50376 № d'ordre: 471 1980 150

50376 1980 150

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Nicole DOUKHAN-ANDREIEFF

ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES DISLOCATIONS ET DES DEFAUTS ETENDUS DANS LES SPINELLES MgO. nAl₂O₃ DEFORMES



Soutenue le 17 mars 1980 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM. B. ESCAIG

Rapporteurs

MM. JOUFFREY J. PAQUET J.P. POIRIER

J. GRILHE

J. PHILIBERT

Examinateurs

U.E.R. de PHYSIQUE FONDAMENTALE

Ce travail a été effectué au laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide. Durant la préparation de ma thèse, ce laboratoire a beaucoup évolué : grâce à la compétence et au dynamisme de son directeur, Monsieur le Professeur ESCAIG, il est devenu successivement Equipe de Recherche Associée, puis Laboratoire Associé au C.N.R.S., et a pu se doter de divers équipements qui m'ont été utiles pour réaliser ce travail.

Monsieur le Professeur B. ESCAIG a dirigé et suivi pas à pas cette étude. Il m'a beaucoup appris. Je lui en suis profondément reconnaissante.

J'exprime mes remerciements à Messieurs les Professeurs J. GRILHE, B. JOUFFREY, J. PAQUET, J. PHILIBERT et J.P. POIRIER qui ont bien voulu accepter de faire partie de mon Jury.

Le travail effectué sur le spinelle a été accompli en étroite collaboration avec R. DUCLOS, qui s'est plus particulièrement occupé de la déformation à haute température. Grâce à lui, j'ai pu me consacrer essentiellement à la microscopie électronique. Cette collaboration s'est avérée très fructueuse.

Je remercie les très nombreuses personnes qui m'ont toujours reçue avec bienveillance et ont mis à ma disposition leur matériel et leur grande compétence, en particulier :

Monsieur le Professeur B. JOUFFREY du Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse qui m'a permis d'accéder à un microscope à très haute tension,

Madame M. GANDAIS et Monsieur C. WILLAIME, de l'Université P. et M. Curie à Paris qui, de nombreuses fois, ont mis à ma disposition leur microscope équipé de microanalyse X,

Monsieur B. THOMAS de l'I.R.S.I.D., qui m'a permis de réaliser des analyses sur le microscope analytique EMMA IV,

enfin, Monsieur le Professeur J. VAN LANDUYT de l'Université d'Anvers, qui m'a initiée aux techniques d'images de réseau.

Je remercie enfin tous les membres du laboratoire dont l'amitié m'a été précieuse pour mener à bien ce travail.

Madame PIENNE s'est chargée avec beaucoup de gentillesse de la frappe du manuscrit. Qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements sincères, ainsi que l'équipe de polycopie qui a assuré l'impression de ce mémoire.

SOMMAIRE

	INTRODU	CTION	1
I	CRISTAL	LOGRAPHIE ET DEFAUTS DE RESEAU DANS LES SPINELLES	5
	1.1	Généralités	6
	1.2	Ordre cationique	9
	1.3	Spinelles déficitaires cationiques ou "non stoechiométriques"	11
	1.4	Dissociation et systèmes de glissement dans la structure spinelle	13
II	TECHNIQ	UES EXPERIMENTALES	20
	2.1	Préparation des lames minces pour l'observation en M.E.T.	21
	2.2	Données cristallographiques nécessaires à la M.E.T.	24
	2.3	Caractérisation des vecteurs de Burgers	26
	2.4	Observation des défauts en faisceau faiblement excité. Application au spinelle	27
		2.4.1. Théorie approximative du contraste	29
		2.4.2. Cas d'une dislocation dissociée	32
		2.4.3. Cas des dissociations sessiles dans le spinelle	33
	2.5	Détermination de l'orientation des lignes de dislocations	37
	2.6	Caractérisation des défauts plans	39
	2.7	Caractérisation des plans de dissociation	40
II	I ETUDE	PAR M.E.T. DE LA PRECIPITATION DANS LE SPINELLE MgO.n Al ₂ 03	47
	3.1	Revue des travaux antérieurs	49
		3.1.1. Diagramme de phase d'équilibre	49
		3.1.2. Précipitation et phases métastables	51
	3.2	Précipitation et caractérisation des phases obtenues par chauffage "in situ" dans le microscope	55
		3.2.1. Chauffage modéré	57
		3.2.2. Chauffage plus intense, loin de la zone sublimée	57
		3.2.3. Chauffage intense, près de la zone sublimée	59
	3.3	Précipitation de $\alpha \ Al_2O_3$	78

IV DEFORMATION PLASTIQUE ET SOUS-STRUCTURES DE DISLOCATIONS 85

4.1 Déformation à température ambiante. Microindentation

87

4.1.1. Résultats antérieurs	88
4.1.2. Nos résultats expérimentaux sur l'aluminate de magnésium	90
4.1.3. Cas de la chromite	97
4.1.4. Comparaison des résultats - Discussion	105
4.2 Sous-structures de dislocations produites par déformation à	
haute température	105
4.2.1. Résultats antérieurs	108
4.2.2. Cas $n = 1,8$	112
A) Observations à l'échelle de l'échantillon	113
B) Y-a-t'il précipitation en cours de déformation pour T<1520°C ?	115
C) Confirmation du glissement {110} par M.E.T. et sous-structures typiques	117
D) Structure cellulaire. Comparaison aux topographies de Berg.Barrett	131
4.2.3. Cas $n = 1, 1$	136
A) Observations à l'échelle de l'échantillon	139
B) Observations en microscopie électronique. Faibles déformations	139
C) Observations en microscopie électronique. Déformations plus importantes	141
V DISSOCIATION DES DISLOCATIONS-IMPLICATIONS SUR LA PLASTICITE	151
5.1 Résultats pour la composition $n = 1, 1$	153
5.1.1. Compression selon [001] - glissement {110}	153
5.1.2. Compression selon [110] - glissement {111}	154
5.2 Résultats pour la composition n = 1,8	160
5.3 Influence du rapport de composition n sur la dissociation	163
5.4 Description géométrique des fautes	168
5.4.1. Dislocations coin dissociées dans {110}	169
5.4.2. Dislocations "60°"	173
5.4.3. Dislocations vis	177
CONCLUSION	180
ANNEXE ANALYSE GEOMETRIQUE DES SOUS-JOINTS DANS LA STRUCTURE SPINELLE	183

REFERENCES

INTRODUCTION

La structure spinelle est fréquente dans les oxydes mixtes et il est vraisemblable qu'un grand nombre de propriétés des dislocations que nous sommes attachés à préciser dans l'aluminate de magnésium Mg0.nAl₂O₃ se retrouve dans d'autres oxydes mixtes de même structure.

Les premières études de déformation plastique à haute température sur l'aluminate de magnésium remontent à une dizaine d'années. Les travaux de Radford [1] et de Lewis[2,3] ont montré l'influence du rapport de composition n qui joue à la fois sur la dureté du matériau et sur le choix des systèmes de glissement. Pour n voisin de 1 ou voisin de 3, les systèmes de glissement seraient <110> {111} , tandis que pour n voisin de 2 les systèmes actifs seraient <110> {110} .

Hornstra [4a6] avait prédit des dissociations en partielles de Shockley qui doivent favoriser le glissement {111}. Lewis [2,3] a effectivement observé, en microscopie électronique, que les dislocations sont dissociées dans le spinelle mais il n'observe que la première étape de la dissociation prédite par Hornstra : une dissociation en deux partielles de vecteurs de Burgers colinéaires $(\frac{1}{2} \vec{b} = \frac{1}{4} < 110 >)$ qui n'affecte pas le sous-réseau anionique. Une telle dissociation peut évidemment se produire dans n'importe quel plan et ne permet aucune conclusion sur le choix des systèmes de glissement. L'étape suivante prédite par Hornstra [4 \tilde{a} 6], la redissociation de ces partielles $\frac{1}{4}$ <110> en partielles de Shokley, qui, elle, affecterait le sous-réseau anionique n'a jamais été observée dans l'aluminate de magnésium, même à l'aide de la technique récente des faisceaux faiblement excités qui permet de meilleures résolutions. Par contre, cette méthode a montré que la dissociation en deux partielles de vecteurs de Burgers colinéaires, se produit de façon sessile dans quelques plans particuliers [7 à 12].

L'influence de la dissociation sur le choix des systèmes de glissement aisés est donc un problème plus compliqué que ne le prévoyaient Hornstra et Lewis. Il faut examiner la propagation de rubans de faute dans une direction (vecteur de Burgers) non contenue dans le plan de faute, (les reconstrictions sont énergétiquement très peu probables).

L'influence du rapport de composition n sur les propriétés mécaniques du spinelle peut alors être comprise qualitativement de la façon suivante. Aux grandes valeurs de n est associée une grande densité de lacunes cationiques, dites lacunes de composition, qui facilitent la propagation du ruban de faute, en permettant les réarrangements cationiques nécessaires. C'est le cas du <u>glissement visqueux</u> que nous observons pour n = 1,8. Ce mécanisme ne peut pas se produire dans le spinelle de rapport de composition n = 1 ; dans ce cas, le glissement s'arrête lorsque les dislocations atteignent leurs orientations de dissociation sessile et la déformation se poursuit par montée. Ceci montre l'influence de la structure de coeur des dislocations sur les propriétés mécaniques, même à haute température.

Notre travail est pour une grande partie, une étude expérimentale par microscopie électronique des défauts de réseau, dislocations, fautes d'empilement, sous-joints, laissés par une déformation plastique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux observations telles que les sous-structures, les jonctions, les modes de dissociation... qui permettent de mieux comprendre les mécanismes de déformation plastique du spinelle.

Dans le premier chapitre, nous rappelons la structure cristalline et les propriétés physiques du <u>spinelle</u> intéressantes pour notre étude, en particulier les observations, calculs ou prédictions concernant la dissociation et les systèmes de glissement.

Le chapitre II décrit les techniques expérimentales utilisées et fournit les données cristallographiques nécessaires à la microscopie électronique du spinelle. Un paragraphe est consacré à la méthode des faisceaux faiblement excités appliquée aux dissociations sessiles, ce cas n'ayant pas été traité jusqu'â présent. On détaille également l'analyse stéréographique qui nous a permis de caractériser les plans de dissociation.

Le chapitre III est consacré à l'étude par microscopie électronique de la précipitation dans le spinelle MgO.n Al_2O_3 (n>1). Il existe en effet de nombreuses phases (stables ou métastables) dérivées du spinelle, dans la région riche en alumine du diagramme de phase MgO- Al_2O_3 .

On a fait apparaître ces phases par chauffage d'échantillons minces dans le microscope. Cette méthode assez grossière ne permet pas d'aborder l'aspect cinétique de la précipitation, mais elle est bien adaptée à l'analyse des relations d'épitaxie entre diverses phases. La combinaison de la microdiffraction électronique et de la microanalyse X permet de caractériser de très petits précipités qui ne pourraient pas être détectés par les méthodes habituelles de diffraction X.

Dans le chapitre IV, une première partie est consacrée aux essais de déformation à température ambiante par microindentation. Les systèmes de glissement activés ont été caractérisés par microscopie électronique. Dans la seconde partie, on décrit les sous-structures de dislocations observées dans les échantillons déformés plastiquement à diverses températures (supérieures à la demi-température de fusion $T_{f}/2$, et selon diverses orientations de compression. On s'est efforcé de préciser les mécanismes de déformation opérationnels : glissement, pur ou contrôlé par la montée, ou encore montée pure. Ce travail complète les observations par topographie X en réflexion (Berg-Barrett) effectuées sur les mêmes échantillons par R. Duclos. L'ensemble des observations est nécessaire pour discuter de ces mécanismes et il indique que, pour n = 1,8, la déformation se produit par glissement (contrôlé par la montée), les systèmes <110>{110} étant les plus aisés, tandis que pour n = 1,1, contrairement à ce qui était généralement admis auparavent, les glissements <110> {110} et <110> {111} sont sensiblement équivalents, ils apparaissent dans les stades microplastiques puis sont relayés par de la montée pure.

Enfin le chapitre V est consacré à l'étude fine, en microscopie électronique, par la méthode des faisceaux faiblement excités, de la dissociation des dislocations produites par déformation à haute température, (stade microplastique). On discute également, dans ce chapitre, des implications sur le comportement plastique de cette structure de coeur des dislocations.

CRISTALLOGRAPHIE ET DEFAUTS

DE RESEAU DANS LES SPINELLES

1.1 GENERALITES.

Le terme spinelle désigne une structure cristalline d'oxydes mixtes dont l'holotype est l'aluminate de magnésium Mg Al₂O₄ qui est un minéral réfractaire assez répandu. Le fait qu'un grand nombre d'oxydes mixtes AB 0 ont la même structure cristalline est vraisemblablement lié à leur caractère ionique, avec des anions 0⁻⁻ beaucoup plus gros que les cations (pour Mg Al 0 on a [13] : $r_0^{--} = 1,35$ Å, $r_{Mg}^{++} = 0,65$ Å, $r_{Al}^{3+} = 0,50$ Å). La structure cristalline est batie sur l'empilement compact des 0⁻⁻ en réseau cubique à faces centrées, les cations se logeant dans les interstices tétraédriques ou octaédriques selon leur taille et leur valence. C'est l'ordre cationique qui modifie la structure CFC et conduit à la structure spinelle Fd3m. On peut décrire cette structure par une maille élémentaire cubique comprenant 32 ions 0^{-1} ; pour le spinelle direct les huit cations A^{++} occupent le huitième des sites tétraédriques (on appellera ces sites occupés, sites T), et les seize cations B³⁺ occupent la moitié des sites octaédriques (sites 0) (figure 1).

Tous les spinelles bâtis sur un réseau CFC d'ions 0⁻⁻ ont donc sensiblement le même paramètre (maille du cube a = $r_{0^{--}} \cdot 4\sqrt{2} \# 8\text{\AA}$) qui n'est affecté que par les distorsions et dilatations dues à l'introduction des cations. En effet, les sites tétraédriques sont beaucoup plus petits que les sites octaédriques et pour pouvoir loger un cation ils doivent être dilatés par déplacement des oxygènes selon les directions <111>, qui sont les directions centre-sommet du tétraèdre. Cette dilatation est généralement évaluée par le paramètre u sans dimension [14] (figure 2).

u = $\frac{1}{4}$ + $\frac{\text{distance centre-sommet du tétraèdre}}{\text{diagonale [111] du cube}}$

Pour la structure idéale, u = 0,375 $(\frac{3}{8})$, mais des écarts de quelques % sont fréquents (pour Mg $A\ell_2O_4$, u = 0,387). La maille reste rigoureusement cubique, car il y a le même nombre de sites tétraédriques dilatés dans les quatre directions <111>. 7



Fig. 1

Maille élémentaire cubique ; seuls les ions des quatre premiers quadrants sont reportés. Les traits épais matérialisent un site tétraédrique et un site octaédrique.





Fig. 2

Schéma illustrant la définition du paramètre u (en trait fort, la distance centresommet du tétraèdre).



Les ions 0⁻⁻ peuvent également former un empilement hexagonal compact où l'on trouve encore les sites tétraédriques et octaédriques pour les cations. L'hématite Fe₂0₃ et le corindon Al_2O_3 ont généralement cette structure; toutefois, ils existent également sous forme métastable dans la phase spinelle (on note alors γ Fe₂0₃ ou γ Al₂0₃ pour les structures spinelle et α Fe₂ 0₃ ou α Al₂0₃ pour les structures hexagonales). De même l'olivine Mg₂Si 0₄ est orthorhombique Pbnm à pression normale avec un sous réseau anionique hexagonal compact et les cations Si⁺⁺ et Mg⁺⁺ respectivement en sites tétraèdriques et octaèdriques; sous pression de confinement $Mg_{2}Si O_{4}$ se transforme en spinelle plus compacte [15]. Zn S, également de caractère ionique marqué, existe sous deux formes cristallines bâties sur un sous réseau anionique C.F.C (zinc blende) ou H.C. (Wurstite) [16]. Ces divers exemples montrent l'importance des sous réseaux anioniques. Nous y reviendrons lors de l'étude des dissociations possibles dans le spinelle.

Les valences des différents cations sont également importantes et on classe fréquemment les spinelles en fonction de celles-ci. Ainsi Mg Al_2O_4 est un spinelle à valences 2 et 3. C'est la catégorie la plus fréquemment rencontrée. On connait aussi les spinelles 2_4 comme Mg₂ Ti O_4 ou Mg₂ Si O_4 (sous haute pression). On a également identifié des spinelles 1-3 comme Li $Al_5 O_8$ ainsi que des spinelles 1-4, 1-6 et même 2-5. Une centaine de spinelles est ainsi énumérée dans l'article de revue de Gray [17] et dans l'ouvrage de Greenwood [18].

Les deux facteurs déterminant les combinaisons d'atomes qui peuvent former une structure spinelle sont la charge cationique totale et la taille des cations qui ne peuvent s'insérer dans les interstices du sous-réseau anionique C.F.C que si leurs rayons sont compris dans un certain intervalle. Pour les oxydes spinelle, cet intervalle semble être 0,44 Å - 1,0 Å. Ainsi, dans Mg₂Si 0₄, $r_{Si} = 0,39$ Å et à pression normale la structure olivine est préférée. De même $r_{Ca}^{++} = 1,06$ Å et Ca Fe₂0₄ cristallise dans un système orthorhombique.

1.2 ORDRE CATIONIQUE.

En minéralogie on utilise une notation qui indique les positions tétraédriques ou octaédriques des divers cations, les cations O étant signalés par des crochets. Mg [A l_2] O $_4$ signifie que les ions divalents Mg sont tous en position T et les Al trivalents sont en position 0 : c'est le spinelle dit "normal", ou "direct"; mais on rencontre aussi B [AB] O_4 (A divalent, B trivalent) qui est le spinelle "inverse". Spinelles direct et inverse sont d'ailleurs deux cas particuliers d'un grand nombre possible d'arrangements des cations qui peuvent aller jusqu'à la distribution au hasard des cations di et trivalents dans les sites T et O accessibles dans la structure. On évalue le désordre par le paramètre λ tel que la formule structurale s'écrit $B_{2\lambda} A_{1-2\lambda} [A_{2\lambda} B_{2-2\lambda}] 0_4$. Le spinelle normal est caractérisé par $\lambda = 0$, le spinelle inverse par $\lambda = \frac{1}{2}$ et le spinelle désordonné par une probabilité de présence des cations A et B en sites T et O proportionnelle à leur concentration, soit $\frac{1}{3}$ A et $\frac{2}{3}$ B en n'importe quel site, ce qui conduit à $\lambda = \frac{1}{3}$. Le passage d'un ion B d'un site 0 en un site T (et d'un A de T en O) est une réaction :

$$B^{0} + A^{T} \rightarrow B^{T} + A^{0}$$

pour laquelle la loi d'action de masse donne :

$$\frac{2(1-\lambda) (1-2\lambda)}{2\lambda \cdot 2\lambda} = e^{-E/kT}$$

où E est l'augmentation d'enthalpie libre liée à l'échange de cations ci-dessus. La température ordre-désordre est voisine de 800°C pour Mg Al₂ O₄[19]. Notons que dans les spinelles synthétiques les conditions de refroidissement sont trop rapides pour permettre une bonne réorganisation cationique. Des mesures de diffusion de neutrons indiquent une valeur de λ voisine de 0,16 à température ambiante pour un cristal obtenu par méthode de Czochralski [20]. Pour le procédé Verneuil qui est plus rapide, λ est vraisemblablement encore plus grand.

A basse température, le choix entre spinelle direct et inverse est gouverné par trois facteurs : les tailles relatives des ions A et B, les constantes de Madelung des deux variétés et les effets possibles de polarisation ou de tendance à la covalence. a) L'ion de plus grande valence est en général le plus petit et devrait occuper les sites T d'après les règles de Pauling, mais comme la structure spinelle ne peut accepter dans ces sites T que la moitié des ions B^{3+} , l'autre moitié se mélange aux A^{2+} dans les sites O, c'est le spinelle inverse. Si ce facteur de taille était le seul à influencer la structure, tous les spinelles 2-3 ou presque seraient inverses. En fait les interactions électrostatiques donnent une préférence au site de plus grande coordination pour l'ion de plus grande valence. Pour les spinelles 2-4, A^{4+} B_2^{2+} $0_{4^{3}}$ les deux effets s'ajoutent et ces spinelles sont presque tous inverses, mais pour les spinelles 2-3, A^{2+} B_2^{3+} 0_{4} , les deux effets s'opposent.

b) La constante de Madelung qui intervient dans l'énergie de cohésion du réseau n'est pas la même pour les spinelles direct et inverse. Des calculs [14] montrent que le spinelle 2-3 direct est plus stable que l'inverse pour u>0,379.

c) Les effets de polarisation, ou tendance à la covalence, sont plus difficiles à évaluer ; ils ne prennent d'importance que lorsque les autres tendances s'opposent. Ces effets peuvent être sensibles pour les cations ayant des électrons d comme Fe³⁺ et Ga³⁺ et les spinelles 2-3 tels que Mg Fe₂0₄ et Mg Ga₂0₄ sont inverses à cause des effets de polarisation.

Tenant compte de ces divers effets, Ulmer [21] propose une échelle des préférences pour le site 0, cette préférence étant d'autant plus grande que la valeur algébrique indiquée est plus grande. On a alors :

Fe	3+	-	13,3	très	faible	préférence	e pour	le	site	e 0
Fe	2+		9,9							
Mg	2+	-	5,0							
A٤	3+	-	2,5							
Cr	3+	+	16,6	très	forte	préférence	pour	le	site	0

Ce tableau permet de prévoir la distribution cationique d'un spinelle. Ainsi la chromite Fe $[Cr_2] 0_4$ est normale comme Mg $[Al_2] 0_4$ mais la magnétite Fe³⁺ $[Fe^{3+} Fe^{2+}] 0_4$ est inverse, ce qui lui confère nombre de propriétés physiques étonnantes (ferrimagnétisme, grande conductivité électronique) dues au fait que l'on trouve dans des sites équivalents (0) des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ qui échangent facilement un électron

1.3 SPINELLES DEFICITAIRES CATIONIQUES OU "NON STOECHIOMETRIQUES".

On a vu qu'une augmentation de température provoque un désordre progressif de l'arrangement cationique. On peut également produire un désordre dans le sous-réseau cationique en remplaçant deux cations divalents par un cation monovalent plus un cation trivalent. Ainsi, en partant de 2 Mg $[Al_2]0_4$ on aboutit formellement à Li Al_5 0_8 qui s'écrit $Al_2[Li Al_3] 0_8$ $(r_{Al} = 0.50 \text{ Å} < r_{Li} = 0.60 \text{ Å}),$ et les ions trivalents se distribuent maintenant dans les sites T et 0. Dans cette opération tous les sites cationiques restent occupés.

Il y a cependant des substitutions qui, bien que respectant l'équilibre des charges, conduisent à l'apparition de lacunes dans le sous-réseau cationique appelées lacunes de composition. Ainsi, si on remplace $3Mg^{++}$ par 2 Al^{3+} dans l'aluminate de magnésium, une lacune est créée dans le sous réseau cationique. Saalfeld et Jagodzinski [22] ont montré que c'est une lacune octaédrique, un Al_0^{3+} sautant dans le site T laissé inoccupé *

 $A\ell_0^{+++} + 3 Mg_T^{++} \rightarrow 3 A\ell_T^{+++} + V_{A\ell_0}^{+++}$

en outre il semble que ces lacunes $V_{AL_0}^{+++}$ se groupent par paires [24] dans les directions <110>. Le spinelle déficitaire correspondant peut être écrit $Mg_{1-3} \times Al_{3x} [Al_{2-x} \vee V''_x] 0_4$ et sa composition chimique est caractérisée par le nombre n = $\frac{1+x}{1-3x}$ (Mg0.n Al_20_3). Ce spinelle déficitaire est souvent (improprement) appelé spinelle "non stoechiométrique", n étant le rapport de composition. La proportion de sites cationiques vacants est égale à x/3, soit en fonction de n, à $\frac{n-1}{3(3n+1)}$.

^{*} on utilise ici la notation de Kröger-Vink [23] qui est la plus utilisée pour les défauts ponctuels.



% moles Al_2O_3

Fig. 3

Variation du paramètre de la maille, en fonction du rapport de composition n d'après Wang [25] .



La composition chimique n peut atteindre des valeurs importantes sans modifier la structure. La valeur maximum observée (voir le diagramme de phase au chapitre III) est voisine de 6, mais elle n'est stable qu'à haute température ; elle correspond pour l'ensemble des sites cationiques à la composition en % atomiques : 8,77 % de lacunes, 84,20 % d'aluminium, 7,03 % de magnésium.

En outre, le paramètre a de la maille cubique varie légèrement avec n, et comme ce paramètre peut être mesuré avec une très grande précision par rayons X, la courbe a(n) permet de contrôler la valeur du rapport de composition n. La figure 3 reproduit cette courbe d'après Wang [25].

Au delà de n \approx 6, on connait l'alumine γ , qui est le cas extrème du spinelle déficitaire 2-3 [26, 27], puisqu'il ne contient plus du tout d'ions divalents (n = ∞). On obtient formellement cette phase métastable en substituant tous les Mg⁺⁺ par des Al⁺⁺⁺ ce qui conduit à la formule suivante : Al [Al_{5/3} V_{1/3}] 0₄ (ou Al₂0₃). Cette structure de spinelle déficitaire est aussi celle de Fe₂0₃.

Entre n = 6 et n = ∞ on ne connait pas actuellement de phase spinelle stable ou métastable.

1.4 DISSOCIATION ET SYSTEMES DE GLISSEMENT DANS LA STRUCTURE SPINELLE.

La description cristallographique développée ci-dessus permet de discuter les modes de dissociation et les systèmes de glissement possibles dans la structure spinelle. Pour ce type d'analyse il est pratique de considérer que le spinelle est constitué par l'interpénétration de deux sous réseaux : un sous réseau anionique C.F.C. très rigide de paramètre a/2 (huit cubes C.F.C. d'ions 0⁻⁻ dans le cube élémentaire spinelle) et un sous réseau cationique beaucoup moins rigide puisqu'il se désordonne (fusion partielle) à une température assez basse. Cependant, même dans la structure complètement désordonnée certains sites tétraédriques et octaédriques ne peuvent jamais être occupés (ou bien la structure ne serait plus spinelle) : ce sont les lacunes structurales . Elles imposent comme vecteur de Burgers le plus

probable^{*} (le plus petit) $\vec{b} = a/2 < 110$ > qui est deux fois la plus petite translation du sous réseau anionique. Cette remarque a conduit Hornstra [4 à 6] à supposer que les dislocations de la structure spinelle doivent être dissociées en deux partielles de vecteurs de Burgers colinéaires, que nous appellerons partielles colinéaires dans la suite de cet exposé^{**}. Suivant la notation de la figure 4 :

ou $A\vec{B} \rightarrow A\vec{Y} + \gamma\vec{B}$ (1)

D'après Hornstra ces partielles se redissocieraient en partielles de Shockley (dans les plans {111} seulement) :

a/4 [110] \rightarrow a/12 [211] + a/12 [12T] $\overrightarrow{AY} \rightarrow \overrightarrow{Aa} + \overrightarrow{aY}$ (2)

ou

La première dissociation n'affecte pas le sous réseau anionique et n'impose aucune restriction géométrique sur les plans de glissement possibles. Cette dissociation a été fréquemment observée dans les spinelles, notamment par Lewis [2,3], Welsch et al [30]

* D'autres vecteurs de Burgers ont été observés dans des spinelles : $\vec{b} = a < 100$ > et $\vec{b} = a/2 < 112$ > ont été caractérisés dans des sous-joints dans le ferrite de Nickel [28]. Nous avons également caractérisé $\vec{b} = a < 100$ > dans un sous-joint de croissance dans Mg0.1,8 AL₂ 0₃ (voir annexe), cependant jusqu'à présent, il n'y a aucune évidence que de telles dislocations soient mobiles et puissent participer à la déformation plastique dans la structure spinelle, qui possède un nombre suffisant de systèmes de glissement indépendants de type <110> {110} ou <110> {111}.

** En outre l'énergie élastique d'une longueur b de dislocation parfaite étant de l'ordre de µb³, on aurait pour Mg Al₂O₄avec µ = 1,17 10⁵MPa [29], µb³≈135 eV, ce qui est considérable et conforte l'hypothèse d'une dissociation. Pour les autres vecteurs de Burgers observés dans des sous-joints on aurait respectivement µb³=382eV pour b = a <100> et 700 eV pour b = a/2 <112> . Les dislocations doivent également être dissociées, ou bien elles sont instables par rapport à la décomposition en parfaites ^a/₂ <110> qui se dissocieraient en partielles colinéaires.



Fig. 4

modes de dissociation possibles dans le spinelle :

- a) empilement (111); les grands cercles représentent les ions oxygène du plan inférieur, les petits cercles pleins représentent la couche cationique supérieure,
- b) le modèle de dissociation de Hornstra, dans un plan {111} ,

$$A\vec{B} \rightarrow A\vec{a} + a\vec{\gamma} + \gamma\vec{b} + b\vec{B}$$

dans la région doublement hachurée, les deux sous-réseaux, anionique et cationique, sont fautés,

c) autre possibilité de dissociation dans $\{111\}$: $\overrightarrow{AB} \rightarrow \overrightarrow{AC'} + \overrightarrow{C'B}$ ou $\overrightarrow{AB} \rightarrow \overrightarrow{AC} + \overrightarrow{CC'} + \overrightarrow{CC'} + \overrightarrow{CB}$

et nous mêmes [31] dans l'aluminate de magnésium pour divers rapports de composition, et dans le ferrite de Nickel par Veyssière et al [28].

