

Chapitre III : La recristallisation et mouvement du joint de grains

III.1 Introduction :

La déformation plastique d'un métal introduit dans son réseau un certain nombre de défauts. Ceux-ci peuvent avoir une influence considérable sur la diffusion et donc sur les cinétiques de ségrégation. La surconcentration en défauts réticulaires est en outre à l'origine de la germination puis du grossissement des nouveaux grains, lors de la recristallisation primaire.

L'application d'une contrainte supérieure à la limite élastique engendre la création de nombreux défauts réticulaires qui peuvent être des dislocations ou des défauts ponctuels. Les dislocations générées par la déformation plastique du réseau [68]. Les défauts ponctuels qui, en principe, peuvent être des lacunes ou des interstitiels, résultent soit de l'annihilation mutuelle de dislocations [69], soit de la montée de crans au cours du glissement des dislocations [70], soit de la montée des dislocations elles-mêmes. Toutefois, la forte mobilité des interstitiels, et surtout leur énergie de formation élevée ($\approx 4\text{eV}$), rend peu probable la présence d'une concentration notable de ce type de défauts après un écrouissage à la température ambiante [71].

Dans ce chapitre, nous allons discuter la recristallisation et la ségrégation induite par la recristallisation, particulièrement la cinétique de la recristallisation et d'autres facteurs qui influencent le processus de la recristallisation. Puis nous considérerons la migration de joints de grains pendant la recristallisation.

III.2 Recristallisation et ségrégation :

La déformation plastique d'un métal introduit dans son réseau une surconcentration de défauts ; leur présence confère au métal une configuration instable, son énergie interne étant supérieure à celle du métal non déformé. Si l'on élève la température, l'agitation thermique permet un réarrangement du réseau et la disparition des défauts réticulaires en sursaturation de la structure s'effectue en plusieurs stades:

- la réduction du nombre de défauts ponctuels par migration puis annihilation réciproque ou élimination sur des puits (dislocations, joints, etc.) ;
- l'annihilation mutuelle des dislocations de signe opposé dans les parties les plus denses des écheveaux et la résorption des boucles ;
- le réarrangement des dislocations en réseaux plus stables par glissement et montée (ce deuxième processus est thermiquement activé) ;
- l'absorption des dislocations par des joints qui, en migrant, «balayent» le métal ;
- la réduction de l'aire totale des surfaces limitant les grains (migration des joints de grains).

Dans tous les cas, l'élévation de température provoque un retour aux propriétés initiales et confère à la structure un état plus stable ; il s'agit donc d'une restauration au sens strict de ce mot ; cependant, on a coutume de distinguer :

- ◇ la restauration proprement dite, en entendant par-là tous les processus qui ne mettent pas en jeu le mouvement de joints de grains (de forte désorientation) ;
- ◇ la recristallisation, où ce dernier phénomène a lieu.

La recristallisation elle-même peut se subdiviser en :

- ◆ recristallisation primaire : de nouveaux grains se forment par germination, et croissance aux dépens du métal écroui ;
- ◆ croissance de grains : c'est la continuation du processus de croissance lorsque tout le métal écroui a disparu, conduisant à un accroissement continu de la dimension moyenne des grains ;
- ◆ croissance exagérée (encore appelée recristallisation secondaire) : seul un petit nombre de grains croissent aux dépens des autres (déjà recristallisés) .

Les ségrégations interfaciales dans les métaux en cours de recristallisation constituent un sujet peu exploré en raison de la complexité de l'approche théorique qui combine des aspects chimiques et physiques, pour lesquels la thermodynamique de la ségrégation

d'équilibre n'est plus d'un grand secours puisque les forces motrices qui régissent le phénomène ne sont plus celles de la ségrégation mais celles du retour à l'équilibre d'un métal écroui.

III.3 Facteurs affectant la vitesse de recristallisation

III.3.1 Le taux de déformation

Le taux, et dans une certaine mesure le mode de déformation, affectent la vitesse de recristallisation, parce que la déformation change la quantité d'énergie emmagasinée et le nombre de germes effectifs. Par ailleurs Humphreys et Hatherly [72] ont montré que les sites de germination pouvaient être fonction du taux de déformation. Au-dessous d'une déformation minimale, 1~5%, la recristallisation n'aura pas lieu. Au-dessus de cette valeur, la vitesse de recristallisation augmente jusqu'à une valeur maximale, atteinte pour des déformations rationnelles de 2~4. L'effet du taux de déformation par traction sur la cinétique de recristallisation d'aluminium est représenté sur la *Figure 11* [73].

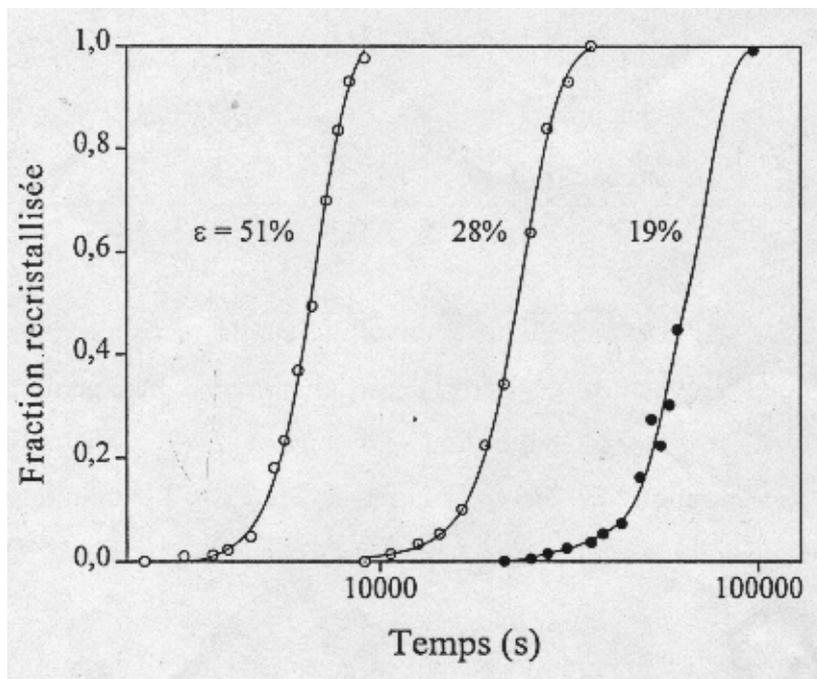


Figure 11 : Effet de la déformation de traction sur la cinétique de recristallisation de l'aluminium recuit à 350°C [73].

III.3.2 Impuretés :

L'effet habituel des solutés est de retarder la recristallisation [74]. Le *tableau 3* montre l'effet de la pureté sur la température de recristallisation de divers métaux après un laminage important. Bien que la quantité et le type d'impuretés dans les matériaux commerciaux ne soient pas spécifiés et que, dans certains cas, les matériaux puissent contenir des particules de seconde phase, l'effet de la purification des métaux est clairement visible.

Tableau 3 : Effet de la pureté sur la température de recristallisation [74].

Métal	Température de recristallisation (°C)	
	Pureté commerciale	Zone fondue
Aluminium	200	-50
Cuivre	180	80
Fer	480	300
Nickel	600	300
Zirconium	450	170

L'effet quantitatif d'un soluté sur la recristallisation dépend de la nature du couple solvant/soluté. Le fer dans l'aluminium constitue un bon exemple de soluté très actif sur la recristallisation. La *figure 12* [75] montre comment de très petites concentrations de fer en solution solide dans l'aluminium de haute pureté peuvent augmenter la température de recristallisation de plus de 100°C.

Les impuretés peuvent affecter à la fois la germination et, de ce fait, l'effet des impuretés sur la germination n'a pas été quantifié. Les solutés peuvent dans certains cas avoir une forte influence sur les processus de restauration qui participent à la germination et peuvent donc affecter la force motrice de la recristallisation. Cependant, la majorité des travaux expérimentaux suggère que l'influence principale des solutés s'exerce sur la mobilité des joints de grains et donc sur la vitesse de croissance des grains en cours de recristallisation.

