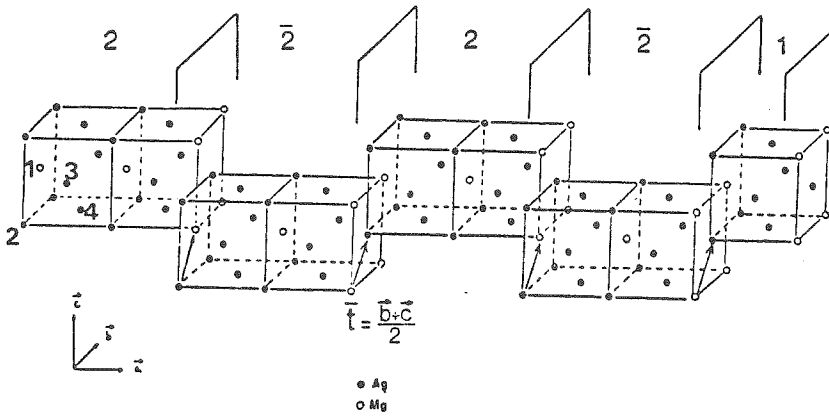


Figure 32 Structure $(2\bar{2}2\bar{2}1)_2$ (demi-maille)

III . 2. Observations par microscopie électronique (67)

La formation de l'image à partir d'un ensemble de faisceaux diffractés inclus dans le diaphragme objectif, réalise une synthèse de Fourier partielle. Mais la fonction de transfert du microscope électronique modifiant phases et amplitudes des faisceaux à la sortie de la lame, rend la corrélation entre l'image et la structure, difficile. Cependant, dans le cas examiné ici, il est relativement simple de distinguer entre les deux types de désordre, la corrélation à longue distance dans les plans perpendiculaires à la direction d'antiphase fait que les images réalisées* dans un plan contenant cette direction seront sensibles aux fluctuations d'empilement et montreront un système de franges rectilignes et parallèles non nécessairement équidistantes ou de même intensité. Au contraire, les images prises dans les mêmes conditions pour un alliage s'ordonnant selon le modèle de Jehanno et Péro, conduiront à des franges sinusoïdes, mal définies avec seulement un même intervalle moyen.

* à partir des taches d'une rangée de surstructure

La figure 33 montre une structure $(2\bar{2}2\bar{2}1)_2$. La défocalisation de la lentille objectif est de l'ordre de -1000 \AA et a été choisie pour visualiser clairement la séquence : les distances entre franges sont de 4 ou 8 Å ce qui correspond à des feuillets de 1 ou 2 mailles en épaisseur.

La figure 34 montre une séquence plus complexe $(2\bar{2}2\bar{2}1\bar{2}2\bar{2}1)_2$ correspondant à $\bar{M} = 32/18$ et à un paramètre de 128 Å selon ce qui est important pour un alliage métallique. En fait cette phase peut s'exprimer comme une syntaxie ordonnée de deux phases plus simples :

$2\bar{2}2\bar{2}1$ et $2\bar{2}2\bar{1}$. Nous retrouvons ainsi un caractère bien connu (dans les systèmes d'oxydes, de sulfures ...) celui des phases infiniment adaptables (68).

Les fautes observées (flèche sur la figure 34) sont principalement des fautes de séquence. Ag_3Mg est donc descriptible à partir du modèle de Fujiwara avec une fonction statistique de désordre.

Quand la composition en magnésium est de l'ordre de 20 at.%, la structure ordonnée est du type DO_{23} et se note $2\bar{2}$. La figure 35 montre une telle structure, l'interfrange de 8 Å correspondant à un feuillet 2. De plus, plusieurs grands domaines sont visibles, séparés par des parois antiphases : sous incidence rasante, une discontinuité des franges au niveau de ces parois se remarque. Le qualificatif "antiphases périodiques" est incorrect et sert seulement à décrire ces structures à partir de la phase ordonnée $\text{L}1_2$:

$2\bar{2}2\bar{1}$	$\bar{M} = 1,75$	$P4/mmm$
$(2\bar{2}2\bar{2}1)_2$	$\bar{M} = 1,80$	$I4/mmm$
$(2\bar{2}2\bar{2}1\bar{2}2\bar{2}1)_2$	$\bar{M} = 1,77$	$I4/mmm$
$\text{DO}_{23} = 2\bar{2}$	$\bar{M} = 2$	$I4/mmm$

Un autre alliage se décrit par ce modèle : Au_4Zn (69)

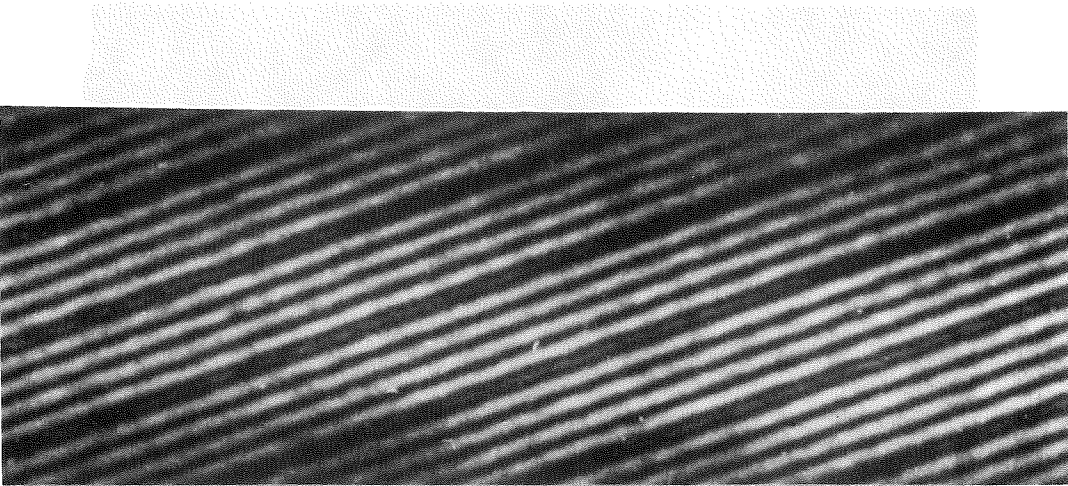


Figure 33 Ag_3Mg séquence $(\bar{2}\bar{2}\bar{2}\bar{2}1)_2$

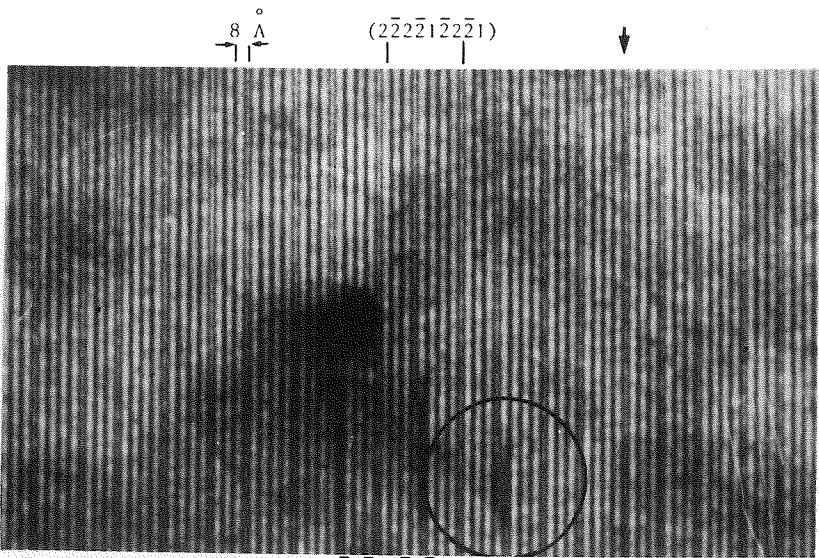


Figure 34 Ag_3Mg séquence $(22221 \bar{2}\bar{2}\bar{2}\bar{1})_2$ (la flèche indique une faute de séquence, le cercle montre une faute au niveau des parois.

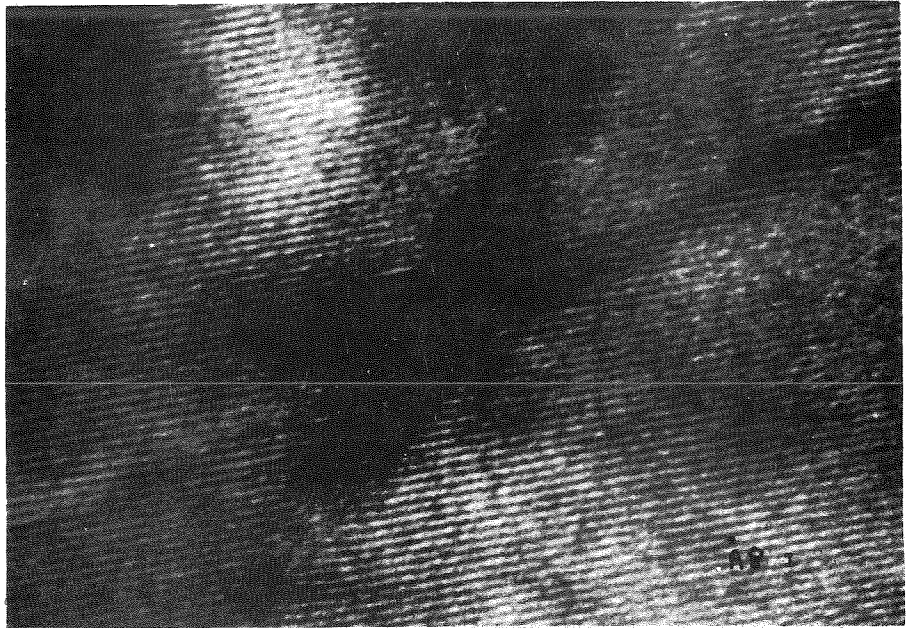


Figure 35 Ag₃Mg structure DO₂₃(22)

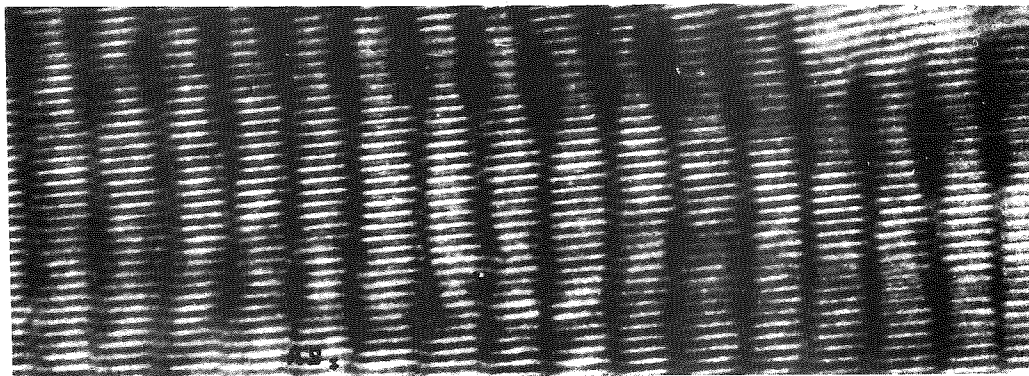


Figure 37 AuCu II. Structure à antiphases périodiques.

IV. A.P.P. IRRATIONNELLES : Exemple AuCu II

AuCu II, prototype de ces alliages, a été le plus étudié depuis que Johansson et Linde en ont proposé la structure représentée sur la figure 36 (70).

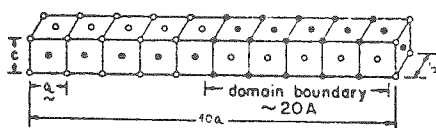


Figure 36 Structure AuCu II

Cette structure idéale, analogue à la précédente, est constituée de 5 mailles tetragonales alignées selon a suivies par 5 autres décalées de $\frac{b+c}{2}$. Elle s'obtient par la transition, vers 385° , de AuCu I tétragonal. ² Les premiers clichés de microscopie électronique remontent à 1959 (71) (72) (73) (74), mais des informations structurales au niveau des parois requièrent la technique de haute résolution (en sélectionnant des réflexions satellites successives). Ce type d'images montre des parois fluctuantes et mal définies (figure 37). La valeur de \bar{M} varie continuellement avec la composition et ne s'exprime pas sous la forme d'une fraction simple. Sur la figure 37, les franges transverses rectilignes, résultant d'interférences de réflexions fondamentales, sont séparées par 2\AA et correspondent à la succession des plans d'or et de cuivre. Le décalage qu'elles subissent au niveau de la paroi fluctuante correspond au vecteur antiphase (en projection) (75).

Ce caractère fluctuant des parois n'est pas lié aux valeurs irrationnelles de \bar{M} . Le cliché 37 a été réalisé sur un alliage où \bar{M} est égal à 5 exactement.

Avec des alliages Au (Cu,Zn), la valeur de \bar{M} décroît vers 2,

comparable aux valeurs de \bar{M} obtenues pour Ag_3Mg . Cependant, les parois restent fluctuantes et ce type d'alliage se décrit aussi à partir du modèle de Jehanno et Péro. Il y a perte de la symétrie de translation (sauf pour une structure moyenne) et aucun groupe d'espace n'est utilisable.

Remarque - D'autres modulations de position et de composition sont nécessaires pour justifier les intensités diffractées mais ne sont pas détectables sur les images (76).

V. AUTRES PHASES ORDONNEES A LONGUE PERIODE

Dans le domaine de la chimie minérale, de nombreuses phases ordonnées à longue période ont été mises en évidence principalement par microscopie électronique. Notamment les systèmes où des plans cristallographiques de cisaillement s'ordonnent avec des intervalles qui varient selon la stoechiométrie; on trouvera des références sur ces structures dans la partie consacrée à la microscopie électronique à haute résolution.

D. IMAGES DE STRUCTURES

Cette technique, liée à l'amélioration du pouvoir de résolution des microscopes (77), consiste à sélectionner simultanément dans le diaphragme objectif un grand nombre de faisceaux. L'information sur la structure est d'autant plus fine que le nombre de faisceaux sélectionnés est grand.

Mais contrairement aux rayons X, l'image n'est pas directement corrélable au potentiel cristallin.

En effet :

- l'amplitude complexe diffractée dans une direction réciproque \underline{g} n'est pas directement reliée au coefficient de Fourier du potentiel $V_{\underline{g}}$ mais s'exprime comme solution d'un système d'équations différentielles où le potentiel apparaît par la matrice de diffraction (voir B. I.)
- chaque faisceau \underline{g} sélectionné est modifié en phase et en amplitude par les aberrations optiques du microscope électronique.

Ainsi, la synthèse de Fourier se fait à partir de coefficients qui peuvent être très largement modifiés par rapport aux coefficients de Fourier du potentiel et l'image, très dépendante des conditions expérimentales, peut varier beaucoup même pour de faibles modifications de celles-ci.

Toutefois, il est possible de calculer ces amplitudes complexes; mais ce calcul requiert beaucoup de paramètres expérimentaux que nous ne connaissons pas toujours avec une grande précision. Les principaux sont :

- le nombre de faisceaux à considérer
- l'épaisseur de l'échantillon
- l'orientation exacte du cristal
- les coefficients d'aberration de sphéricité et chromatique
- la défocalisation de la lentille objectif
- la divergence du faisceau

Ceci montre qu'il faut se garder d'une interprétation par trop intuitive de l'image ; ce n'est que sous certaines conditions restric-

tives que l'image (36) correspond à une projection du potentiel cristallin (78): cristaux très minces (épaisseur inférieure à 30 Å) et qui ne contiennent que des atomes relativement légers. L'objet est alors assimilable à un objet de phase. De plus les conditions expérimentales doivent être telles que l'effet des aberrations, représenté par une fonction de transfert, affecte l'ensemble des faisceaux sélectionnés dans le diaphragme de la même façon (voir plus loin : défocalisation de Scherzer (79)). Bien que de telles conditions sont rarement atteintes une fâcheuse tendance a souvent conduit les microscopistes à corréler les points "blancs ou sombres " apparaissant sur les images et résultant du phénomène classique d'interférence à des colonnes de lacunes ou d'atomes dans la structure.

Les premières images de structures ont été obtenues par Ijima sur des composés du type oxyde dont les structures se caractérisent par des empilements variés d'octaèdres (78). En d'autres termes, ces structures sont décomposables en grandes "entités structurales" (colonne d'octaèdres, larges tunnels vides...) et sont bien adaptées à ce type de microscopie. La résolution du microscope requise est de l'ordre de 3,5 Å ce qui est aisément obtenu avec les appareils modernes. Il a donc été possible, dans ce cas, de corréler image et structure avec une bonne certitude. Ainsi, les désordres locaux ont pu être décrits (voir par exemple (80)(81)(82)). Le problème est un peu différent pour les structures métalliques pour lesquelles le domaine de résolution nécessaire se situe autour de 2,5 Å, cette valeur étant la limite avec des appareils opérant sous 200 kV.

I. CALCUL DES AMPLITUDES DIFFRACTÉES

Les conditions de diffraction sont "très largement multifaisceaux". Les méthodes traditionnelles d'intégration d'un système d'équations différentielles (par exemple Runge-Kutta-Hamming) ne sont pas adaptées. La méthode la plus employée, due à Cowley et Moodie (83) est dite "multislice". Elle consiste à diviser le cristal en tranches et à considérer le potentiel de chaque tranche comme un potentiel projeté sur un plan : l'onde incidente subit des changements de phases successifs dus aux divers plans de potentiel projeté et aux propagations entre ces plans (36)(84). Cette méthode conduit à une formule itérative bien adaptée au calcul électronique (85)(86)(87).

Une autre méthode, moins pratiquée mais plus simple consiste à exprimer les amplitudes diffractées ϕ_g en série polynomiales de l'épaisseur z (88)(89).

$$\phi_g = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(g)} z^n$$

Les coefficients des polynomes sont obtenus par iteration à partir du système d'équations différentielles (B-I):

$$a_{n+1}^{(g)} = \frac{i\pi}{n+1} \sum_{g'} S_{gg'} a_n^{(g')}$$

d'où l'expression simple :

$$\phi_g = \delta_{g_0} + \sum_{n=1}^N \frac{(i\pi)^n (S)^n}{n!} z^n$$

où S désigne la matrice de diffraction. Les simulations présentées ont été obtenues par cette méthode.

II. FONCTION DE TRANSFERT DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE (90)(91)

Chaque faisceau g inclus dans le diaphragme est affecté par une fonction de transfert $T(u)$ qui ne dépend que de la distance u entre le spot g et l'intersection de l'axe optique avec le plan de diffraction. L'amplitude complexe résultante se note $\phi(u) T(u)$.

Les principaux termes de cette fonction de transfert sont :

- le retard de phase dû à la défocalisation ϵ de la lentille objectif $\pi \lambda \epsilon u^2$ (92)

- celui dû à l'effet de l'aberration de sphéricité C_s : $\frac{\pi}{2} \lambda^3 C_s u^4$ (93)(94) ces deux termes contribuant par :

$$\exp(-i \chi(u)) \text{ avec } \chi(u) = \frac{\pi}{2} \lambda^3 C_s u^4 + \pi \lambda \epsilon u^2$$

C_s est de l'ordre de 1,5 à 2,5mm pour le microscope de haute résolution.

- l'effet d'atténuation de l'amplitude due à l'aberration chromatique Δ qui regroupe la dispersion en énergie des électrons émis

et les instabilités électriques de tension et de courant lentille objectif (95) :

$$\exp - \frac{\pi^2}{2} \lambda^2 \Delta^2 u^4$$

- l'effet de divergence du faisceau qui se traduit par un ensemble de vecteurs d'onde incidents contenu dans le cône de divergence de demi angle Θ_c . Une expression analytique de cet effet d'atténuation est :

$$D(u) = \frac{2J_1 [2\pi\Theta_c \{ \epsilon u + \lambda(\lambda C_s - i\pi\Delta^2)u^3 \}]}{2\pi\Theta_c + \lambda(\lambda C_s - i\pi\Delta^2)u^3} \quad (96)$$

où J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1.

Ces deux dernières expressions s'établissent pour le cas d'objet de phase faible. Néanmoins nous les utilisons dans le calcul.

La fonction de transfert globale s'exprime donc par :

$$T(u) = \{ \exp - i\chi(u) \} \{ \exp - \frac{\pi^2}{2} \lambda^2 \Delta^2 u^4 \} D(u)$$

La partie imaginaire de $T(u)$ calculée pour un microscope Jéol 120 CX opérant à 100 kV, équipé d'une platine goniométrique avec :

$C_s = 26\text{mm}$, $\Delta = 50$, $\epsilon = - 2600 \text{ \AA}$,
est donnée sur la figure 38

III. SYMETRIE DE L'IMAGE

Pourvu que l'image soit réalisée avec le faisceau incident selon l'axe optique, la symétrie de l'image est celle du cristal projeté selon cet axe. En effet, la symétrie de la fonction de transfert est celle du cylindre et ne modifie donc pas la symétrie résultante (97).

On trouvera des exemples de discussion des contrastes avec les conditions expérimentales par exemple dans (99)(100)(101)(102)(103). Un défaut modifiant localement la symétrie de l'objet, apparaîtra par une perturbation locale de la symétrie de l'image. L'évaluation de cette perturbation s'avère difficile, des défauts de nature différentes pouvant conduire à des images qualitativement semblables.

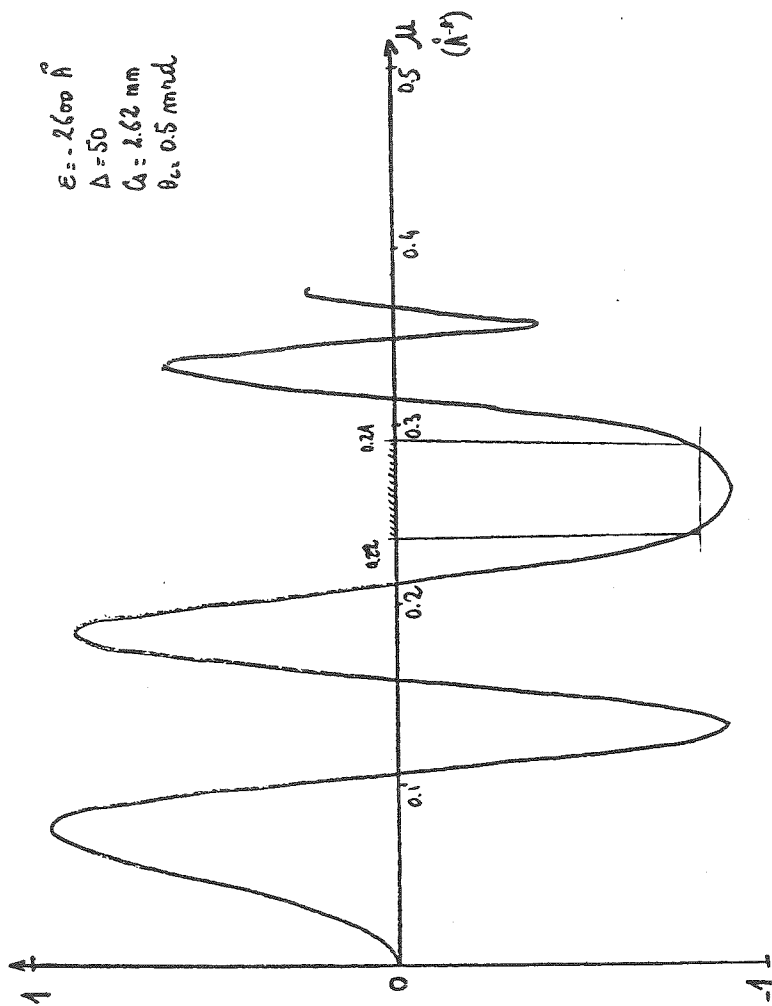


Figure 38 Partie imaginaire de la fonction de transfert. Il y a une large gamme de fréquences spatiales correctement transmises entre 0,22 et 0,29 \AA^{-1} et qui correspondent au palier $T(u) \approx -i$

IV. IMAGES DE STRUCTURE DANS Ag_3Mg

L'utilisation d'un diaphragme objectif incluant environ 150 faisceaux permet de réaliser des images de structure de la phase $(2\bar{2}2\bar{2}1)_2$ de Ag_3Mg . La figure 39a correspond à une défocalisation de - 2600 Å, la 39 b à - 2200 Å. Les contrastes différents peuvent être comparés aux simulations sur ordinateur (encadrés dans les photos) réalisées pour une épaisseur de 80 Å. La fonction de transfert pour 39 a est représentée figure 38; pour 39 b, le seul paramètre différent est la défocalisation. On remarque que la symétrie des images est bien celle de $I4/mmm$ projetée selon $[010]$, c'est-à-dire C_{mm} . On note aussi qu'à ce niveau de résolution le modèle de Fujiwara avec des parois planes est bien vérifié. D'autres images, mais réalisées en position de fond noir peuvent conduire à des interprétations erronées de la nature des séquences d'empilement (104).

V. ETUDE D'UN DEFAUT (105)(106)

Sur la micrographie 34 un défaut entouré par un cercle apparaît au niveau de la paroi. Bien que décrit par le modèle de Fujiwara, l'alliage présente des imperfections qui ne rentrent pas dans le cadre de ce modèle. Un feuillet de deux mailles d'épaisseur se transforme en un feuillet de 1 maille d'épaisseur.

Une image de haute résolution montre un déplacement progressif entre les deux flèches, des points blancs (figure 40). Une telle image suggère un caractère displacif pour ce défaut : le Mg du site 000 (1 sur figure 32) se déplace progressivement vers le site du type $0\ 1/2\ 1/2$, (2 sur figure 32) tandis que simultanément l'argent de 2 se déplace vers 1. Ce type de défaut est cependant improbable dans une structure aussi compacte que Ag_3Mg et il semble plus raisonnable de penser que le défaut est de nature substitutionnelle : il y a substitution progressive par Ag du Mg des sites du sous réseau 1 et inversement par Mg de Ag du sous réseau 2. Un tel défaut a été simulé dans les mêmes conditions que les images en adoptant une structure simplifiée : substitution progressive d'un atome par une lacune. Le modèle de la figure 41 a conduit à une image simulée 41 b et le contraste est bien qualitativement celui de l'image expérimentale. En fait il est raisonnable de penser que le passage d'un feuillet de 2 à 1 se fait de

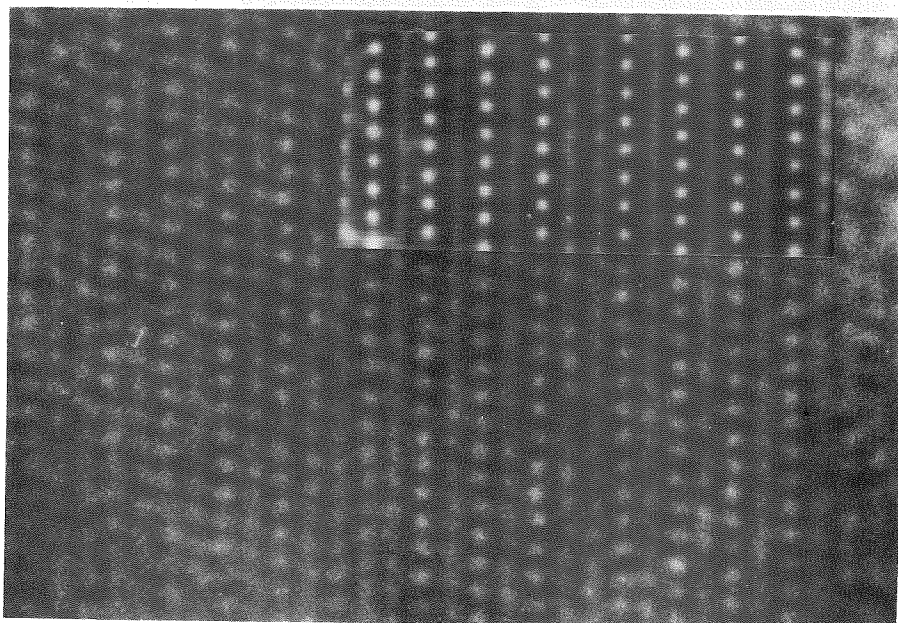
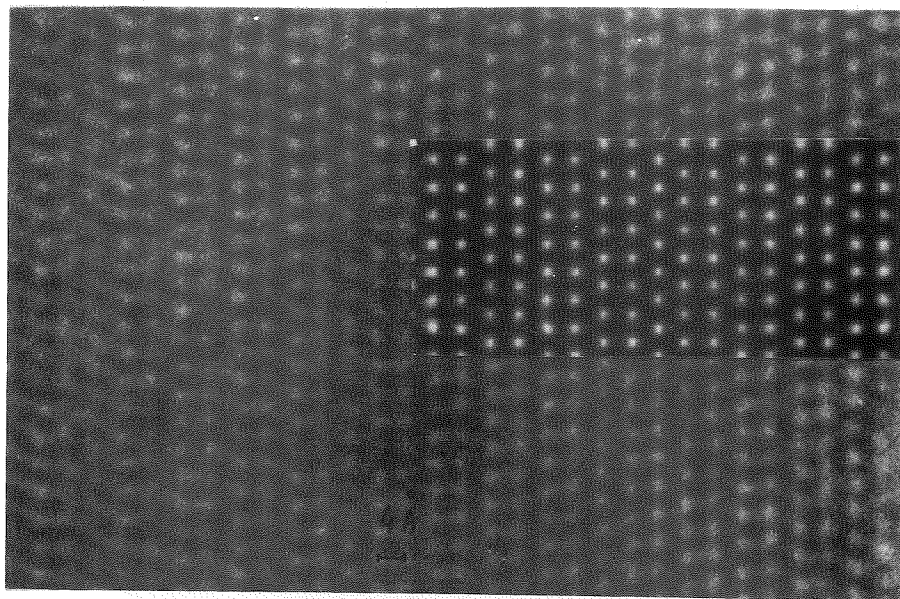


Figure 39 Images de structure de $(2\bar{2}221)_2$ de Ag_3Mg et simulations

- a : $\epsilon = - 2600 \text{ \AA}$

- b : $\epsilon = - 2200 \text{ \AA}$

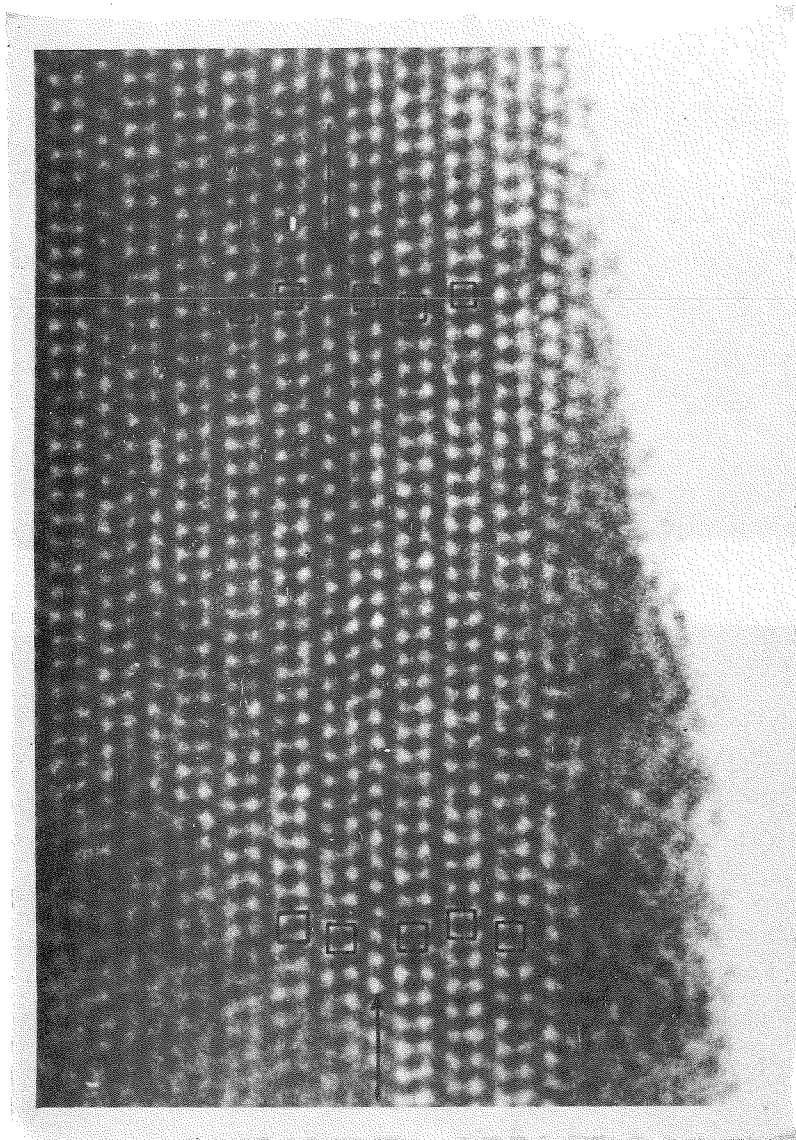


Figure 40 Défaut de structure dans Ag₃Mg passage de $\downarrow 22122\dots$ a $\uparrow 222\bar{1}2\dots$

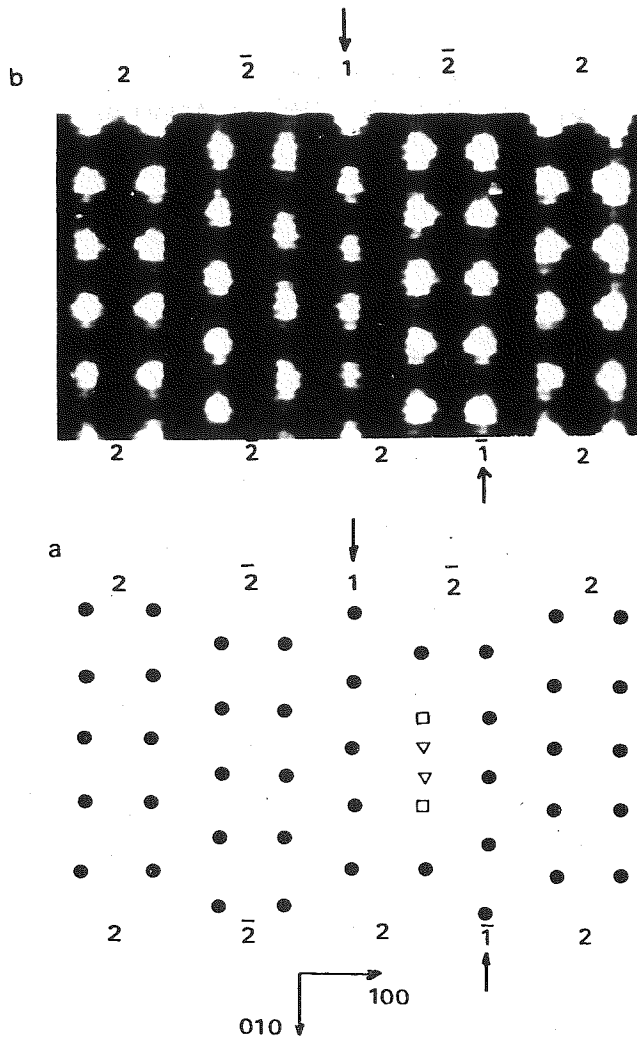


Figure 41

Simulation (a) de l'image d'un défaut substitutionnel représenté (b) par les taux d'occupations :

- 1
- ◻ 2/3
- ◻ 1/3

manière abrupte au niveau d'un défaut incliné (figure 42), ce qui est équivalent pour les colonnes selon k_0 aux substitutions progressives précédemment décrites.

Cet exemple illustre bien la nécessaire prudence indispensable à l'interprétation des images de haute résolution, principalement pour la description des défauts.

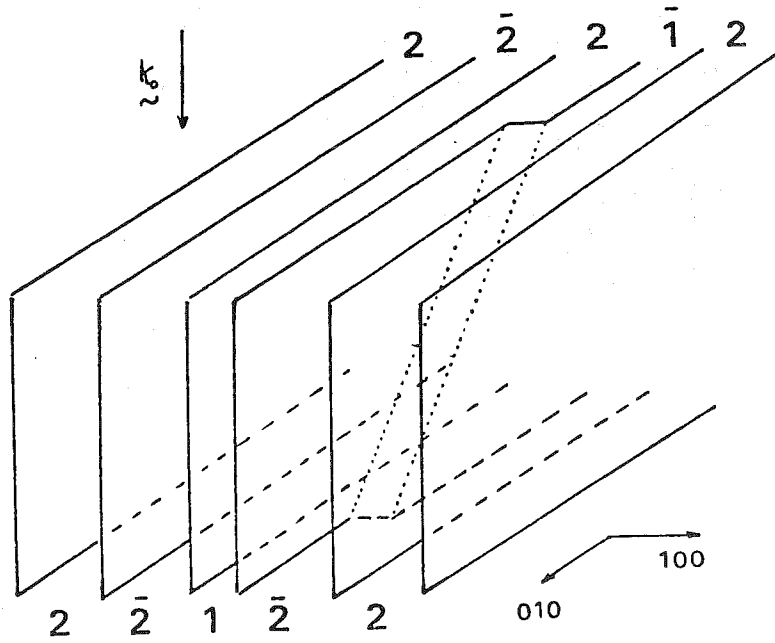


Figure 42 Défaut incliné au niveau duquel il y a transformation des feuillets selon $2 \rightleftharpoons 1$

E. DÉTERMINATION DES STRUCTURES ORDONNÉES POSSIBLES DANS LE CAS
DES TRANSITIONS ORDRE DÉSORDRE DE SUBSTITUTION

La transition ordre désordre de substitution est historiquement la plus anciennement connue (exemple fameux des alliages Au-Cu (107)), elle est caractérisée par l'invariance des sites entre les phases ordonnée et désordonnée et une redistribution des atomes (la mise en ordre) sur ces sites au franchissement de la température critique. On passe d'une occupation aléatoire de deux ou plusieurs type d'atomes sur une (ou plusieurs) familles de Wyckoff, à une occupation privilégiée d'un type donné sur un sous ensemble de cette famille de Wyckoff. Le résultat est un matériau, ordonné par substitution, dans lequel les anciens sites équivalents se sont scindés en familles non équivalentes ordonnées. En général, une telle transition s'accompagne d'une déformation homogène que nous ne considérerons pas ici. Dès lors, à métrique constante, le réseau période du matériau ordonné est un sous groupe au sens large de celui de la phase désordonnée. En effet, le fait qu'une famille de Wyckoff se scinde en sous ensembles non équivalents, signifie qu'il y a eu PERTE de symétrie lors de la mise en ordre et qu'en particulier le groupe de translation du matériau ordonné est sous groupe au sens large de celui de la structure parent. On peut donc en déduire que les sites de mise en ordre, conduisant à une structure périodique, peuvent être décrits par des sous réseaux ayant au moins la périodicité de la structure ordonnée.

I. PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DES SOUS RESEAUX

I. 1. Définitions

1) Nous dirons d'une fraction d'une famille de Wyckoff qu'elle forme un sous réseau si elle admet au moins un ensemble d'automorphismes formant un groupe de translation

2) L'ensemble de tous les automorphismes du sous réseau est appelé le groupe de symétrie du sous réseau ; le sous réseau possédant un groupe de translation discret, son groupe de symétrie est un groupe d'espace : c'est le groupe symmorpho holoèdre compatible avec la métrique du groupe de translation

I. 2. Exemples

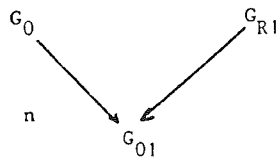
1) le sous réseau trivial. Considérons la position générale x, y, z d'un cristal orthorhombique $Pna2_1$ et extrayons de cette famille le sous ensemble formé par les points $x + n, y + p, z + q$ $n, p, q \in \mathbb{Z}$ on a construit ainsi un sous réseau possédant comme groupe de translation le groupe des translations primitives du cristal ; la symétrie de ce sous réseau sera donc $Pm\ m\ m$ groupe symmorphie holoèdre de la classe orthorhombique.

2) Sous réseau total ou complet (Lattice Complexe). Certaines familles de Wyckoff définissent des sous réseaux sans qu'on ait besoin d'en extraire un sous ensemble ; c'est le cas de nombreuses positions de haute symétrie ou de positions avec des valeurs particulières des paramètres x, y ou z . Soit ainsi la position 2a) 000, $1/2\ 1/2\ 1/2$ du groupe $Pm\ 3n$; la famille complète définit un sous réseau $Im\ 3m$.

Il est à noter que le groupe de symétrie d'un sous réseau n'est pas, en général, un sous groupe du groupe d'espace de la structure, y compris pour son sous groupe de translation qui peut être surgroupe de celui du cristal (exemple du sous réseau 2a de $Pm\ 3n$ qui est $Im\ 3m$). On notera aussi que la transition ordre-désordre de substitution ne peut pas faire intervenir uniquement des sous réseaux complets puisqu'à la transition les familles de Wyckoff se scindent en plusieurs familles non équivalentes.

I. 3. Sous réseaux équivalents

Choix ayant été fait d'un sous réseau R_1 au sein d'une famille de Wyckoff il est toujours possible, si le sous réseau n'est pas complet, de le transformer en un sous réseau équivalent en appliquant une quelconque opération du groupe d'espace G_0 de la structure qui n'appartient pas au groupe de symétrie G_{R_1} du sous réseau.



Le nombre de sous réseaux équivalents est donc égal à l'indice de G_0 dans le groupe intersection $G_{01} = G_0 \cap G_{R_1}$.

Cependant la décomposition en complexes associés de G_0 sur G_{01} ne conduit en général pas à une partition de la position de Wyckoff sur laquelle est construite R_1 car deux quelconques des sous réseaux équivalents peuvent avoir des noeuds communs. Par exemple considérons la position 1a de Pm3m et construisons le sous réseau (a, b, 2c). Son groupe de symétrie est P4/mmm : il y a donc :

$$n = \frac{|Pm3m(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c})|}{|P4/mmm(\underline{a}, \underline{b}, \underline{2c})|} = \frac{48}{16} \cdot 2 = 6$$

sous réseaux équivalents. Il est facile de voir cependant que ces sous réseaux ont entre eux des noeuds communs : l'application du ternaire selon [111] laisse le noeud 000 invariant alors qu'elle change le sous réseau quadratique selon c en équivalent quadratique selon a.

Si l'on s'intéresse à la transition ordre désordre, on voit que les sous réseaux équivalents dans la structure ordonnée doivent être tels qu'ils n'ont aucun noeud commun. En effet, une fois la mise en ordre établie, les sous réseaux sont occupés par des atomes de natures différentes et donc leurs noeuds sont tous distincts. Nous dirons donc d'un sous réseau qu'il est un sous réseau d'ordre ou de permutation si et seulement si tous les éléments de G_0 le transforment :

- soit en lui même
- soit en l'un quelconque de ses équivalents et de telle sorte que :

$$\forall j \neq k \leq n \quad R_j \cap R_k = \emptyset$$

I. 4. Sous réseaux de permutation (ou d'ordre).

Désignons par $(\gamma|\nu)$ le sous ensemble des éléments du groupe G_0 qui laisse invariant le noeud ρ_0 du sous réseau R_0 . L'ensemble des noeuds du sous réseau peut s'écrire :

$$(1|R'_0) \rho_0 = \rho_0 + R_0$$

Pour que $(\gamma|v)$ transforme le sous réseau en lui même , il faut et il suffit que :

$$\forall R_0 \in \{R_0\} \exists R'_0 \in \{R_0\} \quad \text{tel que}$$

$$(\gamma|v) (1|R_0) \rho_0 = (1|R'_0) \rho_0 = \rho_0 + R'_0$$

soit $(1|\gamma R_0) (\gamma|v) \rho_0 = (1|R'_0) \rho_0$

soit $R'_0 = \gamma R_0$ car $(\gamma|v) \rho_0 = \rho_0$

En d'autres termes, il faut que le sous réseau se transforme en lui même par toutes les opérations de symétrie des sites (équivalents puisqu'appartenant à une même famille de Wyckoff) qui le constituent.

Cette condition est nécessaire et suffisante pour que l'ensemble des sous réseaux équivalents n'aient aucun noeud commun.

Un sous réseau est un sous réseau de permutation si et seulement si son groupe de symétrie inclut au sens large la symétrie de site de la position de Wyckoff sur laquelle il est construit.

Considérons à titre d'illustration l'exemple précédent la de $Pm\bar{3}m$ le site la ayant la symétrie $m\bar{3}m$ on ne pourra construire des sous réseaux de permutation sur la que s'ils admettent la classe de symétrie $m\bar{3}m$ par exemple le sous réseau $(000, 200, 020, 002 + 111)$ centré I est un sous réseau d'ordre car il a le groupe de symétrie $m\bar{3}m$.

Une conséquence des sous réseaux de permutation est que, tout sous réseau construit sur la position générale de symétrie I est un sous réseau de permutation.

On démontre aussi que le groupe G_{01} , intersection de G_{R1} avec G_0 est pour un sous réseau d'ordre le groupe symmorphie produit semi direct de la symétrie de site par le sous groupe de translation du sous réseau. Exemple : position 2a de $P4/m\bar{2}m$; symétrie 2a : $4/m \cdot 0,0,0$; $1/2, 1/2, 0$.

On prend le sous réseau $(\underline{a+b}, \underline{b-a}, \underline{c})$ de symétrie quadratique, donc de permutation. On a immédiatement :

$$G_{01} = 4/m \otimes P(\underline{a+b}, \underline{b-a}, \underline{c}) = P4/m(\underline{a+b}, \underline{b-a}, \underline{c})$$

Les sous réseaux de permutation jouissent de propriétés cristallographiques remarquables, du fait qu'ils n'ont pas de noeuds communs l'ensemble des sous réseaux équivalents réalisent une partition de la famille de Wyckoff sur laquelle ils ont été construits :

$$W = \bigcup_j R_j$$

Le nombre de sous réseaux équivalents n (qui est l'indice de G_0 dans G_{01}) est appelé la MULTIPLICITE du sous réseau. Comme conséquence directe, les compositions à la maille ordonnée parfaite des espèces chimiques qui s'ordonnent sont dans des rapports de fractions entières de la multiplicité.

Exemple : $Fm3m$
 site $4a$ $m3m$: $000, 1/2 \overset{\curvearrowright}{1/2} 0$

On construit le sous réseau $P(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c})$ de symétrie $m3m$ (donc de permutation) :

$$G_{01} = m3m \otimes P(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}) = Pm3m(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c})$$

$$n = i(Fm3m/Pm3m) = 4$$

On pourra fabriquer les structures A_3B , A_2B_2 , AB_3 pour deux espèces ordonnées, ABC_2 pour trois espèces et $ABCD$ pour quatre.

Propriété fondamentale des sous réseaux de permutation

L'ensemble des sous réseaux de permutation équivalents forme une base de représentation du groupe d'espace de la structure.

Cette propriété peut s'énoncer de façon équivalente par : le groupe d'espace G_0 de la structure désordonnée est HOMOMORPHE à un groupe de permutation TRANSITIF de n objets, où n est la multi-

plicité du sous réseau.

Exemple : le groupe trivial Γ_{xyz}

Considérons les sous réseaux construits sur les translations du groupe G_0 à partir de la position générale x, y, z . La symétrie du site étant 1 ces sous réseaux forment un ensemble de sous réseaux de permutation. La multiplicité n est ici simplement le nombre de points du motif asymétrique général compatible avec le groupe G_0 .

Le groupe transitif Γ_{xyz} homomorphe G_0 réalisé sur la position générale avec les translations du groupe G_0 est appelé le groupe trivial Γ_{xyz}

II. DERIVATION DES STRUCTURES ORDONNEES (108)

Convenons, pour la clarté et la simplicité de l'exposé, de restreindre à 2 (A,B) les espèces chimiques qui s'ordonnent et supposons que dans l'état désordonné elles se répartissent aléatoirement sur une seule famille de Wyckoff. Le problème que nous nous proposons de résoudre est le suivant .

Etant donné un sous réseau de permutation de multiplicité n ,

- 1- combien de structures ordonnées différentes de stoechiométrie à la maille $A_{\ell}B_{n-\ell}$ peut-on obtenir ?
- 2- Quelles sont ces structures ?

La première question consiste donc en la recherche du nombre de combinaisons de ℓ objets dans n et qui soient non équivalentes cristallographiquement : la seconde question consiste en la sélection parmi les éléments de G_0 de ceux qui laissent invariants ou échangent entre eux les ℓ sous réseaux choisis (alors, bien sûr, ils laisseront invariants ou échangeront entre eux les $n-\ell$ sous réseaux restants).

Pour répondre à la première question il est nécessaire de connaître le groupe Γ_R homomorphe de G_0 sur la base des sous réseaux R afin de déterminer si deux combinaisons données de ℓ sous réseaux dans n sont ou ne sont pas équivalentes, c'est-à-dire peuvent être déduites l'une de l'autre par une opération de symétrie de la structure désordonnée ou non.

Soient R_1, R_2, \dots, R_n les n sous réseaux équivalents et désignons par $G_{012 \dots n}$ le groupe intersection :

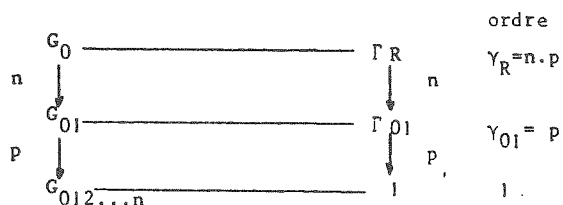
$$G_{0;2\dots n} = G_0 \cap G_{R_1} \cap G_{R_2} \cap \dots \cap G_{R_n}$$

Ce groupe représente l'ensemble des éléments de G_0 qui laissent SIMULTANEMENT invariants les n sous réseaux. Il s'en suit que son groupe homomorphe sur la base des sous réseaux se réduit à l'élément IDENTITE:

$$G_{0;2\dots n} \rightarrow 1$$

Le groupe G_{01} est un surgroupe de $G_{0;2\dots n}$, désignons par p l'indice de G_{01} dans $G_{0;2\dots n}$; il lui correspond par l'homomorphisme un groupe Γ_{01} , sous groupe de Γ_R homomorphe de G_0 , et qui contient toutes les permutations de Γ_R qui laissent le sous réseau 1 invariant. Dès lors Γ_{01} est d'ordre p puisqu'à $G_{0;2\dots n}$ ne correspond que l'identité.

Enfin, d'après la définition, on sait que G_0 est l'indice n dans G_{01} si bien que Γ_R sera lui même d'indice n dans Γ_{01} .



Il s'ensuit que le groupe Γ_R homomorphe de G_0 sur la base des n sous réseaux a un ORDRE égal à un multiple entier de fois la multiplicité du sous réseau : c'est un groupe transitif (voir autre démonstration page 30 dans (109))

$$\gamma_R = n \cdot p$$

Exemple : quel est l'ordre du groupe trivial ? la position générale n 'étant sur aucun élément de symétrie de G_0 on a :

$$G_{01} = 1 \text{ et } P(a, b, c) = P1(a, b, c)$$

le cristal étant décrit dans sa maille primitive (a, b, c) .

De même le groupe $G_{012\dots n}$ se réduit à $P1(a, b, c)$ si bien que $p = 1$ d'où : $\gamma_{xyz} = n$

II. 1. Construction du groupe Γ_R

Comme $G_{012\dots n}$ est le noyau de l'homomorphisme (il lui correspond l'élément neutre) on va décomposer G_0 en complexes associés de $G_{012\dots n}$:

$$G_0 = \bigcup_{i=1}^p \cdot^n (g_i | t_i) G_{012\dots n}$$

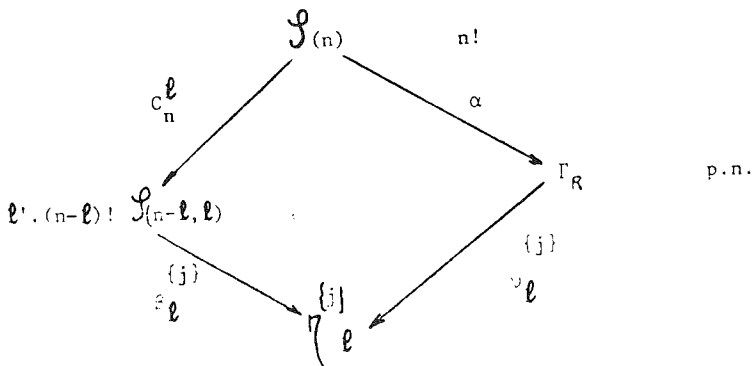
A chaque complexe $(g_i | t_i) G_{012\dots n}$ il correspond biunivoquement une opération de permutation π de Γ_R

$$(g_i | t_i) G_{012\dots n} \leftrightarrow \pi_i \in \Gamma_R$$

II. 2. Dénombrement des structures ordonnées possibles

* Γ_R est sous groupe au sens large du groupe des permutations de n objets d'ordre n : $\mathcal{S}(n)$

* les groupes de permutation $\mathcal{P}_l^{(j)}$ sous groupes de Γ_R , homomorphes de ceux des structures ordonnées possibles laissant invariante une combinaison j de l sous réseaux dans n sont sous groupes du groupe produit des groupes de permutation respectivement de l et $(n-l)$ objets. Ce groupe produit est d'ordre $l! (n-l)!$



L'indice de Γ_R sur $\Gamma_{\ell}^{\{j\}}$ représente le nombre de variantes de la structure ordonnée correspondant au groupe $\Gamma_{\ell}^{\{j\}}$.

Ainsi la somme de toutes les variantes possibles de toutes les structures ordonnées possibles de stoechiométrie $A_{\ell}B_{n-\ell}$ est égale au nombre de combinaisons de ℓ objets dans n :

$$\sum_{j=1}^J v_{\ell}^{\{j\}} = C_n^{\ell}$$

le nombre J est le nombre de structures différentes possibles respectivement à la maille A_1B_{n-1} . Ayant :

$$\beta_{\ell}^{\{j\}} \cdot C_n^{\ell} = \alpha \cdot v_{\ell}^{\{j\}}$$

il vient :

$$\sum_{j=1}^J \beta_{\ell}^{\{j\}} = \alpha$$

comme $\beta \geq 1$

on a donc $J \leq \alpha$

avec la restriction supplémentaire que $\beta=1$ ne peut apparaître qu'une seule fois dans la somme car il n'y a qu'un seul groupe qui soit d'ordre 1 dans un groupe donné : le groupe lui même!

Ainsi si Γ_R est $\mathcal{S}(n)$ il n'y a qu'une seule structure ordonnée possible : $\beta=1$ c'est le groupe homomorphe de $\mathcal{S}(n-\ell, \ell)$; un cas trivial est celui de deux sous réseaux à la maille (AB) ou $2! = 2$; il n'y a qu'une seule structure avec deux variantes (composés B2)

De plus, l'ordre η de $\Gamma_{\ell}^{\{j\}}$ est majoré. En effet, $\Gamma_{\ell}^{\{j\}}$ est homomorphe d'un groupe cristallographique qui transforme entre eux respectivement les ℓ et $n-\ell$ sous réseaux. Il est donc transitif par rapport à la plus petite de ces deux familles :

$$\eta = 1 \text{ ou } \eta = k \cdot \inf(\ell, n-\ell), k \in \mathbb{N}$$

En outre, il est sous groupe de Γ_R si bien que k est inférieur ou égal à p :

$$q \leq \inf (pl, p(n-l))$$

Enfin si l (ou $n-l$) est égal à 1 il n'y a qu'un seul groupe Γ_R possible d'ordre p correspondant à l'ensemble des éléments de Γ_R qui laissent un sous réseau invariant : la structure ordonnée admet le groupe d'espace G_{01} .

- Considérons les structures dérivées de Fm3m position 4a $m3m:000$; $1/2$; $1/2$, 0, avec des sous réseaux $P(a, b, c)$:

$$R_1 = P(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}) ; R_2 = R_1 + 1/2 \ 1/2 \ 0 ; R_3 = R_1 + 1/2 \ 0 \ 1/2 ; R_4 = R_1 + 0 \ 1/2 \ 1/2$$

le groupe G_{01} est $Pm3m(a, b, c)$ et le groupe G_{01234} est le sous groupe construit sur les éléments de symétrie de site communs aux quatre sites considérés : $Pmmmm$

$$n = i \left(\frac{Fm3m}{Pm3m} \right) \quad p = i \left(\frac{Pm3m}{Pmmmm} \right)$$

d'où

$$n = 4 \quad p = 6$$

Γ_R est de l'ordre 24

$$\text{or } 4! = 24$$

si bien que l'on ne peut construire qu'une seule structure avec les sous réseaux d'ordre considérés pour les alliages A_3B et A_2B_2

$$\cdot A_3B (B_3A) \quad l=1 \quad \mathcal{J}(n-l, l) \text{ est d'ordre } 3! = 6 \text{ d'où } \nu_1 = 4$$

$$\cdot A_2B_2 \quad l=2 \quad \mathcal{J}(n-l, l) \text{ est d'ordre } 2!2! = 4 \text{ d'où } \nu_2 = 6$$

Les composés A_3B ($Fm3m$) auront quatre variantes

Les composés A_2B_2 (P_{mm}^4) auront six variantes

Le cas général des structures à quatre sous réseaux est établi dans la figure 43 :

A₂B₂ Γ_R est d'ordre 4; on a cinq structures possibles au total :

- . soit une structure à quatre variantes + une structure à deux variantes
- . soit trois structures à deux variantes

si Γ_R est d'ordre 8 : on a deux structures possibles l'une à quatre variantes l'autre à deux .

Et enfin si Γ_R est d'ordre 12 ou 24 il n'y a qu'une seule structure possible à six variantes.

A₃B quel que soit l'ordre de Γ_R il n'y a qu'une structure possible à quatre variantes. Il s'agit ici d'un résultat qui ne dépend pas du système cristallin mais uniquement du nombre de sous réseaux de mise en ordre dans la maille désordonnée.

II. 3. Groupes d'espace des structures ordonnées

La correspondance biunivoque entre les éléments de Γ_R (ou un quelconque de ses sous groupes) et les divers complexes associés de G_0 dans $G_{012...n}$ permet de remonter sans difficulté aux groupes d'espaces homomorphes des $\mathcal{H}_{\mathcal{L}}^{(j)}$:

$$H_{\mathcal{L}}^{(j)} = \bigcup_k (g_k | t_k) G_{012...n}$$

L'union se faisant sur tous les complexes correspondant aux éléments du groupe $\mathcal{H}_{\mathcal{L}}^{(j)}$. Le nombre de complexes dans l'union est égal à l'ordre du groupe $\mathcal{H}_{\mathcal{L}}^{(j)}$.

Exemple . Prenons les structures dérivées de Fm3m à quatre sous réseaux d'ordre : 1) A₃B; $\gamma_R=24$; $J=1$; $\nu=4$ d'où \mathcal{H} est d'ordre 6 les quatre sous réseaux étant équivalents, choisissons le sous réseau passant par l'origine. Exceptés les éléments de Pmm (a, b, c) qui constituent le groupe $G_{012...n}$ les six complexes sont générés par les éléments qui laissent invariant ce sous réseau, soit :

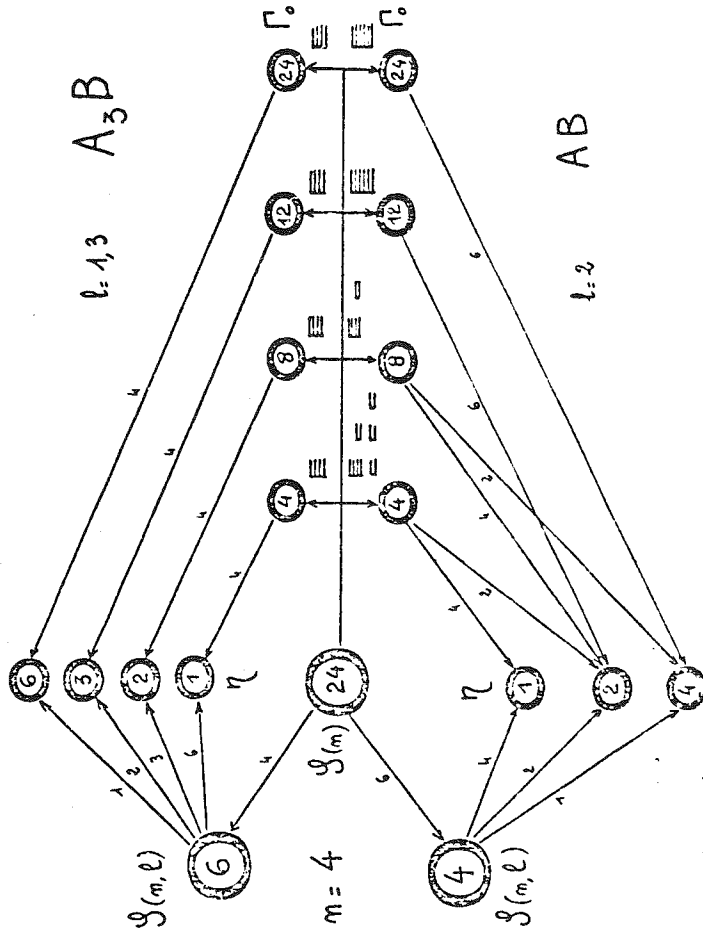


Figure 43 Cas général des structures à 4 sous réseaux

$$[(1|000), (3^1_{III}|000), (3^2_{III}|000), (m_{I\bar{I}0}|000),$$

$$(m_{I0\bar{I}}|000), (m_{0I\bar{I}}|000)] \times Pmmm(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c})$$

c'est donc le groupe $H_{A B} = Pm3m(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c})$
3

2) $A_2 B_2$; $\gamma_R = 24$; $J=1$; $\nu = 6$ d'où Γ est d'ordre 4. En outre (comme $J=1$) tous les couples (1,2) (1,3) (1,4) (2,3) (2,4) (3,4) sont équivalents. Prenons, par exemple, 000 et 1/2 1/2 0 ; les quatre complexes qui laissent invariants ou échangent entre eux ces deux sous réseaux sont :

$$[(1|000), (1|1/2 1/2 0), (m_{I\bar{I}0}|000), (m_{I\bar{I}0}|1/2 1/2 0)] Pmmm(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c})$$

soit $H_{A B} = P4/mmm(\frac{\underline{a}+\underline{b}}{2}, \frac{\underline{b}-\underline{a}}{2}, \underline{c})$
2 2

II. 4. Interfaces engendrés par une transition ordre désordre de substitution

Le groupe $H_{\mathcal{L}}^{(j)}$ ayant été identifié, il suffit de décomposer G_0 en complexes associés de $H_{\mathcal{L}}^{(j)}$ pour obtenir les opérations d'interface (voir 1ère partie). On notera que dans le cas présent l'interface peut être aussi bien caractérisé par le complexe habituel $(\alpha|\tau) H_{\mathcal{L}}^{(j)}$ que par le complexe possédant un nombre FINI d'éléments construit par la décomposition de Γ_R sur $\Gamma_{\mathcal{L}}^{(j)}$. Ceci traduit le fait que tout interface issu d'une transition ordre désordre de substitution peut être considéré comme une opération de permutation des sous réseaux de mise en ordre.

III. ILLUSTRATION

Considérons un cristal 2.dim de structure p4g avec un atome en position générale qui s'ordonne sur le sous réseau trivial $p(\underline{a}, \underline{b})$ (figure 44).

III. 1. Groupe de symétrie du sous réseau. C'est le produit direct du réseau de translation $p(\underline{a}, \underline{b})$ par la classe holoède du système cristallin ici 4/m

$$G_{R_1} = 4/m \otimes p(\underline{a}, \underline{b}) = p 4m(\underline{a}, \underline{b})$$

III. 2. Groupe intersection G_{01} . C'est le produit direct de la classe de symétrie de site par le réseau $p(\underline{a}, \underline{b})$. La position étudiée étant générale on a :

$$G_{01} = 1 \otimes p(\underline{a}, \underline{b}) = p1(\underline{a}, \underline{b})$$

III. 3. Groupe noyau. Ayant choisi ici le sous réseau trivial on a :

$$G_{01} = G_{012\dots n} = p1(\underline{a}, \underline{b})$$

III. 4. Nombre de sous réseaux équivalents. C'est l'indice de $G_0 = p 4g(\underline{a}, \underline{b})$ dans $G_{01} = p1(\underline{a}, \underline{b})$

$$n = i(p 4g(\underline{a}, \underline{b}) / p1(\underline{a}, \underline{b})) = 8$$

III. 5. Ordre du groupe Γ_{xy} : ayant $G_{01} = G_{01\dots n}$ on a $p=1$ d'où :

$$\gamma = p \cdot n = 8 \text{ ce résultat } (\gamma=n) \text{ est général pour tous les groupes triviaux}$$

III. 6. Décomposition en complexes associés de $p 4g$ sur $p1$:

$$p 4g = [(1|00) + (\bar{1}|00) + (4^1|00) + (4^3|00) + (m_{[10]}|1/2 1/2) + (m_{[01]}|1/2 1/2) + (m_{[11]}|1/2 1/2) + (m_{[1\bar{1}]}|1/2 1/2)] p1$$

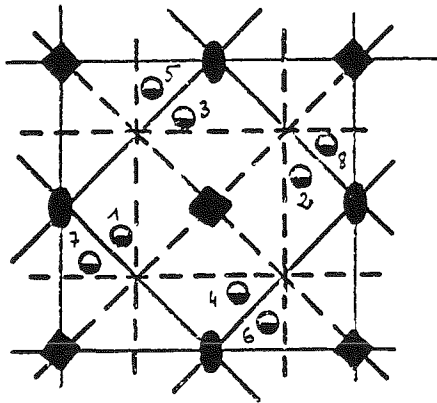
III. 7. Groupe Γ_{xy} . Désignons les huit sous réseaux par :

$R_1 : x, y$	$R_5 : 1/2-x, 1/2+y$
$R_2 : \bar{x}, \bar{y}$	$R_6 : 1/2+x, 1/2-y$
$R_3 : y, \bar{x}$	$R_7 : 1/2-y, 1/2-x$
$R_4 : \bar{y}, x$	$R_8 : 1/2+y, 1/2+x$

Le tableau des permutations des huit sous réseaux caractérise Γ_{xy} (figure 45). Il permet de déterminer toutes les structures ordonnées possibles construites sur le réseau trivial.

III. 8. Détermination des structures

a)	<u>structure $A_1 B_7$</u>	$C_8^1 = 8$	1 seule structure à 8 variantes p1
b)	<u>structure $A_2 B_6$</u>	(AB_3)	5 structures à 4 variantes 1 structure à 8 variantes (figure 46)
78	4 variantes 12.34.56.78.	$\left \begin{array}{c c} (1 & 000 \\ \hline \bar{1} & 000 \end{array} \right $	p2
47	4 variantes 15.26.38.47.	$\left \begin{array}{c c} (1 & 000 \\ \hline (m & [10] & & 1/2 & 1/2 \end{array} \right $	pg
37	4 variantes 16.25.37.48.	$\left \begin{array}{c c} (1 & 000 \\ \hline (m & [01] & & 1/2 & 1/2 \end{array} \right $	pg
17	4 variantes 17.28.35.46.	$\left \begin{array}{c c} (1 & 000 \\ \hline (m & [11] & & 1/2 & 1/2 \end{array} \right $	cm
27	4 variantes 18.27.36.45.	$\left \begin{array}{c c} (1 & 000) \\ \hline (m & [\bar{1}\bar{1}] & & 1/2 & 1/2 \end{array} \right $	cm
57	8 variantes 13.24.23.14.57.68.67.58.	$(1 000)$	p1



p4g

Figure 44

Structure de p4g

xy	$(1 00)$	1	2	3	4	5	6	7	8	C_{4v}
$\bar{x}\bar{y}$	$(\bar{2} 00)$	1	2	3	4	5	6	7	8	E
$y\bar{x}$	$(4 100)$	2	1	4	3	6	5	8	7	C_2
$\bar{y}x$	$(4\bar{3} 100)$	3	4	2	1	8	7	5	6	$2C_2$
$\bar{x}y + 1/2 \ 1/2$	$(m 10 1/2 \ 1/2)$	5	6	7	8	1	2	3	4	$2\sigma_v$
$x\bar{y} + 1/2 \ 1/2$	$(m 01 1/2 \ 1/2)$	6	5	8	7	2	1	4	3	$2\sigma_v$
$\bar{y}\bar{x} + 1/2 \ 1/2$	$(m \bar{1}\bar{1} 1/2 \ 1/2)$	7	8	6	5	4	3	1	2	$2\sigma_v$
$yx + 1/2 \ 1/2$	$(m \bar{1}\bar{1} 1/2 \ 1/2)$	8	7	5	6	3	4	2	1	$2\sigma_v$

Figure 45 Tableau des permutation des 8 sous réseaux de p4g

Γ_R est isomorphe à C_{4v}

c) structure A_3B_5 $C_8^3 = 56$

123	8 variantes	. (1 000)	pl
	123.124.234.134.		
	567.568.678.578		
125	8 variantes	. (1 000)	pl
	125.126.348.347.		
	156.256.478.378.		
127	8 variantes	. (1 000)	pl
	127.128.345.346.		
	356.456.178.278.		
135	8 variantes	. (1 000)	Pl
	135.246.238.147.		
	157.268.467.358.		
136	8 variantes	. (1 000)	pl
	136.245.237.148.		
	257.168.367.458.		
137	8 variantes	. (1 000)	pl
	248.235.146.357.		
	468.167.258.137.		
138	8 variantes	. (1 000)	pl
	138.247.236.145.		
	457.368.267.158.		

d) structure A_4B_4 (AB) $C_8^4 = 70$ (figure 46)

1234	2 variantes	$\begin{array}{l} (1 000) \\ (\bar{1} \bar{1}000) \\ (4^1 000) \\ (4^3 000) \end{array}$	p4
	1234.5678.		
1256	2 variantes	$\begin{array}{l} (1 000) \\ (\bar{1} \bar{1}000) \\ (m[10] \bar{1}/2 \bar{1}/2) \\ (m[\bar{1}0] \bar{1}/2 \bar{1}/2) \end{array}$	pgg
	1256.3478.		