La dissociation supplémentaire envisagée par Hornstra – equation (2) - affecte le sous réseau anionique qui devient localement hexagonal compact, et impose les plans {111} comme plans de glissement. En outre, l'examen détaillé du mouvement des divers ions lors du glissement d'une telle partielle $b_p = a/12 < 112$ > montre que les cations doivent subir des déplacements différents suivant leur position. C'est le mécanisme de cisaillement synchrone imaginé par Kronberg pour le cas du corindon [32] et transposé par Hornstra au cas des spinelles [4 ā 6].

Hornstra donne un argument supplémentaire pour la dissociation en quatre partielles dans $\{111\}$ - équation (2) - en considérant l'aspect électrique du problème. En effet, dans les cristaux ioniques, l'extrémité du demi plan supplémentaire introduit par une dislocation coin doit être électriquement neutre, autrement elle serait l'origine d'une énergie électrostatique importante s'ajoutant à l'énergie élastique de la dislocation. Dans le cas du spinelle stoechiométrique (n = 1) et d'après Hornstra, seul le glissement dans $\{111\}$ de partielles b_p = a/12 <112> permettrait d'éviter ces problèmes de charges à l'extrémité des demi plans supplémentaires.

Cette dissociation en quatre partielles dans {111} n'a jamais été observée dans les spinelles, sauf une fois dans le ferrite de Nickel [28]. En outre, à la suite d'observations en microscopie électronique d'extinctions imparfaites, nous avons proposé une autre dissociation [31] qui se traduit par (voir la figure 4) :

a/2 [110] \rightarrow a/6 [12 $\overline{1}$] + a/6 [211] ou $A\overline{B} \rightarrow A\overline{C}' + C'\overline{B}$ (3) ou, en tenant compte d'une structure de coeur possible :

 $a/2 [110] \rightarrow a/6 [211] + a/6 [\overline{112}] + a/6 [1\overline{12}] + a/6 [12\overline{1}]$ ou $A\vec{B} \rightarrow A\vec{C} + C\vec{C}' + C'\vec{C} + C\vec{B}$ (4)

Dans ce cas, les deux sous réseaux-anioniques et cationiques- seraient affectés par la faute, mais les premiers voisins seraient préservés de sorte que l'énergie de faute correspondante pourrait être moindre que celle liée à la dissociation de Hornstra - équation (2).

En fait, depuis les articles théoriques de Hornstra, un certain nombre de résultats ont été publiés (se reporter aux chapitres IV et V) qui montrent que les plans {111} ne sont pas les seuls plans de glissement de la structure spinelle, et que les structures de coeur des dislocations peuvent être différentes de celles proposées ci-dessus, équations (2) et (4). L'ensemble de ces arguments mérite donc d'être rediscuté à la lumière de ces nouveaux résultats que nous rappelons très brièvement ci-dessous.

- Des déformations à basse température (indentation à température ambiante et déformation sous pression de confinement à température modérée 20<T<900°C) mettent en évidence les trois systèmes de glissement <110> {111} , <110>{110} et <110> {100} dans le ferrite de Nickel, la chromite Fe Cr_2O_4 , et Mg $A\ell_2O_4$ [33 à 38], qui sont respectivement des spinelles inverse, direct^{*}, et partiellement désordonné. Ceci montre que l'ordre cationique a peu d'influence sur le choix des systèmes de glissement. Les observations en microscopie électronique par la méthode des faisceaux faiblement excités ne révèlent pas de dissociation ou des dissociations très faibles^{**} (\sim 25 Å).

- A haute température, Duclos et al [9] ont clairement montré que suivant l'axe de compression choisi, on peut activer les glissements <110> {111} ou <110> {110} dans l'aluminate de magnésium n = 1,1,

* La chromite étudiée est un minéral naturel dont le refroidissement s'est étendu sur des temps géologiques. En outre, les ions Cr³⁺ présentent une très grande affinité pour les sites 0 d'après Ulmer [21]. Ce minéral est généralement considéré comme peu désordonné, même aux hautes températures.

****** Il est possible qu'à cause de la grande friction de réseau à basse température ces dislocations ne puissent pas atteindre leur largeur de dissociation d'équilibre.

contrairement à ce qui était généralement admis auparavent (glissement {111} uniquement pour n voisin de 1 ou 3, et glissement {110} pour n voisin de 2). En outre, la microscopie électronique révèle des dissociations assez larges (\sim 500 Å pour n = 3,5 [12], \sim 200 Å pour n = 1,8 et \sim 100 Å pour n = 1,1 [9]). Les dissociations se font par montée des partielles, et en début de déformation les dislocations présentent des orientations préférentielles marquées.

Il faut donc distinguer, dans la discussion des systèmes de glissement et des dissociations possibles dans le spinelle, les cas des déformations à haute et basse températures.

Nous discuterons de façon détaillée le cas de la haute température aux chapitres IV et V.

A basse température, les systèmes de glissement sont vraisemblablement déterminés par les modes de dissociation glissiles possibles. Les arguments d'ordre électrostatique de Hornstra en faveur du glissement {111} ne sont pas déterminants. Les charges de coeur peuvent en effet être écrantées par des lacunes de composition pour n>1 [31] . Ou bien une dislocation coin peut annuler sa charge en prenant de légères ondulations (d'amplitude égale à une fraction de b) sans augmenter sensiblement son énergie de ligne.

Par ailleurs, Van Der Biest et Thomas [39] ont étudié d'un point de vue géométrique les diverses fautes possibles conservatives ou non - de la structure spinelle en comparant divers paramètres tels que la distance intercations la plus petite et les éléments (coin, arêtes ou faces) partagés par les tétraèdres et octaédres occupés. Veyssière et al [33, 40, 41] ont calculé les énergies de diverses fautes dans la structure spinelle, par une méthode d'interaction de paires. Les effets de polarisation ne sont pas pris en compte, ni la dilatation possible au niveau de la faute (qui conduirait à une dépendance en pression de confinement de la largeur de dissociation). Ces calculs sont cependant plus fiables que les seules considérations géométriques des voisinages de la faute de Van der Biest et Thomas. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1

Energies de faute dans le spinelle Mg A_{23}^{0} en J/m² Les fautes non conservatives^{*} sont notées RF tandis que les fautes glissiles sont notées GF [33]

type de faute	Nature	Statistique	direct	inverse
$(110) \frac{1}{4} [110]$	RF	1,4	3,4	1,5
$(100) \frac{1}{4} [011]$	GF	3	1,3	2,7
$(112) \frac{1}{4} [1\overline{10}]$	GF	5,9	4,0	8,0
(111) 1/4 [110]	GF	7	5,5	5,9
$(111) \frac{1}{6} [11\overline{2}]$	GF	7,6	3,0	11,2
$(100) \frac{1}{4} [110]$	RF	7,6	6,8	3,6
(110) ¹ / ₄ [1T0]	GF	9,1	6,8	10,0

 * Les fautes RF considérées sont neutres et conservent la composition chimique du matériau.

Ces résultats interprètent bien le glissement {100} dans l'hypothèse d'une dissociation en deux partielles colinéaires ; par contre ils expliquent mal le glissement {110} et surtout le glissement {111} qui est le plus fréquemment observé sur des échantillons indentés. Les mécanismes gouvernant le choix des systèmes de glissement dans la structure spinelle à basse température ne semblent donc pas complètement élucidés à l'heure actuelle.



On décrit dans ce chapitre les diverses techniques qui ont été utilisées pour l'étude par microscopie électronique en transmission (MET) des dislocations et des précipités dans le spinelle. Les observations elles-mêmes sont reportées dans les chapitres suivants.

2.1 PREPARATION DES LAMES MINCES POUR L'OBSERVATION EN M.E.T.

On a caractérisé d'une part les phases précipitées sur des échantillons minces chauffés dans le microscope par le faisceau électronique lui-même (voir chapitre III), et d'autre part les sous-structures de dislocations dans des échantillons déformés soit par indentation à température ambiante, soit en fluage ou à vitesse constante, à haute température. Pour ces dernières expériences, nous avons étudié deux types d'éprouvettes déformées, dont les orientations favorisent respectivement les glissements {110} <110> et {111} <110>. Les orientations cristallographiques de ces deux types d'éprouvettes sont reportées figure 5.

A l'aide d'une scie diamantée (Buehler ISOMET), on découpe dans ces éprouvettes des lames d'épaisseur voisine de 0,2mm, de diverses orientations selon les problèmes à étudier (lames parallèles aux plans de glissement ou parallèles aux faces de l'éprouvette).

Le préamincissement conduit à des lames de 30 microns d'épaisseur, bien polies mécaniquement à la pâte diamant. Etant donnée la petite taille des lames (au maximum 2x6 mm²), on les a collées sur des plaquettes de verre pour pouvoir les manipuler aisément. Une méthode pratique, qui permet à la fois d'assurer une bonne planéité et de contrôler l'épaisseur des échantillons en cours de préamincissement consiste à creuser une petite cuvette dans la plaquette de verre par attaque à l'acide fluorhydrique concentré, les bords de la plaquette étant protégés par une laque. Après un étalonnage facile, la durée de l'attaque à l'acide fluorhydrique permet d'obtenir des cuvettes de profondeur appropriée. Comme colle, nous avons utilisé le baume du Canada qui permet de réaliser des films





Orientations cristallographiques des éprouvettes déformées à haute température. Le plan ombré est un des plans de glissement activés.



Fig. 6

Support de verre permettant de polir mécaniquement de petits échantillons.



très minces ; on décolle alors en chauffant. La figure 6 représente ce support de verre avec l'échantillon.

Pour l'amincissement final, nous avons utilisé deux méthodes.

a) Amincissement chimique.

Cette méthode ne nécessite aucun investissement coûteux, mais elle ne permet pas de conserver le repérage d'une direction donnée. Par exemple, dans une lame mince parallèle à (100), les deux directions [001] et [010] qui sont cristallographiquement équivalentes ne peuvent pas être distinguées par diffraction lors de l'étude en microscopie électronique. Néanmoins elles peuvent n'être pas du tout équivalentes dans l'échantillon déformé (orientations différentes par rapport à la contrainte appliquée).

En outre, la température du bain de polissage varie avec l'orientation de la face à polir. Nous avons utilisé l'acide orthophosphorique concentré et chaud, suivant les indications de-Lewis [2] :

-	300°	С	pour	une	face	$\{100\}$
-	350°	С	pour	une	face	{110}
-	450°	С	pour	une	face	{111}

Nous n'avons obtenu par cette méthode, de bonnes lames minces transparentes en microscopie électronique conventionnelle (100 kV) que pour l'orientation {100}, car plus la température est élevée, plus la viscosité du bain augmente et il devient très difficile de recueillir la lame mince. De plus, sa surface se couvre d'un dépôt blanc de phosphate difficile à dissoudre.

Pour les lames polies à 300° C, ce dépôt ne se forme pas ; on rince donc l'échantillon à l'eau chaude, puis à l'alcool et on le place dans une grille double type "huitre", qui permet de le manipuler assez facilement.

b) Amincissement ionique.

Cette méthode permet de conserver une direction donnée. Nous procédons comme suit. L'échantillon bien poli, de 30μ d'épaisseur, est collé sur un support mince de cuivre de 3mm de diamètre, qui est percé d'un trou ovale. La forme du trou permet le repérage d'une direction choisie (la direction de compression, par exemple). Après divers essais, les conditions d'amincissement qui semblent le mieux adaptées au spinelle Mg Al₂O₄ sont :

- tension : $7 \, kV$,

- angle d'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau : 15°.

Pour notre appareil (IMMI Σ - Commonwealth -) la durée d'amincissement est approximativement 30 heures. Nous avons obtenu de meilleurs résultats en abaissant la tension à 5 kV et l'angle d'attaque à 13° à la fin de l'amincissement.

Enfin, il s'est avéré utile de vaporiser un léger dépot de carbone sur les échantillons amincis ioniquement pour éviter les problèmes de charge dans cet isolant (les charges provoquent des déflexions du faisceau électronique qui entraînent un très fort astigmatisme des images). Le film de carbone, en rendant les échantillons conducteurs en surface, évite ce problème sans altérer de façon sensible la qualité des images.

2.2 DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES NECESSAIRES A LA M.E.T.

La majeure partie de notre travail a été réalisée sur un microscope de 100 kV (Philips EM 300), bien adapté à la caractérisation des défauts ainsi qu'à l'étude de la structure fine des dislocations. Cependant, l'observation est limitée à des plages d'épaisseur inférieure à 5.000 Å, et ne donne peut-être pas une image complète des sous-structures de dislocations présentes dans l'échantillon massif.

Nous avons réalisé quelques observations sur le microscope à très haute tension du laboratoire d'optique électronique de Toulouse, avec une tension d'accélération de 1000 kV, ce qui augmente notablement le pouvoir de pénétration. On peut ainsi examiner des échantillons de plusieurs microns d'épaisseur et, par conséquent, des plages plus étendues et plus représentatives. Nous avons ainsi pu confirmer les observations de sous-structures faites à 100 kV et évaluer des densités de dislocations dans des volumes plus importants.

L'étude par microscopie électronique des dislocations et de leur contraste, tant en champ clair qu'en faisceau faible, nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres (facteurs de structure, distances et angles entre plans...) qui doivent être calculés avant de commencer les observations.

Le groupe spatial du spinelle (dont dépend la géométrie des diagrammes de diffraction) est encore controversé. En effet, un très léger déplacement des ions octaédriques de leur position idéale transformerait le groupe Fd3m en F $\overline{4}$ 3 m [42 à 47]. Nous avons calculé les facteurs de structure dans l'hypothèse du groupe F d 3 m, en supposant que les divers ions sont dans les positions de la structure "spinelle direct", et avec u (paramètre de distorsion du réseau d'oxygène) = 0,387.

Les réflexions interdites sont alors :

h.k.l pour h k l de parités différentes,
h.k.o pour h + k = 4n + 2 (5)

Les divers paramètres utiles reportés dans le tableau 2 sont :

* le facteur de structure pour la réflexion g = h k l

$$F_{g} = \sum_{n} f_{n} \exp 2\pi i \left(h x_{n} + k y_{n} + \ell z_{n}\right)$$
(6)

la somme étant étendue aux n atomes de la maille élémentaire, et f_n étant le facteur de diffusion électronique de l'atome n. On a pris pour f_n les amplitudes de diffusion des atomes neutres Mg, Al et O données par Doyle et Turner [48].

* la distance d'extinction correspondante [49]

$$\xi_{g} = \frac{\Pi \Omega \cos \Theta_{B}}{\lambda F_{g}}$$
(7)

où Ω est le volume de la maille élémentaire, Θ_{B} l'angle de Bragg de la réflexion \vec{g} , et λ la longueur d'onde des électrons (λ = 0,037 Å pour une tension d'accélération de 100 kV). Dans le tableau 2 on a également reporté les distances interréticulaires ; on a cependant limité ce tableau aux plans les plus denses (bas indices) présentant des facteurs de structure pas trop faibles, c'est-à-dire pouvant être utilisés comme plans réflecteurs pour former des images.

g {h k &}	d (Å) hkl	F _g (Å) pour 100 kV	ξ _g (Å) pour 100 kV
111	4,668	22,6	1980
220	2,858	22,9	1960
311	2,438	31,8	1410
222	2,334	10,1	4420
400	2,021	65,3	690
422	1,650	10,6	4240
511	1,556	28,8	1560
333	1,556	7,5	5950
440	1,429	61,6	730
444	1,167	31,3	1430
800	1,011	37,4	1200
ļ		1	1

Та	ь1	oau	2
ı a	U 1	eau	<u> </u>

2.3 CARACTERISATION DES VECTEURS DE BURGERS.

Pour les observations en champ clair, on s'est toujours placé dans les conditions dites cinématiques [49,50], c'est-à-dire avec un écart aux conditions de Bragg s_g assez grand. Pour des images en deux ondes, le critère de non-contraste (extinction) d'une dislocation dans un milieu élastique isotrope est alors :

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$$

$$\vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) = 0$$
(8)

où \vec{u} est le vecteur unitaire porté par la ligne de dislocation.

Ces conditions s'appliquent de façon très satisfaisante au spinelle et la première condition est même fréquemment suffisante, le non respect de la seconde condition entraînant un contraste résiduel faible, aisément reconnaissable avec un peu d'habitude.

Il suffit donc de trouver deux réflexions \vec{g}_1 et \vec{g}_2 pour lesquelles la dislocation est hors constraste pour obtenir la direction de $\vec{b}(\vec{b}//\vec{g}_1 \wedge \vec{g}_2)$. La figure 7 illustre l'application du critère (8) à un noeud de dislocations et la règle de Frank (au noeud $\Sigma \vec{b}_i = 0$) permet de vérifier la cohérence de l'indexation des divers \vec{b}_i .

Notons qu'il est également utile de réaliser des images des dislocations avec un bon contraste, c'est-à-dire, avec des réflexions \vec{g} ayant un grand facteur de structure et telles que $\vec{g}.\vec{b} \neq 0$. Pour ces deux types d'observations (dislocations hors contraste et en contraste), on constate expérimentalement que les réflexions {400} et {440} donnent les meilleures images (et extinctions), ce qui est en bon accord avec le tableau 2. Cependant, certaines réflexions peuvent ne pas être accessibles (elles exigeraient des basculements prohibitifs de l'échantillon) et on a souvent été amené à utiliser des réflexions {311} et {511} qui donnent des contrastes beaucoup moins bons.

2.4 OBSERVATION DES DEFAUTS EN FAISCEAU FAIBLEMENT EXCITE.APPLICATION AU SPINELLE [10].

La méthode des faisceaux faiblement excités a été développée par Cockayne à partir de 1969 [51]. Elle permet d'obtenir des images très fines de sorte que les dissociations faibles deviennent visibles et les vecteurs de Burgers des partielles peuvent être caractérisés par application des critères habituels. En outre, les images fines sont très proches des positions réelles des dislocations partielles de sorte que l'on peut mesurer avec précision leur séparation et en déduire la valeur de l'énergie de faute



Fig. 7

Série de micrographies prises avec différentes conditions de réflexion, permettant de caractériser les vecteurs de Burgers des dislocations du nœud.

d'empilement. Cette méthode a été appliquée avec succès aux métaux et aux semi-conducteurs covalents mais il y a eu peu d'études jusqu'à présent sur les oxydes. Nous avons extensivement utilisé cette méthode pour caractériser les modes de dissociation des divers types de dislocations produites au cours de la déformation plastique du spinelle.

Dans une première partie on rappelle brièvement les principes de la méthode, puis dans la deuxième partie on l'applique au spinelle et en particulier aux configurations de coeur qui sont effectivement trouvées dans ce matériau.

2.4.1 Théorie approximative du contraste.

On suit ici les calculs de De Ridder et Amelinckx [52] qui ont utilisé l'approximation habituelle de la colonne en théorie cinématique [49].

L'amplitude diffractée dans le faisceau faiblement excité \vec{g} par une colonne de cristal est (figure 8)

$$A_{\overrightarrow{g}} = \begin{cases} z \\ e \\ 0 \end{cases} e^{2\pi i \left(s_{\overrightarrow{g}} \cdot z + \overrightarrow{g} \cdot \overrightarrow{R}\right)} dz \qquad (9)$$

avec

 s_{a}^{*} : écart à la condition de Bragg

R : champ de déplacement du à la dislocation.

On divise alors la colonne en 3 zones successives I, II et III (figure 8), la région II d'épaisseur ζ contenant le coeur de la dislocation en son centre. Dans cette région, \vec{R} est développé en série de Taylor.

$$\vec{R} = \vec{R}_{z=z_1} + (z - z_1) \left(\frac{\partial R}{\partial z}\right)_{z_1} + \dots$$
(10)

Dans les régions I et III, \vec{R} est petit et \vec{g} . \vec{R} est négligeable, de sorte que :

$$A_{\vec{g}} = \int_{I} e^{2\pi i s_{\vec{g}} \cdot z} dz + e^{2\pi i \vec{g} \cdot [\vec{R}_{z=z_1} - z_1(\frac{\partial \vec{R}}{\partial z})_{z_1}] \int_{II} e^{2\pi i (s_{\vec{g}} + \vec{g} \cdot (\frac{\partial \vec{R}}{\partial z})_{z_1}] z} dz$$
$$+ \int_{III} e^{2\pi i s_{\vec{g}} \cdot z} dz \qquad (11)$$





Dislocation dans une lame mince ; approximation de la colonne.



Fig. 9

Diagramme phase-amplitude, correspondant à l'intègrale sur une colonne (équation 11) a) $s'_{\overline{g}} \neq 0$; b) $s'_{\overline{g}} = 0$ l'amplitude est maximum Les plans réflecteurs de normale \tilde{g} sont donc divisés en 3 portions. Les portions I et III sont assimilées au cristal parfait, l'écart aux conditions de Bragg s_g est grand. Dans la région II imparfaite, l'écart aux conditions de Bragg vaut :

$$s'_{\vec{g}} = s_{\vec{g}} + \left(\frac{\partial \vec{g} \cdot \vec{R}}{\partial z}\right)_{z_1}$$
 (12)

Il varie avec x, la position de la colonne car \vec{R} dépend de x. L'amplitude est maximum pour la valeur x_{Max} de x telle que s' $\frac{1}{g} = 0$ [51, 53]. On a représenté figure 9 le diagramme phase-amplitude correspondant à l'équation (11). La partie centrale, de rayon de courbure $1/2\Pi s' \frac{1}{g}$ correspond à la zone II contenant la dislocation et les deux parties circulaires, de rayon de courbure petit $1/2\Pi s_{q}$, correspondent aux zones I et III.

Pour une dislocation parfaite en milieu élastique isotrope, le champ de déplacement est :

$$\vec{R} = \frac{b}{2\pi} \left[\Theta + \varepsilon \frac{\sin 2\Theta}{4(1-\nu)}\right]$$
(13)

avec $\varepsilon = 0$ pour une dislocation vis et $\varepsilon = 1$ pour une dislocation coin. Un calcul simple donne la position :

$$x_{Max} = \frac{\vec{g} \cdot \vec{b}}{2\Pi s_{\vec{g}}} (1 + \frac{\varepsilon}{2(1 - v)})$$
(14)
Près du pic, l'intensité (A²) varie comme $\left[\frac{\sin(\Pi \zeta s_{\vec{g}})}{\Pi s_{\vec{g}}}\right]^{2}$
sorte que l'intensité maximum est :

$$I_{Max} = \lim_{g \to 0} s_{\vec{g}} \to 0 \quad \left[\frac{\sin(\Pi \zeta s_{\vec{g}})}{\Pi s_{\vec{g}}}\right]^{2} = \zeta^{2} \quad (15)$$

On évalue approximativement ζ , l'épaisseur de la zone contenant la dislocation en notant que, près du coeur, la variation de $\vec{g}.\vec{R}$ est au plus égale à $\vec{g}.\frac{\vec{b}}{2}$. Pour x = x_{max} , s $\frac{1}{g}$ est nul et, d'après (12),

de

$$0 = s_{\vec{g}} + \left(\frac{\partial \vec{g}.\vec{R}}{\partial z}\right)_{z_{1}} \# s_{\vec{g}} + \frac{\Delta \vec{g}.\vec{R}}{\Delta Z} \leq s_{\vec{g}} + \frac{\vec{g}.\vec{b}/2}{\zeta} \quad \text{ou}$$

$$\zeta \leq \frac{1}{2} \left| \frac{\vec{g}.\vec{b}}{s_{\vec{g}}} \right|^{1} \qquad (16)$$

Enfin, l'épaisseur de l'image 2∆x est la largeur à mi-hauteur du profil d'intensité. On a :

$$\frac{\mathrm{Imax}}{2} = \frac{\zeta^2}{2} = \left[\frac{\sin(\Pi\zeta s'\overline{g})}{\Pi s'\overline{g}}\right]^2 \quad \text{avec}$$

$$s'\overline{g} = s\overline{g} + \left(\frac{\partial \overline{g}.\overline{R}}{\partial z}\right)_{\substack{z=z_1\\x=x_{\max}\pm\Delta x}} \simeq \Delta x \left(\frac{\partial^2 \overline{g}.\overline{R}}{\partial z \partial x}\right)_{\substack{z=z_1\\x=x_{\max}\pm\Delta x}}$$

soit

$$2\Delta x \simeq \frac{1.40}{\Pi^2 s_{\vec{q}}^2} \quad (1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\nu)}) \tag{17}$$

2.4.2. Cas d'une dislocation dissociée.

Le champ de déplacement, en un point de la colonne est simplement la superposition des champs des deux dislocations partielles. Cockayme [53] a calculé la séparation apparente d' des deux images des partielles dans le cas d'une dissociation glissile dans un plan parallèle à la lame mince. Il trouve :

$$d' = \sqrt{d^{2} + \frac{(a+c)^{2}}{a^{2}c^{2}} + \frac{2(a+c)d}{ac} - \frac{4d}{a}}$$
(18)

avec d, la vraie largeur de dissociation et

$$a = \frac{-s_{\vec{g}}}{\frac{\vec{g}}{2\pi} \cdot (\vec{b}_{1} + \frac{\vec{b}_{1c}}{2(1-\nu)})} ; c = \frac{-s_{\vec{g}}}{\frac{\vec{g}}{2\pi} \cdot (\vec{b}_{2} + \frac{\vec{b}_{2c}}{2(1-\nu)})} (19)$$

 \vec{b}_1 et \vec{b}_2 étant les vecteurs de Burgers des deux partielles et \vec{b}_{1c} et \vec{b}_{2c} leurs parties coin.

En fait, en prenant s $_{g}$ grand, on a sensiblement d' = d. D'un point de vue pratique, les précautions à prendre pour avoir de bonnes images fines et contrastées et une bonne évaluation de la largeur de dissociation sont, d'après Cockayne [51, 53]
* $s_{\dot{a}} > 0,02 \text{ Å}^{-1}$

* $s_{\vec{q}} \cdot \xi_{\vec{q}}$ (grandeur sans dimension) ≥ 5 (20)

* aucune réflexion ne doit être fortement excitée.

On obtient ainsi des largeurs d'image de l'ordre de $2\Delta x \approx 20$ Å, tandis que le déplacement de l'image par rapport à la ligne de dislocation n'excède pas $x_{Max} \sim 10$ Å et, pour des dislocations dissociées, la correction indiquée par l'équation (18) est très faible (environ 2%).

2.4.3. Cas des dissociations sessiles dans le spinelle.

On montrera plus loin que les dislocations dans le spinelle sont généralement dissociées de façon sessile (voir chapitre V). On considère donc ici le cas d'une dislocation coin dissociée par montée en deux partielles de vecteurs de Burgers colinéaires $\frac{1}{2}$ \vec{b} . Le plan de dissociation normal à \vec{b} fait l'angle α avec le faisceau électronique (fig. 10).

Les champs de déplacement des deux partielles sont respectivement :

$$\vec{R}_{1} = \frac{\vec{b}}{4\pi} [\Theta_{1} + \alpha + \frac{\sin 2(\Theta_{1} + \alpha)}{4(1 - \nu)}]$$
(21)

$$\vec{R}_2 = \frac{\vec{b}}{4\pi} [\Theta_2 + \alpha + \frac{\sin 2(\Theta_2 + \alpha)}{4(1 - \nu)}]$$

Les positions des images des partielles sont telles que

$$0 = s_{\vec{g}} + \left[\frac{\partial}{\partial z} \quad \vec{g} \cdot (\vec{R}_1 + \vec{R}_2)\right] \qquad (22)$$

où z_i est la côte à laquelle le plan réflecteur présente un point d'inflexion, soit sensiblement $z_i = z_1$ pour la première partielle et $z_i = z_2$ pour la seconde.



Cas d'une dislocation coin dissociée par montée dans un plan incliné par rapport au plan de la lame mince.

BUS

Le calcul de la séparation des images est un peu plus compliqué dans ce cas. On obtient, pour la première partielle, en posant $\Theta_1 = \operatorname{Arc} \operatorname{tg} (z_1 - z)/x \text{ et } \Theta_2 = \operatorname{Arctg} (z_2 - z)/(x - d \sin \alpha)$ $\frac{4 \Pi s_{\overrightarrow{g}}}{\overrightarrow{g} \cdot \overrightarrow{b}} = \left[1 + \frac{\cos 2(\Theta_1 + \alpha)}{2(1 - \nu)}\right] \frac{x}{x^2 + (z_1 - z)^2} + \left[1 + \frac{\cos 2(\Theta_2 + \alpha)}{2(1 - \nu)}\right] \frac{x - d \sin \alpha}{(x - d \sin \alpha)^2 + (z_2 - z)^2}$ (23) Mais pour $z = z_1$ on a $\Theta_2 = -\frac{\Pi}{2} - \alpha$ et $\Theta_1 = 0$, de sorte que (23) se simplifie en : Ax³ - x² [B + 2 A d sin (1 - 2\nu)] + x [Ad² + 2Bd sin (1 - 2\nu)] - Bd² = 0 (23) avec A = $\frac{8 \Pi (1 - \nu) s_{\overrightarrow{g}}}{\overrightarrow{d} \cdot \overrightarrow{b}}$; B = 2(1 - \nu) + \cos 2\alpha (24)

La solution physiquement acceptable (x=x₁ petit) de l'équation (23') s'obtient numériquement et donne le décalage du pic de contraste par rapport à la partielle. En prenant d \approx 100 Å, $\vec{g}.\vec{b} = 2$, $\vec{s_g} \approx 2.10^{-2} \text{ Å}^{-1}$, v = 0,25 [29], le décalage n'atteint jamais 14 Å. (fig. 11a).