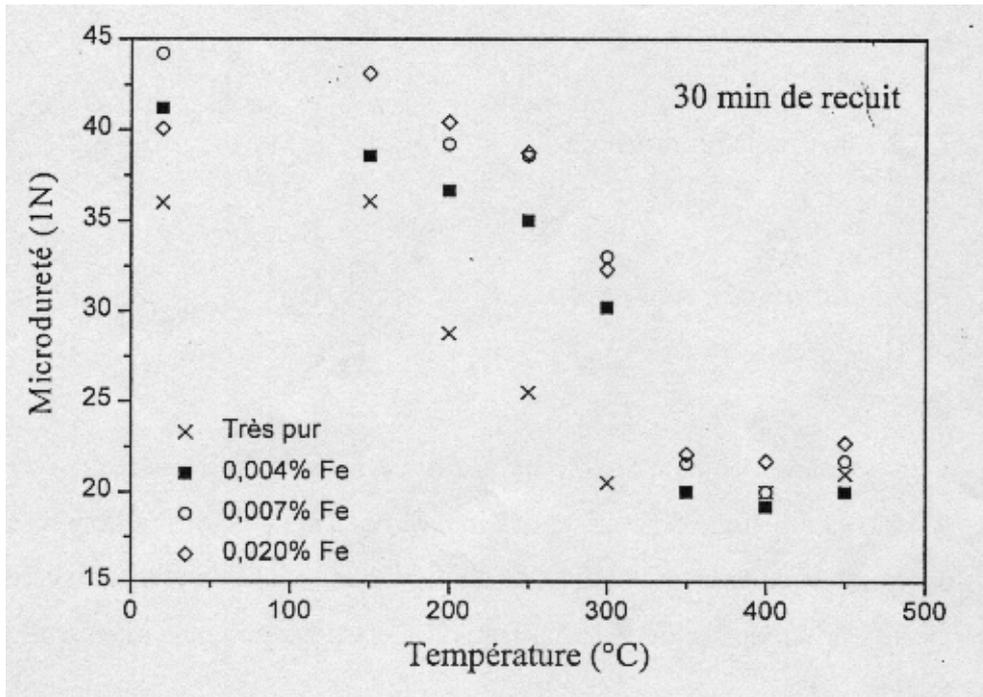


Figure 12: Effet de traces de fer en solution solide sur le recuit de l'aluminium déformé à 80% par laminage [76].

III.3.3 Orientation des grains :

L'orientation cristalline des grains a une influence sur la vitesse de déplacement du joint. Les résultats expérimentaux obtenus notamment par Aust et Rutter [69] montrent que les joints de coïncidence élevée ont une plus forte mobilité que les joints fortement désorientés dans les métaux de pureté ordinaire. Toutefois, cet effet ne s'observe pas dans les métaux purs. Les auteurs interprètent ce phénomène par la ségrégation qui s'opère au joint dans les métaux de pureté ordinaire et qui conduit à un effet de drainage; or les joints de coïncidence sont beaucoup moins affectés par la ségrégation et se comportent comme les joints dans un métal pur. La migration d'un joint de grain est donc au moins aussi sensible à son aptitude à «accueillir» des impuretés qu'à son degré de désorientation.

III.3.4 Paramètre du recuit :**(1) La température du recuit :**

Comme on peut le voir sur la *figure 13(a)* [77], la température de recuit a un effet fort sur la cinétique de recristallisation. Si nous considérons la transformation dans son ensemble et en prenant le temps de demi-réaction (50% de recristallisation ($t_{0,5}$)) comme mesure de la vitesse de recristallisation, alors nous pouvons écrire une relation de ce type:

$$\text{Vitesse} = (1/t_{0,5}) = C \exp(-Q/kT) \dots \dots \dots \text{(III .1)}$$

Dans la *figure 13(b)*, on peut voir que le graphe de $\ln(t_{0,5})$ en fonction de $1/T$ donne une droite conforme à l'équation (5), avec une pente correspondant à une énergie d'activation de 290 kJ/mol. Bien qu'une telle analyse puisse être utile pratiquement, l'énergie d'activation obtenue de cette façon n'est pas facile à interpréter, parce qu'elle se réfère à la transformation dans son ensemble et qu'elle n'est probablement pas constante. Par exemple, il a été montré que de telles énergies d'activation dépendaient de la déformation [78] et étaient fortement affectées par de faibles modifications de la pureté du matériau. Vandermeer et Gordon [79] ont ainsi observé qu'une addition de seulement 0,0068% atomique de cuivre à l'aluminium pur augmentait l'énergie d'activation de la recristallisation de 60 à 120 kJ/mol !

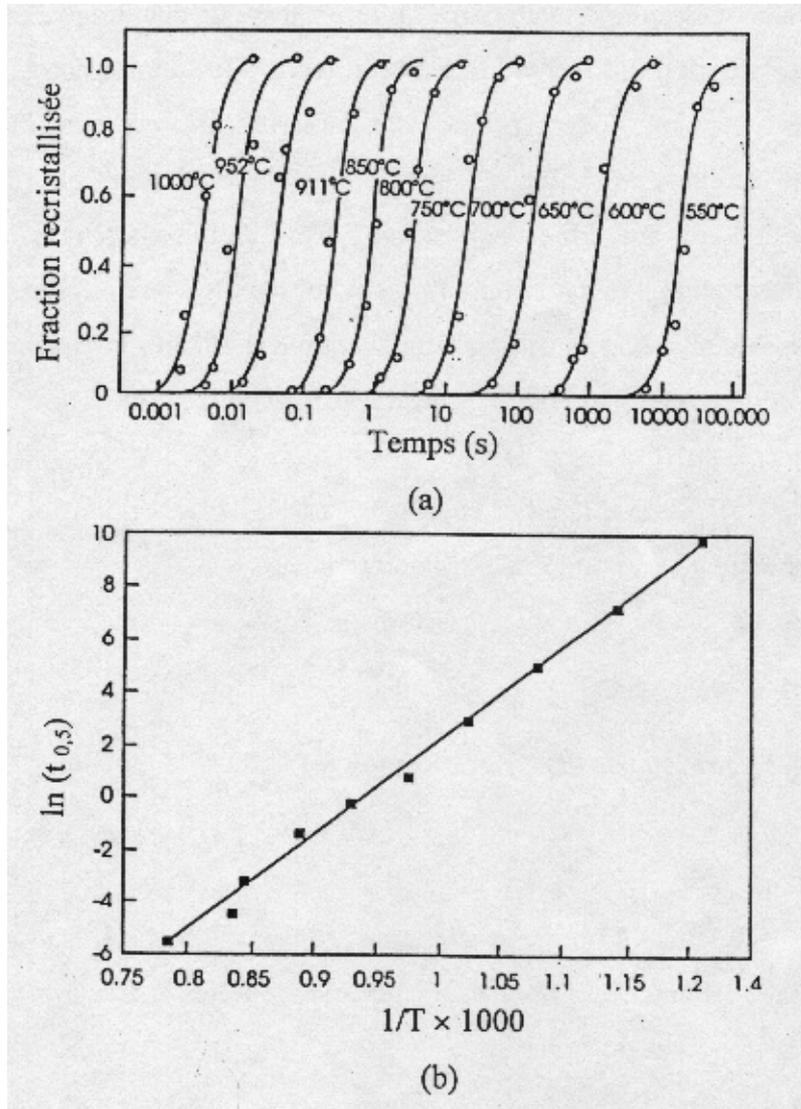


Figure 13: (a) Effet de la température sur la cinétique de recuit de Fe-3,5%Si déformé à 60%. (b) Graphe d'Arrhénus du temps de demi-réaction en fonction de la température[77].

(2) Vitesse de chauffage :

La vitesse de chauffage pour amener l'échantillon à la température de recuit peut également être importante parce qu'une vitesse de chauffage élevée peut réduire le taux de restauration qui se produit avant la recristallisation et donc la part non restaurée de défauts peut contribuer à promouvoir la recristallisation en augmentant sa force motrice. Un tel effet est prévisible si l'énergie d'activation de la recristallisation est supérieure à celle de la restauration, cependant, il y a peu de raisons pour qu'il en soit ainsi dans les alliages monophasés [72]. Pourtant, de nombreux travaux ont été publiés sur l'effet de la vitesse de chauffage sur la recristallisation des alliages complexes. On a montré qu'une vitesse de chauffage élevée accélère la recristallisation et donc aboutit à une taille de grain plus petite dans les alliages Al-Li [80] et dans les alliages Al-Zn-Mg-Cu-Si (AA7075) [81], ces effets ont été attribués au rôle des solutés et des particules de phase secondaire dans le retard à la restauration.

III.4 Cinétique de la recristallisation primaire :

Au cours d'un recuit isotherme, le taux de recristallisation en fonction du temps est habituellement représenté par un graphique de la fraction volumique recristallisée (X) en fonction logarithme du temps ($\log t$). La courbe a généralement la forme sigmoïde caractéristique de la *figure 14* et, typiquement, on observe une période d'incubation avant que la recristallisation ne soit détectée. Ce stade est suivi par une vitesse croissante de la recristallisation, une région linéaire, et finalement une vitesse décroissant asymptotiquement jusqu'à zéro.

