



**HAL**  
open science

# JOINTS INTERPHASES - JOINTS DE GRAINS DANS LES MATÉRIAUX NON MÉTALLIQUES. LES JOINTS DE GRAINS DANS LES OXYDES

J. Philibert

► **To cite this version:**

J. Philibert. JOINTS INTERPHASES - JOINTS DE GRAINS DANS LES MATÉRIAUX NON MÉTALLIQUES. LES JOINTS DE GRAINS DANS LES OXYDES. *Journal de Physique Colloques*, 1975, 36 (C4), pp.C4-411-C4-425. 10.1051/jphyscol:1975443 . jpa-00216349

**HAL Id: jpa-00216349**

**<https://hal.science/jpa-00216349>**

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

# JOINTS INTERPHASES - JOINTS DE GRAINS DANS LES MATÉRIAUX NON MÉTALLIQUES.

## LES JOINTS DE GRAINS DANS LES OXYDES

J. PHILIBERT

Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91400 Orsay, France  
et Laboratoire de Physique des Matériaux, C.N.R.S., 92190 Meudon, France

**Résumé.** — Les joints de grains des oxydes présentent quelques caractères particuliers, qui les différencient des métaux. Trois types de propriété sont discutés :

- structure cristallographique des joints et relations entre structure et énergie
- ségrégation aux joints par effet de taille, par déséquilibre du potentiel oxydoréducteur et par effet de charge d'espace
- diffusion et conductivité intergranulaire, en relation avec la définition de la largeur de joint.

**Abstract.** — Particular properties characterize the grain boundaries in oxides, as compared to metals. Three types of properties will be discussed in this paper :

- boundaries cristallographic structure and structure-energy relationship
- intergranular segregations due to size effect, redox potential disequilibrium and space charge effect
- intergranular diffusion and conductivity, in connection with the definition of a boundary width.

**Introduction.** — Les concepts introduits en métallurgie physique ont toujours été appliqués avec succès aux céramiques. Plus d'une fois celles-ci ont d'ailleurs fourni des matériaux de choix au métallurgiste : qu'il suffise de citer les études classiques sur NaCl, LiF ou MgO.

En ce qui concerne les joints de grains, une masse considérable de résultats a été publiée et tout récemment Kingery a tenté d'en faire une revue critique [1]. L'existence de cette excellente bibliographie me permet de n'exposer ici qu'un nombre limité de résultats, en vue d'illustrer trois aspects des joints de grains dans les oxydes :

- 1) structure et énergie des joints
- 2) ségrégation aux joints et
- 3) diffusion intergranulaire,

et d'examiner si les oxydes se comportent de manière spécifique, par comparaison avec les métaux.

On doit cependant noter que malgré les caractères propres qui différencient les oxydes d'autres matériaux, ce terme couvre plusieurs catégories de cristaux : des isolants de caractère ionique (MgO ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), des semi-conducteurs de caractère ionique (ZnO), des semi-conducteurs à conduction par bande <sup>(1)</sup> (ferrite, oxydes de métaux de transition). Cet exposé couvre tous les types d'oxydes, mais malgré les nombreux points communs, laisse volontairement de côté les cristaux ioniques tels que les halogénures alcalins ou les halogénures d'argent.

<sup>(1)</sup> Le choix entre un mécanisme de bande et un mécanisme thermoactivé (*hopping*) n'est pas toujours clairement établi.

### 1. Structure et énergie des joints de grains. —

1.1 DESCRIPTION STRUCTURALE DES JOINTS. — Alors que les cristaux ioniques ont fourni de nombreux exemples illustrant les schémas théoriques, notamment pour la structure des sous-joints (des exemples se trouvent dans tous les livres classiques), il n'existe que peu d'analyses structurales, par microscopie électronique dans le cas des oxydes. Nous en donnerons deux exemples :

1.1.1 *Structure des sous-joints dans MgO (Narayan) [2].* — Narayan a étudié la structure de sous-joints dans des cristaux de MgO bruts de croissance. Dans tous les cas les modèles théoriques de Frank pour le réseau de type NaCl sont bien vérifiés.

1) Sous-joints de flexion d'axe  $[10\bar{1}]$ . Le plan du sous-joint est (101) avec une famille de dislocations  $b = 1/2 [101]$ . Quelques dislocations vis compensent le caractère non parfaitement coin de la plupart des dislocations ; ceci ajouté à l'espacement irrégulier des dislocations, suggère un état peu différent de l'équilibre.

2) Sous-joint de flexion d'axe  $[11\bar{1}]$ . Figure 1. Le plan du sous-joint est (112), il contient deux familles de dislocations parallèles, de vecteurs de Burgers orthogonaux :  $b_1 = 1/2 [101]$ ,  $b_2 = 1/2 [011]$ .

3) Les sous-joints de ce deuxième type peuvent localement prendre un caractère mixte ; une troisième famille de dislocations (dont le vecteur de Burgers :  $b_3 = 1/2 [101]$  n'est pas situé dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation) intervient alors.

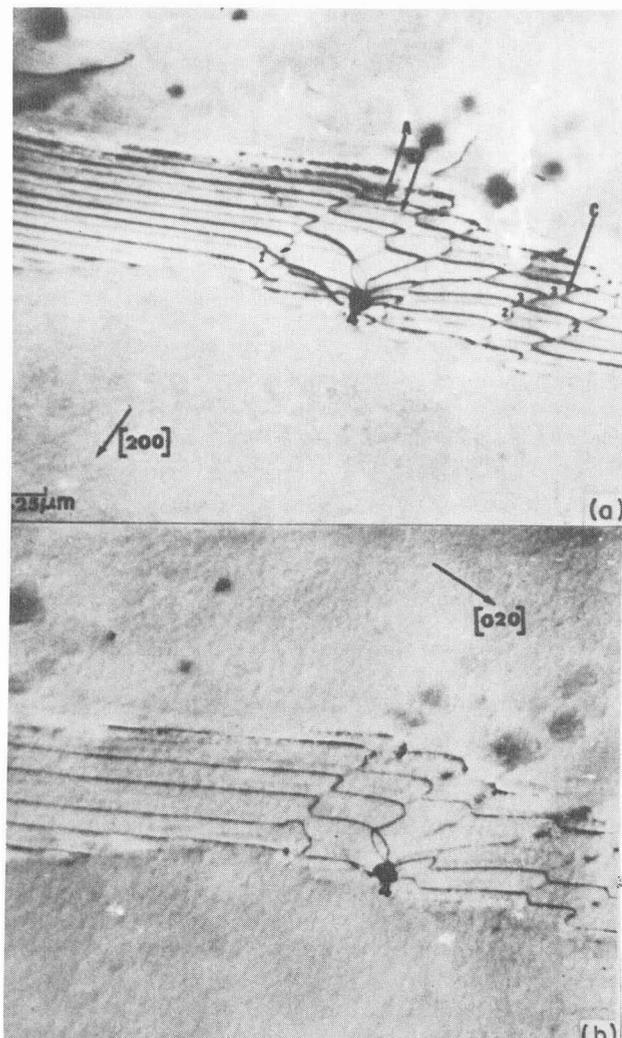


FIG. 1. — Joint de flexion pure dans MgO avec des dislocations (A)  $1/2 [10\bar{1}]$  et (B)  $1/2 [01\bar{1}]$ . D'après [2].

Des réactions entre  $b_1$  et  $b_3$  ou  $b_2$  et  $b_3$  donnent lieu à des réseaux carrés ou hexagonaux :

$$\begin{aligned} 1/2 [01\bar{1}] + 1/2 [10\bar{1}] &= 1/2 [110] \\ 1/2 [10\bar{1}] + 1/2 [01\bar{1}] &= [100] \end{aligned}$$

1.1.2 *Joints de forte désorientation.* — Des joints de forte désorientation ont été observés et analysés par Yust et Roberts [3], sur des échantillons frittés de  $UO_2$  ayant servi à une étude de la déformation à chaud. Des aspects significativement différents ont été notés suivant que les échantillons avaient été déformés à basse ou à haute température ( $< \text{ou} > \sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Les micrographies ont été prises sous 650 kV. Les auteurs ont notamment porté leur attention sur un joint supposé à l'équilibre (c'est-à-dire non perturbé par la déformation). Figure 2, on remarque dans ce joint, outre les franges, des lignes obliques marquées par un effet de contraste aux deux points où elles débouchent en surface, Yust et Roberts ont cherché à interpréter ces lignes en

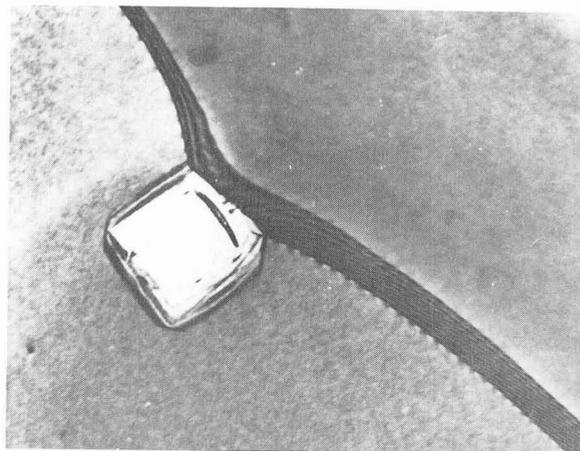


FIG. 2. — Joint de grains dans  $UO_2$  — désorientation de  $53^\circ$  autour de  $\langle 110 \rangle$ . D'après [3].

termes de gradins de montée ou *C-Ledges*, c'est-à-dire de gradins associés au champ de contrainte d'une dislocation extrinsèque [4].

Les deux cristaux contigus sont désorientés de  $53^\circ$ , et l'axe de rotation n'est pas éloigné de directions  $\langle 110 \rangle$  de chaque grain. Les auteurs simplifient alors la situation (Fig. 3) ; en supposant que ces deux pôles  $\langle 110 \rangle$  et l'axe de rotation coïncident, on obtient une désorientation assez simple, voisine de la relation de coïncidence correspondant à  $50^\circ 32'$ . Sur la figure 3b, relative à cette désorientation, sont indiqués le réseau de coïncidence, le réseau O et le réseau DSC. Dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation, Yust et Roberts déterminent les vecteurs  $bo_1$  et  $bo_2$  du réseau O. Puis ils cherchent à approcher le plan du joint par une configuration relaxée en gradins (Fig. 4).