De même, pour la seconde partielle en $z = z_2$, on a $\Theta_1 = \frac{\pi}{2} - \alpha$ et $\Theta_2 = 0$. En outre, en posant $y = x - d \sin \alpha$, le deuxième pic de contraste est donné par l'équation :

 $Ay^3 - y^2 [B - 2Ad \sin \alpha + (1-2\nu)] + y[Ad^2 - 2Bd \sin \alpha - d \sin \alpha(1-2\nu)] - Bd^2 = 0$ (25)

Sa solution physiquement acceptable $(y=y_2 \text{ petit})$ est également calculée numériquement ; elles est très proche de x_1 (sur la figure 11a avec les échelles adoptées, y est indiscernable de x) de sorte que la séparation apparente des partielles d' = $x_2 - x_1 =$ d sin $\alpha + y_2 - x_1$ est très proche de d sin α , la projection de la largeur de dissociation.

L'erreur relative $\frac{d' - d \sin \alpha}{d \sin \alpha}$ est au maximum 5% dans les conditions admises plus haut (d = 100 Å, $\vec{g} \vec{b} = 2$, $s_{\vec{g}} \approx 2.10^{-2} \text{Å}^{-1}$) et est donc complètement négligeable (fig. 11b).





- a) décalage du pic de contraste d'une partielle par rapport à sa position réelle, en fonction de l'inclinaison α du plan de dissociation,
- b) variation en fonction de α , de l'écart entre la séparation apparente des partielles et la projection de la largeur de dissociation sur le plan de la lame.

Ceci n'est pas étonnant car les deux partielles ont le même vecteur de Burgers, et les décalages entre pics de contraste et dislocations se font dans le même sens.

Il faut cependant remarquer que, des 3 conditions stipulées par Cockayne (20), les deux dernières sont aisément réalisables dans le spinelle (ξ_g est grand), par contre la condition s $\geq 0,02$ Å⁻¹ est très difficilement accessible^{*}. Nous avons généralement travaillé avec s $\simeq 10^{-4}$, pour lequel l'erreur relative $\frac{d'-d \sin \alpha}{d \sin \alpha}$ reste encore tout à fait négligeable.

2.5 DETERMINATION DE L'ORIENTATION DES LIGNES DE DISLOCATIONS.

Il a souvent été important, lors de nos observations, de déterminer de façon précise, la direction \vec{l} d'une ligne de dislocation, en particulier lorsqu'on a affaire à des dislocations bien rectilignes. C'est une bonne méthode pour déterminer les plans de glissement activés au début de la déformation, plans (\vec{l}, \vec{b}) ou pour déterminer si les dislocations sont bien confinées dans leur plan de glissement. La connaissance précise de \vec{l} a également été nécessaire pour caractériser le plan de faute pour l'étude de la structure fine des dislocations (§ 2.7).

Cette détermination de \vec{l} ne présente pas de difficultés mais est assez longue et fastidieuse. L'image d'une dislocation sur une micrographie est en effet la projection de la ligne de dislocation \vec{l} sur le plan de l'écran, parallèlement au faisceau d'électrons (fig. 12). \vec{l} se trouve dans le plan de projection défini par l'image de la ligne et la direction de projection (faisceau d'électrons). Il suffit donc de réaliser plusieurs micrographies pour diverses inclinaisons de la lame mince dans le microscope. La direction de la dislocation se trouve à l'intersection des plans de projection correspondants.

Comme l'information intéressante est l'orientation de $\vec{\ell}$ par rapport aux axes cristallographiques du cristal étudié, on utilise un référentiel OXYZ lié à ces axes cristallins. Lorsque la lame mince n'est pas inclinée, OZ coïncide avec la direction du faisceau

Les valeurs importantes de s correspondent à une intensité de g l'image très faible qui nécessitent des temps de pose élevés, et une mise au point délicate.



Fig. 12 : Projection d'une ligne I sur le plan de la micrographie ; la ligne est contenue dans la lame mince inclinée autour de l'axe X horizontal ; Z_i est la direction du faisceau d'électrons.







Fig. 13

Exemple de détermination de l'orientation d'une ligne de dislocation (dislocation marquée d'une flèche).

électronique et OX avec l'axe de basculement du porte-objet^{*}. Pour une inclinaison donnée de l'échantillon τ_i , le faisceau électronique apparait, dans notre référentiel, incliné de $-\tau_i$ sur l'axe OZ (soit Z_i cette direction), tandis que sur la micrographie la projection ℓ_i de la dislocation fait un angle β_i avec l'axe de basculement OX. On peut donc reporter sur une projection stéréographique de pôle OZ, le plan (Z_i , ℓ_i) qui contient la vraie direction $\overline{\ell}$ de la dislocation, et l'intersection de plusieurs de ces plans de projection donne $\overline{\ell}$.

Notons que cette détermination graphique de \vec{t} n'est précise que si les divers plans sécants (Z_i, l_i) (représentés par des arcs de cercle sur la projection stéréographique) font entre eux des angles pas trop petits (au moins 10 à 15°). La figure 13 illustre la méthode exposée.

2.6 CARACTERISATION DES DEFAUTS PLANS.

Un défaut plan est caractérisé par son plan de faute P et son vecteur de faute \vec{R} , non nécessairement contenu dans P. La faute présente un contraste caractéristique de franges pour des conditions de diffraction \vec{g} telles que $\vec{g}.\vec{R}$ non entier. Comme \vec{R} est nécessairement plus petit qu'une période du réseau on le détermine sans ambiguité par une série de micrographies prises sur la même région avec des conditions \vec{g} différentes. Les images sans contraste de frange permettent d'évaluer $\vec{R}.^{**}$

D'autre part le plan de faute lui-même est déterminé en le mettant vertical par des rotations appropriées de la lame mince (on incline l'échantillon autour de la trace du défaut).

- * Notons que lors du basculement τ autour de OX, cette direction OX ne change pas et reste parallèle au plan de la micrographie. En outre, pour indexer les axes de références OX, OY, OZ par rapport aux axes cristallographiques, le plus pratique est de faire apparaître, en diffraction, une coupe simple (par exemple (001)), et de reporter sur la projection stéréographique les directions importantes (comme [100], [001] etc... dans l'exemple cité).
- ** On peut noter que les "bons" plans réflecteurs {440} et {400}ne donnent pas de frange pour les fautes habituelles du spinelle ($\vec{R}=1/4$ <110>); il faut utiliser des réflexions moins intenses ({220}, {311}) pour visualiser ces défauts par un contraste caractéristique de franges II ($\vec{g} \cdot \vec{R} = 1/2$) [49-50].

2.7 CARACTERISATION DES PLANS DE DISSOCIATION.

Les dislocations présentes dans les échantillons déformés à haute température sont dissociées en deux partielles de vecteurs de Burgers $\frac{1}{4}$ <110>, bordant une faute d'empilement. En principe, la méthode exposée ci-dessus est applicable à la caractérisation du défaut d'empilement, et en particulier à la détermination de son plan.

En fait, cette méthode n'est pas applicable car la largeur de dissociation est bien trop faible (de l'ordre de 100 Å) pour que l'on puisse apprécier, dans ce cas, pour quelle inclinaison de la lame mince le plan de faute est vertical. En outre, dans un défaut d'empilement, l'interfrange est égal à ξ_g , la distance d'extinction, et la largeur de dissociation est bien inférieure à ξ_g , de sorte que, pour les dislocations parallèles à la lame mince, on n'observe pas de frange dans le ruban de dissociation.

Nous avons donc mis au point une autre méthode de détermination des plans des rubans dissociés qui est plus longue et demande beaucoup de minutie, mais permet de caractériser les plans de dissociation [9à11] . Ceci nous a permis de montrer que les dislocations dans le spinelle sont généralement dissociées de façon sessile (dissociation de montée).

Cette méthode consiste à se proposer divers plans de dissociation possibles (plans denses d'indices simples), à déterminer, pour chaque hypothèse, la largeur apparente de dissociation pour diverses inclinaisons de la lame mince, et à comparer ces prédictions aux valeurs trouvées expérimentalement pour ces mêmes inclinaisons.

Soit donc (fig. 14a) $\vec{\ell}$ la direction des deux partielles parallèles bordant le ruban de faute et P le plan de ce ruban ; il contient $\vec{\ell}$ et \vec{d} , la largeur du ruban. D'autre part, soit I le plan de projection (plan de la micrographie, perpendiculaire au faisceau électronique). Les partielles se projettant sur I suivant deux lignes parallèles de direction $\vec{\ell}_p$ (déterminée expérimentalement) et de séparation $\delta \underline{qui}$ n'est pas la projection de \vec{d} . Soit \vec{d}_p la projection de \vec{d} . On voit facilement sur la figure 14a que l'on a :

 $\delta/d = \sin(\vec{d}_p, \vec{k}_p) \cos(\vec{d}, \vec{d}_p)$ (26)



AUS CILLA

Principe de la détermination du plan de dissociation P ; Π est le plan de la micrographie :

- a) projection de la dislocation dissociée sur II,
- b) détermination sur une projection stéréographique des deux angles utilisés dans l'équation (26):

 $\delta/d = \sin (d_p, \ell_p) \cos (d, d_p)$

On détermine \vec{l} par la méthode décrite dans le paragraphe 2.5. Il passe par cette direction un certain nombre de plans denses qui peuvent à priori être des plans de dissociation. Pour chacun de ces plans, on construit, sur une projection stéréographique^{*} (fig 14 b) la direction \vec{d} (normale à \vec{l} dans le plan P en question) ainsi que \vec{d}_p la projection sur Π de ce vecteur \vec{d} . On mesure alors les angles (\vec{d}_p, \vec{k}_p) et (\vec{d}, \vec{d}_p) dont on déduit la valeur du rapport sans dimension δ/d . On recommence ce calcul pour diverses inclinaisons de l'échantillon (divers angles entre P et Π), et pour chaque plan P possible.

Les micrographies correspondant aux diverses inclinaisons de l'échantillon permettent de mesurer δ , et on reporte ces valeurs en fonction de l'inclinaison φ^{**} . (fig 15a). La comparaison de cette courbe expérimentale avec les variations de δ/d pour les divers plans P possibles, détermine le bon plan de dissociation sans ambiguité, (si toutefois celui-ci a été pris en compte parmi les plans P possibles) (fig. 15).

Notons que pour pouvoir apprécier δ avec précision, il faut réaliser les micrographies sous diverses inclinaisons en faisceau faiblement excité, à fort grandissement, et en gardant les mêmes conditions de diffraction (même \dot{g} , même s), avec des valeurs de s suffisamment grandes pour avoir des images fines. De cette façon, les corrections provenant des décalages entre pics de contraste et position réelle des dislocations, sont négligeables (voir §2.4).

- * Il est commode d'utiliser le même référentiel lié aux axes cristallographiques qu'en 2.5; ceci permet de trouver rapidement les plans denses contenant $\vec{\ell}$.
- ****** En fait, nous avons utilisé un porte objet "rotation-basculement" qui nous semble le plus pratique pour ce genre de travail ; pour garder le même \vec{g} tout en modifiant l'inclinaison φ on doit évidemment modifier l'angle de rotation α de la lame dans son plan. En toute rigueur, il faudrait donc tracer la surface $\delta(\varphi, \alpha)$. Sur la figure 15b, on a eu soin évidemment de calculer les courbes δ/d pour les valeurs de α utilisées expérimentalement.





BUS

- a) largeur de dissociation apparente δ en fonction de l'inclinaison φ de la lame,
- b) courbes calculées $\delta/d = f(\varphi)$ pour les divers plans de bas indices contenant la ligne de dislocation.



Série de micrographies en faisceau faible de la même dislocation pour diverses inclinaisons de la lame. Elles correspondent aux points expérimentaux de la figure 15, appelés a, b...



g = 0.44, $s_g \sim 2.10^{-2} A^{-1}$, $w = \left| s_g \xi_g \right| \sim 17$



BUS

Profil au microdensitomètre du négatif correspondant à la figure 16c.

La série de micrographies de la figure 16 a été réalisée avec un grandissement x 67.000 (position M 19 sur le microscope Philips EM 300). Les largeurs apparentes de dissociation δ sont mesurées avec le maximum de précision en analysant les négatifs au microdensitomètre. Un exemple de profil microdensitométrique est reporté figure 17^{*}. La mesure de δ est effectuée en divers endroits le long des lignes de dislocations ; c'est ce qui donne les batonnets d'incertitude sur la courbe $\delta(\varphi)$, qui est comparée aux courbes calculées (fig 16). On voit que, pour la dislocation étudiée, il y a un excellent accord avec la courbe correspondant au plan (101).

Le cas analysé ci-dessus donne les caractéristiques suivantes : dislocation coin, de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{2}$ [101], de ligne [010] (plan de glissement (101)), dissociée en deux partielles colinéaires $\vec{b}_p = \frac{a}{4}$ [101], dans le plan (101) normal au vecteur de Burgers. Il s'agit donc d'une dissociation de montée. En outre, connaissant maintenant le plan de dissociation, on peut calculer la vraie largeur de dissociation ; on trouve d = 100 ± 10 Å.

^{*} Rappelons qu'il s'agit du profil d'intensité du négatif. On retrouverait le profil prédit par la théorie en reportant l'inverse de l'intensité transmise à travers ce négatif en fonction de la position.



Il existe de nombreuses phases (stables ou métastables) dérivées du spinelle MgO. n $Al_2 O_3$ riches en alumine (n > 1). Elles sont toutes baties sur un empilement compact C.F.C. d'ions O^- et on trouve des phases semblables (structure cristalline identique ou très proche dans divers systèmes tels que $Al_2 O_3$ - NiO, $Al_2 O_3$ - ZnO, $Al_2 O_3$ - Li₂ O, $Al_2 O_3$ - AlN ... Dans tous ces systèmes, ces diverses phases apparaissent dans la région riche en alumine de leur diagramme de phase. La nomenclature en usage est déduite de comparaisons avec les diverses alumines obtenues par déshydratation des hydrates d'alumine que l'on rappelle ci-dessous.

D'après Lejus [54], on a les réactions de déshydratation suivantes selon que l'on part du monohydrate orthorhombique $\alpha \ Al_2 \ 0_3 \ . \ H_2 0$ (Boehmite) ou du trihydrate monoclinique $\alpha \ Al_2 \ 0_3 \ . \ 3H_2 0$ (Gibbsite) ou encore du trihydrate $\beta \ Al_2 \ 0_3 \ . \ 3H_2 0$ (Bayerite, structure cristalline inconnue).



Dans les hydrates de départ, les 0⁻⁻ forment un sous-réseau non compact à cause des ions H⁺, mais dans toutes les alumines de transition (γ , δ , η , χ , χ , Θ) les ions 0⁻⁻ forment un réseau CFC plus ou moins distordu. Les cations qui n'occupent au début que les sites T et 0 de la structure spinelle (phase γ) se désordonnent et peuvent occuper les autres sites tétraédriques et octaédriques (phase δ). Dans la phase α , à plus haute température, ils n'occupent plus que des sites octaédriques. En chauffant des échantillons minces de spinelle dans le microscope, nous avons obtenu divers défauts de réseau et diverses phases riches en alumine, que nous avons caractérisés cristallographiquement et chimiquement. Nous retrouvons la plupart des phases déjà connues et une nouvelle phase (Θ). Les forts grandissements accessibles en microscopie électronique permettent en effet d'observer de très petits domaines qui ne peuvent pas être détectés par les méthodes usuelles de diffraction X. Nous n'observons jamais, par cette méthode, l'alumine α qui est la seule phase stable dans cette région du diagramme. Nous avons également étudié des échantillons flués à haute T° de spinelle Mg0.3,5 $A\ell_2O_3$. Dans ce cas, seule la phase $\alpha A\ell_2O_3$ précipite dans certains plans qui sont reliés à la direction de la contrainte appliquée.

Avant de décrire nos propres résultats, nous rappelons le diagramme de phases du système $MgO-Al_2O_3$ ainsi que les divers travaux antérieurs concernant la précipitation dans les spinelles.

3.1 REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS.

3.1.1. Diagramme de phase d'équilibre.

Plusieurs études [54 à 56] ont permis de connaître assez bien ce diagramme, tout au moins aux températures pas trop élevées. Il est représenté figure 18 et contient trois phases caractérisées. Ce sont :

* le périclase MgO, de structure Na CL qui peut dissoudre en solution solide jusqu'à environ 10% d'AL $_2$ O $_3$ (en moles) à haute température.

* le spinelle MgO·n Al_2O_3 : la composition stoechiométrique n = 1 est stable à toutes températures, tandis qu'à haute température, le rapport de composition peut varier de n \approx 6 pour les compositions riches en alumine à n = 0,8 [55-56] ou 0,6 [57] pour les compositions riches en magnésie.

* le corindon α Al₂O₃ rhombohédrique.





Diagramme de phase du système MgO-Al $_2^O_3$ d'après Lejus [54] γ phase spinelle, α phase corindon, δ phases quadratiques

Enfin, Lejus [54] a trouvé une quatrième phase appelée $\delta_{\mbox{Mg}}$ à cause de sa grande analogie avec l'alumine de transition $\delta.$ Cette phase $\delta_{\mbox{Mg}}$ est quadratique avec une composition voisine de n = 13 (\sim 93% d'Al₂O₃en moles) et n'est stable que dans un domaine de température réduit (entre 1800 C et la température de fusion voisine de 2000 C). En fait, Lefebvre [58, 59] a montré que les échantillons, de teneur en alumine comprise entre 90 et 95%, préparés par fusion de zone au four à image, suivie d'une trempe à l'eau sont toujours composés de trois phases cristallographiquement cohérentes (phase γ de type spinelle, δ_1 et $\delta_2).$ Ces phases δ_1 et δ_2 ont été étudiées en détail dans le cas de l'oxynitrure ALN.AL $_2^{O}_3$: δ_1 ALN est une phase à structure spinelle modulée, la période q étant variable et voisine de 3,5 ; 62 ALN possède également une structure spinelle modulée, avec une période rigoureusement égale à 3. Ces deux phases peuvent se déduire de la structure spinelle par l'introduction d'antiphases périodiques. Notons que l'on trouve également des phases δ quadratiques dans des diagrammes présentant de grandes analogies avec MgO·Al₂O₃. On connait ainsi δ_{Ni} et δ_{Li} qui apparaissent dans les régions riches en alumine des diagrammes Ni O - $A\ell_2O_3$ et $Li_2O_3 - A\ell_2O_3$ [54].

3.1.2. Précipitation et phases métastables.

En chauffant un spinelle non stoechiométrique (donc métastable à température ambiante) au dessus de 900 C, Saalfeld et Jagodzinski [60, 61] ont été les premiers à observer par rayons X une phase métastable monoclinique, qui par chauffage prolongé ou à plus haute température disparait au profit de α Al₂O₂ rhombohédrique. Cette phase appelée φ_{Mq} a une composition n = 13 [60, 61] ou n = 16 [54]. Elle semble apparaître d'autant plus facilement que le rapport de composition initial est plus grand. On retrouve ce type de phase métastable dans $A\ell_2O_3$ - Zn O [62]. En fait des études par microscopie électronique de Lewis [63] puis de Bansal et Heuer [64] ont montré qu'il n'y a pas une mais deux phases métastables φ_1 et φ_2 monocliniques. φ_1 , qui croît beaucoup plus vite, est celle qui avait déjà été caractérisée par rayons X. Pour ces deux phases les relations épitaxiales sont telles que le sous réseau anionique n'est affecté que très faiblement, seuls les cations se réarrangent.

Phase φ_1

La détermination des paramètres cristallins par rayons X donne [60, 61] :

$$a = 9,31 \text{ \AA}$$
; $b = 5,64 \text{ \AA}$; $c = 12,10 \text{ \AA}$; $\beta = 110^{\circ}46'$ (27)

et Lewis [63] donne les relations épitaxiales :

$$\{311\}_{\gamma} // (001)_{p} ; \langle 110 \rangle_{\gamma} // [010]_{p}$$
 (28)

où γ et P représentent le spinelle et le précipité respectivement. A partir de ces relations on obtient aisément les

relations d'orientations représentées figure 19, où le sous-réseau anionique n'est pas affecté. En prenant $a_0 = 8,00$ Å pour l'arête de la maille cubique du spinelle, on obtient à partir de cette figure 19 :

$$a = a_0 \sqrt{\frac{1}{8} + \frac{9}{8}} = 9,38 \text{ Å au lieu de 9,31}$$

$$b = a_0 /\sqrt{2} = 5,65 \text{ Å au lieu de 5,64} (29)$$

$$c = a_0 \sqrt{\frac{1}{8} + \frac{9}{4}} = 12,33 \text{ Å au lieu de 12,10}$$

$$\cos \beta = \frac{\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} - \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{11/18}} = -0,208 \text{ soit } \beta = 102^{\circ} \text{ au lieu de } 110^{\circ}46$$

Le réseau O⁻⁻ est donc distordu dans P de façon telle que b ne soit pas affecté. Saalfeld et Jagodzinski ont montré qu'une contraction de 1,8% dans la direction $\vec{\Delta}//\vec{a} \wedge \vec{b}$ permet de retrouver les bonnes valeurs des paramètres [60].

Phase φ_2

Pour cette phase on ne dispose que des mesures de paramètres par diffraction électronique qui sont peu précises. Lewis [63] donne les valeurs

a = 5,1 Å; b = 4,0 Å; c = 5,6 Å; $\beta = 123^{\circ} 41^{\circ}$ (30)



Relations d'orientation de la phase métastable φ_{l} avec la phase spinelle. Une légère contraction du réseau anionique spinelle dans la direction Δ permet d'obtenir le réseau de φ_{l} . (a_o, paramètre de la maille cubique spinelle).



Fig. 20

Relations d'orientation de la phase métastable φ_2 avec la phase spinelle.

et les relations épitaxiales :

$$<100>_{\gamma} // [010]_{p}, ; <110>_{\gamma} // [001]_{p}, (31)$$

dont on déduit aisément les relations d'orientation représentées figure 20. En prenant encore $a_0 = 8,00$ Å pour le spinelle, on obtient :

$$a = a_0 \sqrt{\frac{25}{16} + \frac{1}{16}} = 10,20 \text{ Å au lieu de 5,10 Å}$$

$$b = \frac{a0}{2} = 4,00 \text{ Å} \qquad (32)$$

$$c = \frac{a0}{\sqrt{2}} = 5,65 \text{ Å}$$

$$\cos \beta = \frac{1/4 \ 1/2 \ - \ 5/4 \ . \ 1/2}{\sqrt{26/16 \ . \ 1/2}} = -\ 0,555 \text{ soit }\beta = 123^{\circ}41'$$

La faible précision des mesures ne permet pas de savoir s'il y a ou non une distorsion du réseau anionique comme c'était le cas pour la phase φ_1 . D'autre part, la figure 20 montre clairement que suivant la direction à du précipité, la plus petite translation du sous-réseau anionique correspond à 10,20 Å et non à 5,10 Å. Il semble donc qu'il y ait une erreur dans l'article de Lewis [63].

Le fait que cette deuxième phase métastable n'ait pas été observée en rayons X par Saalfeld et Jagodzinski provient vraisemblablement de ce qu'elle croît beaucoup plus lentement, préférentiellement sur des défauts tels que dislocations, sousjoints... Lewis avait d'ailleurs prédéformé ses échantillons avant recuit pour favoriser la nucléation. Notons enfin que pour les deux phases φ , les différences de paramètre des sous-réseaux anioniques de la matrice spinelle et des précipités sont assez petites pour qu'il n'y ait pas de dislocations d'interfaces. Ces précipités croissent soit en plaquettes fines (φ_1) soit en lattes fines (φ_2), de sorte que la précipitation se produit par la seule diffusion des cations sur des distances de l'ordre de 1000 Å (les plaquettes ou lattes ne grossissent pas, mais leur nombre croît ; puis apparait la phase $\alpha A \ell_2 O_3$ par chauffage prolongé, ou à plus haute température, qui elle affecte également le sous réseau O^{-}). La nucléation préférentielle sur des défauts pourrait donc être liée à une diffusion accélérée dans les coeurs des dislocations.

3.2 PRECIPITATION ET CARACTERISATION DES PHASES OBTENUES PAR CHAUFFAGE "IN SITU" DANS LE MICROSCOPE.

Nous avons étudié la précipitation de phases riches en alumine dans un spinelle de composition initiale Mg0.1,8 Al₂0₃, sans que notre méthode d'étude nous permette de préciser si ces phases sont stables ou métastables. En effet, nous obtenons la précipitation par chauffage d'un échantillon mince dans le microscope. Pour cela, on retire les diaphragmes condenseur pendant un court instant de l'ordre de la seconde ; en focalisant le faisceau ("beam pulse") on obtient une température localement très élevée dans ce matériau non conducteur de la chaleur. Cette méthode a déjà été utilisée avec succés dans le spinelle [63] et d'autres matériaux [65]. Dans le spinelle on obtient une sublimation partielle sur une petite surface de l'ordre de 1 μ m². Cette expérience nous a permis de retrouver les phases déjà connues et d'en caractériser quelques autres [66]. La méthode est très simple et très rapide, et ne nécessite aucun équipement de haute température ; on réalise un gradient de température autour de la zone sublimée de sorte que l'on fait apparaître la plupart des phases sur le même échantillon en une seule manipulation. Dans nos conditions d'expérience, on évapore probablement de la magnésie, ce qui change

uniformément la composition dans toute l'épaisseur de l'échantillon^{*}; cette circonstance simplifie considérablement l'analyse des diffractions puisqu'elle évite la superposition des taches dues à diverses phases.

La méthode présente par contre quelques sérieux inconvénients. En particulier, le chauffage est loin d'être isotherme et on ne connait pas du tout le profil de température $T = T(\vec{r}, \vec{t})$. En outre le refroidissement rapide ne permet sans doute pas d'atteindre l'ordre cationique stable à basse température.

Tous les résultats analysés ci-dessous ont été obtenus sur un spinelle de rapport de composition initiale n = 1,8. Les résultats sont classés selon l'intensité du chauffage ou la distance de la zone d'observation à la zone chauffée.

* La distance moyenne de diffusion dans le temps t à une température T est :

 $X = \sqrt{Dt}$ avec D = Do exp (-Q/kT) avec les valeurs suivantes pour les diverses espèces diffusantes du spinelle [67, 68, 69]; (les données pour Al⁺⁺⁺ sont assez douteuses).

espèce	Do cm ² s ⁻¹	Q (eV)
Mg ⁺⁺	2 10 ²	3,73
A2+++	2,23 10 ⁴	6,07
0	8,9 10 ⁻¹	4,56

à T = 2000°K l'ion Mg⁺⁺ parcourt ainsi 1000 Å (\approx demi-épaisseur de la lame mince) en 10⁻³s, l'ion Al⁺⁺⁺ en 9 s, et 0 ⁻⁻ en 35 secondes. Les conditions de chauffage permettent donc bien de changer la composition dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

3.2.1. Chauffage modéré.

Il apparait de petits défauts, boucles ou précipités de l'ordre de 250 à 300 Å (figure 21) qui n'ont pas été caractérisés ; ils sont aléatoirement distribués avec une distance moyenne sensiblement égale à la demi épaisseur de l'échantillon (1000 à 1500 Å). Si on admet que ces défauts se sont formés par diffusion en volume sur des parcours de l'ordre de la demi distance moyenne entre précipités (500 à 750 Å) et si l'on admet un chauffage isotherme pendant une seconde, il faut atteindre une température de 1200 C pour les Mg⁺⁺, de 1800 C pour les Al ³⁺ et de 1900 C pour les 0⁻⁻. Comme Mg⁺⁺ ne peut diffuser seul pour des raisons de neutralité électrique, ce chauffage "modéré" devrait atteindre 1800 à 1900 C (0,86 à 0,90 T_e).

Il est difficile de préciser les conditions réelles de température en comparant les résultats obtenus par chauffage dans le microscope et par chauffage dans un four (on ne pourrait d'ailleurs pas réaliser des chauffages aussi courts dans un four) ; d'une part les phénomènes de surfaces sont ici essentiels, une partie de la diffusion se faisant vers celles-ci, d'autre part l'irradiation électronique très intense dans le cas du "beam-pulse" crée certainement une concentration de défauts ponctuels considérablement plus grande que la concentration intrinsèque à la température considérée. En fait les échantillons massifs chauffés dans un four lors des essais de déformation à des températures allant de 1550 C (température à laquelle le spinelle n = 1,8 est stable) jusqu'à 1200 C, pendant des temps typiquement de 24 heures, ne présentent pas ces petits défauts.