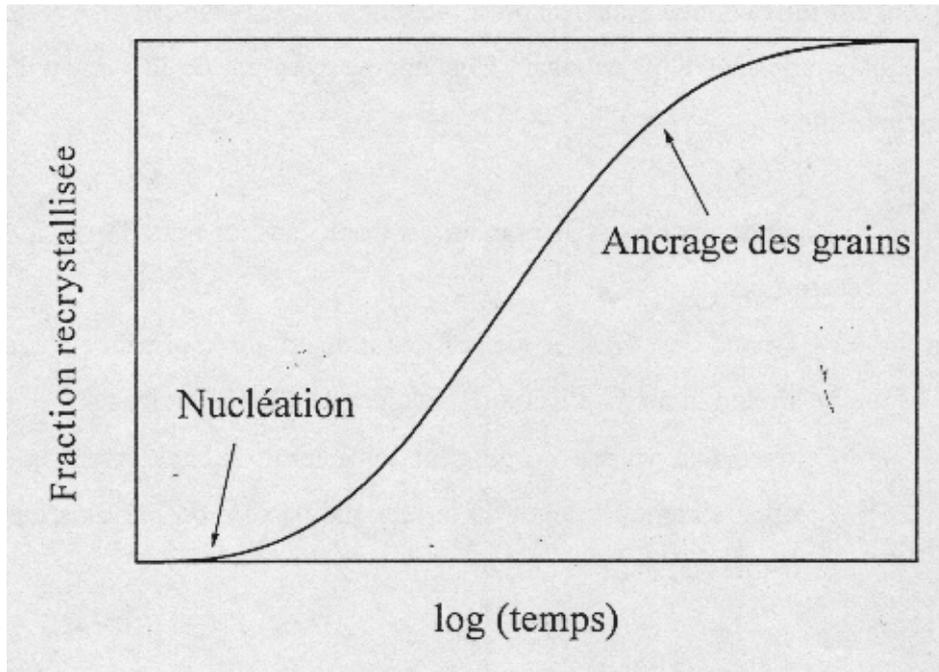


Figure 14 : Cinétique de recristallisation typique au cours d'un recuit isotherme.

III.4.1 Modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) :

La courbe de la *figure 14* est typique de beaucoup de réactions de transformation, et peut être décrite phénoménologiquement en termes d'un processus de germination et de croissance. Les premiers travaux dans ce domaine sont dus à Kolmogorov [82], Johnson et Mehl [83] Avrami [84], et connus sous la nom de «modèle de JMAK». Une discussion plus générale de la théorie de la cinétique de transformation peut être trouvée dans les travaux de Christain [85], par exemple:

On admet que des germes sont formés à la vitesse N_1 et que les grains croissent dans le matériau déformé à la vitesse linéaire G . La fraction de matériau recristallisé (X) en fonction du temps de recuit (t) est donnée par

$$X=1-\exp(-kt^n) \dots \dots \dots (III.6)$$

qui est plus connue sous le nom d'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov ou équation de JMAK. L'exposant n est appelé exposant de JMAK ou d'Avrami, k est une constante.

1) Si les grains croissent de manière isotrope dans les trois dimensions jusqu'à la fin de réaction :

- Quand les vitesses de germination et de croissance demeurent constantes durant la recristallisation, la valeur de n est d'environ 4.
- Quand les vitesses de germination décroît si rapidement que tous les germes apparaissent au début de la recristallisation, on parle de germination de sites saturés et, dans ce cas, $n=3$.

2) Si les grains croissent dans une ou deux dimensions :

Dans ce cas-là, la croissance des grains est entravée soit par la géométrie de l'échantillon, soit par d'autres facteurs internes au matériau du fait de la microstructure par exemple, et quand la croissance ne peut se faire que dans une ou deux directions, l'exposant de JMAK sera encore inférieur (voir *tableau 4*).

Tableau 4: Exposants théoriques de JMAK.

Dimension de croissance	Valeurs de n	
	Sites saturés	Vitesse constante de germination
3D	3	4
2D	2	3
1D	1	2

III.4.2 Comparaison avec l'expérience :

Habituellement, les mesures expérimentales de cinétique de recristallisation se comparent au modèle de JMAK en traçant $\ln(-\ln(1-X_v))$ en fonction de $\ln(t)$. D'après l'équation (III.6), cela doit donner une droite de pente égale à l'exposant n . Cette méthode de représentation des données s'appelle la courbe de JMAK.

Il existe des travaux expérimentaux dans lesquels on trouve $n \approx 4$. C'est le cas pour ceux d'Anderson et Mehl [73] sur l'aluminium, ceux de Reiter [86] sur un acier à bas carbone, et ceux de Gordon [78] sur le cuivre. Tous ces travaux concernaient des matériaux à grains fins, faiblement déformés par traction. La *figure 15b* extraite du travail de Hutchinson et al [87] sur le cuivre, démontre que le matériau à grains fins présente une cinétique de type JMAK, alors que pour le matériau à gros grains on observe une forte déviation négative pour des temps longs.

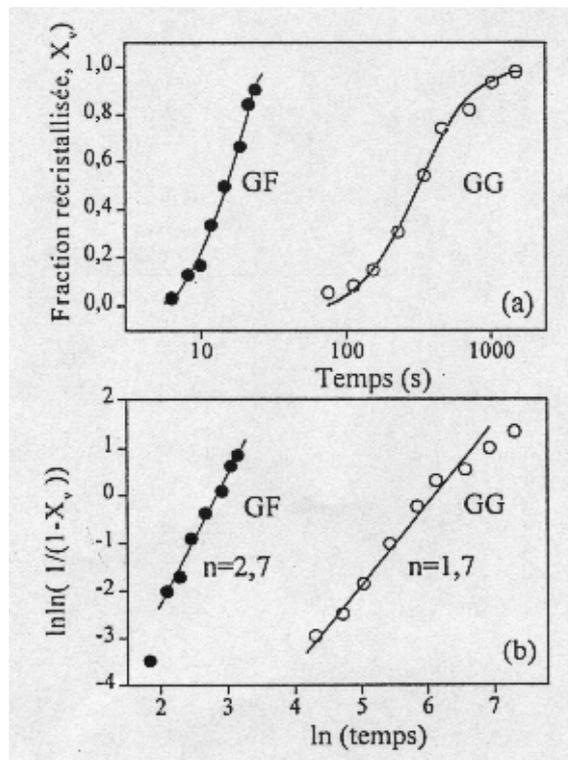


Figure 15 : Cinétique de recristallisation à 225°C du cuivre de tailles de grain initiales différentes, laminé à froid à 93% (GF, grain fin; GG, gros grain). (a) Fraction recrystallisée. (b) Graphe de JMAK [87].

Mais il est rare de trouver des données expérimentales qui, après analyse détaillée, sont en bon accord avec la cinétique de JMAK; ou bien le graphe de JMAK n'est pas linéaire, ou bien la pente du graphique de JMAK est inférieure à 3, ou bien on observe ces deux faits. A titre d'exemple, le travail de Vandermeer et Gordon [79] sur l'aluminium laminé à froid à 40% contenant des petites quantités de cuivre est représenté sur la *figure 16*. Les pentes de JMAK trouvées valent 1,7 et, aux basses températures (139 et 155°C), les courbes expérimentales s'écartent par valeurs négatives de la courbe théorique lorsque le temps de recuit augmente. Il existe de nombreux travaux sur l'aluminium et d'autres matériaux pour lesquels les valeurs trouvées pour n sont de l'ordre de 1; c'est aussi le cas du cuivre (Hansen et al [87]) et du fer (Michalak et Hibbard [88], Rosen et al [89]).