La direction de ces gradins est en bon accord avec l'observation. De plus, dans le voisinage du pore accroché au joint, la direction et l'orientation de celui-ci se modifient ; la structure des gradins change bien également. Malheureusement l'écartement des gradins est beaucoup plus élevé que ce que prévoit la figure. Cet écart pourrait s'expliquer :

— soit par des précisions insuffisantes dans la détermination des paramètres du joint (axe de rotation, orientation du plan du joint).

— soit, d'une toute autre manière, en tenant compte explicitement du petit écart angulaire  $\delta$  entre les directions  $\langle 110 \rangle$  des deux grains contigus. On définit en effet [5] des droites O2 parallèles à l'axe de rotation  $R(\delta)$  ; les dislocations du joint sont déterminées par l'intersection du plan du joint avec les cellules O2. On s'attend donc à trouver deux familles de dislocations : l'une de vecteur  $b_3 = bo_3$  aurait l'orientation observée expérimentalement, l'autre sensiblement orthogonale aurait un moindre contraste, son vecteur de Burgers

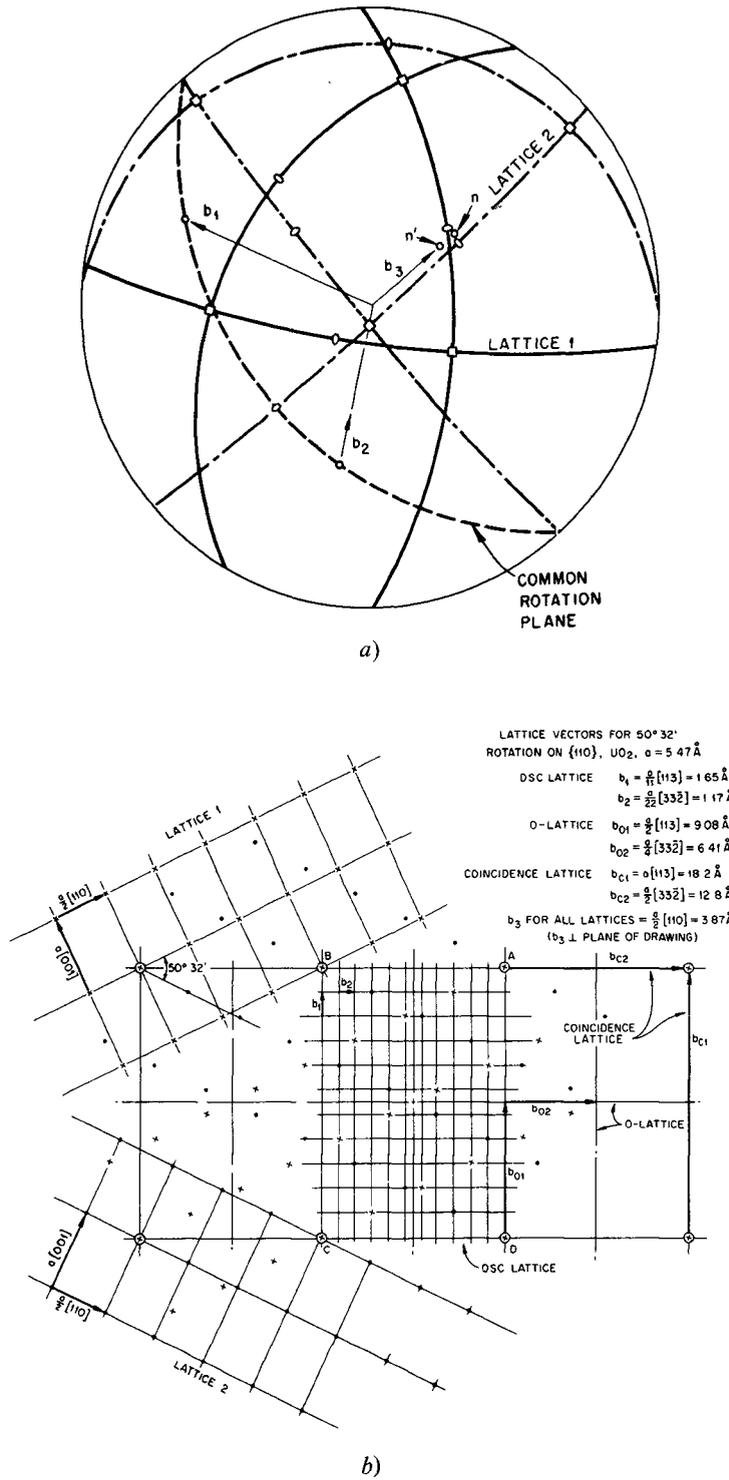


FIG. 3. — a) Orientation relative de grains de la figure 2 et b) Construction du réseau de coïncidence, du réseau O et du DSC.

$b_2$  étant très inférieur à  $b_3$  (Fig. 3b). Une étude du contraste devrait permettre de distinguer les deux interprétations (dislocations-ledges du réseau O ou dislocations 02).

Néanmoins, dans d'autres joints, Yust (résultats non publiés) a observé des réseaux de deux familles

de dislocations, qui très vraisemblablement sont des dislocations secondaires, c'est-à-dire dont le vecteur de Burgers est un vecteur du DSC.

La figure 5 montre un joint où les gradins ont un aspect tourmenté, à la suite de glissement intergranulaire à haute température (1 600 °C,

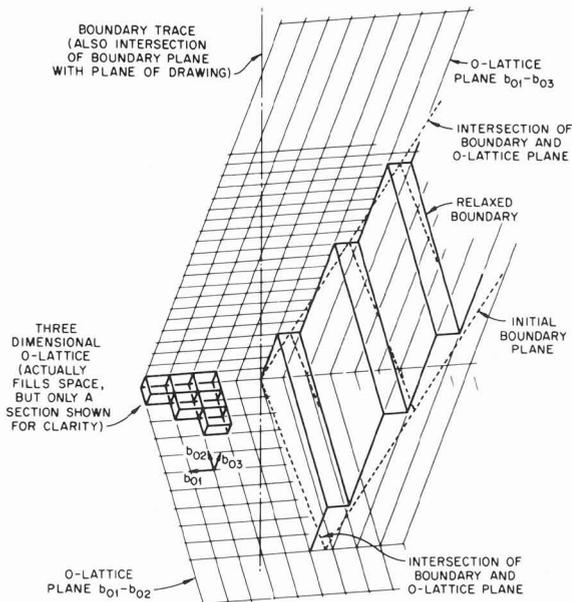


FIG. 4. — Formation des gradins par relaxation du plan du joint sur des plans de bas indices du réseau O [3].

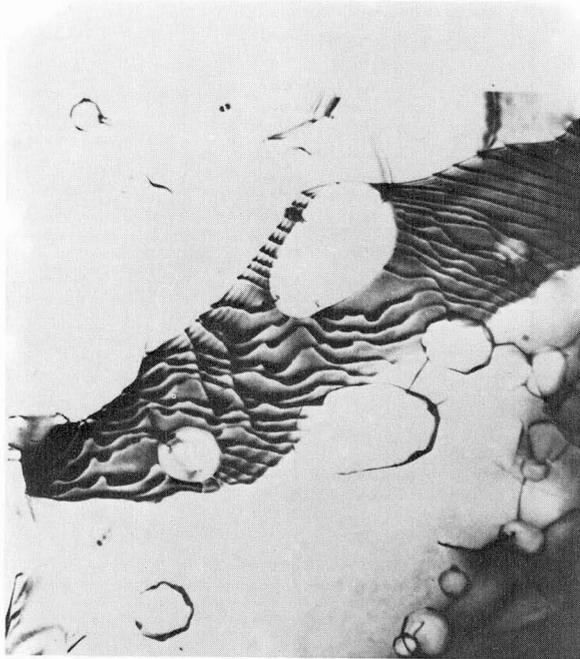


FIG. 5. — Gradins aux joints dans un échantillon d'UO<sub>2</sub> fritté déformé à 1600 °C [3].

$\dot{\epsilon} = 0,92 \text{ h}^{-1}$ ). Le cliché original fait de plus apparaître une famille de lignes normales à ces gradins, qui sont vraisemblablement des dislocations secondaires. Les auteurs prétendent que le glissement intergranulaire à chaud est déterminé par le mouvement des gradins, notamment leur montée.

1.2 ENERGIE ET STRUCTURE DES JOINTS. — La structure du joint doit entraîner une nette anisotropie de son énergie. Comme dans les métaux,

celle-ci doit présenter des minimums pour certaines désorientations. C'est ce que montrent bien les résultats de Chaudhari et Matthews [6] pour des joints de flexion de MgO et CdO.

Les échantillons étaient préparés en brûlant du Mg ou du Cd. Les fumées étaient recueillies sur un film de carbone et observées en microscopie électronique à transmission. Un certain nombre de cristaux de MgO ou CdO (dimension  $\sim 0,1 \mu\text{m}$ ) ne sont pas isolés, mais forment des amas de 2 ou 3 cristallites ; dans une fraction de ceux-ci, les cristaux sont désorientés. La figure 6 montre un histogramme des désorientations observées pour MgO ; des pics nets sont observés à  $16^\circ 5'$ ,  $22^\circ 6'$ ,  $37^\circ 3'$  : ces angles correspondent à des taux de coïncidence de  $1/25$ ,  $1/15$  et  $1/5$ . Mais aucun pic n'est observé à l'angle  $28^\circ 07'$  qui correspond à un taux de coïncidence  $1/17$ . Au contraire avec CdO, un pic est observé à cette valeur. On note dans les deux cas, un grand nombre de particules en coïncidence parfaite, mais l'absence complète de désorientation entre 0 et  $7^\circ$ .