3.2.2. Chauffage plus intense, loin de la zone sublimée -

A quelques microns de la zone sublimée le chauffage fait apparaître des fautes d'empilement isolées dans des plans {110} et {100} (figure 22). Les vecteurs de faute sont de type 1/4 <110>, et sont contenus dans le plan de faute (défaut conservatif) contrairement à l'analyse incorrecte que nous avions précédemment publiée [66]. Ces défauts zig-zaguent dans deux plans {110} et {100} en zones avec le vecteur de faute. Ces fautes n'affectent que le sous-réseau cationique.



0,5μ

Fig. 21

Petits défauts (boucles de dislocation ou précipités) formés lors d'un chauffage modéré de l'échantillon ; g = 440.





0,5 µ

885 111

Fig. 22

Défauts d'empilement conservatifs : lame (001) ; par exemple, pour le défaut marqué d'une flèche, les plans de faute sont (101) et (010), le vecteur de faute est à l'intersection des deux plans $R = 1/4 / \overline{101}$

On observe également des défauts plan du même type (plans {110}, vecteur de faute $\vec{R} = 1/4$ <110> contenu dans le plan) qui, soit se terminent sur des dislocations partielles (figure 23) soit ont l'allure d'épingles à cheveux (figure 24). Dans ce dernier cas, les défauts sont systématiquement perpendiculaires à la lame mince et ne sont plus conservatifs à leur extrémité. Cette géométrie particulière est très vraisemblablement liée au fait que l'échantillon est très mince permettant ainsi une diffusion aisée vers la surface, dans la petite zone où la faute n'est pas conservative. Ces fautes pourraient être créées à partir de la surface suivant le mécanisme représenté sur la figure 25.

3.2.3. Chauffage intense, près de la zone sublimée.

Il y a précipitation de nouvelles phases dont nous avons caractérisé la structure cristalline par diffraction électronique et la composition chimique par microanalyse X. Nous avons ainsi retrouvé la phase métastable monoclinique φ_1 (mais pas φ_2 dont la nucléation est difficile [63]), ainsi que la phase δ_{2Mg} quadratique; nous avons aussi trouvé une nouvelle phase monoclinique, pas encore connue dans le diagramme AL₂O₃- Mg O, que nous avons appelée Θ_{Mg} , à cause de sa grande analogie avec l'alumine Θ .

Pour les analyses de composition, nous avons utilisé les deux méthodes de microanalyse habituelles, par dispersion de longueur d'onde et par dispersion d'énergie.

La première méthode utilise un ensemble de deux spectromètres X à cristaux montés sur la colonne d'un microscope AEI (modèle EMMA IV); on les a calés respectivement sur les raies K du Magnésium et de l'Aluminium grâce à des échantillons de référence purs. Des mesures préliminaires sur ces références permettent d'évaluer le rendement de chaque spectromètre de sorte que la composition chimique des phases étudiées est ensuite directement déduite des mesures. Dans les échantillons minces, les corrections d'absorption et de fluorescence sont faibles, on les a négligées, et la correction de numéro atomique est prise en compte dans l'étalonnage des spectromètres. La seule correction consiste donc à retrancher le bruit de fond.



Défauts d'empilement dans des plans { 110 }

a) les défauts plans sont inclinés, on observe un contraste de franges ; dans la direction oblique /110/, il y a deux défauts parallèles,

b) ces défauts sont vus sur la tranche ; le défaut qui donnait des franges horizontales en a) est ici hors contraste pour g = 440, (R = 1/4 [101]), par contre on distingue bien la dislocation partielle qui le borde.



Fautes d'empilement en "épingle à cheveux", non bordées par des dislocations partielles.



Fig. 25

Mécanisme possible de formation des défauts en "épingle à cheveux"; à gauche, avant formation, la partie ombrée va s'évaporer; à droite le défaut est formé; il est conservatif sur ses deux côtés.

L'autre méthode-dispersion d'énergie - par système EDAX sur un microscope Philips EM 300, fournit directement le spectre nombre de photons X en fonction de la longueur d'onde λ . Dans ce cas encore, à cause de la faible épaisseur des zones analysées, les corrections d'absorption et de fluorescence sont négligées. Par contre ce spectroscope ayant de moins bonnes performances en dispersion, il faut en principe déconvoluer les pics (le pied de l'un pouvant participer à l'intensité lue pour l'autre pic). Ces corrections pour AL et Mg semblent très faibles et nous avons simplement fait les corrections de numéros atomiques et de bruits de fond. Dans les deux cas les mesures ont été répétées sur plusieurs précipités et les résultats avec les incertitudes estimées sont semblables dans les deux méthodes.

Phase φ_1

La figure 26 montre un champ clair et un champ noir n'éclairant que les précipités. L'analyse des diagrammes de diffraction a permis de reconnaître la phase déjà caractérisée en M.E.T. par Lewis [63] ,mais la composition chimique des précipités, trop petits, n'a pu être analysée.

Phase ⁶2Mg[.]

L'analyse des diffractions électroniques (figure 27) montre que cette maille est quadratique avec les paramètres $a = 3/2 a_0 = 12,0 \text{ Å}$ $b = 2 a_0 = 16,0 \text{ Å}$ (33) $c = a_0 = 8,0 \text{ Å}$ avec les relations d'épitaxie (figure 28) $\{100\}_{\gamma}// \{100\}_{P}$ (34) $<100>_{\gamma}// <100>_{P}$



0,5 µ



Fig. 26

Phase métastable φ_1

a) champ noir obtenu avec l'onde entourée d'un cercle sur le diagramme de diffraction (indexé dans le réseau spinelle)

b) champ clair correspondant.



phase δ_2 : diagramme de diffraction indexé dans le réseau spinelle a) coupe (001), b) coupe (010)



Fig. 28

Relations d'orientation de la phase δ_2 avec la phase spinelle (a₀ paramètre de la maille cubique spinelle).



Courbes de dispersion d'énergie obtenues avec l'analyseur EDAX matrice (spinelle n = 1,8) • phase δ_{Mg} A phase Θ_{Mg}

La composition chimique n a été évaluée sur divers précipités par spectromètre à dispersion de longueur d'onde (EMMA IV). On trouve une valeur moyenne

 $n = 10 \pm 2$ soit 90% d'Al₂0₃ en moles.

La relativement grande dispersion de ce résultat pourrait venir du fait que cette phase semble être imparfaitement organisée et contient encore suivant les endroits, des quantités variables de la phase γ de départ. Il est également possible que cette phase puisse exister dans un intervalle de composition relativement étendu. La seule mesure de composition faite à l'EDAX, donne la valeur n = 7 ± 0,5 (voir figure 29).

Les plans réticulaires (100) et (010) ont pu être visualisés directement par images de réseau ("lattice imaging") à fort grandissement ; ils sont espacés de 12 et 16 Å respectivement (figure 30).

Par ce même type d'images, on a pu également vérifier que la phase δ_2 peut croître en épitaxie de trois façons différentes, ses trois vecteurs de base \vec{a}_{δ} , \vec{b}_{δ} , \vec{c}_{δ} pouvant indifféremment être parallèles à [100], [010] ou [001] de la matrice spinelle. La figure 31 montre, par image de réseau, sur une coupe (001) du spinelle des précipités δ_2 avec \vec{b}_{δ} parallèle à [100], et [010], respectivement.

D'un point de vue strictement géométrique la phase δ_2 peut se déduire de la structure spinelle par une série d'antiphases périodiques dans les plans (100), de vecteur de cisaillement $\vec{R} = \frac{a_o}{2}$ [010], avec une période de modulation égale à 3 (c'est-àdire une paroi d'antiphase tous les 1,5 a_o). Comme le vecteur $\vec{R} = \frac{a_o}{2}$ [010] est identique au vecteur $\vec{R}' = \frac{a_o}{2}$ [100] modulo une période du réseau, il est équivalent de décrire δ_2 comme une "structure de cisaillement périodique" ("cristallographic shear structure") [70 à 72] Le vecteur de cisaillement est dans ce cas perpendiculaire aux plans de cisaillement



Phase δ_2 : images de réseau obtenues avec les spots de diffraction entourés d'un cercle a) les plans (010) sont espacés de 16 Å, b) les plans (100) sont espacés de 12 Å. а

b









Schéma des différentes couches (100) de la structure spinelle. Les plans de côtes 2a/4 et 3a/4 se déduisent respectivement des plans de côte 0 et a/4 par une translation a/2 /001/. Chacune de ces quatre couches a la composition $2(Mg Al_2O_4)$.
Etant donné le mode d'obtention de cette phase δ_2 , il est évidemment tentant de raisonner en structures de cisaillement. En effet, le chauffage intense par le faisceau évapore une certaine quantité de MqO ; ce changement de composition n'est pas directement introduit dans un modèle d'antiphases périodiques, tandis que dans nombre d'oxydes à caractère ionique peu marqué comme WO_3 [73], Nb₂0₅[74] ou TiO₂ [75], l'apparition de structures de cisaillement est lié à un changement de stoechiométrie. En fait, dans le cas du spinelle, l'analyse des diverses couches parallèles à (100) montre qu'on ne peut pas expliquer ici une variation de composition par les structures de cisaillement (100) $\frac{a\circ}{2}$ [100] , car toutes les couches ont la même composition (figure 32). Ces descriptions (antiphases périodiques ou structures de cisaillement) sont donc utiles d'un point de vue géométrique et permettent d'indexer rapidement les diffractions, mais elles n'aident pas à comprendre le mécanisme physique de la précipitation qui fait intervenir sans doute des phénomènes de diffusion en volume moins évidents.

De plus, ces deux modèles ne permettent pas d'interpréter complétement les diagrammes de diffraction. La division en 8 de l'intervalle (040) spinelle (qui entraine $\vec{b}_{\delta 2} = 2 a_o [010]$) ne peut se comprendre qu'en invoquant un ordre des lacunes cationiques ou (et) de légers déplacements des cations au voisinage des pseudoparois d'antiphase comme l'a proposé Lefebvre [58].

Phase _{Mg}

Cette phase apparait imparfaitement constituée. Elle présente au moins deux types de défauts étendus, visibles sur la figure 33 a. Certains défauts isolés présentent un contraste de franges II, ces défauts ne sont pas plans mais semblent cependant ne se développer que sur une surface cylindrique. Les autres défauts étendus sont plans et parallèles, leur densité est très grande et c'est probablement eux qui produisent les astérismes visibles sur la diffraction (figure 33 b).



Défauts étendus dans la phase θ_{Mg} . Remarquer la structure fine du fond qui produit l'astérisme des taches sur le diagramme de diffraction correspondant.





Relations d'orientation de la phase θ_{Mg} avec la phase spinelle (a_o est le paramètre de la maille cubique spinelle).



а



Fig. 35

Diagrammes de diffraction de la phase $\theta_{Mg'}$ indexés également dans le réseau spinelle (indices entre parenthèses)

b

a) coupe (001) spinelle b) coupe $(\overline{013})$ spinelle.

En analysant l'espace réciproque de cette phase on déduit qu'elle est monoclinique avec les relations épitaxiales et les paramètres suivants (fig. 34).

$$\vec{a}_{\Theta} = \frac{a_{\circ}}{4} [\overline{116}]_{\gamma} = 12,33 \text{ Å}$$

$$\vec{b}_{\Theta} = \frac{a_{\circ}}{4} [110]_{\gamma} = 2,83 \text{ Å}$$

$$\vec{c}_{\Theta} = \frac{a_{\circ}}{2} [1\overline{10}]_{\gamma} = 5,65 \text{ Å}$$

$$(35)$$

$$\beta = 103^{\circ}$$

L'analyse chimique, réalisée sur l'équipement EDAX (analyse en dispersion d'énergie) donne n = 40 ± 6, soit environ 98 % d'AL₂O₃en moles (fig. 29). Cette phase est donc très proche de l'alumine de transition Θ caractérisée par divers auteurs [76, 77]⁻. Par réduction des aluminates de Zn et de Ni, Colin [62] a mis en évidence également deux phases métastables monocliniques Θ_{Zn} et Θ_{Ni} , très riches en alumine (99%).

La figure 35 donne quelques diffractions indexées de cette phase Θ .

Comme pour la phase δ_2 , on peut penser que la transition $\gamma \rightarrow \Theta_{Mg}$ est le résultat d'une diffusion en volume, accompagnée de l'évaporation de MgO, le réseau anionique CFC restant inchangé, à quelques légères distorsions près.

Remarque 1.

Notons qu'en plus des phases précédemment décrites $(\varphi_{Mg}, \delta_{Mg} \text{ et } \Theta_{Mg})$, il apparaît dans nos échantillons une phase dont la structure cristallographique semble proche de celle du spinelle, mais qui présente de nombreux domaines (figure 36), de sorte que l'analyse des diffractions est très compliquée et n'a pu être élucidée.

Remarque 2.

La caractérisation des diverses phases et de leurs relations épitaxiales avec la matrice spinelle exige une indexation cohérente des divers diagrammes de diffraction. Ce travail est grandement facilité par l'utilisation des matrices de passage d'une phase à l'autre.



0,5 µ



Fig. 36

Phase présentant de nombreux domaines, dont la structure n'a pas été élucidée

a) champ clair,

b) champ noir.

Ce sont les réflexions telles que h + k = 2n + 1. On voit en effet sur le diagramme de la figure 35 a, que la tache $(010)_{\Theta}$, qui devrait coincider avec $(220)_{s}$, n'existe pas, tandis que $(020)_{\Theta}$ apparaît.

Remarque 3.

Il est tentant de penser obtenir des résultats plus quantitatifs sur la cinétique de précipitation en utilisant un porteobjet chauffant dans le microscope, et en photographiant la taille et la distribution des précipités à des intervalles de temps réguliers. Les précipités peuvent être caractérisés comme précédemment par micro-analyse X pour leur composition (lorsqu'ils vont d'une surface à l'autre de l'échantillon) et par micro-diffraction pour leur structure cristalline et leurs relations épitaxiales.

La figure 37 donne ainsi une séquence d'images montrant la progression de la précipitation à 1000°C. Toutefois, il serait très hasardeux d'en déduire des informations cinétiques, car nous avons constaté que la précipitation est accélérée dans les régions qui ont été observées, c'est-à-dire irradiées par électrons. L'irradiation crée probablement une grande densité de défauts ponctuels qui, lorsqu'on chauffe l'échantillon, deviennent mobiles et accélèrent la précipitation. Ces défauts sont très peu mobiles à température ambiante, de sorte que dans les conditions habituelles de travail au microscope électronique on n'observe pas de dégats d'irradiation, sauf dans le cas d'observation prolongée sous forte illumination.

Notons que cette précipitation a été observée également lors du chauffage d'un échantillon presque stoechiométrique n = 1,1. Après 2 heures à 1000°C on observe dans certaines régions des précipités isolés, dans d'autres régions des aiguilles dans les directions <100> (figure 38) couvrant toute la zone. Le spinelle de composition n = 1,1 étant stable à cette température, il est bien évident que la précipitation ne peut être due qu'à la sublimation de MgO dans le microscope accéléréepar l'irradiation électronique. Nous n'avons pas pu caractériser la nature de ces précipités à cause de la contamination très importante après quelques heures de chauffage.



ULLE

Progression de la précipitation observée lors du chauffage dans le microscope d'un échantillon de composition n = 1.8

a) avant chauffage, b) après 15 minutes à 800°C, c) après 15 minutes de plus à 900°C.



Précipitation observée dans un échantillon de composition n = 1,1 chauffé 2 heures à 1000°C dans le microscope. a) région présentant des précipités isolés, b) aiguilles dans des directions $\langle 100 \rangle$.

Si on appelle $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C})$ les vecteurs de base du spinelle (maille cubique) et $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ les vecteurs de base d'une phase précipitée ayant des relations d'épitaxie avec la matrice, un vecteur $H\vec{A} + K\vec{B} + L\vec{C}$ devient $h\vec{a} + k\vec{b} + \ell\vec{c}$.

$$\vec{a} = \alpha \vec{A} + \beta \vec{B} + \gamma \vec{C} \qquad H = \alpha h + \alpha' k + \alpha'' l \qquad H \\ \vec{b} = \alpha' \vec{A} + \beta' \vec{B} + \gamma' \vec{C} \qquad \text{et} \qquad K = \beta h + \beta' k + \beta'' l \qquad \text{ou} \qquad H \\ K = [M] \qquad k \\ l \end{bmatrix} (36)$$
$$\vec{C} = \alpha'' \vec{A} + \beta'' \vec{B} + \gamma'' \vec{C} \qquad L = \gamma h + \gamma' k + \gamma'' l$$

Dans le réseau réciproque, les bases deviennent $(A^{\ddagger},B^{\ddagger}, C^{\ddagger})$ pour la matrice et $(a^{\ddagger}, b^{\ddagger}, c^{\ddagger})$ pour le précipité; une tache commune aura comme indices $(H^{\ddagger}, K^{\ddagger}, L^{\ddagger})$ $(h^{\ddagger}, k^{\ddagger}, l^{\ddagger})$ de telle sorte que

et on a :

$$\begin{bmatrix} H^{*} \\ K^{*} \\ L^{*} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h^{*} \\ k^{*} \\ \ell^{*} \end{bmatrix} \text{ ou } \begin{bmatrix} h^{*} \\ k^{*} \\ \ell^{*} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M^{T} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H^{*} \\ K^{*} \\ \ell^{*} \end{bmatrix}$$
(38)

Ainsi pour la phase $\boldsymbol{\Theta}_{Mg},$ la matrice de passage est :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{M} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/4 & 1/4 & 1/2 \\ 1/4 & 1/4 & -1/2 \\ -3/2 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} \mathbf{M}^{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & -1 \\ -2/3 & 0 & -1/3 \end{bmatrix}$$
(39)

Cette méthode permet très simplement d'indexer dans les deux réseaux (cubique et monoclinique) les taches des diffraction de la figure 35. En outre, pour cette maille monoclinique de classe de symétrie C 2/m certaines réflexions ont un facteur de structure nul et ne peuvent apparaître que par double diffraction (ou à cause d'une grande densité de défauts tendant à détruire ces symétries).

3.3 PRECIPITATION DE α Al₂O₃.

Lors des expériences précédentes (chauffage d'échantillons minces "in situ") la phase stable α Al₂O₃ n'apparait jamais. Par contre, Lejus [54] puis Bansal et Heuer [64] ont montré que lors de vieillissements prolongés de spinelle non stoechiométrique à 700°<T<1000°C les phases métastables φ se transforment progressivement en α Al₂O₃; à partir de 1100°C environ pour un spinelle de départ n = 3,5, ces phases intermédiaires n'apparaissent plus, α Al₂O₃ précipitant directement. C'est également ce que nous observons sur des spinelles de composition n = 3,5 déformés à 1220°C [78].

Les précipités ont été caractérisés par diffraction électronique et par microanalyse. (figure 39 et 40). On vérifie ainsi qu'ils ont une structure corindon^{*}, avec les relations d'orientation par rapport à la matrice spinelle :

> $\{111\}_{\gamma} // \{0001\}_{\alpha}$ $<1T0>_{\gamma} // <10T0>_{\alpha}$

(40)

Dans les précipités, il ne reste plus de magnésium, ce qui est en accord avec le diagramme de phase montrant que MgO-n'est pas soluble dans le corindon. (fig. 41). Dans la matrice, on trouve une composition légèrement variable d'un point à l'autre : 1,28<n< 1,38. La composition de la phase spinelle résiduelle a également été obtenue par Duclos [78] par l'intermédiaire de la mesure du paramètre de la maille (sur un diagramme Debye-Scherrer) et en reportant cette valeur de a sur la courbe a(n) [chapitre I, figure 3]. On trouve alors :

 $a = 8,060 \text{ Å} \pm 0,005 \text{ Å}$

soit $n = 1,3 \pm 0,1$ (41)

^{*} avec la valeur précise du paramètre a du spinelle déduit du diagramme Debye Scherrer, on peut évaluer avec précision le paramètre ^C du précipité grâce à la diffraction effectuée sur une aire sélectionnée englobant les deux cristaux (fig. 39c). On trouve alors ^C=12,99Å ± 0,05Å valeur en très bon accord avec celle fournie par la fiche ASTM qui donne à température ambiante c = 12,991 Å.





BUS

Précipitation de corindon dans un spinelle n = 3,5 déformé à 1250°C

a) coupe (110) du spinelle, b) coupe (1100) du corindon, c) l'aire sélectionnée englobe à la fois du spinelle

et du corindon ; le diagramme met en évidence la relation épitaxiale $(1\overline{1}\overline{1})_{S}/(0001)_{C}$.





Courbes de dispersion d'énergie obtenues avec l'analyseur EDAX échantillon témoin n = 3,5 non déformé

----- précipités d'alumine

--- spinelle restant entre les précipités d'alumine (n~1,3).



Fig. 41

Diagramme de phase simplifié ; en chauffant à 1220° C un spinelle de composition n = 3,5, il y a exsolution d'alumine et le spinelle restant a la composition n = 1,3.

C'est la composition d'équilibre de la phase spinelle à la température de l'essai (1220°C), ce qui signifie que toute l'alumine en excès a précipité et que l'on se trouve à la fin de l'essai (t = 15 heures) en présence des 2 phases stables.

Concernant le mécanisme de précipitation d'une phase corindon dans une matrice spinelle, Veyssière et al.[40, 79] ont récemment étudié le cas de la précipitation de α Fe₂0₃ dans le ferrite de Nickel. Ils trouvent que la transformation spinellecorindon est de type displacif (cisaillement tous les deux plans anioniques {111} par des dislocations partielles de vecteur de Burgers a/12<112>),accompagné de la diffusion cationique nécessaire). Ils suggèrent qu'un tel mécanisme pourrait également gouverner la précipitation de corindon dans les autres spinelles et en particulier dans l'aluminate de magnésium.

Nous observons les précipités de $\alpha \ Al_2 O_3$ sous forme de plaquettes grossièrement parallèles aux plans $\{111\}_{\gamma}$. Leur épaisseur est de 10 à 20 µm (figure 42). Dans certaines plaquettes d'alumine, il subsiste des enclaves de spinelle ; dans ce cas les joints de phase n'ont pas d'orientation préférentielle (figure 43). En outre, tant dans le spinelle que dans l'alumine, on observe des dislocations en grande densité et des sous-joints bien organisés (figures 44 et 45), même après des déformations faibles ($\Delta l/l \sim 1\%$ dans le cas des figures 44 et 45), produites à relativement basse température (1220 C). Ces sous-structures indiquent des conditions de montée stimulée (mobilité ionique particulièrement importante liée à la précipitation en cours de déformation). En effet, on verra au chapitre IV que dans des échantillons de spinelles stables déformés à plus haute température, les sous-structures sont moins bien organisées.

Ces observations ne permettent pas de décider si la précipitation de α Al₂O₃ obéit au mécanisme displacif proposé par Veyssière ou s'il s'agit plutôt d'un réarrangement par diffusion, des plans {111} soumis à la contrainte normale maximum, comme le suggère Duclos [78].



a) micrographie optique : plaquettes d'alumine précipitées après fluage de spinelle n = 3,5 à 1220°C. Durée 15 heures ; face (110), l'axe de compression est vertical. Les traces des plans [111] sont indiquées, b) micrographie électronique correspondante, à très faible grandissement ; la majeure partie du spinelle a disparu au cours de l'amincissement, il reste des plaquettes d'alumine de 10 μ d'épaisseur environ.



Micrographie électronique montrant une petite enclave de spinelle dans une plaquette d'alumine. Les joints de phase sont quelconques.





0,5 µ

Fig. 44

Sous-joints dans le spinelle n =1,3 après fluage d'échantillon n =3,5 à 1220° C.



1μ



Fig. 45

Sous-joints de croissance dans l'alumine précipitée.

V DEFORMATION PLASTIQUE

ET

SOUS STRUCTURES DE DISLOCATIONS

Des essais de déformation ont été réalisés dans deux domaines de température bien distincts : à température ambiante, par microindentation Knoop ou Vickers et à haute température entre 0,6 et 0,8 T_f (T_f, température de fusion \approx 2400 K).

A température ambiante, le spinelle est très dur (dureté 8,5 dans l'échelle Mohs^{*}) et on ne peut pas le déformer par les méthodes habituelles. L'analyse en microscopie électronique d'échantillons indentés est la seule méthode simple pour étudier la plasticité à basse température de ce type de matériaux (systèmes de glissement, typologie des dislocations, modes de dissociations...). Nous avons étudié de cette façon deux spinelles, l'aluminate de magnésium équimolaire et la chromite de fer Fe $\operatorname{Cr}_2 0_4$. (spinelle direct, ordonné dont la dureté Mohs est légèrement plus faible). Ces résultats sont décrits et analysés dans la première partie,§ 4.1.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux déformations à haute température de l'aluminate de magnésium MgO.n Al₂O₃. Ces déformations, ainsi que l'étude par topographie X (Berg-Barrett) des sous-structures qui en résultent ont été réalisées par R. Duclos [80] . Nous avons également étudié ces sous-structures par la microscopie électronique qui permet d'analyser quantitativement de nombreux détails (orientation des dislocations, caractérisation de leurs vecteurs de Burgers et de leur dissociation ...) tandis que les topographies de Berg-Barrett donnent des images à faible grandissement qui révèlent la sous-structure cellulaire dans tout l'échantillon. Les deux méthodes d'observation se complètent donc et donnent une image assez précise de la sous-structure de déformation.

* Cette grandeur phénoménologique est fréquemment utilisée en minéralogie ; elle classe les matériaux selon leur dureté à température ambiante dans une échelle graduée de 1 à 10. Par convention, le matériau le plus dur (le diamant) reçoit la valeur 10, l'alumine a la valeur 9, le quartz 7... Par définition le matériau de dureté n <u>raye</u> les matériaux de dureté inférieure à n. Malgrè l'imprécision de cette définition, l'échelle Mohs donne le même classement que les autres échelles (Vickers, Brinnel...).

4 - 1 DEFORMATION A TEMPERATURE AMBIANTE. MICROINDENTATION.

L'origine de la grande dureté du spinelle à température ambiante est mal connue. Diverses hypothèses ont été proposées, mais n'ont généralement pas pu être vérifiées, faute d'investigations microscopiques. Mitchell [81] suggère que cette dureté est à relier à la grande valeur de l'énergie de ligne des dislocations (grand vecteur de Burgers, $\mu b^3 \approx 135 eV$). Ceci suppose que les dislocations ne peuvent pas diminuer leur énergie de ligne par dissociation, ou tout au moins que ces dissociations ne peuvent pas atteindre leur largeur d'équilibre à température ambiante (à cause de grandes frictions de réseau ?). Une autre hypothèse est proposée par Westbrook [82] qui suggère que la grande dureté du spinelle serait due à l'interaction des dislocations glissiles avec des défauts ponctuels (lacunes). Ceci expliquerait l'augmentation de dureté avec le rapport de composition n qu'il observe à l'ambiante.

La dissociation des dislocations dans un (ou des) plans différents du plan de glissement est une troisième possibilité qui conduirait à des orientations préférentielles marquées [33, 34] .

Ces remarques préliminaires montrent le grand intérêt d'associer des observations microscopiques aux essais mécaniques d'indentation. Ces essais sont une méthode d'étude des matériaux durs et fragiles utilisée depuis longtemps et il existe une littérature abondante sur le sujet [83]. On en déduit traditionnellement la dureté, grandeur qui peut en principe être reliée à la limite élastique moyennant certaines approximations. En travaillant sur des monocristaux orientés, on peut également déduire les systèmes de glissement activés de l'observation des lignes de glissement autour de l'empreinte. Une autre méthode consiste à utiliser un indenteur de forme allongée, comme le diamant Knoop, et de déduire les systèmes de glissement de l'étude de l'anisotropie de dureté [84]. Avant de décrire nos résultats nous rappelons les résultats antérieurs obtenus sur des oxydes de structure spinelle.

4.1.1. Résultats antérieurs.

Les premières études de microdureté sur l'aluminate de magnésium sont dues à Westbrook [82] qui a étudié l'influence de la température et de la composition sur la dureté Vickers. Ses résultats sont reproduits figure 46. Ils montrent que la dureté augmente avec n à basse température et diminue avec n à haute température, le changement de pente se produisant vers 550°C -Westbrook explique schématiquement ces observations par la présence de défauts ponctuels en concentration d'autant plus grande que n est plus grand. A basse température, ces défauts s'opposent au glissement des dislocations, alors qu'à plus haute température, ils favorisent la montée.

Pour le spinelle stoechiométrique (n = 1), la dureté Vickers est sensiblement constante et égale à 1200 kg/mm² jusqu'à 500°C environ puis décroît quand la température augmente (fig. 46b).

Des essais de microdureté Vickers [54] et Knoop[64] ont également été conduits lors de l'étude des différentes étapes de précipitation qui apparaissent au cours de recuits de spinelles non stoechiométriques. Aucune de ces différentes études, à notre connaissance, ne précise les systèmes de glissement activés au cours de la déformation.

Par contre, dans le cas d'autres oxydes de structure spinelle tels que Fe_3O_4 [85], ferrites de Nickel [86, 40, 33, 34], ferrite de Mn-Zn [87], l'orientation des lignes de glissement autour des empreintes ainsi que l'anisotropie de dureté Knoop indiquent que le glissement a lieu principalement sur des plans de type {111}. On rencontre occasionnellement les plans {110} et {100}. Une étude récente par microscopie électronique sur des échantillons indentés de ferrite de Nickel a mis en évidence le glissement principal {111} <110> et également la présence de glissement {100} <110>[33, 34].