1278	2 variantes 1278.3456	$\left[\begin{array}{c c} (1 000) \\ (1 000) \\ (m [\text{II}]) & 1/2 \ 1/2 \\ (m [\text{II}]) & 1/2 \ 1/2 \end{array} \right]$	Cmm
1357	4 variantes 1357.2468.2358. 1467.	$\left[\begin{array}{c c} (1 000) \\ (m [\text{IO}]) & 1/2 \ 1/2 \end{array} \right]$	P8
1457	4 variantes 1358.2467.2368. 1457.	$\left[\begin{array}{c c} (1 000) \\ (m [\text{II}]) & 1/2 \ 1/2 \end{array} \right]$	Cm
1468	4 variantes 1367.2458.2357. 1468.	$\left[\begin{array}{c c} (1 000) \\ (m [\text{II}]) & 1/2 \ 1/2 \end{array} \right]$	Cm
1368	4 variantes 1368.2457.2367. 1458.	$\left[\begin{array}{c c} (1 000) \\ (m [\text{OI}]) & 1/2 \ 1/2 \end{array} \right]$	P8
1246	8 variantes 1235.1246.2348. 1347.1567.2568. 4678.3578.	$\cdot (1 000)$	p1
1236	8 variantes 1236.1245.2347. 1348.2567.1568. 3678.4578.	$\cdot (1 000)$	p1
1346	8 variantes 1237.1248.2345. 1346.3567.4568. 1678.2578.	$\cdot (1 000)$	p1
1578	8 variantes 1238.1247.2346. 1345.4567.3568. 2678.1578.	$\cdot (1 000)$	p1

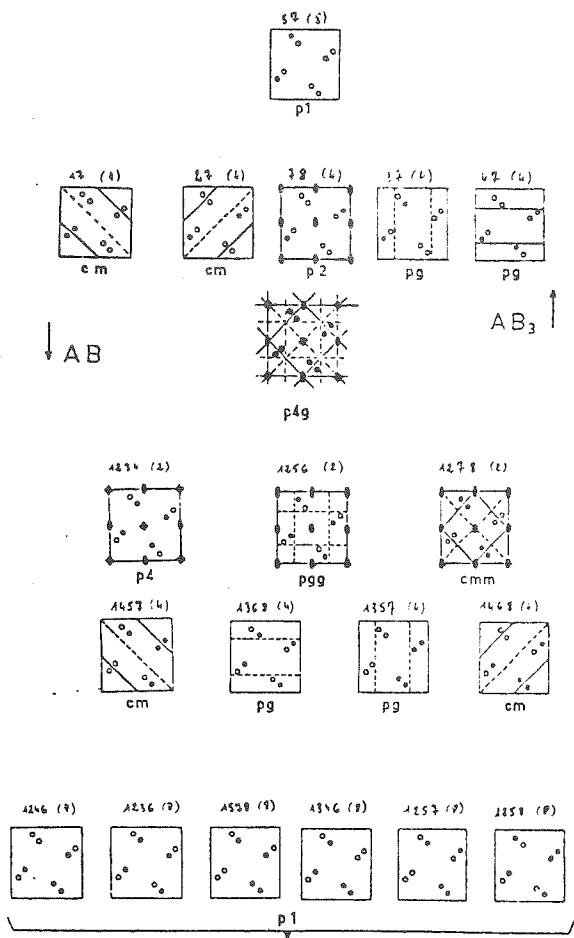


Figure 46 Structures ordonnées AB et A_3B pour $p4g$

1257	8 variantes	(1 000)	p1
	1257. 1268. 3458.		
	3467. 1356. 2456.		
	1478. 2378.		
1258	8 variantes	(1 000)	p1
	1258.1267.3468.		
	3457.1456.2356.		
	2478.1378.		

3 structures à 2 variantes, 4 structures à 4 variantes,
6 structures à 8 variantes.

IV. Un exemple avec plusieurs types d'atomes (alliage d'Heusler)
(voir Boccara (109))

Considérons la position 2a de Im3m et construisons les sous réseaux F (2a, 2b, 2c) de symétrie m3m. Ce sont bien sûr, des sous réseaux de permutation :

$$\underline{G_{01}} = \text{Fm3m} (2\underline{a}, 2\underline{b}, 2\underline{c})$$

le nombre de sous réseaux équivalents est égal à :

$$n=i \left(\frac{\text{Im3m} (a, b, c)}{\text{Fm3m} (2\underline{a}, 2\underline{b}, 2\underline{c})} \right) = \frac{2}{4} \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{8}{1} = 4$$

les quatre sous réseaux sont obtenus par la décomposition de G_0 sur G_{01} :

$$G_0 = [(1|000) + (1|001) + (1|1/2 \ 1/2 \ 1/2) + (1|1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2)] G_{01}$$

le groupe noyau est formé de l'intersection de tous les groupes G_{0i} (i=1,4)

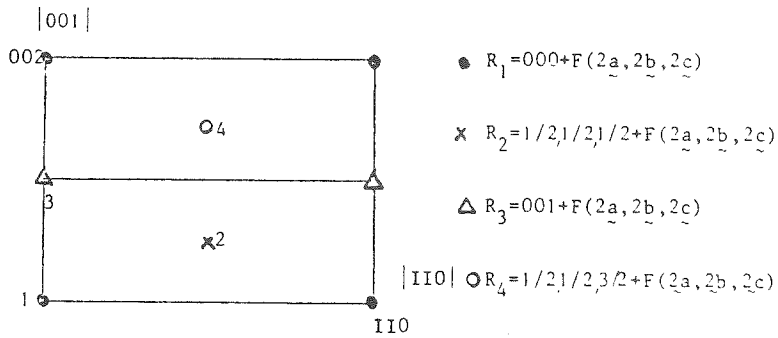
$$G_{01234} = \text{F} \bar{4}3\text{m} (2\underline{a}, 2\underline{b}, 2\underline{c})$$

on en déduit l'ordre de \underline{R} $p=i \left(\frac{\text{Fm3m} (2\underline{a}, 2\underline{b}, 2\underline{c})}{\text{F}\bar{4}3\text{m} (2\underline{a}, 2\underline{b}, 2\underline{c})} \right) = \frac{2^d}{\gamma}$ où $\gamma = 4, 2=8$

la décomposition en complexes de G_0 sur G_{01234} s'écrit :

$$Fm3m(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}) = [(1|000) + (1|001) + (1|1/2 \ 1/2 \ 1/2) + (1|1/2 \ 1/2 \ 3/2)]$$

$$[(1|000) + (\bar{1}|000)] F \bar{4}3m (2\underline{a}, 2\underline{b}, 2\underline{c})$$



On obtient le tableau de permutation suivant :

(1 000)	1	2	3	4	E
(1,001)	3	4	1	2	
(1 1/2 1/2 1/2)	2	3	4	1	2C ₄
(1 1/2 1/2 3/2)	4	1	2	3	
($\bar{1}$ 000)	1	4	3	2	2 \sqrt{V}
($\bar{1}$ 001)	3	2	1	4	
($\bar{1}$ 1/2 1/2 1/2)	2	1	4	3	2 \sqrt{V}'
($\bar{1}$ 1/2 1/2 3/2)	4	3	2	1	

Γ_R est isomorphe à C_{4v}

Si l'on veut construire une structure A_3B (1 seule structure possible à quatre variantes) on voit qu'il y a deux éléments de Γ_R qui conservent un sous réseau donné et qui laissent aussi invariant l'un des trois autres sous réseaux. Ainsi les structures A_3B et A_2BC ont même symétrie.

Par exemple $(1|000)$ et $(\bar{1}|000)$ conservent le sous réseau (1) et simultanément le sous réseau (3) alors que (2) et (4) s'échangent et doivent donc être occupés par le même type d'atome. La structure ordonnée est donc :

$$(1|000) F \bar{4}3m (2a, 2b, 2c) \cup (\bar{1}|000) F \bar{4}3m (2a, 2b, 2c) \\ = \underline{Fm3m (2a, 2b, 2c)}$$

C'est l'exemple bien connu des alliages d'Heusler.

Pour les alliages A_2B_2 on a deux types de structure :

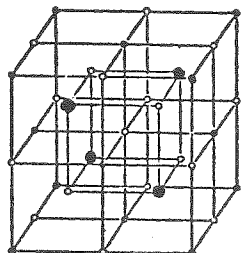
→ (1,2) quatre variantes de structure

$$(1|000) F \bar{4}3m (2a, 2b, 2c) \cup (\bar{1}|1/2 1/2 1/2) F \bar{4}3m (2a, 2b, 2c) \\ = \underline{Fd3m (2a, 2b, 2c)}$$

→ (1,3) deux variantes de structure

$$(1|000) F \bar{4}3m (2a, 2b, 2c) \cup (\bar{1}|000) F \bar{4}3m (2a, 2b, 2c) \cup \\ (\bar{1}|001) F \bar{4}3m (2a, 2b, 2c) \cup (1|00\bar{1}) F \bar{4}3m (2a, 2b, 2c) \\ = \underline{Pm3m (a, b, c)} : \text{structure B2}$$

La figure 47 montre ces structures.

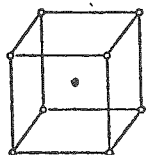


A_3B

A_2BC

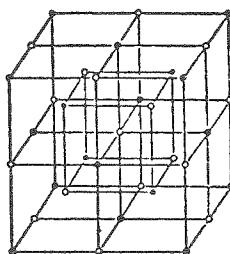
Fm3m

4 variantes



Pm3m

2 variantes



Fd3m

4 variantes

A_2B_2

Figure 47 Structures ordonnées à partir de 2a de Im3m avec F(2a,2b,2c)

F. TRANSITIONS DE PHASE DU DEUXIÈME ORDRE

Le problème des transitions de phase étant abordé du point de vue théorique dans cet ouvrage par N. Boccara et du point de vue de ses applications par J.P. Pouget, nous n'aborderons dans ce chapitre que l'aspect spécifiquement lié à la symétrie et pour lequel une description utilisant les sous réseaux se révèle pratique.

I. CONDITIONS DE SYMETRIE DANS LE MODELE DE LANDAU (110)

On peut classer les transitions de phase en deux types :

- les transitions du premier ordre, caractérisées par une chaleur latente, présentent des discontinuités des grandeurs physiques liées aux dérivées premières du potentiel thermodynamique. Il n'y a pas nécessairement de relation groupe sous groupe entre les deux phases

- les transitions du deuxième ordre sont des transitions continues. Les discontinuités apparaissent par les grandeurs physiques liées aux dérivées secondes du potentiel thermodynamique. Bien que la transition s'effectue de manière continue, la symétrie change brutalement au point de transition. L'évolution d'une telle transition peut se décrire par un paramètre d'ordre, nul dans la phase la plus symétrique et non nul dans la moins symétrique mais d'évolution continue. Enfin les deux phases ne sont jamais en présence l'une de l'autre.

L'aspect thermodynamique de ces transitions du deuxième ordre ne sera pas abordé (109)(110)(111). Les critères de symétrie permettant l'existence de telles transitions sont :

- il existe une relation groupe-sous groupe entre les deux phases
- la structure de basse symétrie est induite par une représentation irréductible du groupe spatial de la phase de haute symétrie G_0 et est associée à un point de haute symétrie de la zone de Brillouin.

Le groupe d'espace G_1 induit par cette représentation irréductible de G_0 est formé des éléments de G_0 qui laissent invariant un vecteur de l'espace de la représentation. Toutes les représentations irréductibles ne peuvent cependant pas convenir et deux critères supplémentaires doivent être satisfaits :

Critère de Landau : la partie symétrisée du cube de la représentation irréductible (R.I.) associée à une telle transition ne doit pas contenir la représentation totalement symétrique de G_0 . Ce critère interdit l'existence de termes du 3ème ordre dans le développement du potentiel thermodynamique en fonction du paramètre d'ordre (nécessité pour l'obtention d'un état stable). En désignant par $\chi_\tau(g)$ le caractère de la R.I. τ pour une opération g de G_0 , le caractère du cube symétrisé $[\tau]^{3+}$ est (112) :

$$[\chi_\tau(g)]^{3+} = \frac{1}{3} \chi_\tau(g^3) + \frac{1}{2} \chi_\tau(g^2) \chi_\tau(g) + \frac{1}{6} (\chi_\tau(g))^3$$

Critère de Lifchitz : la partie antisymétrisée du carré de la R.I. associée à la transition ne doit pas contenir de représentations communes avec la représentation vectorielle. Ce critère assure la stabilité de la phase la moins symétrique par rapport à des fluctuations qui ne respecteraient pas la périodicité spatiale (110). Il s'exprime par : Carré antisymétrique

$$[\chi_\tau(g)]^{2-} = \frac{1}{2} [(\chi_\tau(g))^2 - \chi_\tau(g^2)]$$

en notant par $\chi_v(g)$ les caractères de la représentation vectorielle, la R.I. sera permise si :

$$\sum_g [(\chi_\tau(g))^2 - \chi_\tau(g^2)] \chi_v(g) = 0$$

II. REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DES GROUPE\$D'ESPACE

Le détail des méthodes usuelles permettant d'établir les représentations irréductibles des groupes d'espace est donné dans de nombreux ouvrages (112)(113)(114)(115)(116)(117). Le nombre de ces représentations étant infini, on en extrait des sous ensembles finis, chacun associé à un point k dans la zone de Brillouin. Il est ainsi possible de prévoir quelles structures pourront être induites au cours d'une transition du deuxième ordre. Ce travail a été réalisé par

P. Toledano et J.C. Toledano (118)(119)(120) qui ont :

- sélectionné les points des zones de Brillouin et les R.I. remplissant les critères de Landau et Lifshitz
- déterminé les changements de symétrie induits
- déterminé la dimension et la symétrie du paramètre d'ordre
- exprimé le potentiel thermodynamique pour en déduire les états stables.

III. UTILISATION DES SOUS RESEAUX DE PERMUTATION POUR DETERMINER LES REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DES GROUPES D'ESPACE (108)

Nous avons remarqué dans le chapitre précédent que l'ensemble des sous réseaux de permutation constitue une base de représentation du groupe d'espace de la structure. En d'autres termes, à l'ensemble infini des opérations de symétrie du groupe d'espace correspond, par homomorphisme, un ensemble fini de permutations des sous réseaux doté d'une structure de groupe. On se ramène donc à faire la détermination des représentations irréductibles de ce groupe de permutation.

Méthode

Choix des sous réseaux

A partir d'un site quelconque de la position générale nous construisons un sous réseau dont le groupe de translation engendré par A, B, C , est sous groupe au sens large de celui de la structure et qui est un sous réseau de permutation.

La position de Wyckoff étant générale, le groupe noyau se réduit au sous groupe commun de translation des sous réseaux : on construit ainsi une représentation régulière du groupe d'espace.

Nous déterminons les R.I. du groupe de permutations homomorphe du groupe d'espace. Dans la plupart des cas, ce groupe de permutation n'est pas isomorphe à l'un des 32 groupes ponctuels (44)(121) : il est nécessaire de déterminer les sous espaces invariants irréductibles.

Nous appliquons les critères de Landau et Lifshitz pour sélectionner les R.I. acceptables.

Le groupe d'espace de la phase de basse symétrie est l'union des opérations qui laissent invariant un vecteur du sous espace de la représentation irréductible considérée. Par exemple, dans le cas d'une R.I. de dimension 1, on sélectionne les complexes associés, homomorphes aux permutations, de caractère +1; dans le cas d'une R.I. de dimension 2,

il faut considérer successivement les vecteurs (X,Y) ; $(X,0)$; $(0,X)$; (X,\bar{X}) (X,X) .

Dans le cas d'une transition ordre-désordre de substitution, le paramètre d'ordre s'exprime à l'aide des taux d'occupation atomiques des différents sous réseaux.

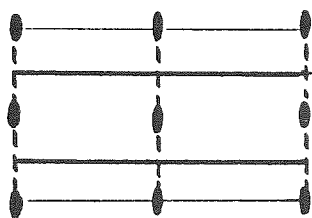
III. EXEMPLE DU GROUPE NON-SYMMORPHE $Pma2$

Pour alléger le texte, nous indiquerons seulement les étapes.

R.I. associées aux points de haute symétrie $k = n/2, q/2, p/2$

a) Groupe $Pma2$ et position générale

$Pma2 (a, b, c)$



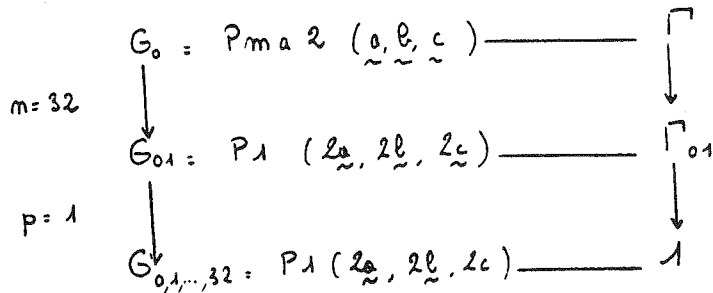
position générale (4d)	↔	opération de symétrie spatiale
x, y, z		$(1 000)$
\bar{x}, \bar{y}, z		$(2_{[001]} 000)$
$\frac{1}{2}-x, y, z$		$(m_{[100]} \frac{1}{2}00)$
$\frac{1}{2}+x, \bar{y}, z$		$(m_{[010]} \frac{1}{2}00)$

b) Différents groupes utilisés (notations du chapitre E)

$$\begin{array}{l}
 G_0 = Pma2(\underline{a}, \underline{b}, \underline{c})000 \\
 \downarrow N \\
 G_{01} = P1(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 G_1 = Pmmm(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})_{\{y,z\}} \\
 \underbrace{\hspace{10em}}_{mmm \cdot P(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})}
 \end{array}$$

$$N = i\left(\frac{G_0}{G_1}\right) = \underline{32 \text{ sous-niveaux équivalents}}.$$

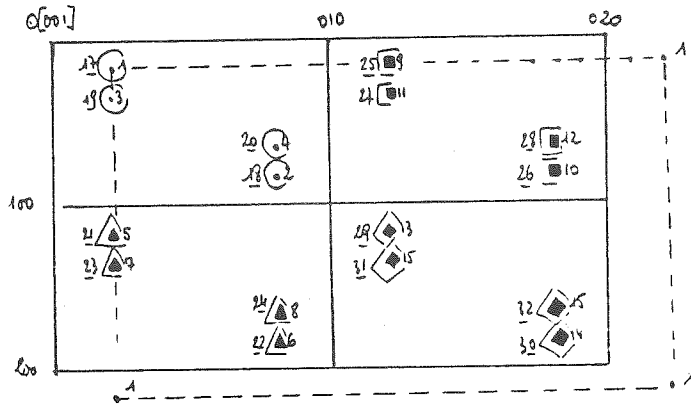
$$\begin{aligned}
 G_{0,1,2,\dots,32} &= P1(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c}) \\
 \rightarrow G_0 &= \left[(1|000) + (2|_{[001]}|000) + (m|_{[100]}|\frac{1}{2}00) + \right. \\
 &\quad \left. (m|_{[010]}|\frac{1}{2}00) \right] \left[(1|000) + (1|010) + (1|110) \right. \\
 &\quad \left. + (1|001) + (1|101) + (1|011) + (1|111) \right] G_{0,1,\dots,32}.
 \end{aligned}$$



Γ groupe de permutations de 32 objets

$$\Gamma \subset S_{32}.$$

c) Les 32 sous réseaux de groupe de translation P (2a, 2b, 2c)

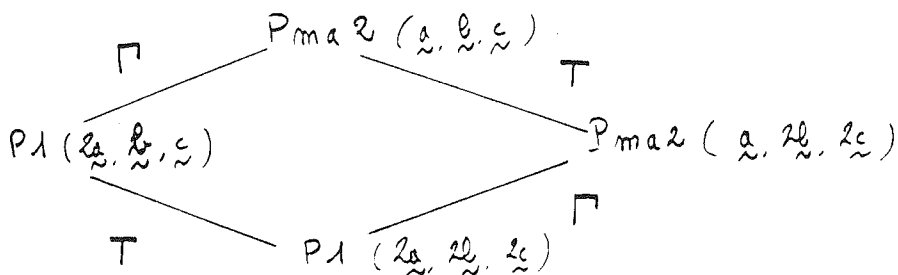


- $x y z$ 1. $x y z$ 5 \triangle $x y z$ 9 \square $x y z$ 13 \diamond
 $\bar{x} \bar{y} z$ 2. $\bar{x} \bar{y} z$ 6 \triangle $\bar{x} \bar{y} z$ 10 \square $\bar{x} \bar{y} z$ 14 \diamond
 $\frac{1}{2} - x \bar{y} z$ 3. $\frac{1}{2} - x \bar{y} z$ 7 \triangle $\frac{1}{2} - x \bar{y} z$ 11 \square $\frac{1}{2} - x \bar{y} z$ 15 \diamond
 $\frac{1}{2} + x \bar{y} z$ 4. $\frac{1}{2} + x \bar{y} z$ 8 \triangle $\frac{1}{2} + x \bar{y} z$ 12 \square $\frac{1}{2} + x \bar{y} z$ 16 \diamond

- $x y z + 1$ 17 \circ $x y z + 1$ 21 \triangle $x y z + 1$ 25 \square $x y z + 1$ 29 \diamond
 $\bar{x} \bar{y} z + 1$ 18 \circ $\bar{x} \bar{y} z + 1$ 22 \triangle $\bar{x} \bar{y} z + 1$ 26 \square $\bar{x} \bar{y} z + 1$ 30 \diamond
 $\frac{1}{2} - x \bar{y} z + 1$ 19 \circ $\frac{1}{2} - x \bar{y} z + 1$ 23 \triangle $\frac{1}{2} - x \bar{y} z + 1$ 27 \square $\frac{1}{2} - x \bar{y} z + 1$ 31 \diamond
 $\frac{1}{2} + x \bar{y} z + 1$ 20 \circ $\frac{1}{2} + x \bar{y} z + 1$ 24 \triangle $\frac{1}{2} + x \bar{y} z + 1$ 28 \square $\frac{1}{2} + x \bar{y} z + 1$ 32 \diamond

sous réseau n : $m . P(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})$

d) Etablissement de la table des R.I. du groupe de permutation homomorphe de P_{ma2} . Dans ce cas, il est plus simple de considérer des sous groupes invariants de $P_{ma2}(a,b,c)$ et d'utiliser les règles de produit direct (117) pour l'établissement de cette table.



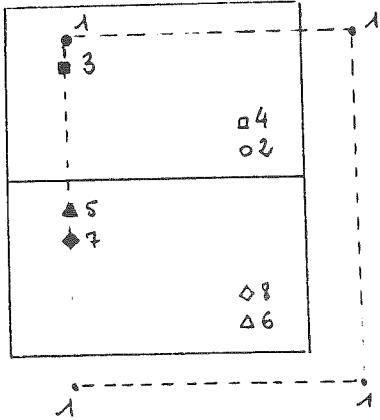
$$\left. \begin{array}{l} P_{ma2}(a, 2b, 2c) \\ P_1(2a, b, c) \\ P_1(2a, 2b, 2c) \end{array} \right\} \text{ sousgroupes invariants de } P_{ma2}(a, b, c)$$

les décompositions de $P_{ma2}(a, b, c)$ sur $P_1(2a, 2b, 2c)$ sont les mêmes selon les 2 chemins

$$\underline{\Gamma \wedge T = T \wedge \Gamma}$$

$$\Rightarrow \underline{P_{ma2}(a, b, c) = \Gamma \otimes T \cdot P_1(2a, 2b, 2c)}$$

i) construction de Γ . Sous réseaux $P(2a, b, c)$



- 1 xyz
- ◻ 2 $\bar{x}yz$
- ◻ 3 $\frac{1}{2}xyz$
- ◻ 4 $\frac{1}{2}x\bar{y}z$
- ▲ 5 $1xz$
- △ 6 $1x\bar{z}$
- ◆ 7 $\frac{3}{2}xyz$
- ◇ 8 $\frac{3}{2}x\bar{z}$

Sous réseau m : $m \cdot P(2a, b, c)$

réalisation de $Pm2_1$ sur ces 8 sous réseaux

Opérations spatiales $P(2a, b, c)$	permutation							
$(1 00)$	1	2	3	4	5	6	7	8
$(2_y 00)$	6	5	8	7	2	1	4	3
$(m_x \frac{1}{2}00)$	3	8	1	6	7	4	5	2
$(m_y \frac{1}{2}00)$	4	7	2	5	8	3	6	1
$(1 100)$	5	6	7	8	1	2	3	4
$(2_y 100)$	2	1	4	3	6	5	8	7
$(m_x \frac{1}{2}00)$	7	4	5	2	3	8	1	6
$(m_y \frac{3}{2}00)$	8	3	6	1	4	7	2	5

détermination des sous espaces invariants de ce groupe de permutation à partir de 8 vecteurs de base orthogonaux f_1, \dots, f_8 . (La construction de tels vecteurs est triviale)

f_1	1	1	1	1	1	1	1	1
f_2	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$
f_3	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
f_4	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1
f_5	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
f_6	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1
f_7	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
f_8	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$

transformation de ces vecteurs par les opérations de permutation
(f_7 et f_8 se transforment comme f_5 et f_6 : matrices différentes, mais même caractère)

Permutations	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	caractère R.I. dim. 2
1 2 3 4 5 6 7 8	1	1	1	1	f_5	f_6	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 2
3 8 1 6 7 4 5 2	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	f_6	f_5	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 0
5 6 7 8 1 2 3 4	1	1	1	1	$-f_5$	$-f_6$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\bar{2}$
7 4 5 2 3 8 1 6	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$-f_6$	$-f_5$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 0
6 5 8 7 2 1 4 3	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$-f_5$	f_6	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ 0
4 7 2 5 8 3 6 1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	f_6	$-f_5$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 0
2 1 4 3 6 5 8 7	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	f_5	$-f_6$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ 0
8 3 6 1 4 7 2 5	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$-f_6$	f_5	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 0

→ 4 R.I. de dimension 1 ; 1 R.I. de dimension 2
 $(1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 = 8 = \text{ordre du groupe})$

table des R.I. de Γ

Γ	$(1 000)$	$(m_x \frac{1}{2}00)$	$(1 100)$	$(m_x \frac{1}{2}00)$	$(2_y 000)$	$(m_y \frac{1}{2}00)$	$(2_y i00)$	$(m_y \frac{3}{2}00)$
τ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
τ_2	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
τ_3	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$
τ_4	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1
τ_5	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$
	2	0	$\bar{2}$	0	0	0	0	0

i i) construction de T. Le groupe de départ (voir schéma de d) est $P1(\underline{2a}, \underline{b}, \underline{c})$ avec les sous réseaux $P(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})$

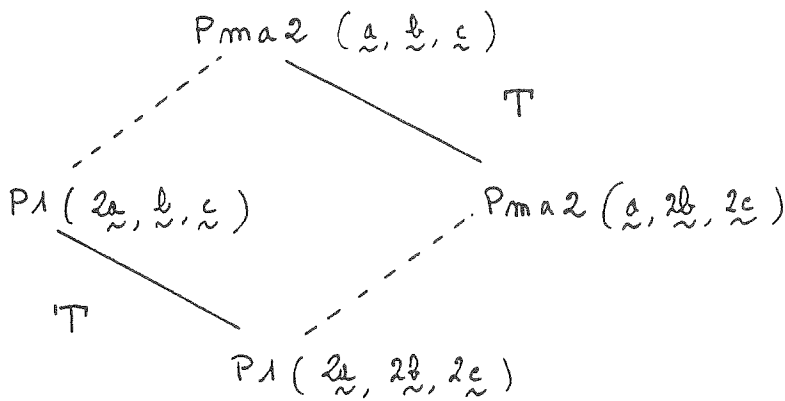


schéma général, sous réseaux, et groupe de permutation

$$P_1(\underline{2a}, \underline{b}, \underline{c}) \quad / \quad P_1(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})$$

↓
position générale $xy3 \cdot 1$.

deux réseaux $1 \cdot P_1(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})$

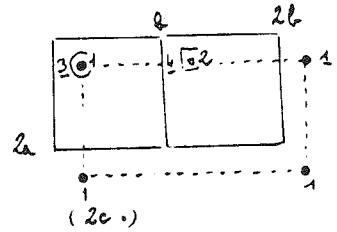
$$G_0 = P_1(\underline{2a}, \underline{b}, \underline{c}) \quad G_1 = P_1(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})$$

$$m \quad \left| \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. \quad G_{01} = P_1(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})$$

$$m \text{ sous réseaux} = i \left(\frac{P_1(\underline{2a}, \underline{b}, \underline{c})}{P_1(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})} \right) = 4$$

$$G_0 = [(1|000) + (1|010) + (1|001) + (1|011)] G_{01}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bullet 1 : xy3 \\ \circ 2 : x y+1 z \\ \bigcirc 3 : x y z+1 \\ \square 4 : x y+1 z+1 \end{array} \right.$$



$$G_{01\dots 4} = P_1(\underline{2a}, \underline{2b}, \underline{2c})$$

→ Permutations :

$(1 000)$	1	2	3	4
$(1 010)$	2	1	4	3
$(1 001)$	3	4	1	2
$(1 011)$	4	3	2	1

représentations irréductibles de T

T	$(1 000)$	$(1 010)$	$(1 001)$	$(1 011)$
τ_1	1	1	1	1
τ_2	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$
τ_3	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
τ_4	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1

$$(T = C_2 \otimes C_2)$$

i i i) construction de la table des R.I. de Pma2 par produit direct $\Gamma \otimes T$. Principe

	R	$R.(1 010)$	$R.(1 001)$	$R.(1 011)$
τ	Γ	Γ	Γ	Γ
τ'	Γ	$-\Gamma$	Γ	$-\Gamma$
τ''	Γ	Γ	$-\Gamma$	$-\Gamma$
τ'''	Γ	$-\Gamma$	$-\Gamma$	Γ

R.I. de Pma2 : il y a 20 R.I.

Les opérations spatiales sont notées R puis $R.(1|010)$ et $R'(1|001)$. Pour les R.I. de dimension 2 sont notées les matrices, puis les caractères.

La ligne \underline{v} indique les caractères de la représentation vectorielle : il suffit de regarder comment se transforme un vecteur (x,y,z) pour les différentes opérations. La ligne $(\underline{v}|\underline{t})$ R_4 indique en quel sous réseau chaque opération de symétrie $(\underline{v}|\underline{t})$ transforme le sous réseau l .

e) Sélection des R.I. obéissant au critère de Landau : celles dont la partie symétrisée du cube ne contient pas la représentation totalement symétrique (tous les caractères = +1).

i) R.I. de dimension 1. Pour chacune d'elle il est facile de voir qu'il existe au moins une opération binaire g telle que $g^2=(1|000)$ et $g^3=g$ de caractère - 1. Dès lors :

$$[\chi_{\tau}(g)]^{3+} = \frac{1}{3}\chi_{\tau}(g) + \frac{1}{2}\chi_{\tau}(g) + \frac{1}{6}\chi_{\tau}(g) = \chi_{\tau}(g) = -1$$

ii) R.I. de dimension 2. On vérifie que le critère de Landau est également satisfait. Toutes les 20 R.I. sont autorisées.

f) Sélection des R.I. obéissant au critère de Lifshitz : celles dont la partie antisymétrisée ne doit pas posséder de représentation commune avec la représentation vectorielle de G_0 donc telles que :

$$\frac{1}{2} \sum_g \{ [\chi_{\tau}(g)]^2 - \chi_{\tau}(g^2) \} \chi_{\nu}(g) = 0$$

i) R.I. de dimension 1. Evidente car $[\chi_{\tau}(g)]^2 - \chi_{\tau}(g^2) = 0$

ii) R.I. de dimension 2. Il est facile de voir qu'elles ne remplissent pas ce critère et sont donc exclues.

Seules les R.I. de dimension 1 peuvent induire des transitions continues du 2ème ordre.

g) Groupe spatiaux de basse symétrie qui sont induits par les R.I. (dimension 1). Il suffit de faire l'union des opérations correspondant au caractère +1.

Représentation Irred.	$G_1 = \cup (r \underline{t}) . P_1(\underline{z}_1, \underline{z}_2, \underline{z}_3)_{u_3}$				G_1		
	$(r \underline{t})$	$(m_x \underline{t})$	$(m_y \underline{t})$	$(z_3 \underline{t})$	groupe d'espace	maille	point zone de B.
	\underline{t}	\underline{t}	\underline{t}	\underline{t}			
Z_2	$\begin{matrix} 100 & 010 & 001 \\ 110 & 101 & 011 \\ 111 & & \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 & \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 01 & \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	-	-	$Pm (m_2)$	(t_1, t_2, t_3)	Γ
Z_3	$\begin{matrix} 100 & 010 & 001 \\ 110 & 101 & 011 \\ 111 & & \end{matrix}$	-	-	$\begin{matrix} 000 & 010 & 100 & 001 \\ 110 & 011 & 101 & 111 \end{matrix}$	$P2$	(t_1, t_2, t_3)	Γ
Z_4	$\begin{matrix} 100 & 010 & 001 \\ 110 & 101 & 011 \\ 111 & & \end{matrix}$	-	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 & \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 01 & \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	-	$Pa (m_3)$	(t_1, t_2, t_3)	Γ
Z_7	$\begin{matrix} 100 & 001 \\ 101 & \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 01 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 010 & 110 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$Pma 2$	$(t_1, 2t_2, t_3)$	Y
Z_8	$\begin{matrix} 100 & 001 \\ 101 & \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 01 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 000 & 100 \\ 101 & 001 \end{matrix}$	$Pma 2$	$(t_1, 2t_2, t_3)$	Y
Z_9	$\begin{matrix} 100 & 001 \\ 101 & \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 01 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 010 & 110 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$Pba 2$	$(t_1, 2t_2, t_3)$	Y
Z_{10}	$\begin{matrix} 100 & 001 \\ 101 & \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 000 & 100 \\ 101 & 001 \end{matrix}$	$Pba 2$	$(t_1, 2t_2, t_3)$	Y
Z_{11}	$\begin{matrix} 100 & 010 \\ 110 & \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 10 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 00 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 000 & 010 \\ 100 & 110 \end{matrix}$	$Pma 2$	$(t_1, t_2, 2t_3)$	Z
Z_{12}	$\begin{matrix} 100 & 010 \\ 110 & \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 10 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 01 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 001 & 101 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$Pmm 2_1$	$(t_1, t_2, 2t_3)$	Z
Z_{13}	$\begin{matrix} 100 & 010 \\ 110 & \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 01 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 01 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 000 & 010 \\ 110 & 100 \end{matrix}$	$Pcm 2$	(t_1, t_2, t_3)	Z
Z_{14}	$\begin{matrix} 100 & 010 \\ 110 & \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 01 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 00 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 001 & 101 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$Pca 2_1$	$(t_1, t_2, 2t_3)$	Z
Z_{17}	$\begin{matrix} 100 & 011 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 01 \\ \pm \frac{1}{2} 10 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 001 & 010 \\ 110 & 101 \end{matrix}$	$Ama 2$	(t_1+t_2, t_1-t_2, t_3)	T
Z_{16}	$\begin{matrix} 100 & 011 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 000 & 100 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$Ama 2$	(t_1+t_2, t_1-t_2, t_3)	T
Z_{19}	$\begin{matrix} 100 & 011 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 01 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 00 \\ \pm \frac{1}{2} 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 001 & 010 \\ 101 & 110 \end{matrix}$	$Aba 2$	(t_1+t_2, t_1-t_2, t_3)	T
Z_{18}	$\begin{matrix} 100 & 011 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 10 \\ \pm \frac{1}{2} 01 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm \frac{1}{2} 01 \\ \pm \frac{1}{2} 10 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 000 & 100 \\ 011 & 111 \end{matrix}$	$Aba 2$	(t_1+t_2, t_1-t_2, t_3)	T

orthorhombique Z : (Points de haute symétrie de la zone de Brillouin = $\frac{1}{2}$)
 $(\Gamma = 000)$; $(Z = 00\frac{1}{2})$; $(Y = 0\frac{1}{2}0)$; $(T = 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

en dernière colonne est indiqué le point de haute symétrie correspondant à la transition (118). Les résultats sont identiques à ceux obtenus par la méthode usuelle des R.I. des groupes d'espace (118). Les deux méthodes sont équivalentes. L'intérêt des sous réseaux vient du fait qu'une seule étape est nécessaire. Son inconvénient provient de la longueur des calculs à effectuer (exemple : cubique Pm3m avec des sous réseaux P (2a,2b,2c) = 48 x 8 sous réseaux à considérer). C'est un calcul à réaliser sur ordinateur.

h) Paramètre d'ordre et structure ordonnée.

Exemple de la R.I. τ_9 : Pba2 (a,2b,c). Les sous réseaux R_i tels que :

$$\text{pour } \left\{ \begin{array}{l} (\gamma|\underline{t}) R_i = R_i \\ \chi_T [(\gamma|\underline{t})] = +1 \end{array} \right. \text{ sont occupés par le même type d'atome}$$

soit : 1,2,5,6,11,12,15,16,17,18,21,22,27,28,31,32.

La représentation étant de dimension 1, il y a autant d'opérations de caractère +1 que de caractère -1. La stoechiométrie sera donc \underline{AB} ($A_{16} B_{16}$). Si nous désignons par n_i la proportion d'atomes A sur le sous réseau R_i , le paramètre d'ordre s'écrira :

$$\underline{P}(\tau_9) = \frac{1}{16} [n_1+n_2+n_5+n_6+n_{11}+n_{12}+n_{15}+n_{16}+n_{17}+n_{18}+n_{21}+n_{22}+n_{27}+n_{28}+n_{31}+n_{32}-n_3-n_4-n_7-n_8-n_9-n_{10}-n_{13}-n_{14}-n_{19}-n_{20}-n_{23}-n_{24}-n_{25}-n_{26}-n_{29}-n_{30}]$$

Il répond bien aux définitions du paramètre d'ordre :

- état de haute symétrie : désordonnée

$$\forall n_i = 1/2 \rightarrow P(\tau_9) = 0$$

- état de basse symétrie : totalement ordonnée

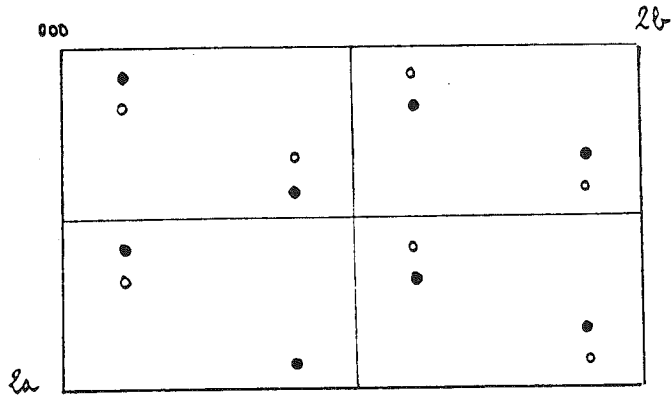
$$v_i \in (1,2,5\dots) \quad n_i = 1$$

$$v_i \in (3,4,7\dots) \quad n_i = 0$$

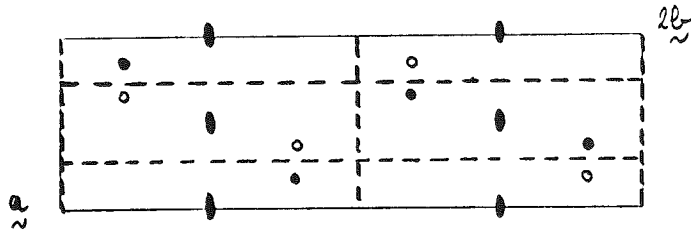
$\rightarrow P(\tau_g) = 1$

Il est invariant par $G_1 = P \text{ ba} 2 (\underline{a}, 2\underline{b}, \underline{c})$

La structure ordonnée induite par τ_g peut se représenter par :



- atome A (identiques en site $z+1$)
- atome B (" " ")



$P \text{ ba} 2 (\underline{a}, 2\underline{b}, \underline{c})$ en $0, \frac{1}{2}, 0$

-Elle comprend deux variantes (échange de A et B) qui se décrivent dans le même groupe d'espace. En effet, pour toute R.I. de dimension 1, le sous groupe G_1 est invariant dans G_0 . D'une manière générale, cette méthode donne tous les groupes G_1 distincts. Ils ne correspondent pas

forcément à des variantes de la même transition. Ici τ_8 et τ_9 conduisent à des groupes isosymboliques translétés mais à deux structures différentes. Pour une R.I. de dimension supérieure ou égale à 2, les variantes peuvent être décrites par des groupes d'espace non invariants, induits dans la même R.I. mais par des vecteurs orthogonaux du sous espace invariant.

La stoechiométrie AB_n et $ABC\dots$ n'apparaîtront que pour des R.I. de dimension supérieure ou égale à 2.

IV. STRUCTURES ORDONNEES A PARTIR D'UNE POSITION PARTICULIERE

Un site d'une position particulière correspond à la "condensation" d'au moins 2 sites de la position générale.

Les R.I. à sélectionner contenues dans cette nouvelle représentation non régulière, sont donc celles pour lesquelles les sous réseaux qui se condensent (donc les opérations de symétrie qui les engendrent à partir de R_1), ont le même caractère.

Par exemple : la position $2c$ ($1/4 y z$; $3/4 \bar{y} z$) de $Pma2$, correspond dans Γ aux condensations 1-3; 2-4; 5-7; 6-8.

1-3 = > R.I. τ_i telles que $\chi_{\tau_i} [(11000)] = \chi_{\tau_i} [(m_x | 1/2 00)]$
d'où les transitions possibles :

τ_2	$Pm\bar{2}$	Γ
	$Pma2$	Y
τ_6	$Pma2$	Y
τ_7	$Pma2$	Z
τ_{11}	$Pmn2_1$	Z
τ_{12}	$Ama2$	T
τ_{16}	$Ama2$	T
τ_{17}		

V. SOUS GROUPE D'UN GROUPE G_0 DONT ON CONNAIT LA DECOMPOSITION EN R.I.

Il suffit dans le tableau de caractère de ne considérer que les opérations du sous groupe et de vérifier les critères.

Exemple de $Pm_x(a,b,c)$

i) R.I. de dimension 1 (avec le point de zone indiqué pour P monoclinique)

τ_3	ou τ_4	P1	(τ_1, τ_2, τ_3)	Γ
τ_6	ou τ_7	Pm	$(\tau_1, 2\tau_2, \tau_3)$	Y
τ_8	ou τ_9	Pb	$(\tau_1, 2\tau_2, \tau_3)$	Y
τ_{11}	ou τ_{12}	Pm	$(\tau_1, \tau_2, 2\tau_3)$	Z
τ_{13}	ou τ_{14}	Pc	$(\tau_1, \tau_2, 2\tau_3)$	Z
τ_{16}	ou τ_{17}	Pm	$(\tau_2 + \tau_3, \tau_2 - \tau_3, \tau_1)$	C
τ_{18}	ou τ_{19}	Pb	$(\tau_2 + \tau_3, \tau_2 - \tau_3, \tau_1)$	C

ii) R.I. de dimension 2

L'abaissement de symétrie peut provoquer une levée de dégénérescence, c'est-à-dire qu'une R.I. de dimension 2 de Pma_2 peut éclater en 2 R.I. de dimension 1 de Pm.

Ainsi, par exemple, τ_5 dont les matrices pour les opérations de Pm_x sont (dans Γ) :

$$\begin{array}{cccc}
 (1|000) & (m_x|1/2\ 00) & (1|100) & (m_x|\bar{1}/2\ 00) \\
 \begin{pmatrix} 10 \\ 0\ 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 01 \\ 10 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \bar{1}0 \\ 0\bar{1} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0\bar{1} \\ \bar{1}0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Ces matrices sont simultanément diagonalisables :

à τ_5 correspondent 2 R.I. de dimension 1 :

$$\begin{array}{ccccc} \tau'_1 & 1 & 1 & \bar{1} & \bar{1} \\ \tau'_2 & 1 & \bar{1} & \bar{1} & 1 \end{array}$$

Il faut donc reconstruire le tableau pour les quatre R.I. de dimension 2 de Pma2

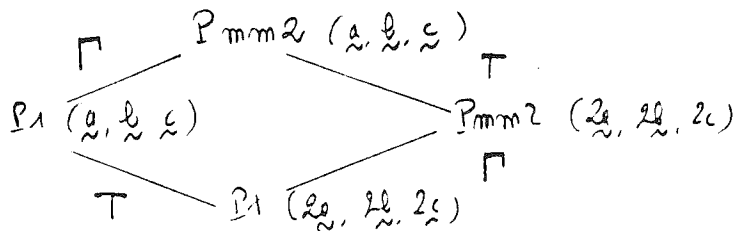
	R'				$R' (1 001)$			
	R		$R (1 010)$		$R (1 010)$		$R (1 001)$	
	$(1 000)$	$(m_1 1 00)$	$(1 100)$	$(m_2 1 00)$	$(1 000)$	$(m_1 1 00)$	$(1 000)$	$(m_2 1 00)$
c'_1	1	1	1	1	1	1	1	1
c'_2	1	1	1	1	1	1	1	1
c'_3	1	1	1	1	1	1	1	1
c'_4	1	1	1	1	1	1	1	1
c'_5	1	1	1	1	1	1	1	1
c'_6	1	1	1	1	1	1	1	1
c'_7	1	1	1	1	1	1	1	1
c'_8	1	1	1	1	1	1	1	1

D'où les autres structures possibles :

c'_1	Pm	$(2\underline{t}_1, \underline{t}_2, \underline{t}_3)$	A
c'_2	Pm	$(2\underline{t}_2, \underline{t}_1, \underline{t}_3)$	A
c'_3	Bm	$(\underline{t}_1 + \underline{t}_2, \underline{t}_3 - \underline{t}_1, \underline{t}_3)$	B
c'_4	Bm	$(\underline{t}_2 + \underline{t}_3, \underline{t}_1 - \underline{t}_2, \underline{t}_3)$	B
c'_5	Bm	$(\underline{t}_1 + \underline{t}_3, \underline{t}_2 - \underline{t}_1, \underline{t}_2)$	E
c'_6	Bm	$(\underline{t}_2 + \underline{t}_3, \underline{t}_3 - \underline{t}_2, \underline{t}_2)$	E
c'_7	Bm	$(\underline{t}_1 + \underline{t}_3, \underline{t}_3 - \underline{t}_2, \underline{t}_1 + \underline{t}_2)$	D
c'_8	Bm	$(\underline{t}_2 + \underline{t}_3, \underline{t}_3 - \underline{t}_1, \underline{t}_1 + \underline{t}_2)$	D

VI. GROUPE SYMMORPHIQUE

L'utilisation des produits directs simplifie le calcul. Par exemple, pour $Pmm2$, nous pouvons écrire



où Γ représente le groupe ponctuel de la classe $mm2$, c'est-à-dire le groupe C_{2v} dont les R.I. sont tabulés et $T=C_2 \otimes C_2 \otimes C_2$ où C_2 est le groupe ponctuel à deux éléments.

La table des R.I. de $Pmm2$ se construit aisément et les groupes possibles induits par une transition du 2ème ordre sont :

- | | |
|----------|------------------------------|
| Γ | : $P2, Pmy, Pmx$ |
| X | : $Pmm2(2), Pma2(2)$ |
| Y | : $Pmm2(2), Pbm2(2)$ |
| S | : $Cmm2(4)$ |
| Z | : $Pmm2, Pcc2, Pmc2_1(2)$ |
| U | : $Bmm2(2), Bcc2(2), Bmc2_1$ |
| T | : $Amcm2(2), Abm2(2)$ |
| R | : $Fmm2(4)$ |

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. SEITZ
Ann. Math. 37, 17 (1936)
- (2) K. AIZU
Phys. Rev. B2, 754 (1970)
- (3) V. JANOVEC & E. DVORAKOVA
Report V-FZU 75/1, Institute of Physics - Prague (1974)
- (4) G. VAN TENDELOO & S. AMELINCKX
Acta Cryst. A 30, 431 (1974)
- (5) H. WONDRAATSCHEK & W. JEITSCHKO
Acta Cryst. A 32, 664 (1976)
- (6) D. GRATIAS & R. PORTIER
J. de Physique, soumis à.
- (7) D. GRATIAS
Thèse - Université de Paris VI (1980)
- (8) M. GUYMONT
Phys. Rev. B18, 5385 (1978)
- (9) D. GRATIAS, R. PORTIER, M. GUYMONT & M. FAYARD
Acta Cryst. A 35, 885 (1979)
- (10) G. FRIEDEL
Leçons de Cristallographie (A. Blanchard. Paris) (1964)
- (11) BOLLMANN
Crystal defects and crystalline interfaces- Srpinger-Verlag(1970)
- (12) D. GRATIAS et R. PORTIER
in Proceedings of ICOMAT - Cambridge (Mass) (1979)
- (13) R. PORTIER, D. GRATIAS & W.M. STOBBS
in Proceedings of ICOMAT - Cambridge (Mass)
- (14) C. GUENIN
in cet ouvrage
- (15) P.F. GOBIN. Transitions de phases - Aussois (1978)
- (16) L. LANDAU & F. LIFCHITZ
Physique Statistique p. 523 MIR (Moscou) (1967)
- (17) N. BOCCARA
Symétries Brisées (Hermann)
- (18) L. MICHEL
J. de Physique 36, C7-41 (1975)
- (19) M. GUYMONT, D. GRATIAS, R. PORTIER & M. FAYARD
Phys. Stat. Sol. A 39, 629 (1976)
- (20) M. GUYMONT, D. GRATIAS, R. PORTIER & M. FAYARD
J. de Physique; Colloque 12,38, C7-47 (1977)

- (21) M.J. MARCINKOWSKI
in Electron Microscopy and Strength of Crystals, p. 333
(Wiley-Interscience) (1963)
- (22) M. HIRABAYASHI & S. WEISSMANN
Acta Met. 10, 25 (1962)
- (23) S. LEFEBVRE, R. PORTIER & M. FAYARD
Phys. Stat. Sol. A 24, 79 (1974)
- (24) O. VAN DER BIEST & G. THOMAS
Acta Cryst. A 31, 70 (1975)
- (25) B. BRAUN
Nature 170, (1952), 1123
- (26) L.E. TANNER & H.J. LEAMY
In order disorder transformation in alloys Springer (1974)
- (27) A.J. MORTON
Phys. Stat. Sol. A 31, 661 (1975)
- (28) S. AMELINCKX
J. Microsc. Spectr. Elect. 2, 345 (1977)
- (29) D. GRATIAS, R. PORTIER & M. FAYARD
à paraître
- (30) M. FAYARD, D. GRATIAS, R. PORTIER & M. GUYMONT
Inst. Phys. Conf. Ser. n° 41, 381 (1978)
- (31) A. AUTHIER
In Modern diffraction and imaging technics
- (32) A. AUTHIER
in Advances in Structure Research by Diffraction Methods
Pergamon, p. 1 (1976)
- (33) K. KAMBE et K. MOLIERE
In Advances in structure research by diffraction methods , 53.
- (34) P.B. HIRSCH, A. HOWIE, R.B. NICHOLSON, D.W. PASHLEY &
H.J. WHELAN
Electron Microsc. of thin Crystals (Kreiger) (1977)
- (35) J.M. COWLEY
Diffraction Physics (North-Holland) (1975)
- (36) Electron Microsc. in Materials Science
Edité par H. Valdre & J. Ruedl (1975)
- (37) Modern diffraction and imaging technics in matériaux science
Commission of the European Communities North Holland (1979)
- (38) A. LANNES Thèse d'Etat (1976); Univesité Paul Sabatier
Toulouse
- (39) D. GRATIAS & R. PORTIER
Acta Cryst. A 34, 635 (1978)
- (40) M. FAYARD, D. GRATIAS & R. PORTIER
J. de Physique (à paraître)

- (41) R. PORTIER, D. GRATIAS & M. FAYARD
Phil. Mag. 36, 2, 421 (1977)
- (42) J.M. COWLEY & A.F. MOODIE
Acta Cryst. 10, 609 (1957)
- (43) J. GJØNNES & A.F. MOODIE
Acta Cryst. 19, 65 (1965)
- (44) L. LANDAU & E. LIFCHITZ
Mécanique Quantitative (MIR) (1967)
- (45) A.P. POGANY & P.S. TURNER
Acta Cryst. A 24, 103 (1968)
- (46) R. SERNEELS, M. SNYKERS, P. DELAVIGNETTE, R. GEVERS &
S. AMELINCKX
Phys. Stat. Sol. 558, 277 (1973)
- (47) D. GRATIAS, M. GUYMONT, R. PORTIER & M. FAYARD
Phil. Mag. 35,5,1199 (1977)
- (48) R. GEVERS, P. DELAVIGNETTE, H. BLANK & S. AMELINCKX
Phys. Stat. Sol. 4, 383 (1964)
- (49) R. GEVERS, J. VAN LANDUYT, S. AMELINCKX
Phys. Stat. Sol. 11, 689 (1965)
- (50) S.S. SHEININ & J.M. CORBETT
Phys. Stat. Sol. A 38, 675 (1976)
- (51) J.M. CORBETT & S.S. SHEININ
Phys. Stat. Sol. A 38, 151 (1976)
- (52) C. ROUCAU & R. AYROLES
J. Microsc. Spect. Elect. 3, 197 (1978)
- (53) A.P. SUTTON & R.C. POND
Phys. Stat. Sol. A 45, 149 (1978)
- (54) D. GRATIAS & R. PORTIER
J. of Microscopy (à paraître)
- (55) S. AMELINCKX
J. of Cryst. Growth 24/25, 6 (1974)
- (56) S. AMELINCKX & J. VAN LANDUYT
in Electron Microscopy in Mineralogy (Springer-Verlag) (1976)
- (57) G. VAN TENDELOO, R. WOLF, D. VAN DYCK & S. AMELINCKX
Phys. Stat. Sol. A 47, 105 (1978)
- (58) M. GUYMONT & D. GRATIAS
Phys. Stat. Sol. a 36, 329 (1976)
- (59) J.P. POUGET
In transformations de phase - Aussois (1978)
- (60) S. OGAWA
In order disorder transformations in alloys - Springer (1974)
- (61) K. FUJIWARA
J. Phys. Soc. Japan 12, 7 (1957)

- (62) A. GUINIER
Théorie et Technique de la Radiocristallographie - Dunod(1964)
- (63) G. JEHANNO & P. PERIO
J. de Physique 25, 966 (1964)
- (64) K. SCHUBERT, B. KIEFER, H. WILKENS & R. HANFLER
Z. Metallkde. 46, 682 (1955)
- (65) K. KAKNIS, J. MAKI & P. PAALASSALO
Acta Met. 19, 15 (1971)
- (66) M. GUYMONT & D. GRATIAS
Acta Cryst. A 35, 181 (1979)
- (67) R. PORTIER, D. GRATIAS, M. GUYMONT & W.M. STOBES
Acta Cryst. (sous presse)
- (68) J.S. ANDERSON
J. de Physique. Colloque 38 C7, 17 (1977)
- (69) G. VAN TENDELOO et S. AMELINCKX
Phys. Stat. Sol. A 43, 55 (1977)
- (70) C.M. JONSSON et J.O. LINDE
Ann. Phys. 25, 1 (1936)
- (71) S. OGAWA, D. WATANABE, H. WATANABE et T. KOMODA
Acta Cryst. 11, 872 (1958)
- (72) S. OGAWA, D. WATANABE, H. WATANABE et T. KOMODA
J. Phys. Soc. Japan 14, 936 (1959)
- (73) A.B. GLOSSOP & D. PASHLEY
Proc. Roy Soc. A 250, 132 (1959)
- (74) D.W. PASHLEY & A.E.B. PRESLAND
J. Inst. Metals 87 (1958-9)
- (75) M. GUYMONT, R. PORTIER et D. GRATIAS
Acta Cryst. A (soumis)
- (76) G. JEHANNO
Thèse - Université d'Orsay (1965)
- (77) K.H. HERRMANN
J. Phys. E : Sci. Instr. II, 1076 (1978)
- (78) J.M. COWLEY & S. IJIMA
Z. Naturforsch. 27 a, 445 (1972)
- (79) O. SCHERZER
J. Appl. Phys. 20, 20 (1949)
- (80) J.M. COWLEY
Ann. Rev. of Materials Sci. 6, 53 (1976)
- (81) J.M. COWLEY & S. IJIMA
Physics to day 30, 3 (1977)
- (82) J.M. COWLEY
Ann. Rev. Phys. Chem. 29, 251 (1978)

- (83) J.M. COWLEY & A.F. MOODIE
Acta Cryst. 10, 609 (1957)
- (84) J.G. ALLPRESS, E.A. HEWAT, A.F. MOODIE & J.V. SANDERS
Acta Cryst. A 28, 6, 528 (1972)
- (85) P. GOODMAN & A.F. MOODIE
Acta Cryst. A 30, 280 (1974)
- (86) K. ISHIZUKA & N. UYDEA
Acta Cryst. A 33, 740 (1977)
- (87) A.J. SKARNULIS
J. Microsc. Spectr. Electr. 2, 461 (1977)
- (88) G. TESTE DE SAGEY, G. SCHIFFMACHER, R. PORTIER & D. GRATIAS
Nancy. Colloque S.F.M.E. (1977)
- (89) D. VAN DYCK
In modern diffraction and imaging techniques
- (90) F.A. LENZ
In electron microscopy in material sciences. Acad. Press (1971)
- (91) K.J. HANSZEN
Adv. Opt. Elec. Micr. 1, 4 (1971)
- (92) A. HOWIE
In electron microscopy in materials sciences
- (93) M.A. O'KEEFE & J.V. SANDERS
Acta Cryst. A 31, 307 (1975)
- (94) D.F. LYNCH & M.A. KEEFE
Acta Cryst. A 28, 536 (1972)
- (95) P.L. FEJES
Acta Cryst. A 33, 109 (1977)
- (96) J. FRANK
Optik 38, 5, 519 (1973)
- (97) D. GRATIAS & R. PORTIER
à paraître
- (98) A. BOURRET & J. DESSEAUX
J. Microsc. Spectr. Electr. 2, 13 (1977)
- (99) J.R. PARSONS, C.W. HOELKE & R.R. HOSBONS
in Proceedings of sixth European Congress on electron
microscopy. Jérusalem(1976)
- (100) J.C.M. SPENCE, M.A. O'KEEFE & M. KOLAR
Optik 49, 3, 307 (1977)
- (101) L.A. BURSILL et A.R. WILSON
Acta Cryst. A 33, 672 (1977)
- (102) J. DESSEAUX, A. RENAULT & A. BOURRET
Phil. Mag. 35, 2, 357 (1977)
- (103) A.J. SKARNULIS, E. SUMMERVILLE & LE ROY FYRING
J. of Sol. State Chem. 23, 59 (1978)

- (104) R. PORTIER, D. GRATIAS & W.M. STOBBS
à paraître
- (105) R. PORTIER & W.M. STOBBS
Nature 281, 5726, 52 (1979)
- (106) R. PORTIER, D. GRATIAS, M. GUYMONT & W.M. STOBBS
in Proceedings of high resolution of amorphous desordered
partially ordered crystals . J. of Microscopy 119,555 (1980)
- (107) C.M. JOHANSSON et J.O. LINDE
Ann. der Physik 78, 439 (1925)
- (108) D. GRATIAS & R. PORTIER
à paraître
- (109) N. BOCCARA
Symetries Brisées . Hermann (1975)
- (110) L. LANDAU & E. LIFCHITZ
Physique Statistique M I R (1967)
- (111) G. GAUTIER
Changements de phase à l'état solide (Aussois 1978)
- (112) G. Ya LYNBARKII
In the application of group theory in physics. Pergamon 1960
- (113) G.F. KOSTER
In space groups and their representation
- (114) M. PETRACHENE & E. TRIFONOV
In applications de la theorie des groupes à la mécanique quanti-
- (115) O.V. KOVALEV que - Masson (1970)
In irreducible representations of space groups
Gordon and Breach (1963)
- (116) J. ZAK, A. CACHER, M. GLUCK et Y. GUR
In the irreducible representations of space groups
W.A. Benjamin (1969)
- (117) C.J. BRADLEY & A.P. CRACKNELL
In the mathematical theory symmetry in solids - Clarendon (1972)
- (118) R. TOLEDANO
Thèse - Université d'Amiens (1979)
- (119) P. TOLEDANO & J.C. TOLEDANO
Phys. Rev. B 14, 7, 3097 (1976)
- (120) P. TOLEDANO & J.C. TOLEDANO
Phys. Rev. B 16, 1, 386 (1977)
- (121) COTTON
In applications de la theorie des groupes à la chimie - Dunod (1968)

CHAPITRE VI

APPLICATION DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE
A L'ÉTUDE DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE

par Jean-Pierre CHEVALIER

APPLICATION DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

A L'ETUDE DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE

Jean-Pierre CHEVALIER

Introduction.

Dans ce chapitre, seules les techniques de microscopie électronique appliquées aux problèmes des systèmes plus ou moins désordonnés seront traitées. En particulier nous allons considérer, en détail, les systèmes cristallins avec un désordre de substitution, mais il est important de réaliser que les matériaux amorphes peuvent être traités de manière analogue. Pour une présentation complète du microscope électronique, des théories de diffraction d'électrons et des techniques récentes de microscopie, le lecteur peut se référer à [1], [2], [3], [4], [5] et [57].

Le problème fondamental de la microscopie est que l'image, bi-dimensionnelle, représente un échantillon tri-dimensionnel : l'image est liée à la projection (presque toujours non-linéaire) de la structure de l'échantillon, parallèle à la direction du faisceau d'électrons. Donc, l'information structurale parallèle au faisceau est perdue. Cependant dans le cas d'objet parfaitement périodique, ce n'est pas très grave, car il est possible de restaurer cette information en considérant plusieurs projections - plus la symétrie de l'objet est

élevée, plus le nombre de projections différentes est faible [26]. Par contre, dans le cas d'un objet parfaitement apériodique, il faudrait un nombre infini d'images bidimensionnelles, chacune correspondant à une projection différente de l'objet, pour reconstruire parfaitement l'objet tridimensionnel. Cependant, en pratique, une seule projection d'un objet, même non périodique, suffit : par exemple, dans les cas d'étude de dislocations, de gros précipités, de systèmes biphasés à grande échelle, etc.. Déjà il est nécessaire de préciser ce qui est gros : c'est-à-dire plus grand que 1000 Å ; ce qui est petit, plus petit que 15-20 Å.

Pour l'étude de l'ordre local, les méthodes de mesure par diffraction (rayons X, électrons, neutrons) permettent d'obtenir une moyenne de l'environnement des atomes (voir le chapitre "Transformation ordre-désordre dans les solutions solides". F. Bley). Malheureusement il reste toujours la question de savoir si l'ordre à courte distance est homogène ou non, c'est-à-dire, est-ce que la corrélation entre les atomes est la même partout (à part des fluctuations statistiques), ou est-ce qu'il existe des régions avec des corrélations plus élevées (des microdomaines) soit en contact soit dans une matrice plus désordonnée? Le problème est donc de distinguer entre un ordre local homogène ou hétérogène ; en principe, les deux peuvent donner les mêmes corrélations moyennes (et donc la même figure de diffusion diffuse). Déjà, il est nécessaire de proposer une définition assez précise du terme "microdomaine" :

- a. Une région qui existe en trois dimensions et qui est fermée.
- b. Une région qui possède une vraie surstructure cristalline (pas forcément ordonnée). De manière conceptuelle, si la dimension de la région est augmentée, on obtient un grand monodomaine avec cette surstructure, et le même degré d'ordre.
- c. Il est évident que cette région doit avoir une dimension supérieure à celle de la maille de surstructure, lorsque le domaine est parfaitement ordonné, et une dimension considérablement supérieure si le microdomaine n'est pas parfaitement ordonné.

Cependant il n'est pas clair qu'il y ait un sens physique bien défini pour une paroi nette (non diffuse) entre un microdomaine parfait-

tement ordonné et une matrice désordonnée.

Pour ces études, l'utilité de la microscopie électronique serait de distinguer entre ces deux types d'ordre à courte distance (o.c.d.) [5]. Malheureusement c'est ici que les problèmes de projection deviennent fondamentaux : la projection, ou superposition de la structure ordonnée à courte distance, sur l'épaisseur de la lame mince peut brouiller l'image au point où celle-ci ne correspond qu'à un bruit statistique (pour le cas plutôt général où l'épaisseur de la lame est bien supérieure, ~ 10 fois, à la distance caractéristique de l'o.c.d.). Dans ce cas, il n'est pas certain de distinguer des microdomaines (s'il y en avait) parmi le bruit de l'image.

Ces problèmes ont été traités théoriquement par Cowley [6] pour le cas des systèmes cristallins désordonnés, par Krivanek et Howie [7] et Howie [8] dans le cas des amorphes. Dans ce chapitre nous allons considérer des techniques expérimentales en microscopie électronique qui permettent d'obtenir des informations sur l'o.c.d. Les techniques considérées sont :

1. Microscopie en fond noir : image formée avec la diffusion d'o.c.d.
2. Microscopie en fond clair et fond noir : contraste lié à la déformation de la matrice.
3. Microscopie à haute résolution : contraste de phase.
- 4) Micro-diffraction avec un microscope électronique à balayage et en transmission.

1. Microscopie en fond noir : image formée avec la diffusion o.c.d.

Dans ce cas, nous formons une image avec seulement la diffusion liée à l'o.c.d. En inclinant le faisceau incident, la diffusion est centrée sur l'axe optique et sélectionnée par un diaphragme assez petit (c'est-à-dire : avec un disque d'Airy de diamètre de 5 à 8 Å à mi-hauteur).

Pendant ces dernières dix années, cette technique a été beaucoup utilisée pour l'étude de l'ordre à courte distance dans de nombreux systèmes. Cette méthode a un avantage évident, car en sélectionnant seulement la diffusion d'o.c.d., le contraste lié à cet o.c.d. est plus

élevé que dans tous les autres modes de formation d'image. Malheureusement, dans de nombreux cas, ces images se ressemblent toutes, spécialement à faible grossissement. Le contraste typique est d'aspect granuleux ou tacheté ("speckle pattern") - c'est-à-dire : des petites taches claires, de l'ordre de 10 à 20 Å de diamètre, sur un fond sombre. Des images de ce type sont obtenues pour de nombreux systèmes :

Cu-Al	- Gaudig et Warlimont [9], [10]
Fe-Al	- Watanabe et al [11] et Warlimont and Thomas [12]
Cu-Mn	- Warlimont et al [13]
Ni ₄ Mo	- Ruedl et al [14] et Okamoto and Thomas [15]
Ni ₃ Mo	- Das et al [16] et Van Tendeloo et al [17]
Ni ₃ (Mo,Ta)	- Yamamoto et al [18]
Cu-Pt	- Torfs et al [19]
Co-Pt	- Penisson et al [20]
Cu ₃ Au	- Sinclair et Thomas [41]
Au-Cr	- Dutkiewicz et Thomas [48]
Cu-Be	- Auvray [50]
Fe-C	- Toyoshima et Nagakura [52]
LiFeO ₂	- Cowley [6] et Lefebvre [21]
Ge amorphe	- Rudee [22] et Herd and Chaudhari [23]
C amorphe	- Oberlin et al [24]
Pd-Si, Au-Ni, Ge-Te amorphe	- Herd and Chaudhari [23]

Au début, ces images étaient interprétées en considérant que les petites taches claires correspondaient à des petites régions ordonnées (microdomaines) dans une matrice désordonnée (e.g. [25]). Cowley [6] a démontré que cette interprétation n'était pas forcément juste et qu'il n'y avait pas de relation simple entre des microdomaines possibles et le contraste tacheté. Il a également démontré qu'il serait difficile d'interpréter une image en fond noir dans le cas calculé d'un microdomaine de 20 Å dans une matrice désordonnée de Cu-Au de 300 Å d'épaisseur, à cause du bruit, et du mauvais rapport signal-bruit. En plus, la dimension des taches claires observées dans l'image est le résultat d'une convolution avec la fonction d'Airy due au diaphragme. Par exemple, Herd et Chaudhari [23] ont montré que la dimension des taches claires diminuait lorsqu'on augmentait la dimension du diaphragme objectif, pour le cas de matériaux amorphes. Pour tenter de savoir si ce contraste tacheté est seulement lié à un bruit statistique ou à des

effets structuraux localisés, il faut remonter à une structure tridimensionnelle par des techniques d'image en stéréo (voir [1]). Cette technique, toutefois, n'est pas idéale car l'information perdue est seulement partiellement restaurée [26]. Cependant, dans le cas présent, cette technique est suffisante car il s'agit simplement de savoir si les taches claires correspondent à une région diffractante, tridimensionnellement fermée. Il faut aussi mentionner le travail de Gibson et al [27] qui ont suggéré que les phénomènes aléatoires peuvent être diminués par l'utilisation d'un faisceau fortement convergent (la cohérence spatiale du faisceau est réduite).