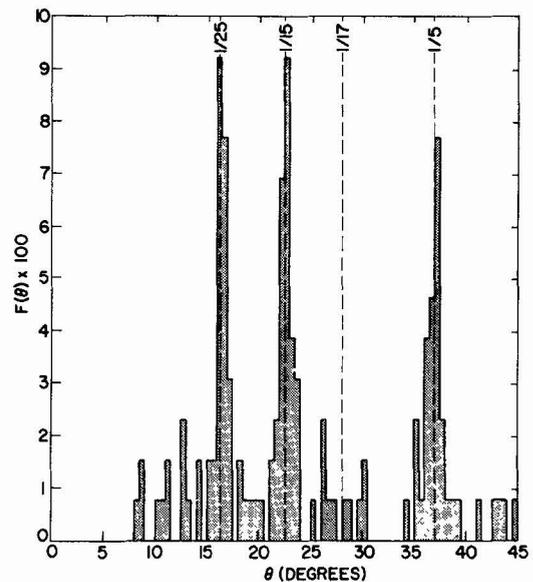


FIG. 6. — Histogramme de la fraction de joints de flexion d'angle  $\theta$  dans des particules de fumée de MgO. D'après [5].

Pour expliquer ces résultats, Chaudhari et Charbnau [7] ont calculé l'énergie des joints de coïncidence de torsion autour de l'axe (100) dans MgO, en utilisant un potentiel de Born-Mayer et l'approximation de réseau rigide. Les courbes d'énergie d'interaction en fonction de la séparation de deux cristaux semi-infinis présentent des minimums pour les 4 désorientations :  $16,26/22,62$ ,  $28,07/36,87^\circ$ . Mais pour  $28,07^\circ$  le terme électrostatique ajoute une contribution positive à l'énergie, ce qui défavorise cette valeur, en accord avec les résultats expérimentaux : absence de pic à cet angle pour MgO, mais présence pour CdO dont le caractère ionique est beaucoup moins marqué.

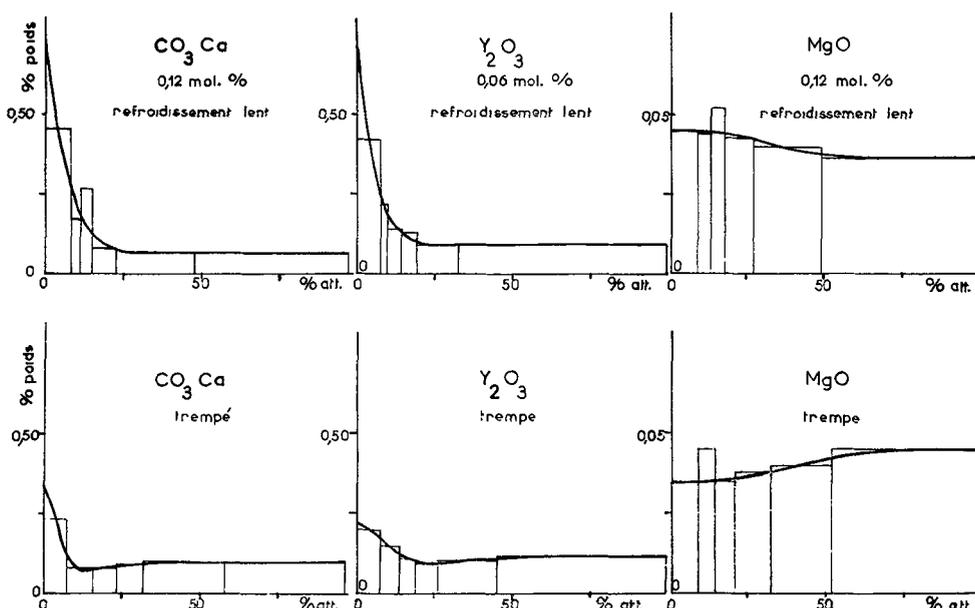


FIG. 7. — Ségrégation intergranulaire dans un ferrite de Mn-Zn broyé à la dimension moyenne des cristaux de l'agrégat ; concentrations des solutions d'attaque fractionnées et successives. D'après [8].

Cependant la question ne paraît pas entièrement claire ; en dépit du terme électrostatique de répulsion, la courbe d'énergie totale présente un minimum aussi bien caractérisé pour 28,07° que pour 36,87°. Ce calcul est évidemment assez grossier.

Par ailleurs de nouveaux résultats dus à Ejiri [8] sont quelque peu différents : pics moins accentués, mais plus nombreux (8 orientations préférentielles).

*Remarque.* — Les nombreux exemples de joints de grains en zig-zag, observés en microscopie électronique (plusieurs exemples en sont donnés dans l'article-revue de Kingery [1]) témoignent d'orientation préférentielle des joints ; les facettes observées sont des dimensions de l'ordre de 0,1 μm, et tout à fait analogues à celles qui ont été observées dans les métaux, dont plusieurs exemples ont été présentés à ce colloque.

**2. Ségrégation aux joints.** — Dans les oxydes la ségrégation d'ions étrangers (impuretés, dopants, etc.) aux joints de grains peut être attribuée à trois causes, qui peuvent d'ailleurs agir simultanément :

- effet de taille (problème d'énergie de déformation élastique),
- déséquilibre oxydo-réducteur entre joint et intérieur des grains — un mécanisme spécifique des oxydes,
- effet de charge d'espace, mécanisme propre aux cristaux ioniques et aux semi-conducteurs.

**2.1 EFFET DE TAILLE.** — L'effet de taille a été particulièrement bien mis en évidence dans les ferrites. Des mesures par dissolution chimique progressive d'un broyat de ferrite au Mn-Zn mettent en évidence (Fig. 7) la ségrégation intergra-

nulaire de Ca et Y, l'absence de celle de Mg (Paulus) [9] [10] — résultat à confronter aux rayons ioniques.

$R(\text{Å}) :$	$\text{Ca}^{2+}$	1,06
	$\text{Y}^{3+}$	1,06
	$\text{Mg}^{2+}$	0,78

Cette ségrégation a des conséquences importantes sur les propriétés électriques du matériau (2). La pression d'oxygène d'équilibre du ferrite est donnée par :

$$P(\text{O}_2) = \left[ \frac{2[\text{Fe}^{3+}]}{(1-x)[\text{Fe}^{2+}]} \frac{K_1^{3/16}}{K_2} \right]^4$$

pour une ferrite de composition  $2 \text{Fe}^{3+}$ ,  $(1-x) \text{Fe}^{2+}$ ,  $x\text{M}^{2+}$ ,  $40^-$ .  $K_1$  et  $K_2$  sont respectivement les constantes d'équilibre de Frenkel et de formation des lacunes par oxydation. Dans une atmosphère oxydante donnée, la ségrégation du  $\text{Ca}^{++}$  déplacera l'équilibre  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en provoquant une oxydation locale, d'où un accroissement de la résistivité électrique. L'effet d'un cation trivalent comme  $\text{Y}^{3+}$  sera inverse. Ces deux effets sur la résistivité ont été effectivement observés par comparaison d'échantillons trempés et refroidis lentement.

Une preuve directe de ce type de ségrégation est montrée sur la figure 8 due à A. Hamelin [11]. L'image par émission ionique secondaire d'un ferrite  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  met très clairement en évidence la ségrégation intergranulaire de Ba (dopage à 70 ppm) alors qu'après dopage au Ca aucune ségrégation de

(2) L'accroissement de la résistivité des joints est recherché dans les ferrites afin de réduire les pertes par courants de Foucault.

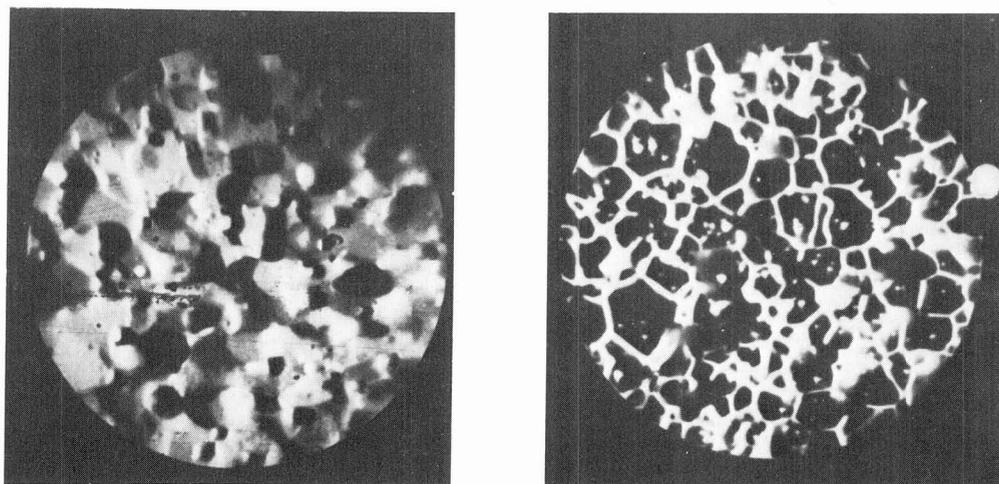


FIG. 8. — Micrographies par émission ionique secondaire d'un ferrite de manganèse dopé au calcium. Images du Fe montrant les grains, et du Ca ségrégué aux joints. D'après [10].

cet élément n'a pu être décelée. Cette différence est à rapprocher de la différence des tailles des ions ( $R = 1,40 \text{ \AA}$  pour Ba,  $1,06$  pour Ca) et des solubilités ( $\sim 50$  ppm pour Ba, quelques % pour Ca à  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La ségrégation du baryum peut conduire à haute température à la formation d'un film liquide, du fait de sa très faible solubilité (application à la préparation de monocristaux par croissance exagérée des grains [11]).

La solubilité de Ca dans le même ferrite étant incomparablement plus élevée, sa ségrégation inobservable avec l'analyseur ionique dans un matériau pur, devient bien visible pour une teneur aussi faible que 10 ppm, en présence de l'impureté silice. Il s'agit d'un effet synergétique très important. Le silicium de très faible solubilité ségrège et précipite aux joints sous forme de globules de  $\text{SiO}_2$ . Les

fortes contraintes thermiques provoquées par ces précipités lors du refroidissement exaltent la ségrégation du calcium. Le profil de concentration établi par l'Analyseur ionique à partir d'une surface de rupture montre que la ségrégation du  $\text{Ca}^{++}$  s'étend sur une zone de  $50\text{-}100 \text{ \AA}$  (Fig. 9). Elle est accompagnée d'une ségrégation inverse du fer, à la suite d'une migration du  $\text{Fe}^{++}$  suivant le mécanisme déjà décrit, d'où accroissement de la résistivité électrique du joint.