La plasticité des aluminates de magnésium de l'ambiante à 900°C a été étudiée très récemment par déformation sous pression de confinement [35, 36]. Le glissement sur les trois plans denses {110}, {111} et {100} est clairement mis en évidence.





Etude de la dureté Vickers du spinelle MgO.n Al_0 d'après Westbrook [82] a) variation de la dureté en fonction de n pour diverses températures, b) variation de la dureté en fonction de la température pour n = 1.

Le premier <110> {110} est le système de glissement le plus facile en dessous de 800°C. Les observations microscopiques révèlent, dans le cas du glissement {111} , du glissement dévié dans les plans {100} , et des orientations vis préférentielles.

4.1.2. Nos résultats expérimentaux sur l'aluminate de magnésium [37].

Nous avons réalisé des essais d'anisotropie de dureté Knoop sur un monocristal de spinelle de composition Mg0.1,1 $A\ell_2O_3$, dans le but de déterminer les systèmes de glissement actifs à température ambiante. Nous trouvons une dureté moyenne H_K^* de l'ordre de 1300 daN mm⁻². Cette valeur est assez grande. (Par exemple on trouve pour $Cu_2O, H_K \sim 150$ [88], pour MgO, $400 < H_K < 800$ [84], pour un ferrite de Nickel, $H_k \sim 700$ [86]). Les empreintes sont donc petites (≤ 60 um pour une force appliquée de 2,94 N) et pour la plupart bordées de fissures soit latérales, soit aux extrémités (fig. 47). D'autre part les longueurs des empreintes varient peu avec l'orientation de l'indenteur, et il est difficile d'en déduire une courbe d'anisotropie de durété précise.

Autour de quélques indentations sans fissures, nous avons pu observer par contraste interférentiel, de petites lignes de glissement. Leurs directions <110> sur une face (001) sont cohérentes aussi bien avec du glissement {111} qu'avec {110}. (fig. 48). Nous avons donc entrepris une étude par microscopie électronique en transmission afin de caractériser les dislocations produites par l'indenteur.

a - Préparation des échantillons.

Dans un monocristal de composition n = 1,1, fabriqué par la méthode de Verneuil, nous avons découpé, à l'aide d'une scie diamantée, des petites plaquettes de dimensions approximatives $2 \times 2 \text{ mm}^2$, d'épaisseur 0,5 mm, orientées parallèlement à (001).

* On déduit la dureté Knoop de la longueur L de l'empreinte produite par la force appliquée F à l'aide de la formule semi-empirique

 $H_{K} = 14,23 \quad \frac{F}{L^{2}} \quad daN.mm^{-2}$



[110]

10µ

Fig. 47

Empreinte Knoop bordée de fissures rendant difficile l'étude de l'anisotropie de dureté.

Fig. 48

10 H

Quelques traces de glissement parallèles à /110/ sont visibles par contraste interférentiel près du bord inférieur gauche de l'empreinte (la face indentée est (001)). Elles sont compatibles avec un glissement 11101 et 11111.



Fig. 49

Réseau d'empreintes Vickers réalisées en vue de l'étude par microscopie électronique des systèmes de glissement activés à l'ambiante.

Le polissage de la face qui sera indentée doit-être très soigné puisque l'amincissement final, après indentation, se fera presque uniquement sur la face opposée.

Les indentations sont réalisées cette fois avec un diamant Vickers dont la forme plus symétrique (pyramide à base carrée) doit conduire à des distributions de dislocations plus symétriques. La charge appliquée est faible, inférieure à 0,3 N, de manière à éliminer les risques de fissuration dans l'échantillon aminci. Les indentations sont réparties environ tous les 100 μ m (fig. 49), en faisant varier l'orientation de l'indenteur.

Après avoir réalisé un réseau d'empreintes, l'échantillon est poli sur la face opposée aux indentations, puis amínci par bombardement ionique.

b) Observations par M.E.T.

La figure 50 représente une indentation typique à faible grandissement. La grosse croix centrale correspond aux quatre plans {111} qui sont les quatre principaux plans de glissement activés. A plus fort grandissement (fig. 51), on caractérise aisément les systèmes de glissement par analyse stéréographique classique des directions des lignes de dislocations et par caractérisation de leurs vecteurs de Burgers. Les dislocations formant la croix sont confinées dans des bandes de glissement discrètes, très étroites, de type $\frac{1}{2}$ <110> {111} . En outre, on n'observe aucune orientation préférentielle et la configuration de la figure 52 a est simplement l'intersection d'une source de Frank Read qui a produit des boucles dans {111}, par la lame mince parallèle à (001), comme l'indique schématiquement la figure 52 b. Cette observation est à rapprocher de celle que l'on a faite sur des rayures de polissage : la figure 53 montre les dislocations produites par les grains de diamant au cours du polissage et on retrouve cette configuration de demi-boucles de Frank-Read, situées dans des plans {111} .

Entre les bras de la croix de la figure 50 on trouve d'autres dislocations qui n'ont pas le même caractère que les précédentes - (fig.54). Elles semblent contenues dans le plan de la lame mince (001), mais leur vecteur de Burgers est 1/2 [101] incliné à 45° sur ce plan. Il s'agit de boucles prismatiques. Une étude



Micrographie électronique à faible grandissement d'une empreinte Vickers ; lame (001). Les bandes de glissement formant la croix sont contenues dans les quatre plans {1111}.



Fig. 51

Bandes de glissement confinées dans les plans (111) ; lame (001), image en faisceau faible ; g = 040.

.0,5 μ





a) image en faisceau faible d'une bande de glissement ; lame (001)
b) schéma montrant la configuration obtenue par l'intersection d'une source de Frank-Read fonctionnant dans un plan (111) avec une lame mince parallèle à (001).



Fig. 53

Dislocations produites à l'ambiante lors du polissage au diamant de l'échantillon. Elles sont contenues dans des plans 11111

94

0,5 µ

→ 9=440

stéréographique de quelques morceaux de ces boucles montre qu'ils sont contenus dans les plans {111} en zone avec leur vecteur de Burgers. Il s'agit vraisemblablement de portions de boucles de dislocations qui ont été créées lors de l'indentation ex nihilo et qui ont glissé sur la surface prismatique de faces parallèles à (Ī11) et (Ī11). Ces boucles de dislocations se sont déplacées sur une distance tout à fait comparable à celle des autres dislocations appartenant aux bras de la croix, ce qui est normal puisque dans les deux cas il s'agit du même type de glissement.

Ces observations montrent clairement que, seuls les systèmes de glissement de type $\frac{1}{2}$ <110> {111} sont activés à tempé-rature ambiante dans le cas de faibles indentations sur une face (001).

Notons enfin que nous n'observons jamais de dissociation dans ces échantillons. Si elle existe, la dissociation à température ambiante doit être inférieure à \approx 40 Å. Il est également vraisemblable que cette dissociation si elle existe, se produit dans le plan de glissement puisqu'on n'observe ni directions préférentielles, ni glissements déviés. Cependant, il n'est pas du tout certain que les dislocations observées soient en équilibre, la très grande limite élastique (friction de réseau isotrope) empêchant les partielles d'atteindre leur distance d'équilibre.

Par chauffage, on doit pouvoir diminuer cette friction isotrope et permettre aux dislocations d'atteindre une configuration de dissociation proche de l'équilibre. Nous avons donc recuit un échantillon indenté pendant un jour à 1000°C avant de l'amincir par la méthode précédente. Dans ce cas, les dislocations sont clairement dissociées (fig. 55), avec une largeur apparente de dissociation de l'ordre de 70 Å. Malheureusement, à cause des importantes distorsions cristallines dues à la grande densité de dislocations, nous n'avons pu caractériser ni les vecteurs de Burgers des partielles, ni leur plan de dissociation. On ne peut donc pas préciser s'il s'agit d'une dissociation glissile ou de montée, mais cette expérience montre bien que les structures de coeur observées à l'ambiante ne correspondent pas à leur minimum d'énergie.





Boucles prismatiques (probablement créées ex nihilo lors de l'indentation) et glissiles sur la surface prismatique de faces parallèles à (111) et (111). Ces dislocations sont systématiquement présentes entre les bras de la croix (Fig. 50).



Fig. 55

81Ľ

ILLE

- a) dislocations produites à l'ambiante, observées après un recuit à 1000°C pendant 24 heures. Elles sont dissociées d'environ 70 Å ; image en faisceau faible g = 400,
- b) même type de dislocations avant recuit : la dissociation n'est pas visible. (même grandissement, même g, même s).

4.1.3. Cas de la chromite.

A - Le matériau*:

La chromite étudiée est un minéral naturel dont la formation est sthématiquement la suivante : elle a cristallisé à partir d'un magma liquide en petits cristaux qui se sont rassemblés en boules (fig. 56). Lorsque ces oeufs ont atteint une taille critique (qui dépend vraisemblablement de la viscosité du magma), de l'ordre du centimètre dans notre cas, ils précipitent au fond de la chambre magmatique. Par la suite, au cours du refroidissement, ces oeufs se sont déplacés avec le mouvement général de la ride ; ils se sont parfois déformés plastiquement ou se sont brisés en petits morceaux que l'on retrouve isolés dans une matrice riche en olivine et fortement déformée plastiquement. Certains oeufs, bien que très fissurés, sont encore complets (les fissures sont remplies d'olivine) ; ce sont ceux représentés figure 56.

On a extrait de ces roches divers types de grains :

- des monocristaux, de densité de dislocation très basse $(10^3-10^4 \text{ cm}^{-2})$, comparable à celle de nos spinelles synthétiques. C'est sur ces cristaux que nous avons réalisé les indentations analysées plus loin.

- des cristaux déformés et contenant des petits précipités qui interagissent avec les dislocations. Ces précipités se forment au cours du refroidissement. En effet, la chromite accepte des écarts de stoechiométrie notables à haute température, mais le domaine de stabilité de la phase spinelle rétrècit lorsque la température s'abaisse et $\alpha(Fe, Cr)_2O_3$ précipite. Ce cas correspond aux grains de chromites isolés dans la matrice d'olivine.

- des cristaux déformés sans précipités (composition stoechiométrique). Les oeufs correspondants n'ont pas été dispersés en petits morceaux.

* Nous remercions sincèrement A. NICOLAS qui nous a fourni des échantillons sélectionnés, dont il a étudié le contexte géologique (et nous l'a schématiquement expliqué).



Micrographie optique en lumière polarisée. La chromite apparait en noir (elle est optiquement isotrope) sous forme d'œuf d'un centimètre de diamètre environ. Ces œufs sont génèralement fissurés.





Fig. 57

Chromite déformée naturellement, la sous-structure est bien organisée en sous-joints parallèles. Noter l'absence de précipités. En microscopie optique cette chromite apparait très peu fissurée.

Ces divers oeufs ont la même histoire thermique mais présentent des comportements mécaniques très différents. Certains ont un comportement fragile, analogue à celui des céramiques à basse température (plasticité limitée suivie de rupture), d'autres sont plus plastiques. La différence s'explique très vraisemblablement par le durcissement structural dû à la précipitation.

Les diverses sous-structures de dislocations dues à ces déformations naturelles sont illustrées par les micrographies électroniques 57 à 59.

La figure 57 correspond à une chromite "plastique" (sans précipité). On y observe des sous-joints sensiblement parallèles et bien organisés. Cette sous-structure est à rapprocher de nos observations sur l'aluminate de magnésium déformé à haute température (Cf § 4.2). Cependant, les chromites ont vraisemblablement été déformées à des températures plus basses (T<1300°C) [89, 90] mais à des vitesses beaucoup plus faibles^{*}.

La figure 58 correspond à une chromite déformée contenant des précipités en interaction avec les dislocations. Des sous-joints grossiers se sont tricotés à partir de précipités.

La taille des précipités est variable. Dans certains cas, ils sont très petits et très denses (fig. 59), et on n'observe pratiquement pas de dislocations dans ces régions. Dans d'autres grains, ils sont plus gros et les joints de phase contiennent de nombreuses dislocations de raccordement (fig. 60). Dans tous les cas, les précipités présentent des relations épitaxiales avec la matrice, telles que {0001} précipité // {111}matrice.

Les dislocations n'apparaissent jamais dissociées, même en faisceau faible, sauf peut-être les dislocations des joints de phase (voir fig. 60), mais il s'agit d'un cas très particulier. La dissociation, si elle existe, doit être inférieure à 30 Å.

[★] Les déformations naturelles sont très lentes. Les géologues estiment actuellement que les vitesses de déformations peuvent être aussi basses que é≈10⁻¹⁴ s⁻¹ tandis qu'en laboratoire, les expériences de fluage descendent rarement au-dessous de 10⁻⁷ à 10⁻⁸ s⁻¹.



BUS

Chromite contenant de nombreux petits précipités en aiguilles sur lesquels les sousjoints grossiers se sont tricotés (a) et les dislocations libres sont épinglées (b) ; seuls les précipités sont visibles sur (c).





Précipités très petits. La diffraction indique des relations épitaxiales avec la matrice (1111) spinelle // 100011 précipités). Il est vraisemblable que cette précipitation s'est produite à température assez basse et que la phase de nucléation n'a pas été suivie de croîssance. On n'observe pas de dislocations dans ces chromites. a) champ clair, b) champ noir correspondant.



Fig. 60

Joint de phase cohérent entre un gros précipité et la matrice spinelle. Les dislocations de raccordement semblent dissociées contrairement aux dislocations dans la matrice, qui, dans les mêmes conditions de faisceau faible, ne présentent qu'un seul pic de contraste.



B - Microindentation.

Nous avons appliqué la même méthode que dans le cas de Mg Al_2O_4 , à un monocristal de chromite sans précipité et de densité de dislocations faible. L'analyse par microscopie électronique révèle les trois systèmes de glissement <110> {110} , <110> {100} et <110> {111} .

Ce dernier apparait le plus fréquemment ; les dislocations semblent cependant se propager moins loin de l'indentation dans {111} que dans {100} .

La figure 61 représente une série de plans (111) activés. Les dislocations sont bien confinées dans leur plan de glissement et présentent des orientations vis préférentielles. On peut les interpréter par la dissociation des vis hors de leur plan de glissement, peut-être dans les plans {100} , qui correspondent à la faute glissile de plus faible énergie d'après Veyssière et al [33] (voir tableau 1).

Lorsque l'indenteur active {100} , on ne retrouve pas d'orientation vis préférentielle. Les vis doivent donc glisser plus facilement dans ces plans. Par contre, les dislocations coin sont très rectilignes^{*} (fig. 62). Cette orientation préférentielle ne peut pas être due à une dissociation hors du plan de glissement (ce serait une dissociation de montée qui ne peut pas se produire à température ambiante). Nous suggèrons que cette orientation doit correspondre à une vallée de Peierls marquée pour la chromite.

Enfin, nous n'avons trouvé qu'une seule fois du glissement {110} . Les dislocations ne présentent pas d'orientation préférentielle, mais le fait que nous ne disposions que d'une seule observation empêche d'en tirer des conclusions.

Contrairement au cas du glissement {111}, où les sources de Frank-Read activées créent un grand nombre de boucles de dislocations dans le même plan, les dislocations coins observées sont toutes dans des plans (100) différents.



Chromite indentée, bandes de glissement dans (111). a) plan (001) de l'échantillon sensiblement normal au faisceau. Les bandes de glissement dans (111) sont bien visibles. En A, elles correspondent à b = a/2 $\overline{(101)}$, en B à a/2 $\overline{(110)}$. Les segments rectilignes des boucles de dislocation sont de caractère vis (marquées par une flèche) b) même plage inclinée (coupe proche de ($\overline{101}$). Les bandes de glissement (111) sont verticales.

а

b

BUS)



Chromite indentée. Glissement dans (100), coupe proche de (112). La majorité des dislocations ont un vecteur de Burgers b = a/2 [011], elles ont un caractère coin.


4.1.4. Comparaison des résultats - Discussion.

Ces résultats mettent en lumière un certain nombre de faits caractéristiques de la plasticité à l'ambiante des spinelles. En particulier :

le glissement {111} est prépondérant, tant dans l'aluminate de magnésium et la chromite, que dans d'autres spinelles.
 Ceci peut être dû à la dissociation des dislocations dans les plans
 {111} suivant un des modèles vus au chapitre I (équations 1 à 4),

- les dissociations sont très faibles et ne sont pas observées en faisceau faible. Les dislocations gardent une structure de coeur probablement hors d'équilibre, contrairement à celles produites par déformation à haute température.

Par contre, nos résultats sur Mg Al_2O_4 sont en contradiction avec ceux obtenus par déformation sous pression de confinement : Kirby et al [35, 36] mettent en évidence les 3 systèmes de glissement et trouvent en outre <110> {110} comme glissement aisé, alors qu'il n'apparait pas par indentation.

Les résultats que nous avons obtenus sur les chromites s'accordent mieux avec ces expériences sous pression de confinement, ainsi qu'avec les résultats obtenus par Veyssière et al [33, 34] par indentation de ferrite de Nickel. En particulier, dans les deux cas, l'orientation vis préférentielle trouvée, peut être interprétée par leur dissociation dans un plan {100}.

Il serait intéressant d'approfondir les études de plasticité à basse température des composés de structure spinelle, pour tenter de comprendre l'influence de la température sur la structure de coeur des dislocations et de trouver des explications aux apparentes contradictions actuelles.

4.2. <u>SOUS-STRUCTURES DE DISLOCATIONS PRODUITES PAR DEFORMATION A</u>

HAUTE TEMPERATURE.

Les essais d'indentation décrits ci-dessus montrent que le spinelle est un matériau très dur. On ne peut obtenir des déformations appréciables, sous des contraintes usuelles, de l'ordre de quelques $10^{-4}\mu$, qu'à des températures élevées (supérieures à T_f /2), où la montée intervient. Cependant plusieurs études antérieures ont montré que, au moins au début de la déformation, celle-ci procède encore essentiellement par glissement (éventuellement contrôlé par la montée), ce glissement ayant lieu sur les plans {110} ou {111}.

Nous exposons ci-dessous nos propres résultats en les classant par valeurs du rapport de composition (nous avons examiné en détail deux cas n = 1,8 et n = 1,1).

Pour clarifier cet exposé, on a rappelé brièvement en tête de chaque partie les chemins de déformation et les observations à l'échelle de l'échantillon : microscopie optique (lignes de glissement, biréfringence) et topographie X en Berg-Barrett^{*} des échantillons étudiés en microscopie électronique. On a ensuite classé nos propres résultats sous forme de réponses, ou au moins de commentaires les plus précis possibles, à quelques questions importantes posées par la déformation plastique de ces spinelles.

En particulier pour le spinelle n = 1,8 le diagramme de phase prédit une instabilité de la solution solide en-dessous de T = 1520° C. Y a-t-il précipitation ou même simplement germination de petits précipités en cours de déformation ? Dans l'affirmative, ce phénomène pourrait influencer les propriétés plastiques à la fois par un changement continu de n dans la matrice en cours de déformation (rappelons que la dureté à haute température du spinelle semble varier en sens inverse de n et que les systèmes de glissement les plus aisément activables semblent aussi dépendre de la valeur de n) et par interaction dislocations-impuretés.

Une autre question importante concerne le mode de déformation : montée pure ou glissement (contrôlé par la montée, le glissement dévié...) selon le rapport de composition n, la direction de la contrainte appliquée et la vitesse de déformation. Dans le cas du glissement, peut-on confirmer ou préciser les systèmes

 ^{*} Ces observations sont décrites en détail dans la thèse de R. Duclos [80].

de glissement indiqués par l'observation optique^{*}?. Les sous-structures de dislocations laissées par diverses déformations sont également importantes pour la compréhension des mécanismes. Elles ont été caractérisées à deux échelles bien différentes : par topographie X, à un grandissement typiquement de 20 à 100, et par microscopie électronique, c'est-à-dire à un grandissement typiquement de 10⁴ à 10⁵. Il est instructif de comparer les observations fournies par ces deux techniques ; par exemple, on s'est attaché à retrouver et à préciser les structures cellulaires observées en Berg-Barrett. Enfin, comme il est souvent délicat d'apprécier la représentativité des observations en microscopie électronique, nous nous sommes efforcés d'en réaliser un grand nombre et d'examiner systématiquement plusieurs lames minces dans chaque échantillon.

Nous rappellerons brièvement les résultats antérieurs (§ 4.2.1.) avant de décrire nos observations dans le cas n = 1,8 (§ 4.2.2.) et n = 1,1 (§ 4.2.3.).

* L'observation optique des faces de l'échantillon est parfois rendue difficile lorsque ces faces se dépolissent. C'est le cas des échantillons n = 1,8 flués pendant un temps long ; le phénomène est attribué à la précipitation superficielle d'alumine. Après repolissage, les traces des plans de glissement peuvent être retrouvées de façon indirecte par analyse de la biréfringence entre nicols croisés. En effet le spinelle, optiquement isotrope, apparaît alors opaque sauf dans les régions où la contrainte interne (supposée créée par l'accumulation de dislocations dans leurs plans de glissement) crée une anisotropie optique.

En l'absence de précipitation (n = 1 par exemple) les lignes de glissement peuvent également s'effacer par évaporation ou rectification de la surface lors de la déformation à très haute température.

4.2.1. Résultats antérieurs.

Une dizaine d'études ont précédé ou ont été menées en même temps que la nôtre, cependant les méthodes de caractérisation sont parfois assez différentes (étude sur polycristaux pour Palmour [91, 92] observations in situ du mouvement des dislocations dans le microscope électronique sous l'action de "beam pulses" pour Lewis [3]. alignement des dislocations après recuit sans déformation pour Grabmaier [93]). D'autres études sont plus systématiques. On a synthétisé dans le tableau ci-dessous l'ensemble de ces résultats en mettant l'accent sur les systèmes de glissement observés et sur les sous-structures de dislocations résultantes lorsqu'elles ont été caractérisées. L'orientation de la contrainte appliquée est importante ainsi que l'environnement (air, gaz neutre tel que l'argon ou vide) ; on les a également mentionnés. Il faut aussi rappeler que d'après le diagramme de phase les spinelles riches en alumine (de rapport de composition n>1) ne sont stables qu'au dessus d'une température T_n dépendant fortement de n ($T_n = 1520^\circ$ pour n = 1,8 ; $T_n = 1850^\circ$ C pour n = 3,5), de sorte qu'une précipitation d'alumine (précédée de phases intermédiaires métastables?) peut accompagner la déformation et pourrait alors fortement l'influencer. On a mentionné dans le tableau les observations concernant la précipitation.

TABLEAU 3

Travaux antérieurs en déformation plastique

à haute température

n	Intervalle de t em pérature (°C)	Environ- nement	Type d'essais [≭]	Observations	Réfé- rences
3,5	1300 - 1520	Air	M - C AC : <001> <110> <111>	 L - B - MET plan de glissement principal {110} pour AC <110> et <111> , le glissement apparaît aussi sur {111} pour une con- trainte plus grande telle que T₄₄₁/T₁₁₀ = 1,5 pour AC <110> , lignes de glissement sinueuses d'orientation moyenne corres- pondant à un plan {331} , interprêtées comme un glissement à la fois sur {111} et {110} pour AC <001> , à partir de 5% de défor- mation sous-structure cellulaire, les parois des cellules sont des réseaux formés par l'interaction des disloca- tions de systèmes obliques précipitation de Al₂0₃ : pas signalée 	[3]
	1500	Argon	<pre>M - C AC : <111> ({110} n'est pas sollicité)</pre>	MET - le glissement {111} est déterminé indi- rectement par l'analyse de la confi- guration des jonctions - réseaux tridimensionnels de dislo- cations - pas de précipitation de Al ₂ 0 ₃	[12]
3,25	1250-1800	Air	M - C AC : nombreuses orienta- tions	 L - E - B - astérisme des tâches de Laüe essentiellement glissement {111} - {110} est signalé mais secondaire - précipitation de Al₂0₃ au moins en surface 	[1]
3	1550 - 1850	Vide	M - C AC : <001> <110> <111>	E - glissement {111} - polygonisation pour T≥1740°C - précipitation de Al ₂₀₃ au moins en sur- face	[93

•

.

<u>Tableau 3</u> (suite)

n	Intervalle de température (°C)	Environ- nement	Type d'essais [*]	Observations	Réfé- rences
2,5 et entre 1,75-2	1300-1520	Air	M - C AC : <001> <110> <111>	L - B - MET - mêmes résultats que pour n=3,5 de [3]; glissement principal {110} mais ici le glissement {111} apparait pour $\frac{\tau_{111}}{\tau_{110}}$ = 1,25 (au lieu de 1,5 pour n=3,5) - la précipitation de Al ₂ 0 ₃ n'est pas signalée	[3]
1,75-2	1280-1800	Air	M - C AC : nombreuses orienta- tions	L - E - B - astérisme des tâches de Laüe - essentiellement glissement {110} - {100} signalé - jamais {111} - précipitation de Al ₂ 0 ₃ au moins en sur- face	[1]
	1350-1800	Air	polycristal C - flexion	- traces de glissement (ou de maclage) observées sur des faces fracturées, compatibles avec du glissement {111}	[91] [92]
	1550-1800	Air	M - C AC : <110> ({111}favorisé)	- E - - glissement principal {111} - glissement secondaire {110}	[1]
1	1520-1620	Air	M - C AC <110> ({111}favorisé)	 fractures - pas de déformation plas- tique détectée par lignes de glis- sement ou biréfringence l'observation du mouvement des dislo- cations partielles dans le micros- cope électronique lors de "beam- pulses" est compatible avec du glis- sement {111} 	[3]
			M brut de croîssance	 E - - L'alignement des figures d'attaque est compatible avec un glissement {111} survenu lors du refroidissement des cristaux produits par la méthode de Verneuil 	[93]
	1850	Air	M recuit	- topographie X , méthode de Lang - glissement {110} et {113}	[95]

Tableau 3 (suite)

p	Intervalle de température (°C)	Environ- nement	Type d'essais [*]	Observations	Réfé- rences
1	1790-1895	Argon	<pre>M - C AC à 45°de <111> et <110> ({111} favorisé) \$</pre>	 L - E - MET {111} est le glissement primaire, avec un important glissement dévié sur un autre plan {111} très faible- ment sollicité évidences de montée importante sous-structure uniforme formée de réseaux et de quelques longues dislo- cations coin dans le plan de glis- sement primaire 	[96] [97] [98]
	1780-1980	Argon	<pre>M - C AC : <123> <112> <111> ({111} favorisé)</pre>	 B - MET système de glissement <110> {111} au début de la déformation : longues dislocations coin rectilignes, puis réseau tridimensionnel de dislocations évidences de montée 	[99]

* tableau des facteurs de Schmid pour les plans de glissement principaux {111} et {110} et pour les orientations de compression les plus fréquentes.

plans AC glissement	<001>	<110>	<111>
{111}	0,41	0,41	0,27
{110}	0,5	0,25	0

Abréviations utilisées dans le tableau

```
M : monocristal
```

C : compression à vitesse constante

- AC : direction de l'axe de compression
- L : observation de lignes de glissement
- B : biréfringence
- E : figures d'attaques
- MET : microscopie électronique en transmission

En résumé, il découle de ce tableau de résultats, que les systèmes de glissement activables par compression uniaxiale sont <110> {111} et <110> {110} (le plan de glissement {100} n'est signalé qu'une seule fois par Radford [1] pour n \approx 2). Le choix entre ces systèmes est assez confus dans la littérature, notamment en fonction du rapport de composition n . Pour n = 2, il semble y avoir accord pour le système <110> {110} ; pour n = 3, où l'exsolution d'alumine, pourtant relativement rapide, n'est pas prise en compte, Radford [1], contrairement à Lewis [3], trouve <110> {111} comme glissement principal ; enfin, pour n = 1, les différents auteurs n'ont mis en évidence que le glissement <110> {111} , mais il faut souligner qu'ils ont tous choisi des orientations de compression qui favorisaient ce glissement par rapport au glissement <110> {110} .

En outre, les quelques études de microscopie électronique apportent de nombreuses informations, qu'on peut résumer brièvement comme suit :

- pour n ~ 2 à 3,5, les dislocations sont largement dissociées (visible en champ clair). Elles sont souvent hors de leurs plans de glissement et tendent à former des cellules, surtout après de grandes déformations. La montée est donc importante aux températures de déformation (T > 1300 C soit > 0,65 T_f). Aucune observation de précipitation en volume n'est mentionnée dans ces études, bien que certains échantillons aient été déformés en dessous de leur température de stabilité thermodynamique,

- pour n = 1, la température de déformation est plus élevée car le spinelle équimolaire est plus dur. Les évidences de montée sont nombreuses. Cependant, de longues dislocations coin dans des plans {111}, rectilignes, sont observées et interprêtées comme le résultat d'une friction de Peierls encore efficace à ces hautes températures [96, 97].

Nous décrivons maintenant nos propres observations.

4.2.2. Cas n = 1,8 [100 à 102].

Diverses orientations ont été testées, tant en fluage qu'en compression uniaxiale à vitesse constante. L'étude approfondie en M.E.T. a été abordée uniquement sur les échantillons comprimés selon l'axe [001]. Le tableau 4 donne les facteurs de Schmid des divers systèmes de glissement les plus favorisés pour cette orientation. (voir aussi la figure 63).