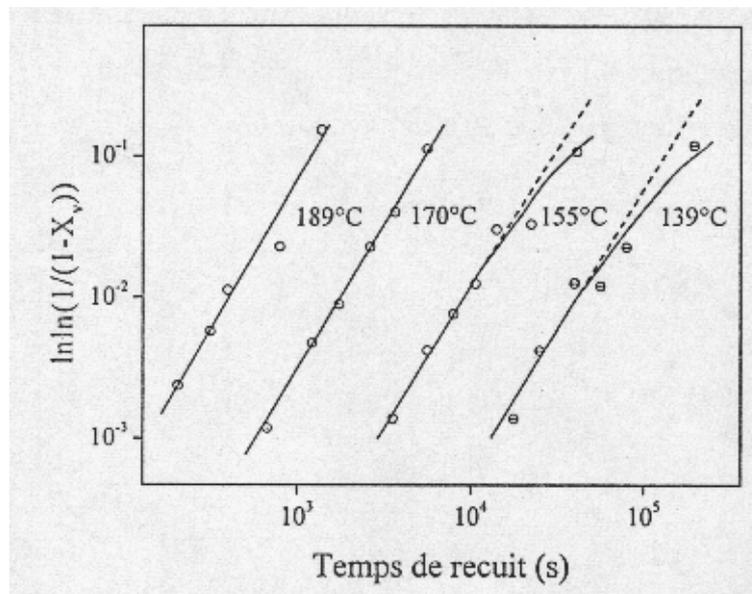


Figure16 : Graphique de JMAK de la recristallisation de l'aluminium contenant 0,0068 at%Cu, déformé à 40% par laminage [79].

Humphreys et Hatherly [72] fournissent une bibliographique importante de travaux expérimentaux relatifs à de nombreux matériaux. Ils concluent que l'hétérogénéité de la microstructure est la cause de la déviation à la théorie de JMAK ainsi que celle des faibles valeurs de l'exposant, ce qui résulte de la distribution non aléatoire des sites de germination et de l'énergie emmagasinée ce qui conduit à une vitesse de croissance qui diminue avec temps.

III.5 Mécanismes de la recristallisation :

On décompose habituellement la recristallisation en deux stades: germination et croissance. Au cours du recuit, des germes de cristal apparaissent au cœur de la matrice écrouie; ces germes vont ensuite se développer au détriment des régions déformées du métal. La force motrice pour cette phase de la recristallisation résulte essentiellement de la différence de la densité de dislocations entre le germe et la matrice écrouie. La vitesse de recristallisation (volume recristallisé par unité de temps) s'écrit :

$$V=N_l.G.....(III.7)$$

où N_l est le nombre de nouveaux germes par unité de temps et G leur vitesse de croissance. Comme ces deux quantités dépendent du temps, la cinétique de recristallisation n'est pas une fonction simple du temps. Expérimentalement, le problème consiste à mesurer séparément N_l et G .

III.5.1 Germination :

Pendant longtemps, le problème de la germination n'a été étudié que par microscopie optique, mais les germes ainsi observés ont déjà grossi de façon appréciable. Le microscope électronique sur lames minces a permis une étude plus fine de la germination elle-même. L'idéal serait l'observation directe de la recristallisation dans le microscope lui-même, ce qui nécessiterait des objets assez épais, donc des microscopes électroniques fonctionnant sous très haute tension, mais dans ce cas, le microscope créerait des défauts d'irradiation pouvant participer à la germination.

Il faut en outre comprendre pourquoi les germes apparaissent préférentiellement dans les régions de forte déformation, tels que les croisements de bandes de glissement ou de bandes de déformation, les joints de grains, les inclusions, etc.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'apparition des germes au sein de la structure déformée. Actuellement, on admet que les mécanismes basés sur l'existence de germes de forte désorientation au sein même de la matrice déformée [90] sont les plus probables; de multiples observations expérimentales viennent confirmer cette hypothèse. Les germes qui auront atteint une taille critique vont se développer au sein du réseau hors d'équilibre avec une cinétique contrôlée par la migration des joints de grains.

III.5.2 Croissance :

La taille critique étant atteinte, les germes croissent dans la matrice, sous l'action de la force motrice créée par l'énergie emmagasinée sous forme de dislocations.

La vitesse de migration d'un joint qui sépare un grain recristallisé en cours de croissance de la matrice écrouie, est mesurable par microscope optique ; il est même possible de produire des germes dans une région déterminée (en formant des rayures par exemple) afin de suivre plus commodément leur croissance. La vitesse de migration dépend :

- de la température ;
- de la désorientation du grain recristallisé par rapport à la matrice ;
- de la pureté du métal.

Dans le cas de l'aluminium, on observe la croissance préférentielle de germes présentant une désorientation de 38° autour d'axes $\langle 111 \rangle$ communs au germe et à la matrice ; en outre, la vitesse de croissance n'est pas isotrope.

La *figure 17* [76] montre l'effet combiné de l'orientation et des impuretés (ici Sn) sur la croissance de cristaux de plomb. Les impuretés agissent à de très faibles teneurs ($\sim 10^{-6}$) et cette action est beaucoup plus forte sur les joints de désorientation quelconque que sur les joints «singuliers». Ces derniers correspondraient à des désorientations remarquables dans le modèle du réseau de coïncidence ou à des désorientations voisines de celles-ci. Par suite de

leur structure moins désordonnée, ils seraient moins sensibles aux impuretés qui y ségrégeraient beaucoup moins qu'aux joints quelconques.

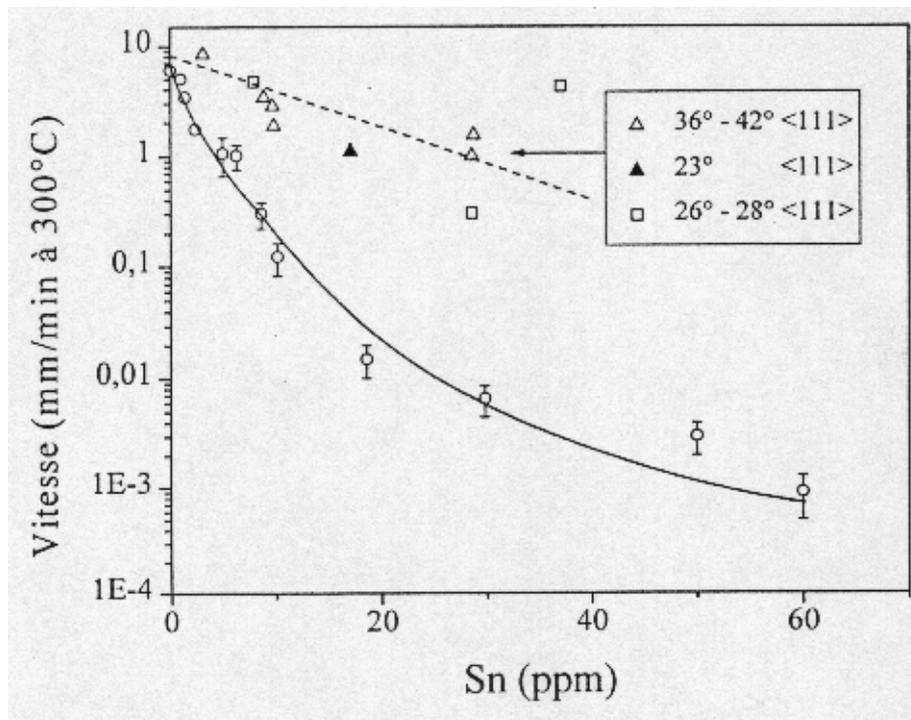


Figure 17 : Vitesse de migration d'un joint de recristallisation dans le plomb pur ou additionné d'étain [76].

III-6.1 Joints de grains :

Dans les matériaux polycristallins, un joint de grains est une surface d'accolement entre deux petits cristaux (ou grains) ayant des orientations cristallographiques différentes. La figure 18 illustre, à l'échelle atomique, deux des formes que peuvent prendre les joints de grains. Un joint, dont l'épaisseur n'est que de quelques distances interatomiques, est une disparité entre l'orientation cristallographique d'un grain et celle du grain adjacent.

Le défaut d'orientation entre deux grains peut être plus ou moins prononcé (figure 18). Quand la différence d'orientation entre deux grains est petite, on parle de *joint de grains à faible angularité*.

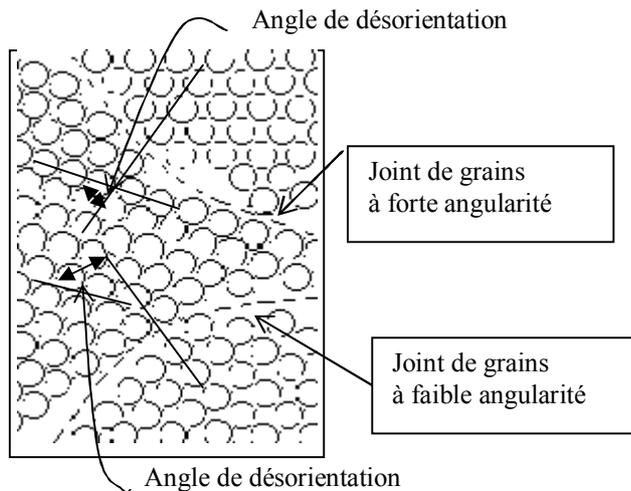


Figure 18: Représentation schématique d'un joint de grains.