2.2 DÉSÉQUILIBRE OXYDORÉDUCTEUR ENTRE JOINTS ET INTÉRIEURS DES GRAINS. — La ségrégation superficielle produite par un équilibre avec la pression d'oxygène limitée à une certaine profondeur est bien connue dans les oxydes. Les autoradiographies de Paulus [9] sont démonstratives à cet égard.

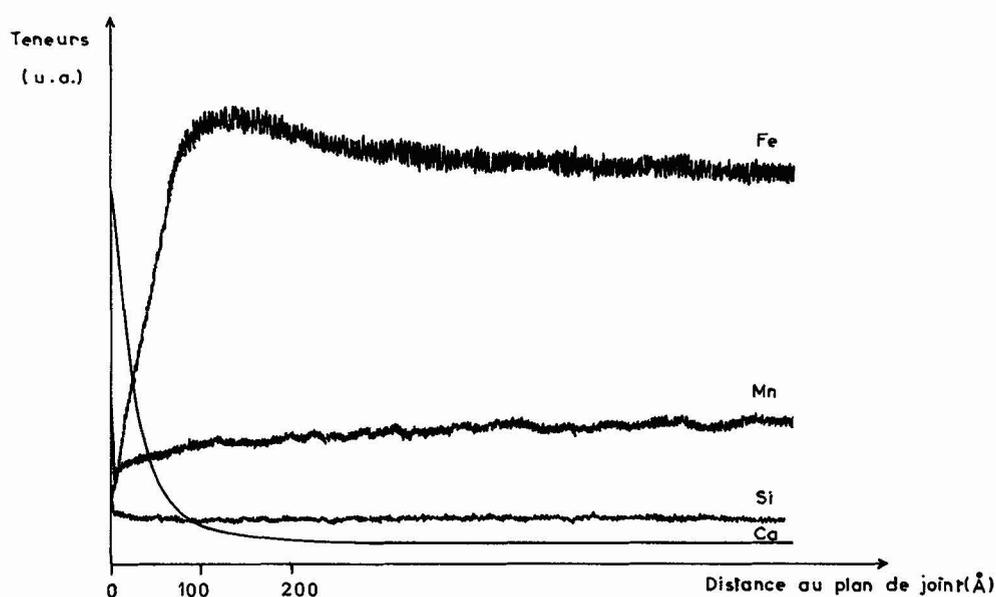


FIG. 9. — Profils de concentration en Fe, Mn, Ca et Si en fonction de la distance au plan du joint mesurés par émission ionique secondaire ; ferrite de manganèse contenant 0,2 % Ca et 0,033 % Si [10].

Elles sont relatives à des ferrites de Mn-Zn dopés au calcium ou à l'yttrium. Après un recuit à 1 450 °C suivi d'un traitement de 30 h à 1 250 °C sous  $p(O_2) = 0,01 \text{ atm.}$ , on observe un enrichissement superficiel de Ca, un appauvrissement de Y. L'atmosphère à 1 250 °C étant légèrement oxydante, l'oxydation  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  au voisinage de la surface s'accompagne par compensation d'une migration (enrichissement) d'ions  $Ca^{2+}$  — ou d'un défaut d'ions  $Y^{3+}$ , si les vitesses de diffusion de ces ions sont suffisamment rapides. La comparaison est valide puisque les deux ions ont même rayon, ce qui élimine les effets de taille.

Ces phénomènes se produisent fréquemment au refroidissement. La pression partielle d'oxygène d'équilibre diminuant très rapidement avec la température, l'atmosphère se trouvera oxydante au cours du refroidissement, ce qui entraîne un déséquilibre oxydoréducteur, et une migration des défauts. La largeur de la zone intéressée par cette migration peut varier de quelques dizaines d'Å à quelques microns.

Ces mêmes phénomènes peuvent se produire aux joints de grains, dès que la vitesse de migration du défaut responsable de l'écart à la stœchiométrie est beaucoup plus élevée aux joints que dans le volume des grains. Ceci est notamment le cas pour la diffusion de l'oxygène dans l'alumine, MgO, des oxydes des métaux de transition et les ferrites (voir 3<sup>e</sup> partie).

Une preuve directe du mécanisme oxydo-réducteur dans les joints a été apportée par A. Hamelin [11]. Cet auteur a préparé des bicristaux de ferrite  $MnFe_2O_4$  par pressage à chaud de deux cristaux, tout en dopant le joint par addition de CaO avant soudure. Au cours d'un recuit, le calcium migre dans les deux grains adjacents. Cette pénétration provoque une redistribution du Fer et du Manganèse, bien mise en évidence par micro-analyse à sonde électronique (Fig. 10).

La forme des profils de redistribution de Fe de Mn résulte selon Hamelin de la superposition de 3 processus (Fig. 11) :

- 1) une simple interdiffusion  $Ca/(Fe + Mn)$ ,
- 2) une migration due à la différence de degré d'oxydation introduite par  $Ca^{2+}$  : départ de  $Mn^{2+}$  et enrichissement en  $Fe^{3+}$  pour respecter le rapport  $M^{2+}/M^{3+}$  correspondant à l'équilibre stœchiométrique,
- 3) une diffusion en cours de refroidissement qui peut avoir pour origine soit l'effet de taille, par suite de la contraction du réseau (cas des gros ions  $Ca^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ ), soit une oxydation préférentielle du joint en fin de traitement thermique (migration de  $Mn^{2+}$  vers les joints).

Les variations de résistivité électrique, mesurées à l'aide d'un dispositif à microélectrodes, suivent parfaitement le schéma de ségrégation, par la valeur du rapport  $Fe/Mn (\sim M^{3+}/M^{2+})$ .

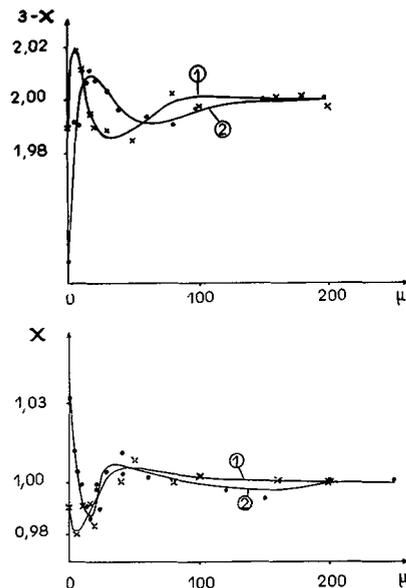


FIG. 10. — Profils de concentration du Fe et du Mn dans des bicristaux de ferrite de manganèse, en présence de Ca aux joints. Mesures à la microsonde électronique Courbe (1) désorientation de  $\pm 3^\circ$  autour de [110], courbe (2) désorientation de  $\pm 65^\circ$  autour de [110]. D'après [10].

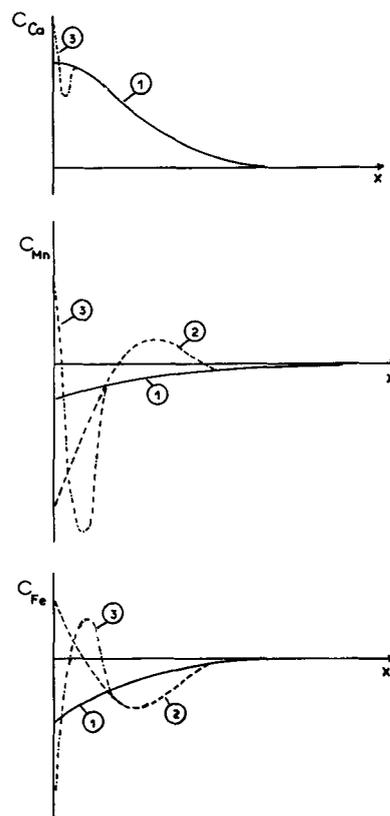


FIG. 11. — Schéma de principe expliquant les variations de concentration de la figure précédente.

*Remarque.* — On peut encore s'attendre à des effets synergétiques, par conjonction des effets de taille et de potentiel redox : le paramètre des

ferrites varie beaucoup avec le degré d'oxydation (différence des rayons de Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>); cette variation est à l'origine de nombreuses contraintes localisées au voisinage des joints. Ces contraintes peuvent d'ailleurs être tellement fortes qu'elles provoquent un éclatement *spontané* de grosses pièces de ferrite après refroidissement.

2.3 CHARGE D'ESPACE. — Les effets de charge d'espace au voisinage d'une surface, d'une interface ou d'une dislocation ont fait l'objet de nombreux travaux dans les semi-conducteurs ou dans les cristaux ioniques. Les oxydes ressortissant à l'une ou à l'autre de ces catégories, nous les analyserons successivement.

2.3.1 *Cristaux ioniques.* — C'est dans son livre (Kinetic Theory of Liquids) que Frenkel [12] fit remarquer que dans les cristaux ioniques où prédominent les défauts de Schottky, à l'équilibre la surface devait se trouver chargée, avec comme corollaire la présence d'une région de charge d'espace de signe opposé. Supposons en effet que l'enthalpie libre  $G_M$  pour former une lacune cationique soit inférieure à l'enthalpie libre  $G_X$  pour former une lacune anionique. A une température donnée, la surface aura tendance à former un excès de lacunes cationiques (négatives), elle devient donc chargée positivement par enrichissement en cations, tandis qu'une région de charge négative se forme au-dessous de la surface. Cette distribution de charge entrave la formation ultérieure de lacunes cationiques et favorise la formation de lacunes anioniques. Le potentiel électrique  $\varphi(x)$  ainsi créé est tel que les enthalpies libres effectives de formation des lacunes deviennent égales à une certaine distance de la surface :

$$G_M - |e| [\varphi(\infty) - \varphi(0)] = G_X + |e| [\varphi(\infty) - \varphi(0)]$$

d'où des concentrations égales des lacunes des deux signes dans le cœur du cristal, ce qui assure sa neutralité électrique.