Tableau 4 : Facteurs de Schmid Φ pour l'axe de compression [001]

Système de	[101]	[10]	[011]	[01 1]	[10]]	[01 Ī]	[011]	[10]]	[011]	[101]	[01ī]	[101]
glissement	(10ī)	(101)	(011)	(01 1)	(111)	(111)	(111)	(1]1)	(111)	(111)	(ī11)	(111)
Φ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41

On voit que le glissement dans {110} est légèrement favorisé, $\Phi_{\{110\}} / \Phi_{\{111\}} = 1,22$ et que quatre systèmes <110> {110} sont également sollicités.

A - Observations à l'échelle de l'échantillon [80].

Pour T<1500°C, les diverses observations (lignes de glissement, biréfringence, topographies de Berg-Barrett) indiquent qu'après une faible déformation (<3%), les quatre systèmes les plus sollicités ont bien été activés et qu'il n'y a aucune trace de glissement {111}.

Pour des déformations plus importantes, il n'y a plus que deux systèmes orthogonaux <110> $\{110\}$ actifs, donnant une déformation plane, soient $[01\overline{1}]$ (011) et [011] (01 $\overline{1}$). L'éprouvette garde une épaisseur constante dans la direction [100], prenant une forme de barillet dans (100).

Pour les grandes déformations, une sous-structure cellulaire s'instaure, constituée de sous-joints de flexion pure dans les plans perpendiculaires aux plans de glissement. Il s'agirait donc de sous-joints à une famille de dislocations coin. La taille des cellules est d'environ 50 µm pour une contrainte réduite de 50 MPa.



- a) orientation des éprouvettes de compression selon [001],
- b) projection stéréographique correspondante. Les divers plans de glissement possibles y sont indiqués en pointillés pour les plans {111} et en traits pleins pour les plans {110}.

114

Lorsque la température de l'essai augmente (au-dessus de 1500°C), les indices de glissement, ainsi que la sous-structure cellulaire s'estompent.

Ces résultats sont valables aussi bien pour les expériences de fluage que pour les déformations à vitesse constante (à vitesses de déformation et contraintes appliquées comparables), et on ne distinguera pas ces deux types d'essai dans la suite.

En déformation à vitesse imposée il apparait un crochet de traction qui correspond à une période d'incubation dans l'essai de fluage (fluage sigmoïdal). Dans les deux cas les topographies de Berg-Barrett indiquent que la déformation démarre à partir des sous-joints de croîssance qui produiraient les premières sources de Frank-Read.

L'ensemble de ces résultats est bien cohérent avec une déformation essentiellement par glissement dans les plans {110} , contrôlée par la montée, et évoluant vers une sous-structure cellulaire stable^{*}.

B - Y-a-t-il précipitation en cours de déformation pour T<1520°C ?</p>

Nous n'avons jamais observé de précipités, même dans les échantillons qui ont été flués pendant un temps très long (30 heures à T = 1225°C). Ceci amène la question de la taille minimale des précipités observables en microscopie électronique, soit en image, soit en diffraction. Des précipités approximativement sphériques, trop petits pour être observés en champ clair, donnent des taches de diffraction visibles jusqu'à un rayon $r \approx 50$ Å. Pour des tailles plus petites, on doit avoir un halo caractéristique autour des réflexions de la matrice [64]. Pour des tailles encore plus petites, les précipités ne seraient plus directement visibles, mais s'ils interagissent fortement avec les dislocations glissiles, ils devraient donner à celles-ci des formes particulières en festons que nous n'avons pas non plus observées.

^{*} Notons que pour une autre orientation de la contrainte appliquée σ// [110], on peut solliciter du glissement {111}, mais celui-ci est nettement plus dur que {110} et s'accompagne de fréquentes déviations sur les plans de glissement {110} [80].



116

Fig. 64

a) dislocations décorées par des petits défauts (observation unique),

b) les dislocations sont hors contraste.

Enfin l'évaluation du rapport de composition de la matrice après déformation (par mesure du pas du réseau - cf la courbe a(n) fig. 3 chap. I) ne fait apparaître aucune variation détectable de n.

En l'absence de tous les indices ci-dessus nous avons donc considéré que le spinelle n = 1,8 est métastable dans l'intervalle de température 1200°C - 1520°C, pour des durées d'expérience ≤ 40 heures. L'observation de la figure 64 précédemment publiée [100] montrant des petits défauts sur des dislocations n'a été vue qu'une seule fois et n'est pas du tout représentative.

En conclusion, il semble bien qu'il n'y ait pas lieu de distinguer à ce point de vue les sous-structures développées en-dessous ou au-dessus de T = 1520°C. Celles-ci évoluent sensiblement, mais de façon continue avec la température.

C - Confirmation du glissement {110} par M.E.T. et sousstructures typiques.

Nos observations en microscopie électronique confirment qu'à température pas trop élevée c'est à dire dans le domaine de métastabilité des phases, T<1500°C) et pour des vitesses de déformations é de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-7} s⁻¹, la déformation procède par glissement dans {110}.

Pour de très faibles déformations (avant le crochet de traction), les dislocations sont confinées dans ces plans et présentent des orientations préférentielles marquées. Sur la figure 65 a, les dislocations sont bien rectilignes, dans les directions [411] et [411], qui sont à l'intersection du plan de glissement (011) avec les plans {113} . Ceci suggère une dissociation sessile dans ces plans {113} . On discute de façon détaillée ces dissociations dans le chapitre V. Ces orientations <114> disparaissent quand la déformation augmente. Le caractère coin est également observé comme orientation préférentielle (figure 65b). Contrairement au cas précédent, cette orientation subsiste jusqu'à des déformations de 5 à 6% (figure 66), puis disparaît progressivement et n'est plus du tout visible pour $\varepsilon \simeq 10\%$ (figure 67). Les jonctions sont alors l'observation la plus fréquente.



Echantillon n = 1,8 comprimé à vitesse constante à 1400°C, $\epsilon < 1 \%$, lame (011)//plan de glissement. a) les directions préférentielles (411) et (411) correspondent à l'intersection du plan de glissement avec des plans 1113 l



 $g = 04\overline{4}$

119



BUS

1µ

b

Fig. 65

b) autre orientation préférentielle observée : dislocations coin.



Echantillon n = 1,8 comprimé à vitesse constante (
$$\dot{\mathbf{t}} = 1.4 \ 10^{-5} \mathrm{s}^{-1}$$
) à 1420°C, $\mathbf{t} \sim 6$ %.a) lame parallèle à une face de l'éprouvette (010), b) lame parallèle au plan de glissement (011). L'orientation coin à une face de l'éprouvette (010), b) lame parallèle au plan de glissement (011). L'orientation coin (ligne // (100/), b = a/2 (011) est bien marquée, densité de dislocation $p \sim 4.10^{8} \mathrm{cm}^{-2}$.



Echantillon n = 1,8 flué de 10 % à 1450°C micrographie électronique 1 MV, lame parallèle à (010) L'orientation coin préférentielle a disparu, $p \sim 2.10^8$ cm⁻²



La présence d'un grand nombre de dipôles coin après de faibles déformations (fig. 68) est également une bonne indication de glissement.

En outre, on a vérifié, par l'analyse systématique des vecteurs de Burgers et des orientations des lignes de dislocations que rapidement, après quelques %, la déformation n'est due qu'à deux systèmes de glissement orthogonaux [011] (011) et [011] (011). Ceci se voit bien en comparant des lames minces coupées sur deux faces orthogonales de l'éprouvette sollicitée en compression parallèlement à [001]. (figure 69). Sur les lames (010) on voit un grand nombre de longues dislocations presque coin, ligne // [100], $\vec{b} = \frac{a}{2}$ [011] et $\frac{a}{2}$ [011], tandis que sur les lames (100), seules sont visibles les dislocations précédentes, maintenant vues de bout. Si les quatre systèmes de glissement étaient activés, les deux configurations 69 b et 69 c seraient évidemment identiques.

Pour les essais réalisés à plus haute température, notamment dans le domaine de solution solide stable, T > 1500°C, la transition du stade de glissement pur (longues dislocations sensiblement coin dans les plans {110} , dipôles) vers le stade de glissement et montée (jonctions, parois) est très nette.

On observe en outre, à haute température, une densité de dislocations libres ρ plus faible d'une décade environ, à même taux de déformation (et à même vitesse de déformation pour les essais à vitesse constante), cohérente avec une mobilité des dislocations (contrôlée par la montée) qui augmente avec la température. En effet, la vitesse moyenne de glissement des dislocations à une température T, est dans notre cas :

 $V = A \sigma \exp - Q/kT$

et la vitesse de déformation :

$\dot{\varepsilon} = \rho V b$

où σ est la contrainte appliquée, Q l'énergie d'activation du mécanisme de franchissement des obstacles et A est proportionnel à l'amplitude de glissement obtenu après chaque obstacle franchi.



[100]

<u>1µ</u>

Fig. 68

Echantillon n = 1,8 déformé à vitesse constante ($\dot{\epsilon}$ =1, 410⁻⁵s⁻¹) à 1420°C, $\epsilon \sim 6$ %, lame parallèle au plan de glissement (011), nombreux dipôles d'orientation coin.







1μ

Echantillon n = 1,8 déformé à vitesse constante à 1420°C ($\epsilon \sim 6 \%$)

[100]

a) orientation des deux lames minces par rapport à l'éprouvette de compression, b) la lame (100) fait apparaître essentiellement des dislocations vues debout. Les deux systèmes [101] (101) et [101] (101) ne sont pas activés, c) dans la lame (010), on voit des dislocations d'orientation moyenne coin appartenant aux deux systèmes conjugués [011] (011) et [011] (011).

124

L'énergie d'activation Q a été évaluée dans les essais de fluage à 5,3 eV [100] .

On observe expérimentalement qu'à vitesse de déformation constante, la contrainte est deux fois plus faible lorsqu'on passe de $T_1 = 1420^{\circ}$ C à $T_2 = 1570^{\circ}$ C, tandis que la densité de dislocations chute de $\rho_1 = 4.10^8$ cm⁻² à $\rho_2 = 5.10^7$ cm⁻².

T°C	1420	1570
° cm ⁻²	4.10 ⁸	5.10 ⁷
^о мРа	100	50

Il est simple de montrer que la diminution de la densité de dislocations d'un rapport 10 entre ces deux températures ne correspond à l'augmentation correspondante de leurs vitesses que si les amplitudes de glissement sont égales, aux deux températures considérées, $A_1 = A_2$:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \exp \frac{-Q}{K} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{1}{2} \exp \frac{5.3}{0.14} \cdot \frac{150}{1843} \sim 10$$

On constate ainsi, qu'au dessus ou en dessous de 1500°C, l'amplitude de glissement reste la même pour chaque évènement ; ceux-ci se produisent simplement plus fréquemment car la montée nécessaire au franchissement des obstacles est plus rapide.

Des densités de dislocations libres typiques ont été évaluées sur de grandes régions et parfois dans des lames épaisses grâce à la microscopie à très haute tension (10⁶ Volts). On a résumé dans le tableau 5 quelques résultats représentatifs.

Tableau 5

Т(С)	1400	1420	1570	1570
ε(%)	<1	6	<1	10
έ(s ⁻¹)	1,4 10 ⁻⁵	1,4 10 ⁻⁵	1,4 10 ⁻⁵	1,4 10 ⁻⁵
ρ(cm ⁻²)	\sim 2ā4 . 10 8	\sim 4 .10 ⁸	∿ 1ā3 10 ⁷	\sim 5 .10 ⁷
figure	70	66	71 a	72

Densités et configurations des dislocations pour diverses déformations.

Les figures 71 a et b correspondent respectivement à une faible déformation à vitesse constante et en fluage à des températures très proches. Ces micrographies sont assez semblables à celles des figures 72 et 73 qui montrent les configurations correspondant à de plus grandes déformations à la même température. Ces figures montrent que la densité de dislocations libres cesse rapidement d'évoluer.

D'une façon générale, il devient très difficile par microscopie électronique de retrouver les systèmes de glissement activés lorsque la température des essais est élevée (T>1500 C). En effet, les nombreuses jonctions font apparaître de nouveaux vecteurs de Burgers, non activés par la contrainte. De plus, il est manifeste qu'une proportion importante de montée s'est produite permettant à ces noeuds triples d'approcher de leur configuration d'équilibre en étoile (trois brins coplanaires à 120°). La figure 74 analyse quelques noeuds triples de ce type. Les dislocations initiales ne sont plus dans leurs plans de glissement, leurs jonctions ne sont plus alignées avec l'intersection de ces plans. Il est vraisemblable que plus la température et la durée de l'essai augmentent, plus les jonctions s'approchent de cet équilibre, et plus les manifestations possibles du glissement cessent d'être perceptibles en microscopie électronique.





Echantillon n = 1,8 déformé à vitesse constante (1.4 10^{-5} s⁻¹) à 1400°C $\epsilon < 1 \%$, lame (010) configuration et densité typiques ; $\rho \sim 2 \ge 4.10^8$ cm⁻².





BUS

- Echantillon n = 1,8, lames (010) a) déformé à vitesse constante ($\dot{\epsilon} = 1,4 \ 10^{-5} \text{s}^{-1}$) à 1570°C; $\epsilon < 1 \%$ configurations et densité typique $\rho \sim 1$ à 3.10⁷ cm⁻²
- b) déformé en fluage à 1550°C ; $\varepsilon \sim 0.2\%$, $\rho \sim 5.10^7 \text{ cm}^{-2}$.



Echantillon n = 1,8 déformé à vitesse constante ($\dot{\epsilon} = 1,4 \ 10^{-5} \text{s}^{-1}$) à 1570°C, $\epsilon \sim 10$ %. La densité est de l'ordre de 5.10⁷ cm⁻², lame (010).





Echantillons n = 1,8, déformés en fluage à 1550°C, exemples de jonctions proches de l'équilibre (étoile à 120°), a) $\varepsilon = 11$ %, les 3 brins sont coplanaires et forment des angles de 70°, 140° et150°, b) $\varepsilon = 30$ %, les 3 brins sont coplanaires et forment des angles de 90°, 130° et 140°, c) $\varepsilon = 30$ %, les 3 brins sont coplanaires et forment des angles et forment des angles de 110°, 120° et 130°.



D - Structure cellulaire - Comparaison aux topographies de Berg-Barrett.

Les topographies de Berg-Barrett montrent très clairement dans les échantillons déformés à température pas trop élevée ($T \sim 1400^{\circ}C$) une sous-structure cellulaire. Les contrastes observés s'interprètent par des sous-joints de flexion alternés et, dans les échantillons déformés à contrainte constante, la taille des cellules dépend clairement de la contrainte appliquée. Dans les échantillons déformés à plus haute température, cette sous-structure cellulaire disparait, les topographies de Berg Barrett deviennent moins claires, montrant des feuillets de dislocations assez diffus et dans des plans {110} contenant l'axe de compression.

Les observations en microscopie électronique montrent au contraire des sous-joints de polygonisation assez bien formés dans les échantillons déformés aux plus hautes températures, tandis qu'on n'observe que des sous-joints de croîssance, à plus basse température (voir en annexe comment on peut distinguer les sous-joints de polygonisation des sous-joints de croîssance).

Cette apparente contradiction entre les observations réalisées par les deux méthodes provient certainement des échelles d'observation très différentes. En microscopie électronique, un sousjoint apparaît comme une répartition assez régulière de dislocations sensiblement parallèles, confinées dans un espace très étroit (typiquement quelques centaines d'Angströms). En Berg-Barrett, un sousjoint sépare deux régions désorientées d'une dizaine de minutes d'angle, mais l'épaisseur de la paroi peut faire quelques microns, bien qu'elle apparaisse, aux faibles grossissements atteints, comme une simple ligne. Dans cette tranche cristalline, le contraste d'orientation des topographies X n'est sensible qu'à la minorité des dislocations en excès d'un signe sur l'autre. De ces "sous-joints" très grossiers, la microscopie électronique peut donc donner une image apparaissant comme une distribution homogène de dislocations de signes essentiellement alternés, noyant complètement les modulations assez larges dues aux légers déséquilibres locaux d'un signe sur l'autre alternativement.

De ce point de vue les topographies de Berg-Barrett mettraient en évidence les étapes prémonitoires des sous-joints, à condition que les excès de dislocations d'un type donné soient suffisants pour produire une désorientation d'une dizaine de minutes d'angle. C'est bien là la situation attendue à température pas trop élevée : la densité des dislocations y est importante et la montée n'est pas assez efficace pour produire des sous-joints bien organisés. Au contraire, à plus haute température la densité des dislocations mobiles est plus faible (leur mobilité étant plus grande), elles forment des sous-joints moins denses, à désorientation trop faible pour être détectée en topographiede Berg-Barrett. Par contre, la montée étant plus efficace, les sous-joints sont mieux organisés et peuvent être maintenant détectés en microscopie électronique. Les deux méthodes apparaissent donc plus comme complémentaires que contradictoires.

Nous décrivons ci-dessous la structure cellulaire et les sous-joints tels qu'ils apparaissent en microscopie électronique.

C'est sur les échantillons ayant subi les plus grandes déformations aux températures les plus élevées que l'on observe le mieux les parois de polygonisation. La figure 75 montre un de ces sous-joints dans un échantillon déformé de 30% à 1550°C. Il est constitué de plusieurs familles de dislocations encore assez irrégulièrement réparties et sa désorientation est très faible (de l'ordre de la minute, soit nettement moins que la limite de résolution du Berg-Barrett). Il s'agit très vraisemblablement d'un sous-joint de polygonisation. Dans de grandes plages transparentes, nous avons pu observer de nombreux sous-joints que l'on suit sur une centaine de microns. Ils caractérisent bien la structure cellulaire, qui est constituée de tels sous-joints, espacés de 30 à 50 µm et contenus dans des plans voisins de (011) et (011). L'axe de compression étant parallèle à [001] ces sous-joints sont donc de même orientation que ceux détectés par Berg-Barrett à plus basse température, mais contrairement aux précédents, ils sont constitués de plusieurs familles de dislocations. Ceci peut-être dû au fait, qu'à haute température, les quatre systèmes de glissement [110] sont activés [80], ce qui conduit naturellement à des sousjoints plus compliqués.



Echantillon n = 1,8 déformé en fluage à 1550°C; ϵ = 30 %, exemple de sous-joint fréquemment observé dans cet échantillon

a) lame (010). Le plan du sous-joint est perpendiculaire à la lame, son orientation est proche de (101),

b) la lame a été inclinée de 43° autour de l'axe X : le sous-joint est constitué de plusieurs familles de dislocations.



Echantillon n = 1,8 déformé en fluage à 1410°C; $\epsilon \sim 9$ % - lame (010), sous-joint constitué essentiellement d'une famille de dislocations coin activées par la contrainte. Le plan du sous-joint est proche de (011). Il s'agit peut-être d'un sous-joint de croîssance.



A plus basse température nous n'observons que des sousjoints de croîssance (voir l'annexe). Ils sont bien en équilibre, d'orientations quelconques par rapport à l'axe de compression et aux systèmes de glissement activés ; ils présentent souvent une désorientation assez importante et on les rencontre aussi bien dans des échantillons très faiblement déformés (avant le crochet de traction, par exemple), que dans d'autres, déformés davantage.

Pour le sous-joint de la figure 76, observé dans un échantillon déformé à "basse température" (1410°C), il est difficile de trancher entre sous-joint de croîssance et sous-joint de polygonisation. Il est essentiellement formé d'une famille de dislocations coin activées par la contrainte parallèles à [100], de vecteur de Burgers $\frac{a}{2}$ [011]. La normale au plan du sous-joint est parallèle à \vec{b} , il s'agit d'un sous-joint de flexion pure, en équilibre, avec une désorientation de l'ordre de 1/2 degré. L'orientation et la nature de ce sous-joint sont cohérentes avec les parois des cellules trouvées par topographie Berg-Barrett dans cet échantillon, mais d'une part sa désorientation semble trop importante, d'autre part, l'observation de tels sous-joints est loin d'être systématique et on ne peut affirmer, comme nous l'avions fait précèdemment [100], qu'il s'agit d'une paroi de polygonisation.

En conclusion, la microscopie électronique indique l'absence totale de précipitation en volume en-dessous de la température d'équilibre du spinelle n = 1,8.

Elle confirme, au moins pour T<1500°C, que la déformation procède par glissement dans les plans {110} les plus sollicités au début de la déformation. Au dessus de 1500°C, ce glissement persiste encore, mais la montée devient de plus en plus fréquente et diminue le temps d'arrêt devant les obstacles.

Une sous structure cellulaire s'instaure progressivement. Elle est bien caractérisée en microscopie électronique dans les échantillons déformés à haute température (T>1500°C).

Enfin, la densité et la distribution de dislocations semble rapidement se stabiliser et ne plus évoluer, ce qui est cohérent avec l'existence d'un fluage stationnaire ou l'absence de durcissement dans les essais à vitesse constante. Ceci pourrait correspondre à un mécanisme de glissement des dislocations (contôlé par

la montée) entre parois de cellules adjacentes lorsque celles-ci se sont mises en place.

L'examen plus détaillé des processus de montée nécessite la connaissance de la structure de coeur des dislocations. On y reviendra au chapitre V après l'étude en microscopie électronique de la dissociation des divers types de dislocations.

4.2.3. Cas n = 1,1 [9, 102, 103].

Les échantillons ont été déformés en fluage ou en compression à vitesse constante dans un intervalle de température plus élevé que dans le cas n = 1,8 ($1570^{\circ}C<T < 1730^{\circ}C$ contre $1225^{\circ}C<T<1570^{\circ}C$), car pour ce rapport de composition, le spinelle est beaucoup plus dur ; ainsi à mêmes température et contrainte appliquée, la vitesse de fluage pour n = 1,1 est sensiblement 50 fois plus faible que pour le cas n = 1,8.

Deux orientations de l'axe de compression ont été testées : [001] qui favorise le glissement {110} , et [110] qui favorise le glissement {111} . Pour la clarté de l'exposé, on a distingué ces deux déformations dans tout ce qui suit :

A - Observations à l'échelle de l'échantillon [80].

- <u>axe de compression [001]</u> - Dans les échantillons flués, on observe des traces de glissement compatibles avec {110} au début de la déformation ($\varepsilon \sim 0,3\%$). Pour des déformations plus importantes, ces traces s'estompent mais aucune structure cellulaire n'est observée en topographie de Berg-Barrett, même après 13% de déformation à 1610°C par exemple.

Pour les essais à vitesse imposée, les traces de glissement dans {110} sont visibles plus longtemps (par exemple après 8% de déformation à 1630°C), mais dans ces expériences la vitesse de déformation c et la contrainte appliquée sont plus importantes que pour les essais de fluage.

Pour ces deux types d'essais, il n'y a jamais de traces de glissement {111} .

Enfin, il faut noter qu'on n'observe ni fluage sigmoïdal, ni crochet de traction sur les courbes de déformation (figure 77) et que les échantillons flués présentent une forme de barillet inversé -

c'est-à-dire que leur section augmente plus aux têtes qu'au milieu de l'éprouvette. (figure 78). Ce changement de forme est interprêté par de la montée. Sur tout plan contraint, la compression tend à évaporer les atomes, en faisant monter des dislocations coin actives (par exemple à 45° de l'axe de compression). Ceux-ci ne peuvent donc se condenser que sur des plans non contraints, en faisant monter des dislocations coin de vecteur de Burgers cette fois ci perpendiculaire à l'axe de compression. De telles dislocations peuvent se développer dans les plans {110} passant par l'axe de compression, par exemple par fonctionnement de sources de Bardeen-Herring.

- axe de compression [110].

Il favorise le glissement {111} , comme l'indique le tableau des facteurs de Schmid pour cette orientation, et l'on a

 $\phi_{\{111\}} / \phi_{\{110\}} = 1,64$

<u>Tableau 6</u> : Facteurs de Schmid Φ pour l'axe de compression [110].

Système de	[10]]	[101]	[01 1]	[01]	[011]	[01]]	[101]	[10]]	[10]]	[101]	[01 ī]	[011]
glissement	(111)	(111)	(111)	(111)	(100)	(100)	(010)	(010)	(101)	(101)	(011)	(011)
Φ	0,41	0,41	0,41	0,41	0,35	0,35	0,35	0,35	0,25	0,25	0,25	0,25

On voit que quatre systèmes {111} <110> , dans seulement deux plans {111} distincts, sont également sollicités.

Après de faibles déformations en fluage ($\epsilon < 1\%$), on observe des traces de glissement {111} correspondant aux deux plans les plus sollicités et qui s'estompent pour des déformations plus importantes, mais comme pour l'axe de compression précédent, il semble ne s'instaurer aucune sous-structure cellulaire, même après de grandes déformations.



Fig. 77 a) courbes contrainte $(\sigma = \frac{F}{S})$ en fonction de la déformation $(\epsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell})$ pour les 2 orientations de l'axe de compression étudiées : AC // [001] et AC // [110]. La température de l'essai 1630°C et la vitesse de déformation $\epsilon = 1,4$ 10⁻⁵S⁻¹ sont les mêmes pour les deux courbes. Noter l'important crochet de traction pour l'orientation [110], suivi d'un stade d'adoucissement,

b) courbes de fluage, déformation $\varepsilon = \frac{\Delta L}{2}$ en fonction du temps $T = 1640^{\circ}C$, contrainte appliquée $\frac{F}{S} = 120$ MPa. Noter la présence, pour l'orientation [110], d'un stade d'incubation, correspondant au crochet de traction sur la courbe $\sigma(\varepsilon)$.



forme des éprouvettes a) avant déformation b) après déformation



Il faut noter, en outre, que le spinelle est plus dur à même température dans cette direction de compression que dans [001] (figure 77), et que l'on trouve un crochet de traction dans les essais à vitesse imposée (et un stade transitoire d'incubation de fluage dans les essais à contrainte constante), suivi d'un stade d'adoucissement (auquel correspond un fluage accéléré). Ceci peut s'interpréter par une augmentation régulière de la densité de dislocations mobiles (leur vitesse étant constante), par analogie avec le cas du magnésium déformé suivant l'axe \vec{c} [104].

B - Observations en microscopie électronique - Faibles déformations.

Nous avons étudié des échantillons flués suivant les deux orientations [001] et [110]. Dans les deux cas, il semble que le stade de glissement initial soit relayé par un stade de montée pure ou du moins par un stade où la montée serait prépondérante. On a donc distingué dans les observations :

- les faibles déformations (temps de fluage<1 heure), pour lesquelles on a cherché à confirmer le glissement,

- les plus fortes déformations, où l'on a cherché à élucider les deux questions soulevées par les observations à l'échelle de l'échantillon : y-a-t-il encore du glissement et se forme-t-il une sous-structure cellulaire ?

1°) axe de compression [001].

Les observations sur un échantillon faiblement flué ($\varepsilon \sim 0,2 \%$ à T = 1575°C) complètent les topographies de Berg-Barrett ; ces deux observations complémentaires sont indispensables pour s'assurer qu'un glissement sur les quatre plans {110} également sollicités s'est clairement produit. Des lames minces coupées parallèlement aux faces (100) et (010) de l'éprouvette montrent de longues dislocations coin appartenant à ces 4 systèmes (par exemple, dans une lame (100), les dislocations sont parallèles à [010], avec des vecteurs de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{2}$ [101] et $\frac{a}{2}$ [101]. (figure 79a). Dans cette même lame, les dislocations coin des deux autres systèmes sont vues "de bout" (figure 79 b) Ces dislocations sont très rectilignes ; leur caractère coin est nettement plus marqué que dans le cas de la composition n = 1,8.



140

Fig. 79

Echantillon n = 1,1 déformé en fluage à T = 1575°C, σ = 117,6 MPa, axe de compression (001), $\epsilon \sim 0.2$ %,

a) lame (100), longues dislocations coin rectilignes, caractéristiques de la sous-structure après une faible déformations, lignes parallèles à (010), b = a/2 (101) et (101),

b) même lame, autre plage, les dislocations vues de bout (parallèles à (100)) sont des dislocations coin appartenant aux deux autres systèmes, $b = a/2 \ (011)$ et $(01\overline{1})$.



Fig. 80

Dislocation coin dissociée par montée dans un plan perpendiculaire au plan de glissement.
La densité de dislocations est faible, environ 10^7 cm^{-2} .

Enfin, ces dislocations sont dissociées de façon sessile, dans un plan perpendiculaire à leur vecteur de Burgers (figure 80 ; voir au chapitre II la détermination du plan de dissociation). Cette configuration de coeur explique l'orientation préférentielle observée, et correspond à une mobilité de glissement nulle. Elle explique ainsi, au moins qualitativement, la plus grande dureté (plus grande résistance au glissement) du spinelle n = 1,1 comparé au cas n = 1,8 (on revient sur ce point au chapitre V).

2°) Axe de compression [110].

Dans les lames minces (111), on trouve de nombreuses boucles polygonales contenues dans leur plan de glissement (figure 81) avec une densité de l'ordre de 10^7cm^{-2} . Ceci confirme que, comme précédemment, les faibles déformations sont dues à du glissement, dans ce cas dans les plans {111} . En outre, les boucles sont constituées de segments rectilignes de caractère soit coin, soit vis, soit \pm 60° (figure 81b). L'analyse en faisceau faible montre que, excepté pour les vis, les segments des boucles sont encore dissociés de façon sessile, hors de leur plan de glissement (111). (Voir au chapitre V).