III-6.2 Croissance des grains :

Une fois la recristallisation terminée, les grains non déformés continuent de croître lorsque l'éprouvette métallique est recuite à haute température : c'est ce phénomène qui est désigné par la *croissance des grains*. Celle-ci ne doit pas nécessairement être précédée d'une restauration et d'une recristallisation, et elle peut se produire dans tous les matériaux polycristallins. L'énergie est associée aux joints de grains.

L'augmentation de la taille des grains entraîne une diminution de la surface totale de ceux-ci et, par voie de conséquence, une réduction de l'énergie totale ; c'est de là que provient la force motrice nécessaire à la croissance des grains.

La croissance des grains relève d'un déplacement des joints de grains. Bien entendu, ce ne sont pas tous les grains qui peuvent croître : simplement ; les plus gros croissent au détriment des plus petits, qui se contractent. Ainsi, la taille moyenne des grains augmente avec le temps, et des grains de tailles diverses sont présents en tout temps. Le déplacement des joints correspond à une diffusion à courte distance d'atomes passant d'un côté du joint à l'autre. Le déplacement des joints et le mouvement atomique s'effectuent dans des directions opposées l'une à l'autre, comme le montre la *figure 19*.

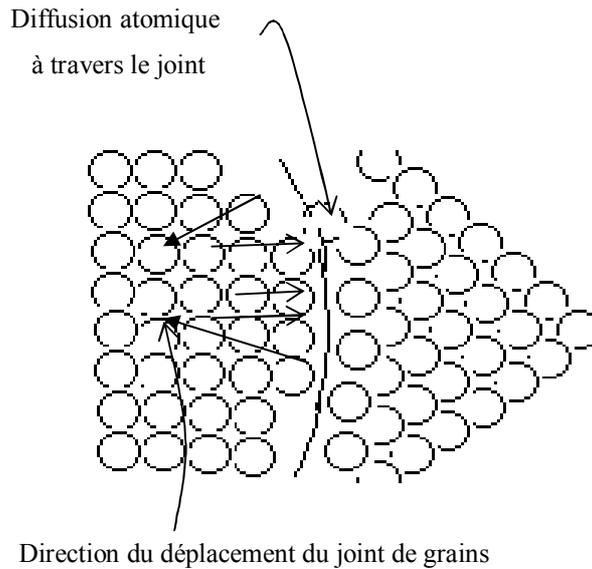


Figure 19 : Représentation schématique de la croissance des grains par diffusion atomique.

III.6.3 Migration des joints de grains :

Le déplacement du joint de grain dans le réseau est un problème très complexe du fait des interactions du joint avec, d'une part les défauts cristallins, et d'autre part les atomes d'impuretés et les précipités.

La vitesse de migration des joints de grains s'exprime par

$$V=M.P \dots\dots\dots(III.8)$$

où M représente la mobilité du joint, P la force motrice appelée aussi quelquefois pression sur le joint. Si la relation entre V et P n'est pas linéaire on a coutume d'ajuster P en écrivant [91] :

$$V=M.P^n \dots\dots\dots(III.9)$$

Avec $n=$ constante. A ce stade, il est nécessaire de bien distinguer P de M. A titre d'information, dans des matériaux identiques, deux joints d'orientation différente, soumis à une même force motrice P, peuvent migrer à des vitesses différentes. Dans ce cas c'est leur

mobilité qui diffère. La *figure 20* montre les résultats expérimentaux de Fidman et al [92] sur la migration d'un joint dans des échantillons de pureté différents. Il est clair que la relation entre l'énergie d'activation de la recristallisation Q et la désorientation θ autour d'un axe $\langle 100 \rangle$, révèle des minima pour des joints de coïncidence ($23^\circ, 28^\circ$ et 37°) dans l'aluminium de pureté 99,9992% alors que pour l'aluminium de pureté supérieure (99,99995%), il n'existe plus de dépendance entre Q et l'orientation pour des désorientations supérieures à 20° (voir *figure 20*). Ces différences peuvent être attribuées à la présence d'atomes étrangers de nature différent. Il est connu que des éléments différents, pour une même concentration, n'ont pas la même interaction effective avec les joints de grains [76,93].

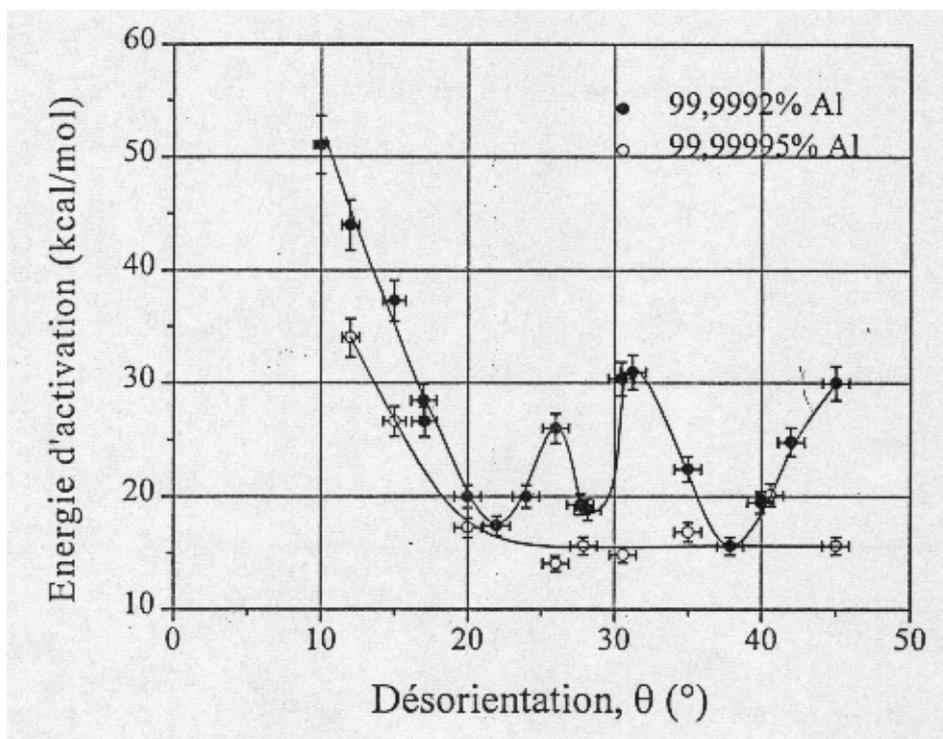


Figure 20 : Relation entre l'énergie d'activation de la recristallisation et l'orientation pour la migration de joints de flexion $\langle 100 \rangle$ dans des échantillons d'aluminium de pureté différentes [92].

III.6.3.1 Aspects physiques de la migration des joints de grains :

La mobilité est une caractéristique des joints qui se décompose en deux termes tels que

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_I} + \frac{1}{M_{II}} \dots\dots\dots(III.10)$$

où M_I est la mobilité intrinsèque due aux caractéristiques propres du joint et M_{II} la mobilité extrinsèque, fonction complexe de la concentration en impuretés. La dispersion des résultats expérimentaux est certainement due à une mauvaise prise en compte du terme M_{II} en raison de la difficulté qu'il y a à prendre en compte l'effet des impuretés à de très faibles concentrations.

Quel que soit le mécanisme physique actif dans la migration d'un joint, il y a transfert d'atomes d'un grain vers l'autre. C'est donc un processus thermiquement activé. Il est donc logique de faire apparaître le paramètre température dans une loi de type Arrhénius et d'introduire une énergie d'activation Q :

$$M_I = M_{I0} \exp (-Q/kT) \dots\dots\dots(III.11)$$

M_{I0} : mobilité indépendante de la température,

k : constante de Boltzmann,

T : température.

La force motrice P^* est la résultante de plusieurs forces P_i qui s'exercent sur le joint :

$$P = \sum_i P_i \dots\dots\dots(III.12)$$

* Conformément à l'usage, on parle ici de force motrice pour désigner des grandeurs qui sont homogènes à une énergie par unité de volume ou à une pression.

Les deux forces les plus importantes sont :

- ◆ La force due à la différence de densité de dislocations de part et d'autre du joint

$$P_d = \Delta\rho\mu b^2/2 \dots\dots\dots(III.13)$$

où : $\mu b^2/2$ est un ordre de grandeur de l'énergie par unité de longueur de dislocation ;
 $\Delta\rho$ est la différence de densité de dislocations entre le métal écroui et recuit.