Lehovec [13] puis Kröger [14] ont calculé cette distribution de charge. Kröger envisage 5 types de sites superficiels permettant l'adsorption d'ions, c'est-à-dire la création de lacunes. Dans le cas des adions simples (ions adsorbés sur les *terrasses* du modèle de Stranski-Kossel) un calcul du potentiel électrochimique donne la différence de potentiel entre la surface et le cœur du cristal :

$$2 |e| [\varphi(0) - \varphi(\infty)] = G_X - G_M$$

où  $G_X$  et  $G_M$  sont relatives aux types de sites d'adsorption considérés.

En écrivant l'égalité du potentiel électrochimique de chaque espèce en tout point du cristal, on

obtient les équations donnant les concentrations des deux espèces :

$$[V'_M] = [V'_M]_\infty \exp \left\{ \frac{|e| [\varphi(x) - \varphi(\infty)]}{kT} \right\}$$

$$[V'_X] = [V'_X]_\infty \exp \left\{ \frac{-|e| [\varphi(x) - \varphi(\infty)]}{kT} \right\}$$

avec  $[V'_M]_\infty = [V'_X]_\infty$ , concentration à cœur du cristal.

La variation de  $\varphi$  avec la distance s'obtient en résolvant l'équation de Poisson

$$\Delta\varphi(x) = - \frac{|e|}{\epsilon\epsilon_0} \{ [V'_X] - [V'_M] \}$$

On trouve une variation à peu près exponentielle, identique à la loi de Debye-Hückel pour les électrolytes. Dans le cas de NaCl, la surface est positive ; dans la zone proche de la surface  $[V'_M]$  est accru,  $[V'_X]$  diminué, ce qui crée une charge d'espace négative (Fig. 12).

Les résultats numériques de Kliewer et Koehler [15] qui tiennent compte également des paires neutres, sont donnés dans le tableau suivant pour NaCl :

T K	$X_D$ ( $\mu$ m)	$\sigma$ (ues/cm <sup>2</sup> )	E (V/cm)
1 100	$1,27 \times 10^{-3}$	$3,58 \times 10^3$	$2,40 \times 10^6$
900	$3,77 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^3$	$8,87 \times 10^5$
700	$2,10 \times 10^{-2}$	$2,72 \times 10^2$	$1,83 \times 10^5$
500	$4,80 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^1$	$1,07 \times 10^4$
300	$6,67 \times 10^2$	—	—

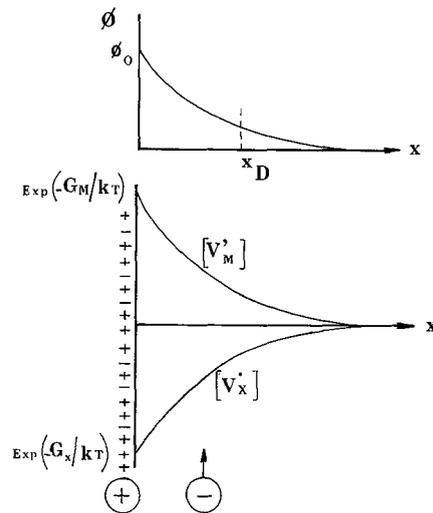


FIG. 12 — Formation de la charge d'espace dans un cristal ionique intrinsèque à défauts de Schottky.

Ce calcul n'est valable que dans le domaine intrinsèque. Considérons un cristal NaCl dopé au calcium. Deux possibilités se présentent *a priori* (Fig. 13) :

— les ions  $\text{Ca}^{++}$  forment une charge superficielle positive, la charge d'espace étant due à un excès de lacunes  $V'_{\text{Na}}$  par rapport aux  $\text{Ca}_{\text{Na}}$ ,

— la surface adsorbe préférentiellement les lacunes cationiques  $V_{\text{Na}}$ ; la charge d'espace est due à un excès de  $\text{Ca}_{\text{Na}}$ . Suivant la mobilité des ions  $\text{Ca}_{\text{Na}}$  on obtient l'un ou l'autre des schémas (Fig. 13). Des effets opposés en signe se produiront avec des impuretés telles que l'oxygène  $\text{O}_{\text{Cl}}$ . En outre, les signes de la charge d'espace dépendent de la face cristalline considérée (orientation et polarité).

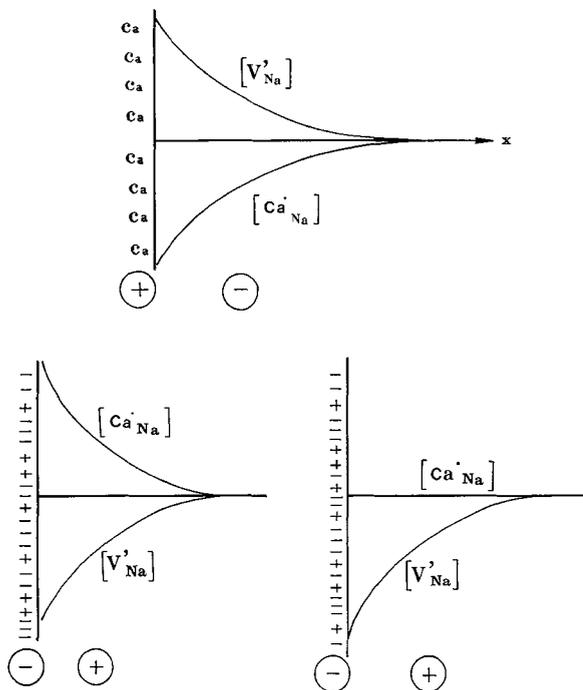


FIG. 13. — Formation de la charge d'espace dans un cristal ionique type NaCl dopé au Ca.

Le calcul de Kliewer et Koehler a été critiqué, car il ne tient pas compte de la structure de la surface, c'est-à-dire de la nature des sites où sont produites les lacunes. La même critique s'applique au travail classique d'Eshelby, Newey, Pratt, Lidiard [16] pour les dislocations [17]. Dans les deux cas, surfaces ou dislocations sont considérées comme sources ou puits infinis. Il y a lieu notamment de tenir compte de l'énergie d'interaction entre atome étranger et surface ou joint.

Des résultats analogues, c'est-à-dire des potentiels de quelques dixièmes de Volt et des distances de  $\sim 200 \text{ \AA}$  sont obtenus dans le cas de défauts de Frenkel. Mais l'application des résultats numériques à des oxydes ioniques comme  $\text{MgO}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pose des questions. Les énergies de formation de défauts y sont plus fortes que dans NaCl. Le nombre de défauts thermiques est donc inférieur à celui des impuretés hétérovalentes (toujours élevé dans les oxydes !) le régime extrinsèque prédomine.

Les résultats de Kliewer et Koehler dépendent également des valeurs choisies pour les énergies d'associations lacunes-cations hétérovalents; il serait nécessaire de refaire le calcul dans le cas d'un oxyde typiquement ionique comme  $\text{MgO}$  (Kingery [18]).

2.3.2 *Semi-conducteurs.* — Dans un matériau possédant une structure de bande, la fonction d'onde des électrons (fonction de Bloch) peut avoir un vecteur d'onde  $k$  imaginaire, au voisinage de la surface (onde évanescente): on parle alors d'états de surface électroniques et on distingue ces états intrinsèques des états de surface extrinsèques liés à des impuretés adsorbées. L'existence d'états de surface provoque l'apparition d'un potentiel électrique et d'une région de charge d'espace où les bandes sont courbées; la figure 14 montre l'exemple d'un état de surface donneur: des électrons sont transférés des états de surface à la bande de conduction: d'où une surface positivement chargée et une région de charge d'espace négative caractérisée par une différence de potentiel  $\Delta V_s$ .

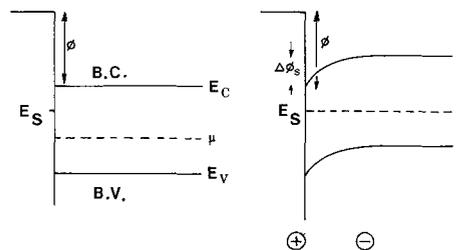
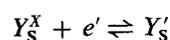
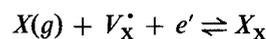


FIG. 14. — Formation de la charge d'espace dans un semi-conducteur avec des états de surface donneurs (B.C.) bande de conduction, (B.V.) bande de valence.

En fait dans les semi-conducteurs, la charge d'espace est généralement due à des états de surface créés par des impuretés adsorbées. Une impureté (même insoluble) peut créer un état donneur ou accepteur, par exemple :



où S désigne un signe d'adsorption. Cette réaction donne lieu à une charge superficielle négative, au prix d'une zone appauvrie en électrons au-dessous de la surface. Ceci a pour effet de déplacer l'équilibre stœchiométrique du composé. Voyons par exemple le cas d'un semi-conducteur  $\text{MX}$  de type n. Pour le cœur du cristal l'équilibre s'écrit :



d'où

$$[e']_\infty = [V_X^*]_\infty = \{K_X p_X\}^{-1/2}.$$

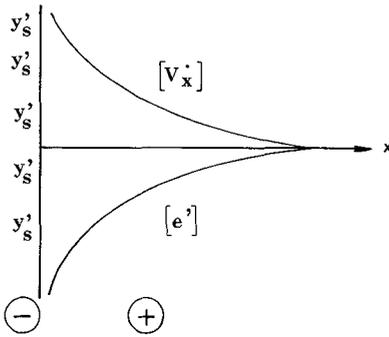


FIG. 15. — Formation de la charge d'espace dans un composé semi-conducteur MX de type n après adsorption d'impureté accepteur.