Comme pour le cas précédent, ces observations rendent compte de la dureté plus grande du spinelle n = 1,1 et même de la dureté plus grande du glissement {111}, puisque trois orientations au moins-au lieu d'une seule, l'orientation coin pour le glissement {110} - sont ici sessiles.

D'autre part, on observe de longues dislocations coin rectilignes qui ont un vecteur de Burgers $\frac{a}{2}$ [110] parallèle à l'axe de compression (figure 81a - dislocation // [110]). Elles ne sont donc pas activées par la contrainte et proviennent de la jonction de deux dislocations activées. Leur orientation se trouve à l'intersection des deux plans {111} sollicités, ce qui confirme encore le mode de déformation par glissement, au début de la déformation tout au moins.

C - Observations en microscopie électronique - Déformations plus importantes.

1°) Axe de compression [001].

Les observations indiquent encore une densité de l'ordre de 10^7 cm⁻², et qui apparait homogène. Elle consiste essentiellement



lame parallèle au plan de glissement (111).

a) configuration caractéristique des dislocations : boucles polygonales formées de segments coin, vis et \pm 60°. On observe aussi quelques longues dislocations coin rectilignes parallèles à (110), dont le vecteur de Burgers n'est pas sollicité par la contrainte ; elles sont à l'intersection des deux plans (111) sollicités. Densité de l'ordre de 10⁷ cm⁻²,

b) exemple de boucle présentant des segments coin, vis et \pm 60°.

а

1μ



en jonctions attractives (fig. 82), dont l'analyse stéréographique montre que la montée a été importante : les noeuds triples sont plans, avec des brins à 120° environ ; ce plan n'a aucun indice cristallographique simple et la dislocation de jonction n'est pas à l'intersection des plans de glissement possibles.

On observe cependant encore quelques longues dislocations coin, même après 17% de déformation à T = $1700^{\circ}C$ (fig. 83). L'analyse stéréographique précise de ces dislocations montre qu'elles ne sont plus exactement dans leur plan de glissement initial {110}. Elles ont une forme légèrement sinueuse mais sont rigoureusement confinées dans leur plan de montée (penpendiculaire à leur vecteur de Burgers) qui est aussi leur plan de dissociation. Il semble donc que ces dislocations se propagent préférentiellement par montée dans leur plan de faute.

L'ensemble de ces observations est cohérent avec une déformation due principalement à de la montée, ce qui rend bien compte des observations de Berg-Barrett et de la forme de barillet inversé prise par l'éprouvette. Il est donc vraisemblable que le glissement initial se poursuit tant que les dislocations émises par les premières sources n'ont pas atteint une configuration coin sessile. Ce mode de déformation est ensuite relayé par la montée des coins, et il ne se forme pas de sous-structure cellulaire.

2°) Axe de compression [110].

Même après une déformation de 10%, on observe encore, dans les lames minces (111) de grandes boucles polygonales (ou plus exactement des demi-boucles polygonales) dont le vecteur de Burgers est en général faiblement incliné sur le plan moyen de la boucle. Elles sont formées de segments sensiblement vis-coin et ±60°. On observe aussi de longues dislocations rectilignes isolées, de caractère coin (fig. 84). A ces configurations, dont la formation semble à priori attribuable à du glissement, se superposent de nombreuses jonctions semblables à celles qui sont formées par montée. La densité totale de dislocations est de l'ordre de 2.10^8 cm^{-2} .

Cette superposition de glissement et de montée nous a conduit à analyser stéréographiquement, avec minutie, une dizaine de grandes boucles polygonales, pour tenter de déterminer leur mode de propagation.



1μ

Fig. 82

BUS

Echantillon n = 1,1, déformé en fluage : A.C. /001/, σ = 90MPa

a) température de l'essai T = 1650°C, $\varepsilon \sim 8$ %, lame (111)

b) T = 1700°C, $\epsilon \sim 17$ %, lame plan de glissement (101).

Dans les deux cas, la densité est de l'ordre de 10^7 cm⁻². On observe essentiellement des jonctions attractives, proches des configurations d'équilibre.



Echantillon n = 1,1 déformé en fluage, A.C. (001), σ = 90MPa T = 1700°C, $\varepsilon \sim 17$ %, lame (101)

On observe quelques longues dislocations coin, sinueuses mais confinées dans leur plan de montée (ou de dissociation)

a) la lame n'est pas inclinée : le plan de montée est perpendiculaire au plan de la micrographie,

b) la lame est inclinée de 43° autour de l'axe X : on voit la forme ondulée des dislocations.





а

b

BU

Echantillon n = 1,1 déformé en fluage, A.C. /110/, σ = 150 MPa, T = 1630°C, $\epsilon \sim 10$ %, lame parallèle au plan de glissement (111)

a) sous-structure caractéristique, densité de dislocations de l'ordre de 2.10^8 cm^{-2} ; on observe des boucles polygonales, des jonctions et de longues dislocations coin,

b) détail du montage précédent, montrant deux dislocations coin légèrement inclinées sur le plan de glissement (de 9° pour C₁ et 14° pour C₂).



Nous constatons que les demi-boucles contiennent toujours, systématiquement, un seul brin vis, ou sensiblement vis (le segment est alors légèrement courbe et contenu dans le plan de glissement (111). Ce segment est encadré par deux brins sensiblement 60°, suivis parfois par deux brins coins (fig. 85a). Ces deux segments coin sont rigoureusement rectilignes, exactement de caractère coin, mais sont inclinés, dans le même sens, d'une quinzaine de degrés (pour une déformation de 10%) sur le plan de glissement (111). On pourrait penser que ce"basculement" est dû aux forces de montée sur les divers brins. Ces forces sont représentées sur la figure 86. On voit qu'elles conduiraient à un basculement autour d'un axe TT', alors que le basculement observé expérimentalement se produit autour du vecteur de Burgers, de sorte que un brin coin et un brin 60° se déplacent dans un sens opposé à leur force de montée.

Comme on ne voit systématiquement qu'un seul brin vis, il est très vraisemblable que les deux segments vis ne se contentent pas de glisser dans le plan de la lame (plan de glissement (111)), mais dévient également de celui-ci, sans doute dans les plans {100} qui sont particulièrement bien orientés (la force par unité de longueur sur les vis a une projection dans (100) égale à 82% de son module). Au cours de ce mouvement (un brin vis dévie vers le haut, l'autre vers le bas), les forces de tension de ligne, qui doivent être supérieures aux forces de montée, tendent à rectifier les brins voisins (60° et coins). Les brins coins sessiles ne peuvent que tourner dans leurs plans de montée ; ils restent donc coin mais sont inclinés sur leur plan de glissement (111). Les brins 60° semblent pouvoir effectuer une faible quantité de glissement ; en effet, dans certaines boucles analysées, ces segments ont manifestement tourné dans leur plan de glissement (111) d'un angle qui peut atteindre 15° (fig. 85 b). Dans d'autres cas, le mouvement des 60° n'est pas conservatif et conduit en général à placer ces brins dans un plan {100}, peut-être par suite de la minimisation de leur énergie de coeur ({100} est un plan de dissociation possible, avec faute non conservative d'énergie peu élevée). La figure 87 illustre l'évolution des boucles octogonales au cours de la déformation.



b

308

ULLE

/ Echantillon n = 1,1 déformé en fluage, AC /110/, σ = 150 MPa, T = 1630°C, $\epsilon \sim 10$ %, lame (111) a) boucle dont les brins coin sont inclinés de 15° sur le plan de glissement,

b) boucle restée dans le plan de glissement ; les brins 60° ont tourné d'une dizaine de degrés dans le plan de glissement.



Schéma d'une boucle polygonale. On a indiqué le sens et l'intensité des composantes de montée des forces exercées par la contrainte appliquée σ sur chaque segment de dislocation (en unité σ a). Les composantes de glissement de ces forces valent, pour tous les segments, 0,289 σ a. Sous l'effet des forces de montée, la boucle devrait basculer autour de l'axe TT'.





Schéma d'évolution d'une boucle polygonale dans (111). On a représenté trois étapes du développement de cette boucle. Dans la dernière, les parties vis ont dévié dans les plans (100), tandis que les parties coin ont tourné dans leur plan de montée et de dissociation (01) les brins initialement à 60° raccordent les vis et les coin, en se rapprochant de l'orientation coin.



Notons qu'au cours du basculement décrit ci-dessus, les brins initiallement à 60° se rapprochent toujours de l'orientation coin ; l'évolution de ces boucles doit tendre à les rendre sensiblement rectangulaires avec des parties coin très allongées. En microscopie électronique on observe alors les longues dislocations coin isolées de la figure 84, qui sont également légèrement inclinées sur le plan de glissement (111) (9° et 14° respectivement pour les dislocations coin C_1 et C_2).

D'autre part, cet agrandissement des boucles, contrôlé par la montée, accroît la densité de dislocations au cours de la déformation. Ce fait est sans doute à l'origine des observations de fluage accéléré, ou d'adoucissement dans les essais à vitesse imposée.

En conclusion, pour le spinelle de rapport de composition n = 1,1, le glissement est observé au tout début de la déformation. Il peut se produire dans les plans {111} mais aussi, et sans doute plus aisément, dans les plans {110}, contrairement à ce qui était admis auparavent pour le spinelle équimolaire. Ce glissement conduit rapidement au blocage des dislocations, par dissociation sessile, et la déformation se poursuit par montée. Toutefois, l'observation montre qu'une telle phase préalable de glissement semble durer un certain temps, chaque fois qu'une boucle se développe dans un plan {111} , quelque soit le niveau de déformation. L'apparition du blocage, c'est-à-dire la transformation glissile \rightarrow sessile de la boucle n'est pas immédiate dès que la ligne prend l'orientation convenable. La taille atteinte par les demi-octogones observés suggère au contraire que cette transformation, retardée par la largeur des rubans de faute à faire basculer dans le plan sessile, ne se produit que lorsque la longueur du ruban est suffisante, c'est-à-dire lorsque le nombre de sites disponibles pour effectuer la transformation est suffisant ; une certaine barrière d'énergie à franchir semble donc exister lorsque cette transformation se produit à partir du plan $\{111\}$. V DISSOCIATION DES DISLOCATIONS

.

IMPLICATIONS SUR LA PLASTICITE

.

Nous détaillons dans ce chapitre les observations qui nous ont permis de préciser la structure fine du coeur des dislocations responsables de la déformation à haute température du spinelle. Ces dislocations sont toujours dissociées en deux partielles de vecteurs de Burgers colinéaires suivant la réaction :

 $\frac{a}{2}$ <110> \rightarrow $\frac{a}{4}$ <110> + $\frac{a}{4}$ <110>

La faute correspondante n'affecte pas le sous-réseau anionique.

En outre, toutes les dissociations caractérisées sont obtenues par montée des partielles. Ce comportement exceptionnel n'est cependant pas unique. L'hypothèse d'une dissociation de montée a été proposée dans d'autres structures pour rendre compte de propriétés mécaniques particulières, et Stohr et Poirier [105] ont observé de telles dissociations lors du glissement c+a pyramidal du magnésium.

Cependant, le cas du spinelle est actuellement le mieux documenté pour discuter l'influence de cette dissociation de montée sur le comportement mécanique. En effet, d'une part, on dispose des calculs d'énergies de fautes de Veyssière et al [33], qui rendent compte de ces dissociations en prévoyant des énergies particulièrement faibles pour certaines fautes non conservatives ($\frac{a}{4}$ [110] (110)); d'autre part, on a des évidences de dissociations de montée dans l'aluminate de magnésium pour divers rapports de composition : n = 3,5 [12], n = 1,1 et 1,8 (présent travail). Enfin, nous avons, pour la première fois, par méthode stéréographique en faisceau faible, caractérisé les plans de dissociation des dislocations responsables de la déformation.

Dans les premiers paragraphes, nous décrivons nos observations pour n = 1,1 et n = 1,8. Puis nous étudions les fautes correspondantes d'un point de vue cristallographique.

5.1 RESULTATS POUR LA COMPOSITION n = 1, 1.

On distingue les deux directions de compression étudiées qui activent des systèmes de glissement différents.

5.1.1. Compression selon [001]; glissement {110}.

Les systèmes de glissement activés sont du type <110> {110} et en début de déformation on trouve essentiellement, en microscopie électronique, de longues dislocations coin très rectilignes (Cf chapitre IV, fig. 79).

L'analyse stéréographique décrite au chapitre II (fig. 14 à 17) a été réalisée sur plusieurs de ces dislocations. Dans tous les cas, elle indique que ces dislocations sont dissociées de façon sessile en deux partielles colinéaires dans le plan {110} perpendiculaire à leur vecteur de Burgers et donc perpendiculaire au plan de glissement. La largeur vraie de dissociation est d = 100 \pm 10 Å*.

Cette configuration explique donc l'apparition de ces longues dislocations coin dont la mobilité en glissement doit être très faible : dans les boucles créées par les sources de Frank-Read en début de déformation les parties vis, mobiles, sortent de l'échantillon laissant les parties coin.

On peut noter que de telles fautes, plan {110} avec un vecteur de faute 1/4 <110> perpendiculaire au plan, ont été observées dans d'autres composés de structure spinelle : par Van der Biest et Thomas [39] dans Li Fe_50_8 et par Madon et Poirier [106] dans $\gamma Mg_2 Si0_4$. En outre, les calculs d'énergies de fautes de Veyssière [33] indiquent que, pour l'aluminate de magnésium désordonné (ce qui est probablement le cas des échantillons déformés à haute température), cette faute est celle d'énergie la plus faible .

^{*} Pour cette étude stéréographique, on a intérêt à choisir une lame mince parallèle à l'une des faces {100} de l'éprouvette. Les dislocations coin sont contenues dans la lame et leur plan de dissociation fait un angle de 45° avec la lame mince, de sorte que par un basculement approprié, le ruban de dissociation peut-être vu en vraie grandeur. Dans une lame mince parallèle au plan de glissement, la dissociation ne serait pas visible à inclinaison nulle ou faible.

Pour des déformations plus importantes, on observe encore de longues dislocations coin, mais celles-ci ne sont plus exactement rectilignes ; elles sont cependant exactement confinées dans leur plan de montée, (voir chapitre IV, § 4.2.3. et figure 83), ce qui est une bonne indication que ces dislocations se déplacent par montée pure.

5.1.2. Compression selon [110] - glissement {111} .

Les systèmes de glissement activés sont de type <110> {111}. On observe en début de déformation des boucles octogonales contenues dans leur plan de glissement, et de longues dislocations coin isolées situées à l'intersection de deux plans {111} activés et dont les vecteurs de Burgers ne sont pas sollicités par la contrainte (Cf chapître IV, fig. 81). Ces dislocations sont vraisemblablement des barrières produites par l'intersection de deux glissements {111} ; leur vecteur de Burgers est cohérent avec cette hypothèse.

Pour les boucles octogonales, dont le vecteur de Burgers est lui, activé par la contrainte, les côtés correspondent aux caractères coin, vis, et ±60° respectivement (chapitre IV, fig. 81b). L'analyse stéréographique des micrographies réalisées en faisceau faiblement excité indique que :

* les coins sont encore dissociées de façon sessile dans leur plan de montée perpendiculaire au vecteur de Burgers. Leur largeur de dissociation est encore d = 100 ± 10 Å. Pour ces dislocations coin, la dissociation est assez large et permet une détermination très précise du plan de faute.

* Pour les dislocations de caractère ± 60° qui sont également dissociées, le ruban de faute apparait plus étroit et la détermination des plans de dissociation est plus délicate. Dans une précédente publication [11], nous n'avions envisagé comme plans de dissociation possibles que les plans simples (de très bas indices) passant par la ligne de dislocation ; c'est à dire, pour une ligne de dislocation parallèle à $[1\overline{10}]$ (de vecteur de Burgers $\frac{a}{2}$ [01 $\overline{1}$], et contenue dans le plan (111), nous n'avions envisagé que les plans (110) (001) (111) et (111). L'analyse stéréographique éliminait clairement les plans {111} et (110). Nous avions donc conclu, un peut trop rapidement, que les dislocations 60° étaient dissociées dans le plan (001). Nous avons réexaminé ces résultats en tenant compte d'autres plans de dissociation possibles (112) (113) (112) (113) (fig. 88). Nous trouvons un bien meilleur agrément pour le plan (113) (sans toutefois pouvoir exclure (112) qui lui est très proche). La vraie largeur de dissociation est alors 60 Å (à 10% près), valeur proche de la détermination erronée précédente.







Fig. 88 Détermination du plan de dissociation $\overline{d'une \ dislocation \ 60^{\circ} \ (dans \ n = 1, 1)}$ a) courbes $\oint_{\alpha} = f(\varphi)$ calculées pour divers plans de dissociation possibles ; en trait plein, les premières hypothèses : plans (111)(117) (110) (001), en pointillé, les hypothèses supplémentaires : plans (113) et (113). Pour ne pas encombrer le dessin, on n'a pas tracé les courbes pour (112) et (112) qui sont très proches de (113) et $(11\overline{3})$, b) largeur apparente δ du ruban en fonction de l'inclinaison de la lame φ (lame (001)). Cette courbe est proche de la courbe théorique pour une dissociation dans (113), ce qui donnerait une largeur de dissociation vraie d \simeq 60 Å. Ceci permet d'évaluer δ/d , c) les mesures de δ/d pour diverses inclinaisons φ se distribuent sur la courbe théorique $(11\overline{3})$ avec un très bon accord.

155

. . . Il faut cependant remarquer la difficulté de la détermination des plans de dissociation. Si l'on suppose, ce qui est raisonnable, que cette dissociation ne peut se produire que dans quelques plans simples, il importe de ne pas en oublier à priori. En particulier, le choix de ces plans possibles peut s'appuyer sur les résultats des calculs d'énergies de faute, mais les auteurs de ces calculs n'ont pas nécessairement considéré toutes les fautes de basse énergie.

Dans le cas présent, nos observations pour n = 1,8 font apparaître clairement les plans de type {113} comme plans de dissociation possibles; Donlon et al, pour la composition n = 3,5, trouvent pour des dislocations engagées dans des jonctions, des plans de dissociation de type {100}, {113} et {112}^{*}. Ceci nous a conduit à redépouiller nos résultats sur le plan de dissociation des dislocations 60° pour n = 1,1, et à trouver le plan (113) plutôt que le plan (001). Des plans de dissociation autres que (113) ne sont pas à exclure à priori. Des analyses nombreuses, délicates et fastidieuses seraient nécessaires pour explorer ces diverses possibilités.

Toutefois, l'existence d'une faute $(11\overline{3}) \frac{1}{4}$ $[01\overline{1}]$ (vecteur de faute à 32° de la normale au plan) paraît raisonnable. Son énergie n'a pas été calculée par Veyssière et al [33], mais c'est une faute qui, comme la faute $(001) \frac{1}{4}$ $[01\overline{1}]$, ne modifie pas la composition du cristal. Par contre, les autres fautes compatibles avec la direction des dislocations 60° observées (plans (110) (11\overline{1}) (11\overline{2}) (112)) modifient cette composition : elles conduiraient à retirer des tranches de composition :

> Al MgO₂ ou Al O₂ pour la faute (110) $\frac{1}{4}$ [O11] Al Mg₂O₄ ou Al₃ O₄ pour la faute (111) $\frac{1}{4}$ [O11] Al₃ Mg₂O₆ ou Al₃MgO₆ pour la faute (112) $\frac{1}{4}$ [O11] Al Mg O₂ ou Al O₂ pour la faute (112) $\frac{1}{4}$ [O11]

* Dans ce cas, les dissociations sont larges (\sim 600 Å) ; la méthode utilisée pour déterminer les plans de dissociation est basée sur l'examen des points d'émergence des partielles, qui pourraient être influencées par des forces images.



Projection stéréographique de pôle (001) ; on a représenté les divers plans de dissociation envisagés pour une dislocation "60°" (ligne // [110], b = $\frac{a}{2}$ [101]). Les plans (112) et (112), à 10° respectivement de (113) et (113) n'ont pas été représentés, pour ne pas encombrer la figure. Il en va de même de certains plans de dissociation trouvés par Donlon et al. [12], qui correspondent à des fautes chargées et ne conservant pas la composition du cristal, mais leurs observations sont faites dans un spinelle n = 3,5 où la grande densité de lacunes de composition pourrait écranter les charges produites par les fautes.

* nous n'avons pu mettre en évidence la dissociation des dislocations vis qui, si elle existe, est beaucoup plus faible ; cependant, l'apparition de cette orientation préférentielle suggère aussi une dissociation hors du plan de glissement (111) (on ne peut évidemment parler d'une dissociation de montée dans le cas d'une vis dissociée en deux partielles colinéaires 1/2 \vec{b}).

Ces dissociations, de caractère sessile, ont été observées de façon répétée. Elles nous apparaissent représentatives du début de la déformation.

Notons de plus que les différentes largeurs de dissociation trouvées dans les trois cas ci-dessus ne peuvent pas s'expliquer par le seul changement de caractère des dislocations. Cet effet donnerait simplement :

do = $\frac{\mu b^2}{8 \pi \gamma}$; $d_{90^\circ} = \frac{do}{1 - \nu}$; $d_{60^\circ} = \frac{4 do(1 - \nu)}{4 - \nu}$

En se donnant une énergie de faute γ correspondant à la largeur de dissociation des dislocations coin (γ =200 ergs.cm⁻² et avec ν =0,25) on a : d₉₀ = 100 Å, d₆₀ = 94 Å d₀ = 75 Å. Pour expliquer les largeurs expérimentales (d₉₀ = 100 Å, d₆₀ = 60 Å, d₀<30 Å) l'énergie de faute elle même doit être différente dans chaque cas.

Notons aussi qu'au changement d'orientation le long des boucles octogonales, il n'y a pas de constriction visible (fig. 90) : quand le ruban de faute passe d'une direction préférentielle à une autre, la dissociation change progressivement d'un plan à un autre.

Il est vraisemblable que, dans le coude au moins, la faute n'est pas confinée à un seul plan ; le désordre cationique pourrait s'étendre sur plusieurs plans atomiques, comme cela a été observé pour les parois d'antiphase dissociées dans quelques alliages ordonnés, comme Ni₃ Mo par exemple [107].



n = 1,1 - lame (111) changement progressif d'un plan de dissociation à un autre dans une boucle octogonale. Conditions de faisceau faible : g = 440, $s_g = 2.10^{-2} \text{\AA}^{-1}$, w = 17.



Fig. 91

n = 1,1 dislocation coin non activée (barrière) observée en faisceau faible : trois partielles sont visibles, elles ne sont pas dans le même plan : g = 040, $s_g = 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$, w = 8.

0,1 H

0,1 µ



Enfin, quelques barrières (dislocations coin à l'inter section de deux plans {111} activés), observées en faisceau faiblement excité, présentent un triple contraste (fig. 91). Leur structure de coeur est constituée de 3 partielles situées dans deux plans différents, comme on peut le voir en inclinant la lame (les positions relatives des 3 images changent) et aussi en observant les émergences des 3 partielles. Nous ne connaissons pas les plans des deux rubans, ni les vecteurs de Burgers partiels mais on peut imaginer la réaction suivante :

$\frac{1}{4}$ [011] + $\frac{1}{4}$ [011] +	$\underbrace{\frac{1}{4} \ [10\overline{1}] + \frac{1}{4} \ [10\overline{1}] + \frac{1}{$	$ \rightarrow \frac{1}{4} \ [011] + \frac{1}{4} \ [110] + \frac{1}{4} $	[10]]
dislocation	dislocation	barrière de vecteur de	5
dans (111)	dans (111)	Burgers total $\frac{1}{2}$ [110]	

Seules les partielles les plus proches réagissent pour donner une partielle $\frac{1}{\pi}$ [110].

De telles barrières sont élastiquement stables et doivent représenter un obstacle sérieux à la déformation. Dans le même esprit, les dissociations sessiles des dislocations coin et 60° expliquent l'existence de ces orientations préférentielles qui doivent correspondre à des mobilités très faibles.

5.2. RESULTATS POUR LA COMPOSITION n = 1,8.

Pour cette composition, nous n'avons étudié par microscopie électronique que le glissement <110> {110}. En début de déformation, à assez basse température, l'examen de lames parallèles à une face de l'éprouvette (lames {100}) révèle de nombreuses dislocations de caractère moyen coin assez apparent mais nettement moins rectilignes que dans le cas n = 1,1 (fig. 92). Ces dislocations sont encore dissociées en deux partielles colinéaires avec une largeur de ruban de l'ordre de 200 Å, soit le double du cas n = 1,1 ; la dissociation se produit encore hors du plan de glissement, mais on ne peut caractériser



[100]

uu

<u>1 µ</u>

Fig. 92

n = 1,8, lame (010), échantillon déformé en fluage à 1225°C, $\epsilon \sim 1$ %, axe de compression [001].

On observe des dislocations d'orientation moyenne coin, dissociées de l'ordre de 200 Å. (conditions de faisceau faible) g = 044.









n = 1,8, micrographies en faisceau faible montrant que la largeur apparente de dissociation varie le long de la ligne de dislocation.

le plan de dissociation, qui semble légèrement varier de place en place (la largeur apparente de dissociation variant le long de la ligne de dislocation) (fig. 93).

L'étude de lames minces parallèles au plan de glissement {110} montre en fait l'existence de trois orientations préférentielles bien marquées et bien rectilignes, au tout début de la déformation (stade préplastique), cf. chapitre IV, fig. 65 : l'orientation coin et les deux directions symétriques par rapport à celle-ci, de type <114>, faisant un angle de 20° avec la direction coin. Ces directions <114> sont exactement à l'intersection du plan de glissement avec des plans de type {113} (fig. 94). Les dislocations, en moyenne coin, observées dans les lames minces {100} parallèles aux faces de l'éprouvette suivent en partie les projections de ces directions <114> (elles se projettent sur un plan {100} à plus et moins 15° de l'orientation purement coin). Le tout premier stade de glissement <110> {110}, dans le spinelle n = 1,8, se caractérise donc par des dissociations sessiles dans {110} pour les coins et dans {113} pour les autres orientations préférentielles.

Lorsque la déformation se poursuit, ces directions <114> disparaissent tandis que l'orientation coin subsiste (Cf. fig. 66). Ces dislocations sont alors moins rectilignes que dans n = 1,1, et leur plan de dissociation moins bien défini. Elles sont cependant sensiblement contenues dans leurs plans {110} de glissement. Il semble donc que les mobilités des deux partielles soient relativement indépendantes l'une de l'autre, ce qui provoque les écarts d'orientation du plan de dissociation. Une autre façon de décrire ces écarts est d'introduire une certaine densité de marches le long du ruban de faute qui raccorde les deux partielles ; dans ce cas pour n = 1,8, et contrairement au cas n = 1,1, propagation et nucléation des marches devraient être de difficultés comparables puisque l'allure générale est moins rectiligne.

5.3 INFLUENCE DU RAPPORT DE COMPOSITION N SUR LA DISSOCIATION.

Il existe une assez grande variété de plans de dissociation sessile dans le spinelle et il semble que la composition n affecte l'énergie de ces fautes, puisqu'on observe des dislocations beaucoup plus dissociées (et parfois dissociées dans des plans différents) lorsque



Projection stéréographique de pôle (011). Les directions préférentielles (observées lors du stade préplastique des échantillons n = 1,8) $[4\overline{1}1]$ et $[41\overline{1}]$ sont l'intersection du plan de glissement (011) et de plans {113}.

n est grand [12]. D'un point de vue qualitatif, on comprend que ce phénomène puisse être lié à la plus grande densité de lacunes de composition, ces lacunes évitant des mauvais voisinages ou écrantant des charges électrostatiques.

Nous avons observé des augmentations de largeur de dissociation qui peuvent être attribuées à des variations locales du rapport de composition. Nous avons en effet réalisé l'expérience de déformation suivante, sur un spinelle de composition n = 1,8.

 a) prédéformation à "basse" température (1420°C). Elle laisse une grande densité de dislocation, d'orientation moyenne coin, le glissement ayant lieu dans les plans {110},

 b) élévation de température (à 1630°C) et redéformation très faible à cette "haute" température.

L'observation en microscopie électronique montre que l'élévation de température correspond à un recuit ; les dislocations montent sous l'action des contraintes internes, une grande partie d'entre elles s'annihilent et la densité de dislocation chute dans un rapport dix.

Escaig [108] à montré récemment, que la montée des dislocations pourrait s'accompagner d'une variation de n qui pourrait atteindre $\Delta n = 0,5$ pour une température de 1600°C et une contrainte de l'ordre de $10^{-3}\mu$; ceci correspond sensiblement à nos conditions; la composition du spinelle autour des dislocations pourrait donc être de l'ordre de n + $\Delta n = 1,8 + 0,5 = 2,3$.

On observe par microscopie électronique dans cet échantillon, des dislocations beaucoup plus largement dissociées que d'ordinaire (jusqu'à 500 Å) et présentant des orientations préférentielles très marquées. La caractérisation des plans de dissociation donne , pour les dislocations ayant un caractère 60°, des plans de type {113} et {100} (fig. 95).

Parfois, on trouve les deux plans de dissociation sur la même dislocation sans reconstriction au changement de plan (fig. 96) (cette observation est à rapprocher de celle de la figure 90).