Dans le cas de la technique stéréo, il s'agit d'obtenir deux images avec un faible angle d'inclinaison ($\approx 5^\circ$). Cependant pour garder le même contraste, il faut éviter de trop modifier les conditions de diffraction et donc incliner autour de l'axe du vecteur g centré sur la diffusion (et également essayer de travailler en rangée systématique, $\pm ng$). Par ailleurs, il est évident qu'un échantillon très mince ($\approx 100 \text{ \AA}$) réduira les problèmes liés à la projection.

A présent, des études en microscopie fond noir stéréo ont été faites sur deux alliages différents : Cu-Pt [30] et Ni_4Mo [34] trempé. Les deux alliages présentent une transition de phase ordre-désordre. Le Ni_4Mo a une structure, dans l'état ordonné et désordonné (o.c.d.), similaire à celle des alliages Au-Mn et Au-Cr. Tanner et al [28] ont proposé que les modèles d'o.c.d. à base de microdomaines n'étaient pas valables pour ces alliages, car la diffusion d'o.c.d. ne coïncide pas avec la position de surstructure. Donc l'alliage Ni_4Mo est un cas intéressant pour étudier un contraste tacheté, probablement pas lié à des microdomaines. Par contre, les études de diffusion de rayons X [29], sur l'alliage Cu-Pt suggèrent que l'o.c.d. est très proche d'un ordre à grande distance, localisé ; il y aurait des chances d'observer des microdomaines.

Il est important de remarquer que dans les deux cas la diffusion d'o.c.d. est quasi sphérique, ce qui permet de la placer de manière symétrique sur l'axe optique du microscope. Ceci n'est pas toujours le cas, et pour des diffusions d'o.c.d. qui sont en forme de ligne ou de surface, cette technique de fond noir est mal adaptée. Il faut également dire que la différence des facteurs de diffusion atomique est suf-

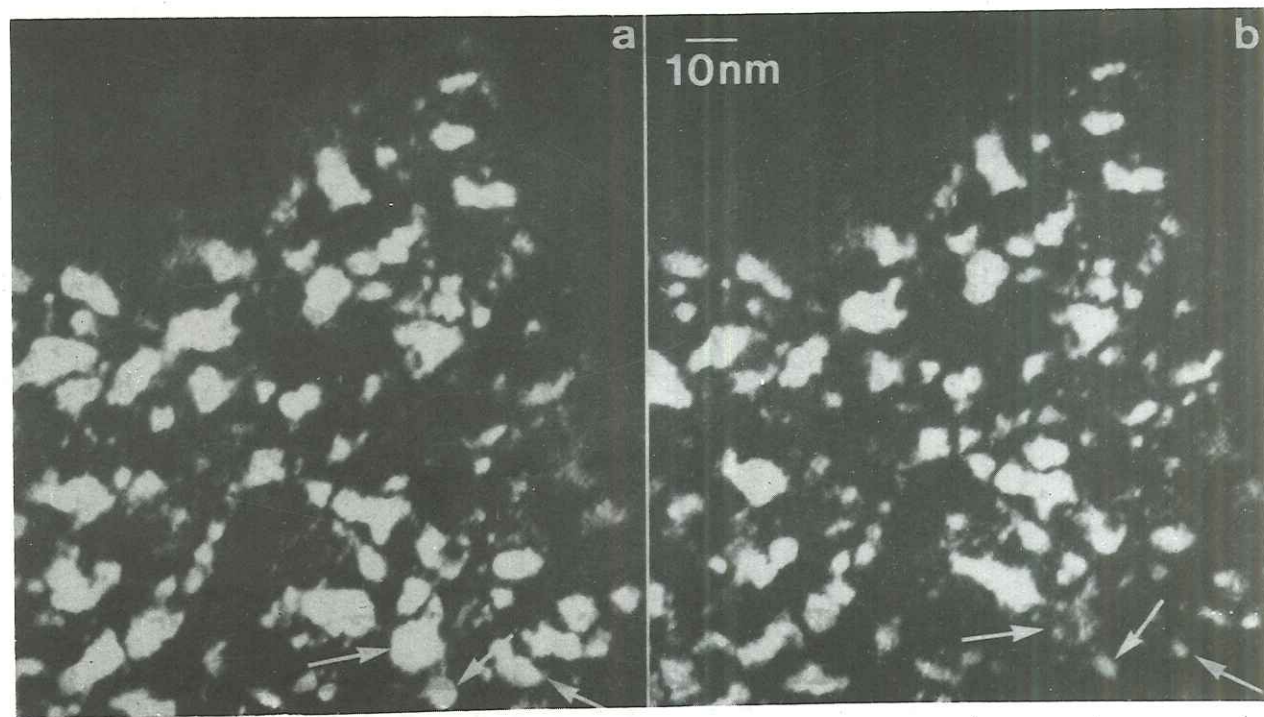


Figure 1
Image fond noir $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ stéréo CuPt trempé

fisamment importante pour avoir assez d'intensité pour enregistrer les images.

Les figures 1a, 1b sont des images en fond noir stéréo, à haute résolution, prises avec la diffusion d'o.c.d., pour l'alliage Cu-Pt trempé. Il y a un contraste tacheté très marqué. Les taches varient en aspect (elles ont des formes plutôt nébuleuses) et en dimensions (d'un peu moins de 10 Å jusqu'à environ 100 Å) ; le contraste des taches est très élevé. Dans les deux images, toutes les taches claires (jusqu'à 7 Å de dimension minimum) sont corrélées, ce qui montre qu'elles correspondent à des volumes diffractants isolés en trois dimensions. Les régions fléchées sont celles où le contraste a changé [30], vraisemblablement à cause d'une différence du paramètre d'excitation.

A partir des images stéréo, il est possible d'affirmer que les régions diffractantes sont des volumes fermés en trois dimensions. A partir de la diffraction électronique, il est clair que ces régions ont une surstructure de type L_1 . Ces résultats sont confirmés par la microdiffraction en STEM, avec une sonde électronique de ~ 15 Å de diamètre. Donc le contraste tacheté des images en fond noir correspond à celui pour des images de microdomaines dans le cas de Cu-Pt trempé. La caractérisation des images de microdomaines en microscopie électronique est traitée ailleurs [30] [32].

Pour l'alliage Ni_4Mo , le contraste tacheté obtenu pour des images en fond noir (avec la diffusion d'o.c.d. centrée à $(1, \frac{1}{2}, 0)$ c.f.c. est différent. La figure 2 a,b montre deux images en fond noir. Ces deux images ont été prises successivement pour montrer qu'il est possible de reconnaître et de corrélérer les mêmes taches claires dans les deux images. Le contraste des taches claires est faible et leur dimension s'étend d'environ 7 Å à 20 Å, avec une dimension moyenne de l'ordre de 15 Å. Deux images en fond noir stéréo sont montrées dans la figure 3 a,b ; il est impossible de corrélérer les taches claires dans les deux images. On remarque, en particulier, la grande tache (~ 40 Å), visible dans l'image b, qui a disparu en a. Donc, dans ce cas, les taches claires ne correspondent pas à des volumes diffractants isolés en trois dimensions ; elles seraient plutôt liées à des effets de superposition statistique. Il faut ajouter que les études par diffraction électronique montrent que les diffusions d'o.c.d. ne corres-

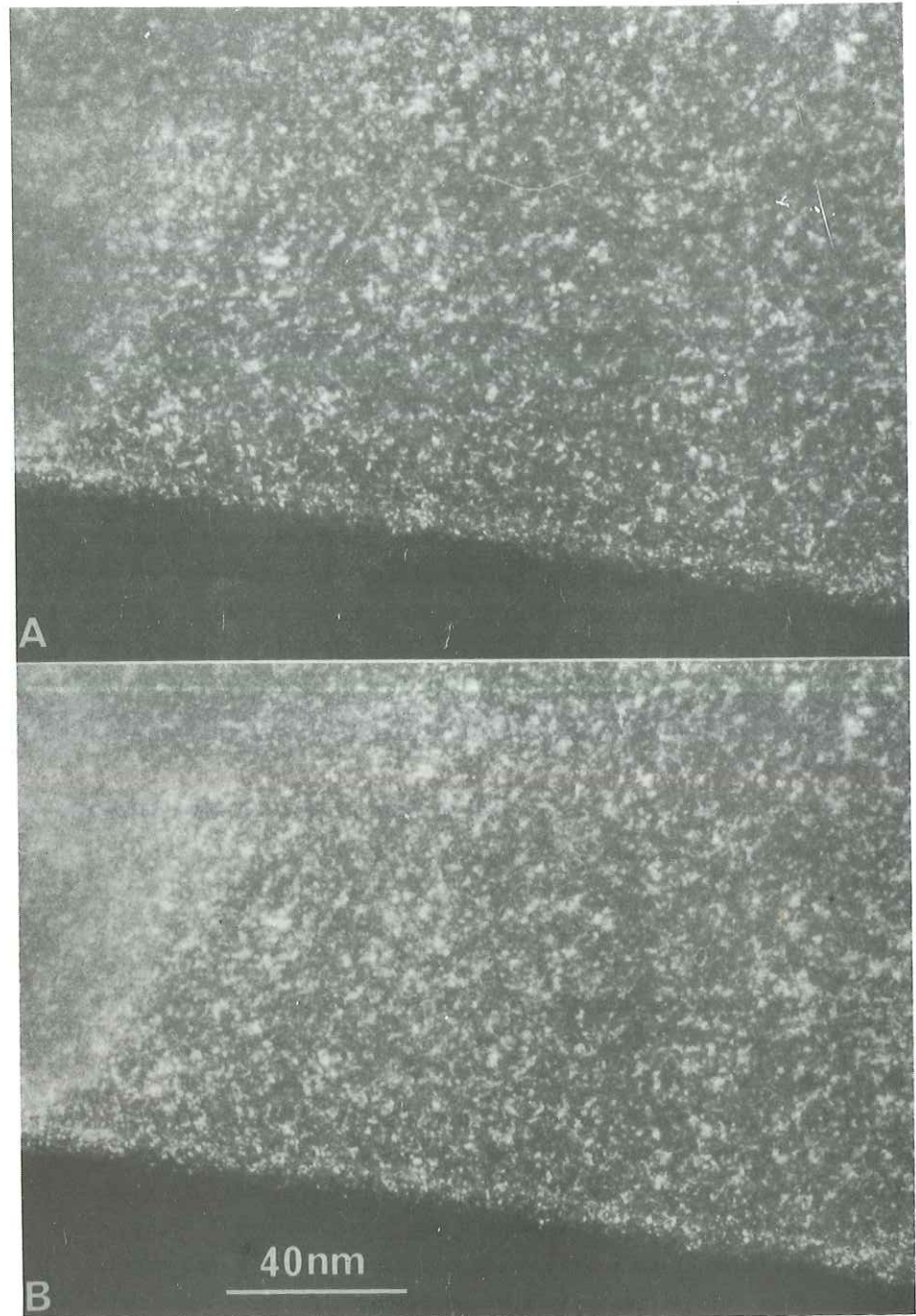


Figure 2

Image fond noir (1 1/20) successive - Ni₄Mo trempé

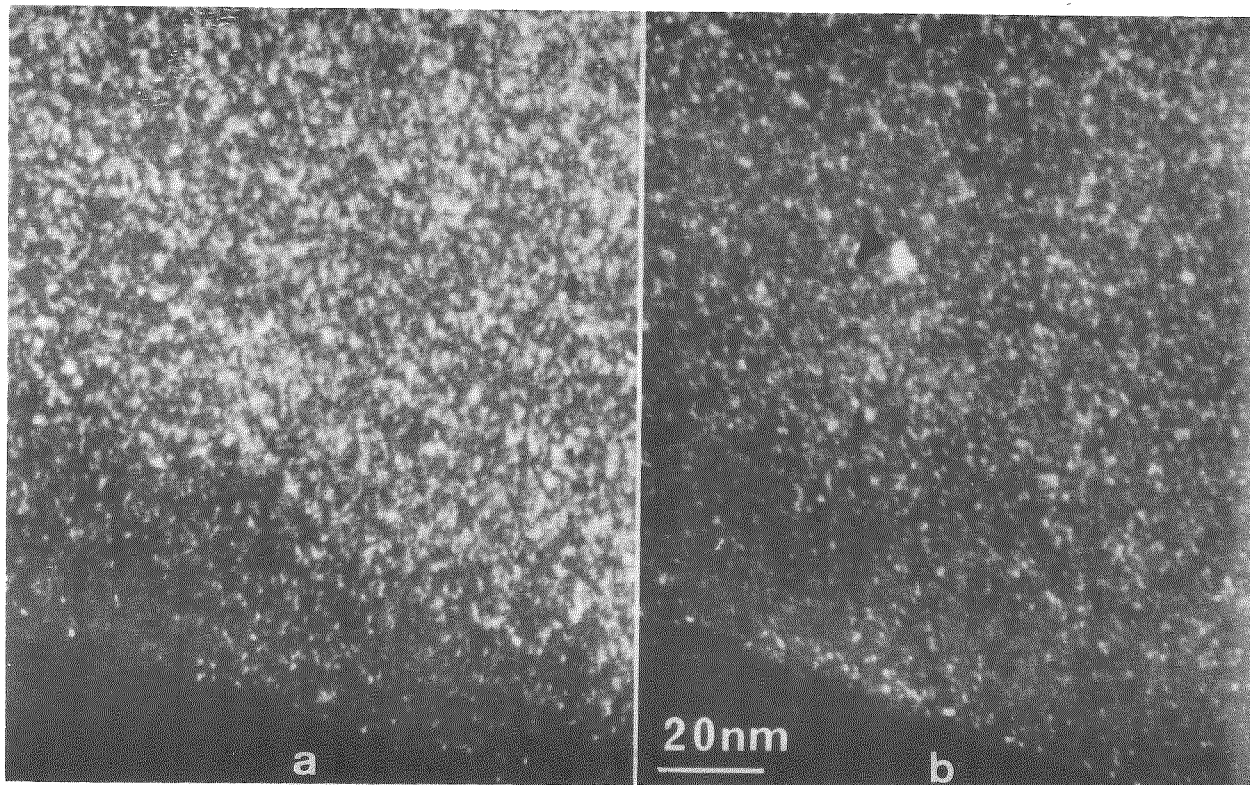


Figure 3
Image fond noir (1 1/20) stéréo - Ni₄Mo trempé

pondent à aucune surstructure cristalline [33][5]. Il est clair qu'un modèle d'o.c.d. à base de microdomaines ne convient pas pour la description de l'o.c.d. dans cet alliage, et nous avons proposé un modèle à base d'ondes de concentration statiques amorties [5][34]. Nous avons également proposé des relations possibles entre ce modèle et le contraste des images obtenues en fond noir [34]. Finalement il est important de noter qu'il est possible d'observer des microdomaines dans le Ni_4Mo , mais seulement pour un alliage recuit en-dessous de la température critique (voir figure 17 a,b de réf.[34]).

Donc, dans les cas favorables*, cette technique de microscopie électronique en fond noir peut distinguer deux types d'o.c.d. différents [5] : le cas des microdomaines et celui d'un ordre local plus homogène et non localisé ; les ondes de concentration statiques amorties, par exemple. Pour voir les effets de focalisation, de dimension de diaphragme objectif, de convergence de faisceau, etc... sur les images, il faut se reporter aux articles sur le Cu-Pt [30][32] et le Ni_4Mo [34] et comparer les images.

2. Microscopie en fond clair et fond noir : contraste lié à la déformation de la matrice.

Ici, nous considérons le contraste de déformation "moucheté" (mottled contrast) observé en fond clair et en fond noir avec une réflexion de matrice, dans les alliages trempés et aussi dans les alliages recuits. Il y a peut-être eu confusion entre ce qui a été appelé un contraste de "tweed", un contraste "modulé" et un contraste "moucheté". Dans tous les cas, ces contrastes sont liés à des déplacements des atomes de la matrice de leur position idéale. Dans le cas du "tweed", des stries parallèles à $\langle 110 \rangle_{cfc}$ sont observées [35] mais pour le contraste "modulé" ces stries sont parallèles à $\langle 100 \rangle_{cfc}$ [53]. Par contre, pour le cas du contraste "moucheté", il n'y a pas de direction

* "cas favorables", c'est-à-dire :

- a. une diffusion d'o.c.d. quasi-sphérique
- b. une différence de facteur de diffusion atomique, f, suffisamment importante.

bien définie.

Le contraste "tweed" est observé dans des cas de fortes densités de petits précipités cohérents, l'exemple type étant la précipitation de zone Guinier-Preston dans les alliages Cu-Be à faible teneur en Be [35][50] et il est lié aux champs de contrainte dus aux précipités. Le contraste "modulé" est observé lors de décompositions spinodale [53] et serait également dû à des petits précipités. Cependant la confusion entre "tweed", "modulé" et "moucheté" existe pour les cas où le contraste est faible et où il est difficile de reconnaître des orientations préférentielles.

Comme ces types de contraste sont souvent observés dans les cas où il existe des petits précipités, certains auteurs ont proposé que le contraste "moucheté" ou "tweed" faible indique la présence de microdomaines [54] [35] [36] pour le cas d'alliages o.c.d. Malheureusement cette interprétation est peu fiable, car il est difficile d'apprécier si le contraste observé s'apparente à un vrai "tweed" ou plutôt à un contraste moucheté plus faible. D'ailleurs ce type de contraste de déformation peut être dû à plusieurs effets : soit des contraintes liées à des microdomaines ou à des précipités, soit à un effet proche de l'effet de taille, bien connu en diffraction X, pour le cas de l'o.c.d. homogène.

En pratique, les résultats obtenus sur le Ni₄Mo [34] montrent qu'il existe un contraste "moucheté" pour l'alliage trempé (sans microdomaines) et que ce contraste n'est pas modifié au début par la germination de microdomaines lors d'un recuit.

Bien que cette méthode apporte seulement des informations ambiguës sur l'ultra-microstructure de l'alliage, il est utile de s'en servir pour avoir une idée qualitative des déformations et déplacements atomiques dans la matrice. Il est évident qu'une étude est nécessaire pour corréliser ces types de contrastes et les images en fond noir formées avec la diffusion o.c.d. (ou les réflexions d'une deuxième phase).

3. Microscopie à haute résolution : contraste de phase.

Le contraste observé par cette technique est dû à l'interférence de plusieurs faisceaux diffractés (ou de la diffusion o.c.d. avec au

moins un faisceau). Pour des objets minces (un "objet de phase"), il est nécessaire d'introduire un déphasage de $\frac{\pi}{2}$ entre le faisceau incident transmis et les autres (voir p. 59 de [4]), pour obtenir l'interférence et donc le contraste. Il est important de réaliser que le principe des techniques de microscopie électronique à haute résolution est le même que celui du contraste de phase en microscopie optique avec une lame de phase $\frac{\lambda}{4}$. Dans le cas de la microscopie électronique ce déphasage est obtenu par l'utilisation judicieuse de l'aberration sphérique de la lentille objective et de la sous-focalisation. Pour une présentation complète de la microscopie à haute résolution on peut se référer à Cowley et Iijima [55] et aussi à ch. 13 de Cowley [4].

Il y a trois méthodes principales pour obtenir des images en haute résolution (figure 4 a,b,c) :

- a. la technique du fond clair axial,
- b. la technique du fond clair, avec le faisceau incident incliné,
- c. la technique du fond noir avec plusieurs faisceaux diffractés compris dans le diaphragme objectif.

Dans les trois cas, le diaphragme objectif est centré sur l'axe optique du microscope. Il est évident que la dimension du diaphragme utilisé est fonction de la résolution recherchée et donc des angles des faisceaux diffractés sélectionnés pour faire l'image.

Dans le cas du fond clair axial, le faisceau incident coïncide avec l'axe optique et le diaphragme objectif est concentrique (fig. 4a). Pour cette technique d'image, il existe une théorie très complète pour le transfert du contraste par le microscope [37] [38] [39]. Les images formées sont directement interprétables en terme de structure projetée pour des échantillons très minces, et pour des périodicités de l'image supérieures à celle de la résolution ponctuelle du microscope (voir ch. 13 de réf [4] et p. 454 de réf [1]). A présent cette technique est la seule à donner des images relativement fiables.

Pour le deuxième cas, le faisceau incident est incliné de manière à ce que le faisceau diffracté soit placé symétriquement par rapport au faisceau incident, autour de l'axe optique (fig. 4b). L'intérêt de cette méthode est qu'une interfrange très petite peut être imagée, car

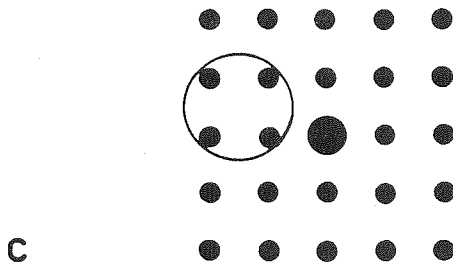
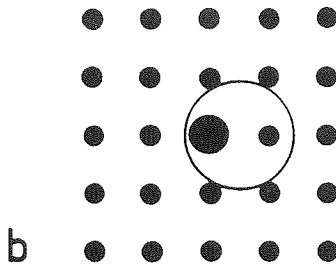
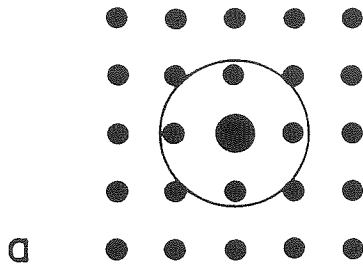


Figure 4

Diagramme schématique montrant la position du diaphragme objectif pour les modes différents d'image haute résolution. Le diaphragme est toujours centré sur l'axe optique

on s'affranchit des instabilités de haute tension et également des fluctuations de courant dans les lentilles. Malheureusement il n'est plus possible d'interpréter l'image directement en terme de structure projetée, c'est pour cette raison que nous écartons une discussion des résultats en haute résolution sur le Cu_3Au partiellement ordonné [40] [41]. Pour les amorphes, les résultats obtenus par cette méthode ont été bien plus spectaculaires, avec une belle polémique à propos d'artefact dû au filtrage optique du microscope électronique [8] [23] [42] [43] [44] [45].

Pour le cas du fond noir à haute résolution, le diaphragme est centré sur l'axe optique et il inclut plusieurs faisceaux diffractés, mais pas le faisceau incident. Cowley [41] [6] et Cowley et Iijima [55] ont démontré que les images obtenues par cette technique étaient difficilement interprétables. Néanmoins, certains auteurs (e.g. [46]) pensent interpréter des images de ce type dans certains cas précis. Cependant, la technique du fond noir à haute résolution (comme elle est définie ici) n'est pas encore maîtrisée, et nous n'en reparlerons plus.

Finalement, pour compléter ce survol des méthodes de microscopie électronique à haute résolution, il faut parler d'une autre conception, qui est celle de la comparaison systématique des images expérimentales avec des images calculées par ordinateur, en introduisant (avec un traitement de diffraction des électrons approprié) toutes les données du problème : la structure de l'échantillon, l'orientation de la lame, l'épaisseur de la lame, le filtrage dû au microscope. Ensuite il s'agit de comparer les deux images, et avec cette démarche, toutes les méthodes de haute résolution peuvent être utilisées. Cependant il est nécessaire de réaliser que ces méthodes de calcul sont très lourdes pour les structures aperiodiques, et dans le cas des systèmes désordonnés, il devient nécessaire d'introduire, comme donnée, la position de chaque atome.

Il faut aussi rappeler que toutes ces techniques de haute résolution présentent forcément le même problème fondamental pour l'étude de systèmes o.c.d., que la microscopie en fond noir, c'est-à-dire le problème de projection et donc de la perte d'information structurale dans la direction parallèle au faisceau incident. En plus, le contraste observé par interférence en fond clair sera plus faible que celui obser-

vé en fond noir classique (§ 1). Néanmoins, il y a des cas où les techniques de fond noir ne s'appliquent pas : ce sont les cas où la diffusion d'o.c.d. existe sur des surfaces ou sur des lignes. Ces cas doivent être considérés individuellement, selon la forme de la diffusion, mais il serait possible de former des images haute résolution en illumination axiale, qui apporterait des renseignements nouveaux (c'est-à-dire qu'on ne pouvait pas déduire de la diffraction), dans les cas d'échantillons très minces.

Donc, on retient que les images en illumination axiale sont potentiellement utiles pour l'étude de l'o.c.d. Dès à présent, il faut distinguer les images qui peuvent être interprétées en terme de projection linéaire de la structure, et celles qui ne le peuvent pas. Il y a deux conditions nécessaires pour pouvoir interpréter directement une image en terme de structure.

a. La fonction d'onde à la sortie de l'échantillon doit avoir une relation avec la projection linéaire de la structure (projection de potentiel ou projection de densité de charge - voir [4] et [55]-). Il y a donc une limite sur l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la résolution recherchée et du facteur de diffusion atomique des atomes. En plus, pour l'o.c.d., cet o.c.d. doit être essentiellement bidimensionnel dans le plan de la lame : c'est-à-dire pas de variation de l'arrangement atomique parallèle au faisceau incident.

b. Le filtrage optique du microscope ne doit pas intervenir. Il faut que les fréquences spatiales* de l'image soient inférieures à la fréquence du premier zéro de la fonction de transfert et que l'image soit prise dans les conditions optimales de sous-focalisation.

Cowley et Iijima [55] ont très bien expliqué les conditions nécessaires. Si ces conditions sont satisfaites, il est possible d'interpréter l'image en terme de structure. Pour le cas de l'o.c.d. il existe seulement un exemple dans la littérature. C'est le cas du désordre bidimensionnel dans un oxyde mixte $17 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \cdot 48 \text{ WO}_3$ [47]. Pour cette composition, la structure en domaine, mise en évidence pour des compositions voisines, ne s'est pas complètement développée, et il y a un

* fréquence spatiale = (distance)⁻¹

régime biphasé de domaines bien ordonnés et de régions désordonnées. Dans ce cas spécial de désordre bidimensionnel, les régions ordonnées le sont dans toute l'épaisseur de la lame (par ailleurs, très mince). L'image de structure (fig. 5) montre bien ces régions différentes.

Cependant, même quand ces deux conditions ne sont pas satisfaites, il est possible d'obtenir des informations supplémentaires par microscopie électronique à haute résolution pour des systèmes ordonnés à courte distance. On peut prendre l'exemple des images haute résolution, illumination axiale pour le Cu-Pt trempé [30]. Même pour des lames de 100 Å d'épaisseur, la condition (a) n'est plus satisfaite, et les conditions de focalisation du microscope sont assez éloignées de la valeur théorique basée sur la théorie de transfert. Il n'est pas possible d'interpréter ces images directement comme celles de projections de plans atomiques, mais il est intéressant d'abord, de comparer les images formées dans deux techniques de microscopie (fond noir et haute résolution, illumination axiale) pour la même région de l'échantillon (voir figure 6 a et b).

La figure 6a est une image de "réseau" formée avec 3 faisceaux en illumination axiale (le faisceau incident, plus 2 diffusions d'o.c.d. disposées de manière symétrique). La figure 6b est une micrographie en fond noir prise avec seulement une des diffusions d'o.c.d. On note la correspondance approximative entre les régions qui sont claires en fond noir et les régions qui montrent des franges de surstructure (puisque'on a des microdomaines ordonnés). Il faut aussi signaler que pour la région indiquée par une flèche dans 6a et 6b, ces franges recouvrent une superficie plus grande que celle de la tache claire de 6b : ce résultat s'explique assez bien, car la sous-focalisation utilisée est assez importante (quelques milliers d'Angström) et ceci provoque un déplacement du système de frange perpendiculaire aux franges, si la cohérence latérale de l'illumination est suffisante [56]. Il est donc impossible d'établir une correspondance entre la position des franges observées dans la micrographie figure 6 a et celles des plans atomiques. Ensuite, dans cette figure (6a) on remarque une granularité du fond continue. Cette granularité est due à des effets de bruit statistique (les domaines ne sont pas parfaitement ordonnés [30][31]).

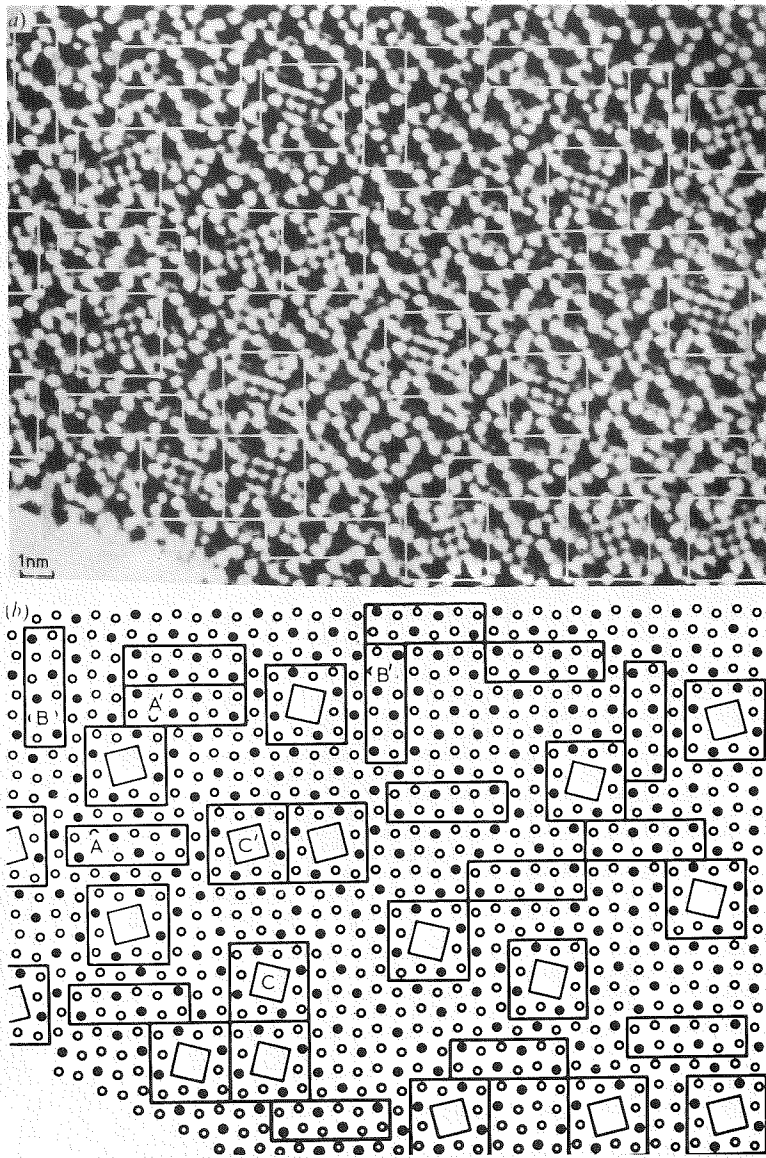


Figure 5

- a) Image de structure $17\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 48\text{WO}_3$
 - b) Interprétation de l'image en terme de structure avec un désordre bi-dimensionnel
- Tiré de Iijima and Allpress (47) Acta Cryst. A30.22 (1974)

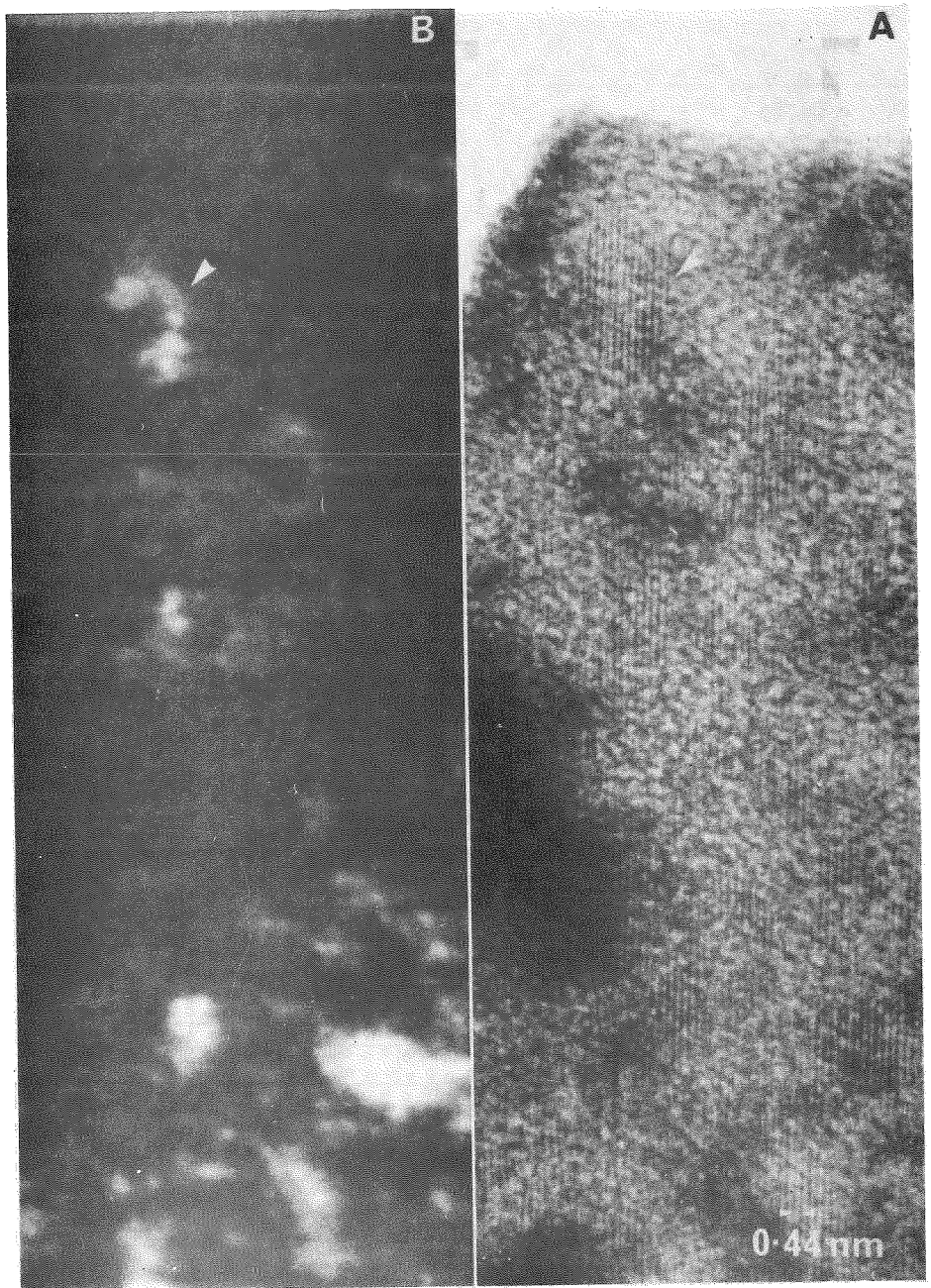


Figure 6 - A. Image haute résolution. Illumination axiale avec trois faisceaux

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$$

B. Image fond noir $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ faisceau non incliné
CuPt trempé

Cependant, il y a un phénomène supplémentaire qui n'était pas visible en fond noir : les franges, de microdomaines en microdomaines, ne sont pas rigoureusement parallèles. Il y a une faible désorientation. Aussi, les images de "réseaux" en illumination axiale permettent aussi de visualiser simultanément plusieurs variantes d'orientation d'ordre des microdomaines, par exemple, à l'orientation $\langle 110 \rangle_{cfc}$. La figure 7 montre une image de réseaux à cinq faisceaux ; on voit bien que les microdomaines sont en contact et que les franges de surstructure forment un dessin de chevron "herringbone pattern". En mesurant l'angle entre les groupes de franges, il est possible de mesurer les distortions et d'en déduire la relaxation des contraintes liées au degré d'ordre des microdomaines $|30|$.

En résumé, les techniques de microscopie électronique à haute résolution ont une application difficile pour l'étude des systèmes o.c.d. Pour réduire les problèmes de superposition, il est nécessaire de travailler avec des lames très minces et de maîtriser parfaitement les conditions expérimentales du microscope électronique, qui contrôle le filtrage optique de l'image. Il est difficile de faire des calculs d'image pour systèmes o.c.d. à cause de l'absence de périodicité et de symétrie. Cependant, comme nous l'avons vu, ces techniques peuvent apporter des renseignements qu'il ne serait pas possible d'obtenir par d'autres techniques de microscopie.

4. Micro-diffraction avec un microscope électronique à balayage et en transmission (M.E.B.T. = S.T.E.M.)

Dans un microscope à balayage, un faisceau d'électrons formant une sonde de faible dimension ($\sim 100 \text{ \AA}$) balaie la surface de l'échantillon ; l'image est produite en recueillant un signal : électrons secondaires, retro-diffusés, lumière, rayons X, etc... Pour un M.E.B.T., l'image est produite en recueillant un signal d'électron transmis, l'échantillon étant une lame mince (pour une revue de ce type d'appareil, voir $|49|$). Avec un canon à effet de champ, très lumineux, la sonde peut avoir une dimension de l'ordre de 5 \AA de diamètre. Si, au lieu de balayer l'échantillon, la sonde demeure stationnaire, et ensuite, les faisceaux diffractés sont eux balayés devant la fenêtre du système de détection, on obtient une diffraction à partir d'un très



Figure 7

Image haute résolution. Illumination axiale avec cinq faisceaux :

$$\left(\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2}, \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \right) \text{ CuPt trempé}$$

petit volume. En pratique, la sonde n'est jamais tout-à-fait stationnaire, car il y a toujours des vibrations mécaniques, des champs magnétiques parasites et des instabilités d'électronique : le diamètre effectif de la sonde est plutôt de l'ordre de 15 Å.

Avec ce système de microdiffraction, il est possible de diffracter sur un seul microdomaine $[31]$. La figure 8 montre des microdiffractions pour le Cu-Pt. La diffraction à partir d'un microdomaine montre les taches de surstructure (8a), celle d'une région à côté (noir en fond noir) n'a pas de tache de surstructure (8b).

Le gros avantage de cette méthode est que l'enregistrement est électronique, ce qui permet de mesurer directement les intensités diffractées même pour un volume très faible. Nous avons donc fait des mesures du degré d'ordre des microdomaines du Cu-Pt trempé $[31]$, et ceci a clairement montré que ces domaines ne sont pas parfaitement ordonnés, mais auraient un paramètre d'ordre voisin de $S = 0,5$.

Conclusion.

La microscopie électronique peut apporter des informations complémentaires à celles obtenues par diffraction, en particulier il serait très intéressant de systématiquement doubler toute mesure de paramètre d'o.c.d. par diffusion X ou neutronique, par un examen en microscopie en fond noir (§ 1). Cependant, pour toute étude d'o.c.d. par microscopie électronique, il est essentiel d'avoir une différence de facteur de diffusion atomique pour les atomes qui s'ordonnent, assez grande pour voir quoi que ce soit.

Pour les systèmes ayant une diffusion d'o.c.d. quasi-sphérique, les techniques décrites dans cet exposé sont bien adaptées, et les méthodes de fond noir stéréo peuvent trancher sur la nature très localisée, ou par contre moyenne de l'o.c.d. Dans le cas de diffusion d'o.c.d. étendue sur des surfaces ou des lignes, il y a eu peu d'études, et aucune technique existante n'est entièrement satisfaisante.

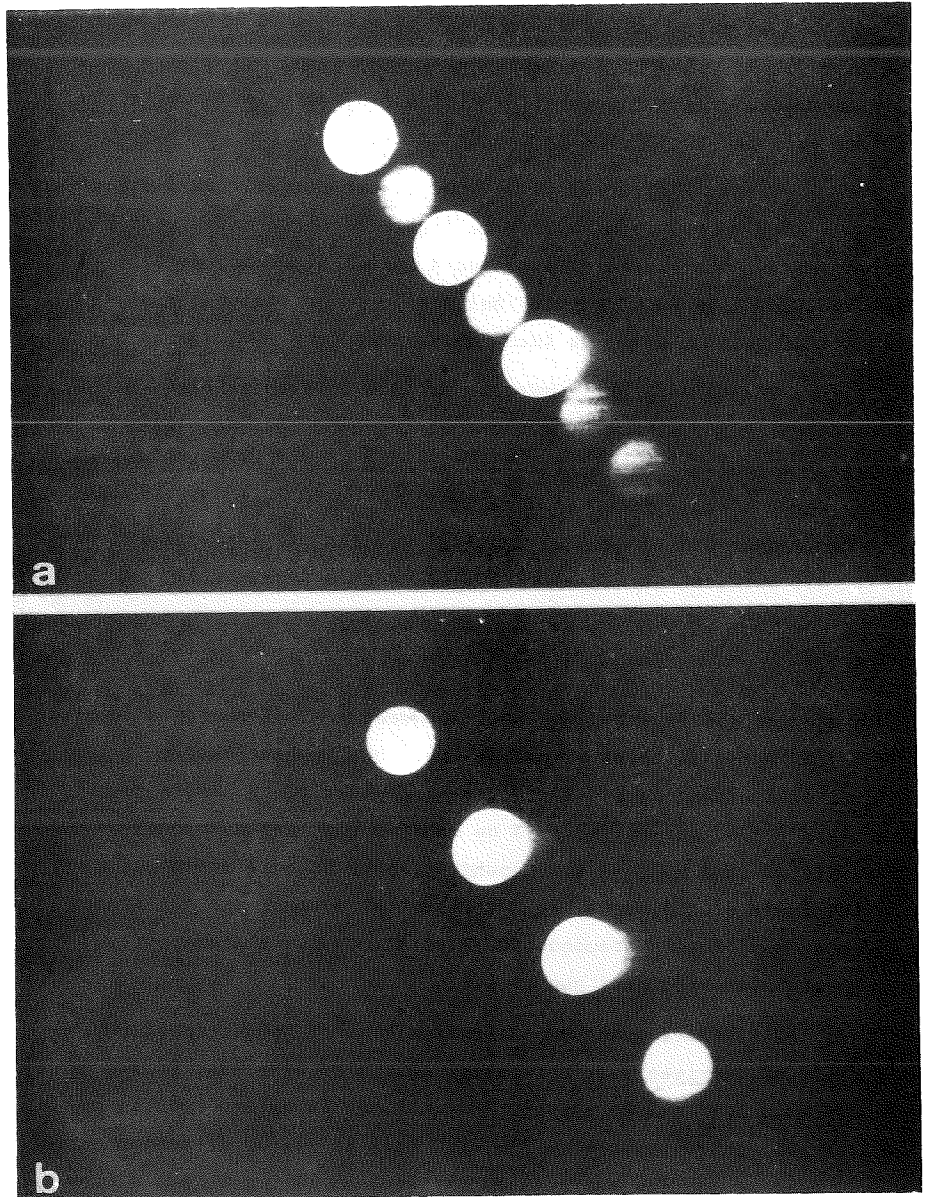


Figure 8

Micro-diffraction avec un STEM (diamètre de la sonde $\sim 15 \text{ \AA}$)

a) sur un microdomaine

b) à côté d'un microdomaine

CuPt trempé

Références.

1. P.B. HIRSCH, A. HOWIE, R.B. NICHOLSON, D.W. PASHLEY and M.J. WHELAN
"Electron microscopy of thin crystals", 2nd edition
Robert E. Krieger Publishing Co, Huntington, New-York (1977).
2. "Electron Microscopy in Materials Science"
ed. U. Valdre
Publ. Academic Press, New-York and London (1971).
3. "Electron Microscopy in Materials Science" (4 volumes)
ed. U. Valdre and E. Ruedl
Pub. Commission of the European Communities, Brussels and
Luxembourg (1976).
4. J.M. COWLEY
"Diffraction Physics"
pub. North Holland, Amsterdam and Oxford (1975).
5. W.M. STOBBS and J.P. CHEVALIER
The classification of short-range order by electron microscopy
Acta Met. 26 233 (1978).
6. J.M. COWLEY
High resolution dark-field electron microscopy
II Short-range order in crystals
Acta Cryst. A 29 537 (1973)
7. O.L. KRIVANEK and A. HOWIE
Kinematical theory of images from polycrystalline and random
network structures
J. Appl. Cryst. 8 213 (1975).
8. A. HOWIE
High resolution electron microscopy of amorphous thin films
J. of Non-Crystalline Solids 31 41 (1978)
9. W. GAUDIG and H. WARLIMONT
Direkte Beobachtungen des Nahordnungszustandes und einer stabilen
Überstrukturphase in α -Kupfer-Aluminium-legierungen
Z. Metallkde 60 488 (1969)
10. W. GAUDIG and H. WARLIMONT
The structure of short range ordered α -Cu-Al alloys and a new
superlattice phase
Acta Met. 26 709 (1978)
11. D. WATANABE, H. MORITA, H. SAITO and S. OGAWA
Transmission electron microscopic study on the "K-state" in
Fe-Al alloy.
H. Phys. Osc. Japan 25 293 (1968).
12. H. WARLIMONT and G. THOMAS
Two-phase microstructures of α -Fe-Al alloys in the K-state
Metal Sci. J. 4 47 (1970)
13. H. WARLIMONT, K. BERNECKER and R. LÜCKE
Coherent precipitates of an ordered phase in the alpha-copper-
manganese solid solutions
Z. Metallkde 62 816 (1971)

14. E. RUEDL, P. DELAVIGNETTE and S. AMELINCKX
Electron diffraction and electron microscopic study of long and short range order in Ni_4Mo and of the substructure resulting from ordering
Phys. Stat. Sol. 28 305 (1968).
15. P.R. OKAMOTO and G. THOMAS
On short-range order and microdomains in the Ni_4Mo system
Acta Met. 19 825 (1971).
16. S.K. DAS, P.R. OKAMOTO, P.M.J. FISCHER and G. THOMAS
Short-range order in Ni-Mo, Au-Cr, Au-V and Au-Mn alloys
Acta Met. 21 913 (1973).
17. G. VAN TENDELOO, R. DE RIDDER and S. AMELINCKX
The DO_{22} intermediate phase in the Ni-Mo system
Phys. Stat. Sol. (a) 27 457 (1975).
18. M. YAMAMOTO, F. SHOHNO and S. NENNO
The formation of DO_{22} type ordered phase in the quenched $Ni_3(Mo,Ta)$ alloys
Trans. J.I.M. 19 475 (1978).
19. E. TORFS, L. STALS, J. VAN LANDUYT, P. DELAVIGNETTE and S. AMELINCKX
Order-disorder transformation in Cu-Pt
Phys. Stat. Sol. (a) 22 45 (1974).
20. J.M. PENISSON, A. BOURRET et Ph. EURIN
Etude de la mise en ordre de l'alliage Pt-Co équiatomique par microscopie électronique
Acta Met. 19 1195 (1971).
21. S. LEFEBVRE
Etude de l'ordre à courte et grande distance dans quelques oxydes et alliages c.f.c.
Thèse Paris VI (1975).
22. M.L. RUDEE
The observation of ordered domains in amorphous Ge by dark-field electron microscopy
Phys. Stat. Sol. (b) 46 K 1 (1971).
23. S.R. HERD and P. CHAUDHARI
On the question of microcrystallites in some amorphous materials. An electron microscope investigation
Phys. Stat. Sol. (a) 26 626 (1974).
24. A. OBERLIN, M. OBERLIN and M. MAUBOIS
Study of thin amorphous and crystalline carbon films by electron microscopy
Phil. Mag. 32 833 (1975).
25. W. GAUDIG, P.R. OKAMOTO, G. SHANZ, G. THOMAS and H. WARLIMONT
p. 347 de "Ordered Alloys"
ed. B.H. Kear, C.T. Sims, N.S. Stoloff and J.H. Westbrook
pub. Claitor's, Baton Rouge (1969).

26. D.J. DE ROSIER and A. KLUG
Reconstruction of three dimensional structures from electron micrographs
Nature 217 130 (1968).
27. J.M. GIBSON, A. HOWIE and W.M. STOBBS
Dark-field speckle patterns of thin amorphous materials
p. 275 "Electron microscopy and Analysis 1977"
ed. D.L. Misell
pub. Institute of Physics, Bristol and London (1977).
28. L.E. TANNER, P.C. CLAPP and R.S. TOTH
Short-range order in Au-Mn and Au-Cr alloys
Mat. Res. Bull. 3 855 (1968).
29. C.B. WALKER
X-ray measurements of order in Cu-Pt
J. Appl. Phys. 23 118 (1951).
30. J.P. CHEVALIER and W.M. STOBBS
The state of local order in quenched Cu-Pt
Acta Met. 27 285 (1979).
31. J.P. CHEVALIER and A.J. CRAVEN
Microdiffraction : Application to short-ranger order in a quenched copper-platinum alloy
Phil. Mag. 36 67 (1977).
32. J.P. CHEVALIER and W.M. STOBBS
The observation of microdomains
p. 515 "Electron Microscopy 1976"
ed. Brandon
Pub. Tal International, Jerusalem (1976).
33. J.P. CHEVALIER and W.M. STOBBS
An electron diffraction study of short-range order in quenched Ni₄Mo alloy
Acta Met. 24 535 (1976).
34. J.P. CHEVALIER and W.M. STOBBS
Short-range order and the disorder-order transformation in stoichiometric Ni₄Mo
Acta Met. 27 1197 (1979).
35. L.E. TANNER
Diffraction contrast from elastic shear strains due to coherent phases
Phil. Mag. 14 111 (1966).
36. L.E. TANNER and H.J. LEAMY
The microstructure of order-disorder transitions
p. 180 "Order-disorder transformations in alloys"
ed. H. Warlimont
pub. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York (1974).
37. K.J. HANSZEN
Optical transfer theory of the electron microscope : Fundamental principles and applications.
Adv. Opt. Elec. Micr. 4 1 (1971).

38. F.A. LENZ
Transfer of Image Information in the electron microscope
p. 541 de réf. (2).
39. F. THON
Phase contrast electron microscopy
p. 571 de réf. (2).
40. R. SINCLAIR, K. SCHNEIDER and G. THOMAS
Analysis of ordering in Cu_3Au utilizing lattice imaging techniques
Acta Met. 23 873 (1975).
41. R. SINCLAIR and G. THOMAS
Antiphase domains and superlattice spot splitting in Cu_3Au I
J. Appl. Cryst. 8 206 (1975).
42. M.L. RUDEE and A. HOWIE
The structure of amorphous Si and Ge
Phil. Mag. 25 1001 (1972).
43. A. HOWIE, O.L. KRIVANEK and M.L. RUDEE
Interpretation of electron micrographs and diffraction patterns
of amorphous materials
Phil. Mag. 27 235 (1973).
44. W. KRAKOW, D.G. AST, W. GOLDFARB and B.M. SIEGEL
Origin of the fringe structure observed in high-resolution bright
field electron micrographs of amorphous materials
Phil. Mag. 33 985 (1976).
45. S.C. Mc FARLAND
The imaging of amorphous specimens in a tilted-beam electron
microscope
J. Phys. C : Solid State Phys. 8 2819 (1975).
46. G. VAN TENDELOO, R. WOLF, D. VAN DYCK and S. AMELINCKX
The study of ordering in the Au_5Mn_2 alloy by means of structure
images
Phys. Stat. Sol. (a) 47 105 (1978).
47. S. IIJIMA and J.G. ALLPRESS
Structural studies by high-resolution electron microscopy :
Tetragonal tungsten bronze-type structures in the system
 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$
Acta Cryst. A 30 22 (1974).
48. J. DUTKIEWICZ and G. THOMAS
High resolution study of ordering reactions in gold-chromium
alloys
Met. Trans. A 6 1919 (1975).
49. L.M. BROWN
Progress and prospects for STEM in materials science
p. 141 Developments in Electron microscopy and Analysis 1977
ed. D.L. Misell
pub. Institute of Physics, Bristol and London (1977).
50. X. AUVRAY
Contribution à l'étude des alliages cuivre-béryllium au voisinage
de la composition eutectoïde
Thèse Rouen (1977)

51. Electron Microscopy in mineralogy
ed. H.R. Wenk
pub. Springer-Verlag, Berlin (1976).
52. M. TOYOSHIMA and S. NAGAKURA
Modulated structure of Iron-carbon martensite
p. 263 of Modulated Structures 1979
ed. J.M. Cowley, J.B. Cohen, M.B. Salamon and B.J. Wuensch
A.I.P. Conference Proceedings n° 53
pub. American Institute of Physics, New-York (1979).
53. S. CHEN, J.W. MORRIS Jr and A.G. KHACHATURYAN
The computer simulation of the formation of "tweed" and modulated
structures in decomposition reactions
p. 168 of Modulated Structures 1979
See réf. (52)
54. G. THOMAS
Some applications of transmission electron microscopy to phase
transitions
p. 131 of réf. (57)
55. J.M. COWLEY and S. IIJIMA
The direct imaging of crystal structures
p. 123 of réf. (51)
56. Y. HARADA, T. GOTO and T. SOMEYA
Coherence of field emission electron beam
p. 110, Vol. 1 Proceedings of the Eighth International Congress
on Microscopy Canberra 1974
ed. J.V. Sanders and D.J. Goodchild
pub. The Australian Academy of Science, Canberra (1974).
57. Modern diffraction and imaging techniques in Material Science
ed. S. Amelinckx, R. Gevers, G. Remaut and J. Van Landuyt
pub. North-Holland, Amsterdam, London (1970).

CHAPITRE VII
THÉORIE DE LA DÉMIXTION ET DE LA COALESCENCE

par Georges MARTIN

THEORIE DE LA DEMIXTION ET DE LA COALESCENCE

Georges MARTIN

I. Introduction

Une solution solide, homogène sous certaines conditions de température et de pression, peut devenir instable lorsque ces conditions varient. Il y a précipitation d'une deuxième phase au sein de la matrice ; on dit qu'il y a demixtion ou exsolution, ce dernier terme étant utilisé dans la littérature des sciences de la terre.

On peut distinguer plusieurs modes de précipitation. La précipitation peut être homogène ou hétérogène, cohérente ou incohérente (tableau I).

- homogène : se produit n'importe où dans les grains
hétérogène : s'initie sur les imperfections cristallines
cohérente : - il n'y a pas de discontinuité du réseau
- l'énergie d'interface est faible
- l'énergie de déformation est proportionnelle au volume
incohérente : - il y a discontinuité du réseau
- l'énergie d'interface est importante
- l'énergie de déformation peut être relachée

précipitation	cohérente	incohérente
homogène	+	+
hétérogène	cas particuliers	+

Tableau 1

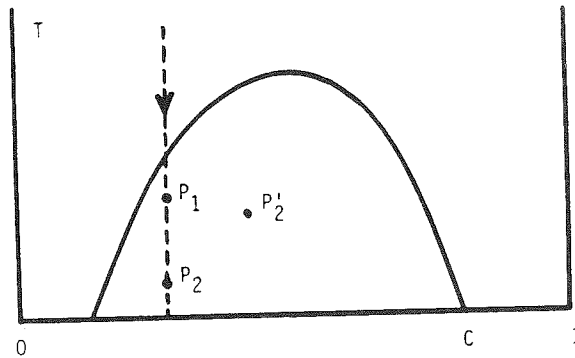


Fig. 1 Solvus

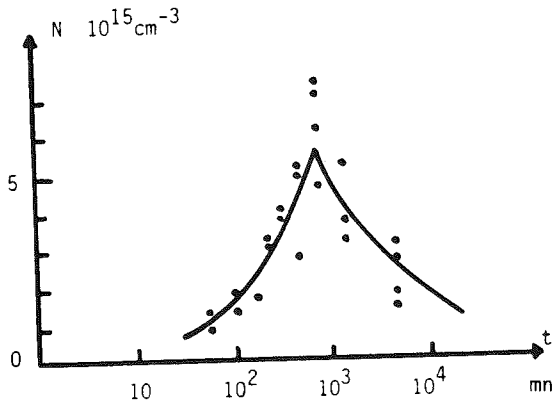


Fig. 2 Nombre d'amas en fonction du temps (Al-Zn à 6,8% at. Zn vieilli à 133°C)

La précipitation homogène cohérente est le phénomène le plus facile à décrire au moyen de théories simples.

I.4 Phénomène se produisant à l'échelle atomique :

Les atomes de soluté migrent.

Ces atomes passent de plus en plus de temps au voisinage d'atomes de même nature.

I.2 Phénomène observé à l'échelle "macroscopique" (par microscopie électronique, diffraction des rayons X ou des neutrons).

On observe deux régimes différents :

- 1) - près du solvus (point P_1 fig.1): le nombre d'amas visibles en fonction du temps augmente, puis diminue. (fig. 2).
- 2) - loin du solvus (point P_2' fig.1): on voit tout de suite un grand nombre de précipités avec une taille de grain privilégiée (intensité diffusée maximale pour une certaine valeur de vecteur d'onde k) ; cette intensité augmente avec le temps avec une diminution de la valeur du vecteur d'onde correspondant : il y a grossissement des grains. (fig. 3).

Le premier régime est une décomposition par germination et croissance. Le second est une décomposition spinodale.

I.3 Point de vue théorique

Il existe deux classes de modèles (tableau II).

- 1) Cinétique d'amas : l'état de la solution solide peut être représenté par une distribution d'amas, et on ignore la position relative des amas. Ce point de vue est valable tant que l'énergie d'interaction entre amas est faible, c'est à dire tant que la densité d'amas est réduite et tant que la déformation associée à un amas est faible.
- 2) Modèles coopératifs : l'état de la solution solide peut être représenté par un profil de concentration. A tout profil, on peut associer une énergie libre ; le profil de concentration évolue de manière à abaisser cette énergie.
Sous réserve que l'on sache définir cette énergie, ces modèles sont valables pour les systèmes à interaction à grande distance (par exemple élastique), à forte densité d'amas (le profil de concentration contient peu d'harmoniques).

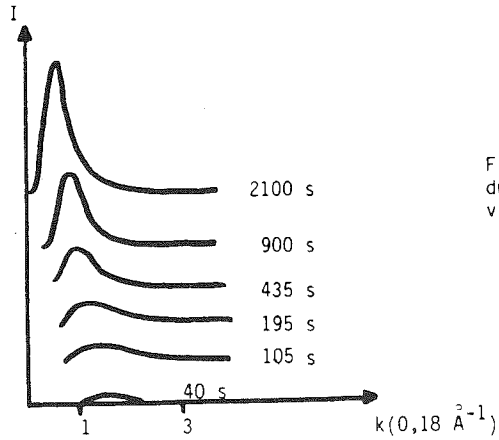


Fig. 3 Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde (Al-Zn à 22% at. Zn vieilli à 100°C).

type de théorie		cinétique d'amas	modèles coopératifs
régime de décomposition	nucléation croissance	théorie classique	progrès récents
	décomposition spinodale	progrès récents	théorie classique

Tableau II

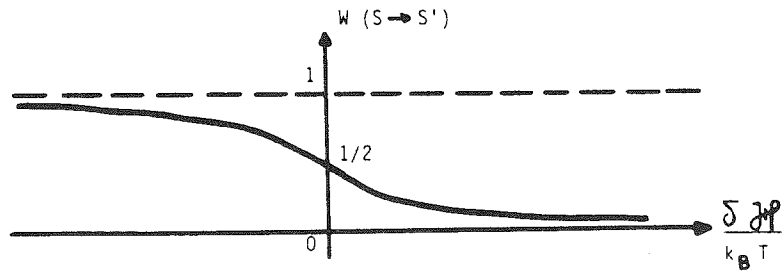


Fig. 4 Probabilité d'échange de la configuration S à la configuration S'.

I.4 Point de vue historique

On a parfois confondu, c'était le cas dans les premiers travaux théoriques, outil théorique et régime de décomposition.

Les deux approches théoriques :

- 1) dans l'espace réel, des amas qui se font et se défont
- 2) dans l'espace réciproque, des ondes de concentration qui croissent et décroissent

décrivent le même phénomène : des sauts d'atomes de site en site.

L'approche (1) - cinétique d'amas - est mieux adaptée au régime de germination croissance. Elle a cependant été étendue au régime de décomposition spinodale. (tableau II).

L'approche (2) - modèles coopératifs - est mieux adaptée au régime de décomposition spinodale. Elle a cependant été appliquée au régime de germination croissance. (tableau II).

L'unité des deux descriptions est bien mise en évidence par les travaux récents sur la cinétique du modèle d'Ising. (Binder et al 1979).

II Cinétique du modèle d'Ising

On cherche un modèle simple sur lequel on puisse reproduire la demixtion et on tente de décrire cette demixtion avec les théories existantes.

II.1 Modèle d'Ising statique

L'énergie de la solution binaire est de la forme

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i H_i S_i + \mathcal{H}_0 \quad (\text{II.1-1})$$

où : $J_{ij} S_i S_j$ est une interaction de paire

$\sum_i H_i S_i$ est l'interaction avec le champ extérieur

\mathcal{H}_0 est l'énergie cinétique de vibration indépendante de la configuration du système.

Dans le cas d'une solution solide à deux atomes A et B

$S_i = -1$ si le site i est occupé par B

$S_i = +1$ si le site i est occupé par A

La concentration en B au site i (ou degré d'occupation de i par B)

est $C_B^i = \frac{1}{2} (1 - S_i)$.

En se limitant aux interactions entre premiers voisins

$2J = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$, où ϵ_{pq} est l'énergie d'une paire (p,q)
 $2H_i = \epsilon_{BB} - \epsilon_{AA} + \mu_A (r_i) - \mu_B (r_i)$, où $\mu_A (r_i)$ est le potentiel chimique de A au site i.

Ce modèle, classique dans la littérature du magnétisme, a des propriétés thermodynamiques connues par la mécanique statistique. (Fisher, 1967).

Il existe un point critique de démixtion ($J > 0$) :

à concentration critique $C_c = 0,5$ et température critique

$$T_c = 4,5 \text{ J/k}_B$$

La forme du solvus au voisinage du point critique est donnée par

$$C - C_c = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \text{ avec } \beta = 5/16 \text{ à trois dimensions.}$$

II.2 Modèle d'Ising cinétique

Une configuration S (c'est à dire l'ensemble des S_i) a une probabilité $P(S)$ qui dépend du temps. C'est à dire des systèmes dans la même configuration S_0 à $t=0$ évoluent au cours du temps, et la proportion de ceux qui ont la configuration S au temps t est $P(S,t)$ tel que :

$$\frac{dP(S,t)}{dt} = -P(S,t) \sum_{\{S'\}} W(S \rightarrow S') + \sum_{\{S'\}} P(S',t) W(S' \rightarrow S) \quad (\text{II.2-1})$$

où W représente une probabilité d'échange

et $\{S'\}$ représente toutes les configurations qu'on peut atteindre à partir de S et à partir desquelles on peut atteindre S. Ces échanges représentent des échanges entre premiers voisins et s'opèrent avec un nombre constant d'atomes du soluté.

La probabilité d'échange W est inconnue, mais doit être telle qu'à l'équilibre :

$$\frac{W(S \rightarrow S')}{W(S' \rightarrow S)} = \exp - \frac{\delta \mathcal{H}}{k_B T} \quad (\text{II.2-2})$$

$$\text{où } \delta \mathcal{H} = \mathcal{H}(S') - \mathcal{H}(S) \quad (\text{cf. II.1-1})$$

La relation II.2-2 est satisfaite en particulier pour :

$$W(S \rightarrow S') = \frac{1}{2\tau} \left(1 - \tanh \frac{\delta \mathcal{H}}{k_B T}\right) \quad (\text{II.2-3})$$

où $1/\tau$ représente une fréquence d'échange entre deux atomes premiers voisins qu'on peut estimer à partir des coefficients de diffusion.

D'après la figure 4, la permutation $S \rightarrow S'$ s'opère sûrement si $\frac{\delta \mathcal{H}}{k_B T} \ll 0$, sûrement pas si $\frac{\delta \mathcal{H}}{k_B T} \gg 0$ et avec une probabilité $\frac{1}{2}$ si $\frac{\delta \mathcal{H}}{k_B T} = 0$.

L'équation II.2-1 peut être traitée de façon analytique ; on retrouve ainsi les modèles classiques. On peut également la traiter de manière numérique par simulation de Monte Carlo qui permet de générer les configurations successives au cours de la demixtion.

II.3 Simulation de Monte Carlo

Principe de la méthode : Dans un système on choisit une distribution aléatoire d'atomes A et B. On choisit au hasard une paire de proches voisins et on calcule l'énergie δH associée à leur permutation (II.1-4) et la probabilité W de cette permutation (II.2-3). On tire au hasard un nombre R dans l'intervalle 0-1. Si $W > R$, on fait l'échange ; si $W < R$, on ne le fait pas. Cette opération est répétée un grand nombre de fois.

De cette manière, on a simulé l'évolution de systèmes jusqu'à 200×200 sites à 2 dimensions et jusqu'à $50 \times 50 \times 50$ à trois dimensions, avec jusqu'à 40^6 tentatives de permutation par atome.

Résultats : On calcule ainsi $S(t)$, c'est à dire la position de tous les atomes de soluté en fonction du temps. (fig. 5).

. examen dans l'espace réciproque

On calcule la fonction de structure $S(k,t)$, c'est à dire la transformée de Fourier de $S(i,t)$, moyennée sur toutes les directions de l'espace pour augmenter la précision. (on calcule $S(k,t)$ et non $S(\vec{k},t)$).

La figure 6 montre la variation de $S(k,t)$ avec k et t.

$S(k,t)$ présente un pic dont l'amplitude augmente avec le temps et dont l'abscisse en k, k_{max} , diminue quand le temps augmente. $k_{max} \approx t^{-0,2}$.

. examen dans l'espace direct

On compte, en fonction du temps, le nombre d'amas, $C(n,t)$ contenant un nombre donné, n, d'atomes de soluté. (figure 7).

On remarque, si la solution est assez diluée pour que l'on puisse bien distinguer les amas (concentration de B $< 20\%$), qu'il existe deux familles d'amas.

- les petits amas ($n \leq 10$) dont la distribution varie peu, en légère baisse, quand le temps augmente ; ils correspondent à la solution solide.
- les gros amas, qui grossissent en fonction du temps

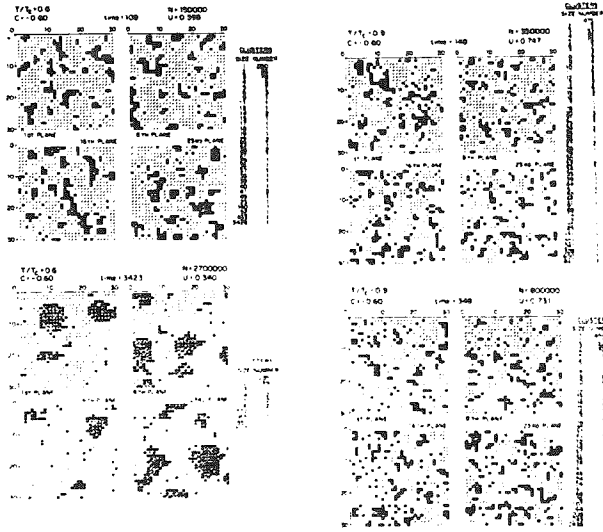


Fig. 5 Simulation de Monte-Carlo. Position de tous les atomes en fonction du temps.

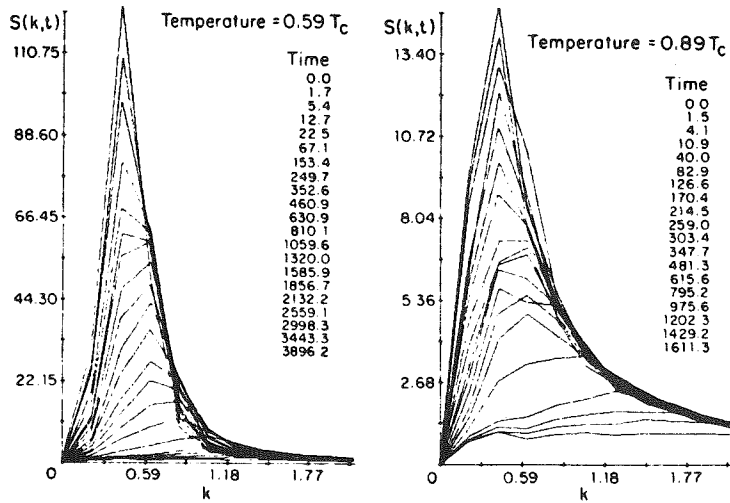


Fig. 6 Fonction de structure $S(k,t)$ (espace réciproque) en fonction du temps; loin (a) et à proximité de la courbe de coexistence (b).