La zone de charge d'espace sera donc constituée d'un excès de lacunes anioniques (Fig. 15) :

$$[e'] = [e']_{\infty} \exp[|e| \varphi/kT]$$

$$[V_x'] = [V_x']_{\infty} \exp[-|e| \varphi/kT]$$

ou  $\varphi = \varphi(x) - \varphi(\infty)$  est négatif et est solution de l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{|e|}{\epsilon \epsilon_0} \{ [e'] - [V_x'] \} .$$

On note que l'adsorption de Y neutre est indépendante des propriétés électroniques du système. Par contre, l'adsorption de  $Y_s'$  augmente avec le niveau de Fermi du composé : elle est plus forte pour un composé de type n que type p. Remarquons qu'en identifiant cet adatome avec X ou M, on retombe sur le cas des cristaux ioniques, où la charge d'espace est déterminée en fait par une adsorption préférentielle de X (ou M) à la surface.

2.4 QUELQUES OBSERVATIONS DIRECTES DE SÉGRÉGATION AUX JOINTS EN SOLUTION SOLIDE. —

Cette ségrégation peut être due à l'une des causes analysées ci-dessus. Elle a été recherchée soit au voisinage de la surface, soit par fractographie au voisinage des joints. Le modèle de Mac Lean [19] a été souvent utilisé pour prévoir quantitativement cette ségrégation en fonction de la température et de la concentration en impureté, en supposant une valeur de l'énergie d'interaction joint-atome d'impureté (effet de taille notamment).

Il est difficile de distinguer en pratique entre ségrégation d'équilibre, et ségrégation produite durant le refroidissement par déséquilibre oxydoréducteur. Des expériences récentes de Kingery [18] sur des cristaux de MgO dopé par  $Al_2O_3$  révèlent un enrichissement en Al sur une profondeur de 1 ou 2  $\mu m$ , très fort après refroidissement lent, mais encore net après trempe (mesures par érosion ionique et émission ionique secondaire).

Des mesures ont été tentées par plusieurs auteurs, par fractographie sous ultra-vide et analysées par spectrométrie d'électrons (Auger et photoélectrons). Un canon à ion produit l'érosion progressive de la surface, ce qui permet de tracer des profils de ségrégation sur de très faibles distances. Ces mesures sont relatives à des échantillons refroidis lentement : par exemple, ségrégation de CaO dans  $Al_2O_3$  (+ 15 ppm CaO) (Marcus et Fine [20]). Des profils de ségrégation de Mg et Ca dans  $Al_2O_3$  sur une profondeur de moins de 100 Å ont été publiés par Taylor, Coad et Brook [21] (10-15 ppm CaO, 1 000 ppm MgO) figure 16. Le calcium est détecté par le doublet de photoélectrons  $L_{2,3}$ , le magnésium par la raie Auger  $KL_{2,3} L_{2,3}$  (excitation par la raie  $K\alpha$  de l'aluminium). Il serait

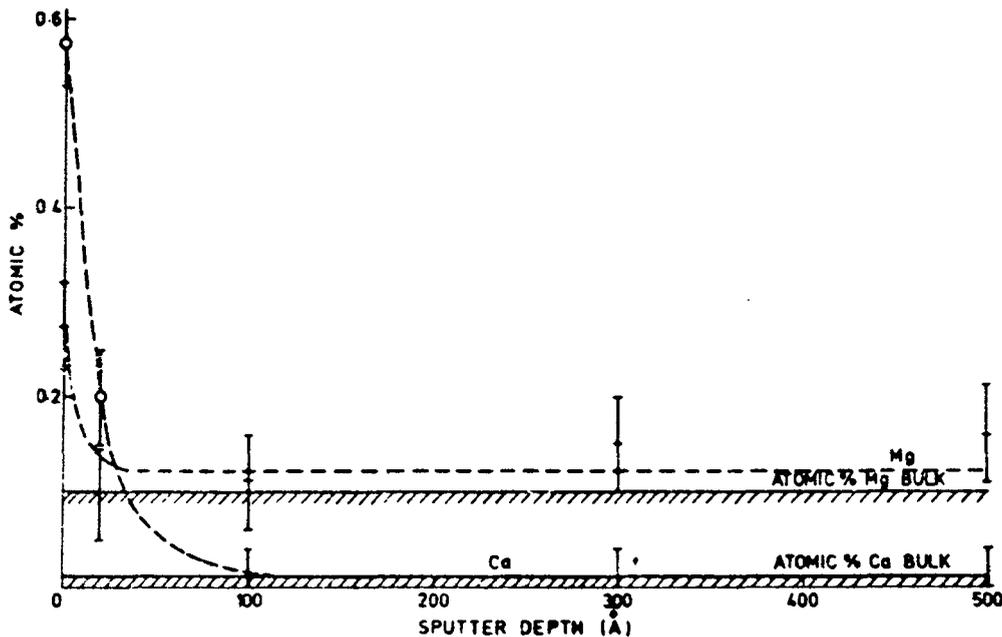


FIG. 16. — Profils de ségrégation intergranulaire dans  $Al_2O_3$ , mesures par spectrographie d'électrons. D'après [19].

intéressant d'employer cette méthode pour étudier la cinétique de la ségrégation dans des conditions mieux définies.

On peut dire qu'une ségrégation sur des distances se chiffrant en microns est liée probablement à l'effet de déséquilibre oxydoréducteur. Si ces distances sont encore supérieures, il s'agit soit de déséquilibre oxydoréducteur, soit d'effets synergétiques. Toute ségrégation due aux effets de charge d'espace ou aux effets de taille *pures* est limitée à quelques centaines d'Å au maximum. Mais l'observation d'une ségrégation sur une distance de cet ordre de grandeur n'implique pas nécessairement qu'il faille rechercher son origine dans un effet de charge d'espace. La largeur de la zone ségrégée dans le cas de la figure 16 est plus large que celle qui a été mesurée par la même méthode dans les métaux. S'il s'agit bien de ségrégation d'équilibre, ce résultat pourrait être attribué à un effet de charge d'espace.

2.5 CHARGE DES JOINTS DE GRAINS. — L'existence d'une charge propre aux joints de grains est difficile à mettre en évidence. Kingery [1] a effectué une tentative dans cette direction en observant la courbure de joints ancrés par de petits précipités sous l'effet d'un champ électrique élevé. Ses résultats sont les suivants :

Matériau	Température (C°)	Signe
NaCl	500-700	Cathode
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopé MgO	1 650	Anode
MgO 99,999 %	1 650	Cathode
UO <sub>2</sub>	1 650	Aucune courbure

Le signe pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est en accord avec une ségrégation intergranulaire de MgO, ou plus exactement d'ions Mg<sub>Al</sub>. De même le signe opposé pour NaCl et MgO est en accord avec une ségrégation d'ions de valence plus élevée (Ca<sup>2+</sup> dans NaCl ; Al<sup>+++</sup>, Si<sup>4+</sup>, Zn<sup>4+</sup> dans MgO).

D'autres expériences peuvent être envisagées pour déceler cette charge des joints, et la charge d'espace qui l'accompagne. Mais les dislocations se prêtent probablement à des expériences plus précises, par exemple à des essais de glissement ou mieux de relaxation diélectrique.

*Remarques.* — 1) Il peut exister un ou plusieurs points iso-électriques qui correspondent à des températures où la charge est nulle : par exemple transition intrinsèque-extrinsèque. L'existence de ces points semble avoir été mis en évidence pour les dislocations dans NaCl et dans LiF.

2) Des exemples de ségrégation d'équilibre aux joints d'oxydes (voir plus haut) ont été attribués à l'effet de charge d'espace.

3. **Diffusion et conductibilité intergranulaire.** — Ces deux propriétés sont très affectées par les ségrégations et de ce fait leur étude mérite d'être reprise sur des échantillons mieux caractérisés. Les ségrégations conduisent à la présence autour des joints de très larges zones de diffusion ou de conduction accélérées — sans que celles-ci soient caractéristiques d'un « vrai » transport intergranulaire [39]. Des observations très démonstratives à cet égard ont été faites sur les cristaux ioniques, notamment par Cabané [23]. Laurent et Bénard [22] avaient mis en évidence un accroissement de la diffusion des anions dans les halogénures alcalins polycristallins, mais avec une cinétique de diffusion en volume. Le rapport  $D_j \delta / D_v$  restait indépendant de la température et les énergies d'activation en volume et aux joints étaient égales. Des expériences de Cabané [23] sur des polycristaux préparés avec très grand soin ont montré que ces effets étaient liés à une contamination des joints par des traces d'humidité en cours de frittage. Sur ses échantillons il observe les lois classiques de la diffusion intergranulaire. Il est à remarquer toutefois que celle-ci n'est observée que pour les anions et que  $Q_j$  n'a pu être mesuré que pour le plus gros de ceux-ci, l'iode. Cette différence de comportement n'apparaît pas seulement en diffusion ; les deux types d'échantillons possèdent des propriétés optiques (transparence) et chimiques (corrosion) différentes. Cependant aucun mécanisme précis de cette contamination n'a été prouvé (?).

En fait les expériences de Cabané montrent seulement que :

$$(D_j/D)_{\text{anion}} > (D_j/D)_{\text{cation}}$$

ce qui n'implique pas que  $(D_j)_{\text{an}} > (D_j)_{\text{cat}}$ . En fait le résultat négatif obtenu pour la diffusion intergranulaire du cation permet simplement d'évaluer une limite supérieure de  $(D_j \delta)_{\text{cat}}$ , légèrement supérieure à  $(D_j \delta)_{\text{an}}$ .

3.1 MESURE DE RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE DANS DES BICRISTAUX DE NiO. — Osburn et Vest [24] ont mesuré la conductivité électrique de bicristaux de NiO, à l'aide de fines électrodes (0,5 mm) placées soit dans le plan du joint soit suivant une direction perpendiculaire à ce plan. La conductance du bicristal peut différer par au moins deux ordres de grandeur de celle du monocristal ; en outre la conductivité est indépendante de la direction de transport, et les auteurs évaluent la *largeur* du joint à au moins 300 μm. Une telle largeur ne s'explique que par des effets de diffusion accélérée et de ségrégation. En fait des observations par microscopie électronique révèlent des précipités intergranulaires. Un effet synergétique dû à cette précipita-

(?) Kröger [4] suggère l'adsorption à l'interface de O<sub>C1</sub> — d'où une région de charge d'espace de lacunes V<sub>C1</sub> qui seraient responsables de l'accroissement de la diffusion anionique.

tion explique probablement une forte ségrégation, qui modifie le mécanisme de transport dans une large zone, sans que l'expérience nous renseigne sur la conductivité réelle du joint comparée à celle du cristal, ni sur sa *largeur*.