- ◆ La force superficielle qui est une force capillaire

$$P_s = 2\gamma/r \dots\dots\dots(III.14)$$

où : γ est l'énergie interfaciale ;
 r est le rayon de courbure du joint que l'on assimile souvent au rayon moyen du grain.

Bien que ces deux forces agissent simultanément, la force P_d est prépondérante tant que la totalité de la matrice n'est pas recristallisée, c'est-à-dire au cours de la recristallisation primaire, alors que la force superficielle P_s est la force motrice du grossissement des grains. Durant son déplacement, le joint de grain est également soumis de nombreuses autres forces, celles dues aux effet de bords par exemple ; mais ce sont surtout les interactions avec les impuretés qui vont agir sur la vitesse de déplacement.

Curieusement, il y a peu de mesures expérimentales de la relation entre vitesse et force motrices. Des résultats conformes à l'équation (III.8) ont été obtenus par Viswanthan et al [94] pour le cuivre et Deminanczuc et al [95] pour l'aluminium. En revanche, Rath et Hu [96] et Hu [97] ont ajusté leurs données pour l'aluminium de zone fondue par une loi puissance : $V \propto P^n$ avec $n \gg 1$.

III.6.3.2 Théories de la migration des joints de grains :

La plupart des théories relatives à l'effet des solutés sur la mobilité des joints sont basées sur le modèle proposé par Lücke et Detert [98] pour les solutions solides diluées. Cette théorie a ensuite été développée indépendamment par Cahn [99] et par Lücke et Stüwe [100], puis étendue plus tard par Lücke et Stüwe [101] pour y inclure de plus fortes teneur de soluté.

Il y a diverses autres théories relatives à la migration des joints de grains exposées par Lücke et Stüwe [100], Gordon et Vandermeer [102] et par Gleiter et Chalmers [103]. Il existe aussi des modèles plus récents, notamment ceux proposés par Bauer [104] et par Hillert et Sundman [105] ou encore Hillert [106] qui les premières théories à des matériaux à plus forte teneur en solutés. Cependant, le modèle de **Cahn-Lücke-Stüwe (CLS)** est considéré comme rendant compte de manière satisfaisante et semi-quantitative des effets des solutés sur la migration des joints ; il constitue la base de notre discussion.

La théorie CLS est fondée sur les hypothèses suivantes :

- ◇ le joint de grain est, pour les atomes étrangers une zone plus faible énergie potentielle ; ils ont donc tendance à y ségréger ;
- ◇ dans les cas d'un joint de grain en déplacement, les impuretés s'organisent en un «nuage» situé à proximité du joint ; ce nuage crée une force de freinage et donc diminue la vitesse de migration ;
- ◇ à des vitesses suffisamment importantes, le joint peut se décrocher de cette atmosphère et retrouver ainsi une vitesse comparable à celle qu'il aurait dans le même métal pur.

Dans cette théorie le joint est décrit comme une discontinuité plane caractérisée par une énergie d'interaction entre les atomes d'impureté et le joint ($E(x)$). Le joint en mouvement est donc décrit comme un puits de potentiel, unidimensionnel, en mouvement, dans un milieu infini. En résolvant l'équation de diffusion pour ce problème, on obtient la distribution de soluté près du joint. Si l'on suppose connue l'énergie d'interaction entre les atomes de soluté et le joint, l'intégration sur la totalité du soluté permet de calculer la force nette d'interaction entre le nuage de soluté et le joint.

Dans ce modèle, on calcule la valeur de la force de traînage qui s'exerce sur le joint de grain, en fonction de l'énergie d'interaction entre l'atome d'impureté et le joint $E(x)$, et du coefficient de diffusion de l'impureté perpendiculairement au joint $D(x)$. $E(x)$ et $D(x)$ sont des fonctions de la distance de l'impureté au joint (x), comme indiqué schématiquement sur la *figure 21*.

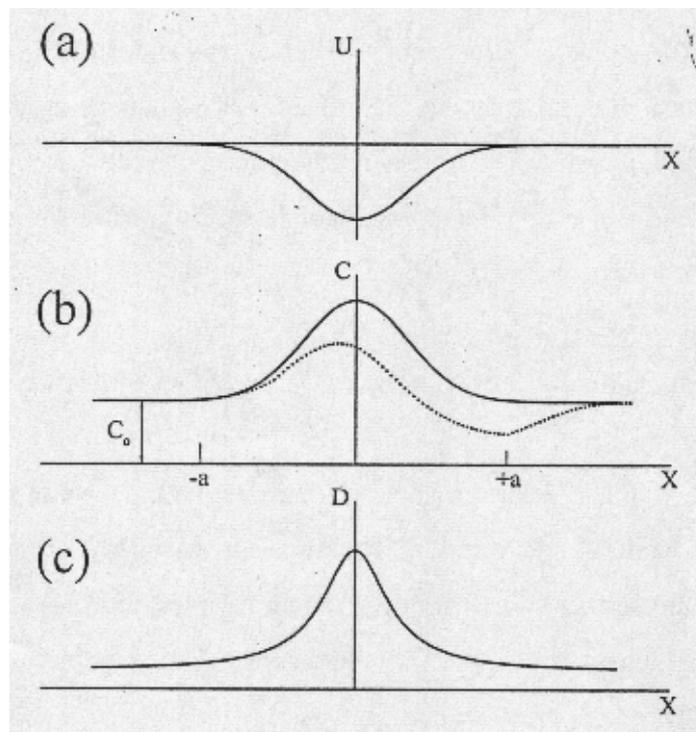


Figure 21 : Interaction soluté-joint. (a) Potentiel $E(x)$ entre une impureté et le joint de grain. (b) Distribution du soluté pour un joint stationnaire (en trait plein) et un joint se déplaçant de gauche à droite (en trait pointillé). (c) Profil du coefficient de diffusion des impuretés $D(x)$ à proximité du joint en déplacement.

En choisissant un potentiel $E(x)$ de force triangulaire et en supposant que le coefficient de diffusion de l'impureté soit constant ($D(x) = \text{constante} = D$), Cahn obtient la relation approximative :

$$P = \frac{V}{M} + \frac{\alpha C_0 V}{1 + \beta^2 V^2} \dots\dots\dots(\text{III.15})$$

Dans laquelle :

P- force motrice,

C_0 - concentration moyenne en impuretés,

V – vitesse du joint,

M – mobilité du joint,

α et β sont des paramètres dépendant à la fois de $E(x)$ (énergie d'interaction entre un atome de soluté et le joint) et de $D(x)$ (coefficient de diffusion de l'impureté) définis par :

$$\alpha = 4 N_v kT \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh^2 (E(x) / 2kT)}{D(x)} dx \dots\dots\dots(\text{III.16})$$

$$\frac{\alpha}{\beta^2} = \frac{N_v}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dE}{dx}\right)^2 D(x) dx \dots\dots\dots(\text{III.17})$$

où N_v est le nombre d'atomes par unité de volume.

Avec les hypothèses formulées pour $E(x)$ et $D(x)$, les expressions de α et β deviennent

$$\alpha = \frac{N_v (kT)^2}{E_0 D} \left(\sinh \frac{E_0}{kT} - \frac{E_0}{kT} \right) \delta \dots\dots\dots(III.18)$$

$$\beta^2 = \frac{\alpha kT \delta}{2 N_v E_0^2 D} \dots\dots\dots(III.19)$$

où δ est la demi-largeur du joint de grain.

On observe deux régimes de vitesses :

1. Pour de faibles vitesses de migration et de faibles forces motrices (soit P faible : $P \ll (M\beta)^{-1}$ soit C_0 élevé: $P \ll \alpha C_0 / \beta$), l'équation (III.15) devient

$$P = \left(\frac{1}{M} + \alpha C_0 \right) V \dots\dots\dots(III.20)$$

Donc, $1/V$ est fonction linéaire de la composition C_0 pour des faibles forces motrices et des faibles vitesses. Pour une pureté relativement haute ($\alpha C_0 \ll 1/M$), V est indépendante de la concentration en soluté, et quand la concentration augmente elle est approximativement inversement proportionnelle à C_0 .