(leur taille moyenne varie en $t^{0,33}$), et qui, bien que leur nombre diminue, intéressent un nombre total de plus en plus grand d'atomes de B : ce sont les précipités.

Conclusion. Un même objet, la configuration $S(t)$ de la figure 5, généré par une règle du jeu unique, peut être observé soit dans l'espace réciproque et faire apparaître une longueur d'onde dominante $\lambda = 2\pi/k_{\max}$, soit dans l'espace réel et faire apparaître des précipités.

III Théorie classique de la demixtion

Classiquement, on définit l'énergie libre G d'une solution solide sur toute la gamme de composition (0 à 100%). Dans la zone biphasée, G présente une bosse (par exemple d'après le modèle de Landau, le modèle de Bragg-Williams etc...); la courbe G présente donc deux points d'inflexion. (figure 8a).

L'énergie libre qu'il faut dépenser pour former une mole de composition C^B à partir d'une solution solide homogène de composition \bar{C} est \overrightarrow{MN} .

Si $C_{eq}^A < \bar{C} < C_S$ (ou $C^S < \bar{C} < C_{eq}^B$), on gagne de l'énergie à former une mole de composition C^B . On a un état métastable car il faut une fluctuation d'amplitude finie pour s'en éloigner. ($\Delta G = MN < 0$).

Si $\bar{C} < C_{eq}^A$ (ou $\bar{C} > C_{eq}^B$), \overrightarrow{MN} est toujours positif, on a un état stable.

Si $C_S < \bar{C} < C^S$, MN est toujours négatif pour une fluctuation de concentration d'amplitude infinitésimale; on a un état instable.

En théorie classique, on appelle spinodale la frontière entre les états métastables et les états instables de la solution solide dans le diagramme T-C. (figure 8b). Le solvus, frontière entre les états stables et les états non stables a une définition thermodynamique rigoureuse. Au contraire, la forme de la spinodale dépend du modèle d'énergie libre choisi pour intrapoler $G(C)$ dans la région hors d'équilibre. Ainsi on peut ajuster une loi en $\eta^2 + \eta^4$ (avec $\eta = C - 0.5$) sur la courbe $G(C)$ dans les régions stables, ou en $\eta^2 + \eta^4 + \eta^6$, ou encore choisir un modèle de solution régulière en $C(1-C) + kT [\ln C + (1-C)\ln(1-C)]$, ou des modèles plus élaborés (Kikuchi). Chacun de ces modèles donnera une courbe spinodale

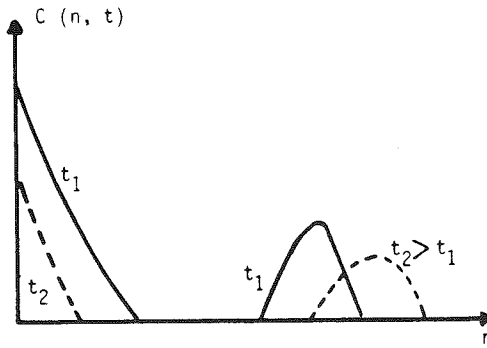


Fig. 7 Nombre d'amas contenant un nombre n d'atomes de soluté à un temps t_1 et un temps t_2 ($t_2 > t_1$). Mesures expérimentales.

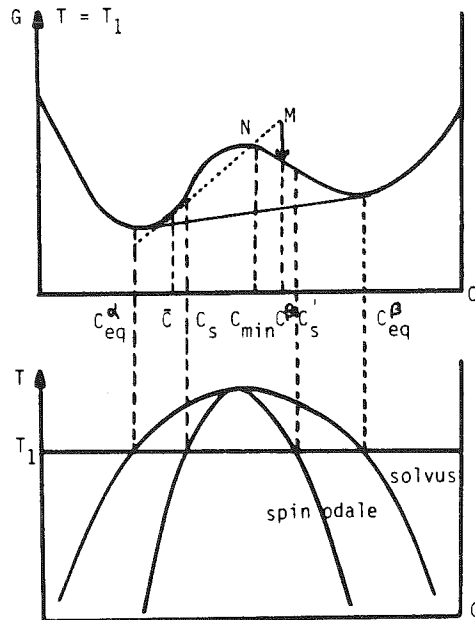


Fig. 8 -a- Energie libre d'une solution solide à la température T_1 .
-b- Diagramme d'équilibre de la même solution solide ; solvus et spinodale.

différente.

III.1 Résultats de la théorie classique :

Dans le domaine de métastabilité, une fluctuation de concentration de forte amplitude, donc nécessairement limitée dans l'espace, est nécessaire pour amorcer la décomposition.

Dans le domaine d'instabilité, des fluctuations de faible amplitude (étendues dans l'espace), suffisent à provoquer la décomposition.

III.2 Force motrice de la demixtion

Contribution chimique : La variation d'énergie libre chimique produite lors de la formation d'un volume unité de la phase riche en soluté (β) (n mole par unité de volume) est dans le cas de solution solide diluée :

$$\Delta G_{\text{chim}} = n \Delta g \approx - \frac{k_B T}{\Omega} \log \frac{C}{C_{\text{eq}}}$$

où Ω est le volume atomique de la phase .

Contribution élastique, effet de cohérence : La cohérence entre les deux phases sera discutée plus en détail dans un autre chapitre de ce volume. L'énergie élastique associée à cette cohérence peut, en première approximation, être estimée proportionnelle au carré de la déformation \mathcal{E} .

$$\Delta G_E \propto n \mathcal{E}^2$$

Elle est toujours positive, c'est à dire qu'elle s'oppose à

$$\Delta G_{\text{chim}}.$$

Pour une concentration \bar{C} donnée, la relation $\Delta G = \Delta G_{\text{chim}} + \Delta G_E$ permet de construire, à partir de $G(C)$, une courbe $\tilde{G}(C, \bar{C})$ en pointillé sur la fig. 9, qui joue le rôle d'une énergie libre pour les problèmes de demixtion cohérente, s'accompagnant de déformation élastique. Par la règle de la double tangente appliquée à cette courbe $\tilde{G}(C, \bar{C})$, on peut construire un diagramme des phases cohérentes. Le solvus cohérent est à l'intérieur du solvus incohérent.

Remarques : ΔG_E dépend de la direction du vecteur d'onde de l'harmonique de concentration considérée.

En élasticité continue, ΔG_E ne dépend pas de la longueur d'onde. Ce n'est pas vrai en élasticité discrète (statique de réseau) où il intervient un terme en $|\nabla C|^2$ dans la densité d'énergie.

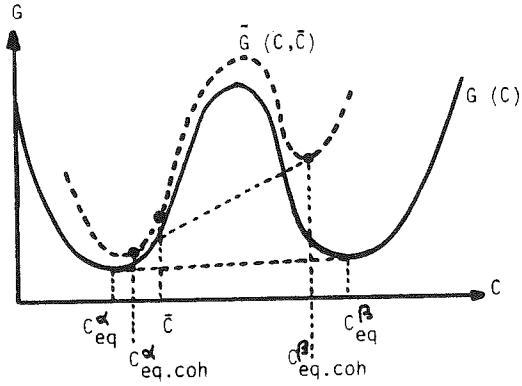


Fig. 9 Energie libre d'une solution solide ; $G(C)$ dans le cas d'une décomposition incohérente ; $\bar{G}(C, \bar{C})$ dans le cas d'une décomposition cohérente de composition moyenne \bar{C} .

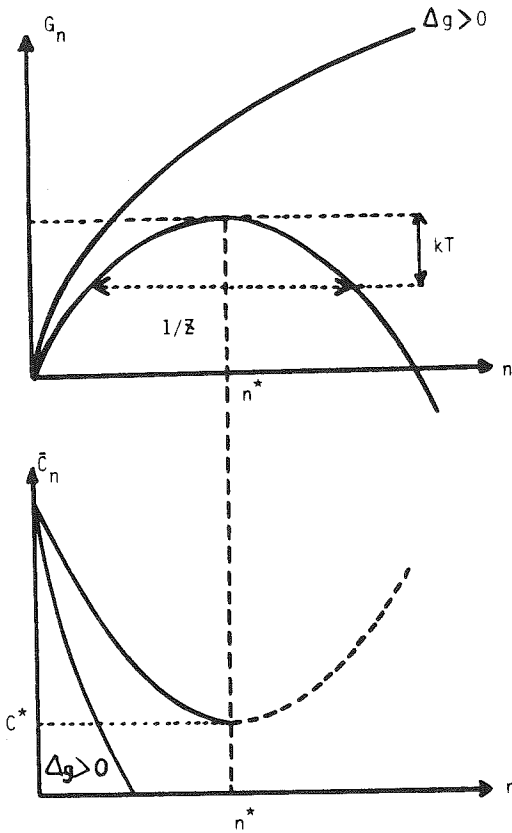


Fig. 10 -a Variation d'énergie libre de formation d'amas de taille n .
-b Concentration à l'équilibre de ces amas.

IV Modèles de cinétique d'amas

IV. Principe

On assimile la solution solide à un mélange idéal d'amas, c'est à dire sans interaction entre amas. L'énergie libre de la solution solide s'écrit sous la forme

$$G = \sum_n C_n \Delta G_n - TS \text{ mélange} \quad (\text{IV.1-1}).$$

où n est le nombre d'atomes de soluté dans l'amas

C_n le nombre d'amas de taille n

ΔG_n l'énergie libre de formation d'un amas de taille n

L'entropie de mélange correspond aux façons de répartir les $\sum_n C_n$ amas sur les N sites de l'unité de volume.

A l'équilibre, la distribution d'amas \bar{C}_n est telle que l'énergie libre soit minimale :

$$\bar{C}_n = N \exp - \frac{\Delta G_n}{k_B T} \quad (\text{IV. -2}).$$

IV.2 Modèle classique d'amas

L'énergie libre de formation d'un amas de taille n, ΔG_n comprend un terme proportionnel au volume de l'amas : $n \Delta g$ (\overline{MN} de la figure 8a) toujours négatif si la solution est sursaturée et un terme correspondant à une énergie de surface, proportionnel à la surface de l'amas, toujours positif.

$$\Delta G_n = n \Delta g + n^{2/3} A \sigma \quad (\text{IV.2-1})$$

$n^{2/3} A \sigma$ est l'énergie de surface correspondant à un modèle "capillaire", c'est à dire pour lequel l'amas est sphérique avec une tension superficielle constante.

L'énergie libre de formation ΔG_n et la distribution d'amas \bar{C}_n à l'équilibre sont représentés sur les figures 10a et b.

Si $\Delta g > 0$ (cas d'une solution sous-saturée), ΔG_n croît quand n augmente et \bar{C}_n diminue.

Si $\Delta g < 0$ (solution sursaturée), ΔG_n croît jusqu'à une valeur critique correspondant à $n = n^*$, puis diminue et devient négatif. \bar{C}_n décroît puis augmente pour $n = n^*$, qui correspond à un germe critique.

Caractéristiques du germe critique

$$n^* = \frac{32\pi}{3} (\sigma / -\Delta g)^3$$

$r^* = -2\sigma / \Delta g$, le germe critique est en équilibre avec la solution solide ($-\Delta g = 2\sigma / r^*$) ; c'est un équilibre instable ;

toute fluctuation de taille du germe entraîne une baisse d'énergie libre du système.

$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \sigma^3 / \Delta g^2$. L'énergie libre de formation est très sensible à σ et à Δg . Si Δg augmente, ΔG^* diminue rapidement. Lorsque \bar{C} s'éloigne de C_{eq}^α et s'approche de C_S (fig. 8), Δg pour C_{eq}^β augmente, donc ΔG^* diminue, et la solution devient de plus en plus instable.

\bar{C}_n n'est physiquement réalisable que pour $n < n^*$ et est minimum pour $n = n^*$.

IV.3 Cinétique des amas

Si on décrit un état de la solution solide par la distribution d'amas $C(n,t)$, l'évolution de cette distribution est définie par :

$$\frac{\partial C(n,t)}{\partial t} = \sum_{n'} \left\{ W(n' \rightarrow n) C(n',t) - W(n \rightarrow n') C(n,t) \right\} \quad (IV.3-1)$$

où $W(n \rightarrow n')$ est la probabilité pour un amas de taille n d'acquérir la taille n' pendant l'unité de temps.

On admet, (modèle stochastique) que $W(n' \rightarrow n)$ ne dépend que de n' et de n et non pas de l'histoire qui a précédé l'arrivée en n' . Le courant de germination est $J_{n \rightarrow n'} = W(n \rightarrow n') C(n,t) - W(n' \rightarrow n) C(n',t)$ (IV.3-2).

Approximation classique

On suppose que la variation de taille des amas est produite uniquement par l'ajout ou le retrait d'un atome à la fois. (Pas de groupement d'amas) ;

$$n' = n \pm 1 \quad (IV.3-3)$$

En supposant que la diffusion à longue distance du soluté vers l'amas est le processus qui contrôle la vitesse de croissance de l'amas :

$$W_{n \rightarrow n+1} = 4\pi r_n D C_1 \quad (IV.3-4).$$

où r_n est le rayon de l'amas de taille n

D le coefficient de diffusion du soluté

C_1 la concentration du soluté

Il n'existe pas de modèle simple pour définir le taux d'émission $W_{n+1 \rightarrow n}$. A l'équilibre on doit cependant avoir :

$$W_{n+1 \rightarrow n} \bar{C}_{n+1} = W_{n \rightarrow n+1} \bar{C}_n \quad (IV.3-5)$$

Compte tenu de (IV.3-2) et en reportant (IV.3-5) dans (IV.3-2) on peut définir

le flux d'amas passant de la taille n à la taille $n+1$ est :

$$J_{n \rightarrow n+1} = - W_{n \rightarrow n+1} \bar{C}_n \frac{\partial}{\partial n} \frac{C(n,t)}{\bar{C}_n} \quad (\text{IV.3-6}).$$

Comme on suppose que les amas de taille n ne peuvent être obtenus qu'à partir d'amas de taille $n-1$ ou d'amas de taille $n+1$, il y a conservation du nombre d'amas :

$$\frac{\partial C(n,t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial n} J_{n \rightarrow n+1} \quad (\text{IV.3-7}).$$

d'où l'équation de Zeldovitch

$$\frac{\partial C(n,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[W_{n \rightarrow n+1} \bar{C}_n \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{C(n,t)}{\bar{C}_n} \right) \right] \quad (\text{IV.3-8}).$$

Compte tenu de l'expression de \bar{C}_n à l'équilibre (équation IV.1-2), le flux d'amas $J_{n \rightarrow n+1}$ (équation IV.3-6) peut s'écrire :

$$J_{n \rightarrow n+1} = - W_{n \rightarrow n+1} \left[\frac{\partial}{\partial n} C(n,t) + \frac{\partial \Delta G_n}{\partial n} \frac{C(n,t)}{kT} \right] \quad (\text{IV.3-9})$$

Le flux d'amas le long de l'axe des n est la somme de deux termes :

- un terme de diffusion proportionnel au gradient de la concentration d'amas
- et d'un terme d'entraînement par la force $-\frac{\partial \Delta G_n}{\partial n}$.

L'équation (IV.3-8) n'a pas de solution générale. Des solutions numériques et des solutions particulières permettent une discussion qualitative de divers chemins de décomposition.

IV.3-1 Flux de germination stationnaire

On suppose une germination assez lente qui n'épuise pas la solution solide. (En effet quand n augmente, \bar{C}_n diminue, $|\Delta g|$ diminue, ΔG^* augmente, et la germination s'arrête).

L'état stationnaire implique un flux stationnaire

$$J_{n \rightarrow n+1} = J_S \text{ pour toute valeur de } n.$$

D'après la relation (IV.3-6),

$$\frac{d}{dn} \frac{C(n,t)}{\bar{C}_n} = - \frac{d_n}{W_{n \rightarrow n+1} \bar{C}_n} \quad (\text{IV.3-10})$$

quand n tend vers 1, $C(n,t)$ tend vers \bar{C}_n

quand n tend vers l'infini, \bar{C}_n tend vers l'infini

et $C(n,t) / \bar{C}_n$ tend vers zéro.

On peut intégrer les deux membres de l'équation (IV.3-10)

$$\int_1^0 \frac{C(n,t)}{\bar{C}_n} = - \int_1^\infty \frac{dn}{W_{n \rightarrow n+1} \bar{C}_n} \quad (\text{IV.3-11})$$

$$\frac{1}{J_S} = \int_1^\infty \frac{dn}{W_{n \rightarrow n+1} \bar{C}_n}$$

\bar{C}_n a un minimum pour $n = n^*$ (fig. 10.b). Une approximation de (IV.3-11) est obtenue en développant \bar{C}_n^* au voisinage de C_{n^*}

$$J_S = ZW^* \bar{C}_{n^*} = ZW^* N \exp - \frac{\Delta G^*}{kT} \quad (\text{IV.3-12})$$

où Z , la constante de Zeldovitch est définie par

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi} \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2}} \quad \text{pour } n = n^* \quad (\text{IV.3-13})$$

Comme le montre la figure 10a, $1/Z$ représente la largeur de la barrière de potentiel ΔG_n^* à kT au-dessous de ΔG^* .

IV.3-2 Signification physique de J_S

$W^* \bar{C}_{n^*}$ représente le nombre de germes qui deviennent surcritiques par unité de temps.

Parmi ces germes, certains redeviennent sous-critiques par "migration Brownienne le long de l'axe n ", c'est à dire par émission d'atomes de soluté. La porportion de ceux-ci est contenue dans le facteur $(1 - Z)$.

J_S représente donc le nombre de germes critiques qui deviennent surcritiques par unité de temps, et qui le restent.

IV.3-3 Temps d'incubation de la germination stationnaire

On peut le définir approximativement comme le temps nécessaire à un amas pour traverser par migration Brownienne la barrière ΔG_n , c'est à dire pour parcourir sur l'axe des n une distance de l'ordre de $\frac{1}{Z}$, au voisinage de n^* .

Cette approximation pour le temps d'incubation donne :

$$\tau \sim \frac{1}{Z^2} \times \frac{1}{2W^*} \quad (\text{IV.3-14})$$

IV.3-4 Germination catastrophique

Si la germination est très rapide, elle peut s'arrêter avant d'avoir atteint le régime stationnaire. En effet, au voisinage

de précipités en cours de croissance, la concentration en soluté est faible et la probabilité de germination tend vers zéro. Ceci se produit lorsque les précipités sont assez voisins pour que leurs champs de diffusion se recouvrent suffisamment (fig. 11).

On montre que ceci se produit au bout d'un temps t_c qui s'exprime en fonction du temps d'incubation τ (IV.3-14) suivant :

$$\frac{t_c}{\tau} \propto \bar{C}_n^{*-2/5} \quad (\text{IV.3-15})$$

où \bar{C}_n^{*} est la concentration de germes critiques. On n'atteint donc pas le régime stationnaire si \bar{C}_n^{*} est grand, c'est à dire si ΔG^{*} est petit c'est à dire d'après le paragraphe IV.2, si la solution est très sursaturée ($|\Delta g|$ grand). On n'atteint le régime stationnaire de germination que pour $\Delta G^{*} \simeq 10$ à 20 kT.

IV.3-5 Utilisation de J_S

a) On a pu vérifier quantitativement la relation (IV.3-12)

$$J_S = ZW^* N \exp - \frac{\Delta G^{*}}{kT}$$

vapeur \rightarrow liquide.

La vérification est moins facile pour les démixtions à l'état solide. En effet, ΔG^{*} est proportionnel à $\sigma^3/\Delta g^2$, deux termes mal connus. Une petite variation sur σ entraîne une variation de plusieurs ordres de grandeur sur J_S .

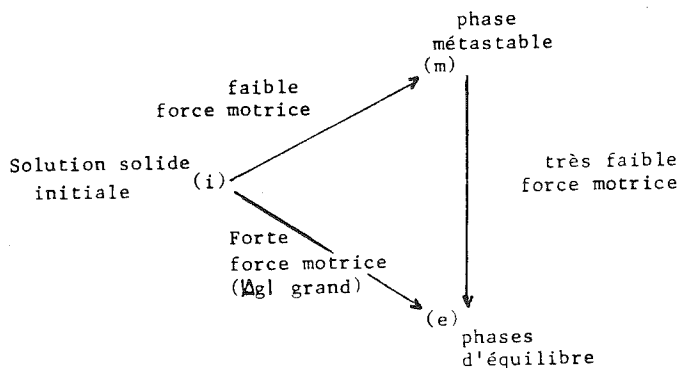
b) Rationalisation semi-quantitative de phénomènes d'importance pratique :

. $J_S = ZW^* \bar{C}_n^{*}$ est le produit d'un terme W^* à peu près indépendant du mécanisme de précipitation : cohérent ou incohérent, homogène ou hétérogène, et d'un terme d'équilibre \bar{C}_n^{*} qui est très sensible à la nature du germe et qui joue donc un rôle primordial dans la détermination du chemin de décomposition.

. La précipitation est souvent d'abord cohérente, car σ cohérent $\ll \sigma$ incohérent et $\Delta G^{*} \propto \sigma^3$ et l'énergie de cohérence est proportionnelle au volume, et donc faible pour les germes de petite taille.

. La précipitation est souvent hétérogène, car en formant le germe sur un défaut cristallin, on diminue l'énergie de déformation élastique liée à la présence de ce défaut. On abaisse ainsi la valeur de ΔG^* .

. Précipitation séquentielle :



On observe souvent le trajet $(i) \rightarrow (m) \rightarrow (e)$ plutôt que le trajet $(i) \rightarrow (e)$ auquel pourtant correspond une force motrice bien supérieure.

En effet, si $\sigma(m) < \sigma(e)$

$\Delta G^*_{(i) \rightarrow (m)} \ll \Delta G^*_{(i) \rightarrow (e)}$ et on obtient donc la phase (m).

Le trajet $(m) \rightarrow (e)$ se produit ensuite, malgré la très faible force motrice, grâce à une germination hétérogène à l'interface entre phase (m) et solution solide.

IV.4 Modèles multiflux

La définition d'un germe peut nécessiter plus d'un paramètre.

C'est le cas des systèmes à plusieurs constituants, par exemple le soluté et des défauts ponctuels. Cet exemple s'applique au cas de la précipitation sous irradiation.

"Comme le montre la fig. 12, la formation d'un précipité défini par deux constituants peut se décrire par une trajectoire dans un espace à 2 dimensions : s = nombre d'atomes de soluté, d = nombre de défauts ponctuels formant l'amas.

Dans cet espace, la vitesse d'un amas a deux composantes :

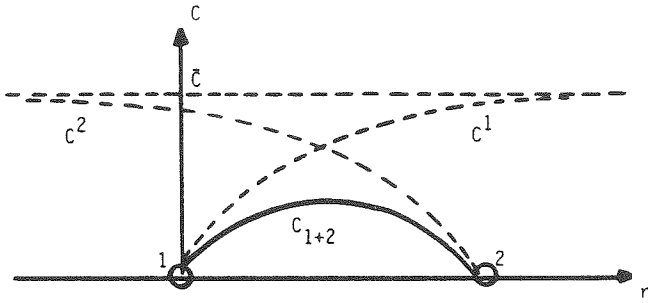


Fig. 11 Concentration au voisinage de deux précipités proches 1 et 2.

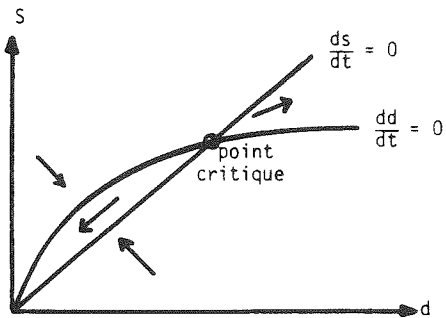


Fig. 12 Système à deux constituants : soluté (s) et défauts ponctuels (d). Formation des précipités.

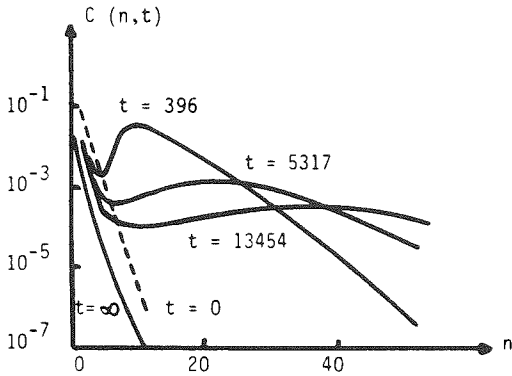


Fig. 13 Calcul du nombre d'amas contenant n atomes de soluté (selon l'approche de la cinétique d'amas).

$$\frac{ds}{dt} = \beta_s - \alpha_s$$

$$\frac{dd}{dt} = \beta_d - \alpha_d$$

L'argument de microréversibilité (eq.IV.3-5) se généralise aisément :

$$\alpha_s = \beta_s \exp - \frac{\partial \Delta G(s,d)}{\partial s} \times \frac{1}{kT}$$

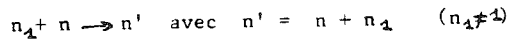
$$\alpha_d = \beta_d \exp - \frac{\partial \Delta G(s,d)}{\partial d} \times \frac{1}{kT}$$

Sur la figure 12, on a représenté les lignes nodales (lieu des points où une des composantes de la vitesse s'annule). Ces lignes se coupent en un point critique, qui pour les systèmes conservatifs est un col ; le col ainsi mis en évidence définit un germe critique qui généralise la notion introduite au §§ IV.2.

IV.5 Extensions récentes des modèles de cinétique d'amas.

IV.5-1 Dans le calcul de $W_{n \rightarrow n'}$, on a supposé $n' = n \pm 1$ (IV.3-3).

Le modèle peut être étendu en tenant compte de la "coagulation". Des amas voisins peuvent s'accrocher :



La coagulation est importante dans les régimes de décomposition rapide, où les amas très petits (donc mobiles) sont très nombreux.

IV.5-2 Modèle pour ΔG_n plus réaliste que (IV.2-1) : on utilise le modèle de la goutte de Fisher qui a le mérite de reproduire le bon comportement critique des solutions solides, extrapolé à l'intérieur de la lacune de miscibilité.

La résolution numérique de l'équation de Zeldovitch, en tenant compte de la conservation du soluté permet :

- de calculer un $C(n,t)$ en accord qualitatif avec la fig. 7.
- de retrouver la loi de coalescence $n \propto t^{-1}$ si on néglige la coagulation, c'est à dire aux temps longs.

Sur la figure 13, on remarque que :

- aux petites tailles, la distribution d'amas se plaque sur

la distribution attendue pour une solution solide sous-saturée à l'équilibre ($t = \infty$)

- aux petites tailles avec le temps, en s'applatissant et qui correspond au phénomène de coalescence.
- aux tailles intermédiaires, un minimum de $C(n)$, qui correspond à la taille critique de la théorie classique de la germination. Quand t augmente, la solution s'appauvrit, $|\Delta g|$ diminue ($\Delta g < 0$), la taille critique n^* augmente de même que ΔG^* et C_n^* diminue (cf. IV.2 et fig.10)

A partir de $C(n,t)$ on peut générer une courbe de diffusion centrale $S(k,t)$ à condition d'"inventer" une distribution spatiale des amas. Un choix possible est une répartition aléatoire des amas avec la restriction que deux amas ne peuvent pas se chevaucher (par définition de l'amas).

En supposant que tout le soluté qui constitue l'amas a été pris dans la matrice autour de l'amas, jusqu'à épuisement de la matrice, on définit un volume autour de chaque amas, où la présence d'un autre amas est exclue. Ainsi peut on recréer, à partir de la distribution d'amas $C(n,t)$ une distribution spatiale de soluté dont $S(k,t)$ doit être la transformée de Fourier. On reproduit ainsi, à partir de distributions $C(n,t)$ calculées telles que celles de la fig. 13, des facteurs de structure $S(k,t)$ en bon accord qualitatif avec les résultats de la fig. 6. Il reste une difficulté pour ce type de description lorsque la concentration de la solution solide est supérieure à $\approx 30\%$, de grands amas apparaissent même dans la solution solide aléatoire (phénomène de percolation). Une description en amas d'une telle solution pose des problèmes non encore résolus.

V. Modèles coopératifs

V.1 Principe

Note: $C(\vec{r})$ représente la concentration au point \vec{r} alors que $C(n)$ (paragraphe II.3 et suivants) représente la concentration d'amas contenant n atomes.

A tout profil de concentration $C(\vec{r})$ dans la solution solide, on peut associer une énergie libre

$$F(C(\vec{r})) = \int_V f' d^3r \quad (V.1-1)$$

$$\text{avec } f' = f + K |\nabla C|^2 \quad (\text{V.1-2})$$

f = densité d'énergie libre dans un système de concentration uniforme égale à la concentration locale C

$K |\nabla C|^2$ est un terme de densité d'énergie de gradient dont l'origine peut être interprétée de la manière suivante :

L'énergie potentielle $U(x)$ d'un atome à la position x est le produit de convolution entre l'interaction potentielle atome-atome et la concentration

$$U(x) = \int C(x') U(x'-x) dx' \quad (\text{V.1-3}).$$

A une dimension, $C(x')$ peut se développer.

$$C(x') = C(x) + (x'-x) \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{(x'-x)^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dots$$

$$U(x) = C(x) \bar{U} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \int \frac{(x'-x)^2}{2} U(x'-x) dx' \quad (\text{V.1-4}).$$

le terme en $\frac{\partial C}{\partial x}$ a disparu car on suppose U centrosymétrique

le terme en $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ est analogue à une portée quadratique moyenne

$$\frac{\int_{x^2} U(x) dx}{\int U(x)}$$

L'expression (V.1-4) donne $U \propto \bar{U} + \varphi \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

Pour obtenir l'expression (V.1-1), il faut intégrer sur le volume ; on obtient, pour le dernier terme, par le théorème de la divergence :

$$\begin{aligned} \int_V \varphi \nabla^2 C \, d^3r &= \int_V \nabla \cdot (\varphi \nabla C) \, d^3r - \int_V \frac{\partial \varphi}{\partial C} (\nabla C)^2 \, d^3r \\ &= \int_S \varphi \nabla C \, d\vec{n} - \int_V K (\nabla C)^2 \, d^3r \quad \text{avec } K = \frac{\partial \varphi}{\partial C} \end{aligned}$$

ce qui permet de retrouver l'expression (V.1-2)

V.2 Application à des problèmes statiques

L'expression V.1-1 de l'énergie libre permet de résoudre des problèmes statiques :

V.2-1 Un profil d'équilibre rend extremum la valeur de $F(C(\vec{r}))$, tout en conservant la masse de soluté, c'est à dire avec

$$\int (C - C_0) d\vec{r} = 0, \text{ on peut calculer :}$$

- l'énergie d'une interface cohérente et son épaisseur "chimique"
- les caractéristiques du germe critique.

Ce calcul est du type variationnel : $C(\vec{r})$ qui minimise F est tel que

$$\frac{\partial F}{\partial C} = 0 \quad \text{et} \quad \int (C - C_0) d\vec{r} = 0 \quad (\text{IV.2-1}).$$

Il est solution de l'équation d'Euler

$$\frac{\partial f}{\partial C} - 2K \nabla^2 C = \alpha \quad (\text{V.2-2}).$$

Remarque

En thermodynamique classique, $K = 0$. A l'équilibre,

$$\frac{\partial f'}{\partial C} = \alpha = \text{cte} = \mu_B - \mu_A$$

α est le potentiel chimique généralisé.

V.2-2 Application au germe critique

La résolution à 3 dimensions de l'équation (V.2-2) permet de construire la figure 14.

Près du solvus, on obtient un germe qui ressemble au germe classique (au centre, $C = C_{\text{eq}}^3$, l'interface est bien défini).

Près de la spinodale apparaît une faible fluctuation très étalée. Cette divergence du rayon du germe rend sa probabilité de formation très faible. Cependant, on montre qu'au voisinage de la spinodale, il existe de nombreuses fluctuations de concentration de faible rayon et qui sont instables (on gagne de l'énergie quand elles croissent). Comme au voisinage de la spinodale, la barrière de germination est très faible (figure 15), ces fluctuations ont une grande probabilité d'apparaître (bien que légèrement plus énergiques que la fluctuation critique) et d'entraîner la décomposition de la solution solide.

Aucune singularité n'est donc prévue à la spinodale.

V.3 Application à des problèmes cinétiques

V.3-1 En thermodynamique classique, le flux $\vec{J} \propto -\vec{\nabla} \alpha$.

Par analogie, on pose $\vec{J} = -M \vec{\nabla} \alpha$ (V.3-1)

avec $\alpha = \frac{\partial f}{\partial C} - 2K \nabla^2 C$ (V.2-2)

La conservation du soluté implique

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = M \left[\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \vec{\nabla} C \right) - 2K \nabla^4 C \right] \quad (\text{V.3-2})$$

dans lequel K est supposé indépendant de C .

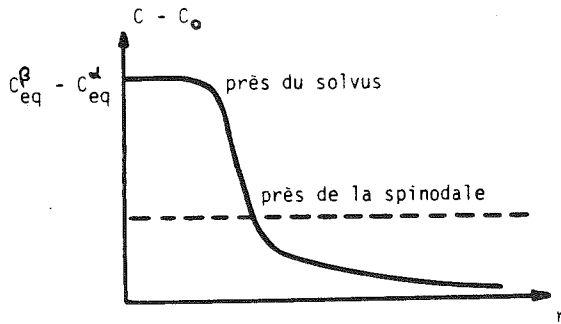


Fig. 14 Variation de concentration. Près du solvus : forte variation limitée dans l'espace. Près de la spinodale : faible variation étendue dans l'espace.

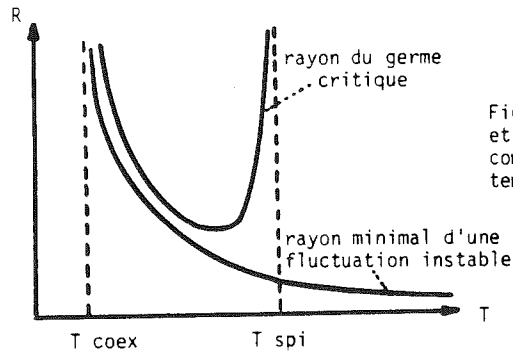


Fig. 15 Rayon du germe critique et rayon des fluctuations de composition en fonction de la température.

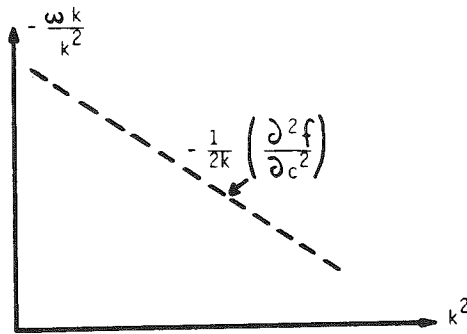


Fig. 16 Retour à l'homogénéité d'une solution solide sous-saturée, préparée avec une modulation de concentration.

Si au cours de l'évolution, C s'écarte beaucoup de C_0 , $\frac{\partial^2 f}{\partial C^2}$ est une fonction de C. Sinon c'est une constante $-\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \Big|_{C_0}$

Dans le cas général on a :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \Big|_{C_0} + (C-C_0) \frac{\partial^3 f}{\partial C^3} \Big|_{C_0} + \frac{(C-C_0)^2}{2} \frac{\partial^4 f}{\partial C^4} \Big|_{C_0} + \dots \quad (V.3-3).$$

(les termes suivants n'existent pas dans le modèle de Landau). Dans la forme linéarisée ($\frac{\partial^3 f}{\partial C^3}$ et $\frac{\partial^4 f}{\partial C^4}$ négligés) l'équation de diffusion devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = M \left[\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \Big|_{C_0} \nabla^2 C - 2K \nabla^4 C \right] \quad (V.3-4),$$

soit, pour un harmonique de vecteur d'onde k :

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -Mk^2 \left[\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} + 2Kk^2 \right] C_k \quad (V.3-5)$$

$$\text{Si } C_k = C_0^k \exp \omega_k t \quad (V.3-6)$$

$$\omega_k = -Mk^2 \left[\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} + 2Kk^2 \right] \quad (V.3-7).$$

V.3-2 On a vérifié le bienfondé des relations (V.3-6) et (V.3-7) en suivant l'évolution d'une solution solide sous saturée présentant une modulation de concentration obtenue par évaporations successives de couches de composition alternée. Cette évolution, c'est à dire le retour à l'homogénéité, est suivie par diffraction des rayons X sur la modulation de composition. Comme le montre la fig.16, la relation V.3-7 est bien vérifiée.

V.3-3 Décomposition d'une solution solide instable

($C > C_S$ sur la fig 9a).

On a $\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} < 0$. Si $k < k_C = -\frac{1}{2K} \frac{\partial^2 f}{\partial C^2}$, alors $\omega_k > 0$:

il y a croissance exponentielle de certains harmoniques de $C(\vec{r})$.

C'est la théorie de la décomposition spinodale (fig.17).

Selon cette théorie, on a une amplitude d'onde de concentration

$S(k)$ maximale pour $k_m = \frac{k_C}{\sqrt{2}}$, avec $k_C = -\frac{1}{2K} \frac{\partial^2 f}{\partial C^2}$.

V.3-4 Limites de la théorie linéaire

- La théorie ne fait pas apparaître les fluctuations thermiques de la concentration nécessaires pour initier la décomposition à partir de $C = c_{te}$ qui est une solution stationnaire de l'équation V.3-2.

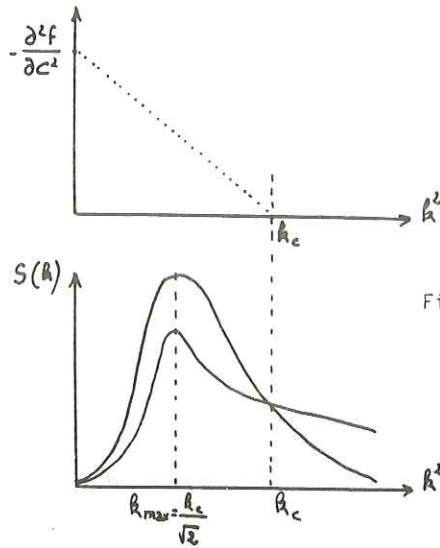


Fig. 17 Variation de l'amplitude d'onde de concentration. Elle est maximale pour $k = k_c \sqrt{2}$.

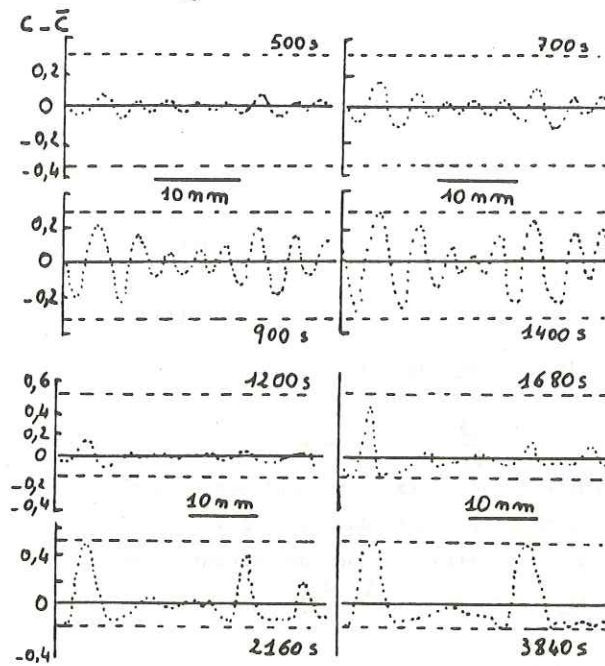


Fig. 18 Calcul numérique des profils de composition en faisant intervenir les termes négligés dans la théorie linéaire (système Al-Zn)
 - a : au centre de la lacune de miscibilité cohérente (35,5% at.Zn)
 - b : au voisinage de la lacune de miscibilité cohérente (20,0% at.Zn).

On rajoute ces fluctuations à partir d'une source aléatoire (terme de Langevin).

- Les termes en $\frac{\partial^3 f}{\partial C^3}$ et $\frac{\partial^4 f}{\partial C^4}$ négligés dans la théorie linéaire, interviennent pour limiter la croissance des harmoniques lorsque C_{\max} ou C_{\min} tendent vers C_{eq}^{α} ou C_{eq}^{β} . Une solution numérique de la théorie non linéaire peut être calculée (fig. 18).

V.3-5 Décomposition d'une solution solide métastable

Rien n'empêche de résoudre l'équation (V.3-2) dans le domaine métastable c'est à dire pour $C_{\text{eq}}^{\alpha} < \bar{C} < C_S$ (fig. 9a).

On trouve effectivement que $C = \bar{C}$ est une solution métastable et que la forme du profil aux temps longs dépend beaucoup de la forme de la perturbation introduite pour destabiliser \bar{C} .

V.4 Progrès récents dans les modèles coopératifs

V.4-1 Définition statistique de la configuration

Modèle à gros grains :

Au lieu de considérer le degré d'occupation de chaque site, on définit une concentration moyenne en soluté dans chacun des petits volumes contenant plusieurs sites que l'on appelle des "grains". Il y a un choix arbitraire à faire pour la taille de ces grains.

Si on interdit les échanges d'atomes entre grains, on peut définir rigoureusement l'énergie libre du système pour un profil de concentration $C(\vec{r})$ donné. Cette énergie libre a la forme $F\{C(\vec{r})\} = \int f' d^3r$ (cf. V.1.1). C'est une énergie libre "à gros grains".

L'expression de f dans (V.1-2) est une énergie libre à gros grains, et dépend donc de la taille choisie pour les grains. On construit ensuite une probabilité de passage d'une configuration $\{C\}$ à une configuration $\{C'\}$. Une configuration $\{C\}$ étant définie par la concentration dans chaque grain, elle ne peut évoluer que si deux atomes de nature chimique différente s'échangent entre deux cellules contiguës. De tels échanges, assurant la microréversibilité à l'équilibre, et comprenant un terme de fluctuations thermiques, sont inclus dans le modèle qui fournit

ainsi une équation d'évolution dans le temps pour la probabilité d'une configuration $P\{C\}$. De l'équation qui gouverne $P_1\{C\}$ déduit celle qui gouverne la concentration dans une cellule donnée

$$\frac{\partial C(r)}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} [C(r) P_1\{C\}] \right\rangle \quad (V.4-1)$$

où $\langle \rangle$ représente la moyenne sur toutes les configurations possibles et $P_1\{C\}$ la probabilité que la concentration ait la valeur C dans la cellule en \vec{r} .

De même la fonction de corrélation de paire $g(\vec{r})$ évolue dans le temps suivant

$$\frac{\partial g(r)}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} [(C(\vec{r}_1) - \bar{C})(C(\vec{r}_1 + \vec{r}) - \bar{C}) P_2\{C\}] \right\rangle \quad (V.4-2)$$

où P_2 est la probabilité d'une configuration où C vaut $C(\vec{r}_1)$ en \vec{r}_1 et $C(\vec{r}_1 + \vec{r})$ en $\vec{r}_1 + \vec{r}$.

Le facteur de structure $S(k)$ est la transformée de Fourier de $g(r)$. Son évolution dans le temps peut donc être calculée à partir de V.4-2.

Le calcul complet a été fait en utilisant une expression de l'énergie libre représentant bien le comportement critique du modèle d'Ising. Les résultats reportés sur les fig. 19 et 20 sont en accord remarquable avec les simulations rapportées au §§ II. On note en particulier que :

- la théorie linéaire (§§ V.3-3) n'est jamais une bonne approximation,
- le vecteur d'onde du maximum d'intensité diffusé décroît en module comme $t^{-0.2}$
- quand $C \rightarrow C_S$ les courbes $S(k,t)$ ne se croisent plus mais se plaquent sur une enveloppe commune.

Enfin une forme universelle de $\frac{\partial}{\partial t} S(k,t)$ a été proposée au voisinage du point critique.

VI Coalescence

La coalescence est l'étape finale de la démixtion : les petits précipités se redissolvent au profit des gros précipités.

VI.1 Principe

La force motrice est la différence de potentiel chimique entre un précipité sphérique de rayon r et un précipité infiniment

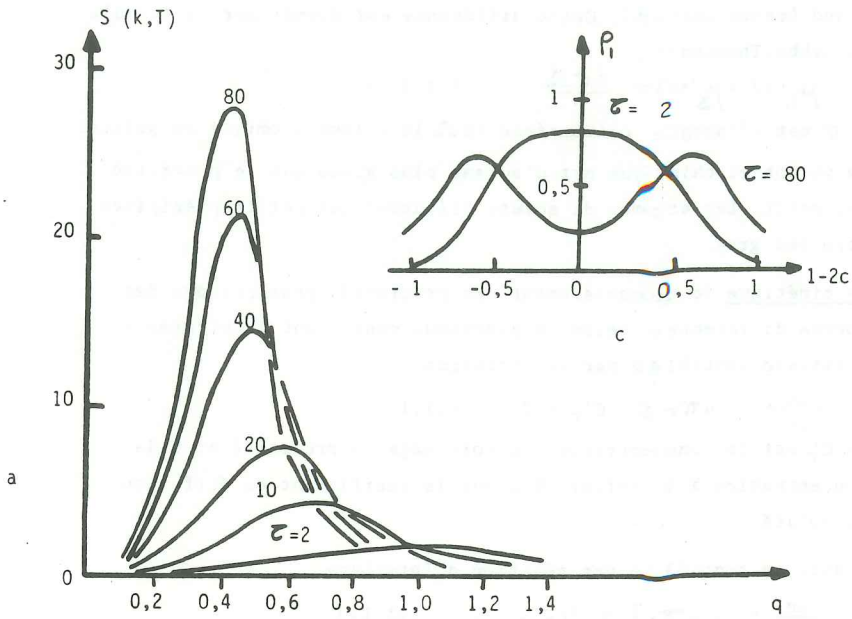
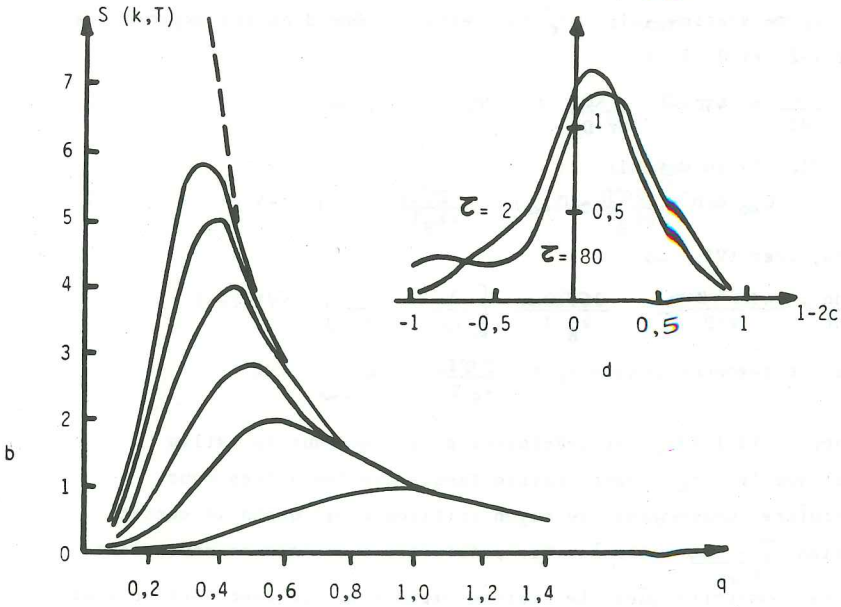


Fig. 19 Fonction de structure calculée par Langer pour plusieurs valeurs de temps réduit :
a : au centre de la lacune de miscibilité
b : sur la spinodale classique
c et d : évolution en fonction du temps de la probabilité de distribution.



grand (rayon infini). Cette différence est donnée par la formule de Gibbs-Thomson :

$$\mu_B(r) - \mu_B(\infty) = \frac{2\sigma\Omega}{r} \quad (\text{VI.1-1})$$

où σ est l'énergie d'interface et Ω le volume atomique du soluté.

Le potentiel chimique est d'autant plus grand que le précipité est petit. Les atomes de soluté diffusent des petits précipités vers les gros.

La cinétique de grossissement des précipités peut prendre des formes différentes selon le processus contrôlant la vitesse :

- vitesse contrôlée par la diffusion

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r D (C'_r - C) \quad (\text{VI.1-2})$$

où C'_r est la concentration au voisinage du précipité et C la concentration à l'infini, D étant le coefficient de diffusion du soluté.

- vitesse contrôlée par réaction d'interface

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 K (C_r - C'_r) \quad (\text{VI.1-3})$$

où K est la vitesse de réaction et C_r la concentration à l'équilibre au voisinage du précipité. Des réactions d'ordre supérieur à 1 peuvent être utilisées à la place de VI.1-3.

En régime stationnaire C'_r doit être le même dans les expressions (VI.1-2) et VI.1-3) :

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 \frac{KD}{Kr+D} (C - C_r) \quad (\text{VI.1-4})$$

De (VI.1-1) on déduit

$$C_r = C_\infty \exp \frac{2\sigma\Omega}{rk_B T} \approx C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma\Omega}{rk_B T}\right) \quad (\text{VI.1-5})$$

d'où, avec (VI.1-4)

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r^2 K D}{Kr+D} \frac{2\sigma\Omega C_\infty}{k_B T} \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right] \quad (\text{VI.1-6})$$

$$\text{avec le rayon critique } r_c = \frac{2\sigma\Omega}{k_B T} \frac{C_\infty}{C - C_\infty} \quad (\text{VI.1-7})$$

D'après (VI.1-6), les précipités plus grands que la taille critique ($r > r_c$) vont croître tandis que les autres vont décroître. Cependant, le rayon critique croît quand la sursaturation $\frac{C - C_\infty}{C_\infty}$ décroît. Les précipités surcritiques deviennent alors sous-critiques. Le système biphasé évolue donc vers un état

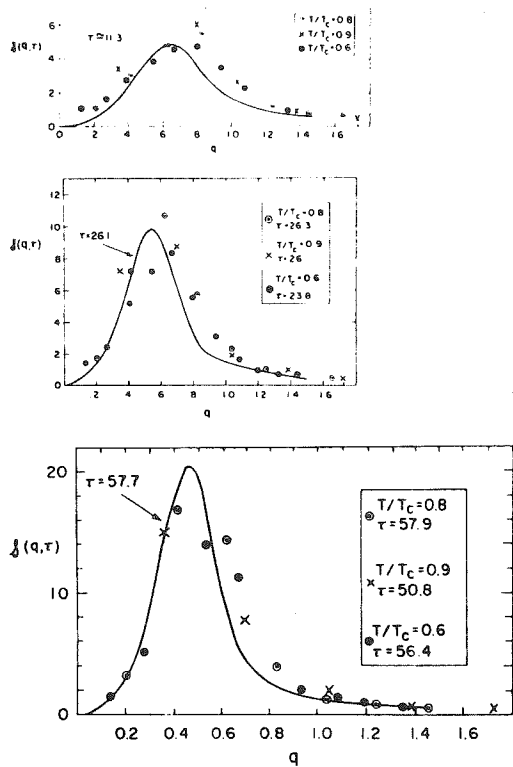


Fig. 20 Comparaison des résultats de simulation de Monte Carlo (points) et des calculs de Langer.

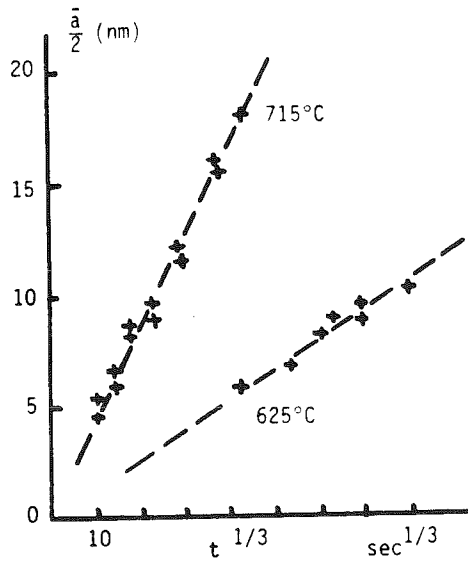


Fig. 21 Demi-longueur moyenne des particules δ' en fonction de $t^{1/3}$ pour Ni-Al à 13,5% at. Al.

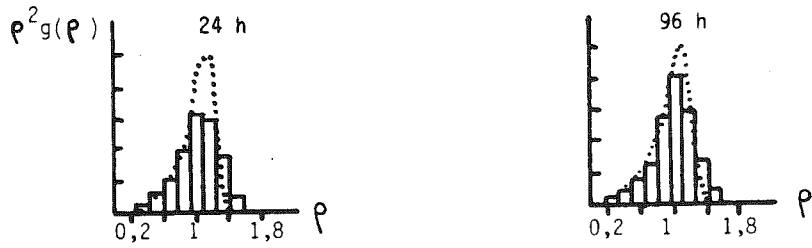


Fig.22 Distributions expérimentales et théoriques (.....) des tailles des particules δ' dans Ni-Al à 13,5% at. Al.

où il y a des précipités de plus en plus gros mais de moins en moins nombreux.

VI.2 Théorie de Wagner, Lifschitz, Slyozov

Pour calculer l'évolution dans le temps de la densité de précipités et de leurs caractéristiques, on cherche la fonction de distribution des rayons des précipités au temps t . Soit $f(r, t)$ la fraction des précipités de rayon compris entre r et $r + dr$ au temps t .

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (f \frac{\partial r}{\partial t}) = 0 \quad (\text{VI.2-1})$$

On exprime ainsi la continuité : on ne crée pas d'amas, et on néglige l'émission aléatoire à partir d'un amas (contrairement à ce qui est pris en compte dans l'équation de Zeldovitch).

$$\frac{\partial}{\partial t} [v(t) + c(t) (1 - v(t))] = 0 \quad (\text{VI.2-2})$$

On exprime la conservation du soluté : $v(t)$ = le soluté dans le volume des précipités ; $c(t) (1 - v(t))$ = le soluté en solution solide

$$v(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} r^3 f(r, t) dr \quad (\text{VI.2-3})$$

définit le volume total des précipités.

L'ensemble de ces trois équations a une solution stationnaire de la forme :

$$f(r, t) = \frac{N(t)}{\bar{r}(t)} g\left(\frac{r}{\bar{r}}\right) \quad (\text{VI.2-4})$$

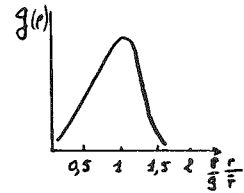
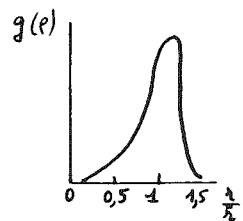
où $N(t)$ est la densité de précipités, \bar{r} leur rayon moyen et g est une fonction représentant la forme de l'histogramme des tailles réduites.

Le tableau III montre l'évolution dans le temps de différentes fonctions (densité du nombre de précipité $\frac{n(t)}{n(\infty)}$, rayon moyen $\bar{r}(t)$, rayon critique $r_c(t)$, rayon maximal r_M , rayon le plus probable \hat{r} , forme de la distribution de taille quand $r \rightarrow 0$, supersaturation $C - C_{\infty}$) suivant que la vitesse est contrôlée par la diffusion ($Kr \gg D$) ou qu'elle est contrôlée par une réaction d'interface ($Kr \ll D$).

VI.3 Vérifications expérimentales

Pour certains systèmes, la vérification expérimentale est satisfaisante :

	$Kr \gg D$	$Kr \ll D$
densité de nombre de précipités	$\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{RT}{4D\gamma V^2 C_\infty} \times \frac{1}{t}$	$\frac{\Phi^*}{2,27\pi} \left[\frac{RT}{K\gamma V^2 C_\infty} \times \frac{1}{t} \right]^{3/2}$
rayon moyen	$\bar{r}(t) = \left[\frac{8}{9} \frac{D\gamma V^2 C_\infty}{RT} t \right]^{1/3}$	$\frac{8}{9} \left[\frac{K\gamma V^2 C_\infty}{RT} t \right]^{1/2}$
rayon critique	$r_c(t) = \bar{r}(t)$	$\frac{9}{8} \bar{r}(t)$
rayon maximal	$r_M = 1,5 \bar{r}$	$2 r_c$
rayon le plus probable	$\hat{r} = 1,135 \bar{r}$	r_c
forme de distribution de taille quand $r \rightarrow 0$	$\sim (r/\bar{r})^2$	r/r_c
sur-saturation	$C - C_\infty = \left[\frac{9\gamma^2 V C_\infty^2}{(RT)^2 D} \times \frac{1}{t} \right]^{1/3}$	$\left[\frac{4\gamma C_\infty}{ATK} \times \frac{1}{t} \right]^{1/2}$



Φ est la fraction de volume de précipité

Tableau III Prédiction de la théorie de Wagner-Lifshitz-Slyozov.

Dans un alliage Ni-Al, la taille moyenne des particules \bar{r} suit une loi en $t^{1/3}$ (fig. 21) et ces particules ont une distribution de taille proche de la théorie (fig. 22).

Dans un alliage Ni-Si (fig. 23) la fraction en poids de Si (inverse de la taille moyenne) suit une loi en $t^{1/3}$.

L'accord expérience-théorie n'est pas toujours aussi bon.

Lorsque la diffusion contrôle la vitesse,

$$r \propto t^{1/3}, \quad N \propto t^{-1}, \quad (\bar{C} - C_{\infty}) \propto t^{-1/3}$$

La mesure simultanée de $r(t)$ et de $(\bar{C} - C_{\infty})$ permet de déduire la valeur σ de l'énergie d'interface. Dans le cas d'une interface cohérente δ'/δ , on obtient 15 ergs/cm².

VI.4 Longueur caractéristique dans une solution au cours de la démixtion

a) Les simulations ainsi que la théorie moderne de la décomposition spinodale montrent que la longueur d'onde maximale évolue avec le temps en $t^{0,2}$.

b) Les simulations ainsi que la théorie de Wagner, Lifschitz, Slyozov, montrent que la taille des amas augmente avec le temps en $t^{0,33}$.

Il semble donc qu'il y ait deux longueurs caractéristiques :

- . l'une est la taille des amas (en $t^{0,33}$)
- . l'autre est liée à la position relative des amas et contribue à la valeur de λ_{\max} qui croît en $t^{0,22}$.

VII Conclusion

Du point de vue théorique, on ne s'attend pas à une discontinuité du comportement des solutions solides au passage de la courbe spinodale, courbe dont la position dans le diagramme des phases dépend du modèle d'énergie libre choisie.

Il n'en reste pas moins vrai que la cinétique de démixtion est de plus en plus rapide au fur et à mesure qu'on pénètre dans la lacune de miscibilité, l'accélération pouvant être très violente au voisinage du solvus :

la transition entre régime de décomposition lente (germination - croissance) et régime de décomposition rapide (décomposition spinodale) peut alors sembler assez brusque, et ceci est sans doute d'autant plus vrai que les interactions entre espèces sont à grande portée (interactions élastiques par exemple). Ces interactions élastiques jouent un grand rôle en minéralogie.

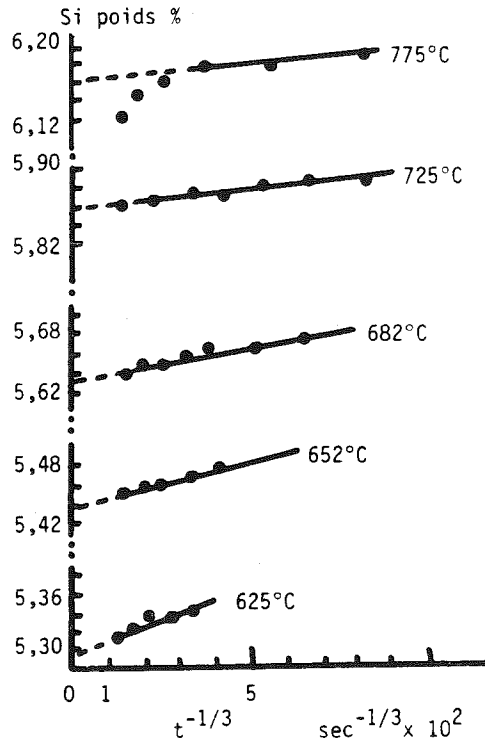


Fig. 23 Fraction pondérale de Si en solution dans Ni-Si.

Références.

. Simulations du Modèle d'Ising cinétique :

Revue : K.B. BINDER, M.H. KALOS, J.L. LEBOWITZ, J. MARRO :
Adv. Coll. Interf. Sci. 10 (1979) 173

Article : O. PENROSE, J.L. LEBOWITZ, J. MARRO, M.M. KALOS, A. SUR :
J. Stat. Phys : 19 (1978) 243

. Modèle d'Ising statique :

M.E. FISHER :
Rep. Prog. Phys. 30 (1967) 615

. Cinétique d'Amas :

Revue avancée : K. BINDER, D. STAUFFER
Adv. in Phys. 25 (1976) 343

Problèmes Métallurgiques: K.C. RUSSEL : "Phase Transformations"
ASM (1968) p.219

Problèmes Fondamentaux : F.F. ABRAHAM : "Homogeneous Nucleation theory"
Sup n° 1 to Adv. Theor. Chemistry. Acad. Press (1974)
et n° spécial Adv. Coll. interf. Sci 7 (1977)

. Modèles coopératifs :

Revue classiques J.E. HILLIARD : "Phase Transformations" ASM (1968) 497
D. de FONTAINE : Treatise on Solid State Chemistry
Plenum Press. (1975) Vol V, p.129.

Théorie Statistique : LANGER et Col. : Annals of Physics 65 (1971) 53
Annals of Physics 78 (1973) 421
Phys. Rev. A11 (1975) 1417
Acta. Met. 21 (1973) 1649

Raccord avec le modèle d'Ising cinétique :

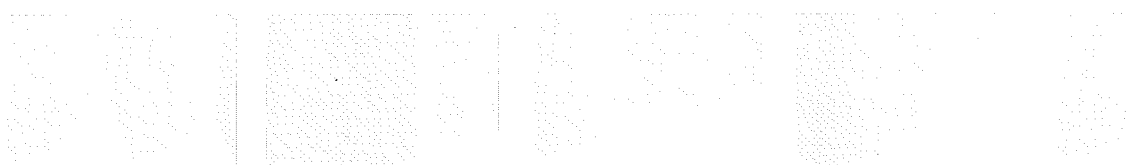
K. BINDER, C. BILLUTET, P. MIROLD,
Zeit. Phys. B30 (1978) 183

. Coalescence :

Revue récente : G. MARTIN : "Interfaces et Surfaces en Metallurgie"
Trans. Tech. Publ., Boy Village,
OHIO, USA (1975) p. 281

CHAPITRE VIII
LES EXOLUTIONS DANS LES MINÉRAUX

par Christian WILLAIME



LES EXSOLUTIONS DANS LES MINÉRAUX

Christian WILLAIME

I. Introduction

Les théories de la démixtion des solutions solides dont le chapitre précédent donne un aperçu, ont été élaborées pour interpréter les phénomènes de démixtion observés dans les verres ou dans les alliages. Des phénomènes analogues se produisent dans les minéraux ; on parle alors d'exsolution. La structure d'un minéral est souvent formée de nombreux types d'atomes, et l'exsolution consiste en une ségrégation entre deux espèces atomiques, les autres atomes de la structure conservant leur position au cours de la transformation. Il y a donc une charpente stable au milieu de laquelle diffusent deux espèces ioniques. Cette situation diffère de celle traitée dans les théories de l'exsolution pour lesquelles on envisage la présence de seulement deux types d'atomes. Ces théories, exposées précédemment, sont cependant appliquées aux minéraux, aucune approche particulière n'ayant été effectuée pour ces matériaux. L'objet de ce chapitre est de développer quelques aspects particuliers de l'exsolution dans les minéraux, et de montrer comment l'étude des minéraux exsolvés peut apporter des informations sur les conditions qui ont présidé à leur formation, c'est à dire

fournir des éléments de l'histoire des roches qui les contiennent. Des exsolutions ont été observées dans de nombreux minéraux, et surtout dans les silicates. Les différents aspects de l'exsolution qui vont être développés dans les paragraphes suivants seront illustrés par l'exemple des feldspaths, et en particulier des feldspaths alcalins dans lesquels les exsolutions fréquentes, ont été beaucoup étudiées.

Le terme même d'exsolution, de même que celui de démixtion, indique que les phases en présence ont été obtenues à partir d'une solution (solide, dans le cas qui nous intéresse). Souvent, les minéraux n'évoluent pas en système fermé, et la présence de deux phases minérales peut avoir une autre origine que l'exsolution. Un paragraphe sera consacré à ce sujet, afin d'éviter des généralisations excessives.

II Les feldspaths

Les feldspaths sont des aluminosilicates de formule générale MT_4O_8 . Les cations M(K, Na, Ca ... Ba, Rb) sont situés dans les cavités d'une charpente tridimensionnelle de tétraèdres TO_4 dont les centres T sont occupés par Si ou Al.

Les feldspaths les plus importants sont ceux contenant K, Na et Ca. A haute température ($> 800^\circ\text{C}$), il y a solution solide homogène entre le pôle potassique et le pôle sodique (feldspaths alcalins) d'une part, et entre le pôle sodique et le pôle calcique (plagioclases) d'autre part (fig. 1). Lors du refroidissement, des domaines d'immiscibilité apparaissent :

- dans les feldspaths alcalins, il y a formation de "perthites", alternance de lamelles riches en sodium et de lamelles riches en potassium ; suivant la largeur des lamelles d'exsolution, on parle de macroperthites, visibles à l'oeil, de microperthites, visibles au microscope, ou de cryptoperthites, détectables par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique.
- dans les plagioclases, il y a trois zones d'immiscibilité : les péristérites (riches en Na), les labradorites (ou intercroissance de Bøggild) et les bytownites (ou intercroissance de Huttenlocher).

L'exsolution, qui fait l'objet de ce chapitre, n'est cependant pas la seule transformation qui affecte le feldspath lors de son refroidissement.

	Composition			Paramètres						Référence
	Or	Ab	An	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	
Sanidine synthétique	100	0	0	8,603	13,021	7,178	90	116,01	90	[21]
Orthoclase	91	7	2	8,562	12,996	7,193	90	116,01	90	[22]
Microcline maximum	100	0	0	8,589	12,963	7,223	90,62	115,95	87,73	[21]
Albite B.T.	2	98	0	8,135	12,788	7,154	94,23	116,52	87,72	[22]
Anorthite	0	7	93	8,179	12,873	14,180	93,21	115,97	91,11	[23]

N.B. Le contenu de la maille élémentaire de l'anorthite est double de celui de la maille d'albite (paramètre c double).

TABLEAU I - Paramètres réticulaires de quelques feldspaths.

II.1 Feldspaths alcalins

A haute température, les ions Al et Si sont désordonnés, chaque site T ayant une composition statistique $0,25 \text{ Al} + 0,75 \text{ Si}$.

La symétrie de la maille est monoclinique. Les termes extrêmes de la solution solide sont la sanidine, $\text{K Al Si}_3 \text{ O}_8$ et l'albite H.T., $\text{Na Al Si}_3 \text{ O}_8$.

Lors du refroidissement, il y a mise en ordre des ions Al et Si. La structure stable de basse température est ordonnée et de symétrie triclinique. Un site T a la composition Al, les trois autres la composition Si. Les termes extrêmes sont le microcline, $\text{K Al Si}_3 \text{ O}_8$ et l'albite B.T., $\text{Na Al Si}_3 \text{ O}_8$. Les vitesses de diffusion de Al et Si étant faibles, cette mise en ordre est très lente. Si l'abaissement de température est rapide, la mise en ordre s'effectue partiellement (on parle alors de microcline ou d'albite intermédiaires), ou pas du tout.

Les sites T constituent deux familles de sites cristallographiquement distincts (appelés sites T_1 et T_2). La mise en ordre peut s'effectuer de manière différente sur les deux types de site. La composition des sites T_2 peut être Si tandis que celle des sites T_1 est $0,5 \text{ Al} + 0,5 \text{ Si}$. Cette mise en ordre partielle conserverait la symétrie monoclinique du feldspath potassique auquel Smith et Mac Kenzie [1] réservent alors le nom d'orthoclase. Dans l'état désordonné à basse température (consécutif à une trempe), le feldspath potassique reste monoclinique (sanidine), tandis que la structure du feldspath sodique se déforme et prend la symétrie triclinique.