3.2 HÉTÉRODIFFUSION DANS LES OXYDES. — Wuensch et Vasilos [25] ont repris l'étude de l'hétérodiffusion de Zn, Co et Ni dans des poly- et des bicristaux de MgO, à la suite de résultats contradictoires. Les profils de concentration établis à la microsonde électronique mettent en évidence dans certains échantillons une diffusion intergranulaire. Les auteurs montrent une correspondance biunivoque entre diffusion intergranulaire et ségrégation d'impuretés (Ca, Si ou Fe), que ces impuretés soient en solution, ou souvent, sous forme de précipités. L'analyse quantitative des données conduit d'ailleurs à une forte largeur de joint ( $\delta \sim \mu\text{m}$ ).

Cette forte largeur effective peut aussi avoir une autre cause. Elle a été mise en évidence par Wuensch [26] dans ZnO. A basse température l'énergie d'activation pour la diffusion intergranulaire est voisine de sa valeur pour la diffusion en volume. A haute température, on trouve une valeur plus forte : ce résultat s'explique par une croissance avec la température de la largeur effective  $\delta(T)$ . A température assez élevée ( $> 1300^\circ\text{C}$ ) les joints présentent un écart à la stœchiométrie différent du cœur des grains ; cette différence de potentiel oxydoréducteur (cf. § 2.2) intéresse une zone de largeur croissante avec la température.

3.3 FERRITES. — Hamelin [11] a étudié la diffusion du  $^{45}\text{Ca}$  dans des échantillons polycristallins de ferrite de manganèse de pureté élevée. Aucune diffusion intergranulaire n'est décelable, que le traitement soit effectué en atmosphère oxydante ou réductrice (Fig. 17). Par contre dans un ferrite contenant 350 ppm de  $\text{SiO}_2$  une diffusion intergranulaire préférentielle est décelée en atmosphère réductrice. La présence de précipités globulaires de  $\text{SiO}_2$  explique ce résultat contradictoire en apparence avec le fait que Ca ségrège aux joints plutôt en atmosphère oxydante. Mais en atmosphère réductrice, le calcium passe en solution dans les globules de  $\text{SiO}_2$  et abaisse leur tension interfaciale, d'où formation d'un film continu, où les ions Ca diffusent préférentiellement. Il n'y a donc pas, stricto-sensu, de diffusion intergranulaire sensible de Ca.

3.4 ESSAI D'ÉVALUATION DE L'ÉPAISSEUR DES JOINTS (Mistler et Coble [27]). — Les mesures de diffusion, de frittage et de fluage Coble ne fournissent que le produit  $D_j \delta$  du coefficient de diffusion intergranulaire et de l'épaisseur effective du joint. Par ailleurs suivant le modèle de Turnbull la vitesse de croissance d'un grain (recristallisation à tous ses

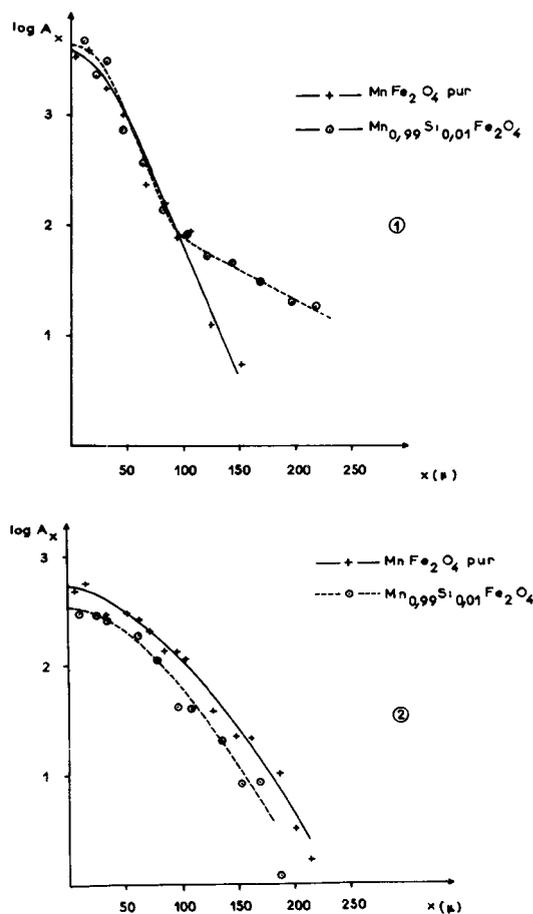


FIG. 17. — Diffusion de  $^{45}\text{Ca}$  dans des polycristaux de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . En trait plein ferrite pur, en tirets ferrite dopé à la silice. Traitement à  $1147^\circ\text{C}$  4 h 15 sous azote en (1) ou 4 h 30 sous  $\text{N}_2 + 0,45 \text{O}_2$  en (2). D'après [10].

stades), mettant en jeu le mouvement des atomes perpendiculairement aux joints, dépendrait du rapport  $D_j/\delta$ . Par une analyse des données bibliographiques relatives à ces deux types de processus, Mistler et Coble ont tenté d'évaluer séparément  $D_j$  et  $\delta$ . Il est remarquable que ce calcul fournisse dans les métaux des valeurs de  $\delta$  d'environ 3 diamètres atomiques. Par contre pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{BeO}$ ,  $\delta$  atteint quelques centaines d'Å, pour  $\text{NaCl}$  et  $\text{MgO}$ , 1 ou  $2 \mu\text{m}$  ! Ces résultats témoignent, en dépit de leurs bases théoriques et expérimentales quelque peu incertaines, du fort degré de contamination des joints de grains de ces matériaux ; celle-ci en réduisant très probablement la vitesse de recristallisation ou de croissance de grains, conduit ipso facto à une valeur calculée de l'épaisseur  $\delta$  trop élevée.

3.5 AUTODIFFUSION DE L'OXYGÈNE. — La diffusion préférentielle de l'oxygène suivant les joints a été mise en évidence par Holt et Condit [28] dans  $\text{MgO}$  et par Holt [29] dans  $\text{CoO}$  de manière élégante par autoradiographie. Après diffusion de l'isotope  $^{18}\text{O}$ , Holt analyse cet élément par la réaction nucléaire  $^{18}\text{O}(p, n) ^{18}\text{F}$  ; la radioactivité de  $^{18}\text{F}$

(positon 0,67 MeV) permet sa localisation par autoradiographie. Des bicristaux de CoO étaient préparés à partir de monocristaux par pressage à chaud. L'autoradiographie met en évidence la diffusion accélérée de l'oxygène dans un joint de torsion (30°) figure 18, ainsi que dans des joints obtenus par croissance à partir du liquide. Cependant dans aucun cas la qualité microscopique du joint n'a été vérifiée.

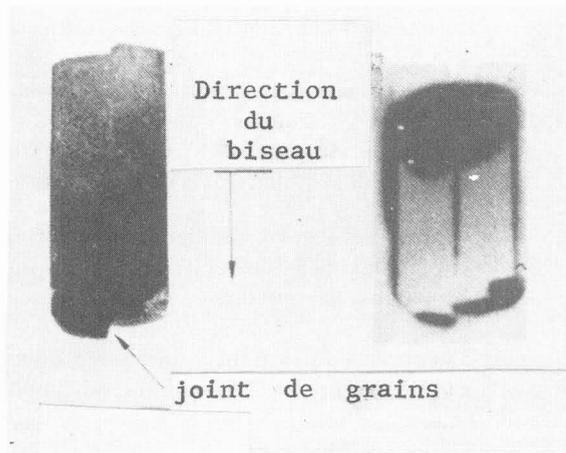


FIG. 18. — Autoradiographie révélant la diffusion de  $^{18}\text{O}$  aux joints d'un bicristal de CoO sectionné obliquement par rapport à sa surface. Rayonnement  $\beta$  de  $^{18}\text{F}$  [26].

Des mesures plus quantitatives ont été effectuées suivant la même méthode dans des bicristaux de MgO entre 1 620 et 1 740 °C. Les autoradiographies ont été photométrées et  $D_j \delta / D_v^2$  calculé par la méthode de Fisher [28]. Malgré les dispersions des résultats il apparaît qu'à 1 705 °C,  $D_j \delta / D_v^2 \sim 16$ ; avec  $\delta = 10 \text{ \AA}$  ceci donnerait  $D_j / D_v \sim 10^4$ . Le dopant Fer accroît le rapport  $D_j \delta / D_v^2$  d'un facteur 5. Malheureusement la pureté moyenne des bicristaux est assez mauvaise (700 ppm Al, 300 ppm Ca); aucune ségrégation intergranulaire n'a été mise en évidence à la microsonde électronique, mais elle a pu être décelée par irradiation aux neutrons.

A part ces mises en évidence directes, plusieurs études apportent de fortes présomptions en faveur d'une diffusion rapide de l'oxygène suivant les joints :

— dans MgO (Oishi et Kingery [30], Shirasaki et Oishi [31], Hashimoto *et col.* [32]) et dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Oishi et Kingery [33]), des mesures de diffusion de l'oxygène ont été faites par échange isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Le paramètre  $Dt/a^2$  que permet de calculer la solution de l'équation de Fick n'est une constante que si l'on prend pour  $a$ , non pas la taille des particules (après broyage), mais la taille de grains. Les valeurs de  $D$  ainsi calculées coïncident bien avec celles mesurées sur monocristaux. Ces résul-

tats obtenus entre 1 100 et 1 400 °C sur MgO, entre 1 500 et 1 700 °C sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'expliquent par une diffusion très rapide de l'oxygène suivant les joints, ceux-ci jouent le rôle de source saturée d'oxygène [18];

— dans  $\text{Cu}_2\text{O}$ , des mesures de résistivité électrique (Weichman et Kuzel [34]) effectuées simultanément sur des parties monocristallines et polycristallines d'un même échantillon permettent de calculer la conductivité  $\sigma_j$  suivant les joints. Celle-ci, contrairement à la conductivité en volume, est rapidement influencée par la variation de pression d'oxygène (recuits à 200 °C sous air ou sous vide). Les auteurs en déduisent que la diffusion de l'oxygène est particulièrement facile le long des joints et que la conductivité y procède par un mécanisme semblable à celui de la conductivité superficielle. Cependant les différences de conductivité en volume en fonction de la taille de grain sont attribuées à des différences de pureté des grains, dues à la ségrégation des impuretés aux joints durant la croissance cristalline.