2. Pour de grandes vitesses de migration ($N \gg \beta^{-1}$), P et V sont reliés par l'équation :

$$P = \frac{1}{M} V + \frac{\alpha C_0}{\beta^2 V} \dots\dots\dots(III.21)$$

Il n'y a plus proportionnalité entre la vitesse V et la force motrice P , à moins que P ne soit très grand ou C_0 très petit, ce qui requiert que la force motrice ou les concentrations en

soluté satisfassent aux relations $P \gg \beta^2 / M + \alpha C_0$ (pour des forces motrices élevées)
 ou $\alpha C_0 \gg P - \beta^2 / M$ (pour des faibles concentrations en soluté).

Le régime de transition entre ces deux vitesses est très difficile à définir. Cette théorie prévoit une «rupture» graduelle du régime des vitesses quand la force motrice augmente (Figure 22 [99]).

La figure 23 montre schématiquement la relation entre $\ln V$ et $1/T$ obtenue à partir de cette théorie [100].

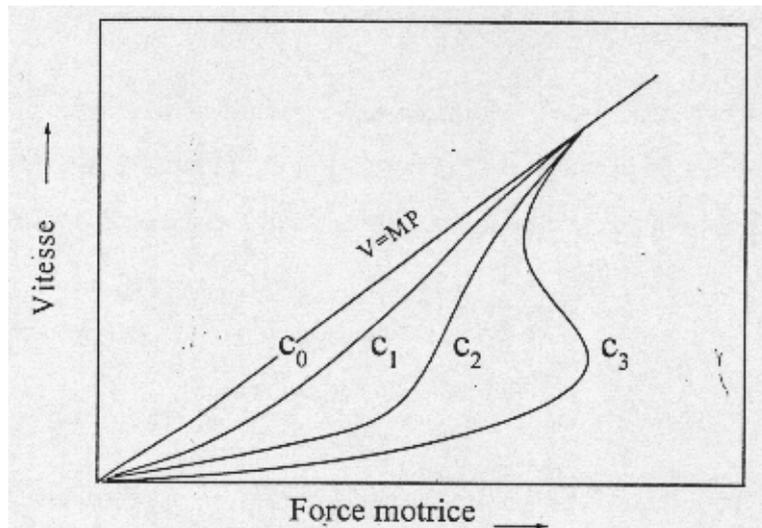


Figure 22 : Variation de la vitesse de migration du joint de grain en fonction de la force motrice P , à température constante, pour diverses concentrations de soluté ($C_1 < C_2 < C_3$) [99].

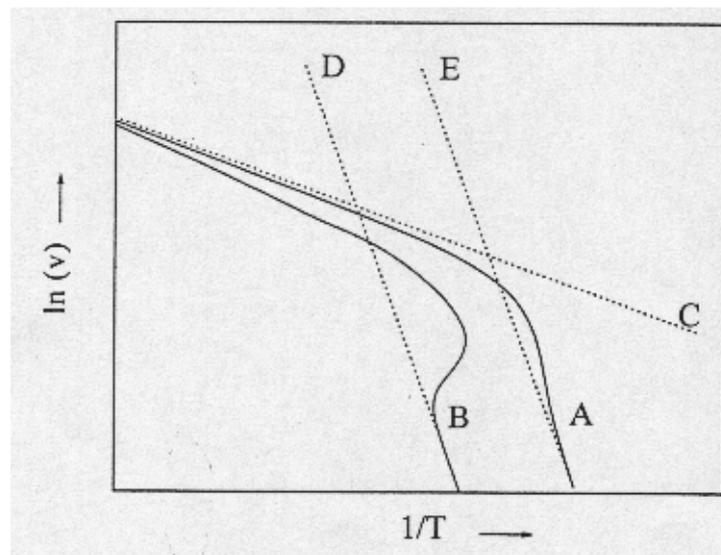


Figure 23 : Relation schématique entre la vitesse d'un joint et la température pour les faibles (courbe A) et fortes (courbe B) concentrations de soluté. La courbe C représente le comportement d'un joint de métal pur. Les courbes D et E sont les cas limites des faibles vitesses décrits par l'équation (III.20) [93].

III.6.3.3 Vérifications expérimentales :

Bien que les données expérimentales soient en nombre très limité et que les théories ne permettent pas encore de tout quantifier, il semble que beaucoup de résultats expérimentaux puissent être expliqués grâce au modèle CLS.

1) Aux faibles vitesses, la vitesse est inversement proportionnelle à la concentration de soluté.

Ce résultat, qui est prédit par l'équation (III.20), est conforme aux résultats expérimentaux de la figure 24 [107].

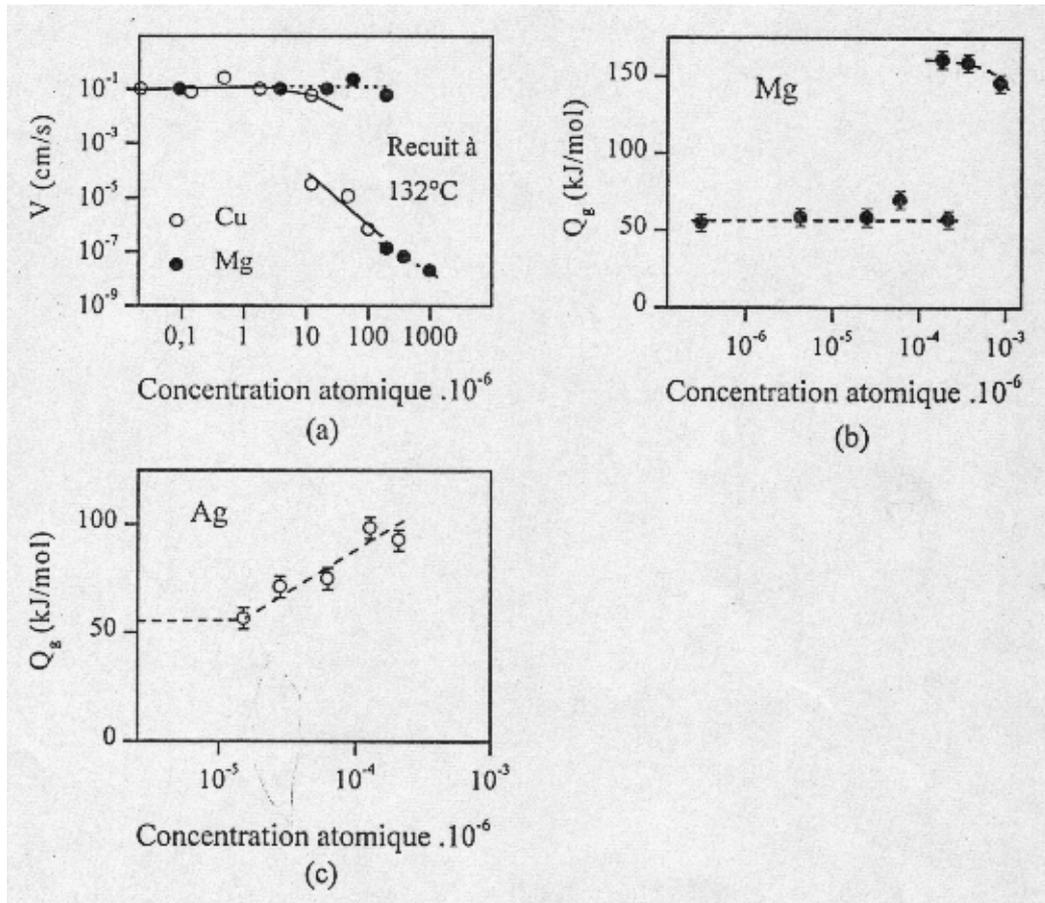


Figure 24 : Effet des impuretés sur la vitesse de croissance de nouveaux grains dans l'aluminium déformé. (a) Effet d'additions de cuivre et de magnésium sur la vitesse de croissance. (b) Effet du magnésium sur l'énergie d'activation pour la migration de joints. (c) Effet de l'argent sur l'énergie d'activation de la migration de joints [107].

2) Aux forces motrices plus élevées ou aux plus faibles concentrations en soluté, il y a une transition vers une région de haute vitesse pour laquelle la vitesse des joints est indépendante de la teneur en soluté.

Ces résultats apparaissent clairement sur les figure 24 et figure 25 [91].