Le tableau 1 donne, à titre indicatif, les paramètres réticulaires de plusieurs feldspaths dont la composition est conventionnellement indiquée par le pourcentage en ions K, Na, Ca avec la notation Or (pour orthoclase ou orthose ayant ici la signification de feldspath purement potassique), Ab (pour albite), An (pour anorthite, pôle calcique des feldspaths). On remarque que les angles α et β des feldspaths tricliniques sont très voisins de 90° ; leur maille est donc pseudo-monoclinique, rendant possible un maillage facile par pseudo-symétrie. Si l'élément de maile est le plan (010) (miroir dans un feldspath monoclinique) la maile est appelée maile de l'albite : si l'élément de maile

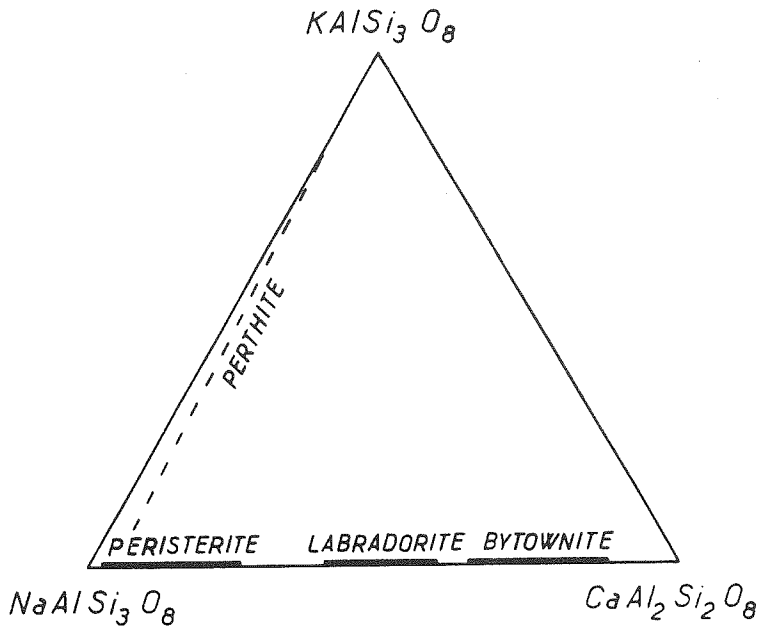
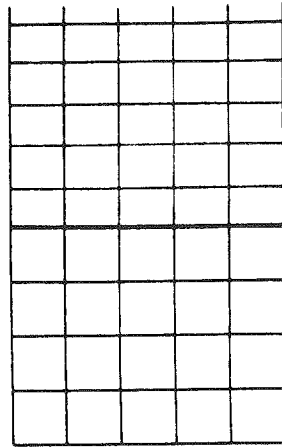
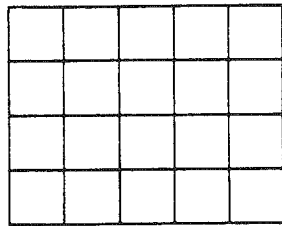
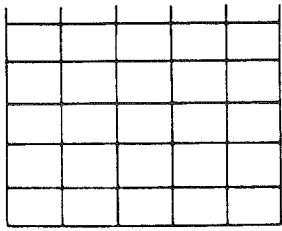


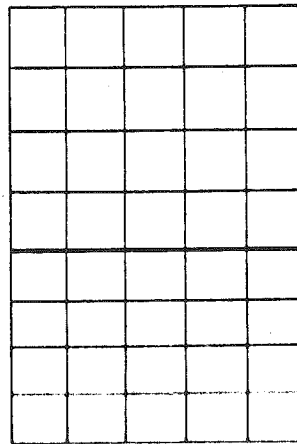
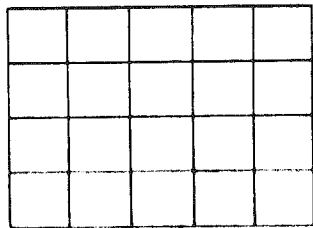
Fig. 1 Diagramme d'équilibre des feldspaths. Zones de composition présentant des exsolutions.

Fig. 2 Différents types d'interface.

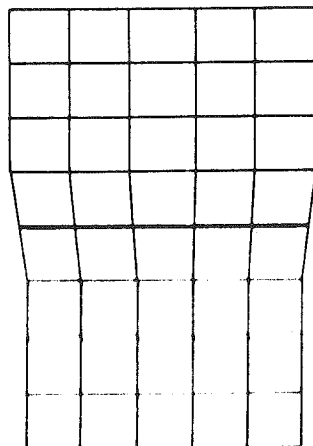
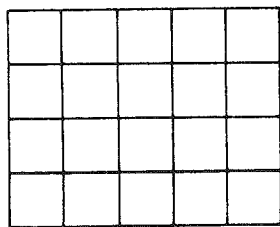
- a : interface cohérente sans déformation.
- b : interface cohérente avec déformation en volume.
- b' : interface cohérente avec déformation en surface.
- c : interface semi-cohérente.
- d : interface incohérente.



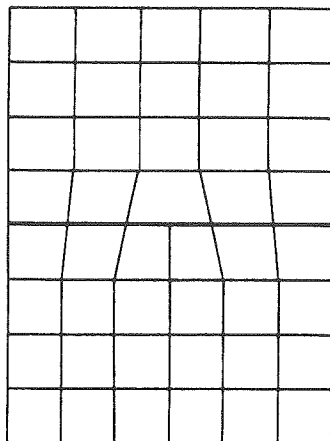
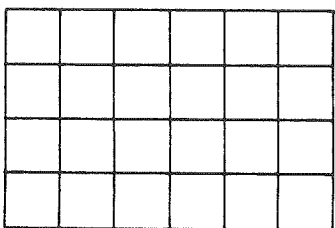
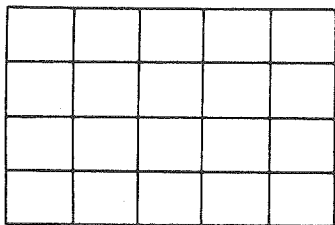
2 a



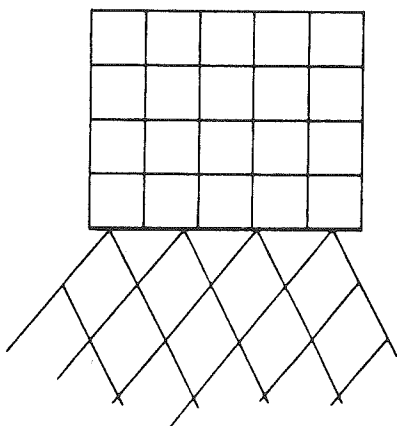
2 b



2 b'



2c



2d

est l'axe $[010]$ (axe binaire du cristal monoclinique), c'est la macle du péricline. (Les feldspaths présentent de nombreux autres types de macle qui n'interviennent pas dans l'interprétation des exsolutions observées).

Le tableau fait également apparaître une variation notable de certains paramètres (surtout a), entre les pôles sodique et potassique. Cette différence permet d'observer le dédoublement de certaines taches de diffraction dans le cas d'un feldspath exsolvé. La variation des paramètres avec la composition a été étalonnée et est utilisée pour déterminer la teneur en K et Na d'un feldspath non exsolvé.

II.2 Plagioclases

La structure des plagioclases présente une variété et une complexité plus importante que celle des feldspaths alcalins. Retenons simplement que les plagioclases sont tricliniques, pseudo-monocliniques, et donc susceptibles de présenter des macles de type albite et péricline. Remarquons par ailleurs que lorsque l'on passe du pôle albite au pôle anorthite, un atome de sodium est remplacé par un atome de calcium et que, simultanément, un atome de silicium est remplacé par un atome d'aluminium. Les exsolutions dans les plagioclases impliquent donc, non seulement la diffusion et la ségrégation d'atomes Na et Ca, mais aussi celles d'atomes de Al et Si qui diffusent plus lentement.

III Exsolution homogène ou hétérogène

L'exsolution consiste en une ségrégation entre domaines qui peuvent avoir des structures atomiques pratiquement identiques ou qui, au contraire, peuvent être de structures différentes. Dans le premier cas, à partir d'un cristal homogène, on obtient deux types de domaines qui diffèrent seulement légèrement en composition et en dimension de maille. Les domaines se forment par diffusion d'atomes ou de groupes d'atomes sans modification importante de la structure. On a alors une exsolution homogène. Si les domaines ont des structures différentes, il y a nécessairement nucléation hétérogène d'une nouvelle phase au sein de la matrice.

Il peut y avoir nucléation hétérogène même lorsque les domaines

exsolvés ont des structures presque identiques ; la nucléation se produit alors à partir de défauts du réseau de la matrice.

IV. Exsolution cohérente ou incohérente

IV.1 Nature de l'interface entre les phases exsolvés

Si les deux phases exsolvés ont des structures identiques ou voisines, l'interface correspond à l'orientation cristallographique qui donne la meilleure coïncidence réticulaire. Si les structures des deux phases sont très différentes, il se peut qu'aucune orientation cristallographique ne donne une bonne coïncidence entre les deux réseaux. Plusieurs situations peuvent donc être envisagées.

- a) Les deux phases ont des structures voisines, et les mêmes dimensions réticulaires parallèlement à un plan (fig. 2a). L'interface, parallèle à ce plan, ne nécessite aucun ajustement élastique. L'interface est cohérente.
- b) Les deux phases ont des structures semblables, et des dimensions réticulaires voisines parallèlement à un plan (fig. 2b). Une interface cohérente peut être obtenue par ajustement élastique suivant les deux schémas suivants :

- Une déformation élastique, homogène sur tout le volume de chaque phase, conduit à un accolement cohérent (fig. 2b). Il est à noter que, dans ce cas, il y a également déformation de la maille perpendiculairement au plan d'accolement, donc une variation du paramètre dans cette direction. Cette situation n'est concevable que pour une faible épaisseur des domaines d'exsolution (quelques dizaines de mailles) perpendiculairement à l'interface. Un accolement de ce type existe dans les cryptoperthites. L'épaisseur des lamelles est de l'ordre de quelques centaines d'angströms, et il a été montré que les deux réseaux sont déformés : la mesure des paramètres ne permet donc pas de déterminer la composition du feldspath dans chaque type de lamelle. Cette composition peut être déterminée en évaluant l'énergie élastique liée à la déformation de la maille du réseau (Tullis, [2]).

- Une déformation élastique permet d'adapter les deux réseaux qui conservent cependant des paramètres différents (fig. 2b'). Cette situation n'est concevable que pour une extension limitée de l'accrolement entre les deux phases, cette extension étant d'autant plus faible que la différence de paramètres entre les deux phases est plus importante.
- c) Si, dans le cas de deux phases à structure et dimensions de maille voisines, l'extension de l'interface est importante ou la différence entre les paramètres grande, un ajustement élastique requiert une énergie importante. L'ajustement se fait à un moindre coût énergétique au moyen d'un réseau de dislocations (dislocations d'interface ; "misfit dislocations") (fig. 2c). L'interface est alors semi-cohérente.
- d) Enfin, deux phases n'ayant aucune relation réticulaire ont une interface incohérente (fig. 2d). Lorsque l'exsolution ne concerne que deux espèces ioniques de la structure et que la même charpente est conservée pour les deux phases exsolvées, cette charpente commune impose la cohérence le long de l'interface. Une incohérence partielle peut se produire ultérieurement au cours de la croissance pour réduire les contraintes élastiques dues aux différences de paramètres réticulaires.

IV.2 Energie d'interface. Energie de déformation

L'exsolution n'est possible qu'à condition de surmonter la barrière d'énergie libre liée à la présence de l'interface. Deux termes doivent être considérés : l'énergie d'interface et l'énergie due à la déformation du réseau.

a) Energie d'interface γ_s

L'énergie d'interface est liée à l'environnement atomique de chacun des atomes situés à proximité de l'interface. Lors de l'exsolution entre phases vitreuses, l'énergie d'interface γ_s est isotrope. Dans un cristal, les liaisons atomiques ont une répartition anisotrope ; l'énergie d'interface est donc aussi anisotrope. De plus, γ_s dépend de la bonne coïncidence entre les plans des deux réseaux (et peut donc varier avec l'orientation de l'interface). Pour un type de structure donné, γ_s dépend de la nature de l'interface

$$\gamma_s \text{ cohérent} < \gamma_s \text{ semi-cohérent} < \gamma_s \text{ incohérent}$$

Remarque : Dans le cas d'exsolution dans les silicates, l'édifice des tétraèdres SiO_4 est le même de part et d'autre de l'interface. L'énergie d'interface est uniquement due à la ségrégation des cations qui sont des voisins éloignés. L'énergie d'interface est alors faible et son anisotropie négligeable.

b) Energie de déformation γ_D

Lorsque les deux phases ont les mêmes dimensions réticulaires parallèlement à l'interface, celle-ci est cohérente sans aucune déformation du réseau (fig. 2a).

Dans ce cas, $\gamma_D = 0$.

L'interface cohérente obtenue par déformation élastique (fig. 2b et b') nécessite une énergie proportionnelle au carré de la différence de paramètres Δa entre les deux réseaux : $\gamma_D \propto (\Delta a/a)^2$

Remarque : Pour le type d'interface cohérente décrite dans la figure 1b, la déformation s'étend à l'ensemble du volume des deux phases. L'énergie de déformation par unité de volume est donc de la forme

$$W_D = k (\Delta a/a)^2$$

et l'énergie de déformation par unité de surface le long de l'interface est

$\gamma_D = ke (\Delta a/a)^2$, si e est l'épaisseur moyenne des domaines exsolvés.

Le modèle d'interface cohérente de la figure 2b n'est donc énergétiquement possible que pour des lamelles d'exsolution de faible épaisseur.

Dans le cas d'une interface semi-cohérente, l'énergie de déformation correspond à l'énergie du réseau de dislocations situé dans la paroi. L'énergie de déformation est proportionnelle à la différence des paramètres entre les deux réseaux.

$$\gamma_D \propto \Delta a/a$$

On remarque donc que, pour une différence de paramètres donnée, l'énergie de déformation est minimale si la différence de paramètres est compensée en partie par un réseau de dislocations, et en partie par déformation élastique.

c) Anisotropie de l'énergie de déformation

L'énergie de déformation γ_D est une fonction croissante de la différence de paramètres entre les réseaux, qu'ils soient cohérents ou semi-cohérents. Pour deux phases de structure voisine, on conçoit que la différence de paramètres, donc l'énergie de déformation, dépende de l'orientation de l'interface, et ceci particulièrement pour les réseaux de faible degré de symétrie. On doit donc s'attendre à des orientations préférentielles pour les interfaces entre phases exsolvées. Plusieurs approches ont été proposées pour déterminer ces orientations préférentielles.

- L'une, purement géométrique, est basée sur la théorie du réseau O de Bollmann [3,4] qui consiste à rechercher le plan de meilleure coïncidence entre les deux réseaux, identiques l'un par rapport à l'autre. Dans le modèle de la paroi de phase optimale, Bollmann [4] étend la théorie du réseau O au cas de deux réseaux de paramètres légèrement différents. Bollmann calcule l'orientation la plus favorable pour un accollement semi-cohérent (avec double réseau de dislocations) entre les deux réseaux.

- Une autre approche généralisée de celle de Cahn [5] (Willaime et Brown, [6,7]) consiste à calculer l'énergie de déformation γ_D dans l'hypothèse d'une interface cohérente (fig. 2b) et à déterminer l'orientation pour laquelle γ_D est minimale. Ce calcul fait intervenir non seulement les paramètres réticulaires des deux réseaux, mais également les coefficients élastiques du matériau. On ne détermine pas le plan de déformation minimale mais le plan d'énergie de déformation minimale. En fait, ces plans sont très voisins lorsque le matériau est presque élastiquement isotrope, et lorsque les coefficients principaux du tenseur des déformations sont très différents.

Remarque : Le calcul de Bollmann et Nissen [8] suppose un double réseau de dislocations d'interface, le calcul de Willaime et Brown [7] suppose un accollement cohérent. L'un comme l'autre ne sont que des approximations de la situation réelle et, à la prise en compte de l'anisotropie

élastique près, conduisent aux mêmes résultats pour le calcul de l'orientation de l'interface. Ils ne sont donc pas caractéristiques d'un type d'interface ou d'un autre, encore moins d'un régime d'exsolution ou d'un autre.

Connaissant les paramètres réticulaires non déformés des deux phases exsolvées, il est facile de calculer la déformation qui permet de passer d'un réseau à l'autre, et de construire l'ellipsoïde de déformation correspondant, d'axes principaux $1 + \epsilon_1$, $1 + \epsilon_2$, $1 + \epsilon_3$ (où ϵ_1 , ϵ_2 , et ϵ_3 sont les déformations principales). Le plan d'accolement des deux phases correspond au plan de déformation minimale. Deux cas peuvent se présenter :

- les coefficients principaux du tenseur des déformations sont tous de même signe, par exemple $\epsilon_1 > \epsilon_2 > \epsilon_3 > 0$. Le plan de déformation minimale est celui qui contient les deux plus petits coefficients, ϵ_2 et ϵ_3 . (fig. 3a).

- un coefficient principal du tenseur des déformations est du signe opposé à celui des deux autres, par exemple $\epsilon_1 > \epsilon_2 > 0 > \epsilon_3$. Il y a deux plans de déformation minimale symétriques par rapport au plan $\epsilon_1 \epsilon_2$ et contenant une direction de déformation nulle (fig. 3b).

Les perthites classiques correspondent au premier cas : les lamelles d'exsolution ont une seule orientation, parallèle à $(\bar{6}01)$. L'orientation calculée, soit par l'approche de Bollmann [8], soit par celle de Willaime et Brown, est en très bon accord avec les observations. Il est à noter que pour ces deux calculs, les paramètres réticulaires utilisés sont d'une part ceux d'un feldspath potassique monoclinique, et d'autre part ceux d'un feldspath sodique "monoclinisé", c'est à dire correspondant à la maille moyenne d'un feldspath triclinique maclé périodiquement. C'est en effet sous cette forme que se présentent les cryptoperthites (planche 1a) ; c'est aussi entre deux phases de symétrie monoclinique que s'effectue l'exsolution à haute température.

Dans le cas de plagioclases, le calcul montre que la déformation est minimale pour deux directions d'accolement. Des exolutions ont en effet été observées avec deux orientations simultanées (par exemple, les orientations $(\bar{3}02)$ et $(0\bar{3}1)$ pour les bytownites (Nissen, 1972) [9]).

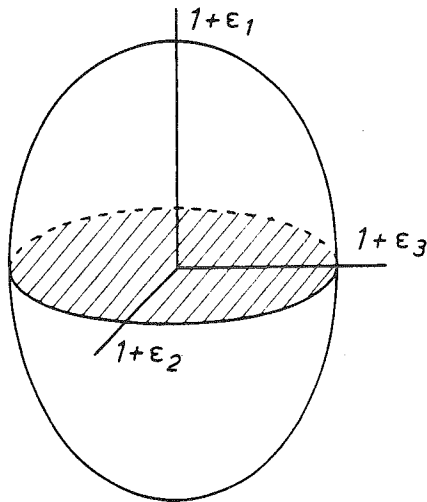


Fig. 3 Ellipsoïde des déformations
- a : $\epsilon_1 > \epsilon_2 > \epsilon_3 > 0$
1 plan de déformation minimale

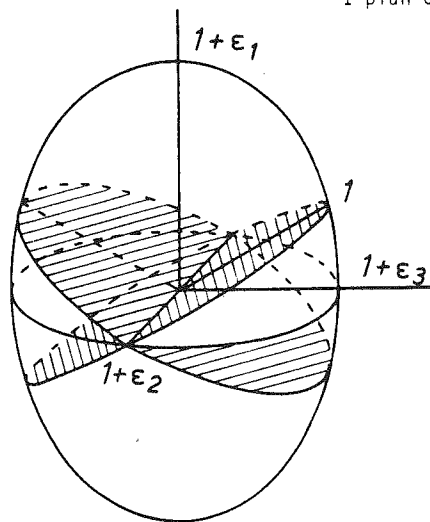


Fig. 3 Ellipsoïde des déformations
- b : $\epsilon_1 > \epsilon_2 > 0 > \epsilon_3$
2 plans de déformation minimale

V. Diagramme de phase pour une solution solide avec exsolution cohérente

V.1 Solvus et spinodale cohérents

Soit $G(C)$ l'énergie libre "incohérente" d'un domaine de composition C . Une exsolution cohérente nécessite une énergie élastique qui augmente ainsi l'énergie libre du système. Soit $\tilde{G}(C, \bar{C})$ l'énergie libre "cohérente" d'un domaine de composition C .

$$\tilde{G}(C, \bar{C}) = G(C) + k(C - \bar{C})^2 \quad (1)$$

où $k(C - \bar{C})^2$ représente l'énergie élastique de cohérence pour un domaine de composition C lorsque la composition moyenne est \bar{C} . Cette expression est valable si on suppose que les constantes élastiques ne varient pas dans le domaine de composition considéré et que les paramètres réticulaires sont des fonctions linéaires de la concentration.

On peut donc construire la courbe $\tilde{G}(C, \bar{C})$ en fonction de celle de $G(C)$ (voir figure 9 du chapitre précédent). Pour $C = \bar{C}$, $\tilde{G}(C, \bar{C}) = G(\bar{C})$, les courbes sont tangentes.

A partir de la courbe G , on a pu construire le solvus (lieu des points de contact avec une droite doublement tangente à la courbe, en fonction de T) et la spinodale (lieu des points d'inflexion de la courbe, en fonction de T) (voir figure 8, chapitre précédent). Les courbes d'énergie libre incohérente G et d'énergie libre cohérente \tilde{G} ayant des allures voisines, on peut définir sur cette dernière des points de tangence double et des points d'inflexion. On peut alors être tenté de construire à partir de ces points un solvus cohérent et une spinodale cohérente.

Il faut cependant remarquer que la courbe \tilde{G} est définie pour une composition moyenne \bar{C} particulière. A une autre composition moyenne \bar{C}' , correspond une autre courbe \tilde{G}' .

L'ensemble des courbes \tilde{G} a cependant des propriétés intéressantes :

- lieu des points de tangence double (en fonction de \bar{C}).

La condition pour qu'une droite soit doublement tangente à $\tilde{G}(C, \bar{C})$ en C_1 et C_2 s'écrit (en exprimant que l'ordonnée à l'origine est la même) :

$$\tilde{G}(C_1, \bar{C}) - C_1 \frac{\partial \tilde{G}}{\partial C} = \tilde{G}(C_2, \bar{C}) - C_2 \frac{\partial \tilde{G}}{\partial C} \quad (2)$$

En remplaçant $\tilde{G}(C_1, \bar{C})$ par $G(C_1) + k(C_1 - \bar{C})^2$ (équation 1), on obtient une condition qui ne dépend pas de \bar{C} : les points de tangence double correspondent aux compositions C_1 et C_2 , quelle que soit la composition moyenne \bar{C} .

- lieu des points d'inflexion (en fonction de \bar{C}).
Ces points d'inflexion correspondent à $\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial C^2} = 0$

En reportant dans (1) on obtient :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} - 2k = 0 \quad \text{qui ne dépend pas de } \bar{C}.$$

En conclusion, à une température T donnée, les points de double tangence à \tilde{G} et les points d'inflexion de \tilde{G} sont indépendants de la composition moyenne \bar{C} . (fig. 4a). On peut donc construire un solvus cohérent et une spinodale cohérente. (fig. 4b) indépendants de la composition moyenne \bar{C} , lorsque les hypothèses simplificatrices, ayant permis d'écrire l'expression (1) sont réalisées.

V.2 Application : détermination du solvus cohérent

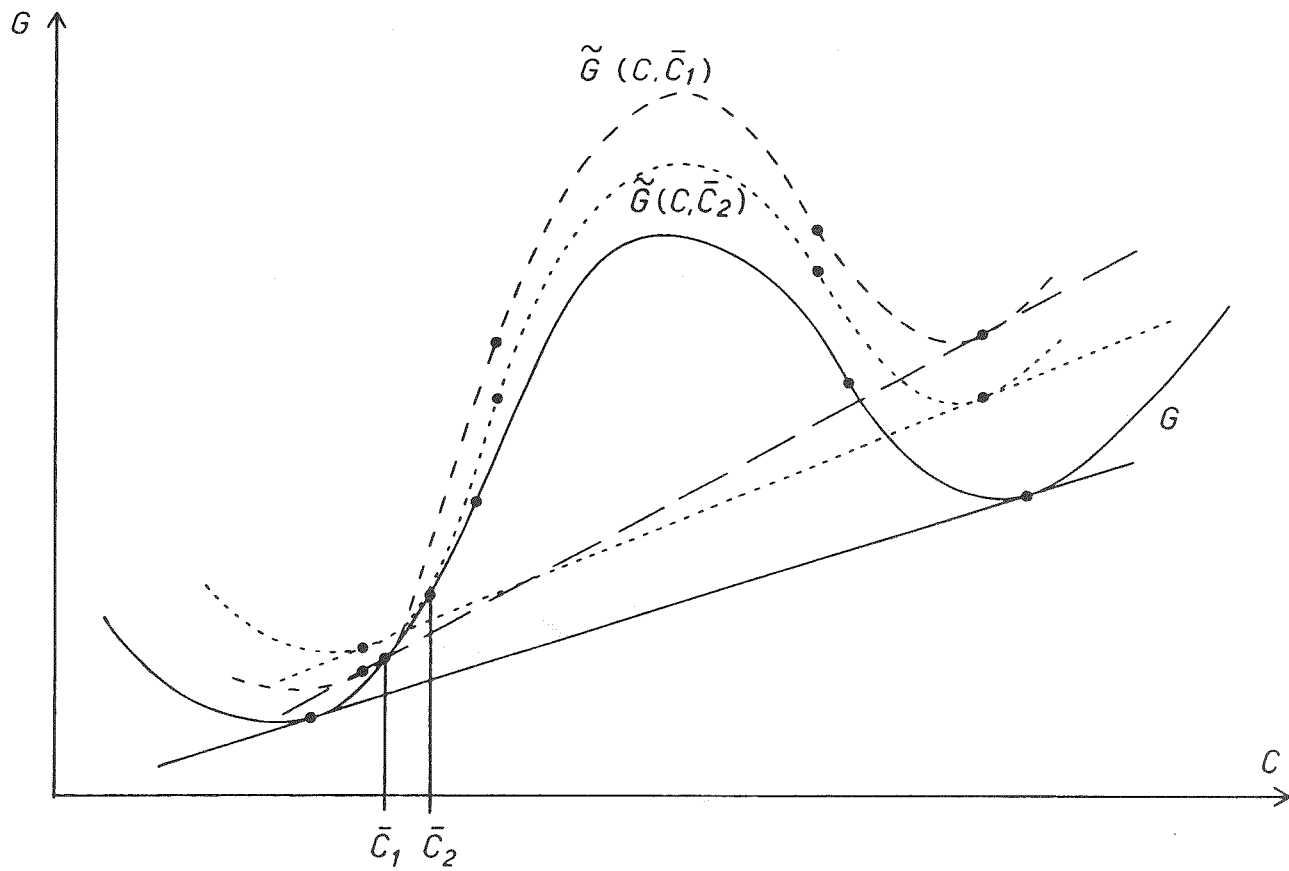
Robin [10], puis, de manière plus rigoureuse, Tullis et Yund [11] calculent l'énergie de déformation élastique résultant d'un accolement cohérent dans le cas d'exsolution dans des cristaux monocliniques ou de degré de symétrie supérieur.

Ils appliquent en particulier ce calcul au cas des exsolutions dans les feldspaths alcalins. Ce calcul est analogue à celui effectué par Willaime et Brown [7]. Cependant, outre l'orientation des lamelles d'exsolution, Robin [10], et Tullis et Yund [11], en déduisent la position du solvus cohérent et de la spinodale cohérente à partir d'une courbe expérimentale du solvus incohérent. (fig. 5). Le maximum du solvus incohérent sous une pression de 1 bar étant voisin de 640°C, le calcul donne des valeurs comprises entre 555°C et 580°C pour le maximum du solvus cohérent, selon les constantes élastiques et la méthode utilisées (Robin ou Tullis et Yund), à comparer à la valeur mesurée de 570°C. L'accord est moins bon lorsque l'on considère la forme des courbes calculées et de la courbe expérimentale.

V.3 Signification des différentes zones du diagramme de phase

Par analogie avec ce qui a été montré dans le cas d'exsolution sans énergie de cohérence (paragraphe III du chapitre précédent), la zone située à l'intérieur de la spinodale cohérente correspond à un état instable pour une solution solide donnant lieu à une exsolution cohérente (régime de décomposition spinodale), tandis que la zone située entre le solvus cohérent et la spinodale

Fig 4a Energie libre d'une solution solide.
 Trait plein : sans énergie de cohérence
 Trait tireté : avec énergie de cohérence et composition moyenne \bar{C}_1
 Trait pointillé : avec énergie de cohérence et composition moyenne \bar{C}_2



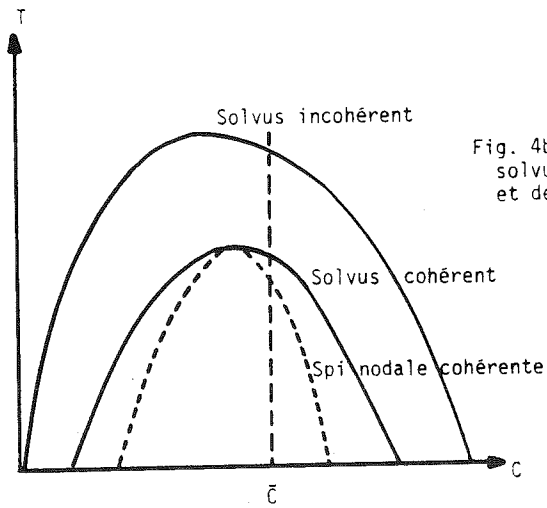


Fig. 4b Positions relatives des solvus cohérent et incohérent et de la spinodale cohérente.

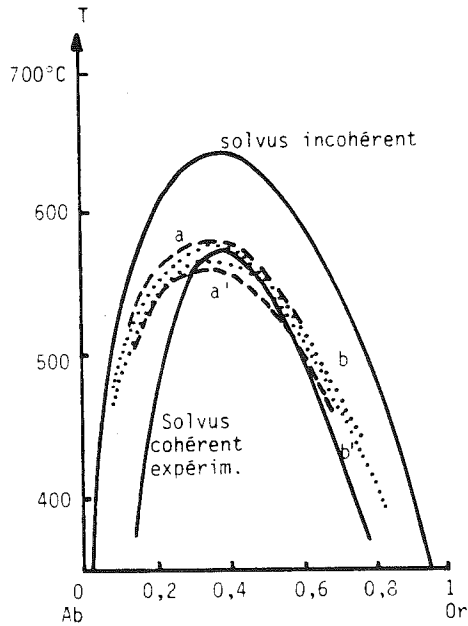


Fig. 5 Feldspaths alcalins (d'après Tullis et Yund, 11)
Solvus incohérent (Thompson et Waldbaum, 24)
Solvus cohérent expérimental (Siplinn et Yund, 25)
a, a' : solvus cohérents calculés par Robin, 10
b, b' : solvus cohérents calculés par Tullis et Yund, 11.

cohérente correspond à un état métastable (régime de nucléation homogène).

Entre les deux solvus, cohérent et incohérent, il peut y avoir exsolution par nucléation hétérogène : un précipité incohérent peut se former au voisinage d'une imperfection du réseau, permettant ainsi un relâchement de tension élastique locale. Une solution solide de composition \bar{C} (fig.4b) resterait homogène au dessus du solvus incohérent, pourrait s'exsoler par nucléation hétérogène au dessous du solvus incohérent, par nucléation homogène au-dessous du solvus cohérent, et par décomposition spinodale au dessous de la spinodale cohérente. La connaissance du régime selon lequel une exsolution s'est formée pourrait donc donner des indications sur la température de la solution solide lors de l'exsolution.

VI Essais de détermination du régime d'exsolution

Les perthites existent à toutes les échelles ; les lamelles peuvent être centimétriques, ou inférieures au micromètre. Ces dernières seules nous intéressent pour l'étude des premiers stades du phénomène d'exsolution. La méthode privilégiée pour cette étude est la microscopie électronique.

VI.1 Examen des taches de diffraction

Nous avons vu (chapitre précédent III.1), que le régime de décomposition spinodale correspond à des fluctuations de composition de faible amplitude réparties sur l'ensemble du cristal, tandis que le régime de nucléation correspond à des fluctuations importantes de composition.

Au régime de nucléation correspondent, dès le début de l'exsolution, des domaines de composition très différente (N_1 et N_2 fig. 6) donc de paramètres différents ; il y a deux réseaux qui donnent lieu à des taches de diffraction dédoublées. Si l'accolement des domaines est cohérent, les taches de diffraction sont reliées par des trainées dues à la variation continue des paramètres au voisinage de l'interface. Au régime de décomposition spinodale correspond, au tout début de l'exsolution un réseau unique avec une faible modulation de la composition (entre D_1 et D_2 fig. 6), donnant lieu à des taches de diffraction uniques avec stries perpendiculaires à la direction de modulation.

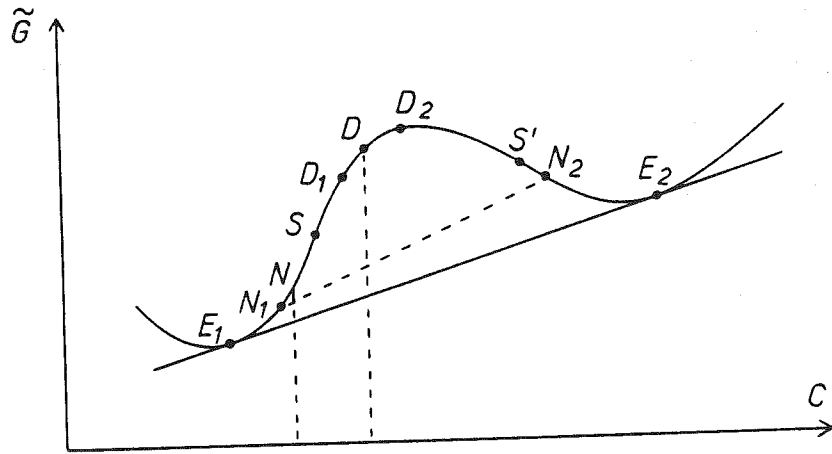


Fig. 6 Energie libre d'une solution solide
S et S' : points spinodaux
entre S et S' : une solution de composition D tend à s'exsoler en D_1+D_2
en dehors de S et S' : une solution solide de composition N tend à s'exsoler en N_1+N_2
 E_1 et E_2 représentent les compositions d'équilibre des phases exsolvées.

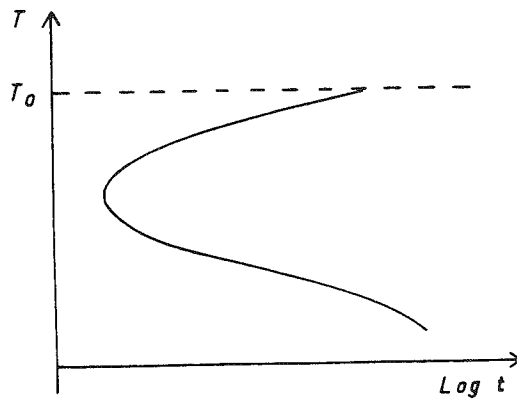


Fig. 7 Courbe limite pour un certain taux de transformation en fonction de la température T et du temps t .

Lorsque l'exsolution se poursuit, et quel que soit le régime qui l'a initiée, l'équilibre s'établit pour des compositions très différentes (E_1 et E_2 fig. 6). On obtient alors deux taches de diffraction (reliées par une trainée si l'accolement est cohérent), analogues à celles observées lors du premier stade de la nucléation.

L'étude des taches de diffraction ne permet donc de caractériser le régime d'exsolution qu'au tout début de celle-ci. C'est ce que certains auteurs ont fait dans le cas d'exsolution obtenue expérimentalement dans des feldspaths alcalins (Mc-Connell [12]; Owen et Mc-Connell [13, 14]; Yund et al. [15]). La décomposition spinodale semble le mode le plus fréquent.

VI.2 Etude de la largeur des lamelles d'exsolution

La théorie classique montre que dans le mode de décomposition spinodale, une longueur d'onde dominante pour la variation de la composition apparaît dès le début de l'exsolution. Cette longueur d'onde est d'autant plus grande que l'on est proche de la spinodale ; elle varie avec le temps en $t^{0,22}$ (chapitre précédent, VI.4)

Lors d'expériences en laboratoire, la largeur des lamelles d'exsolution dans les feldspaths alcalins est évaluée en fonction du temps de recuit (Owen et Mc Connell [14]; Yund et al. [15]). En extrapolant au temps zéro, ces auteurs déterminent la longueur d'onde dominante initiale caractéristique d'une décomposition spinodale.

VII Taux de transformation

Le processus d'exsolution se produit d'autant plus facilement qu'il entraîne une forte diminution d'énergie libre du système ; cette diminution est d'autant plus importante que la température du système est basse par rapport au solvus.

Mais la cinétique de l'exsolution dépend de la diffusion des atomes ; le coefficient de diffusion D étant d'autant plus important que la température est plus élevée :

$$D = D_0 \exp(-Q/kT)$$

où D_0 est une constante et Q une énergie d'activation pour la diffusion.

Le taux de transformation de la solution solide au bout d'un certain

temps t dépend donc de la température suivant une loi représentée sur la figure 7. Juste au dessous du solvus, le taux de transformation est faible, car le système perd peu d'énergie libre en s'exsolvant ; à basse température, le taux de transformation est faible, car la diffusion des atomes est lente. Il est intéressant de faire apparaître sur un diagramme le temps nécessaire pour qu'un certain taux de transformation soit atteint : on obtient une courbe $T - T - T$: temps - température - transformation (fig. 8). Chacune des courbes correspond à un certain taux de transformation. A une expérience de recuit à température constante T_R correspond le trajet (a) sur la figure 8. A un refroidissement progressif tel que peuvent en subir les matériaux géologiques correspondent les trajets (b) : exsolution complète, (c) : exsolution partielle, ou (d) : absence d'exsolution. Owen et Mc-Connell [14] ont tenté de tracer des courbes $T - T - T$ pour l'exsolution des feldspaths alcalins. Ils ont utilisé un échantillon naturel de composition globale $Ab_6 Or_{37}$, c'est à dire dont la composition correspond au sommet de la courbe du solvus. Ce feldspath est naturellement exsolvé : il présente des lamelles d'épaisseur $\sim 100 \text{ \AA}$. Ces échantillons ont été homogénéisés par traitement à sec ou sous pression hydrothermale de 1 kbar pendant 6 heures à une température supérieure à 700°C . Les échantillons ont ensuite subi un recuit d'une durée variant de 0,5 à 720 heures, à des températures entre 380°C et 650°C , suivi d'une trempe. Chacun des échantillons ainsi traité a été observé en microscopie et diffraction électroniques. Ces observations ont permis de détecter des échantillons non-exsolvés et des échantillons exsolvés (présence de lamelles d'exsolution de tailles différentes suivant la température et la durée du recuit). Parmi les échantillons exsolvés, la diffraction électronique a permis de séparer les exsolutions produites suivant le régime de décomposition spinodale (présence d'un seul réseau) de celles produites suivant le régime de nucléation (présence de deux réseaux). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 9.

VIII Schémas de formation des cryptoperthites

De nombreux exemples d'exsolution dans les feldspaths alcalins naturels ont été observés à l'échelle du microscope électronique.

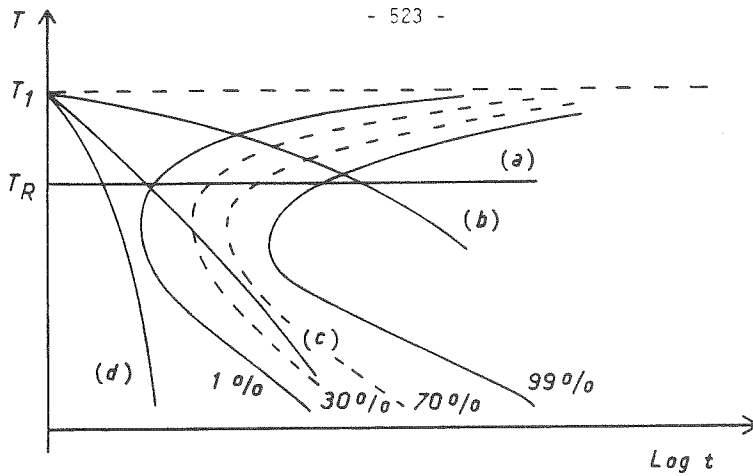


Fig.8 Diagramme T-T-T

au-dessus de T_1 , il y a toujours solution solide

(a) recuit à température T_R

(b) refroidissement lent : exsolution totale

(c) refroidissement moyen : exsolution partielle

(d) refroidissement rapide : pas d'exsolution

Les courbes 1, 30, 70, 99% correspondent au taux de transformation.

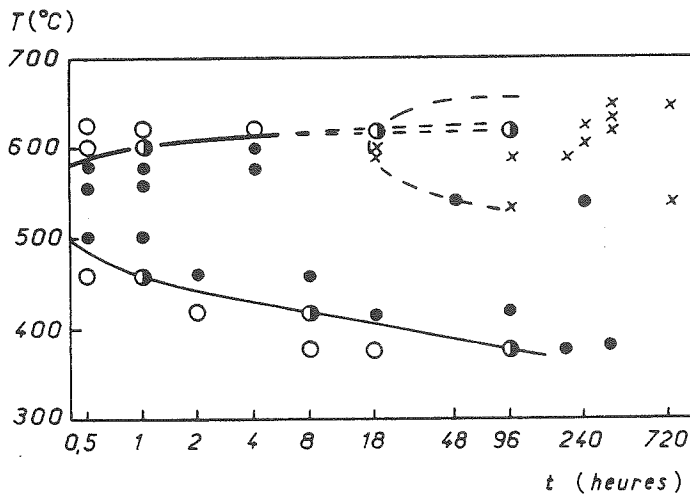


Fig. 9 Diagramme T-T-T déterminé expérimentalement pour l'exsolution d'un feldspath alcalin (Owen et McConnel, 14).

Les différents échantillons ont pu subir des histoires thermiques différentes. Certains d'entre eux ont été trempés et représentent donc des stades intermédiaires de l'évolution des perthites d'exsolution. Les schémas suivants sont proposés pour la formation des diverses cryptoperthites (Willaime et al. [16]).

- A. Feldspath riche en sodium (Or_{20} à Or_{40}). Cette composition correspond au maximum des courbes de solvus cohérent et incohérent. Une exsolution cohérente peut donc se produire à une température supérieure à $550^{\circ}C$ (fig. 5).
A partir d'une solution solide homogène monoclinique.
- A.1 Exsolution cohérente en deux séries de lamelles accolées le long de $(\bar{6}01)$ (énergie de déformation minimale : cf. IV.2). La largeur des lamelles est d'autant plus importante que la vitesse de refroidissement est lente (λ_{max} plus grande au voisinage de la spinodale). (planche 1c).
- A.2 Croissance des lamelles
- A.3 Les lamelles riches en sodium deviennent tricliniques et se maclent périodiquement pour s'ajuster à la symétrie monoclinique des lamelles riches en potassium adjacentes (planche 1a).
- A.4 Les lamelles riches en potassium tendent à devenir triclinique. Elles se maclent, et, par diffusion d'atomes de K et Na, les parois d'accrolement se réorientent vers $(\bar{6}\bar{6}1)$ pour minimiser l'énergie de déformation. (planche 1f).
- B. Feldspath riche en potassium (Or_{60} à Or_{80})
A cette composition, la différence de température entre le solvus cohérent et le solvus incohérent est supérieure à $100^{\circ}C$, laissant la possibilité de nucléation hétérogène (incohérente), pour une vitesse de refroidissement moyenne.
A partir d'une solution solide homogène monoclinique.
- B.1 Nucléation et croissance de zones lenticulaires, riches en Na, aplatiées parallèlement à $(\bar{6}01)$, et de symétrie monoclinique.
- B.2 Changement de symétrie monoclinique \rightarrow triclinique des lentilles riches en sodium et maclage. La largeur des macles varie avec l'épaisseur locale de la lentille. (planche 1e).
- B.3 Les domaines riches en potassium deviennent tricliniques, et par endroit se maclent finement suivant les lois de l'albite et du péricline.

IX Conclusion provisoire à propos des perthites

Les intercroissances de feldspath riche en sodium et de feldspath riche en potassium sont très fréquentes. Les théories de l'exsolution et les travaux expérimentaux permettent d'interpréter la formation des cryptoperthites qui ont été décrites dans le paragraphe précédent. Mais toutes les perthites observées à une échelle plus grande n'ont pas pour origine un phénomène d'exsolution. On peut envisager que, sous des conditions particulières, il y ait croissance de cryptoperthites jusqu'à former des microperthites (détectables au microscope optique), mais d'autres mécanismes peuvent expliquer leur formation.

En effet, les feldspaths évoluent rarement en système clos. La diffusion en milieu solide, responsable de l'exsolution, peut être supplantée par la diffusion dans un fluide (eau, CO₂) ou par un apport de matière par l'intermédiaire de fluide en circulation. Plusieurs modèles de formation de perthites peuvent être proposés.

- Croissance épitaxiale d'albite sur un feldspath potassique.

Les faces de croissance les mieux adaptées à cet accollement sont les faces (110) qui permettent un accollement avec une faible énergie de déformation entre une phase sodique triclinique et une phase potassique monoclinique.

- Remplissage de fentes "thermiques"

Les feldspaths alcalins ont une forte anisotropie de dilatation thermique : environ $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour la dilatation maximale pour moins de $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ dans les directions perpendiculaires (Willaime et al. [17]). On observe dans les feldspaths potassiques de nombreuses fissures qui sont perpendiculaires à la direction de forte dilatation thermique (Wilhelm et Willaime [18]). Ces fissures semblent le résultat d'une fracturation liée à un choc thermique. Le plan des fentes est voisin de (601) pour un cristal monoclinique, c'est à dire qu'il est parallèle au plan d'accolement d'énergie de déformation minimale déterminé pour les exsolutions. Le remplissage des fentes par du feldspath sodique est donc facile, celui-ci se fixant en épitaxie sur le feldspath potassique. La création de fentes thermiques et leur remplissage ont été réalisées expérimentalement (Wilhelm et al. [19]).

De nombreux types de perthites ont été décrits et étudiés plus ou moins en détail.

- les perthites normales (phase potassique monoclinique et phase sodique triclinique maclée périodiquement) suivant la loi de l'albite ou celle du péricline.
- l'association diagonale (phase potassique triclinique maclée et phase sodique triclinique périodiquement maclée).
- les "braid-perthites", ou perthites en tresses (phase potassique monoclinique et phase sodique triclinique).
- les "plate-perthites" (phase potassique triclinique et phase sodique triclinique).
- les "string-perthites" ou perthites en ficelles.
- les "filma - perthites".
- les perthites sigmoïdes.

Les descriptions de perthites ont parfois été faites à partir de sections dont l'orientation par rapport au réseau cristallin n'est pas repérée. La connaissance incomplète de la géométrie de ces perthites empêche alors tout essai d'interprétation génétique. Seules, certaines d'entre elles ont été formées par un mécanisme d'exsolution.

X Conclusion provisoire quant à l'application des théories de la demixtion aux exsolutions dans les feldspaths.

Dès 1963, Fleet et Ribbe [20] observaient en microscopie électronique par transmission les lamelles d'exsolution d'un feldspath alcalin. Mais c'est surtout entre 1970 et 1975 que plusieurs équipes ont étudié, par microscopie électronique, les exsolutions dans les feldspaths alcalins et les plagioclases (Champness et Lorimer à Manchester, Nissen à Zurich, Mc Laren à Monash, Tullis et Yund à Providence, R.I, Brown, Gandais et Willaime à Paris ...). A la lumière des théories de l'exsolution (essentiellement à partir des travaux de Cahn) ces différents auteurs ont tenté de déduire le mode de formation des exsolutions à partir des observations effectuées sur des feldspaths exsolvés naturellement ou en autoclave. Le paragraphe VIII est une synthèse partielle des résultats de ces travaux.

Dans le chapitre précédent G. Martin fait une synthèse des théories actuelles de la démixtion, où il montre que les modes de démixtion : nucléation-croissance et décomposition spinodale se différencient plus par les méthodes d'approche théorique que par le phénomène physique lui-même. C'est pourtant cette distinction physique que les minéralogistes ont essayé d'établir à partir de leurs observations sur les feldspaths. Aurait-ils orienté leur recherche différemment s'ils avaient eu à leur disposition l'aspect théorique développé par G. Martin ?

L'examen des premiers stades de la démixtion dans les feldspaths pourrait être repris en ayant à l'esprit les classifications suivantes :

- Forte ou faible différence de composition entre les deux types de domaine.
- Cohérence ou incohérence à l'interface.
- Proportion importante ou non d'une phase par rapport à l'autre.

Références

- 1 Smith, J.V. et Mac Kenzie, W.S. (1959) - The alkali feldspars V. The nature of orthoclase and microcline perthites and observations concerning the polymorphism of potassium feldspar. Amer. Mineral., 44, 1169-86
- 2 Tullis, J. (1975) - Elastic strain effects in coherent perthitic feldspars - Contrib. Mineral. Petrol., 49, 83-91
- 3 Bollmann, W. (1967) - On the geometry of grain and phase boundaries - Phil. Mag. 16, 363-383
- 4 Bollmann, W. (1970) - Crystal defects and crystalline interfaces. Springer. Verlag, Berlin Heidelberg, New-York
- 5 Cahn, J.W (1962) - On spinodal decomposition in cubic crystals - Acta Met., 10, 179-183
- 6 Willaime, C. et Brown, W.L. (1972) - Explication de l'orientation des interfaces dans les exsolutions des feldspaths, par un calcul d'énergie élastique - C.R. Acad. Sci. Paris 275, série D, 627-30
- 7 Willaime, C. et Brown, W.L. (1974) - A coherent elastic model for the determination of the orientation of exsolution boundaries : application to the feldspars - Acta Cryst. A30, 316-331
- 8 Bollmann, W. et Nissen, H.U. (1968) - A study of optimal phase boundaries : the case of exsolved alkali feldspars - Acta Cryst. A24, 546-57
- 9 Nissen, H.U. (1972) - Résultats non publiés
- 10 Robin, P.Y. (1974) - Stress and strain in cryptoperthite lamellae and the coherent solvus of alkali feldspars. Am. Mineral., 59, 1299-1318
- 11 Tullis, J et Yund, R.A. (1979) - Calculation of coherent solvi for alkali feldspar, iron-free clinopyroxene, nepheline-kalsilite, and hematite - ilmenite - Am. Mineral, 64, 1063-1074

- 12 Mc-Connell, J.D.C. (1969) - Electron optical study of incipient exsolution and inversion phenomena in the system $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$ - $\text{K Al Si}_3 \text{O}_8$
Phil. Mag., 19, 221-229
- 13 Owen, D.C. et Mc-Connell, J.D.C. (1971) - Spinodal behaviour in an alkali feldspar -
Nature, 230, 118-119
- 14 Owen, D.C. et Mc-Connell, J.D.C. (1974) - Spinodal unmixing in an alkali feldspar - in "the Feldspars", Mac-Kenzie et Zussman, ed., Manchester Univ. Press.
- 15 Yund, R.A., Mc Laren, A.C. et Hobbs, B.E. (1974)
Contrib. Mineral. Petrol., 48, 45
- 16 Willaime, C., Brown, W.L. et Gandais, M. (1976) - Physical aspects of exsolution in natural alkali feldspars - in Electron Microscopy in Mineralogy, Wenk ed. Springer. Verlag Berlin Heidelberg -
- 17 Willaime, C., Brown, W.L. et Perucaud, M.C. (1974) - On the orientation of the thermal and compositional strain ellipsoids in feldspars.
Am. Mineral., 58, 457-464
- 18 Wilhelm, S. et Willaime, C. (1976) - A propos des fentes dites d'extention dans les phénocristaux feldspathiques des granites et des gneiss : rôle de la contraction thermique.
C.R. Acad. Sci, Paris, 282, série D, 255-258
- 19 Wilhelm, S., Willaime, C et Maury R. (1976) - Les fentes d'origine thermique dans les feldspaths et leurs remplissages -
4è R.A.S.T. Paris, p 400
- 20 Fleet, S.G. et Ribbe, P.H. (1963) - An electron-microscope investigation of a moonstone -
Phil. Mag. 8, 1179-87
- 21 Orville, P.M. (1967) - Unit-cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine - high albite solid solution series
Am. Mineral., 52, 55-86
- 22 Spencer, E. (1937) - The potash-soda feldspars I. Thermal stability.
Mineral. Mag. 24, 453-94
- 23 Bambauer, H.U., Eberhard, E. et Viswanathan, K. (1967) - The lattice constants and related parameters of "plagioclases (low)" -
Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 40, 177-205.

- 24 Thompson, J.B., Jr et Waldbaum, D.R. (1969) - Mixing properties of sanidine crystalline solutions : III. Calculations based on two-phase data.
Am. Mineral., 54, 811-838
- 25 Sipling, P.J. et Yund, R.A. (1976) - Experimental determination of the coherent solvus for sanidine-higt albite.
Am. Mineral., 61, 897-906

Planche I - Micrographies électroniques

- a-b Cryptoperthite riche en sodium. Stade évolué de l'exsolution. Les domaines potassiques sont monocliniques (bandes unies) ; les domaines sodiques sont maclés périodiquement (bandes à l'aspect d'échelles). Sur le cliché de diffraction (b), les stries entre les taches indiquent que l'accolement est cohérent.
- c-d Cryptoperthite. Stade initial de l'exsolution : sur le cliché de diffraction (d), les taches sont allongées perpendiculairement à la modulation de composition, mais elles ne sont pas dédoublées.
- e Cryptoperthite riche en potassium. L'accolement est incohérent (présence de nombreuses dislocations d'interface).
- f Cryptoperthite selon l'association diagonale. Par diffusion, l'orientation des plans d'accolement est passée de $(\bar{6}01)$ à $(\bar{6}\bar{6}1)$ afin de minimiser l'énergie élastique d'accolement.

CHAPITRE IX
LES TRANSFORMATIONS MARTENSITIQUES

par Gérard GUENIN et Pierre-François GOBIN

I - INTRODUCTION - DEFINITION

Les transitions de phase structurales à l'état solide peuvent se diviser en deux grandes classes (1) :

- Les transitions "reconstructives"
- Les transitions "displacives"

Dans la première classe les liaisons entre ions de la matrice sont brisées et la "reconstruction" de la nouvelle phase se produit grâce à la diffusion. Le mouvement de chaque ion n'est pas (ou est très peu) corrélé au mouvement des autres ions et ce mouvement se produit sur une ou plusieurs distances inter-atomiques.

Dans la deuxième classe les déplacements relatifs des ions sont petits, un dixième de la distance interatomique au plus, et sont coopératifs. Il y a corrélation entre les mouvements d'un très grand nombre d'atomes.

Les transitions reconstructives ne peuvent se produire qu'à des températures suffisamment élevées pour autoriser la diffusion et seront donc relativement lentes.

Les transformations displacives peuvent en principe exister à toutes températures et se produire très rapidement.

Les transformations martensitiques appartiennent à la deuxième classe de transformations avec des caractéristiques supplémentaires que nous allons préciser.

Initialement, le terme "Transformation martensitique" a été employé pour désigner une transition structurale dans les alliages Fer-Carbone. Ceux-ci présentent une structure c.f.c. à haute température (800-900°C) et donnent par "trempe" brutale un produit aciculaire quadratique centré, appelé "martensite" qui confère à cet alliage les caractéristiques mécaniques élevées qui sont à la base du développement technologique des aciers.

Le terme de "transformation martensitique" a ensuite été étendu à d'autres alliages métalliques et composés non métalliques de structures diverses et présentant des transitions ne mettant en jeu aucun phénomène de diffusion.

Le tableau I rassemble quelques matériaux présentant une "transformation martensitique".

Au congrès récent de Boston (juin 1979) la définition suivante a été proposée (2) :

Matériau	Concentration	Transformation au Refroidissement	Référence
Fe	0 - 1,8 % C poids	c.f.c. → q.c.	
Fe-Ni	27-34 % Ni poids	c.f.c. → c.c.	(14) (15)
Fe-Cr-Ni	18 % Cr 8 % Ni poids	c.f.c. → h.c. ou c.c.	(16) (17)
Co		c.f.c. → h.c.	(18)
Au-Cd	47,5 % atomique	c.c. → h.c. ordonné B2 ordonné	(19)
Cu-Zn-Al	21 % Zn 6 % Al	c.c. → 18 R ordonné DO ₃	(20)
In-Tl	25-27% atomique	c.f.c. → q.f.c.	(21)
Nb ₃ S _n		A15 → quadratique cubique	(22)
Cs-Cl		Structure → Structure NaCl CsCl	(23)
NH ₄ Cl			
KNO ₃		Rhomboedrique, Orthorhombique	(24)

Tableau I - Exemples de transformations martensitiques

La transformation martensitique est une transformation displacive, du premier ordre, présentant une déformation homogène de réseau constituée principalement par un cisaillement.

Le fait que la transformation soit du premier ordre implique la coexistence des deux phases et donc l'existence d'un interface phase mère-martensite. La déformation homogène finie du réseau crée alors un problème d'accommodation. Dans les approches actuelles, on envisage généralement un interface plan non déformé, appelé plan d'habitat. C'est pourquoi on a parfois défini les transformations martensitiques par l'expression "transformations displacives à interface plan invariant". Cette définition semble cependant quelque peu restrictive car dans de nombreux cas l'interface n'est pas exactement un plan macroscopique. A titre d'exemple, la figure 1 montre les cas des alliages Cu-Zn-Al et Fe-Ni.

Pour préciser la définition proposée on peut envisager des transformations displacives qui ne soient pas martensitiques :

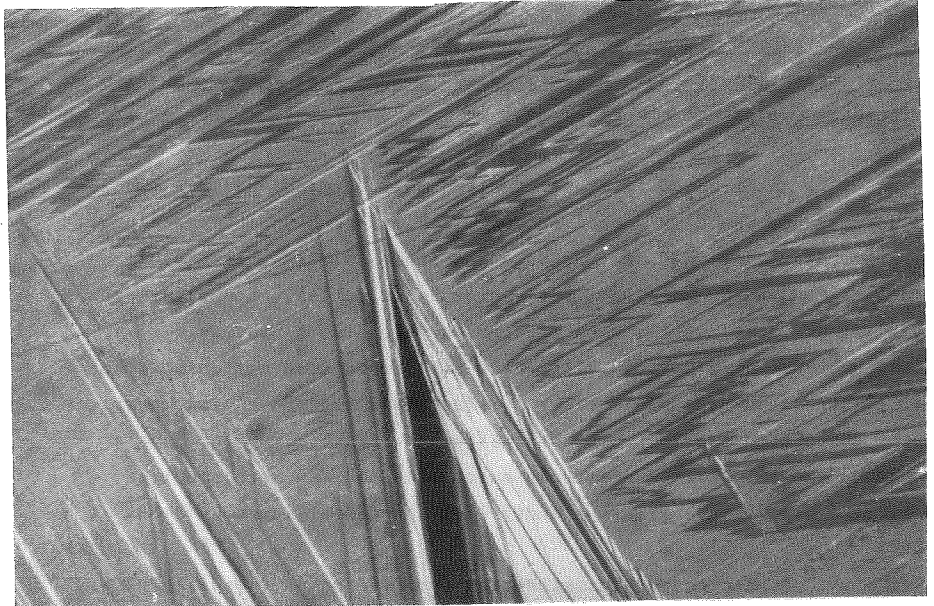
La transition paraferroélectrique à 393 K du Ba Ti O₃ correspond aux mouvements atomiques décrits dans la figure 2. Une modification du motif et de la symétrie est induite par ces mouvements mais dans l'hypothèse* où la maille ne se déforme pas, cette transition displacive n'est pas une transformation martensitique.

Par ailleurs, la transformation ω des alliages cubiques centrés tels que Ti-Mo, Ti-Nb (56) peut se décrire comme la condensation de deux plans {111} tous les trois plans : figure 3. On peut choisir une maille multiple dont la forme n'est pas modifiée durant la transformation (pas de déformation homogène). La transformation ω n'est donc pas une transformation martensitique.

Ce type de déplacements d'atomes sans modification de la forme de la maille peut aussi exister dans les transformations martensitiques en plus de la déformation homogène ; on l'appelle un "shuffle".

Il existe d'autre part des transitions du second ordre avec déformation homogène de réseau (Tm VO₄(3)). La déformation liée au paramètre d'ordre change alors continuellement dans tout le cristal de zéro à une valeur finie. Il n'y a pas dans ce cas de problèmes de coexistence de phases ni d'accommodation ; ce type de transition n'entre pas dans la catégorie des "transformations martensitiques".

*En fait, la maille se déforme légèrement



Cu-Zn-Al \longleftrightarrow **100 μ**



Fe-Ni \longleftrightarrow **20 μ**

Figure 1 : Micrographies optiques de martensite
Cu-Zn-Al transformé partiellement (relief de surface)
Fe-Ni (69) transformé partiellement (attaque metallographique)

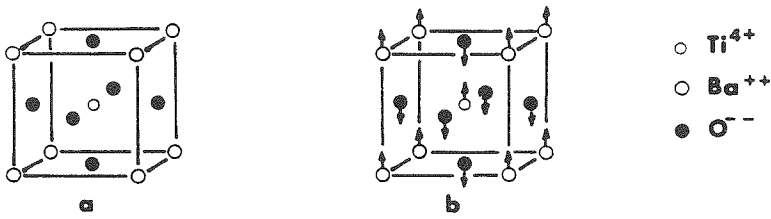


Figure 2 : Maille élémentaire de $BaTiO_3$
a) Structure haute température
b) structure basse température

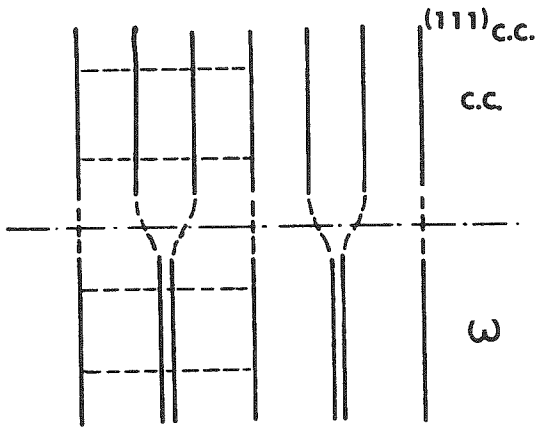


Figure 3 : Description schématique de la transformation $c.c. \rightarrow \omega$

On peut enfin rencontrer des transformations dont la déformation homogène n'est pas principalement un cisaillement. C'est le cas de la transformation c.f.c. -> c.f.c. du cerium (4) qui correspond donc seulement à un changement de paramètre. La déformation homogène est une dilatation ou une contraction, la transformation n'est pas martensitique au sens de la définition proposée.

II - CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES

II-1- Caractéristiques macroscopiques

Le plus souvent l'interface entre matrice et martensite est un plan à l'échelle du microscope optique. Ce plan qui est invariant en dimensions et en orientation n'est pas en général un plan simple cristallographique ; c'est le plan d'habitat. A cette même échelle la transformation peut se décrire en première approximation par un cisaillement homogène parallèle au plan d'habitat.* La figure 4 montre schématiquement l'apparition d'une plaquette unique de martensite dans une matrice monocristalline.

Le vecteur déplacement est parallèle au plan d'habitat (lorsque $\Delta v = 0$) et son amplitude, est proportionnelle à la distance à ce plan. Les droites sont changées en droites et les plans en plans (transformation affine) et la déformation macroscopique peut alors se représenter par la matrice P_1 telle que

$$m = P_1 a$$

où a est un vecteur colonne de la phase mère

m est le même vecteur après transformation

Pour un monocristal de phase mère, il existe plusieurs possibilités d'orientation de la martensite donnant des plans d'habitat et des cisaillements d'orientations différentes. Ces diverses orientations de martensite sont dites variantes. Leurs déformations associées se compensent et des groupes de variantes autoaccommodantes sont donc souvent observées (5) (6).

II-2- Caractéristiques microscopiques

Les structures cristallographiques de la phase mère et de la martensite peuvent se déduire d'études en rayons X ou en microscopie électronique. Il est alors généralement assez facile de relier une maille de

* Il existe en fait en général un faible changement de volume Δv .

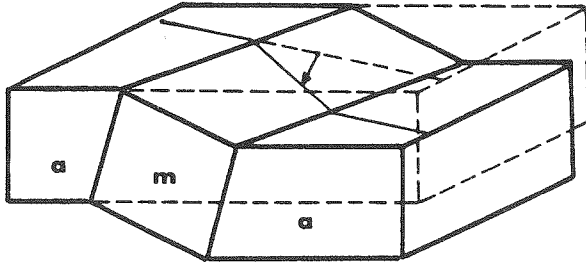


Figure 4 : Effet macroscopique schématique produit par l'apparition d'une plaquette unique de martensite dans un monocristal de phase mère. Un rayure a été gravée sur l'une des faces.

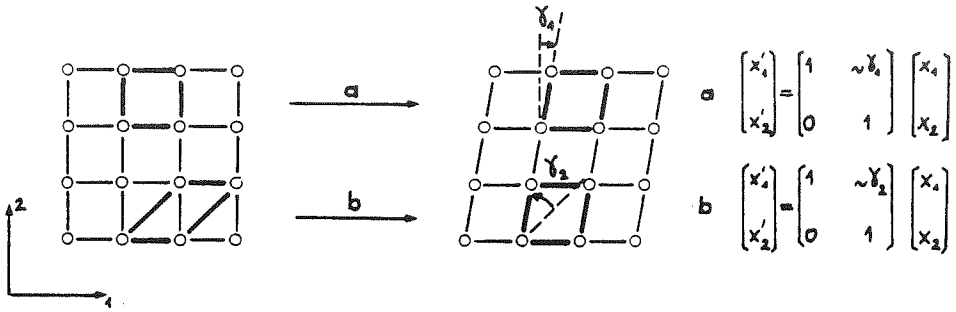


Figure 5 : Description schématique de la déformation homogène de réseau a) et b) sont deux solutions possibles.

la phase mère à une maille de même multiplicité de la martensite. On définit alors une déformation homogène de réseau qui peut être représentée par une matrice B en général différente de P_1 (figure 5).

Le passage d'un réseau à l'autre peut se réaliser par plusieurs déformations homogènes. La déformation choisie est celle qui s'accompagne des déplacements atomiques les plus faibles.

De plus, la maille peut être multiple et les mouvements à l'intérieur de la maille peuvent ne pas être décrits par la matrice B ; ce sont les "shuffles" (figure 6).

Un exemple très connu de matrice de déformation de réseau est la matrice de Bain qui fait passer de la structure c.f.c. à la structure c.c. (figure 7).

On observe en outre des relations d'orientation cristallographiques entre la phase mère et la martensite. Ces relations permettent la réalisation aussi proche que possible des deux conditions suivantes :

- Un plan dense de la phase mère est parallèle à un plan dense de la martensite,

- Une direction dense de la phase mère contenue dans le plan précédent est parallèle à une direction dense de la martensite.

Par exemple, dans le cas des alliages binaires Fe-C, on observe :

$$\begin{array}{l}
 \text{c.c. ou} \\
 \text{quadratique} \\
 \text{centré}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 (101)_m \\
 [\bar{1}11]_m
 \end{array} \right\} // \left\{ \begin{array}{l}
 (111)_a \\
 [0\bar{1}1]_a
 \end{array} \right\} \text{ c.f.c.}$$

ce sont les relations de KURDJUMOV-SACHS (7).

On rencontre aussi les relations de NISHIYAMA (8) (alliages F-Ni).

$$\text{c.c.} \left\{ \begin{array}{l}
 (101)_m \\
 [10\bar{1}]_m
 \end{array} \right\} // \left\{ \begin{array}{l}
 (111)_a \\
 [1\bar{2}1]_a
 \end{array} \right\} \text{ c.f.c.}$$

II-3- Relations entre caractéristiques macroscopiques et microscopiques

La déformation homogène de réseau (déformation de Bain dans le cas c.f.c. → c.c.) faisant passer d'un réseau à l'autre, est en général différente de la déformation macroscopique, elle aussi homogène à l'échelle de l'observation. Ceci signifie qu'en général B est différente de P_1 .