*Remarques.* — 1) Dans un matériau comme  $\text{UO}_{2+x}$  où l'anion est l'espèce la plus rapide, la diffusion intergranulaire de l'oxygène n'a pu être décelée. Par contre l'autoradiographie révèle une diffusion marquée du cation aux joints de l'oxyde surstœchiométrique (Martin *et col.* [35b]). Aux températures des expériences (1 500-1 700 °C) la vitesse de diffusion de l'oxygène est extrêmement élevée, ce qui garantit l'homogénéité des échantillons et exclut un accroissement de  $D$  aux joints qui pourrait être dû à une suroxydation de ceux-ci ( $D_U$  varie avec  $x^2$ , carré de l'écart à la stœchiométrie).

2) La diffusion intergranulaire paraît très importante dans les mécanismes de frittage et de déformation à chaud des polycristaux. La cinétique de ces phénomènes est souvent contrôlée par la diffusion de l'ion le plus rapide, et non de l'espèce la plus lente, c'est-à-dire l'oxygène : c'est le cas de MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeO.

Le processus qui contrôle la cinétique serait bien la diffusion du cation, la teneur en oxygène s'équilibrant assez vite par diffusion intergranulaire (Palatino et Coble [36]) — d'autant mieux que la taille de grain dans ces céramiques est généralement faible. Une analyse récente (Cannon et Coble [38]) de l'ensemble des résultats de fluage visqueux (ou fluage-diffusion) dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  confirme qu'aux faibles contraintes, pour des grains assez fins ( $< 10 \mu\text{m}$ ) il s'agit de fluage Coble, variante du fluage Nabarro, avec diffusion intergranulaire prépondérante. Pour l'ensemble des résultats de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé avec MgO (tailles de grain entre 1 et 60  $\mu\text{m}$ ) les valeurs de vitesse de fluage permettent de calculer :

— le coefficient de diffusion intergranulaire du cation pour les grains très fins

— le coefficient de diffusion en volume du cation pour les grains moyens.

La vitesse de diffusion intergranulaire de l'oxygène est beaucoup plus rapide que celle de l'aluminium, et ne pourrait devenir le processus contrôlant la cinétique qu'avec des grains de très grandes tailles.

Une analyse semblable a été proposée dans le cas du fluage de MgO dopé au fer [35a] [37].

3) Cette diffusion intergranulaire du cation ou de l'anion doit être probablement reliée à la charge du joint et à la charge d'espace associée, dont l'existence conduit à prévoir un comportement diffusif très différent de l'anion et du cation. Les conséquences sur la largeur effective de joints de grains n'ont pas encore été étudiées ; et d'une manière générale les relations entre charge d'espace et diffusion mériteraient d'être examinées avec plus d'attention.

4. **Conclusion.** — Il convient de souligner une fois de plus les très grandes analogies que les céramiques, les oxydes en particulier, présentent avec les métaux. Tous les concepts élaborés en

métallurgie physique pour la structure et les propriétés des joints s'appliquent bien aux oxydes.

Ceux-ci présentent néanmoins quelques aspects particuliers :

— des caractères contingents : le degré élevé de pureté, maintenant classique en métallurgie, n'a pas été atteint en céramique. La plupart des études sont relatives à des joints sales (ségrégation en solution ou précipitation) ce qui laisse des doutes sur la signification de nombreux résultats ;

— des caractères intrinsèques liés à la nature de la liaison chimique (existence d'espèces de deux signes différents, présence de charge d'espace autour des imperfections) et aux écarts à la stœchiométrie qui varient avec la pression d'équilibre (existence de déséquilibres oxydoréducteurs).

Ce sont ces caractères particuliers qui justifient des études nouvelles de la structure et des propriétés des joints dans les oxydes.

**Remerciements.** — Je remercie tout particulièrement les auteurs qui m'ont communiqué des copies de leurs micrographies.

### Bibliographie

- [1] KINGERY W. D., *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 1-8 et 74-83.  
 [2] NARAYAN J. J., *Am. Ceram. Soc.* **56** (1973) 644-647.  
 [3] YUST C. S., ROBERTS J. T. A., *J. Nucl. Mater.* **48** (1973) 317-329.  
 [4] HIRTH J. P., BALLUFFI R. W., *Acta Metall.* **21** (1973) 929-942.  
 [5] BOLLMANN W., MICHAUD B., SAINFORT G., *Phys. Stat. Sol.* **13** (1972) 637-649.  
 [6] CHAUDHARI P., MATTHEWS J. W., *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 3063-3066.  
 [7] CHAUDHARI P., CHARBNAU H., *Surf. Sci.* **31** (1972) 104-114.  
 [8] EJIRI K. J., *Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 415.  
 [9] PAULUS M., *Silic. Ind.* **5** (1965) 1-8.  
 [10] PAULUS M., GUILLAUD C., *Bull. Soc. Chim. France* (1965) 1175-1185. Colloque International CNRS Composés oxygénés (1964).  
 [11] HAMELIN A., Thèse, Université de Paris-Sud Orsay (1972).  
 [12] FRENKEL J., *Kinetic Theory of liquids* (Oxford Univ. Press) 1946.  
 [13] LEHOVEC K., *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1123.  
 [14] KRÖGER F. A., *The Chemistry of Imperfect Crystals* (North Holland, 2<sup>e</sup> Edition) 1975, chap. 19 pp. 800-825.  
 [15] KLIEWER K. L., KOEHLER J. S., *Phys. Rev.*, **140A** (1965) 1226-1240.  
 [16] ESHELBY J. D., NEWBY C., PRATT P. L., LIDIARD A. B., *Phil. Mag.* **3** (1958) 75-89.  
 [17] WHITWORTH R. W., *Adv. Phys.* **24** (1975) 203-304.  
 [18] KINGERY W. D., Communication personnelle (1975).  
 [19] MC LEAN D., *Grain Boundaries in Metals* (Clarendon Press, Oxford) 1957.  
 [20] MARCUS H. L., FINE M. E., *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 568.  
 [21] TAYLOR R. I., COAD J. P., BROOK R. J., *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 539-540.  
 [22] LAURENT J. F., BENARD J., *J. Phys. Chem. Solids* **7** (1958) 218.  
 [23] CABANE J., Thèse Paris 1962.  
 [24] OSBURN C. M., VEST R. N., *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 1343.  
 [25] WUENSCH B. J., VASILOS T., *J. Am. Ceram. Soc.* **8** (1966) 433-436.  
 [26] WUENSCH B. J., Communication personnelle (1975).  
 [27] MISTLER R. E., COBLE R. L., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 1507-1508.  
 [28] MC KENZIE D. R., SEARCY A. W., HOLT J. B., CONDIT R. H., *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 188-190.  
 [29] HOLT J. B., *Proc. Br. Ceram. Soc.* (1967) n° 9, 157.  
 [30] OISHI Y., KINGERY W. D., *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 905.  
 [31] SHIRASAKI S., OISHI Y., *Japan J. Appl.* **10** (1971) 1109-1110.  
 [32] HASHIMOTO H., HAMA M., SHIRASAKI S., *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 4828-4829.  
 [33] OISHI Y., KINGERY W. D., *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 480.  
 [34] WEICHMAN F. L., KUZEL R., *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 3491-3498.  
 [35a] GORDON R. S., HODGE J. D., *J. Mat. Sci.* **10** (1975) 200-204.  
 [35b] MARIN J. F., MICHAUD, CONTAMIN P., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **264** (1967) 1633-1636.  
 MARIN J. F., *Nucl. Mater.* **34** (1970) 348-350.  
 [36] PALATINO A. E., COBLE R. L., *J. Am. Ceram. Soc.* **46** (1963) 133.  
 [37] GORDON R. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973) 147.  
 [38] CANNON R. M., COBLE R. L. — A paraître (1975).  
 [39] MARTIN G., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C4-165.

## DISCUSSION

B. MICHAUT : L'interprétation de Yust attribuant un réseau de dislocations dans un joint à l'angle entre  $53^\circ$  et  $50^\circ 30'$  autour de  $\langle 110 \rangle$  n'est certainement pas valable car avec  $2^\circ 30'$  d'écart le réseau serait trop serré et invisible. En revanche on pourrait expliquer les observations de Yust à partir de l'angle très faible des axes  $\langle 110 \rangle$  de deux grains adjacents.

J. PHILIBERT : Ceci est en effet possible, comme je le fais d'ailleurs remarquer dans le texte de ce mémoire. Malheureusement par manque de temps je n'ai pu aborder ce point dans mon exposé oral.

R. POND : I would like to make a comment on the distribution of bicrystal misorientations in MgO which Chaudhari and Matthews found. The distributions may reflect a mechanism by which bicrystals can rotate into the coincidence positions, rather than the relative energies of coincidence systems. If, by chance, a bicrystal forms at an orientation close to a coincidence position, its interfacial structure may be that of the exact coincidence boundary with an orthogonal network of DSC type screw dislocations superimposed on this. Since the

bicrystals are small and free, these dislocations may be pulled out of the interface by their image forces so that the bicrystal rotates into the coincidence position. This mechanization may be more favourable for certain coincidence systems than others because the image forces, which will depend on the magnitude of the relevant DSC Burgers vectors and the orientation of the dislocation lines with respect of the free surface, will vary with  $\Sigma$ .

This seems plausible because there depletions in the distributions at misorientations near the coincidence angles, as if bicrystals that had these orientations originally, have rotated into coincidence orientations.

R. BALLAFFI : The problem of determining the sign of the charge of a grain boundary by observing its behaviour in an electric field is a complicated experiment which is generally difficult to interpret. The reason is that the net charge of the boundary plus its charge cloud is zero, and a rather mysterious non equilibrium separation of the boundary from its charge cloud must be involved.