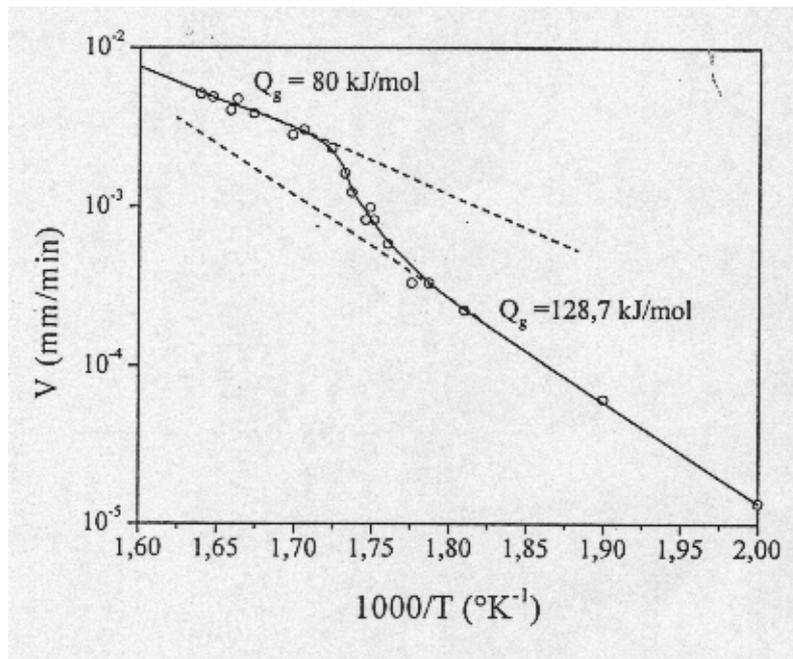


Figure 25 : Effet de la température sur la vitesse de migration d'un joint de flexion $\langle 111 \rangle$ à 30° dans l'or [91].

3) L'énergie d'activation apparente diminue quand la température augmente.

Ce résultat, qui est prédit par le modèle (voir la figure 23), est conforme à beaucoup de résultats expérimentaux. Ce modèle prévoit qu'aux vitesses faibles, la mobilité est contrôlée par la diffusion du soluté ; on s'attend donc à trouver une énergie d'activation conforme à ce processus. Sur la figure 23, on constate qu'entre la région de basses vitesses et celle de hautes vitesses, l'énergie d'activation apparente présente un pic. Les données des figure 24, figure 25 et figure 26 [108] sont conformes à cette conclusion.

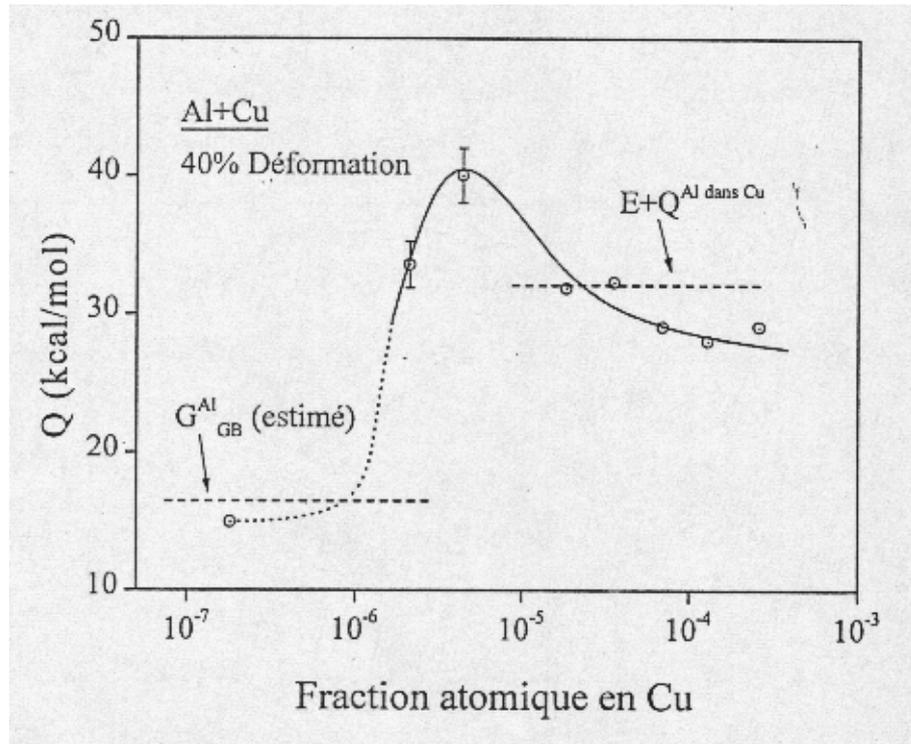


Figure 26 : L'énergie d'activation de la migration des joints dans Al-Cu en fonction de fraction atomique en Cu [108].

4) La nature de la transition dépend de la concentration en soluté et la force motrice.

La figure 23 montre que la vitesse de transition en fonction de la température est progressive pour de faibles concentrations en soluté et brutale pour des fortes concentrations. Il existe des preuves expérimentales que des transitions graduelles (Figure 25 et figure 26) ou rapides (Figure 24) peuvent se produire, bien que cette démonstration n'ait jamais été effectuée en fonction de la concentration en impuretés pour un même matériau.

5) L'effet du soluté est moindre aux plus hautes températures.

Aux plus hautes températures, la ségrégation intergranulaire étant plus faible, l'atmosphère de soluté sera beaucoup moins importante. Les résultats de la *figure 27* [109] sont en accord avec cela.

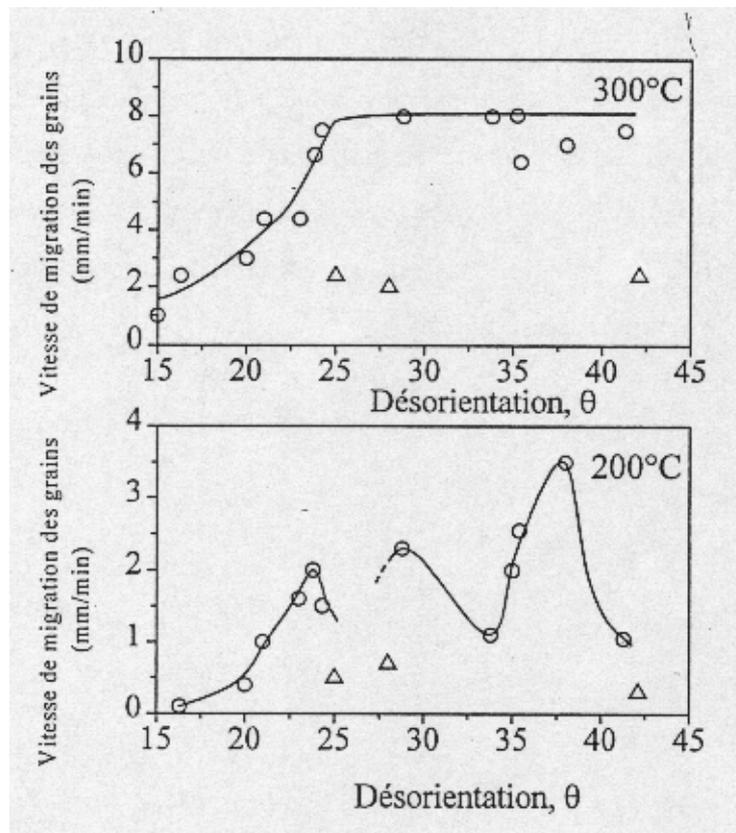


Figure 27 : Variation de la vitesse de migration des joints de flexion du plomb en fonction de la désorientation pour deux températures différentes et sous une force motrice constante [109].

Bien que ce modèle paraisse être en bon accord qualitatif avec beaucoup de résultats, de nombreux facteurs supplémentaires doivent être incorporés à ces théories quantitatives de la migration des joints de grains dans les alliages contenant des joints, la diffusivité et l'interaction des solutés et de l'énergie.

D'autre part, la plupart des expériences se limitent à un test plus ou moins qualitatif des théories, parce que les observations de migration des joints ne sont pas faites «in-situ». L'expérience est interrompue à chaque mesure et la position du joint est déterminée à froid. Or, on sait que ces séries de recuit-refroidissement modifient la structure des cristaux et donc la force motrice P . Enfin, la position du joint dans l'épaisseur du cristal n'est pas connue, son inclinaison est difficilement contrôlable et sa structure ignorée. Gastaldi et Jourdan [110] ont repris récemment ces expériences de croissance des monocristaux d'aluminium par recristallisation à l'aide de la topographie X en rayonnement synchrotron. Cette méthode permet de suivre «*in situ*» la frontière du cristal en cours de migration et d'observer la structure du joint en mouvement sur de grandes distances ($x \approx 1\text{cm}$) sans interrompre le processus de croissance. Ils ont montré que l'orientation du joint par rapport au cristal qui croît, contrôle le plus souvent la cinétique de migration [95].