Il doit donc exister une déformation additionnelle permettant le passage et ne modifiant pas la structure du produit (réseau invariant)

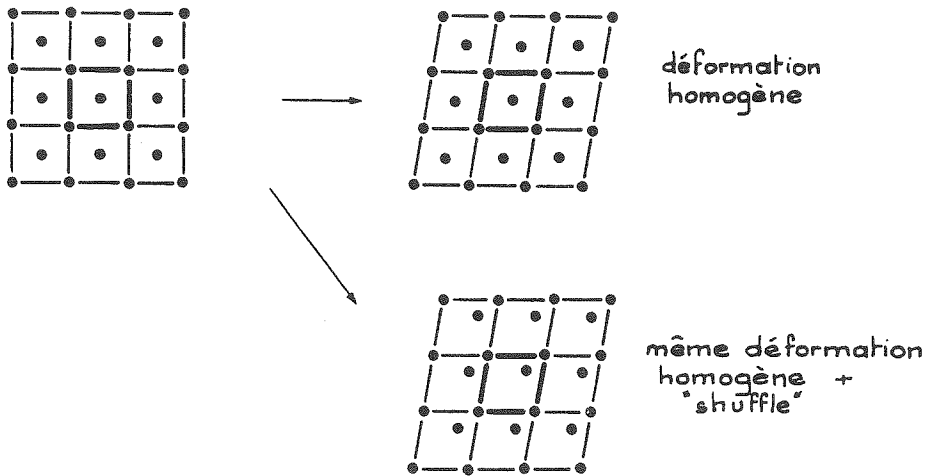


Figure 6 : Description schématique d'un "shuffle"

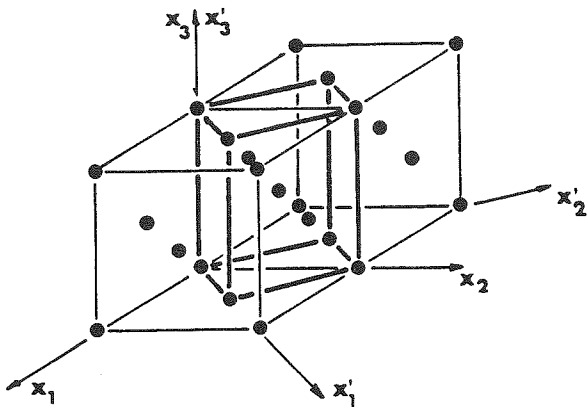


Figure 7 : Déformation homogène de réseau de Bain assurant le passage du c.f.c. au c.c.

$$\begin{matrix}
 \left(\begin{matrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{matrix} \right) \\
 \text{c.c. B c.f.c} = \\
 \eta_1 = \eta_2 = \frac{a_{\text{c.c.}} \sqrt{2}}{a_{\text{c.f.c.}}} \quad \eta_3 = \frac{a_{\text{c.c.}}}{a_{\text{c.f.c.}}}
 \end{matrix}$$

car B fournit le réseau correct. Cette déformation additionnelle représentée par une matrice P est constituée par un glissement ou un maillage de la martensite et elle n'est homogène qu'à une échelle importante devant les dimensions de la maille.

En outre, pour obtenir la déformation observée macroscopiquement, il faut également tenir compte d'une rotation de corps rigide éventuelle.

On obtient ainsi la relation :

$$P_1 = R P B$$

La figure 8 résume sur un schéma plan les étapes géométriques* de la transformation.

Les théories cristallographiques ou phénoménologiques font la liaison entre B et P_1 avec le minimum de données (9) (10) (11).

On peut par exemple partir des données suivantes :

- Structures et paramètres de réseau des deux phases d'où l'on déduit B.

- Type de glissement ou maillage susceptible de se produire dans la martensite (plan et direction du cisaillement associé). Cette information peut être obtenue par l'examen microscopique et fournit la forme de P mais pas son amplitude.

Il faut ajouter à ces deux données l'hypothèse de l'interface plan non déformé. On en déduit alors :

- . L'amplitude de P,
- . L'axe est l'amplitude de la rotation R,
- . Enfin, la matrice P_1 que l'on peut comparer avec la matrice P_1 effectivement observée,
- . Les relations d'orientation à comparer également à l'observation.

Ces théories connaissent un grand succès car elles conduisent à un très bon accord entre les déductions et l'observation.

* ces étapes géométriques ne correspondent pas forcément aux étapes physiques de la transformation et l'on peut éventuellement inverser ces étapes géométriques.

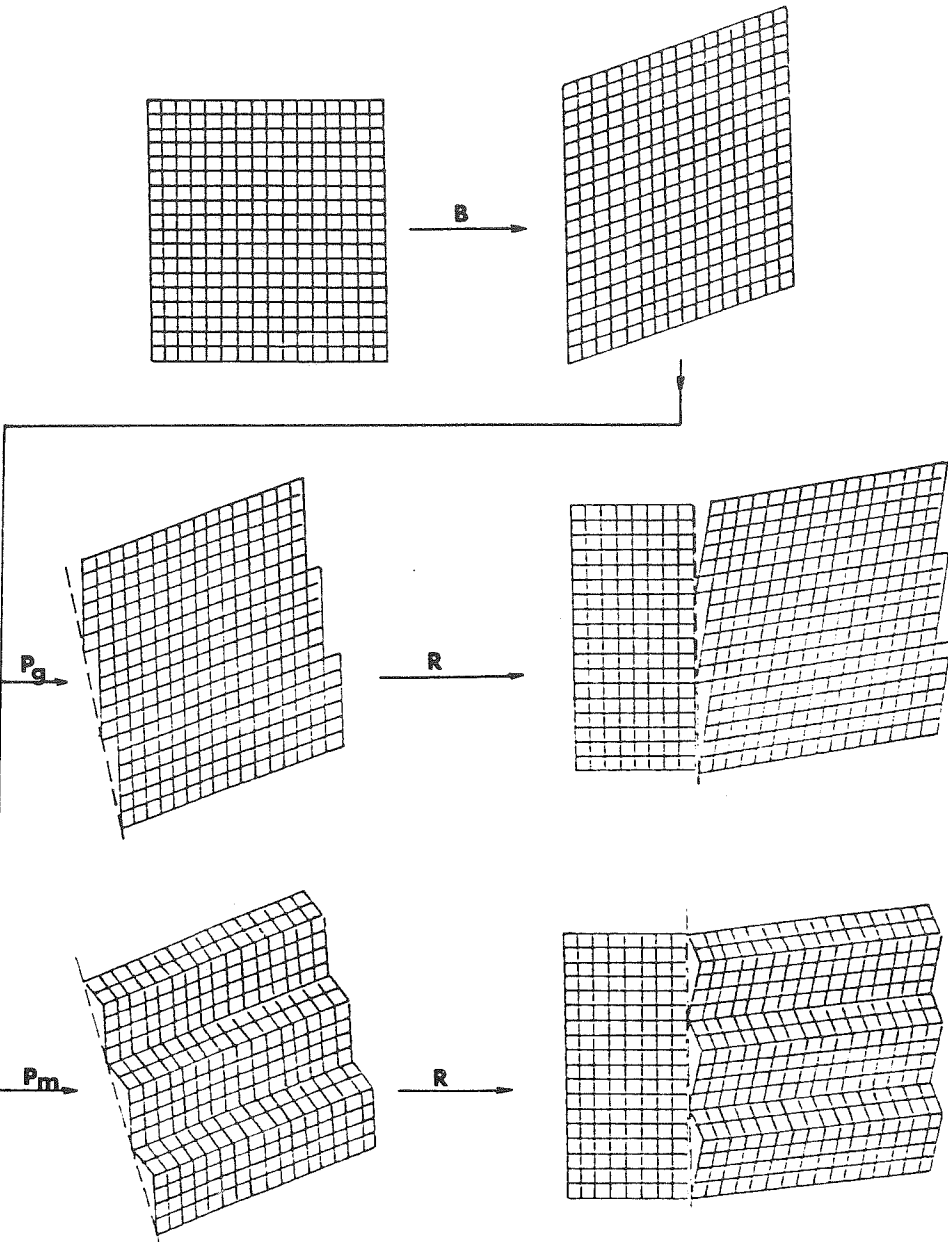


Figure 8 : Description schématique plane des opérations géométriques successives.

B déformation homogène de réseau

P_g déformation à réseau invariant par glissement

P_m déformation à réseau invariant par mâtage

R rotation de corps rigide

Nous allons traiter à titre d'exemple le cas de la transformation c.c. → c.f.c. sans changement de volume avec pour déformation à réseau invariant un glissement du type (111) $[1\bar{1}0]$ dans le c.f.c. correspondant à (101) $[10\bar{1}]$ dans le c.c.

Par commodité géométrique effectuons d'abord le cisaillement P à réseau invariant caractérisé par un angle α . La figure 9 montre comment une sphère de phase mère est déformée par ce cisaillement.

Les vecteurs intéressants sont ceux dont la longueur reste inchangée lors de la transformation ; ce sont ceux du plan de cisaillement et les vecteurs qui s'appuient sur le cercle A et viennent en A'. Nous ne conserverons pour la suite que ces cercles intéressants.

La déformation de Bain c.c. → c.f.c. transforme une sphère en ellipsoïde de révolution (figure 10) et les vecteurs inchangés lors de cette déformation s'appuient sur le cercle B' (intersection sphère-ellipsoïde). Le cercle B' provient de B qu'il est facile de déterminer (12). Conservons ici aussi pour la suite les seuls cercles B et B'.

Si l'on effectue successivement les déformations P et B, on peut aisément trouver les vecteurs dont la longueur reste inchangée au bout des deux opérations (figure 11). Il s'agit par exemple des vecteurs $a \rightarrow a' \rightarrow a''$ et $b \rightarrow b' \rightarrow b''$. Si l'angle (\vec{a}, \vec{b}) est égal à l'angle (\vec{a}'', \vec{b}'') le plan défini par a, b n'est pas distordu lors de la transformation. Il suffit alors d'effectuer une rotation de corps rigide pour ramener a'' en a et b'' en b. En fait nous avons choisi α quelconque et l'angle (\vec{a}, \vec{b}) est différent de (\vec{a}'', \vec{b}'') , cependant on peut se rendre compte que pour $\alpha = 0$ $(\vec{a}, \vec{b}) < (\vec{a}'', \vec{b}'')$, et pour $\alpha = \alpha_{\max}$ compatible avec l'intersection des cercles A' et B :

$$(\vec{a}, \vec{b}) > (\vec{a}'', \vec{b}'')$$

il existe donc une valeur intermédiaire pour laquelle

$$(\vec{a}, \vec{b}) = (\vec{a}'', \vec{b}'').$$

Le genre d'étude que nous venons de schématiser peut se faire par projection stéréographique (9) mais on préfère utiliser les méthodes matricielles plus générales et plus précises (11) (13).

Le tableau II rappelle les caractéristiques macroscopiques et microscopiques de la transformation ainsi que leur liaison dans le cadre des théories phénoménologiques.

Caractéristiques "Macroscopiques"	Caractéristiques "Microscopiques"
$m = P_l \quad a$ <p>a = vecteur colonne de la phase mère</p> <p>m = même vecteur après transformation</p>	$t = B \quad a$ <p>a = vecteur colonne de la phase mère</p> <p>t = même vecteur après la déformation homogène de réseau faisant passer d'une structure à l'autre</p>
<p style="text-align: center;">Liaison :</p> <p style="text-align: center;">Théories dites cristallographiques ou phénoménologiques</p> $P_l = R B P_a \quad \text{ou} \quad = R P_m B$ <p>où P est un cisaillement à réseau invariant dans la martensite P_m ou son correspondant dans la matrice P_a. Ce cisaillement peut être produit par glissement ou maclage.</p> <p>R est une rotation de corps rigide</p>	

TABLEAU II : Principe de l'élaboration des Théories phénoménologiques.

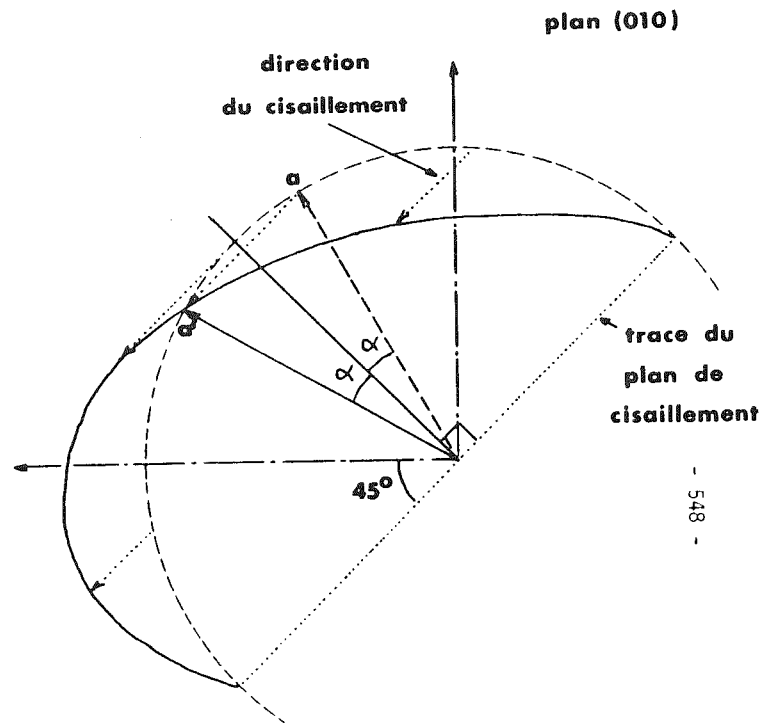
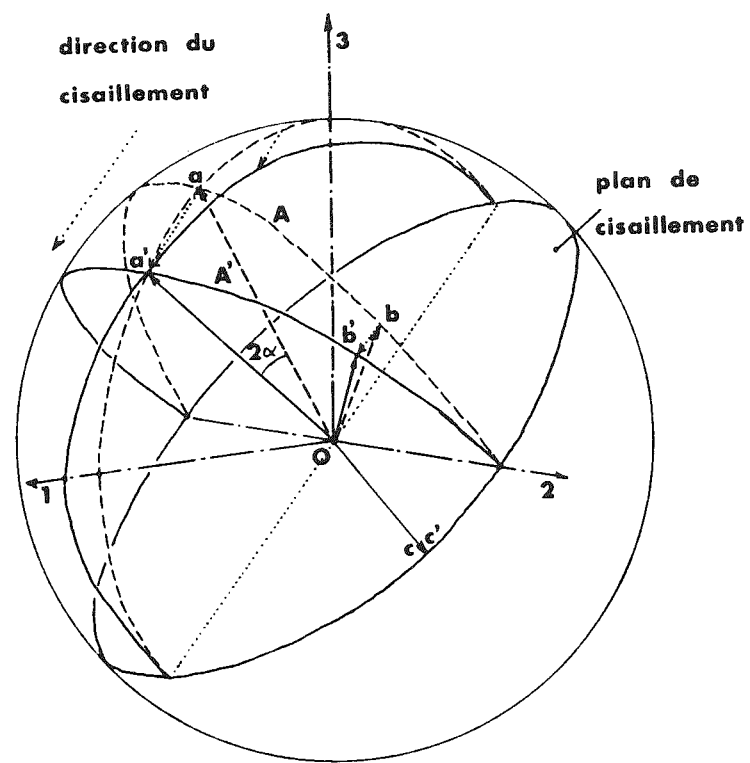


Figure 9 : Cisaillement à réseau invariant sur le plan (010) dans la direction $[10]$ du c.c. L'amplitude de ce cisaillement est caractérisée par l'angle α .

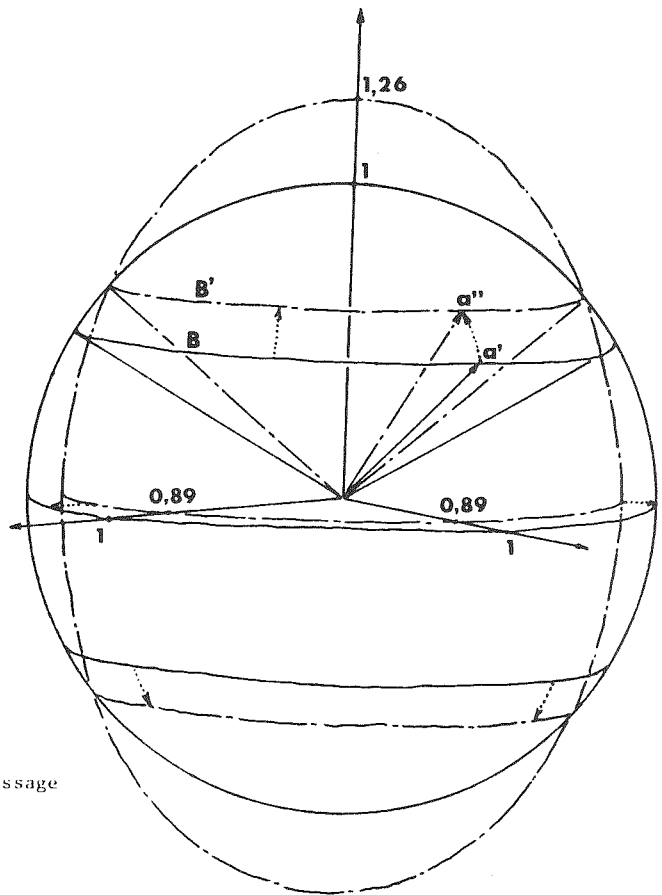
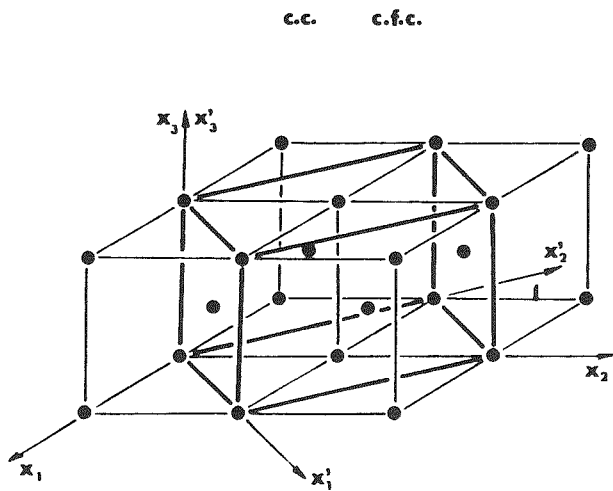


Figure 10: Déformation homogène de réseau de Bain inverse assurant le passage c.c. → c.f.c.

$$B_{\text{c.f.c.} \rightarrow \text{c.c.}} = \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{bmatrix}$$

$$\text{avec } \eta_1 = \eta_2 = \frac{a_{\text{c.f.c.}}}{a_{\text{c.c.}} \sqrt{2}} \quad \eta_3 = \frac{a_{\text{c.f.c.}}}{a_{\text{c.c.}}}$$

si la variation de volume est nulle $\eta_1 = \eta_2 = 0,89 \quad \eta_3 = 1,26$

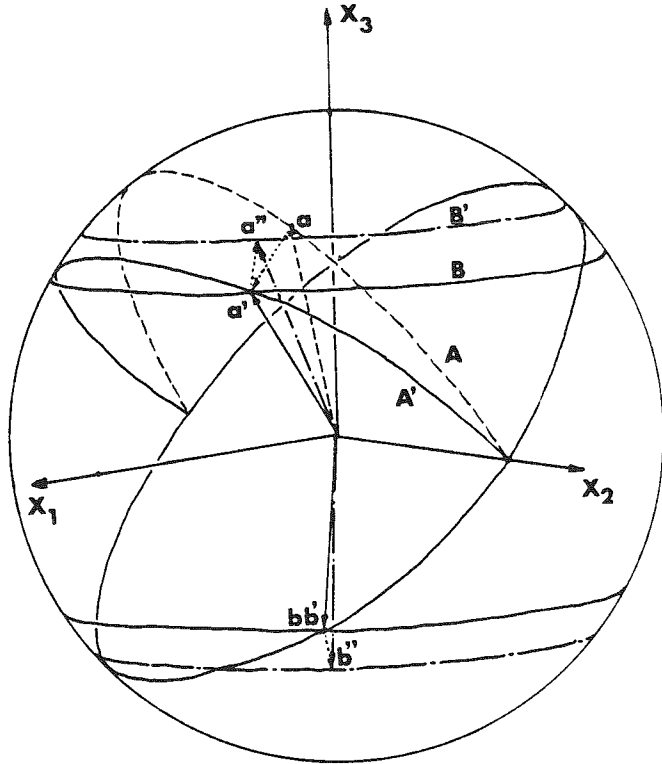


Figure 11 : Détermination des vecteurs invariants en longueur après les deux déformations successives :

$\vec{a} \rightarrow \vec{a}''$ et $\vec{b} \rightarrow \vec{b}''$ sont des exemples de tels vecteurs. Pour que le plan \vec{a}, \vec{b} soit non distordu il faut en plus que l'angle (\vec{a}, \vec{b}) soit égal à l'angle (\vec{a}'', \vec{b}'') .

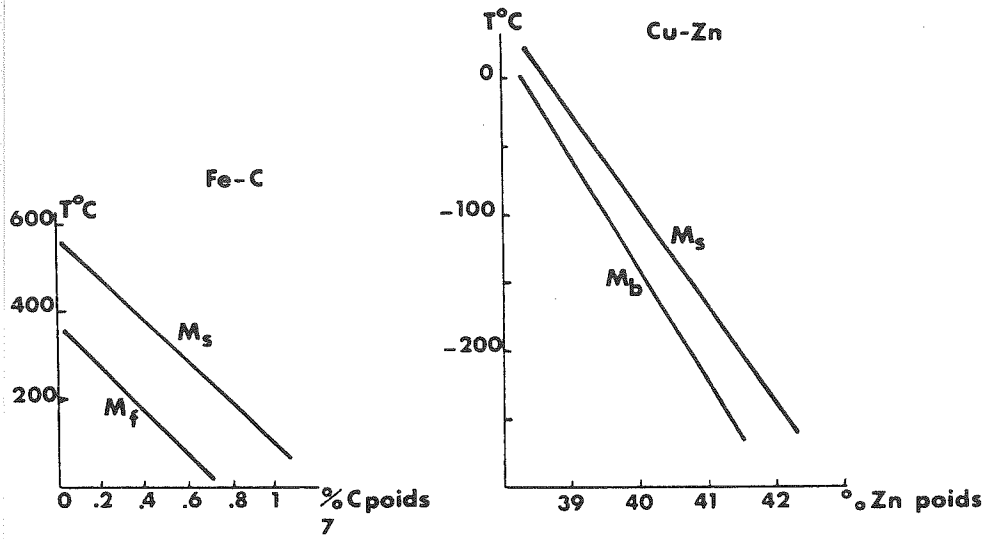


Figure 12 : Variation des températures de transformation pour les alliages Fe-C (57) et Cu-Zn (58) (M_b apparition de la martensite par "burst").

III-CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

III-1- Points de transformation et aspects cinétiques

Alors que l'on peut inhiber les transformations avec diffusion par une vitesse de refroidissement suffisamment importante, on ne peut éviter les transformations martensitiques même par trempe rapide.

La transformation à température décroissante commence à la température M et se termine à la température M_f . A la température M_f la phase mère est complètement transformée en martensite.

A température croissante, la transformation inverse débute à A_s et se termine à A_f .

Dans certains alliages la transformation inverse peut ne pas de produire si une décomposition par diffusion apparaît au-dessous de A_s : c'est le cas de l'alliage Fe-C.

On détermine ces points de transformation par l'examen de toute propriété sensible à la structure. Les techniques les plus utilisées sont les mesures de résistivité, dilatométrie ou analyse thermique. Ces points de transformation sont généralement très sensibles à la concentration des éléments de l'alliage comme le montre la figure 12.

De plus, l'étude des positions relatives de M_s , M_f , A_s , A_f , conduit à distinguer différents types de transformation martensitique (figure 13).

On peut admettre que le processus de transformation est conditionné par deux phénomènes : la germination et la croissance.

La germination est un sujet encore très controversé et sera examinée dans un prochain paragraphe.

La croissance peut se faire très rapidement ; la vitesse de déplacement des interfaces est de l'ordre de grandeur de la vitesse du son (10^3 m/s) (25) (26) et elle est indépendante de la température. Aucun processus d'activation thermique n'intervient donc dans la croissance.

Les transformations martensitiques sont en général "anisothermes" ; à chaque température comprise entre M_s et M_f correspond un certain taux de transformation : de la martensite nouvelle n'apparaît que si l'on abaisse la température et la transformation cesse si l'alliage est maintenu à température constante.

Cependant, il existe certains alliages pour lesquels la transformation martensitique se poursuit dans des conditions isothermes. C'est le cas des alliages Fe-C-Mn ou Fe-N-Mn (27) (28) ainsi que des alliages

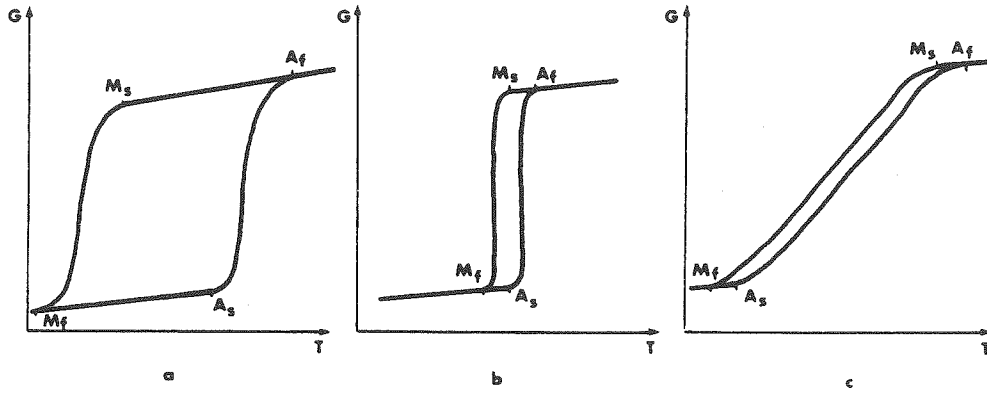


Figure 13 : Evolutions schématiques d'une mesure physique (dilatométrie, résistivité...) avec la température pour divers types de transformation martensitique.

- a) Transformation avec hystérésis en température très importante
- b) Transformation à faible hystérésis en température ($A_f - M_s$ petit) et à faible étalement en température ($M_f - M_s$ petit).
- c) Transformation à faible hystérésis en température ($A_f - M_s$ petit) mais à fort étalement ($M_s - M_f$ grand).

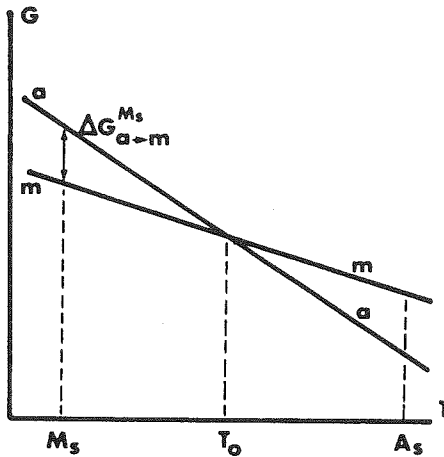


Figure 14 : Variations de la densité d'énergie libre avec la température pour la phase mère (a) et la martensite (m).

Fe-Ni-Mn et Fe-Ni-Cr (29). On admet en général que c'est la germination qui obéit dans ce cas à un processus thermiquement activé et qui limite l'avancement global de la transformation.

Les différences entre les transformations martensitiques rencontrées dans divers matériaux ne se limitent pas du reste aux positions relatives des points de transformation et au caractère "anisotherme" ou "isotherme" de la transformation, mais il existe aussi des différences sensibles en ce qui concerne les "cinétiques" de transformation.

On distingue très généralement deux grandes catégories de transformations martensitiques : les transformations par "burst" ou "avalanches" et les transformations thermoélastiques.

Les transformations à forte hystérésis comme celle du Fe-Ni 30 % (figure 13(a)) se réalisent par "burst" ; une fois la nucléation effectuée la plaquette de martensite se développe très rapidement (vitesse du son) jusqu'à une taille macroscopique dans une matrice fortement instable. Cette formation entraîne alors souvent la nucléation et la croissance d'autres plaquettes par l'effet des déformations engendrées (élastiques et éventuellement plastiques). Cela produit un phénomène d'autocatalyse ou d'avalanche.

Par contre, pour d'autres alliages, tels que Au-Cd, Cu-Zn-Al, Fe₃P_t on assiste à une croissance des plaquettes contrôlée par l'évolution de la température. A température constante comprise entre M_s et M_f les interfaces martensite-phase mère sont donc immobiles, une modification de cette température fait déplacer les interfaces jusqu'à une nouvelle position d'équilibre correspondant à la température.

Ce comportement qualifié de thermoélastique (30) se rencontre dans les matériaux pour lequel l'hystérésis est faible (figure 13(b) ou (c)) et lorsque la formation d'une plaquette n'entraîne que des déformations élastiques.

Pour les alliages se transformant par "burst" la transformation inverse se fait par nucléation de l'austénite dans les plaquettes de martensite alors que pour les alliages thermoélastiques, la transformation inverse se réalise (au moins macroscopiquement) par l'inversion du sens de déplacement des interfaces créés lors de la transformation directe. En particulier un monocristal de phase mère produit un certain nombre de variantes de martensite qui redonnent le monocristal initial par la transformation inverse. Ceci est à l'origine de propriétés thermomécaniques étonnantes qui seront analysées dans le dernier chapitre.

III-2- Thermodynamique

La transformation martensitique ne mettant en jeu aucune diffusion, la composition ne change pas au cours de la transformation. Le système peut alors être considéré comme un système à un élément pouvant se présenter sous deux structures différentes dont la température d'équilibre est T_0 (figure 14).

En l'absence des contributions d'énergie de surface et de déformation la différence d'énergie libre s'exprime par :

$$G_{a \rightarrow m} = G_m - G_a$$

Cette quantité est par définition positive quand l'austénite est la plus stable et négative dans le cas inverse. On l'appelle souvent énergie libre chimique ou force motrice de la transformation.

La transformation martensitique directe (austénite-martensite) se produit pour $G_{a \rightarrow m} < 0$ cependant elle ne commence que pour $M_s < T_0$ car le système doit disposer d'une certaine énergie supplémentaire. En effet la transformation lorsqu'elle se produit absorbe de l'énergie sous forme d'énergie d'interface et sous forme d'énergie de déformation (élastique ou plastique) tant dans la phase mère que dans la martensite.

Le traitement quantitatif de la nucléation nécessite la connaissance de T_0 et de $G_{a \rightarrow m}(T)$.

Pour T_0 une première évaluation purement phénoménologique consiste à prendre (31).

$$T_0 = \frac{A_s + M_s}{2}$$

Cela suppose en fait que les énergies libres non chimiques (interfaciale et de déformation) à prendre en compte lors des débuts de transformation directe et inverse, sont identiques. L'approximation est sans doute correcte dans le cas des transformations à forte hystérésis (figure 13(a)).

Par contre dans le cas des transformations à faible hystérésis ou thermoélastiques cette détermination n'est pas valable : A_s peut se trouver en-dessous de M_s (figure 13(c)) et T_0 serait ainsi inférieure à M_s . Tong et Wayman (32) ont donc proposé l'expression :

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2}$$

en s'appuyant sur le fait que dans ce type d'alliages, la première plaquette de martensite qui apparaît à M_s au refroidissement est la dernière à disparaître à A_f au chauffage.

Il est possible par ailleurs de calculer $\Delta G_{a \rightarrow m}$ à partir des valeurs d'enthalpie libre des éléments constitutifs de l'alliage. Cette méthode a surtout été utilisée dans le cas du Fe-C (33) (34), Fe-Ni (31) et Fe-Cr (35) (36) mais elle est très approximative car certaines valeurs telles les enthalpies libres de mélange ou les différences d'enthalpie libre de deux formes allotropiques fictives d'un élément, sont seulement estimées. Cette estimation peut être raisonnablement bonne pour les alliages dont le $\Delta G_{m \rightarrow a}$ est grand à M_s mais devient peu crédible pour les alliages à faible hystérésis (car il s'agit de calculer des différences de quantités assez grossièrement évaluées).

On peut également déterminer $\Delta G_{a \rightarrow m}$ de façon expérimentale (37) (38) ; en effet :

$$\Delta G_{a \rightarrow m} = \Delta H_{a \rightarrow m} - T \Delta S_{a \rightarrow m}$$

Si on néglige la variation de $\Delta H_{a \rightarrow m}$ et $\Delta S_{a \rightarrow m}$ entre T_o et M_s (ce qui revient à dire que les courbes G(T) sont des droites), on peut écrire :

$$\Delta G_{a \rightarrow m}^{M_s} = \Delta H_{a \rightarrow m} - M_s \Delta S_{a \rightarrow m}$$

$$0 = \Delta H_{a \rightarrow m} - T_o \Delta S_{a \rightarrow m}$$

d'où l'on tire

$$\Delta G_{a \rightarrow m} = \Delta H_{a \rightarrow m} \frac{T_o - M_s}{T_o} \quad (1)$$

D'autre part, l'enthalpie mesurée lors d'une expérience de calorimétrie est la somme de deux termes :

$$\Delta H_c = \Delta H_{a \rightarrow m} + \Delta H_{n.c.}$$

où $\Delta H_{n.c.}$ correspond à l'énergie élastique ou plastique et à l'énergie d'interface emmagasinées lors de la transformation.

Dans l'hypothèse raisonnable où, à la température M_s , la force motrice $\Delta G_{m \rightarrow a}$ contrebalance cette enthalpie non chimique

$$\Delta H_{a \rightarrow m} \frac{T_o - M_s}{T_o} + \Delta H_{n.c.} = 0$$

$$\text{il vient } \Delta H_c = \Delta H_{a \rightarrow m} \frac{M_s}{T_o} \text{ et } \Delta G_{a \rightarrow m}^{M_s} = \Delta H_c \frac{T_o - M_s}{M_s} \quad (2)$$

On peut remarquer que pour les martensites thermoélastiques $T_o = M_s$, les expressions (1) et (2) sont équivalentes.

Ces expressions sont utilisées pour calculer les forces motrices à M_s pour différents alliages (tableau III).

Alliage	ΔH_c cal/mole	To - Ms	$\Delta G_{a \rightarrow m}^{M_s}$ cal/mole
TiNi (39)	370	20	22
CuAl (40)	40-65	20 - 60	4,6 + 1,8
AuCd (40)	70	10	2.8
FeNi 28 % (41)	460	140	200
FeC (35)			300
FePt 24 % ordonné (42) (43)	80	10	4
FePt 24 % désordonné (42)(43)	570	150	300

Tableau III

Nucléation	
<u>Classique</u>	<u>Instabilité de réseau</u>
$\Delta G =$ énergie motrice + énergie de déformation + énergie de surface	mode mou généralisé
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Défauts de réseau</div>	
participation directe : dissociation de dislocations	Interaction élastique dislocation-germe Instabilité mécanique locale autour des défauts : $C' \approx 0$ au voisinage d'une dislocation

Tableau IV

Bien que les résultats soient entâchés d'une incertitude importante les ordres de grandeur sont certainement corrects. On voit que le déclenchement de la transformation requiert une force motrice beaucoup plus faible dans le cas des alliages thermoélastiques que dans celui des alliages se transformant par "burst". Les résultats concernant l'alliage Fe₃Pt sont sur ce point, significatifs. L'alliage Fe₃Pt ordonné, présente une transformation à caractère thermoélastique alors que l'alliage désordonné présente une transformation par "burst" avec forte hystérésis en température.

III-3- Problème de la nucléation

Ce problème a été assez largement traité lors d'une autre école d'été (44). Nous ne ferons donc ici qu'un survol rapide.

Les modèles de germination se divisent en deux grandes catégories :

a) Les modèles qui supposent transformé par agitation thermique (sans se soucier du mécanisme à l'échelle atomique) un petit volume de la phase mère ou "embryon" et qui déterminent les conditions thermodynamiques favorables pour le passage à l'état de "germe" stable : c'est l'approche classique.

b) Les modèles où l'on s'intéresse au contraire aux mécanismes microscopiques de la transition, soit par l'étude des perturbations généralisées de la matrice au voisinage de M_s (abaissment de constantes élastiques et notion de "mode mou" (b₁), soit par la prise en compte du rôle joué par les défauts de réseau ponctuels ou linéaires (b₂).

Nous allons successivement évoquer ces divers aspects et conclure par une hypothèse plus synthétique mettant en cause des instabilités de réseau locales associées à la présence de défauts (b₃).

a) Approche classique (45) (46)

On suppose un petit volume de phase mère transformé en martensite sous forme d'ellipsoïde aplati et l'on étudie la variation d'énergie libre correspondante :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 c \Delta G_{a \rightarrow m} + \frac{4}{3} \pi r c^2 A + 2 \pi r^2 \sigma$$

ΔG accroissement d'énergie libre associé à l'apparition de la particule dans la matrice austénitique

r : rayon de la particule

c : demi-épaisseur de la particule

$\Delta G_{a \rightarrow m}$: force motrice

$\frac{A\sigma}{r}$: densité d'énergie élastique engendrée par la particule

σ : énergie interfaciale par unité de surface phase mère - martensite.

A une température donnée $T < T_0$ il existe une position de col sur la surface

$$\Delta G = f(r, c)$$

au-delà de laquelle il y a croissance spontanée.

On obtient r^* , c^* et ΔG^* valeurs critiques de col par

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{\partial \Delta G}{\partial c} = 0$$

ce qui conduit à

$$r^* = \frac{4 A \sigma}{(\Delta G_{a \rightarrow m})^2} \quad c^* = \frac{-2 \sigma}{\Delta G_{a \rightarrow m}} \quad \Delta G = \frac{32\pi}{3} \frac{A^2 \sigma^3}{(\Delta G_{a \rightarrow m})^4}$$

On peut alors évaluer une vitesse de nucléation

$$\dot{N} = \frac{N_0}{V} \nu' \exp \frac{\Delta G^*}{kT}$$

\dot{N} : nombre de particules ayant atteint la taille critique par unité de volume et par seconde

N_0 : nombre total d'atomes de l'échantillon

V : volume de l'échantillon

ν' : fréquence d'attaque

Selon cette approche toutes les martensites sont isothermes. Pour rendre compte des transformations "athermiques" M_s doit être choisi comme température pour laquelle \dot{N} devient détectable. On a choisi $\dot{N} = 1$ germe/s.cm³ (70). On peut remarquer que \dot{N} varie très rapidement :

$$T > M_s \quad \dot{N} \ll 1 \quad T < M_s \quad \dot{N} \gg 1$$

Cela donne un caractère expérimentalement athermique. Si on applique le calcul au Fe-Ni 30 % (31), on trouve :

$$\begin{aligned} r^* &= 490 \text{ \AA} \\ c^* &= 22 \text{ \AA} \\ \Delta G^* &= 13 \cdot 10^7 \text{ cal/mole} \end{aligned}$$

Un tel embryon contient $2 \cdot 10^6$ atomes et son énergie est $3 \cdot 10^5$ kT !

Les chances de naissance d'un tel embryon par activation thermique sont donc tout à fait négligeables et la théorie précédente n'est pas applicable.

Cette difficulté a amené Cohen (45) (29) à supposer que les germes préexistent dans la matrice et ne sont pas induits par activation thermique ; ce modèle de germination devient alors un modèle de croissance et la transformation se déclenche lorsque la taille des germes préexistants dans la matrice est égale à la taille critique (r^*, c^*) qui dépend de T par

$\Delta G_{a \rightarrow m}$. Cependant de tels germes n'ont jamais été observés au microscope électronique et l'on a maintenant abandonné cette approche. Il est cependant utile de garder en mémoire l'équation

$$\Delta G = \text{énergie chimique} + \text{énergie de déformation} + \text{énergie d'interface}$$

b) Approche par instabilité de réseau

Si on ne considère que les déformations homogènes la densité d'énergie libre élastique peut se mettre sous la forme :

$$G - G_0 = \frac{1}{2!} \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} C_{ijk} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k$$

C_{ij} constantes élastiques du 2ème ordre

C_{ijk} constantes élastiques du 3ème ordre

Pour que le réseau soit stable vis à vis de toute sollicitation homogène et si on se limite au deuxième ordre la forme

$$\sum C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j$$

doit être positive quelles que soient les déformations ϵ_i, ϵ_j . Cela peut s'exprimer par le fait que les valeurs propres de la matrice $\{C_{ij}\}$ doivent être toutes positives.

Dans le cas particulier des cristaux cubiques cette condition donne :

$$C_{44} > 0 \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad C_{11} - C_{12} > 0$$

Lorsque l'une de ces valeurs tend vers 0 on dit que l'on a un mode mou et l'on s'achemine vers une instabilité mécanique de réseau.

Il faut remarquer que l'on s'intéresse seulement ici aux déformations homogènes. En termes de vibrations cela veut dire que l'on considère les branches acoustiques en centre de zone de Brillouin. La notion de "mode mou" est en fait plus générale et s'applique hors du centre de zone ou pour des modes de vibration optiques. Les déformations associées sont alors hétérogènes et correspondent à ce que nous avons appelé "shuffles".

Les transitions induites par mode mou se produisent lorsque l'un des modes de vibration devient instable à une température T_c conduisant

à une distorsion spontanée du cristal pour restabiliser le mode.

Examinons les constantes élastiques de quelques alliages présentant la transformation martensitique (figure 15).

On voit que l'une des constantes élastiques $C' = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$ est anormalement faible et varie de façon anormale avec la température.

Dans les cas de Nb_3Sn , V_3Si et In-Tl, In-Cd au voisinage de M_s la chute est catastrophique. Il est donc très raisonnable de penser que le "mode mou" déclenche la transformation.

Pour Cu-Zn-Al, Au-Cd et Fe_3Pt , si la constante élastique C' est faible, elle est cependant loin d'être nulle au voisinage de M_s et son influence pour la transformation est moins évidente.

De toutes façons la notion de mode mou ne peut fournir une explication complète de la transformation martensitique car en toute rigueur elle conduit à une transformation du deuxième ordre se produisant dans tout le cristal. Dans le cas de Nb_3Sn , V_3Si , In-Tl et In-Cd, pour les transformations martensitiques plus classiques comme celles observées sur Cu-Zn-Al, Fe_3Pt , etc..., le premier ordre est indiscutable.

b₂) Rôle des défauts de réseau

Un certain nombre d'études récentes notamment en microscopie électronique ont montré que la nucléation se produit sur ou au voisinage des zones perturbées du réseau : joint de grains, dislocations, etc... (47) (48) (49).

On a donc cherché à modifier les deux types d'approche "classique" d'une part et par "instabilité de réseau" d'autre part en tenant compte de l'influence des défauts.

Olson et Cohen (50) ont remarqué que certaines transformations comme la transformation c.f.c. → c.c. pouvaient se décomposer en plusieurs "stades" dont le premier serait la réalisation d'une faute d'empilement. Ces auteurs ont alors pensé que la dissociation de dislocations existantes dans la matrice pouvait fournir le germe initial. Une étude thermodynamique détaillée montre que dans le cas du Fe-Ni 30 % (c.f.c. → c.c.) le type de défaut nécessaire à la transformation est une superposition de 4 à 5 dislocations disposées tous les trois plans compacts.

L'idée d'utiliser un défaut existant revient en fait à supprimer le terme d'énergie de déformation dans l'équation de germination classique.

Ce terme d'énergie de déformation peut être diminué ou même rendu négatif si l'on considère l'interaction élastique défaut-germe. Le défaut ne participe alors plus directement par sa structure de coeur à la transformation, mais son apparition permet de récupérer une partie de l'énergie

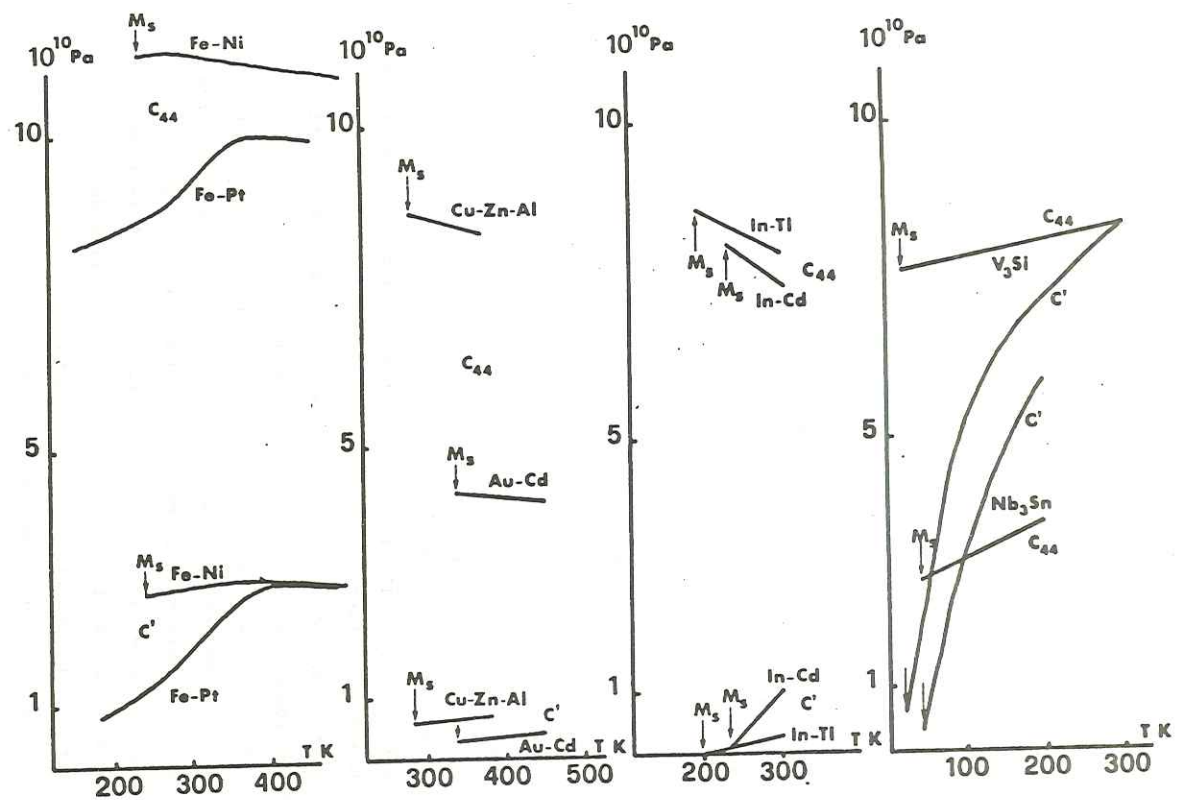


Figure 15 : Mesure de constantes élastiques en fonction de la température pour différents systèmes présentant une transformation martensitique. Fe-Ni (59), Fe-Pt (60), Cu-Zn-Al (61), Au-Cd (62) In-Tl (63), In-Cd (64), Nb₃Sn (65), V₃ Si (66)

élastique du défaut. Un calcul de ce type a été fait par Easterling et Tholen (51) à l'ordinateur dans le cas du Fe-Ni 30 % et conduit à un diamètre critique de germe de l'ordre de 10 - 100 Å si le germe est non maclé et à une nucléation spontanée si le germe est maclé.

b₃) Par ailleurs les conditions de stabilité de réseau peuvent être modifiées dans les régions déformées du réseau, au voisinage des défauts par suite de l'existence de termes anharmoniques (52) (53). Schématiquement on peut comprendre cela de la façon suivante : la formule donnant l'énergie libre du cristal en fonction des déformations peut se schématiser par :

$$G - G_0 = \frac{1}{2} C_2 \epsilon^2 + \frac{1}{6} C_3 \epsilon^3$$

la constante de rappel correspondant à ϵ est :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} = C_2 + C_3 \epsilon$$

C_2 est une combinaison des constantes élastiques du 2ème ordre

C_3 est une combinaison des constantes élastiques du 2ème et du 3ème ordre.

La formule montre que la force de rappel peut augmenter ou diminuer avec la déformation ϵ suivant le signe de C_3 , elle peut même devenir rapidement nulle si C_3 est important.

Dans le cas du Cu-Zn-Al, nous avons montré que la constante C' était particulièrement sensible aux déformations comme le montre la figure 16 (54). Une extrapolation de ces résultats permet d'envisager l'annulation de C' pour des déformations de quelques pour cent.

On peut alors envisager la présence d'instabilités locales de réseau dues aux déformations autour des défauts de réseau et provoquant ainsi la transformation.

Nous avons ainsi montré, par le calcul, qu'il existe autour d'une dislocation dans le Cu-Zn-Al, une zone instable dont la dimension principale est supérieure à la dizaine de b (vecteur de Burgers) et qui peut provoquer la nucléation martensitique (55).

Le tableau IV résume la situation en ce qui concerne les différentes théories de la nucléation martensitique.

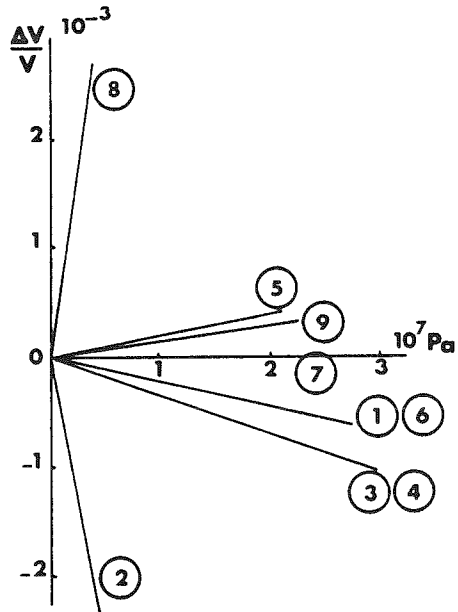


Figure 16 : Variations relatives de vitesse ultrasonore avec une contrainte statique de compression uniaxiale.
Compression uniaxiale suivant [001]

1 - v_l [110] correspond à $C_L = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2 C_{44})$

2 - v_t [110] polarisation $[1\bar{1}0]$ (C')

3 - v_t [110] polarisation [001] (C_{44})

Compression uniaxiale suivant [110]

4 - v_l [001] (C_{11})

5 - v_t [001] polarisation [110] (C_{44})

6 - v_t [001] polarisation $[1\bar{1}0]$ (C_{44})

7 - v_l $[1\bar{1}0]$ (C_L)

8 - v_t $[1\bar{1}0]$ polarisation [110] (C')

9 - v_t $[1\bar{1}0]$ polarisation [001] (C_{44})

IV - PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DES ALLIAGES A FAIBLE HYSTERESIS :
THERMOELASTICITE, PSEUDOELASTICITE, EFFET DE MEMOIRE DE FORME

Jusqu'à présent nous n'avons parlé que de la transformation martensitique induite par la température. On peut également déclencher une T.M. par l'application d'une contrainte dans un certain domaine de température au-dessus de la température M_s .

La transformation s'accompagne en effet, comme on l'a vu, d'une déformation macroscopique constituée principalement par un cisaillement. Réciproquement, l'application d'une contrainte modifie la température d'équilibre entre les deux phases (T_0) et donc M_s .

Ce phénomène peut être décrit par une expression du même type que la relation de Clausius-Clapeyron. On l'obtient en remplaçant le travail de la pression $P \cdot \delta V$ par le travail $\frac{1}{2} \sum \sigma_i \epsilon_{Mi}$ où $[\sigma]$ est le tenseur des contraintes appliquées et $[\epsilon_M]$ le tenseur de déformation lié à la transformation.

$$\text{Relation de Clausius Clapeyron : } \frac{dP}{dT_0} = \frac{\Delta H_{a \rightarrow m}}{T_0 (V_E - V_I)}$$

Relation modifiée dans le cas d'une contrainte uniaxiale (67) :

$$\frac{d\sigma_a}{dT_0} = \frac{\rho \Delta H_{a \rightarrow m}}{\epsilon_{a \rightarrow m} T_0}$$

où $\Delta H_{a \rightarrow m}$ est l'enthalpie de transformation phase mère-martensite par unité de masse.

ρ est la masse volumique

$\epsilon_{a \rightarrow m}$ la déformation dans le sens de la contrainte correspondant à la transformation complète

σ_a la contrainte uniaxiale appliquée.

Plus la contrainte est importante et plus la température de transformation est élevée. Cependant, si la température est trop élevée par rapport à M_s , la déformation plastique de la phase mère pourra précéder le processus de transformation.

La relation entre contrainte appliquée, déformation plastique et transformation martensitique a été étudiée expérimentalement par Bolling et Richman (68) dans les alliages Fe-Ni-C et Fe-Ni-Cr-C (figure 17).

Ils définissent une température M_s^- en dessous de laquelle la déformation "plastique" est due à la transformation : la transformation agit alors comme un mode de déformation et les variantes de martensite engendrées sont celles qui déforment le solide dans le "sens" de la contrainte appliquée.

Au-dessus de cette température M_s^- la déformation plastique de la phase mère est associée normalement au glissement et à la formation des dis-

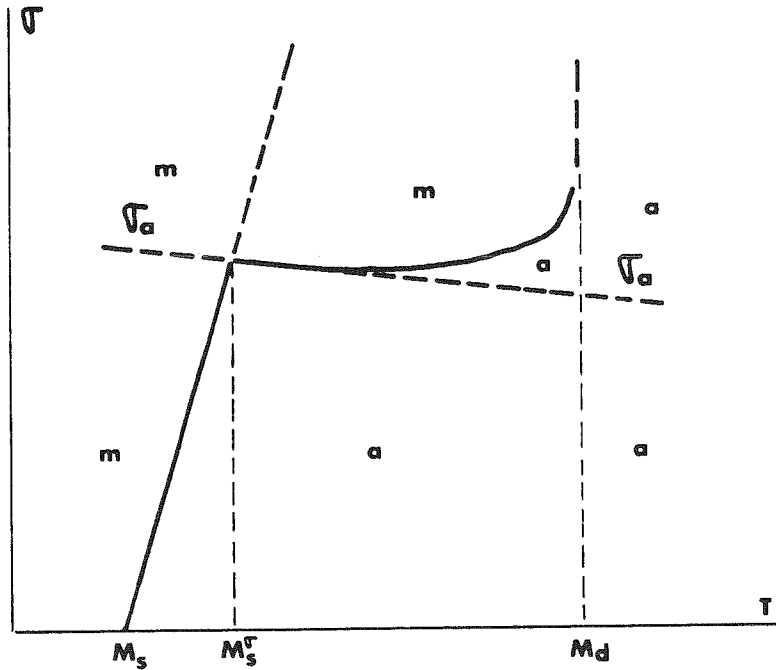


Figure 17 : Domaines d'existence de la martensite (m) et de la phase mère (a) en fonction de la température et de la contrainte appliquée (68)

- entre M_s et M_s^σ la limite élastique est due à la formation de martensite induite par contrainte
- entre M_s^σ et M_d la limite élastique est due au glissement dans l'austénite ; la martensite étant postérieurement induite par la déformation plastique.
- au-dessus de M_d la limite élastique est également due au glissement dans l'austénite mais plus aucune transformation ne peut être induite.

locations dans la phase mère et c'est seulement ensuite qu'il y a formation de la martensite dont la nucléation est favorisée par la déformation plastique.

Au dessus de M_d plus aucune transformation martensitique n'est possible.

En résumé :

- Entre M_s et M_s^σ on peut induire la martensite par une contrainte inférieure à la limite élastique de la phase mère.

- Entre M_s^σ et M_d la limite élastique de la phase mère est atteinte avant que la transformation ne se produise et c'est seulement après une certaine déformation plastique que la transformation martensitique se déclenche

- Au dessus de M_d plus aucune transformation n'est possible.

Pour les alliages ferreux (excepté Fe_3Pt ordonné) M_s^σ est assez proche de M_s et la pente $\frac{d\sigma_a}{dT_0}$ est forte.

Au contraire pour les alliages à faible hystérésis thermique de transformation, il existe un large domaine de température où la transformation martensitique peut être induite par la contrainte. Cette caractéristique de la transformation joue un rôle important dans plusieurs propriétés thermo-mécaniques très intéressantes (67) :

- la thermoélasticité
- la pseudoélasticité
- l'effet de mémoire de forme et l'effet de mémoire réversible.

Nous avons déjà évoqué la thermoélasticité pour les transformations martensitiques à faible hystérésis en température :

La martensite se forme et croît de façon continue lorsque la température décroît et disparaît continuellement lorsque la température croît. La transformation se poursuit essentiellement par un équilibre entre la force motrice et une énergie "résistive" dont la composante principale est l'énergie élastique emmagasinée (figure 18a).

Le comportement pseudoélastique est le comportement analogue lorsque la transformation est induite par une contrainte au-dessus de la température A_f :

La transformation est continue avec l'accroissement de la contrainte et se revertit continuellement lorsque la contrainte décroît (figure 18 b). La transformation se traduit alors par une déformation importante dans le "sens" de la contrainte (figure 18c). Cette déformation provient du fait que la ou les variantes de martensite induites sont celles dont la déformation va dans le "sens" de la contrainte. La figure 19 montre schématiquement ce phénomène pour une transformation à deux variantes.

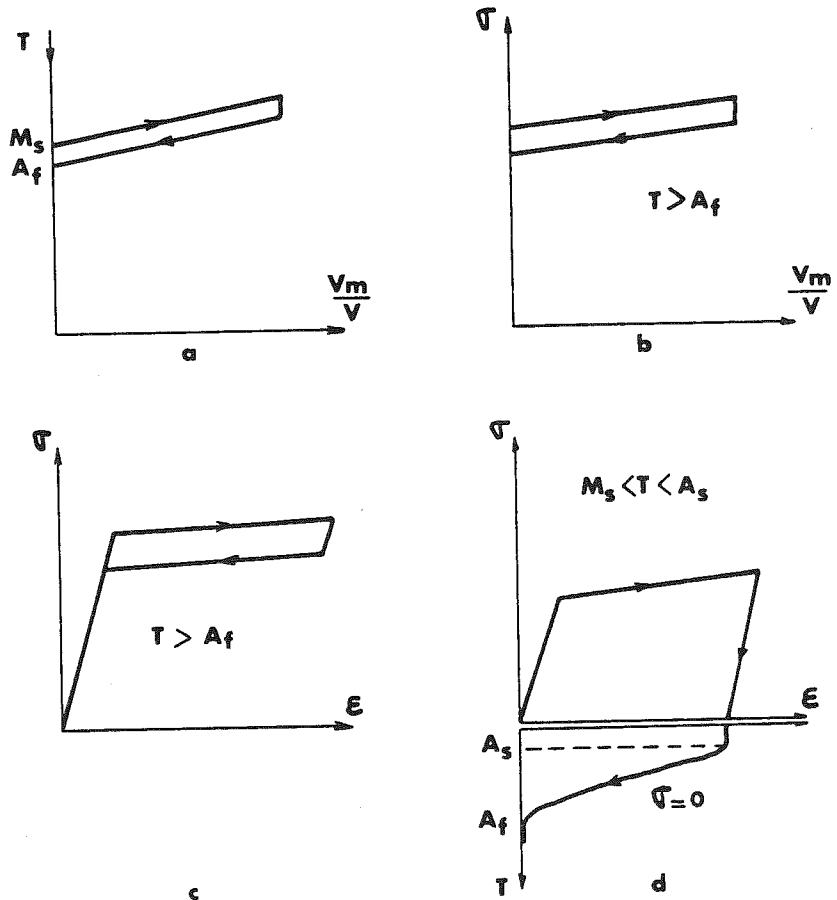


Figure 18 : (d'après (67))

- Génération de la martensite par abaissement de température. (V_m volume de martensite, V volume total) T croissante dirigée vers le bas.
- Génération de la martensite par contrainte.
- Courbe effort déformation correspondant à b)
- Courbe effort déformation produite entre M_s et A_s (possible pour les alliages de type b figure 13). La réversion de la déformation peut se faire par rechauffage au-dessus de A_f : effet de mémoire.

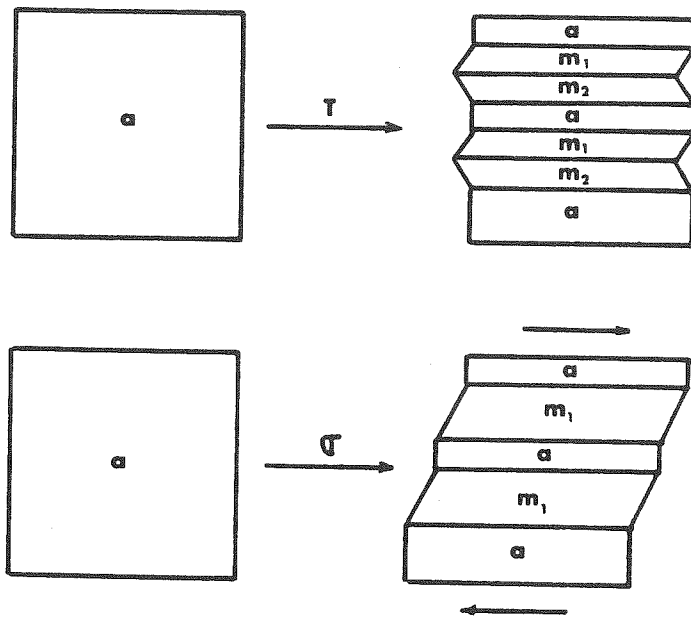


Figure 19 : Transformation martensitique fictive (incomplète) à deux variantes. La génération par abaissement de température produit les deux variantes de manière équiprobable, ce qui donne une déformation macroscopique nulle. La génération par contrainte de cisaillement ne produit que la variante 1 ce qui donne une déformation macroscopique dans le "sens" de la contrainte.

Comme la température est supérieure à A_f , lorsque l'on cesse d'appliquer la contrainte il y a réversion et l'on retrouve l'échantillon avec sa forme initiale.

Si la température est comprise entre M_s et M_f il subsistera tout ou partie de la martensite formée et le retour à la phase mère initiale nécessitera un chauffage au dessus de A_f , c'est ce que l'on appelle l'effet de mémoire de forme (figure 18d).

En fait, l'effet de mémoire de forme est un phénomène plus général et se produit également lorsque l'échantillon est complètement martensitique lors de l'application de la contrainte. Dans ce cas la déformation induite provient de l'échange entre variantes et /ou de la modification de leur structure interne (macles, fautes d'empilement). La figure 20 montre schématiquement le cas de l'échange entre variantes.

Enfin, pour certains alliages il existe ce que l'on appelle l'effet de mémoire réversible :

la transformation martensitique s'accompagne d'une déformation même en l'absence de contrainte. Cette déformation disparaît au chauffage en vertu de l'effet de mémoire de forme "direct".

Normalement, la transformation produite thermiquement fournit une quantité équivalente de chaque variante de martensite de telle sorte qu'il n'y a pas de changement de forme macroscopique. Par contre, s'il existe une distribution préférentielle de sites de germination favorisant un type de variante, la transformation conduira à une déformation macroscopique. Si les sites ne sont pas détruits par la transformation inverse, la déformation induite par la transformation pourra être répétée sur des cycles thermiques successifs (figure 21).

Un exemple extrême de cet effet est la transformation d'un monocristal de phase mère en un monocristal de martensite.

Le phénomène de mémoire réversible peut s'obtenir soit par déformation plastique vraie (dislocations) de la phase mère, soit en réalisant un cyclage de transformation sous contrainte. L'origine de l'effet de mémoire réversible est encore mal connu. Il est vraisemblablement lié aux défauts de structure orientés que l'on introduit dans la phase mère et qui orientent la nucléation.

La figure 22 résume les différents phénomènes que nous venons d'exposer (sauf l'effet de mémoire réversible).

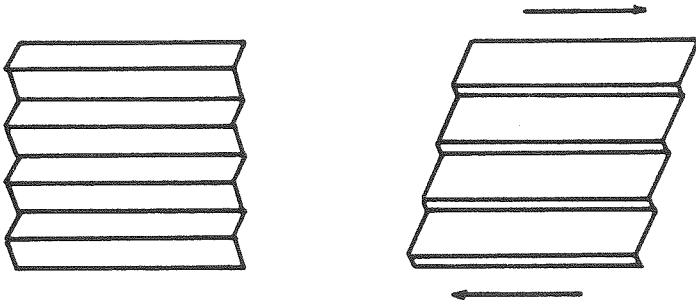


Figure 20 : Echange entre variantes sous l'action d'une contrainte.

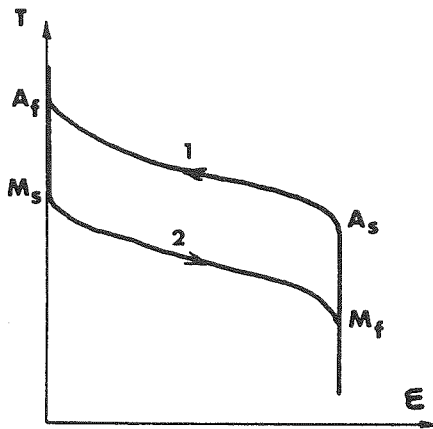


Figure 21 : Effet de mémoire réversible
1. Effet de mémoire direct
2. Effet de mémoire inverse

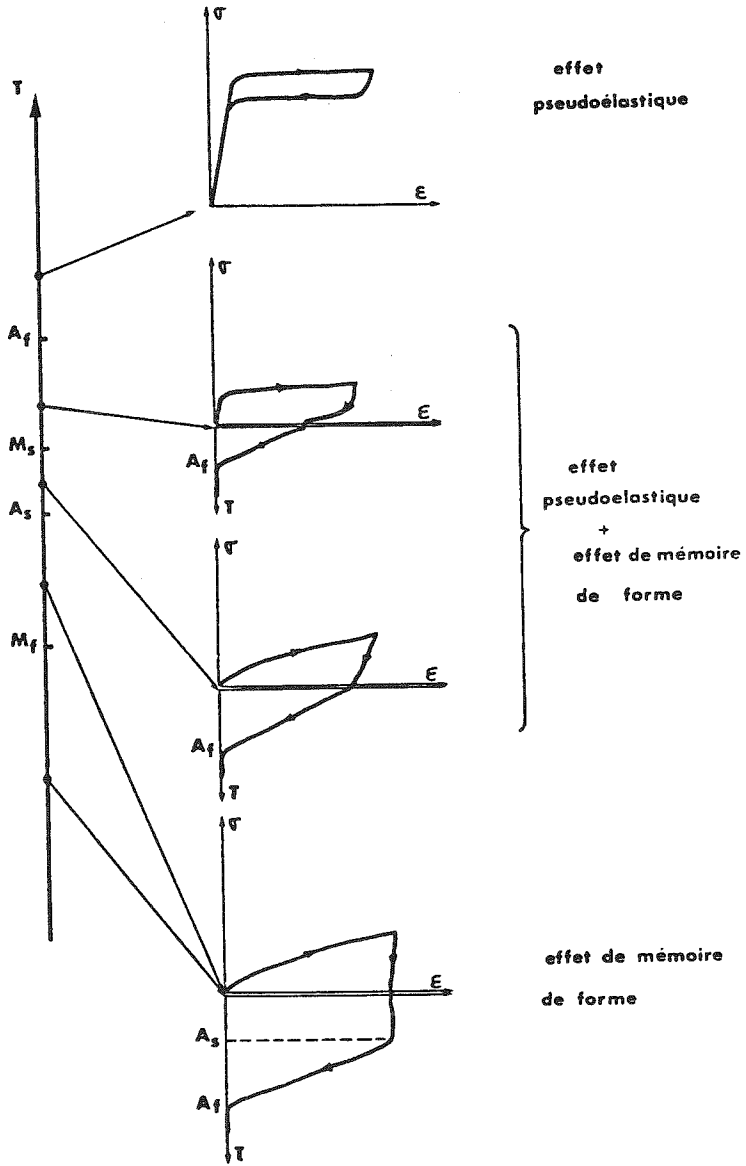


Figure 22 : Résumé du comportement thermomécanique d'un alliage à transformation martensitique thermoélastique.

BIBLIOGRAPHIE

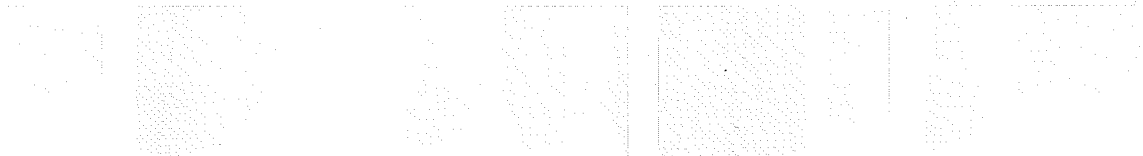
- (1) M.J. BUERGER, Phase Transf. in Solids, Willey N.Y. 183 (1951)
- (2) M. COHEN, G.B. OLSON, P.C. CLAPP, Int. Conf. Mart. Transf. MIT Cambridge(1979)
- (3) J.P. POUGET, Dans cette même école d'été
- (4) M. RASHID, C. ALTSTETTER, Trans. AIME, 236, 1649 (1966)
- (5) H. TAS, L. DELAEY, A. DRYTTERE, Met. Trans. 4, 2833 (1973)
- (6) J. DE VOS, L. DELAEY, E. AERNOUDT, Z. Metallkde, 69, 438, (1978)
- (7) G.V. KURDJUMOV, G. SACHS, Z. Physics, 64, 325 (1930)
- (8) Z. NISHIYAMA, Sci. Rep. Tohoku Univ.23, 637 (1934)
- (9) J.S. BOWLES, J.K. MACKENZIE, Acta Met. 2, 129 (1954)
- (10) A.B. GRENINGER, A.R. TROIANO, Trans. AIME, 185, 590 (1949)
- (11) M.S. WECHSLER, D.S. LIEBERMAN, T.A. READ, J. of Metals, 5, 1503 (1953)
- (12) C.M. WAYMAN, Mac Millan Series in Mat. Sci. N.Y. (1964)
- (13) S. KAJIWARA, Trans. Jap. Inst. Met., 17, 435 (1976)
- (14) R.P. REED, Acta. Met. 15, 1287 (1967)
- (15) JONES, PUMPHREY J.I.S.I. 121 (1949)
- (16) B. CINA, J. Iron St. Inst. 177, 406 (1954)
- (17) R.P. REED, Acta Met. 10, 865 (1962)
- (18) A.R. TROIANO, J.L. TOKICH, Trans. A.I.M.E. 175, 728 (1948)
- (19) L.C. CHANG, T.A. READ, Trans. A.I.M.E., 189, 47 (1951)
- (20) H. WARLIMONT, L. DELAEY, Progress in mat. sci., 18, 25 (1974)
- (21) J.S. BOWLES, C.S. BARRETT, L. GUTTMAN, Trans. A.I.M.E., 188, 1478 (1950)
- (22) B.W. BATTERMAN, C.S. BARRETT, Phys. Rev. Letters, 13, 13 (1964)
- (23) W.L. FRASER, S.W. KENNEDY, Acta Cryst., A30, 13 (1974)
- (24) S. SWANINATHAN, S. SRINIVASAN, Acta Cryst. A 31, 628 (1975)
- (25) R.F. BUNSHAH, R.F. MEHL, Trans. A.I.M.E., 197, 1251 (1953)
- (26) M. ROBIN, P.F. GOBIN, Scripta Met. 11, 669 (1977)
- (27) G.V.KURDJUMOV, O.P. MAKSIMOVA, Doclady A.N. S.S.S.R, 61, 211 (1949)
- (28) " " 73, 95 (1950)
- (29) M. COHEN, Mem. Sc. R de Metal. 69, 199 (1972)

- (30) G.V. KURDJUMOV, L.G. KANDROS, Doklady A.N. SSSR, 66, 211 (1949)
- (31) L. KAUFMAN, M. COHEN, Trans. A.I.M.E. 206, 1393 (1956)
- (32) H.C. TONG, C.M. WAYMAN, Acta Met., 22, 887 (1974)
- (33) J.C. FISHER, Trans. A.I.M.E., 185, 688 (1949)
- (34) C. ZENER, Trans. A.I.M.E., 167, 513 (1946)
- (35) W.S. OWEN, A. GILBERT, J. Iron and Steel Inst., 197, 122 (1961)
- (36) L. KAUFMAN, Trans. A.I.M.E., 215, 218 (1959)
- (37) A.J. GOLDMAN, W.D. ROBERTSON, Acta Met., 13, 391 (1965)
- (38) J.F. DELORME, Thèse Doctorat, Lyon, France (1971)
- (39) R.J. WASILEWSKI, S.R. BUTLER, J.E. HANLON, Metal Sci. Jour., 1, 104 (1967)
- (40) H. WARLIMONT, L. DELAHEY, Progress in Mat. Sci. Pergamon Press (1974)
- (41) G. CHAPUIS, M. HARMELIN, Q. QUIVY, P. LEHR, Mem. Sci. Rev. Met. 8-9, 543 (1978)
- (42) H.C. TONG, C.M. WAYMAN, Acta. Met. 23, 209 (1975)
- (43) M. FOOS, C. FRANTZ, M. GANTOIS, in Shope Memory effects in alloys PenumPress 407 (1975)
- (44) P.F. GOBIN, G. GUENIN, Ecole d'Eté Aussois "Transformation de Phase dans les solides" (1978) en cours de publication
- (45) M. COHEN, Trans A.I.M.E., 211, 171 (1958)
- (46) M. COHEN, Mem. Sci. Met., LXIX, 199 (1972)
- (47) R.E. CECH, D. TURNBULL, Trans. A.I.M.E. 206, 124 (1956)
- (48) C.L. MAGEE, Met. Trans., 2, 2419 (1971)
- (49) K.E. EASTERLING, WEATHERLEY, Acta. Met., 17, 845 (1969)
- (50) G.B. OLSON, M. COHEN, Met. Trans. 7A, 1897, (1976)
- (51) K.E. EASTERLING, A.R. THOLEN, Acta. Met., 24, 333 (1976)
- (52) P.C. CLAPP, Phys. Stat. Solidi (B), 57, 561 (1973)
- (53) G. GUENIN, P.F. GOBIN, Int. Conf on Mart. Transf. Cambridge U.S.A. (1979)
- (54) G. GUENIN, P.F. GOBIN, Scripta Met., 12, 351 (1978)
- (55) G. GUENIN, Thèse Doctorat, Lyon, France (1979)
- (56) D. DE FONTAINE, N.E. PATON, J.C. WILLIAMS, Acta. Met. 19, 1153 (1971)
- (57) W. STEVENS, A.G. HAYNES, J. Iron and Steel Inst. 183, 349 (1956)
- (58) H. POFS, T.B. MASSALSKI, Trans. A.I.M.E., 230, 1662 (1964)
- (59) G. HAUSCH, H. WARLIMONT, Acta. Met., 21, 401 (1973)
- (60) G. HAUSCH, J. Phys. Soc. Japan, 37, 819 (1974)

- (61) G. GUENIN, M. MORIN, P.F. GOBIN, W. DEJONGHE, L. DELAEY, *Scripta Met.*, 11, 1071 (1977)
- (62) S. ZIRINSKY, *Acta Met.*, 4, 164 (1956)
- (63) D.J. GUNTON, G.A. SAUNDERS, *Solid. State Comm.*, 14, 865 (1974)
- (64) M.R. MADHAVA, G.A. SAUNDERS, *Phil. Mag.*, 36, 777 (1977)
- (65) L.R. TESTARDI, T.B. BATEMAN, *Phys. Rev.* 154, 1402 (1967)
- (66) K.R. KELLER, J.J. HANAK, *Phys. Rev.* 154, 628 (1967)
- (67) L. DELAEY, R.W. KRISHANAN, H. TAS, H. WARLIMONT, *J. of Mat. Sci.*, 9, 1521 (1974)
- " " " " 9, 1536 (1974)
- " " " " 9, 1545 (1974)
- (68) G.F. BOLLING, R.H. RICHMANN, *Scripta Met.*, 4, 539 (1970)
- " " *Phil Mag.*, 19, 247 (1969)
- " " *Acta Met.*, 18, 673 (1970)
- " " *Met. Trans.* 2, 2451 (1971)
- (69) M. ROBIN, G. LORMAND, P.F. GOBIN, *Int. Conf. Mart. Tranf. Cambridge, U.S.A.* (1979)
- (70) J.C. FISCHER, *Trans. A.I.M.E.*, 197, 918 (1953)

CHAPITRE X
LES MÉCANISMES DE LA RECRISTALLISATION
DANS LES MATÉRIAUX PURS

par Michel GUILLOPÉ



I - INTRODUCTION

Le terme recristallisation couvre un vaste sujet et s'adresse à des phénomènes variés et parfois bien différents; les points communs résident dans le changement de l'un ou de plusieurs des paramètres structuraux : forme, taille et orientation des grains, par la mise en oeuvre de l'un ou des deux mécanismes suivants ¹¹ :

- la création de nouveaux joints,
- la migration des joints du matériau.

Cette caractérisation de la recristallisation nous servira de définition. Celle-ci présente un caractère général et englobe en particulier les systèmes multiphasés; elle ne suppose pas les matériaux en équilibre chimique. Cependant nous nous limiterons aux matériaux assez purs pour que les réarrangements chimiques restent limités. Aussi nous n'aborderons pas ni les systèmes multiphasés, ni les solutions solides sursaturées dans lesquelles l'interaction précipitation-migration de joint se révèle prépondérante; Hornbogen et al en ont donné une revue récente [1]. On remarque que la définition que nous avons adoptée exclut non seulement la cristallisation des amorphes mais aussi la cristallisation par mise en solution puis transport par des phases liquides interstitielles.

La recristallisation peut se produire pendant une déformation plastique et sera alors qualifiée de dynamique (terme métallurgique) ou syntectonique (terme géologique); lorsqu'elle a lieu en l'absence d'une contrainte mécanique, pendant un maintien en température (ou recuit) elle est qualifiée de statique ou post-tectonique.

Les études de la recristallisation se classent schématiquement en deux catégories : les unes concernent les mécanismes fondamentaux tels que formation de nouveaux joints et la migration de joint; les autres se préoccupent du comportement global du matériau et analysent l'évolution des paramètres structuraux (à savoir forme, taille et orientation des grains) en fonction de différents paramètres : pureté, température, temps d'observation, contrainte extérieure... Notre exposé s'articulera autour de ces deux types d'approche de la recristallisation

¹¹ Les paramètres structuraux peuvent évoluer sans qu'il y ait création ou migration de joints; par exemple par transport de matière par diffusion comme dans le fluage Nabarro-Herring ou glissement aux joints comme dans le régime de déformation superplastique; mais dans ces deux cas on ne parle pas usuellement de recristallisation.

II - MÉCANISMES FONDAMENTAUX

Dans ce paragraphe nous précisons les résultats importants relatifs à la migration d'un joint, puis présentons les différents types de recristallisation que l'on rencontre dans les matériaux purs. Avant d'aborder ces deux points on rappelle quelques notions sur la structure d'un joint plan.

II.1 - STRUCTURE DU JOINT

Un joint constitue la surface de discontinuité entre deux cristaux de même structure cristalline mais d'orientation différente. Un joint plan est caractérisé par cinq paramètres macroscopiques : l'axe et l'angle de la désorientation, la plan du joint. Si l'axe de rotation est parallèle au joint le joint est dit de flexion; s'il est perpendiculaire, il est dit de torsion.

La structure du joint dépend, de façon essentielle, de la désorientation entre les deux grains. On distingue les faibles désorientations (jusqu'à 10-15°), pour lesquelles on parlera de sous-joints, des fortes désorientations ($\theta > 10-15^\circ$). Bien qu'il n'existe pas de frontière franche, bon nombre de propriétés physiques confirment l'existence de ces deux domaines.

II.1.1 - SOUS-JOINTS

Les figures 1 a et b permettent de se convaincre, dans un cas simple, qu'un sous-joint peut être décrit comme une famille, en général un ensemble de plusieurs familles, de dislocations parallèles dont les vecteurs de Burgers appartiennent au réseau de translation du cristal (dislocations dites de réseau). Les réseaux de dislocations qui décrivent un sous-joint donné (\vec{u} , axe de rotation; θ , angle de rotation; \vec{n} , normale au plan du joint) doivent vérifier la relation de Frank [2] :

$$\vec{\epsilon} = 2 \sin \frac{\theta}{2} \vec{V} \wedge \vec{u}$$

où \vec{V} est un vecteur quelconque porté par le sous-joint et $\vec{\epsilon}$ la somme des vecteurs de Burgers des dislocations traversées par \vec{V} .

Pour la figure 1 on a ainsi $\vec{b} = [100]$ et une densité de dislocations ρ donnée par :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{b}{2} \sin \frac{\theta}{2}$$

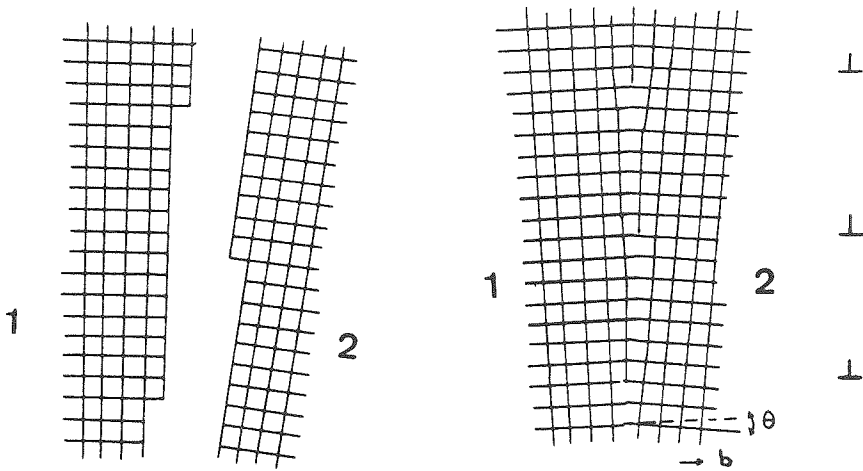


Fig. 1 : 1.a - Grain 1 et 2 désorientés de θ autour d'un axe $\langle 100 \rangle$, perpendiculaire à la figure.

Fig. 1.b : Sous-joint de même désorientation que 1.a, composé d'une famille de dislocations coins, parallèles et équidistantes ; $b = [100]$, $\phi = b/d$.

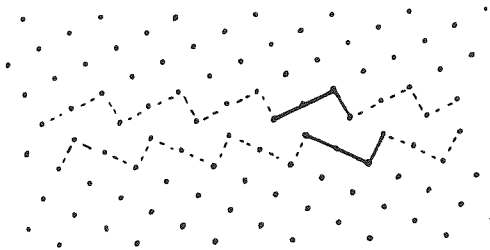


Fig. 2 : Joint de désorientation $\phi = 36,87^\circ$; axe $[001]$; plan du joint (310) ; en pointillés : structure du joint ; en traits pleins : motif périodique. D'après [53].

soit si θ est petit la relation classique :

$$\rho = \frac{\theta}{b}$$

Il est important de noter que la relation de Frank est un critère géométrique, condition nécessaire de stabilité (car elle implique une contrainte nulle à grande distance) mais non suffisante. Elle ne permet pas d'obtenir, en général, une solution unique ni, en conséquence, d'avoir accès à la structure fine du sous-joint. Seule une approche énergétique permet de discuter de la solution d'énergie minimale et d'assurer la stabilité du réseau de dislocations. Ainsi a-t-on pu interpréter les configurations relatives à plusieurs sous-joints de flexion dans le germanium, observées par une étude récente en haute résolution [8].

Lorsque la désorientation croît, la densité de dislocations augmente (d'après la relation de Frank); la distance entre dislocations diminue donc jusqu'à ce que les coeurs se recouvrent : la notion de dislocation de réseau n'a alors plus de sens physique : on est en présence d'un joint. L'introduction de nouveaux concepts se révèlent nécessaire (on remarque cependant que la relation de Frank reste valable pour toute désorientation).

II.1.2 - JOINTS

L'approche qui s'est révélée la plus féconde repose sur l'étude des propriétés géométriques du bicristal formé par la superposition des réseaux de chaque grain. Pour les réseaux cubiques on montre que pour certaines désorientations dites de coïncidence, il existe un réseau commun aux deux réseaux (ou réseau de coïncidence). On introduit alors le biréseau, réseau réciproque du réseau de coïncidence qui est formé par l'ensemble des translations $\vec{t}_1 + \vec{t}_2$ lorsque \vec{t}_1 et \vec{t}_2 décrivent respectivement les réseaux 1 et 2 (le biréseau correspond au réseau DSC de la littérature anglaise).

L'idée fondamentale sur laquelle sont bâtis les modèles actuels est de privilégier les joints qui passent par les sites de coïncidence (ou joints de coïncidence) et qui correspondent à une densité de sites de coïncidence maximale. L'écart à la coïncidence d'un joint quelconque sera alors décrit par un réseau de dislocations, superposé à la structure du joint de coïncidence le plus proche [6]. Toutefois, contrairement aux sous-joints, les vecteurs de Burgers des dislocations parfaites du joint n'appartiennent pas nécessairement au réseau initial : ils appartiennent au biréseau qui contient toutes les translations laissant invariants à la fois les deux réseaux. Les observations

en microscopie électronique ont confirmé à l'évidence le bien fondé de cette idée. Le problème de la structure d'un joint se résume donc à déterminer les structures des joints de coïncidence.

L'approche géométrique, que nous avons brièvement présentée ci-dessus, a conduit à concevoir la structure atomique d'un tel joint comme formée de la juxtaposition périodique d'un motif plus ou moins compliqué; la structure d'un joint de coïncidence est donc une structure périodique à deux dimensions (la période étant égale à la période des sites de coïncidence). La détermination précise de la structure nécessite l'introduction d'un sixième paramètre qui correspond à une translation d'un réseau par rapport à l'autre. Les résultats obtenus par des simulations à l'ordinateur [54] ainsi que par des études en diffraction X [55] confirment la nature cristalline doublement périodique d'un joint de coïncidence (Fig. 2) et plus généralement d'un joint quelconque [55].

L'analyse en termes de réseaux de coïncidence permet de traiter les sous-joints comme un cas particulier : un sous-joint est associé au joint de coïncidence de désorientation nulle (le biréseau est identique au réseau initial). Lorsque le réseau est non cubique, les désorientations de coïncidence n'existent qu'exceptionnellement. Cependant il est possible de déterminer des réseaux de coïncidence approchés [5]; aussi est-il raisonnable de penser que les propriétés des réseaux cubiques liées à l'existence des réseaux de coïncidence sont transposables aux réseaux non cubiques.

La terminologie des joints de grains distingue plusieurs types de dislocations. On appelle dislocations intrinsèques les dislocations qui traduisent l'écart à la coïncidence; elles possèdent, ou plutôt le réseau de dislocations possède un champ de contrainte à courte distance; on appelle dislocation extrinsèque un défaut linéaire de la structure du joint; elle est associée à un champ de contrainte à longue distance. Depuis une dizaine d'années un effort considérable est porté sur l'étude de ces deux types de dislocations [4].

Il a été suggéré que les joints de coïncidence de faible périodicité, dont les joints de macles sont des cas particuliers, possèdent des propriétés physiques spécifiques. En fait, les résultats expérimentaux dont on dispose ne permettent pas de confirmer la généralité de cette hypothèse. Toutefois, il semble bien établi que la ségrégation des impuretés est moins importante pour un tel joint que pour un joint quelconque.

II.2 - MIGRATION DE JOINT

II.2.1 - MECANISME DE MIGRATION

a) Sous-joint

Un sous-joint étant composé de dislocations de réseau, on conçoit aisément que la migration du sous-joint puisse être obtenue par une combinaison de glissement et de montée des dislocations. Des observations in-situ ont récemment confirmé ce mécanisme [7].

b) Joint

Le mécanisme de migration des joints reste bien mal connu. La majorité des modèles décrit la migration comme résultant du transport, thermiquement activé, d'un atome ou d'un groupe d'atomes d'un grain à l'autre à travers le joint [3]. Les détails du mécanisme de transport ne sont pas précisés ou semblent peu compatibles avec la description de la structure du joint présentée ci-dessus. Les modèles introduisent des paramètres ad-noc que l'expérience ne permet pas toujours de préciser [58].

L'analyse quantitative est fondée sur le schéma de la théorie des vitesses absolues de réaction : la barrière d'énergie libre associée au joint est modifiée par la force motrice F (Fig. 3) de telle sorte que les fréquences de saut d'un atome du grain 1 vers le grain 2 et vice-versa sont données par :

$$\eta_1 = v_1 \exp - \frac{\Delta G + \Delta g/2}{kT}$$

$$\eta_2 = v_2 \exp - \frac{\Delta G - \Delta g/2}{kT}$$

(v_i est une fréquence d'attaque qui s'interprète comme l'inverse du temps de séjour de l'atome dans sa position de col; $\Delta g = F b^3$).

D'où la vitesse de migration ($v = v_1 \sim v_2$; λ déplacement du joint):

$$V = \lambda v \exp - \frac{\Delta G}{kT} \left[\exp \frac{\Delta g}{2kT} - \exp - \frac{\Delta g}{2kT} \right]$$

Or $\Delta g/kT \ll 1$ (en recristallisation primaire qui procure la force motrice la plus forte $\frac{\Delta g}{kT} \sim 0,02$); on obtient finalement :

$$V = \frac{\lambda b^3 v F}{kT} \exp \frac{\Delta S}{k} \exp - \frac{\Delta H}{kT} \quad (1)$$

en posant ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$).

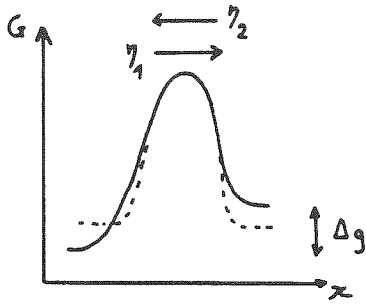


Fig. 3 : Energie libre d'un joint soumis à une force motrice $F = \Delta g/b^3$; en pointillés : le joint à l'équilibre.

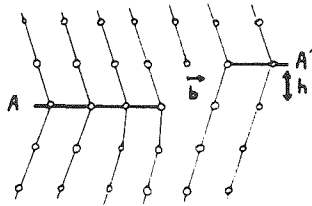


Fig. 4 : Dislocation de macle \vec{b} et marche associée de hauteur h ; lorsque le couple marche-dislocation se déplace vers la droite (ou la gauche), le joint migre vers le bas (ou vers le haut) ; en général les atomes qui se trouvent dans la zone balayée par la marche doivent subir des réarrangements (ou shuffle), après le passage du couple marche-dislocation.

Des modèles plus sophistiqués ont essayé de tenir compte de la structure du joint; ils conduisent cependant à une expression très similaire à (1) pondérée d'un facteur géométrique.

Suivant le paramètre auquel on s'intéresse on écrira (1) sous l'une des formes suivantes :

- force motrice = (avec m mobilité intrinsèque du joint et F forces appliquées au joint)

$$V = m F$$

On obtient une relation linéaire entre la vitesse et la force totale; si on distingue les forces motrices F_m des forces de freinage $f(V)$, on a :

$$V = m (F_m - f(V)) \quad (2)$$

- en température :

$$V = V_0 \exp - \frac{\Delta H}{kT} \quad (3)$$

La vitesse varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius.

L'absence d'un mécanisme atomique de migration ne permet pas d'évaluer théoriquement les divers paramètres de la relation (1) ou plus modestement de les relier de façon convaincante à d'autres paramètres physiques (coefficient de diffusion par exemple). Cependant on a montré récemment qu'une dislocation extrinsèque est parfois associée à un décrochement ou marche sur le joint, ce qui généralise le concept de dislocation de macle (Fig. 4). Il a été proposé que la propagation du couple marche-dislocation, qui conduit à une migration du joint, serait un des mécanismes élémentaires de migration [9, 10].

II.2.2 - INTERACTION IMPURETES-JOINT

Un joint est un défaut dans la structure cristalline; il interagit avec les autres défauts et en particulier avec les impuretés. La concentration d'impuretés au voisinage immédiat d'un joint immobile est donnée par :

$$C = C_0 \exp - \frac{U}{kT}$$

avec C_0 , la concentration en volume et U , l'énergie d'interaction d'origine élastique et électronique qui est de l'ordre de 0,1 eV ($U < 0$).

Lorsque le joint se déplace l'atmosphère d'impuretés le suit par diffusion. Or la répartition de cette atmosphère devient asymétrique dès que le

joint commence à migrer; il en résulte une force de freinage qui a pour expression (Ox est pris suivant la perpendiculaire au joint) :

$$f_i(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(V,x) \frac{\partial U}{\partial x} dx$$

et qui dépend donc comme la concentration d'impuretés $C(V,x)$ de la vitesse de migration V .

Plusieurs auteurs ont développé des modèles phénoménologiques très semblables les uns aux autres. Le plus évolué a été proposé par Lücke et Stüwe (1970) [11] qui ont résolu l'équation implicite (2) en approximant $f_i(V)$ par :

$$f_i(V) = \frac{aV}{1 + bV^2} \quad (4)$$

En effet, si V tend vers zéro, le nuage devient symétrique, $f(V)$ s'annule donc; si V tend vers l'infini, la diffusion n'est plus assez rapide pour que les impuretés suivent le joint, $f(V)$ s'annule donc. Or (4) est la forme la plus simple d'une courbe en "cloche" qui s'annule pour zéro et l'infini et prend des valeurs finies de signe constant dans l'intervalle $[0, \infty[$.

Les résultats essentiels de la théorie de Lücke et Stüwe peuvent se comprendre aisément par une discussion graphique [15]; (2) peut en effet s'écrire :

$$F_m - \frac{V}{m} = f_i(V)$$

dont les solutions V sont les points d'intersection de la droite $F_m - \frac{V}{m}$ avec la courbe représentative de $f_i(V)$. La variation de la vitesse V en fonction des trois paramètres C_0 , T et F_m , résulte des positions relatives de la courbe en cloche et de la droite (Fig. 5 a). Par exemple soient C_0 et T données, c'est-à-dire m et $f_i(V)$ fixés; supposons qu'il existe deux forces motrices critiques F_{mc} et F'_{mc} telles que l'on ait deux racines V dont une double (cas de la figure 5 a); alors la variation de la vitesse V en fonction de la force motrice F_m aura l'allure d'une courbe en S (Fig. 5 b); F_{mc} sépare une région à faibles vitesses (le joint est "chargé" d'impuretés) d'une région à fortes vitesses (le joint s'est libéré de ses impuretés). On obtient un résultat tout à fait similaire si au lieu de F_m on prend comme variables C_0 ou T ; on définit alors une concentration critique C_{0c} ou une température critique T_c . La transition entre ces deux régimes de migration est plus ou moins brutale.

Les observations expérimentales confirment dans l'ensemble l'analyse ci-dessus.

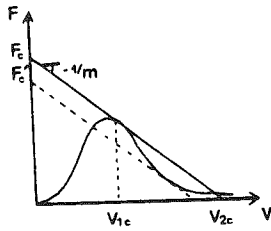


Fig. 5.a : Discussion graphique de la relation (5) : $f_i(V) = F_m - \frac{V}{m}$, T et C_0 fixées :

- $F < F'_C$ ou $F > F_C$ 1 racine V
- $F = F'_C$ ou $F = F_C$ 2 racines V dont une double.
- $F'_C < F < F_C$ 3 racines V

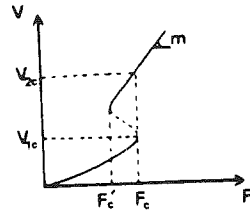


Fig. 5.b : La variation de la vitesse V en fonction de F_C correspondant au graphique 5.A.

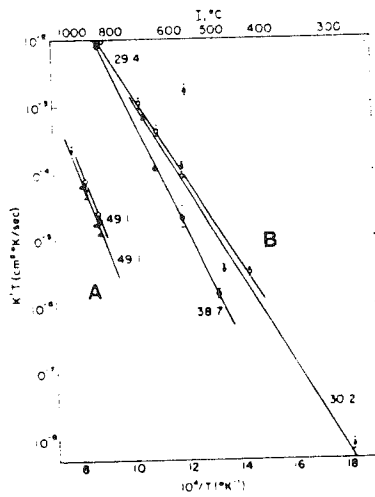


Fig. 6 : Vitesse de migration dans des bicristaux de cuivre (axe de désorientation '001').
 Groupe A sous-joints : $\theta = 2,5,9^\circ$
 Groupe B joints : $\theta = 18^\circ$ et 32° .
 D'après [13]).

II.2.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les nombreuses études réalisées sur des bicristaux, d'orientation bien définie, ou sur les polycristaux, ont apporté une masse d'informations parfois contradictoires. Elles font cependant apparaître l'influence prépondérante des impuretés en solution solide et montrent qu'il est délicat de distinguer un effet intrinsèque d'un effet d'impuretés même sur les matériaux ultra purs ($C_0 \sim 10^{-6}$ ppm) (la concentration d'impuretés au joint peut atteindre 10^4 fois celle en volume).

a) Force motrice $V = m F_m$

La linéarité de V en fonction de la force motrice n'a été vérifiée que dans quelques cas [13]. Les problèmes rencontrés résident non seulement dans l'obtention de matériaux assez purs mais aussi dans la difficulté d'évaluer correctement F_m .

b) Température $V = V_0 \exp(-H/kT)$

La vitesse suit effectivement, pour des domaines de température définis, une loi d'Arrhénus. Les énergies d'activation sont comprises assez généralement (matériaux suffisamment purs) entre l'énergie d'autodiffusion en volume, à basses températures et l'énergie d'autodiffusion intergranulaire, à hautes températures. Plusieurs travaux ont mis en évidence que dans les matériaux très purs la transition a lieu vers 0,8 T : cette transition a été interprétée comme traduisant un changement dans la structure du joint [3].

c) Caractéristiques géométriques du joint

Il est bien établi que les joints de flexion migrent plus rapidement que les joints de torsion. Une conséquence en est la forme anisotrope que présentent certains grains recristallisés. La mobilité croît comme la désorientation^{**}. Au delà de 10-15°, elle varie assez peu, certains joints comme les joints de macle cohérents présentant cependant une mobilité très faible. Le point à retenir est que la mobilité des joints est supérieure à celle des sous-joints de plusieurs ordres de grandeur (Fig. 6). La sensibilité des joints de coïncidence aux impuretés semble en général plus faible que pour les joints quelconques (Fig. 7 b); la variation de l'énergie d'activation avec la désorientation, observée dans de nombreux cas pourrait être liée plus à des différences de ségrégation d'impuretés qu'à la structure du joint [55].

^{**} Sauf peut-être pour les très faibles désorientations : $< 1^\circ$

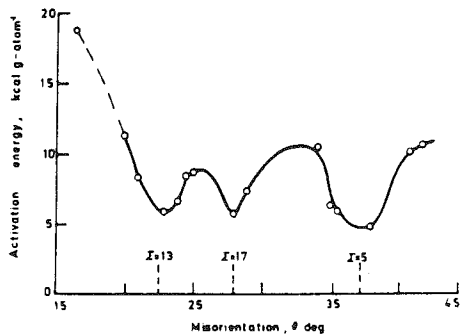


Fig. 7.a : Variation de l'énergie d'activation de la migration de joint dans le plomb en fonction de la désorientation ($C_0 = 10^{-6}$ ppm). (D'après [59]).

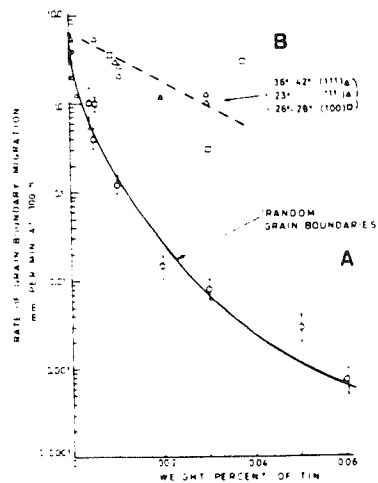


Fig. 7.b : Vitesse de migration dans le plomb en fonction de la teneur en étain pour des joints quelconques (A) et des joints proches de la coïncidence (B). (D'après [60]).

d) Impuretés

Un certain nombre d'études expérimentales soutiennent du moins qualitativement le schéma de Lücke et Stüwe. Ainsi Frois et al [14] ont mesuré la vitesse maximale de croissance des grains recristallisés dans des polycristaux d'aluminium. L'influence de la concentration d'impuretés met clairement en évidence l'existence des deux régimes de migration (Fig. 8 a) et la variation de l'énergie d'activation (Fig. 8 b) (dans ces expériences la température et la force motrice sont fixées). Dans une étude récente Guillopé et al [15] observent que dans NaCl, la recristallisation dynamique par migration (voir § II.3.2) ne se produit que pour une force motrice minimum. Dans le plan F_m, T on peut ainsi déterminer une frontière : elle limite un domaine où la recristallisation dynamique par migration a lieu d'un domaine où elle est impossible. Les auteurs montrent que cette frontière peut être interprétée dans le cadre du modèle de Lücke et Stüwe, comme la variation de F_{mc} avec la température. L'allure de la courbe critique $F_{mc}(T)$ ainsi que son comportement avec une variation de la concentration d'impuretés confirme cette interprétation.

Quantitativement l'accord laisse à désirer; il ne faut cependant pas oublier que l'expression analytique de $f_i(V)$ choisie (relation (4)) n'est valable que sous certaines conditions; elles signifient en fait que seul le domaine des fortes vitesses est accessible au modèle.

On remarquera cependant que des observations expérimentales contredisent les résultats du modèle de Lücke et Stüwe; elles suggèrent une concentration d'impuretés supérieure à celle prévue théoriquement [16] et l'existence d'une force de freinage indépendante de la vitesse [17].

II.3 - TYPES DE RECRISTALLISATION

Même pour des matériaux purs, la recristallisation qualifie des phénomènes de nature assez différente. Nous l'avons caractérisée par la formation et/ou la migration de joints de grains. L'état de nos connaissances amène à distinguer deux situations bien distinctes.

II.3.1 - RECRISTALLISATION DYNAMIQUE PAR ROTATION ET RECRISTALLISATION IN SITU

La recristallisation par rotation est la formation de nouveaux joints par déformation plastique sans qu'il y ait migration de joint. Elle s'accompagne donc d'une augmentation de l'énergie interne du matériau.

Les hétérogénéités de la déformation plastique peuvent provoquer localement des incompatibilités de déformation : pour que la continuité du

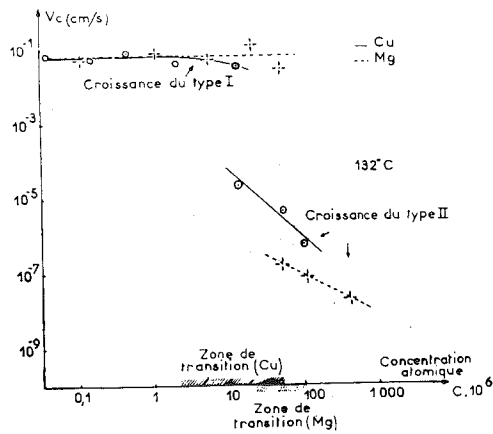


Fig. 8.a : Vitesse de migration en fonction de C_0 ; aluminium laminé, recuit $T = 132^\circ$. Les courbes supérieures ont été extrapolées à partir des données de la température ambiante. (D'après [14]).

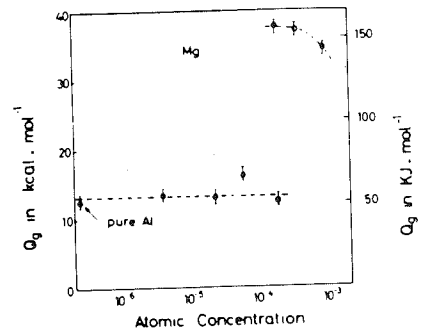


Fig. 8.b : Influence de la concentration d'impuretés (Mg) sur l'énergie d'activation de la migration ; polycristaux d'aluminium laminés. (D'après [61]).

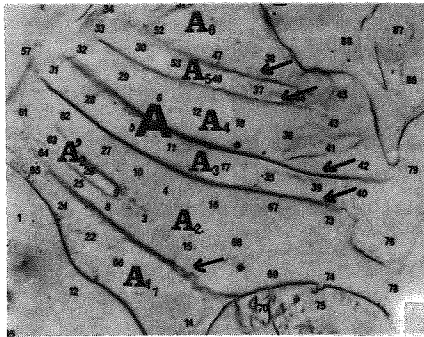


Fig. 9.a : Bandes de déformation (Flèches) ; polycristal de fer à gros grains : 40 % de réduction en compression. Désorientation de 53° entre 5(A_3) et 27(A_2) ; 47° entre 65(A_1) et 64(A_2). (D'après [21]) (x250).

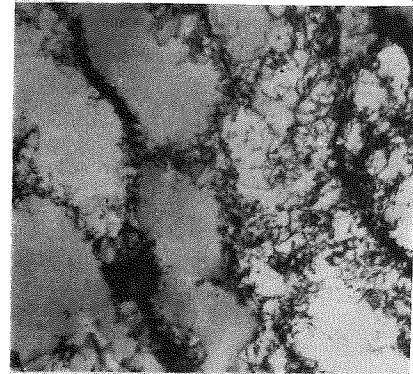


Fig. 9.b : Cellules de déformation : nickel recuit 10 minutes à 425°C ; pas de recristallisation (x30.000) (D'après [62]).

milieu soit préservée il est nécessaire d'introduire des dislocations dites géométriquement nécessaires qui sont ainsi stockées dans le matériau (ces dislocations représentent les dislocations responsables des déformations incompatibles). Suivant la température et les matériaux, elles se concentrent dans des zones plus ou moins larges : il en résulte une variation de l'orientation cristallographique à travers ces zones. Si les incompatibilités demeurent suffisamment longtemps ou si elles sont très fortes, la désorientation augmente et peut atteindre des valeurs élevées : on est en présence de pseudo-joints ou, si la température est assez élevée, de joints parfaits [15]. Cette recristallisation et la déformation plastique sont simultanées : elle est donc dynamique.

A la suite de Hu (1963) [31] de nombreux travaux récents l'ont clairement mis en évidence par l'étude de la microstructure d'un matériau déformé plastiquement [15, 18, 19].

Aux basses températures ($T/T_f < 0,5$; T_f température de fusion) deux types de structures sont observés : des bandes de déformation et des cellules.

Les bandes de déformation (Fig. 9 a), zone d'une largeur inférieure au micron sont composées d'écheveaux de dislocations; elles constituent la frontière entre deux régions qui ont subi des déformations compatibles. Des études détaillées [20, 21] ont récemment précisé leur géométrie et leur morphologie à l'aide de la technique de diffraction Kossel. Elles montrent notamment leur rapide développement tant dans l'aluminium (cfc) que dans le fer (bcc). Ainsi, à 10% de réduction (essais en compression uniaxiale) la désorientation atteint 10°, 17° à 20° et 40° à 40%. Les dislocations géométriquement nécessaires combinées à celles responsables de la déformation peuvent former une microstructure plus régulière que les bandes de déformation et s'arranger en cellules (Fig. 9 b). Si la taille moyenne, de l'ordre du micron, reste stable après 10-20% de déformation, par contre la désorientation moyenne augmente sensiblement pour atteindre des valeurs élevées (Fig. 10).

A haute température ($T/T_f > 0,5$), l'agitation thermique favorise la restauration c'est-à-dire le réarrangement (ou polygonisation) et l'annihilation éventuelle des dislocations. La sous-structure se présente alors sous la forme de sous-joints bien formés. Des expériences effectuées sur des monocristaux de NaCl [15], de molybdène [19] et sur des polycristaux de quartz [18] ont montré que la désorientation entre sous-grains peut augmenter jusqu'à un point (15-26°) où les sous-grains deviennent des grains bien individualisés.

L'existence de la recristallisation par rotation est très générale; elle a été mise en évidence aussi bien dans les métaux [20, 21] que dans les oxydes [12], les cristaux ioniques [15] et les roches [18, 22], à basses températures.

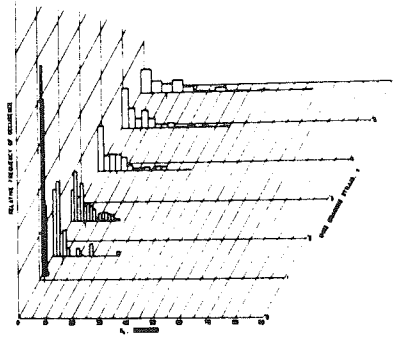


Fig. 10 : Augmentation de la désorientation des cellules au cours du filage ; Fe = 0,007 % C ; les flèches indiquent les désorientations moyennes. (D'après [62]).

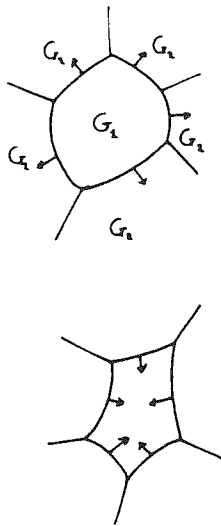


Fig. 11.a : Migration des joints vers leur convexité : recristallisation primaire ($G_1 < G_2$).

Fig. 11.b : Migration des joints vers leur concavité : croissance de grain.

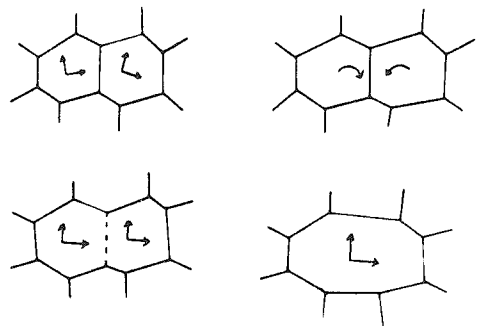


Fig. 12 : Quatre étapes schématiques de la coalescence de sous-grains.

[20, 21] tout comme à haute température [15, 18], dans les structures cfc [15, 20], cc [21], hexagonale [18] et orthorombique [22]. Cependant il est clair qu'elle dépend étroitement des conditions de sollicitation et des divers mécanismes de déformation actifs. Elle suppose de plus, que la création du nouveau joint ne soit pas stoppée soit par la migration du sous-joint, soit purement et simplement par la migration d'un autre joint.

La recristallisation in situ présente quelques analogies avec la recristallisation par rotation. Lors d'un recuit statique on observe fréquemment le réarrangement sous forme de sous-joints des dislocations isolées. Mais il arrive, notamment dans les matériaux ayant une forte concentration de précipités, que la désorientation des sous-joints augmente au point qu'ils doivent être considérés comme des joints. Le matériau a alors subi une recristallisation qualifiée d'in-situ ou continue. Elle diffère de la recristallisation par rotation par l'origine de la force motrice qui résulte dans ce cas d'une diminution de l'énergie interne : l'énergie d'une dislocation est plus faible dans un sous-joint que dans le cristal. Une condition nécessaire à son observation est que la migration des autres joints soit inopérante : il n'est donc pas étonnant qu'elle est mise en évidence essentiellement dans les matériaux avec de nombreux précipités.

II.3.2 - RECRISTALLISATION PAR MIGRATION

Ce type de recristallisation est caractérisé par la migration importante des joints. Contrairement à la recristallisation par rotation, elle est associée à une diminution de l'énergie libre du système, qui procure la force motrice à la migration; elle s'observe aussi bien lors d'un recuit que pendant une déformation.

L'origine de la force motrice est triple :

a) Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la déformation plastique augmente l'énergie interne, stockée sous forme de bandes de déformation, de cellules et de parois de polygonisation; si ρ_0 et ρ_1 sont la densité moyenne de dislocations respectivement en avant et en arrière du front de recristallisation, la force motrice s'exprime par :

μ : module de cisaillement

b : module du vecteur de Burgers

$$F_1 = \mu b^2 (\rho_0 - \rho_1)$$

Typiquement on a :

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= 10^{11} \text{ cm}^{-2} \\ \sigma_1 &= 10^7 \text{ cm}^{-2} \\ \mu b^2 &= 10^{-3} \text{ dynes} \\ F_1 &= 10^8 \text{ dynes cm}^{-2}\end{aligned}$$

Lorsque la force motrice dérive d'une diminution de l'énergie interne de déformation plastique, la recristallisation est dite primaire. Dans ce cas les joints se déplacent vers leur convexité (Fig. 11 a).

Historiquement, la recristallisation primaire a été identifiée comme une transformation par nucléation-croissance. Une relation du type d'Avrami a d'ailleurs été utilisée pour en représenter la cinétique :

$$X(t) = 1 - \exp B t^k$$

(X(t) = fraction recristallisée).

Cependant l'exposant k n'a pas grande signification physique; les valeurs déterminées expérimentalement sont de plus assez dispersées (de 1 à 4 [23, 24]); la détermination de X(t) présente donc un intérêt limité. La "nucléation" sera discutée au paragraphe 11.4.

b) Une fois la recristallisation primaire terminée, le matériau est formé de grains équiaxes, de faible taille et possédant peu de défauts; l'énergie du polycristal peut être toutefois abaissée en diminuant l'énergie intergranulaire par une croissance des grains. Si R est la taille de grain et γ l'énergie de joint, la force motrice s'exprime par :

$$F_2 = \frac{\alpha R^2 \gamma}{2R^3} = \frac{\alpha \gamma}{2R} \quad (5)$$

(α est un coefficient géométrique qui dépend de la forme des grains).

Typiquement on a :

$$\begin{aligned}\gamma &= 400 \text{ erg cm}^{-2} & R &= 100 \mu & \alpha &= 6 \\ F_2 &= 10^5 \text{ dynes cm}^{-2}\end{aligned}$$

Cette étape de la recristallisation est appelée croissance normale ou anormale suivant le type de distribution de la taille des grains.

Dans la croissance de grain, le joint se déplace vers sa concavité (Fig. 11 b). La croissance anormale a été qualifiée de recristallisation secondaire car elle possède quelques similitudes avec la recristallisation primaire; il nous paraît cependant plus logique de se référer à la nature de la force motrice : nous utiliserons de préférence la dénomination de croissance anormale (ou encore exagérée) (voir § III.4).

c) Lorsque la taille des grains est grande devant l'une des dimensions de l'échantillon (par exemple l'épaisseur d'une tôle), le système aura tendance à diminuer son énergie de surface γ_s , qui est en général anisotrope. On comprend aisément le rôle important de l'atmosphère puisque γ_s dépend non seulement de l'orientation de la surface, mais aussi de l'adsorption chimique. Ainsi, en changeant l'atmosphère, il est possible d'invertir le signe de $\Delta\gamma_s$ et par conséquent le sens de migration [25, 26]. On a suggéré la dénomination de recristallisation tertiaire. La force motrice s'exprime par (e = épaisseur de la tôle) :

$$F_3 = \frac{2 \Delta\gamma_s}{e}$$

Typiquement on a :

$$\begin{aligned} \Delta\gamma_s &= 50 \text{ erg cm}^{-2} & e &= 100 \mu \\ F_3 &= 10^4 \text{ dynes cm}^{-2} \end{aligned}$$

II.4 - QU'ENTEND-ON PAR "GERMINATION" (OU "NUCLEATION") ?

Un certain nombre de mécanismes ont été proposés pour rendre compte de la formation, pendant la recristallisation primaire, d'une région de cristal parfait à partir de la matrice déformée.

II.4.1 - La théorie classique de nucléation par fluctuations statistiques a été appliquée à la recristallisation par R. Becker (1926) [27]. Mais la faiblesse des forces motrices mises en jeu (10^2 à 10^3 plus faibles que pour les transformations bcc \rightarrow cfc) et l'importance de l'énergie de joint la rend tout à fait irréalisable. En effet, d'après la théorie, un germe croît si le gain d'énergie volumique (énergie de formation) est supérieur à l'augmentation de l'énergie intergranulaire. La taille critique est donc :

$$\begin{aligned} F_1 4 \pi R_c^2 dR &= \gamma 8 \pi R_c dR \\ R_c &\sim \frac{2\gamma}{F_1} \end{aligned}$$

soit R_c de l'ordre de $0,1 \mu$ valeur irréaliste.

De plus la vitesse de nucléation est donnée par [28] :

$$N = D \exp (- A / kT)$$

avec D, le coefficient de diffusion et $A = 16 \pi \gamma^3 / 3 F_1^2$

On obtient donc une énergie d'activation A de l'ordre de $10^5 - 10^6$ eV, valeur, là encore, absurde .

Burke et al (1952) [29] ont proposé une nucléation hétérogène : un nouveau grain se crée par exemple au voisinage d'un joint. Cependant on ne diminue ainsi la taille critique que d'un facteur 0,3 ce qui reste bien insuffisant. Pour obtenir des valeurs plus faibles on peut penser à diminuer γ ; cela revient à considérer soit des joints de macle, soit des sous-joints de faible désorientation mais qui possèdent une faible mobilité : le germe ne pourrait se développer.

La théorie de germination par fluctuations n'est donc pas un mécanisme approprié pour la recristallisation.

II.4.2 - CROISSANCE DE SOUS-GRAINS PREEXISTANT DANS LE MATERIAU DEFORME

En 1950 Cahn [30] a proposé que les grains recristallisés proviennent de la croissance des sous-grains obtenus par polygonisation.

Après déformation un matériau contient de nombreux défauts : défauts ponctuels, dislocations isolées, bandes de déformation... Avant que la recristallisation ne commence, un premier stade, dit de restauration, élimine ou réarrange les défauts "individuels" : défauts ponctuels, dislocations isolées puis éventuellement celles des bandes de déformation et des cellules; il est observé à condition que la force motrice de recristallisation ne soit pas trop importante; dans le cas contraire la recristallisation primaire est immédiate ou poursuit simplement une recristallisation par migration qui était dynamique.

Après cette première étape, les études expérimentales montrent effectivement une croissance des sous-grains en particulier dans les zones fortement déformées à densité importante de dislocations [20, 21, 31, 32, 33, 34]. On a mis en évidence deux mécanismes de grossissement des sous-grains :

- la migration de sous-joints [39, 33],
- la coalescence de plusieurs sous-grains observée pour la première fois par Hu (1962) [31] (Fig. 12). Comme la migration des sous-joints il s'agit d'un processus assez lent. La coalescence procéderait par extraction successive des dislocations composant le sous-joint [34] au contraire du modèle proposé par

Li (1962) [35] qui suppose une montée collective de celles-ci. La force motrice de la coalescence provient d'une diminution de l'énergie interne; en effet, l'énergie de deux sous-joints de désorientation θ_1 et θ_2 est supérieure à celle d'un sous-joint de désorientation $\theta_1 + \theta_2$.

Le mécanisme de formation d'un germe de recristallisation s'explique alors facilement; au cours de la croissance d'un sous-grain dans une région déformée, la désorientation augmente jusqu'à atteindre le domaine des grands angles; la mobilité des joints est alors suffisante pour balayer rapidement la matrice : à ce moment on a atteint la fin de la période d'incubation de la recristallisation primaire.

II.4.3 - MIGRATION DE JOINTS PREEXISTANTS

Le mécanisme de "nucléation" décrit dans le paragraphe précédent est bien établi. Toutefois il n'est pas toujours le plus efficace c'est-à-dire le plus rapide car il est limité par la croissance lente des sous-grains.

Dès 1950 Beck et al [36] observent en microscopie optique que les germes de la recristallisation ne sont en fait que les joints mêmes du polycristal. Le phénomène a été confirmé à une échelle plus grande par l'étude en microscopie électronique par transmission de Bailey et al (1962) [37] (Fig. 13) (dans la littérature anglaise il est dénommé SIBM : strain-induced boundary migration).

Une variante du mécanisme met en jeu les bandes de déformation que nous avons qualifiées de pseudo-joints. Elle a été étudiée en détail dans [20] et [21] : les grains recristallisés croissent à partir d'un des bords de la bande et envahissent rapidement la zone située de l'autre côté grâce à la formation de joints de forte désorientation. La période d'incubation pourrait correspondre à une évolution nécessaire de la structure du joint : il a été en effet suggéré que la structure d'un joint en mouvement diffère de celle au repos.

Il est généralement admis que la recristallisation par migration, dynamique ou non, procède dans la grande majorité des cas, par le mécanisme que nous venons de décrire; cela signifie que le réarrangement de la structure du joint est plus rapide que sa création par une croissance de sous-grains. Ainsi l'absorption, par la migration d'un joint initial, de "germes" en train de se développer par le mécanisme de Cahn a été observée [20]. En conséquence, les orientations du matériau recristallisé sont contenues parmi celles du matériau initial²².

²² Cette conclusion ne s'applique pas au cas des macles de recuit dont le mécanisme de formation est très différent des mécanismes que nous avons analysés [51].

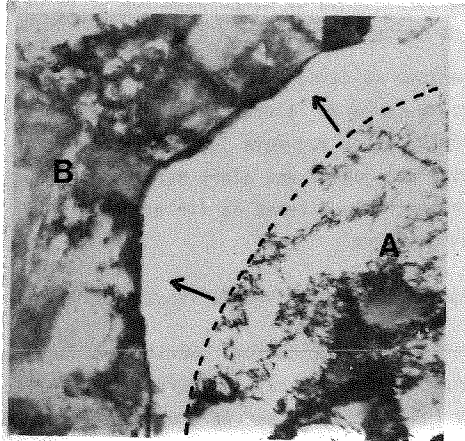


Fig. 13 : Nickel polycristallin déformé en traction de 16 % ; recuit 10 minutes à 425°C (x 15 000) : recristallisation primaire par le mécanisme du § II.3.3 (S.I.B.M.) ; en pointillés : position initiale du joint qui balaie le grain B (D'après [62]).

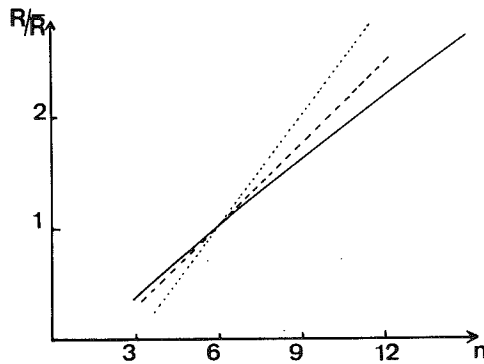


Fig. 14 : Variation de la taille de grains en fonction du nombre de côtés ($R = R_c$).
 En traits pleins : relation (6) approximée par $R_n/R_6 = 0,2 (n - 1,2)$.
 En traits interrompus : résultats expérimentaux de Blanc : $R_n/R = 0,25 (n - 2)$.
 En pointillés : relation de Hillert: $3R_n/\bar{R} = n - 3$.

III - ÉTUDES À CARACTÈRE GLOBAL

III.1 - INTRODUCTION

La structure polycristalline d'un matériau intervient dans les propriétés physiques, avant tout, par l'intermédiaire des trois paramètres déjà cités : forme, taille et orientation. Toute analyse du polycristal repose sur la donnée des fonctions de distribution des valeurs de ces paramètres. La définition de "bons paramètres" pour la forme et la taille de grains ainsi que la détermination expérimentale de leur distribution ont fait l'objet de nombreux travaux [42]. Toutefois, pour certaines études qui portent sur des polycristaux à grains équiaxes, on s'intéresse uniquement à la taille moyenne; on la définit comme une longueur caractéristique du grain aisément mesurable, par exemple par le rapport du volume moyen à la surface moyenne des grains; il s'obtient par la mesure, sur une coupe à deux dimensions, du nombre d'intersections des traces des joints avec une règle graduée. D'autres définitions du paramètre "taille" peuvent être choisies; cependant si les valeurs de la taille moyenne ainsi évaluée diffèrent, il n'y a pas lieu de penser que les lois expérimentales dans lesquelles elle intervient dépendent de la définition adoptée.

Pour représenter et mesurer la répartition des orientations cristallographiques (ou texture) deux méthodes sont utilisées. La figure de pôles représente sur une projection stéréo les pôles de plans réflecteurs donnés; la fonction de distribution d'orientation (O.D.F.) contient, au contraire, toute l'information; elle décrit la probabilité d'orientation d'un grain, repéré par les angles d'Euler. Dans la pratique, on utilise une fonction approchée obtenue à partir de la détermination de plusieurs figures de pôles.

La compréhension de la formation des textures ainsi que de l'évolution de la taille de grain sous l'action de diverses sollicitations se révèle importante tant pour le géologue que pour le métallurgiste, mais à des points de vue différents. En effet, si le métallurgiste désire prévoir et contrôler l'obtention d'une texture au cours des opérations de forgeage, recuit..., le géologue au contraire est confronté à un problème de "déconvolution" : quelle est l'histoire mécanique et thermique d'un échantillon de roche dont on connaît la texture et la taille de grain finales ?

Sans entrer dans les détails des variétés de textures que l'on rencontre dans les divers matériaux (consulter [38, 39]) nous présentons le cadre général de leur interprétation. Nous poursuivons par l'analyse de la forme des grains qui, bien qu'ayant suscité l'intérêt depuis fort longtemps [42], est un point relativement

mal connu, probablement parce que le sujet se situe à un niveau descriptif. Au contraire, l'évolution cinétique de la taille de grain présente une importance indiscutable. Plusieurs modèles ont été proposés; nous aborderons ceux qui nous paraissent les plus riches.

III.2 - TEXTURE

Au cours de la déformation plastique, un polycristal (ou un monocristal) est, éventuellement, soumis à une recristallisation par rotation. La texture initiale évolue et le polycristal acquiert une texture dite de déformation. Elle dépend des mécanismes de déformation (systèmes de glissement, maclage) mais aussi, bien sûr, de la texture initiale et de l'existence ou non d'une recristallisation dynamique par migration.

La théorie de Taylor [40] constitue une approche très fructueuse, malgré la simplicité des hypothèses, pour analyser la texture de déformation acquise par recristallisation par rotation; elle a permis, en effet, de décrire correctement nombre de textures de déformation à froid ($T/T_f < 0,5$). Elle est fondée sur deux hypothèses :

- la déformation est homogène; c'est-à-dire : la déformation de chaque grain $d\epsilon_i$ est identique à la déformation totale dE ;
- les p systèmes de glissement actifs dans chaque grain, qui conduisent à $d\epsilon$, sont choisis en minimisant le travail fourni (ds_p : cisaillement du système p ; $d\tau_p$: cission critique) :

$$d\omega_i = \sum \tau_p ds_p$$

La rotation $d\omega_i$ associée aux p systèmes ne correspond pas en général à la rotation d'ensemble du polycristal $d\Omega$. Il en résulte une rotation cristallographique du grain, d'origine élastique

$$d\Omega_i = d\Omega - d\omega_i$$

Connaissant les différents systèmes de glissement possibles pour une sollicitation donnée on peut calculer la rotation cristallographique de chaque grain et par conséquent le changement de la texture du matériau. Si le seul effet de la

On montre qu'un déplacement infinitésimal se décompose en une déformation (tenseur symétrique) et en une rotation (tenseur anti-symétrique).

température est de favoriser la polygonisation, une texture de déformation à chaud ($T/T_f > 0,5$) ne sera guère différente de celle obtenue à froid.

Le modèle de Taylor de déformation homogène conduit cependant à des contraintes internes déraisonnables (les contraintes internes proviennent de l'accommodation élastique). Des modèles plus récents s'affranchissent de l'hypothèse d'homogénéité de la déformation et de l'accommodation purement élastique [49]. Ils devraient permettre d'affiner les résultats de l'approche de Taylor.

Une fois la texture de déformation connue, le second problème consiste à prévoir la texture qui résulte d'un recuit (recristallisation primaire). Deux mécanismes de formation des textures de recristallisation primaire ont été tour à tour proposés :

- théorie de la nucléation orientée : la texture est le reflet des orientations des "germes" de la recristallisation; il suffit donc d'en connaître la texture pour déterminer celle issue du recuit;

- théorie de la croissance préférentielle (ou orientée) : seuls les germes dont les joints possèdent une grande mobilité interviennent pour la texture finale. L'analyse fine des textures de déformation et de recuit de monocristaux de cuivre et d'aluminium laminés ont confirmé sans ambiguïté le bien fondé de cette théorie [41]. En effet, une composante faible de la texture de déformation a pu être reliée à la texture de recuit par une rotation d'axe $\langle 111 \rangle$ et d'angle 40° . Or, il a été montré que, pour un axe $\langle 111 \rangle$, la désorientation de 40° correspond à la vitesse de migration maximale [41]. La validité de la théorie semble pouvoir être étendue aux polycristaux : Bellier et al [20] trouvent que, pour l'aluminium polycristallin, les nouveaux grains croissent le plus rapidement à partir de bandes de déformation de désorientation voisine de $(\langle 111 \rangle, 40^\circ)$. Il est en définitive probable que la théorie de la croissance préférentielle est assez générale et s'applique notamment au cas des roches et minéraux. L'analyse présentée ci-dessus, montre à quel point l'étude des facteurs qui régissent l'anisotropie de migration se révèle nécessaire.

Il n'existe pas de théorie générale qui permette de prévoir une texture de recuit à partir d'une texture de déformation; il n'est donc pas étonnant qu'aucun modèle de formation des textures de déformation ne tienne compte d'une recristallisation par migration.

III.3 - ARCHITECTURE DU POLYCRISTAL

Un polycristal est constitué d'un assemblage de grains polyédriques (nombre V), dont le nombre de sommets (S), d'arêtes (A) et de faces (F) satisfont l'équation d'Euler (que les faces soient courbes ou non) :

$$S - A + F - V = 2$$

La forme d'équilibre découle d'une minimisation de l'énergie de surface intergranulaire; alors dans ce cas :

a) Un sommet est commun à 4 arêtes et 4 seulement, (donc à 4 grains et à 6 faces).

b) Une arête est commune à 3 grains et 3 seulement (donc à 3 faces).

Si de plus l'assemblage est constitué du même polyèdre, Lord Kelvin [42] a montré que la solution est un polyèdre à 14 faces (8 hexagonales, 6 carrées) dit tétrakaïdécaèdre de Kelvin.

Les quelques analyses de la forme tridimensionnelle des grains ont montré que le polycristal est loin, évidemment, d'être forme de tels polyèdres; cependant \bar{S} et \bar{F} sont voisins de 24 et 14, comme pour le tétrakaïdécaèdre de Kelvin, mais la face la plus fréquente est un pentagone [43] **. Le résultat a conduit Williams [43] à proposer une autre forme de tétrakaïdécaèdre, dite β , pour laquelle la proportion des faces pentagonales correspond à la fréquence observée; Un polycristal idéal serait donc constitué de tétrakaïdécaèdres β ***.

A deux dimensions des résultats analogues peuvent être démontrés. La relation d'Euler s'écrit :

$$S - A + F = 2$$

les conditions a) et b) impliquent :

c) Un sommet est commun à trois arêtes et 3 seulement.

Dans un polycristal réel il est raisonnable de penser que les conditions a), b) et c) sont vérifiées : les observations des coupes métallographiques prouvent la rareté des points quadruples qui sont probablement très instables. Il résulte de c) que le nombre moyen de côtés \bar{n} des polygones vaut 6, quelle que soit leur forme. En effet :

** Aucune interprétation n'a pu en être donnée.

*** On note qu'un dodécaèdre pentagonal ne satisfait pas à a).

- c) se traduit pas = (une arête étant commune à deux sommets)

$$3S = 2A$$

- \bar{n} , défini par $\bar{n} = (\sum_n F_n)/F$, vérifie :

$$\sum_n F_n = 2A = \bar{n}F$$

- soit, avec la relation d'Euler :

$$\bar{n} = 6 (1 - 2/F)$$

qui tend bien vers 6 pour F grand.

Si le polycristal est réellement à deux dimensions (grains en forme de colonnes), la structure idéale est constituée de prismes hexagonaux (structure d'énergie minimale). Pour un polycristal tridimensionnel la coupe bidimensionnelle idéale est, bien sûr, une coupe d'un réseau de tétraédraédres de Williams.

Lorsque la croissance n'est pas trop rapide, les angles à chaque sommet des polygones sont voisins des angles d'équilibre; ils sont donnés par :

$$\frac{\sin \alpha_1}{\gamma_1} = \frac{\sin \alpha_2}{\gamma_2} = \frac{\sin \alpha_3}{\gamma_3}$$

avec $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 2\pi$ et $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ les énergies de joint.

Dans le cas isotrope : $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$; d'où $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 2\pi/3$.

Or, pour un polygone à n côtés, l'angle au sommet vaut en moyenne $\pi(1-2/n)$; il en résulte que si n est supérieur à 6, la concavité de chaque côté est tournée vers l'extérieur et vers l'intérieur si n est inférieur à 6. De plus d'après la valeur de l'écart entre $2\pi/3$ et $\pi(1-2/n)$ on peut s'attendre à ce que, pour deux polygones adjacents, la concavité soit tournée vers le grain ayant le moins de côtés. La relation entre la grandeur topologique, nombre de côtés, et la grandeur métrique, taille de grain, n'a pas été étudiée de près. Cependant, il est clair que plus n est élevé, plus le grain a des chances d'être grand. Un raisonnement grossier permet de s'en convaincre; en prenant comme taille de grain le rayon du cercle inscrit, le rapport entre la taille d'un polygone régulier à n côtés et la taille d'un hexagone premier voisin vaut :

$$R_n/R_6 = \text{tg } \pi/6 \text{ cotg } \pi/n \quad (6)$$

En admettant que les côtés des polygones soient en moyenne égaux, (6) représente la variation de la taille avec le nombre de côtés. La relation est pratiquement linéaire :

$$R_n/R_6 = 0,2 (n - 1,2)$$

L'accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux de Blanc [46] (Fig. 14) confirme que les règles a, b, c sont bien vérifiées pendant une croissance normale ($R_G = \bar{R}$).

III.4 - CROISSANCE DE GRAIN

On se propose d'étudier la croissance de la taille des grains qui intervient après la recristallisation primaire^{**}; le polycristal est donc formé de grains presque parfaits : la densité de dislocations, soit isolées, soit sous forme de sous-joints, est faible. La force motrice pour la migration de joint provient de la diminution de l'énergie intergranulaire (§ II.3.2). La croissance est dite normale si la répartition $P(R)$ des tailles de grains est unimodale et anormale (ou exagérée) dans le cas contraire (en général bimodale). Elle peut être successivement et plusieurs fois de suite normale et anormale.

Un recuit isochrone détermine la variation de la taille moyenne \bar{R} en fonction de la température. Or, comme nous le verrons, la loi de variation avec le temps est du type $\bar{R}^n = At$ avec $A = A_0 \exp - (\Delta H/kT)$. Par conséquent un recuit isochrone ne permet d'accéder qu'au produit $\Delta H/n$. Une détermination précise de n , par des recuits isothermes, est donc nécessaire d'autant que ce paramètre varie éventuellement avec T et t [46]. De plus la connaissance de l'évolution de la taille moyenne avec le temps est en soi importante tant du point de vue du métallurgiste que du géologue. Nous nous pencherons plus particulièrement sur cet aspect de la croissance des grains.

III.4.1 - CROISSANCE NORMALE

L'évolution avec le temps de la distribution $P(R)$ a été étudiée par deux approches jusqu'à présent distinctes :

a) Approche topologique et probabiliste

La question peut être posée dans les termes suivants : dans quelle mesure l'évolution de $P(R)$ est régie par des contraintes topologiques et apparaît comme le résultat d'un grand nombre d'événements aléatoires ?

^{**} Le paragraphe ne concerne pas la croissance des nouveaux grains dans la matrice écrouie pendant la recristallisation primaire; l'interaction joint-dislocations, qui en résulte, est un sujet difficile qui fait l'objet de nombreuses études actuelles [4].

Rhines et al [59] puis Morral et al [44] notent que d'un point de vue topologique, la croissance de grain s'effectue suivant deux transformations : à trois dimensions, on observera la création ou la disparition de faces accompagnées d'une permutation des voisins puis la disparition des grains tétraédriques (Fig. 15 a-b); à deux dimensions on aura de même disparition ou apparition d'arêtes avec permutation de voisins et apparition^{**} ou disparition de polygones triangulaires (Fig. 16 a-b). Hillert [45] a formulé une remarque intéressante; considérons un pavage hexagonal qui comprend deux polygones adjacents de 5 et 7 côtés; alors l'élimination du pentagone à l'aide des deux transformations ci-dessus s'accompagne de la formation d'un autre pentagone adjacent au polygone à 7 côtés; le couple 5-7 apparaît donc comme un défaut stable de la structure. Deux couples 5-7 peuvent suivant leur arrangement soit s'annihiler, soit donner un couple 5-7, soit rester identiques après le jeu des transformations. Hillert a tenté de décrire le grossissement des grains comme le résultat de la création, la propagation et l'annihilation des défauts 5-7.

L'aspect statistique de l'évolution d'une microstructure a été souligné par Louat [47] puis développé par Blanc en dimension deux [46]. Le modèle probabiliste de Blanc attribue à chacune des transformations topologiques une probabilité d'existence. Il comprend deux étapes :

a - Choix des grains participant à une permutation de voisins :

Une permutation de voisins met en jeu quatre grains dont deux perdent un côté et deux en gagnent un. Soit $Q(n)$ la distribution des grains à n côtés. Blanc suppose que la probabilité P_{+1}^n qu'un grain de n côtés gagne un côté est proportionnelle à $Q(n)$ et à n :

$$P_{+1}^n = 2n Q(n) / \sum_3^n Q(n)$$

De même pour la probabilité qu'un grain perde un côté :

$$P_{-1}^n = 2n Q(n) / \sum_4^n Q(n)$$

La proportion des grains de chaque classe qui participent à une permutation de voisins est déterminée à l'aide de P_{+1}^n et P_{-1}^n .

^{**} Lorsqu'un grain traverse le plan de coupe de l'observation, un polygone triangulaire peut apparaître.

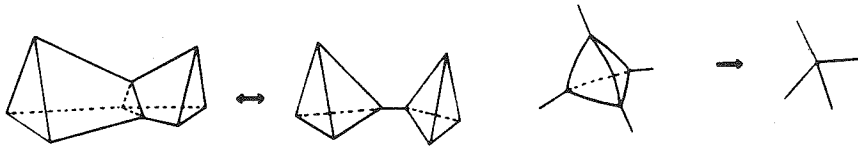


Fig. 15 : Transformations topologiques en dimension trois.

Fig. 15.a : Echange de voisins.

Fig. 15.b : Disparition d'un grain tétraédrique.

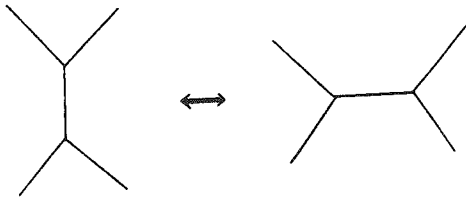


Fig. 16 : Transformations topologiques en dimension deux.

Fig. 16.a : Echange de voisins.

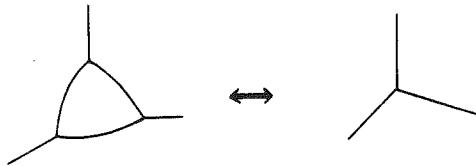


Fig. 16.b : Disparition d'un grain triangulaire.

b - Apparition ou disparition d'un grain triangulaire :

Le modèle de Blanc possède un degré de liberté : $Q(3)$ est supposé constant. La proportion des grains triangulaires est alors évaluée. Si la disparition d'un grain à trois côtés réduit l'écart de la valeur actuelle de $Q(3)$ à la valeur initiale un grain triangulaire disparaît et trois grains perdent un côté. Ils sont choisis d'après la probabilité p_3^n qu'ils soient voisins d'un grain triangulaire. Blanc suppose que p_3^n est donnée par :

$$p_3^n = \frac{3 n^\theta Q(n)}{\sum_3 n^\theta Q(n)}$$

où θ est ajusté par le calcul de la moyenne des côtés des voisins des grains triangulaires que l'on connaît par ailleurs.

A partir d'une distribution au hasard (telle que $\bar{n} = 6$) les hypothèses énoncées en a- et b- permettent le calcul par une simulation à l'ordinateur, d'une solution stationnaire $Q(n)$ en fonction de la valeur $Q(3)$ fixée initialement. La solution $Q(n)$ peut être raisonnablement approchée par une loi log-normale; elle présente un maximum pour $n = 5$ et devient négligeable pour $n > 12$. Le bon accord avec les données expérimentales sur la croissance normale [50, 48] montre qu'il suffit de tenir compte des premiers voisins; il souligne de plus l'intérêt de l'approche statistique.

b) Approche cinétique

La croissance normale des grains d'un matériau polycristallin n'est pas sans présenter quelques analogies avec la croissance des cellules d'une structure formée de bulles de savon [57]. Dans ce dernier cas l'équilibre de la structure est dictée par la tension superficielle T , la pression du gaz au voisinage de la surface d'une bulle étant donnée par la formule de Laplace :

$$P = T (1/R_1 + 1/R_2)$$

(R_1 et R_2 : rayons de courbure principaux).

En dimension deux le paragraphe III.3 a montré que la concavité d'un joint est tournée vers le grain ayant le moins de côtés; la pression est donc plus forte dans ce grain que dans le voisin. Il en résulte que, par diffusion à travers les parois, les petits grains disparaissent au profit des grands et que l'interface migre vers son centre de courbure (Fig. 11 b). Le point à noter est que la force motrice pour la croissance des cellules n'est pas tant la tension interfaciale que la différence de pression qui résulte d'une différence de taille (ou d'une différence du nombre de côtés des grains). Ainsi "Grain growth results from the interaction between the topological requirements (...) and the

geometrical needs of surface tension equilibrium" (C.S. Smith [57]). Si la structure est composée de bulles en tétracaïdécaèdres de même taille la pression est identique dans chaque cellule : la structure est stable et aucune croissance n'est possible.

Dans le cas d'un polycristal, l'équivalent de la pression est ce que nous avons appelé la force motrice (relation (4) § II.3.2). Pendant la croissance, certains grains diminuent de taille, d'autres augmentent de taille; il convient d'en tenir compte. Le modèle de Hillert [45] admet une expression de la forme :

$$2F_2 = \gamma [1/R_c - 1/R]$$

où R_c est un rayon critique à déterminer. Dans l'expression ci-dessus le terme $1/R_c$ peut être interprété comme la traduction du rôle des premiers voisins; il signifie que, en moyenne, chaque grain a le même environnement. La variation de la taille d'un grain est alors régie par l'équation :

$$2dR/dt = m\gamma [1/R_c - 1/R] \quad (7)$$

En adoptant le formalisme mathématique utilisé par Lifshitz et Slyozov pour le problème de la coalescence, Hillert montre que l'équation (7) possède une solution stationnaire. Elle vérifie :

$$a) \quad 4R_c^2 = m\gamma (t - t_0) \quad (8)$$

$$b) \quad R_c = \bar{R} \text{ en dimension deux } (8R_c = 9\bar{R} \text{ en dimension trois}).$$

c) En combinant (7) avec le résultat suivant dû à Von Neuman [8] :

$$R \, dR/dt = m\gamma (n/6 - 1)$$

Hillert obtient une relation entre la taille d'un grain et le nombre n de ses côtés (Fig. 14)

$$n = 3 (R/R_c + 1) \quad (9)$$

d) Les grains dont la taille excède $2R_c$, augmentent indéfiniment; la croissance est alors anormale jusqu'à ce que tous les autres grains aient disparu. On note qu'à $2R_c$ correspond un grain de 9 côtés (relation (9)) à comparer aux résultats de Blanc et expérimentaux (§ III.3) : dans la croissance normale, les grains sont en proportion négligeable pour $n > 12$.

e) La distribution des tailles de grains est donnée par (en dimension deux) :

$$P(R/\bar{R}) = P(u) = 8c^2 u/(2-u)^4 \exp [4/(u-2)]$$

Le modèle de Hillert permet donc de décrire assez complètement la croissance normale. Elle se produit par l'élimination des grains de moins de 6 côtés (relation (7)) et correspond à une variation parabolique de la taille moyenne (8). La distribution $P(u)$ obtenue (e) s'écarte notablement des résultats expérimentaux de Beck [50] et Blanc [46]". Elle sur-estime les grains de grande taille : le maximum de $Q(n)$, que l'on peut calculer à partir de (9), est obtenu pour n compris entre 6 et 7. L'accord quantitatif insatisfaisant se retrouve dans la relation (9) (voir Fig. 14); il a probablement pour origine la mauvaise traduction de l'effet des premiers voisins dans l'expression (7). L'autre point à discuter est la loi parabolique de croissance (8); elle correspond à la loi "naturelle" que l'on est en droit d'attendre par le raisonnement simple :

- la force motrice s'exprime par : $F_2 = m\gamma/2\bar{R}$; soit avec la relation $\bar{V} = d\bar{R}/dt = mF$: $2\bar{R} \, d\bar{R}/dt = m\gamma$.

Dans la pratique on observe une loi du type puissance : $\bar{R}^n = t - t_0$, avec n en général voisin de 3. Cependant pour les hautes températures et des matériaux très purs on a bien $n = 2$ si on prend soin de déterminer t_0 convenablement (t_0 peut varier avec la température). Trois causes ont été avancées pour expliquer l'écart à la loi parabolique :

1) Rôle des précipités : un précipité diminue l'énergie du joint de γr^2 si r est son rayon; il en résulte une force de freinage (force de Zener) qui s'exprime par (f fraction volumique des précipités) :

$$F_Z = 3\gamma f/r = \gamma z$$

Hillert a tenté dans son modèle de prendre en compte la force de freinage de Zener. Il obtient :

$$4dR_c^2/dt = m\gamma (1 - 2z R_c)^2$$

qui représente un état stationnaire de croissance à condition que zR reste constant au cours du temps; cela signifie que les précipités coalescent, ce qui n'est pas inconcevable.

:: D'après (6) ou (9) on note que $P(u)$ et $Q(n)$ sont de même type.

2) Rôle des impuretés en solution : le paragraphe II.2.2 a montré que la présence des impuretés pouvait avoir un effet drastique sur la vitesse de migration en particulier lorsque la force motrice varie aux alentours de F_c . Or, la force motrice diminue tout au long de la croissance. Cependant, il n'a jamais été observé de transition brusque au cours d'une croissance normale : on reste donc dans l'un ou l'autre des deux régimes de migration plus probablement dans celui des faibles vitesses. Schématiquement on peut écrire, d'après (2), (4) et (6)

$$V = m (F_2 - f_i) \quad \text{soit, à basses vitesses } (f_i = aV) :$$

$$V = mF_2 / (1 + am) = \text{la croissance est encore parabolique.}$$

Pour les grandes vitesses $f_i = a/bV$, soit :

$$V = m\gamma/r + [(\gamma m/R)^2 + ma/b]^{1/2}$$

Si on admet $\gamma_m^2/R^2 > a/b$ **, on obtient alors :

$$V = (2m\gamma/R)(1 - aR^2/4b\gamma^2)$$

dans ce cas, la croissance est moins rapide qu'une loi parabolique.

3) Rôle de la texture : la croissance normale d'une façon générale ne change pas la texture du recuit primaire mais elle la renforce. Il en résulte qu'au cours de la croissance de nombreux grains acquièrent des voisins faiblement désorientés; un sous-joint ayant une énergie plus faible qu'un joint, la force motrice et par conséquent la vitesse décroissent par l'intermédiaire de γ .

Aucune de ces trois raisons ne rend compte de façon convaincante de l'écart à la loi parabolique. Il est bon de préciser, que, d'après le modèle de Hillert, elle est valable tant que la croissance reste normale; or, en général, on s'assure rarement que cette condition est vérifiée.

III.4.2 - CROISSANCE ANORMALE

Au cours de la croissance normale, ou même juste après la fin de la recristallisation primaire, il arrive que la croissance normale soit interrompue par le grossissement très rapide de plusieurs grains . La distribution $P(R)$ devient alors bimodale. Au fur et à mesure de l'absorption des petits grains elle évolue de nouveau vers une répartition unimodale : une croissance normale peut alors prendre la suite.

** La condition est réalisée pour une température élevée ou une concentration d'impuretés faible et pour une taille de grain petite.

Nous avons déjà noté que la croissance anormale s'apparente à la recristallisation primaire (§ II.3.2). En effet, l'ensemble des grains de faible taille (premier mode de $P(R)$) joue le rôle de la matrice déformée vis-à-vis des grains de grande taille qui eux jouent le rôle des grains recristallisés. On peut suivre l'évolution de la "recristallisation secondaire" par une relation d'Avrami. De plus la croissance anormale permet d'obtenir une texture différente de la texture initiale tout comme la recristallisation primaire : la plus fameuse est connue sous le nom de texture de Goss et est relative aux tôles des transformateurs.

Le développement exagéré de certains grains n'est pas à l'heure actuelle bien compris. Cependant l'initiation du processus semble remplir plusieurs conditions :

- la croissance normale doit être ralentie, par exemple par l'un des mécanismes évoqués au paragraphe précédent;
- il existe des grains de taille nettement supérieure à la moyenne, supérieure à $2\bar{R}$ d'après Hillert;
- il existe une température critique au-dessus de laquelle le processus peut se développer, température critique qui correspond à une taille de grains finale maximale; pour une température supérieure, la taille finale décroît par suite du plus grand nombre de "germes";
- certains joints semblent acquérir une grande mobilité : la migration pourrait s'opérer dans le régime des fortes vitesses contrairement aux joint de la "matrice"; on retrouve, une fois de plus, le rôle de l'anisotropie de migration. Il est à noter que, dans de nombreux cas, la croissance anormale s'accompagne d'une dissolution des précipités du joint.

IV - CONCLUSION

Au cours de son histoire mécanique et thermique un polycristal dans la plupart des cas, recrystallise; nous avons tenté de classer les différents phénomènes qui peuvent jouer dans les matériaux "purs" et d'analyser pour chacun d'eux, les mécanismes opérant. Le schéma de la figure 17 résume _____ les divers points que nous avons évoqués. Comme il l'a été précisé la migration de joint est encore un problème ouvert. Cependant, comme le montre l'analyse de la croissance normale, le comportement global du matériau résulte plus de la combinaison statistique d'un grand nombre d'évènements que de la mise en oeuvre de tel ou tel mécanisme atomique.

Nous n'avons pas abordé à dessein un certain nombre de points importants : la création de macles de recuit, l'analyse phénoménologique de la recrystallisation dynamique, les méthodes expérimentales ... Ce cours doit permettre au lecteur de les aborder avec profit en se reportant aux références [51, 52, 39]. Peu de choses ont été dites sur la recrystallisation des roches et minéraux car la plupart des études fondamentales ont été réalisées dans les métaux. Cependant, bon nombre de résultats, que nous avons énoncés, s'appliquent indistinctement aux métaux et aux roches. Toutefois, nous rappelons que nous nous sommes contentés d'étudier les mécanismes dans des matériaux assez purs, qui constituent évidemment l'exception. La recrystallisation dans les systèmes multiphasés nécessite de tenir compte des réarrangements chimiques importants; on notera qu'ils procurent un nouveau type de force motrice [12] et interagissent fortement avec la migration des joints [1]. Nous terminerons en remarquant que l'échelle des temps géologiques n'est en rien comparable à celle des laboratoires; bien que le paramètre temps n'apparaisse explicitement que dans l'étude de la croissance, il intervient implicitement tout au long des processus de recrystallisation : la structure d'un matériau dépend de la vitesse à laquelle on le déforme.

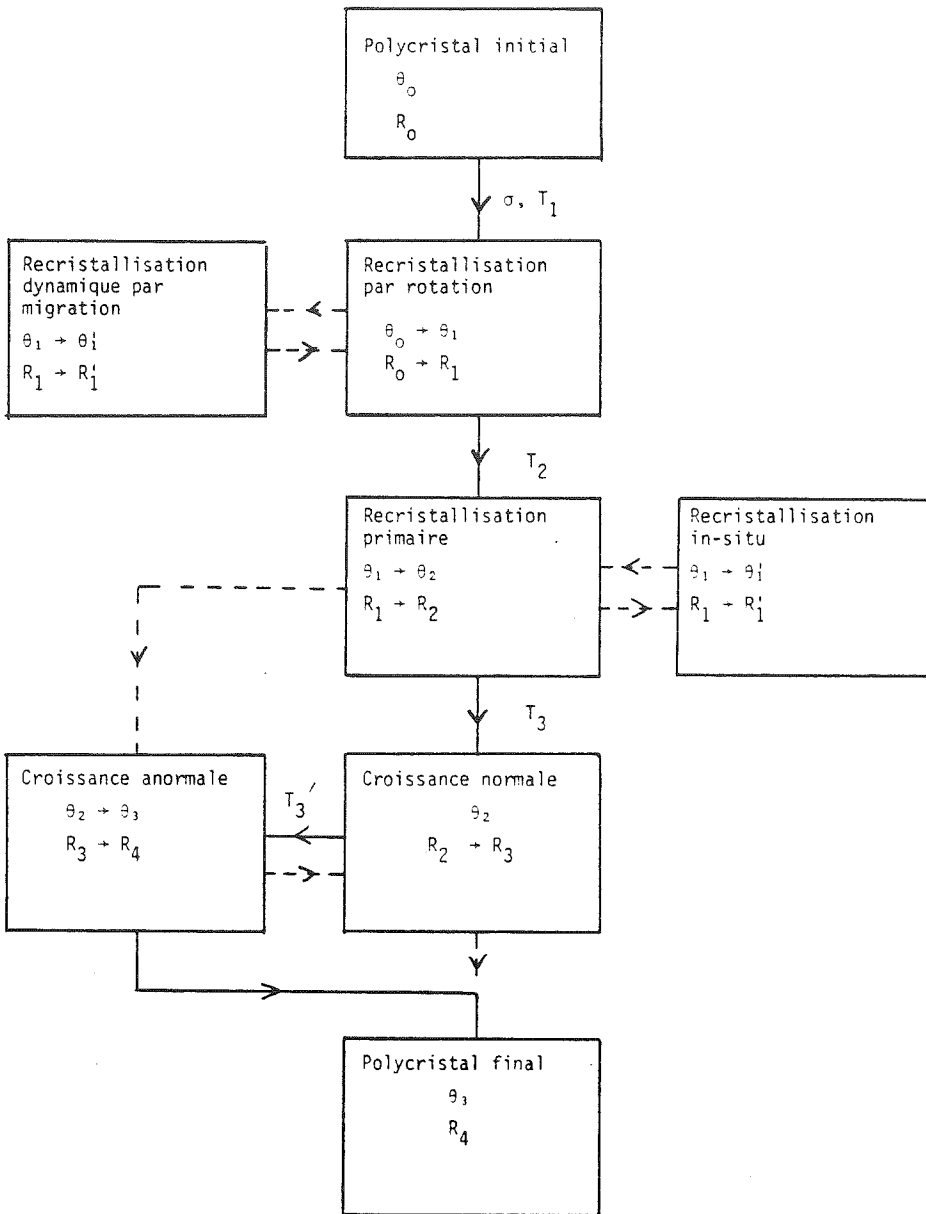


Fig. 17 : Exemple de séquences de recrystallisation.

σ : contrainte extérieure ; T : température ;
 θ : texture ; R : taille de grains.

BIBLIOGRAPHIE

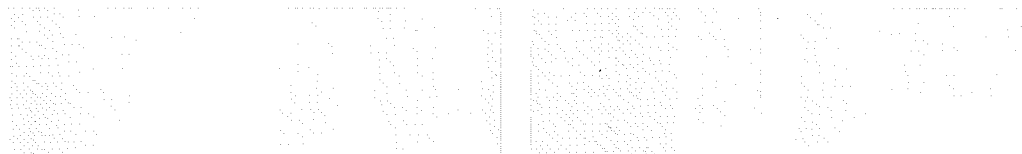
- 1 - E. HORNBOKEN and U. KÖSTER - in "Recrystallization of metallic materials"
Ed. F. Haessner, Riederer Verlag Stuttgart (1978) p. 159
- 2 - S. AMELINCKS and W. DEKEYSER - Solid State Physics 8 (1959) p. 325
- 3 - H. GLEITER and B. CHALMERS - "Progress in materials science", Eds.
B. Chalmers, J.W. Christian and T.B. Massalski, Pergamon Press, N.Y. (1972)
- 4 - "Grain boundary structure and properties", Eds C.A. Chadwick and
D.A. Smith, Academic Press London (1976)
- 5 - R. BONNET and E. COUSINEAU - Acta Cryst. A 33 (1977) p. 850
- 6 - BOLMANN - "Crystal defects and crystalline interfaces", Springer Verlag
Berlin (1970)
- 7 - D. CAILLARD and J.L. MARTIN - à paraître dans ICSMA 5 (1979) Aachen
- 8 - A. BOURRET and J. DESSEAUX - Phil. Mag. 39 (1979) p. 419
- 9 - M. GUILLOPE, J.P. POIRIER - Accepté pour publication, Acta Met. (1979)
- 10- D.A. SMITH and C.M.F. RAE - Met. Sci. 13 (1979) p. 101
- 11- K. LUCKE and H.P. STUWE - Acta Met. 19 (1971) p. 1087
- 12- J.P. POIRIER and M. GUILLOPE - Bull. Minéral. 102 (1979) p. 67
- 13- R. VISWANATHAN and C.L. BAUER - Acta Met. 21 (1978) p. 1099
- 14- C. FROIS et O. DIMITROV - Mem. Scient. Rev. Met. 59 (1962) p. 643
- 15- M. GUILLOPE and J.P. POIRIER - J. Geophys. Res. 84 (1979) p. 5557
- 16- M.B. KASEN - Acta Met. 20 (1972) p. 102
- 17- A. GREY and G.T. HIGGINS - Acta Met. 21 (1973) p. 309
- 18- B.E. HOBBS - Tectonophysics 6 (1968) p. 353
- 19- YE.E. ZASHIMCHUK and O.I. MARUSIY - Fiz. Met. Metall. 39 (1975) p. 569
- 20- S.P. BELLIER and R.D. DOHERTY - Acta Met. 25 (1977) 521
- 21- Y. INOKUTI and R.D. DOHERTY - Acta Met. 26 (1978) p. 61
- 22- J.P. POIRIER and A. NICOLAS - J. Geology 83 (1975) p. 707
- 23- J.E. BURLEY and P.B. HIRSH - Proc. Roy. Soc. 267 A (1962) p. 11
- 24- R.A. VANDERMEER and P. GORDON - "Recovery and recrystallization of metals"
Ed. Himmel, Interscience Publ. N.Y. (1963) p. 211

- 25- J.L. WALTER and C.G. DUNN - Trans. AIME 215 (1959) p. 469
- 26- K. DETERT - Acta Met. 7 (1959) p. 589
- 27- R. BECKER - Z. Techn. Physik. 7 (1926) p. 547
- 28- R.N. CAHN - "Recrystallization, grain growth and textures", Am. Soc. Met. (1966) p. 99
- 29- J.E. BURKE and D. TURBULL - Prog. Met. Phys. 3 (1952) p. 220
- 30- R.W. CAHN - Proc. Phys. Soc. 63 A (1950) p. 323
- 31- H. HU - Réf. 24, p. 311
- 32- R.K. RAY, W.B. HUTCHINSON and B.J. DUGGAN - Acta Met. 23 (1975) p. 831
- 33- W. BOLLMANN - J. Inst. Met. 87 (1958-59) p. 439
- 34- R. SANDSTROM, B. LEHTINEN, E. HEDMAN, I. GROZA and S. KARLON - J. Mat. Sci. 13 (1978) p. 1229
- 35- J.C.M. LI - J. Appl. Phys. 33 (1962) p. 2958
- 36- P.A. BECK and P.R. SPERRY - J. Appl. Phys. 21 (1950) p. 150
- 37- J.E. BAILEY - Phil. Mag. 5 (1960) p. 833
- 38- P. COULOMB - "Les textures dans les métaux de réseau cubique", Dunod (1972)
- 39- A. NICOLAS and J.P. POIRIER - "Crystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks", Wiley Interscience (1976)
- 40- B. JAOUËL - "Etude de la plasticité et applications aux métaux", Dunod Paris (1966)
- 41- LUCKE, R. RIXEN and M. SERMA - Acta Met. 24 (1976) p. 103
- 42- E.E. UNDERWOOD - "Quantitative Stereology", Addison-Wesley Publ. (1970)
- 43- R.E. WILLIAMS - Science 161 (1968) p. 276
- 44- J.E. MORRAL and M.F. ASHBY - Acta Met. 22 (1974) p. 507
- 45- M. HILLERT - Acta Met. 13 (1965) p. 227
- 46- BLANC - Thèse Dr Ingénieur ENSMP (1979)
- 47- N. LOUAT - Acta Met. 22 (1974) p. 72
- 48- P. FELTHAM - Acta Met. 5 (1957) p. 97
- 49- M. BERVEILLER et A. ZAOUÏ - ICSMA 4, Nancy (1976) p. 136
- 50- P.A. BECK - Advances in Physics 3 (1954) p. 245

- 51- M.A. MEYERS and L.E. MURR - Acta Met. 26 (1978) p. 951
- 52- H. MECKING and G. GOTTSTEIN - Réf. 1, p. 195
- 53- D.A. SMITH, V. VITEK and R.C. POND - Acta Met. 25 (1977) p. 475
- 54- D.Y. GUAN and S.L. SASS - Phil. Mag. 39 (1979) p. 293
- 55- E.M. FRIDMAN, C.W. KOPEZKII and L.S. SHWINDLERMAN - Z. Metall. 66 (1975) p. 533
- 56- F.N. RHINES and K.R. CRAIG - Met. Trans. 5 (1974) p. 413
- 57- C.S. SMITH - in "Metal Interfaces", A.S.M. Cleveland (1952) p. 65
- 58- H. GLEITER - Acta Met. 17 (1969) p. 853
- 59- J.W. RUTTER and K.T. AUST - Acta Met. 13 (1965) p. 181
- 60- K.T. AUST and J.W. RUTTER - Trans. Met. Soc. AIME 215 (1959) p. 119
- 61- C. FROIS and O. DIMITROV - Ann. Chim. Paris 1 (1966) p. 113
- 62- J.E. BAILEY and P.B. HIRSCH - Phil. Mag. 5 (1962) p. 485
- 63- G. LANGFORD and M. COHEN - Met. Trans. 6 A (1975) p. 901
- 64- K. DETERT - Réf. 1, p. 97

CHAPITRE XI
L'ALTERNATIVE VERRE-CRISTAL

par Jacques LIVAGE



L'ALTERNATIVE VERRE-CRISTAL

Jacques LIVAGE

Connu et utilisé depuis 5000 ans, le verre a fait l'objet au cours des cinquante dernières années d'un développement technologique important. Cet essor n'a pas été accompagné d'un effort de recherche comparable. Les travaux concernant le verre sont encore peu nombreux et ce n'est que récemment que certains amorphes ont suscité un effort de recherche important : semi-conducteurs amorphes, verres métalliques.

Les raisons de ce retard de la science fondamentale par rapport à la technologie sont évidentes. Le verre n'est pas un matériau facile à étudier :

- solide désorganisé, le verre ne présente pas de structure périodique se prêtant à une étude cristallographique fine.
- liquide figé, le verre est un matériau thermodynamiquement métastable qui ne doit son existence qu'à des problèmes de cinétique.

Et pourtant l'état vitreux, ou amorphe ou encore non-cristallin, n'est pas une exception. On le trouve dans tous les types de matériaux :

- . Solides minéraux : oxydes, phosphates, silicates...
- . Semi-conducteurs amorphes : silicium, chalcogénures...
- . Métaux vitreux (Metglass) obtenus par hypertrempe
- . Verres organiques : glycérol, sucres de confiserie
- . Polymères amorphes, verres plastiques.

On peut donc se poser la question suivante :
Pourquoi un matériau se présente-t-il sous forme amorphe plutôt que cristallisée ?
C'est à cette question que nous allons tenter d'apporter quelques éléments de réponse, en soulignant toutefois un fait qui nous paraît fondamental. Il n'y a pas actuellement de théorie unitaire de l'état amorphe. Nous nous trouvons dans une situation analogue à celle que connaissait le domaine des transitions de phase il y a quelques années : un ensemble de théories spécifiques, s'appliquant à des matériaux différents et souvent sans lien les uns avec les autres.

Nous allons essayer de présenter ici les différentes idées qui ont été proposées.

On trouvera en général deux types d'approche basées sur :

- La structure et la liaison chimique
- La thermodynamique et la cinétique.

1.- APPROCHE STRUCTURALE

a) Modèle du réseau continu désordonné, règles de Zachariasen

Le modèle du réseau continu désordonné (random network) proposé par Zachariasen et Warren semble actuellement s'être imposé par rapport au modèle des microcristallites défendu par l'école russe de Lebedev.

Prenons l'exemple de la silice. On considère que le motif de base, le tétraèdre SiO_4 se retrouve dans le verre comme dans le cristal. On dit que l'ordre à courte distance est conservé. Dans le cristal, ces tétraèdres s'enchaînent les uns aux autres de façon régulière le long de chaînes (amiante), de plans (mica) ou sous forme d'un réseau tridimensionnel (quartz). Dans le verre, on peut, moyennant quelques modifications des angles et des longueurs de liaison, imaginer un enchaînement irrégulier tridimensionnel. L'ordre à grande distance disparaît et on obtient un matériau "amorphe" ne donnant pas de cliché de diffraction net, mais simplement quelques anneaux plus ou moins flous.

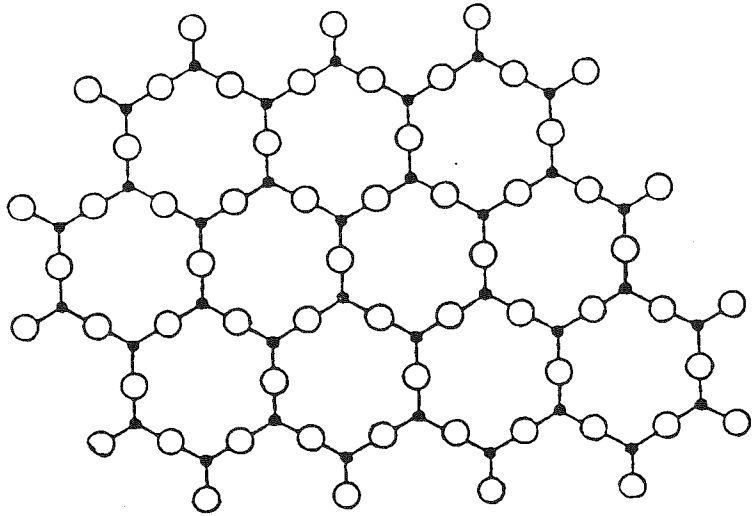
Une telle représentation semble maintenant universellement adoptée. Elle est confirmée par les études de diffraction qui ont été réalisées depuis et qui montrent que l'on retrouve dans le verre les distances Si-O, O-O et Si-Si entre atomes premiers voisins.

Une fois ce modèle admis, il reste à préciser dans quelles conditions un solide pourra donner naissance à un verre plutôt qu'à un cristal. C'est ce qu'a tenté de faire Zachariasen en proposant les 4 règles suivantes applicables aux verres d'oxydes A_xO_y :

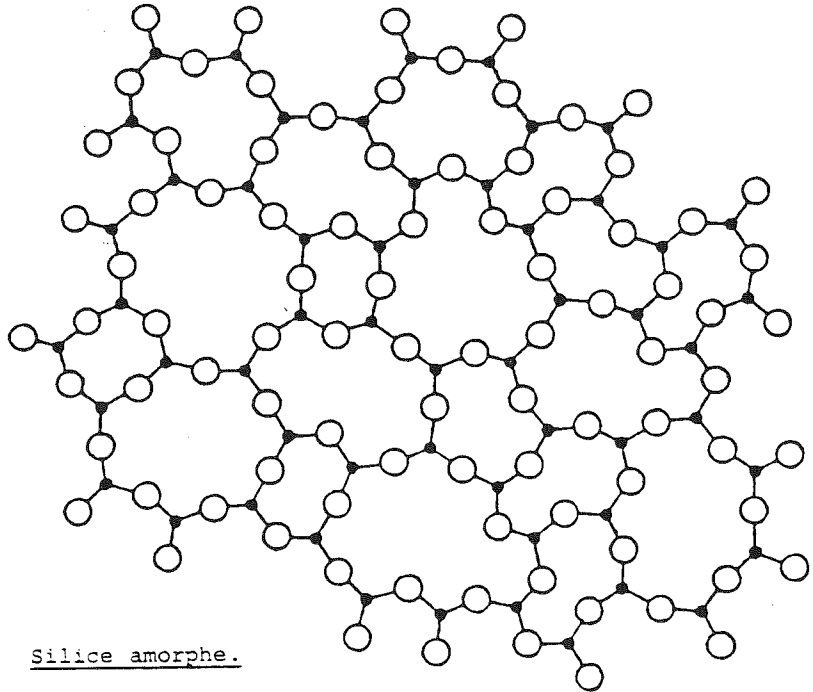
- La coordinence de l'ion métallique doit être faible (3 ou 4).
- Un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes métalliques.



Modèle du réseau continu désordonné.



Silice cristallisée.



Silice amorphe.

- Les polyèdres d'oxygène ne peuvent être liés que par des sommets, pas par des arêtes ou des faces.
- Chaque polyèdre doit être lié à ses voisins par au moins trois sommets.

Les 3 premières règles sont essentiellement liées à la condition de pouvoir désorganiser le réseau cristallin en modifiant très légèrement les angles et les longueurs de liaison.

Dans la première règle (faible coordinence), intervient aussi la notion de contre-réaction du réseau. On conçoit que pour créer un désordre, il soit nécessaire de modifier certaines liaisons M-O. Ceci entraînera une "contre-réaction" des liaisons voisines. Cette réaction sera évidemment plus importante (à force de liaison constante) s'il y a beaucoup de liaisons M-O, donc si la coordinence de l'ion métallique est élevée.

La dernière règle est liée à la nécessité de construire un réseau tridimensionnel ce qui n'est évidemment plus possible si on a des chaînes dans lesquelles les tétraèdres SiO_4 ne sont liés que par deux sommets.

Pour illustrer ce dernier point, regardons ce qui se passe si l'on ajoute du sodium au réseau de SiO_2 vitreux. L'ion Na^+ , trop gros, ne pourra prendre la place du silicium à l'intérieur des tétraèdres. Il se placera donc en insertion selon le schéma :



dans lequel nous avons figuré la liaison faible $\text{O}^{\dots}\text{Na}^+$ par un trait pointillé.

On voit donc qu'un sodium entraîne la coupure d'une liaison Si-O-Si. L'oxygène qui servait de pont entre deux tétraèdres n'est plus lié qu'à un seul silicium. On l'appelle "oxygène non pontant".

Il est évident que si l'on ajoute de plus en plus de sodium, on créera de plus en plus d'oxygènes non pontants et lorsque l'on aura la proportion $\frac{Na}{Si} = 2$, les tétraèdres SiO_2 ne seront plus liés que par deux sommets. Un réseau tridimensionnel ne pourra plus exister et on n'obtiendra plus un verre. Effectivement, on constate que la silice vitreuse ne peut accepter qu'une quantité limitée de sodium qui correspond à peu près au rapport prévu.

Les règles de Zachariasen font apparaître deux types d'ions métalliques (pour les systèmes d'oxydes) :

- les ions formateurs, suffisamment petits pour former spontanément un réseau vitreux : B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , Ge^{4+} .
- les ions modificateurs, trop gros : Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , incapables de donner à eux seuls des verres et que l'on ne pourra ajouter qu'en quantité limitée.
- certains ions, tels Al^{3+} , se trouvent à la frontière séparant ces deux catégories. Ils pourront, selon les conditions, jouer l'un ou l'autre rôle.

b) Nature des liaisons

Une autre approche, basée sur des idées différentes a été avancée par Dietzel et Smekal vers les années 1942. Elle consiste à dire qu'un réseau désordonné est impossible si l'on a :

- soit des liaisons totalement orientées (covalentes)
- soit des liaisons totalement désorientées (ionique, métallique, Van der Waals).

Ce critère, qui implique une diversité au niveau des liaisons chimiques, se comprend assez bien sur le plan simplement qualitatif.

- Des liaisons purement covalentes (carbone diamant) sont fortement directionnelles. Elles donnent trop peu de degré de liberté. Une faible variation des angles de liaison nécessite une énergie importante ce qui est défavorable à la formation d'un verre.
- Un solide ionique ou métallique peut se représenter par un modèle de sphères dures. On conçoit qu'au refroidissement du liquide, au voisinage du point de fusion, ces sphères pourront glisser facilement les unes sur les autres afin de se placer dans leur position d'équilibre thermodynamique. On aura alors aisément un cristal.

On pourra donc plutôt obtenir un verre dans les matériaux présentant simultanément des liaisons orientées (covalentes) et non orientées :

- | | | |
|--------------------------|---|------------------------------------|
| Covalent + ionique | + | Verres d'oxydes (SiO_2) |
| Covalent + métallique | + | Metglass (Ni-P) |
| Covalent + Van der Waals | + | Verres organiques (glycérol) |

Comme pour Zachariasen, on trouvera de nombreuses exceptions (Si amorphe, métaux vitreux...). Ces règles ne sont évidemment qu'indicatives.

Plusieurs auteurs ont ensuite tenté d'améliorer le modèle en proposant des critères empiriques plus complexes.

- L'échelle d'électronégativité de Pauling peut évidemment être utilisée pour quantifier la notion de liaison mixte. L'ionicté d'une liaison A-B augmente avec la différence d'électronégativité $E_A - E_B$. Pour Si-O, ($E_N = 1,7$) ce qui donne à la liaison un caractère à 45% ionique. Il semble donc qu'un verre pourra se former lorsque les différences d'électronégativité seront du même ordre. Il faut toutefois rester prudent car on obtient des verres dans les systèmes suivants :

BeF₂ : liaison à 70 % ionique
As₂S₃ : liaison à 5 % ionique

. Stanworth en 1948 a regroupé les critères structuraux et de liaison sous forme de trois règles (pour les oxydes) :

- cation de coordination faible 3 ou 4.
- cation de rayon ionique inférieur à 0,55 Å.
- électronégativité du cation comprise entre 1,5 et 2,1.

. Dietzel (1942) a introduit un paramètre dit "intensité de champ" qui semble donner une classification bien tranchée entre modificateurs et formateurs.

L'énergie d'interaction entre deux ions s'écrit :

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a}$$

Z_1 et Z_2 charge des ions 1 et 2
 a : distance des deux ions.

Dietzel remplace l'énergie U par l'intensité de champ F

$$F = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{a^2}$$

Dans une série homologue, telle que les oxydes, on peut se contenter de :

$$F = \frac{Z}{a^2}$$

Z : charge du cation
a : distance Métal-oxygène

Les formateurs ont un rayon ionique faible et une coordination de 3 ou 4 ce qui fait que l'intensité de champ correspondante sera moyenne (entre 1 et 2).

Les modificateurs sont au contraire des ions de faible charge et de fort rayon ionique. L'intensité de champ correspondante sera faible (inférieure à 0,35).

Cole a suggéré que la liaison doit être assez forte pour s'exercer dans une direction définie et assez flexible pour accepter les déviations. Il introduit un paramètre de covalence ϕ défini par :

$$\phi = \frac{Z \cdot I}{r^2}$$

où I est le potentiel d'ionisation du métal.

La vitrification intervient pour des valeurs de ϕ comprises en 1000 et 3000.

c) Force des liaisons

En 1947, Sun introduit une idée nouvelle en considérant qu'au moment de la solidification d'une fonte, la formation d'un cristal nécessite le réarrangement d'un certain nombre de liaisons. L'aptitude à la vitrification serait alors liée à la non-possibilité de casser ces liaisons.

Appelons F_L la force de liaison simple M-O d'un oxyde MO_x obtenue en divisant l'énergie de dissociation par la coordination du cation.

Les formateurs correspondront à des liaisons fortes :

$$F_L \approx 100 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Les modificateurs à des liaisons faibles :

$$F_L \approx 10 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Cette idée a été reprise et précisée par Rawson (1967) qui prend en compte l'énergie thermique disponible au point de fusion T_f .

Le rapport $\frac{F_L}{T_f}$ donne une mesure de l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons par rapport à l'énergie disponible. Pour un formateur, ce rapport sera grand. S'il est petit, la solidification conduira facilement à un cristal.

d) Volume libre

Signalons enfin une idée originale avancée par Garino-Canina (1961). Le volume d'un cristal peut être décrit comme étant la somme de trois termes :

- V_c : volume occupé par les cations
- V_a : volume occupé par les anions
- V_v : volume vide.

On peut considérer que le désordre du verre soit obtenu en déplaçant les ions du cristal. Il sera à priori plus facile de déplacer les cations plus petits. Ce déplacement sera d'autant plus facile que le volume vide sera grand par rapport à V_c .

$$\text{Pour les formateurs, } \frac{V_v}{V_c} \approx 100$$
$$\text{modificateurs, } \frac{V_v}{V_c} \approx 10$$

Garino-Canina a ensuite amélioré son modèle en définissant un coefficient de vitrification A

$$A = z^2 \left(\frac{v}{v_c} \right)^{\frac{4}{3}}$$

qui fait apparaître une différence importante entre les formateurs et les modificateurs.

— Comparaison des coefficients donnés par divers auteurs pour le calcul de la vitrification et des propriétés des verres.

Auteur :		PAULING (338)	DIETZEL (94)	COLE (77)	SUN (461)	RAWSON (157)	GARINO-CANINA (153)
Élément	Coordinnance	Électro-négativité X	Intensité de champ $\frac{e}{a^2}$	Facteur de covalence $\frac{e}{r^2}$	Force de liaison F_L	$\frac{F_L \cdot 1000}{T_f}$	Coefficient de vitrification A
Li	4	1,0	—	15	36	—	11,7
	6		0,23		—		
Na	6	0,9	0,19	5,8	20	—	5,8
	8		0,17		15		
K	8	0,8	0,13	2,4	13	—	2,3
Rb	8	0,8	0,12	1,9	—	—	2,0
Cs	8	0,7	0,10	1,1	—	—	—
Be	4	1,5	0,86	389	63	23	187
	4		0,51		55	19	
Mg	6	1,2	0,45	57	37	13	37
	6		0,35		43	16	
Ca	8	1,0	0,33	39	32	11	17
	8		0,24		33	15	
Ba	8	0,9	0,24	12	33	15	12
	8		0,24		33	15	
B	3	2,0	1,62	3 211	119	122	31 500
	4		1,45		89	164	
Al	4	1,5	0,97	325	53-67	34-47	139
	6		0,84		79-101	23-29	

Auteur :		PAULING (338)	DIETZEL (94)	COLE (77)	SUN (461)	RAWSON (157)	GARINO-CANINA (153)
Élément	Coordinnance	Électro-négativité X	Intensité de champ $\frac{e}{a^2}$	Facteur de covalence $\frac{e}{r^2}$	Force de liaison F_L	$\frac{F_L \cdot 1000}{T}$	Coefficient de vitrification A
C	3	2,5	2,40	11 260	164	—	—
Si	4	1,8	1,56	1 096	106	53	1 580
Ti	6	1,6	(1,25)	237	73	34	252
Zr	6	1,6	0,84	176	81	< 23	163
N(V)	3	3,0	3,16	—	92	—	—
P(V)	4	2,1	2,08	2 781	88-111	104-131	15 730
As(V)	4	2,0	(2,13)	1 662	70-87	—	3 516
Sb(V)	4	1,8	(1,76)	1 067	68-85	—	3 621
Zn	4	1,6	(0,59)	68	72	—	52
Cd	6	1,6	(0,44)	38	—	—	26
Ge	4	1,7	(1,75)	767	108	78	979
Sn	6	1,7	(1,13)	381	—	—	258
Pb	6	1,6	(0,34)	85	39	—	210
V	4	1,6	(1,85)	494	90-112	93-119	1 175
	4		(2,15)		138	—	
Mo	6	1,6	(1,92)	—	92	86	1 710
	6		(1,92)		92	86	

— Intensités de champ de quelques éléments [d'après DIETZEL (94)].

Élément	Valeur s	Rayon ionique pour une coordination δ r (en Å)	Coordinaunce δ	Distance entre cation et oxygène a (en Å)	Intensités de champ s/a^3
Li	1	0,78	6	2,10	0,23
Na	1	0,98	6	2,30	0,19
			8	2,42	0,17
K	1	1,33	8	2,76	0,13
Rb	1	1,49	8	2,92	0,12
Cs	1	1,65	8	3,09	0,10
Be	2	0,34	4	1,53	0,06
Mg	2	0,70	4	1,97	0,51
			6	2,10	0,45
Ca	2	1,06	6	2,38	0,35
			8	2,48	0,31
Sr	2	1,27	8	2,70	0,27
Ba	2	1,43	8	2,86	0,24
B	3	0,25	3	1,36	1,62
			4	1,44	1,45
Al	3	0,57	4	1,76	0,97
			6	1,89	0,81
Sc	3	0,83	6	2,15	0,65
Lu	3	1,22	8	2,64	0,43
Ce	3	1,18	8	2,58	0,45
	4	1,02	8	2,41	(0,83)
C	4	0,18	3	1,29	2,40
Si	4	0,39	4	1,60	1,56
			6	1,71	1,36
Ti	4	0,64	6	1,96	(1,25)
	3	0,69	6	2,01	(0,89)
Zr	4	0,87	6	2,19	0,84
			8	2,28	0,77
Th	4	1,10	8	2,52	0,63
N	5	0,14	3	1,26	3,16
P	5	0,34	4	1,55	2,08
As	5	0,46	4	1,68	(2,13)
	3	0,69	4	1,90	(1,00)
Sb	5	0,63	4	1,84	(1,76)
	3	0,90	6	2,22	(0,73)
Bi	5	0,74	6	2,06	(1,42)
	3	1,08	6	2,10	(0,62)

Élément	Valeur s	Rayon ionique pour une coordination δ r (en Å)	Coordinaunce δ	Distance entre cation et oxygène a (en Å)	Intensités de champ s/a^3
S	6	0,31	4	1,52	2,60
Se	6	0,41	4	1,63	2,25
Te	6	0,56	4	1,77	1,92
Cu	1	0,96	6	2,28	(0,23)
	2	0,80	6	2,12	(0,53)
Ag	1	1,13	6	2,45	(0,20)
Au	1	1,37	8	2,78	(0,16)
Zn	2	0,83	4	2,03	(0,59)
			6	2,15	(0,52)
Gd	2	1,03	6	2,35	(0,41)
Hg	2	1,12	8	2,51	(0,38)
	1	1,50	8	2,90	(0,14)
Ga	3	0,62	4	1,83	(1,08)
			6	1,94	(0,96)
Tl	3	1,05	6	2,37	(0,64)
	1	1,49	8	2,90	(0,14)
Ge	4	0,44	4	1,66	(1,75)
Sn	4	0,74	6	2,06	(1,13)
	2	1,10	6	2,42	(0,41)
Pb	4	0,84	6	2,16	(1,03)
	2	1,32	6	2,64	(0,34)
			8	2,74	(0,32)
V	5	0,59	4	1,80	(1,85)
	3	0,65	6	1,97	(0,93)
Cr	6	0,52	4	1,74	(2,10)
	3	0,64	6	1,96	(0,91)
Mo	6	0,62	4	1,83	(2,15)
			6	1,94	(1,92)
	4	0,68	6	2,00	(1,20)

2.- APPROCHE THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE

Le verre correspond à un équilibre métastable. Condamné par la thermodynamique, il ne doit son existence qu'à la cinétique qui empêche sa transformation vers un état cristallisé plus stable. On connaît des verres naturels dont la formation géologique remonte à des centaines de millions d'années.

Pour décrire l'approche thermodynamique et cinétique, nous allons examiner ce qui se passe au moment de la solidification d'une fonte, lorsque le liquide a le choix entre donner un solide cristallisé ou donner un verre. Quels sont les facteurs qui l'orientent dans un sens plutôt que dans l'autre. Nous verrons que la cinétique joue alors un grand rôle.

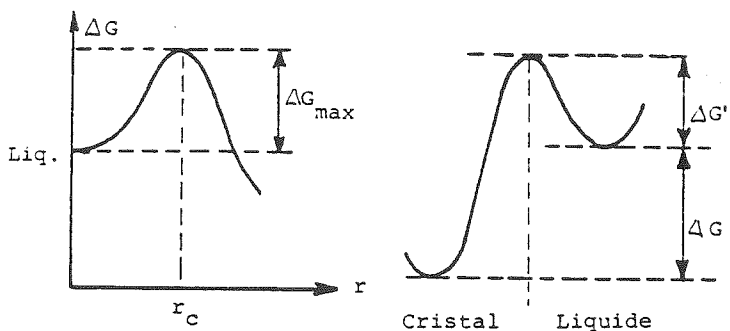
La cristallisation d'un liquide met en jeu deux processus élémentaires : germination (ou nucléation) et croissance que nous allons examiner successivement.

a) Germination ou nucléation

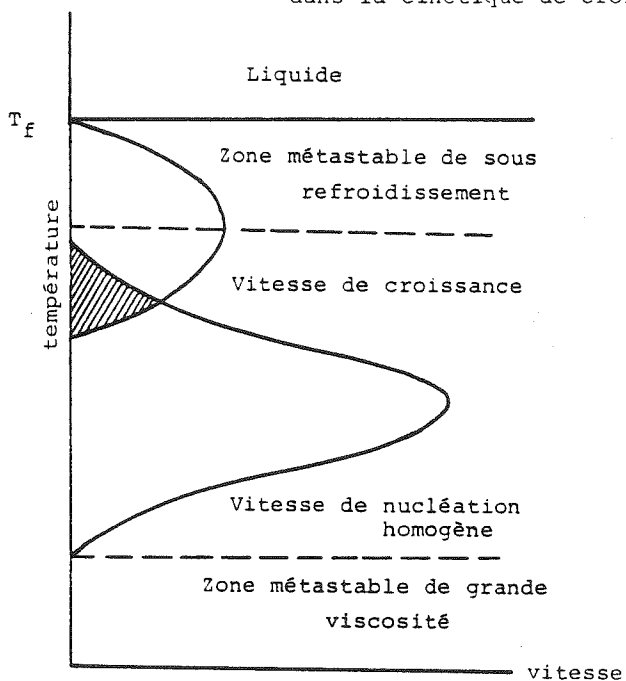
Considérons un liquide au voisinage du point de fusion T_f . Les fluctuations thermiques amènent à un certain moment un ensemble d'atomes dans des positions correspondant à celles qu'ils auraient dans un cristal. Ces amas peuvent évoluer dans deux sens, soit une dispersion qui redonne un liquide désordonné, soit au contraire une agglomération qui conduit à un germe cristallin. Voyons dans quelles conditions ce dernier processus sera favorisé.

Supposons, pour simplifier, que nous ayons une nucléation homogène et que le germe ait la forme d'une sphère de rayon r . La formation d'un amas nécessite une variation d'enthalpie libre ΔG par rapport au liquide, donnée par :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \Delta G_s$$



- nucléation homogène - Barrière d'enthalpie libre dans la cinétique de croissance -



(Figure 1) Vitesses de nucléation et croissance en fonction de la température

- . Le premier terme correspond à la formation d'un germe de volume $\frac{4}{3} \pi r^3$. ΔG_v désigne la différence d'enthalpie libre entre un volume unitaire de liquide et de solide correspondant. ΔG_v est négatif pour $T < T_f$.
- . Le deuxième terme, positif, rend compte de la formation d'une interface liquide-solide.
- Lorsque r est petit, le terme en r^2 l'emporte sur celui en r^3 . ΔG est positif et le germe se dissocie.
- Lorsque r est grand, c'est le terme en r^3 qui l'emporte, ΔG devient négatif et le germe croît pour donner un cristal.

On voit qu'il existe un rayon critique r_c en deçà duquel le germe ne peut croître. Cette valeur s'obtient au maximum de ΔG quand la dérivée de ΔG par rapport à r est nulle.

$$\text{On en tire } r_c = -2 \frac{\Delta G_s}{\Delta G_v}$$

La barrière thermodynamique correspondant à $\Delta G_{\max} = W$ est donnée par

$$W = \frac{16\pi}{3} \frac{(\Delta G_s)^2}{(\Delta G_v)^3}$$

La formation de germes fait intervenir aussi les phénomènes de diffusion à travers la zone interfaciale.

La vitesse de nucléation I est proportionnelle à :

$$I \propto \exp\left(\frac{-W}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G'}{RT}\right)$$

$\Delta G'$ est l'énergie d'activation de la diffusion (barrière cinétique de la germination).

I dépend de deux facteurs (thermodynamique W et cinétique $\Delta G'$) qui varient en sens inverse.

W diminue quand T diminue.

$\Delta G'$ augmente quand T diminue et que la viscosité augmente.

La courbe donnant I en fonction de T passe donc par un maximum.

b) Croissance à $T < T_f$

Au cours de la croissance du germe, on observe deux mouvements de diffusion :

- du liquide vers le solide

$$V_{LS} \propto \exp\left(\frac{-\Delta G'}{RT}\right)$$

- du solide vers le liquide

$$V_{SL} \propto \exp\left(\frac{-(\Delta G + \Delta G')}{RT}\right)$$

La vitesse de croissance du germe prendra en compte ces deux processus. Elle sera proportionnelle à :

$$U \propto \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right)$$

Là encore, on retrouve deux termes :

- Un terme thermodynamique ΔG qui correspond à la différence d'enthalpie libre entre le liquide et le solide.
- Un terme cinétique qui correspond à la barrière d'activation que doit franchir un atome du liquide pour se fixer sur le germe à la position qu'il occupera dans le cristal.

La courbe donnant la vitesse de croissance U en fonction de T passera encore par un maximum dont la position sera évidemment différente de celle de I.

c) Conditions de vitrification

L'analyse de la figure (4) montre que la cristallisation d'une fonte au refroidissement n'est possible que dans le domaine de recouvrement des deux courbes $I = f(T)$ et $U = f(T)$. Il est en effet nécessaire que l'on ait simultanément une vitesse de nucléation et une vitesse de croissance non nulles.

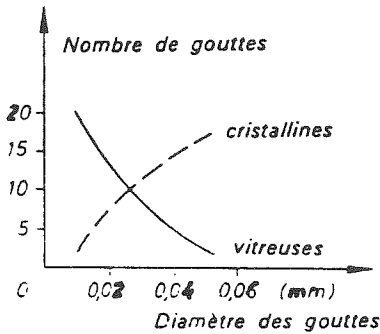
Si les courbes ne se recouvrent pas, on pourra facilement obtenir un verre, même avec des vitesses de trempe relativement lentes. C'est le cas des systèmes à base de SiO_2 utilisés dans l'industrie du verre.

N.B.- Il faut toutefois noter que nous n'avons considéré que le cas d'une nucléation homogène. Dans la réalité, il y a toujours des impuretés ou des phénomènes de paroi qui font apparaître des germes dès la température de fusion T_f .

Une première possibilité d'obtenir un verre consiste à jouer sur la composition du bain de façon à écarter les courbes I et U (ce point sera développé dans l'exposé sur la dévitrification).

On peut encore gêner la cristallisation en traversant rapidement la zone critique ce qui ne laisse pas aux germes le temps de se former ou de se développer. C'est le principe qu'utilisent les techniques d'hypertrempe dans lesquelles on réalise des vitesses de trempe dépassant 10^6 degré/seconde.

Une autre méthode, pour éviter la formation de germes, consiste à diminuer le volume de l'échantillon. Le nombre de germes formés est proportionnel au volume. Les techniques de trempe de brouillard montrent que plus le volume des gouttelettes est faible et plus la proportion de phase vitreuse est importante. La figure ci-après met en évidence cette relation.



Cristallisation gênée de petites gouttes de TL_2SO_4 trempées rapidement.

La vitrification sera facilitée lorsqu'il y a une grande différence entre la structure du cristal et celle (ordre à courte distance) du liquide. La réorganisation des atomes de la fonte nécessite alors une diffusion plus importante. Ceci se produit en général pour les systèmes complexes. On observe la plupart du temps que plus il y a de composants et plus la vitrification est facile. C'est une des raisons pour lesquelles les compositions des verres industriels sont si complexes (verres silicatés, Metglass).

Un autre facteur important, dans le même ordre d'idée, est lié à la présence de défauts au sein du cristal. Un cristal contenant de nombreux défauts se formera plus facilement à partir d'une fonte qu'un cristal ne présentant aucun défaut. C'est ainsi que SiO_2 (cristal présentant peu de défauts) vitrifiera facilement alors que TiO_2 (cristal susceptible de présenter de nombreux défauts) cristallisera toujours. La même remarque s'applique à P_2O_5 et V_2O_5 . Les cristaux d'oxyde de plomb PbO présentent de nombreux défauts et PbO ne se présente pas sous forme de verre.

On peut diminuer le nombre de défauts du cristal en ajoutant SiO_2 mais en contre-partie, on constate que le système binaire vitrifie plus facilement. C'est ainsi que Pb_2SiO_4 donne un verre. Pb_2GeO_4 ne vitrifie pas, du moins si on le fond dans un creuset de platine. Il vitrifie par contre si on opère dans un creuset de porcelaine ou de silice car une partie des ions aluminium ou silicium se dissout dans le bain.

Un dernier facteur important enfin est lié à la viscosité du liquide au point de fusion. Une fonte très visqueuse vitrifiera aisément car les mouvements de diffusion atomique nécessaires à la germination et croissance seront fortement ralentis.

La viscosité est liée à la structure du liquide. La présence de chaînes (SiO_2 , soufre, sélénium) favorise la vitrification. Pour un système donné, elle est liée à la température de fusion qui aura intérêt à être aussi basse que possible, d'où, par exemple, l'observation très fréquente selon laquelle les domaines de vitrification se situent au voisinage des entectiques profonds.

3.- LA TRANSITION VITREUSE

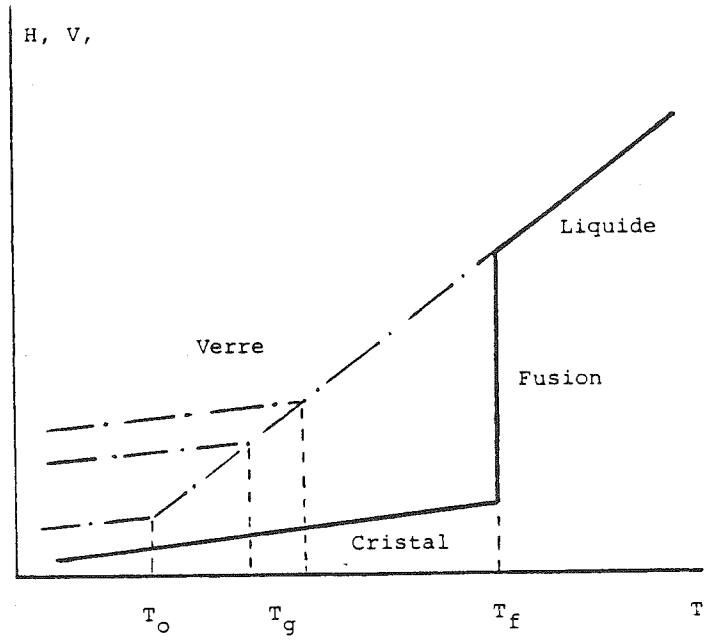
Plaçons-nous maintenant dans le cas où le bain fondu va donner naissance à un verre plutôt qu'à un cristal et regardons comment évoluent certaines fonctions d'état thermodynamiques volume V ou enthalpie H par exemple, figure (2).

a) Approche thermodynamique

Lorsque le liquide cristallise au cours de la solidification, on observe une discontinuité brutale du volume ou de l'enthalpie (chaleur latente de fusion) au point de fusion. Au-dessus de T_f , le volume augmente assez vite. En-dessous de T_f , il diminue plus lentement. Le coefficient de dilatation du liquide est plus grand que celui du solide.

On n'observe par contre aucune discontinuité autour de T_f lorsque le liquide donne un verre. On a un phénomène de surfusion et la courbe caractéristique du verre est la simple extrapolation de celle du liquide. Le verre devient un liquide figé.

Imaginons que, grâce à un refroidissement extrêmement lent, on puisse maintenir cet état métastable jusqu'au zéro absolu. La pente de la courbe caractérisant le verre étant plus grande que celle du cristal, il y aura un moment où ces deux courbes vont se couper. Au-delà de ce point, on aboutit à une situation paradoxale dans laquelle le volume V ou l'enthalpie H du verre sont inférieurs à ceux du cristal, ce qui est contraire aux principes de la thermodynamique et à l'expérience. On sent, par conséquent, que cette situation de liquide figé ne peut thermodynamiquement pas se prolonger au-delà d'une certaine température T_0 , à partir de laquelle le verre devra bien se rendre compte qu'il est devenu un solide et non plus un liquide figé.



(figure 2) Evolution des fonctions d'état thermodynamiques au cours de la solidification d'un liquide.

Son volume ou son enthalpie devront alors varier comme ceux du cristal. On doit observer à une certaine température une transition entre un état "liquide figé" et un état "solide". Cette transition, propre aux verres est appelée "transition vitreuse" ; elle est symbolisée par le sigle Tg (glass temperatur).

Nous avons considéré un cas limite T_0 conduisant à ce que l'on appelle un verre idéal. Dans la réalité, la transition vitreuse Tg se situe avant T_0 . Il faut toutefois remarquer qu'il ne s'agit pas à proprement parler d'une transition. On observe plutôt un domaine de transformation, la position de Tg dépendant d'ailleurs de la vitesse de trempe. Elle est d'autant plus basse (et proche de T_0) que la trempe est lente.

On voit donc que le verre est un état thermodynamiquement métastable. Il faut d'ailleurs remarquer que pour un système donné, il n'y a pas un "état vitreux" mais tout un éventail d'états dont la nature est étroitement liée à l'histoire thermique du matériau (température et vitesse de trempe, recuits..).

b) Approche cinétique

L'approche thermodynamique montre qu'à Tg certaines grandeurs varient de façon brutale : volume, chaleur spécifique, tandis que d'autres ne montrent aucune discontinuité. C'est le cas en particulier de la viscosité. Il est toutefois curieux de constater que quelle que soit la nature du verre (silicate, polymère, verre organique, métal vitreux) la transition vitreuse se produit toujours lorsque la viscosité dépasse une valeur de 10^{13} poises. Il semble donc que la transition vitreuse soit liée à un phénomène cinétique de diffusion et non pas seulement à une nécessité thermodynamique.

Au cours du refroidissement d'un liquide, les mouvements des espèces moléculaires ou atomiques deviennent de plus en plus lents au fur et à mesure que la température s'abaisse et la viscosité augmente de façon régulière. Au moment de la transition vitreuse, on peut imaginer que les mouvements macroscopiques d'ensemble étant déjà gelés, on assiste au figeage rapide et coopératif des mouvements locaux.

Pour préciser cette image, on introduit souvent le concept de nombre de Deborah comme étant le rapport entre le temps de relaxation structurale ζ_r et la durée d'observation t .

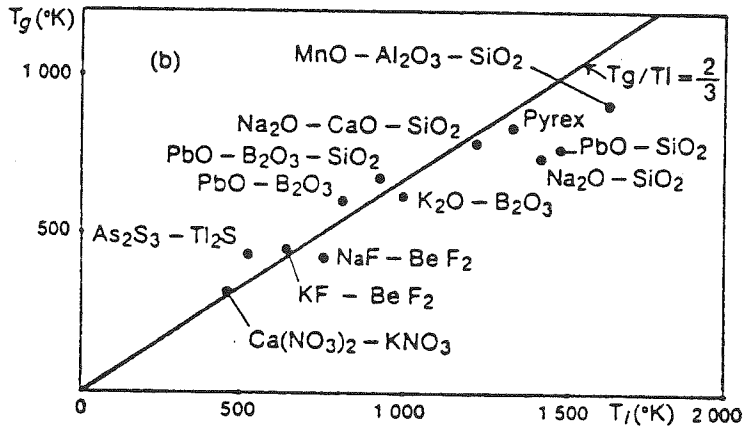
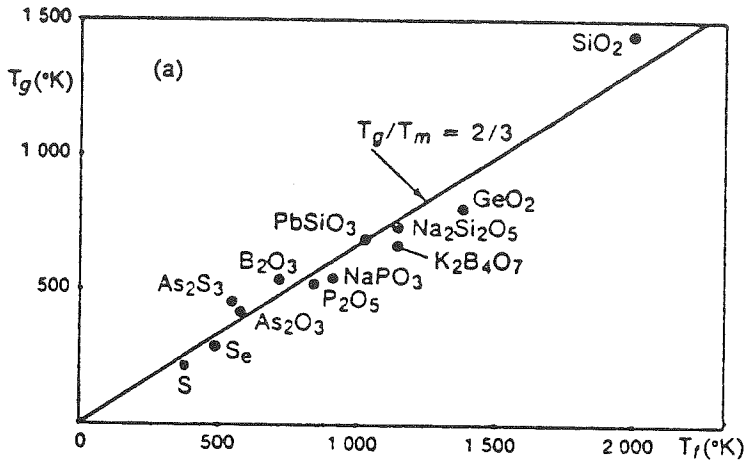
$$ND = \frac{\zeta_r}{t}$$

La transition vitreuse correspondrait au moment où le temps de relaxation structurale ζ_r devient comparable à t (de l'ordre de la minute ou de l'heure).

Le tableau ci-après, établi pour un verre commercial, indique qu'au-dessus de T_g , la viscosité et ζ_r évoluent de façon parallèle tandis qu'au-dessous, ζ_r se met à croître beaucoup plus vite.

	T Fusion 1500°C	T _g 500°C	T ambiante 25°C
Viscosité η	10^2	10^{14}	10^{16}
Nbre de Deborah	10^{-11}	1	10^9

Il reste à définir ce que l'on entend exactement par temps de relaxation structurale et comment il convient de le mesurer (mesures diélectriques par exemple). Il apparaît



— T_g en fonction (a) de la température de fusion T_f
ou (b) de la température de liquidus

toutefois qu'au voisinage de T_g on observe un figeage des mouvements microscopiques locaux. En conséquence, les grandeurs liées à ces mouvements (chaleur spécifique, coefficient de dilatation) vont brusquement passer d'une valeur caractéristique d'un solide à celle caractéristique d'un liquide. Les grandeurs liées à des mouvements macroscopiques (viscosité) ne vont par contre présenter aucune discontinuité.

La transition vitreuse présente un intérêt pratique évident. C'est autour de cette température que l'on effectuera le recuit d'une pièce en verre. La température sera suffisante pour permettre une réorganisation locale ; elle sera trop faible pour conduire à un état pâteux qui déformerait la pièce.

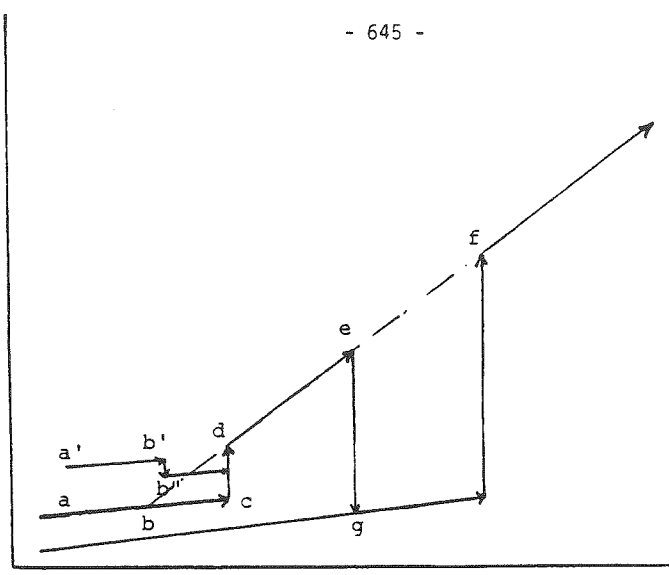
c) Mise en évidence de T_g

Pour déterminer expérimentalement la température de transition vitreuse T_g , il suffit de suivre l'évolution de l'une des grandeurs qui varient brutalement autour de T_g .

La dilatométrie par exemple montre un coude extrêmement net à T_g . C'est une méthode simple, extrêmement sensible. Elle nécessite toutefois de posséder un échantillon massif de taille convenable. Cette méthode ne permettra guère de travailler avec des poudres.

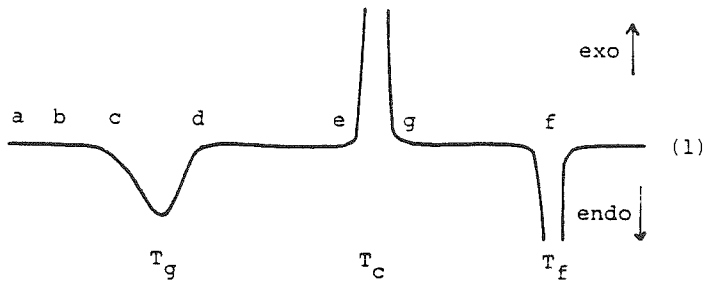
L'Analyse Thermique Différentielle ATD apporte des informations extrêmement précieuses concernant l'évolution d'un verre au cours d'un traitement thermique.

Supposons que l'on ait un verre idéal (fig. 3). Au cours du chauffage, nous suivrons le chemin a b. l'A.T.D. étant une méthode dynamique, la transition vitreuse ne

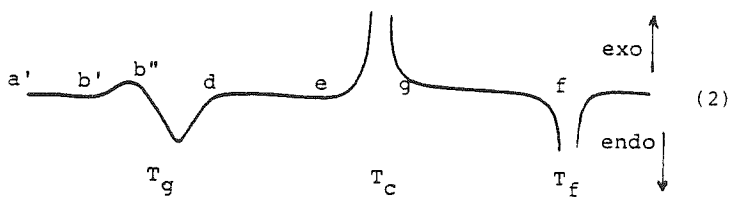


(Figure 3)

- Analyse Thermique Différentielle d'un verre.



ATD d'un verre: (1) verre idéal, (2) verre non idéal



s'observera qu'au-delà de T_0 (point c). On aura alors un phénomène endothermique (c d) correspondant au retour sur la ligne a b f.

Le système suivra ensuite la courbe b d f jusqu'au point e où il peut (ceci n'est pas obligatoire) cristalliser. On a alors un phénomène fortement exothermique (eg). Au-delà, on aura le comportement normal du cristal avec un processus endothermique à la fusion (T_f).

Une courbe d'A.T.D. permettra de mettre rapidement en évidence ces trois transformations : transition vitreuse, cristallisation et fusion.

Prenons maintenant le cas d'un verre non idéal.

Au chauffage, nous suivrons le chemin a'b'. Au voisinage de T_g , les temps de relaxation structurale deviennent suffisants pour observer une légère modification du verre qui évolue vers un état plus stable b'b" (phénomène exothermique). Ensuite, le processus est identique à celui que nous avons déjà décrit : transition vitreuse (endothermique), cristallisation (exothermique), fusion (endothermique).

La différence essentielle entre un verre idéal et un verre trempé plus rapidement se manifeste à T_g . Un verre idéal donne un pic endothermique. Un verre non idéal donne un pic exothermique immédiatement suivi d'un pic endothermique.

Bibliographie.

- . Les solides non cristallins,
Ch. Mazières, Puf (1978)
- . Le verre,
H. Scholze, Institut du verre (1974)
- . Modern aspects of the vitreous state (3 tomes)
J.D. Mackenzie, Butterworths (1960)
- . Introduction to the Physical Chemistry of the vitreous state,
P. Baltà et E. Baltà, Abacus Press, England (1976).

I.S.B.N. 2.903589.01.1