Ces segments de dislocation sont généralement dans des plans {111} , mais on ne peut pas dire que la légère redéformation



Echantillon n = 1.8, prédéformé à 1420°C puis redéformé à 1630°C (axe de compression /001/) Lame (100).

dislocation 60°, de vecteur de Burgers : b = a/2 / (110); elle est dissociée dans le plan (311).



T = -6 °

 $\tau = +28°$

Fig. 96

Echantillon n = 1,8, prédéformé à 1420°C puis redéformé à 1630°C (axe de compression (001)), lame (100).



La partie la plus rectiligne est de caractère 60° (b = a/2 /101/).

Le plan de dissociation change le long du ruban, sans reconstriction ; il passe de $(31\overline{1})$ dans le bas, avec une largeur de 300 Å environ, au plan (100) avec une largeur de l'ordre de 540 Å.

s'est produite par glissement dans {111}, car les autres brins, qui prolongent les segments 60° (et qui sont également dissociés) ne sont pas dans le même plan {111} . Il s'agit donc vraisemblablement de dislocations ayant atteint ces configurations sessiles par montée au cours du recuit.

Cette expérience montre que les plans {113} et {100} sont tous deux des plans de dissociation possibles pour les dislocations de caractère 60°, la préférence pour l'un ou l'autre pourrait dépendre de la valeur locale de n, ainsi que la largeur de dissociation.

5.4 DESCRIPTION GEOMETRIQUE DES FAUTES.

Les résultats ci-dessus font apparaître les fautes non conservatives suivantes :

-	(011)	$\frac{1}{4}$	[011]
•	(001)	$\frac{1}{4}$	[011]
-	(113)	$\frac{1}{4}$	[011]

Aucune de ces fautes n'affecte le sous-réseau anionique pour lequel $\vec{R} = 1/4$ <110> est une translation ; toutes sont neutres et conservent la composition chimique (la tranche de matière enlevée ou ajoutée pour créer la faute à la composition Mg Al₂O₄).

Dans la structure parfaite, les sites T et les sites O (sites tétraédriques et octaédriques occupés par des cations dans la structure spinelle) ne se touchent que par les sommets, et les sites O partagent au plus une arête ; chaque ion tétraédrique a 12 ions octaédriques seconds voisins.

En admettant que les configurations fautées ont une énergie d'autant plus élevée que la mise en commun d'éléments géométriques est plus grande entre sites T et O (ou, ce qui revient au même, d'autant plus élevée que les rapprochements entre cations sont plus importants), on trouve que la faute $(110)\frac{1}{4}$ [110] est la plus favorable [39]. Les calculs d'énergies de faute de Veyssière et al. [33] conduisent au même résultat, au moins en ce qui concerne les spinelles désordonnés ou totalement inverses. L'analyse géométrique des relations entre cations au voisinage d'une faute ne permet pas d'évaluer correctement l'énergie de faute ; en particulier dans le spinelle désordonné on ne tient pas compte des charges électriques rapprochées ou éloignées, qui influencent fortement les interactions entre cations, comme le montrent les calculs d'énergie de faute [33]. Cette analyse géométrique est cependant la seule méthode simple permettant d'étudier les mouvements cationiques qui accompagnent le glissement éventuel des partielles.

On a représenté les fautes en adoptant les conventions suivantes :

_la structure est toujours projetée sur le plan normal à la ligne de dislocation (qui est donc vue de bout),

- le plan de glissement est horizontal, vu sur la tranche,

- la nature des divers ions est repérée par des ronds de tailles différentes, tandis que leurs côtes sont repérées par l'orientation des flèches dans les ronds ; ainsi, si les ions se situent à des côtes $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{4}{4}$ de la période le long de la ligne de dislocation, ils sont représentés par $(1, \bigcirc, \bigcirc, \bigcirc, \bigcirc$ respectivement, une côte P/Q correspondant à une rotation dans le sens trigonomètrique de 2II P/Q de la flèche à partir de l'horizontale.

5.4.1. Dislocations coin dissociées dans {110} .

Nous avons considéré le cas du glissement <110> {110}. La dislocation parallèle à [001], de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{2}$ [110], est dissociée en deux partielles colinéaires $\frac{a}{4}$ [110], dans le plan (110) perpendiculaire à son vecteur de Burgers.

Dans la direction de \vec{b} , la structure parfaite peut se décrire par l'empilement de quatre plans P Q P Q'. Les plans P ne contiennent que des ions 0⁻⁻ et des At³⁺; ils ont la composition chimique At 0₂⁻. Les plans Q et Q' ont la composition Mg At0₂⁺. Ces deux derniers plans Q et Q' se déduisent formellement l'un de l'autre par une translation $\frac{a}{4}$ [112], par exemple.

La figure 97 représente la dislocation coin dissociée dans son plan de montée. On l'a réalisée en introduisant l'ensemble de plans PQ dans la séquence parfaite au niveau de la première partielle.

a/2 [110] (\mathbf{I}) 4 (\mathbf{r}) • 1 1 (\mathbf{r}) • 1 ک (\mathbf{r}) 1 • 1 (1 1 • 1 1 ? [001] [110] [Dil] 1 1 1 • • P P Ω P

Représentation schématique d'une dislocation coin dissociée par montée,ligne // [001], b = a/2 [110], plan de dissociation (110). On a représenté essentiellement les cations, puisque le sous-réseau d'oxygène

n'est pas affecté par la faute.

885) (

А

• 0

) Mg

Les côtes des cations sont repérées par la position du trait dans le rond : une côte $\frac{P}{q}$. a [001] correspond à une rotation de 2II p/q à partir de l'horizontale. q

De part et d'autre du plan de faute, seuls les sites tétraédriques sont rapprochés (ils sont ombrés).

On a donc au niveau de la faute, la séquence suivante :

P Q P Q' P Q P Q P Q' P Q P Q'

et l'on peut remarquer que cette séquence présente une symétrie de miroir par rapport à l'extraplan P. Les deux demi-cristaux de part et d'autre de la faute sont dans une configuration analogue à une macle. Cette faute produit un rapprochement entre sites tétraédriques plus proches voisins (distance T-T = 0,354 a au lieu de 0,434 a dans la structure parfaite) mais n'affecte pas la distance entre sites T et 0 plus proches voisins (= 0,414a).

Le glissement, sans reconstriction préalable, d'une telle dislocation dissociée implique des mouvements cationiques tels qu'un plan Q se transforme en Q'. Ces mouvements qui doivent se produire de façon coopérative, seraient assez analogues au mécanisme de cisaillement synchrone imaginé par Kronberg [109]. On a représenté, sur la figure 98 par des flèches, les mouvements coopératifs des cations transformant Q en Q' (ou vice et versa), en supposant les cations ordonnés. On voit que ces mouvements doivent être très difficiles car la configuration de col qui correspond à des cations très rapprochés doit avoir une grande énergie (en J, l'ion Al³⁺ qui se déplace est à l'aplomb des ions Al³⁺ des deux plans P adjacents ; leur distance est alors 0,177 a au lieu de 0,354 a).

On peut envisager le même type de mouvements dans le cas d'un spinelle équimolaire statistique : tous les cations étant devenus équivalents, d'autres mouvements plus faciles sont possibles, cependant, si ces mouvements ne sont pas synchronisés, ils conduisent à des configurations où les cations sont très proches et donc à des énergies de col encore très importantes.

Ces considérations géométriques simples indiquent donc que la dislocation coin doit être très peu glissile dans le spinelle équimolaire, quel que soit son degré d'ordre.

Par contre, dans un spinelle de rapport de composition n>1, il y a une grande densité de lacunes cationiques, dites lacunes de composition ; leur présence facilite les mouvements cationiques [110].



Fig. 98 Représentation d'un plan Q dans le cas du spinelle équimolaire ordonné. Les ronds ombrés sont les projections des deux plans P de part et d'autre du plan Q_(la taille des ions O a été diminuée pour la clarté du dessin). Les flèches indiquent les mouvements des cations nécessaires pour transformer ce plan Q en un plan Q'. On voit que les divers cations se rapprochent beaucoup au cours de ces mouvements (en particulier, en des positions telles que J).

O O O O Al Mg

BIIS

Alo



Fig. 99 sentati mais da spinell sence d facilit cationi des sit cations octaéden proches rent un au bout lacune position duire e transfo

0

Mg

Alt

Fig. 99 La même représentation que précédemment mais dans le cas d'un spinelle n = 1,8. La présence de la lacune facilite les mouvements cationiques, en évitant des situations où les cations tétraédriques et octaédriques sont très proches. Les flèches figurent une séquence possible au bout de laquelle la lacune se retrouve dans une position équivalente. Le mécanisme peut se reproduire et le plan Q se transforme ainsi en Q'.

En effet, ceux-ci peuvent se produire en évitant les configurations où les cations seraient trop proches. La figure 99 représente une possibilité de mouvements cationiques transformant Q en Q' dans le cas d'un spinelle de composition n = 1,8 (les lacunes cationiques sont placées dans les sites octaédriques et entourées de sites tétraédriques occupés par des $A \mathfrak{L}^{3+}$ [22]). Cette possibilité de déplacement de la faute interprète l'aptitude au glissement des dislocations coin plus grande dans le spinelle de composition n = 1,8 que dans celui de composition n = 1,1.

Le cas des dislocations coin observées lors du glissement <110> {111} dans le spinelle n = 1,1 est identique au précédent puisqu'il s'agit de la même faute : plan de dissociation {110} perpendiculaire au vecteur de Burgers. La propagation en glissement d'une telle dislocation exige les mêmes mouvements cationiques que dans le cas du glissement {110} ; ils sont très difficiles en l'absence de lacunes de composition. Ceci interprète les longues dislocations coin rectilignes observées après une faible déformation en glissement {111} .

5.4.2. Dislocations "60°".

Nous examinent successivement les deux cas de plans de dissociation trouvés pour ces dislocations : plans $\{100\}$ et $\{113\}$.

a) faute (001) $\frac{a}{4}$ [011].

La figure 100 représente une dislocation de caractère "60°" (ligne parallèle à [110], vecteur de Burgers $\frac{a}{2}$ [011], plan de glissement (111); la structure est projetée sur le plan (110), le vecteur de Burgers n'est pas dans le plan de la figure, mais il se projette horizontalement suivant la direction [112]. Le plan de dissociation fait un angle de 54°73 avec le plan de glissement.

La faute créée est neutre : en effet, dans la direction \vec{b} , la structure se décrit pour la séquence de plans R S R' S' ... avec, pour R et R' la composition $A\ell_2O_4^{--}$ et pour S et S', la composition Mg⁺⁺. La tranche de matière ajoutée pour combler le vide laissé par la translation $\frac{a}{4}$ [OI1] est R + S ou R' + S' et a donc la composition Mg $A\ell_2O_4$. On voit que, quelle que soit la position du plan de faute, des cations T et O sont très proches [39] (les cations T et O de la figure 100 sont espacés de 0,217 a - au lieu de 0,414 a). Les calculs de Veyssière et al. [33] montrent également que c'est une faute d'énergie importante.





Fig. 100 Représentation schématique d'une dislocation 60°, dissociée dans un plan (001). Le vecteur de Burgers de la partielle, $\frac{a}{4}$ [011] est incliné sur le plan de la figure. Les conventions sont les mêmes que pour la figure 97, mais on n'a représenté qu'une seule partielle; le long du plan de faute, des sites T - 0' et T - T' sont rapprochés. Dans le cas de spinelle de composition n>1, les lacunes cationiques en sites octaédriques permettent de relaxer les mauvais voisinages T-O, et de diminuer l'énergie de cette faute.

b) faute $(113) \frac{a}{4} [011]$.

Pour une dislocation de ligne parallèle à [110], de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{2}$ [011], on peut envisager deux plans de dissociation {113}.

- le premier, (113), dont la normale fait avec \vec{b} un angle de 64°, correspond à une faute chargée : les compositions des tranches de matière à enlever (ou à ajouter) pour créer cette faute sont $[Al \ 0_4]^{5-}$ et $[Mg_2Al_30_4]^{5+}$, ou, pour une autre position du plan de faute $[Mg \ Al0_4]^{3-}$ et $[Mg \ Al_3 \ 0_4]^{3+}$. Cette faute ne peut donc pas se produire dans le spinelle équimolaire. Cependant, pour un rapport de composition n grand, il est possible que les nombreuses lacunes cationiques adoptent une structure locale différente, écrantant ainsi les charges en excès : c'est l'interprétation de Donlon et al [12] qui observent cette faute dans un spinelle n = 3,5 déformé,

- le second plan $(11\overline{3})$ est celui que nous avons observé ; la normale au plan fait avec \vec{b} un angle de 32°; il correspond à une faute neutre, et ceci, quelle que soit la position du plan de faute. Nous l'avons représentée sur la figure 101.

Son énergie n'ayant jamais été calculée, nous comparerons cette faute aux deux autres précédemment décrites, à l'aide de critères géométriques simples, du même type que ceux utilisés par Van Der Biest et Thomas [39].

Nous avons reporté, dans le tableau 7, en plus des distances entre plus proches voisins T-O et T-T, le nombre de mauvaises paires par unité de surface de faute.



Faute d'empilement (113) a/4 [011]. Elle produit les mêmes rapprochements que la faute (001) a/4 [011], mais il y a moins de mauvaises paires T - O par unité de surface de faute.
Tab1	eau	7
------	-----	---

Type de faute	distance T-O la plus courte	nombre de mau- vaises paires T-0 par surface a ²	distance T-T la plus courte	nombre de mau- vaises paires T-T par surface a ²
cristal parfait	0,414 a	-	0,434 a	-
(011) <mark>a</mark> [011]	0,414 a	-	0,354 a	2,8
(001) <mark>a</mark> [011]	0,217 a	2	0,354 a	2
(113) a [011]	0,217 a	1,2	0,354 a	2,4

On voit que la faute $(11\overline{3}) \frac{a}{4} [0\overline{1}1]$ fait apparaître les mêmes rapprochements cationiques que la faute $(001) \frac{a}{4} [0\overline{1}1]$; si on considère seulement les paires T-O (qui sont les plus affectées par la faute), et d'après les seuls critères de rapprochements cationiques, le plan (11\overline{3}) pourrait être un plan de faute d'énergie plus faible que la faute $(001) \frac{a}{4} [0\overline{1}1]$.

5.4.3. Dislocations vis.

Une orientation préférentielle vis est également observée dans le cas du glissement {111}, dans le spinelle n = 1,1; ceci donne à penser que les vis pourraient être également dissociées. Cependant, cette dissociation, si elle existe, est très faible ; il n'a pas été possible de la mettre en évidence et encore moins de trouver le plan de dissociation par la méthode décrite plus haut.

Les observations de Veyssière et al [33, 34] sur le ferrite de nickel indenté sont cohérentes avec la dissociation des vis dans des plans {100}. En outre, les calculs d'énergies de faute de ces auteurs [33] indiquent que la faute (100) $\frac{a}{4}$ [011] devrait avoir une basse énergie. Enfin, les expériences de déformation sous pression de confinement du spinelle n = 1,1 mettent en évidence un glissement dévié des plans {111} vers {100} [35].



Fig. 102

Le glissement dévié d'une dislocation vis peut se produire sans reconstriction du ruban.



Nous avons, pour notre part, également émis l'hypothèse d'un tel glissement dévié pour tenter d'interpréter l'évolution des boucles octogonales observées lors de la déformation en glissement {111} . Comme la dissociation se fait en deux partielles colinéaires, le glissement dévié peut se produire sans reconstriction (fig. 102). De même, la transition glissile → sessile de vis dissociées dans {100} , nécessaire pour glisser dans {110} ou {111} ne devrait pas entraîner la reconstriction du ruban, ce qui expliquerait qu'elles apparaissent les plus mobiles. CONCLUSION

Notre étude par microscopie électronique d'échantillons déformés de spinelle nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de déformation plastique de ce matériau. Les interprétations que nous avons développées s'appliquent vraisemblablement à la plupart des autres oxydes mixtes AB_2O_4 de structure spinelle.

Nous nous sommes particulièrement attaché à relier nos observations microscopiques aux caractéristiques macroscopiques de la déformation, et nous pensons avoir clairement montré la très grande influence des structures de coeur des dislocations mobiles sur les propriétés mécaniques à haute température du spinelle. Les observations antérieures de dislocations présentant des orientations préférentielles dans le spinelle équimolaire étaient interprétées par des frictions de Peierls dont l'origine restait assez mystérieuse. Les dissociations de montée que nous avons mises en évidence, rendent compte de façon plus simple et plus convainquante de ces orientations préférentielles et de la grande résistance au glissement à haute température qui en résulte.

Bien sûr, tous les problèmes posés par la plasticité des oxydes spinelle ne sont pas résolus ; en particulier, le mécanisme de propagation des rubans de faute n'est pas complètement élucidé actuellement. Les résultats expérimentaux montrent que la vitesse de glissement est très sensible au rapport de composition n, ce qui se comprend bien d'un point de vue qualitatif : les lacunes de composition facilitent les mouvements cationiques et permettent un glissement plus rapide que la montée pour $n \ge 1,8$. Il est très vraisemblable que le glissement des rubans (dans des directions non contenues dans le plan de faute) ne se produit pas par des déplacements en phase de tous les cations du plan fauté, mais par nucléation de petites marches qui se propagent ensuite le long du ruban pour produire un glissement de b/2 de la dislocation dissociée. Il serait intéressant d'étudier d'un point de vue théorique, la nucléation et la propagation de ces marches.

Un autre mécanisme à approfondir est celui du glissement dévié à haute température : il apparait dans le cas du spinelle de composition n = 1,8 comprimé suivant une direction [110] ; l'observation en microscopie optique des lignes de glissement indique des déviations des plans {110} vers les plans {111} . L'examen en microscopie électronique des dislocations mises en jeu et de leurs structures de coeur devrait nous aider à comprendre les processus de ces glissements déviés.

Il reste beaucoup à faire en ce qui concerne la déformation à température ambiante : par microindentation, nous avons mis en évidence un seul système de glissement dans l'aluminate de magnésium, le système <110> {111} , alors que par déformation sous pression de confinement dans le même matériau, les systèmes <110> {110} et <110> {100} , sont également activés et sont plus aisés que <110> {111} . Par contre, dans une chromite de fer, nous observons par microindentation à l'ambiante, ces trois systèmes de glissement. Dans tous les cas, et dans la limite de résolution des observations en faisceau faiblement excité, les dislocations ne sont pas dissociées.

L'étude des relations entre la mobilité des dislocations – donc les propriétés mécaniques du spinelle – et la structure de coeur de ces dislocations, peut être approfondie. L'une des possibilités qui nous apparaît actuellement intéressante, est la comparaison de divers oxydes mixtes AB_2O_4 de structure spinelle, ayant des énergies de fautes d'empilement différentes, donc des largeurs de dissociation différentes. Cette comparaison devrait permettre de tester des modèles de propagation des rubans de faute associés aux dissociations de montée.

L'analyse des sous-joints est évidemment importante dans le cas des matériaux déformés à des températures élevées où la montée permet une bonne organisation de la sous-structure en sousjoints. Dans cette annexe, on n'a pas développé une étude exhaustive de tous les cas possibles de sous-joints mais simplement tenté de rendre compte des observations. En particulier on a recherché des critères permettant de distinguer les sous-joints de croissance (présents avant déformation) des sous-joints de polygonisation.

L'analyse géométrique des sous-joints est grandement facilitée par l'utilisation systématique de la formule de Frank [111] qui s'obtient ainsi (fig. A1) :

D'un point de vue purement géométrique, on crée un sousjoint dans le plan de normale \vec{v} en produisant une rotation de $-\Theta/2$ de la partie I du cristal autour de l'axe \vec{u} , et une rotation de $+\Theta/2$ de la partie II autour de même axe^{*}. Un vecteur tel que $\vec{r} \perp \vec{v}$ vient en \overrightarrow{DB} et \overrightarrow{DA} respectivement, et un circuit initialement fermé comme AEDCB présente un défaut de fermeture $\overrightarrow{BA} = \sum_{i} \vec{b}_{i} = \vec{d}$, qui pour une petite désorientation vaut :

 $\vec{d} = \sum_{i} \vec{b}_{i} - (\vec{r} \wedge \vec{u})\Theta$ (A1)

Les vecteurs de Burgers des dislocations mobiles dans la structure spinelle sont $\vec{b} = \frac{a}{2} <110$. Cependant, les vecteurs de Burgers a <100> et $\frac{a}{2} <112$ > (ne correspondant sans doute pas à des dislocations mobiles) ont été observés dans les ferrites de Nickel [28] . Ils peuvent avoir été créés par jonctions de dislocations habituelles. Pour notre part, nous n'avons pas identifié le vecteur de Burgers $\frac{a}{2} <112$ > ; seul a <100> a été observé dans un sousjoint (voir §2). Dans ce qui suit, on ne considère donc que les dislocations de vecteurs de Burgers $\frac{a}{2} <110$ >et a <100> .

* si nécessaire, on remplit le vide créé par ces rotations avec de la matière (demi plans supplémentaires des dislocations du sous-joint)



BUS

Conv	er	ntions pour l'utilisation de la formule de Frank
→ u	:	axe de rotation (vecteur unitaire)
τ̈́	:	normale du plan du sous-joint (vecteur unitaire)
ř	:	vecteur arbitraire dans le plan du sous-joint
Θ	:	désorientation du sous-joint
^b i	:	vecteur de Burgers de la famille de dislocations i
^l i	:	vecteur unitaire porté par la ligne de dislocation i

De la formule de Frank on déduit aisément que, Θ étant constant, les densités des diverses familles de dislocations constituant un sous-joint plan sont constantes et proportionnelles à Θ . En outre, les dislocations de chaque famille sont droites, parallèles et équidistantes puisque d est proportionnel à \vec{r} quelles que soient l'orientation et l'intensité de ce vecteur.

Enfin, les dissociations possibles de ces dislocations ne jouent un rôle que dans les types de jonctions que peuvent former deux familles (ou plus) de dislocations sécantes dans le sousjoint, et il n'y a donc pas lieu de tenir compte de ces dissociations dans cette étude.

On examine successivement les sous-joints à une ou deux familles de lignes parallèles, puis les sous-joints formés de dislocations sécantes.

On a illustré les divers cas par des sous-joints observés soit dans le spinelle MgO.n Al_2O_3 déformé, soit dans des chromites naturelles Fe Cr_2O_4 dont la déformation naturelle très lente à haute température permet l'obtention de sous-joints bien formés.

1°) SOUS-JOINT A UNE FAMILLE.

L'équation (A1) montre que $\vec{B}//\vec{v}$. En outre \vec{B} (ou \vec{v}) est perpendiculaire à \vec{u} , donc \vec{u} est dans le plan du sous-joint ; il s'agit d'un sous-joint de flexion pure. Soit \vec{z} un vecteur unitaire parallèle aux dislocations, on voit que :

> $\vec{l} \perp \vec{b}$ (dislocations purement coin) $\vec{l} / / \vec{u}$

La densité de dislocations ρ est le nombre de dislocations par unité de longueur le long d'une ligne parallèle à $\vec{\ell} \wedge \vec{\nu}$. On trouve dans ce cas :

$$\rho = \frac{|\vec{p}|}{|\vec{p}|}$$

Seul le cas $\vec{b} = \frac{a}{2} <110>$ a été rencontré expérimentalement. Le plan d'un tel sous-joint est {110}, il est constitué de dislocations coin parallèles, dont l'orientation peut-être quelconque dans le plan du sous-joint si on ne lui impose pas d'avoir été formé

par glissement. C'est le cas des sous-joints de croissance ou ceux de polygonisation fortement affectés par la montée.

La figure A2 est un exemple de sous-joint, composé essentiellement d'une famille de dislocations, observé dans une chromite naturelle. La figure A2b est la projection stéréographique correspondante *

Le tableau Al regroupe les caractéristiques du sousjoint déterminées expérimentalement par les méthodes usuelles (critères d'extinctions pour \vec{b} , étude stéréographique pour les directions des dislocations \vec{k} et le plan du sous-joint \vec{v}).

Tableau Al (sous-joint de la figure A2)

normale au S.J V	orientation des dislocations	Vecteur de Burgers B	densité de dislocations p(A-1)
[011]	[21]]	[011]	7.10 ⁻⁴

Le sous-joint est de flexion pure, parfaitement en équilibre. Il accomode une désorientation Θ = 2/10 degré autour d'un axe $\vec{u}//[21T]$. En outre, les dislocations étant parallèles à [21T], ce sous-joint peut donc avoir été formé lors d'une déformation par glissement dans le plan (1T1).

2°) SOUS-JOINT A 2 FAMILLES DE DISLOCATIONS PARALLELES.

L'application de la formule de Frank donne, en choisissant $\vec{r}/|\vec{z}$:

d = 0 = (⊄∧ū́)⊖

ce qui entraîne :

₹ // ū

or $\vec{l} \perp \vec{v}$, donc le sous-joint est de flexion pure $(\vec{u} \perp \vec{v})$.

Pour évaluer les densités ρ_1 et ρ_2 des deux familles on choisit pour \vec{r} un vecteur unitaire perpendiculaire à $\vec{\ell}$, soit $\vec{\nu} \wedge \vec{u}$.

* On adopte toujours comme plan de projection le plan "moyen" de la lame mince, c'est-à-dire le plan du réseau cristallin qui est perpendiculaire au faisceau d'électrons lorsque la lame n'est pas inclinée dans le microscope.



a) sous-joint essentiellement composé d'une famille de dislocations coin, dans une chromite déformée naturellement,

lignes // $(21\overline{1})$, b = a/2 (011), désorientation = 0,2 dégré

b) projection stéréographique correspondante.



L'équation Al donne

$$\vec{a} = \rho_1 \vec{b}_1 + \rho_2 \vec{b}_2 = (\vec{v} \Lambda \vec{u}) \Lambda \vec{u} \Theta = -\Theta \vec{v}$$
 (A2)

On voit que la normale au sous-joint est parallèle à $\rho_1 \vec{b}_1 + \rho_2 \vec{b}_2$. L'équation (A2) multipliée vectoriellement par \vec{b}_2 donne :

$$\wp_1 \vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2 = - \Theta \vec{v} \wedge \vec{b}_2$$

d'où:

$$\rho_1 = \Theta \frac{\vec{v} \cdot [(\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2) \wedge \vec{b}_2]}{|\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2|^2} \quad \text{et} \quad \rho_2 = \Theta \frac{\vec{v} \cdot [(\vec{b}_2 \wedge \vec{b}_1) \wedge \vec{b}_1]}{|\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2|^2}$$
(A3)

On a également, puisque $\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2$ est parallèle à $\vec{v} \wedge \vec{b}_2$ et que $\vec{v} \perp \vec{u}$:

$$\vec{v} \parallel (\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2) \wedge \vec{u}$$

$$\vec{v} \parallel \vec{p}_1 \quad \vec{b}_1 + \vec{p}_2 \quad \vec{b}_2$$
(A4)

Ce sous-joint est parfaitement défini, sauf dans le cas particulier où $\vec{u} // \vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2 // \vec{\ell}$. Dans ce cas, le sous-joint est <u>flexible</u> un changement des densités ρ_1 et ρ_2 accomode une rotation du sous-joint autour de la direction des dislocations $\vec{\ell} // \vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2 // \vec{u}$.

Nous allons décrire plusieurs cas observés dans les spinelles : 2 cas de sous-joints bâtis sur des dislocations de vecteurs de Burgers "usuels" $\frac{a}{2}$ <110> (un sous-joint rigide, un autre flexible) et un sous-joint où l'un des vecteurs est plus "exotique", de type a <100> .

ler cas : sous-joint rigide (Figure A3)

Il s'agit d'un sous-joint que l'on suit dans la lame mince sur une longueur de 200 μ m et qui garde tout au long la même orientation (Fig A3 a). Il est constitué essentiellement de deux familles de dislocations presque parallèles de vecteurs de Burgers \vec{b}_1 et \vec{b}_2 intersectées par des dislocations de densité beaucoup plus faible dont nous ne tiendrons pas compte. La forme prise par les dislocations l et 2 lorsqu'elles se coupent montre



а

Sous-joint observé dans un échantillon MgO.1,8 Al_2O_3 , déformé en fluage à 1550°C de $\varepsilon = 11$ %, lame (100). Il est constitué essentiellement de deux familles de dislocations

 $b_1 = a/2 / 110$, $b_2 = a/2 / 101$. C'est un sous-joint de croissance.

a) vue d'ensemble du sous-joint.







b) schéma montrant les diverses familles,
c) g = 044, les deux familles sont visibles,
d) g = 004, la famille b₁ est hors contraste,
e) g = 040, la famille b₂ est hors contraste,
f) projection stéréographique correspondante.



qu'elles sont répulsives : elles se courbent en sens inverse pour présenter, sur une petite portion, deux segments attractifs et, entre deux jonctions, elles restent parallèles, une dislocation de type \vec{B}_2 se plaçant à égale distance des deux dislocations \vec{B}_1 adjacentes. (Fig A3 b).

Le tableau A2 résume les caractéristiques du sous-joint

† v	ŧ	ъ ₁	б ₂	°1(Å) ⁻¹	₽ ₂ (Å) ⁻¹
∿[321]	∿[10 <u>3</u>]	a [110]	a [101]	16.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴

Tableau A2 : Sous-joint de la figure A3

Remarquons que les dislocations ne sont contenues dans aucun des plans de glissement habituels de la structure ({110} ou {111}).

Si le sous-joint est parfaitement relaxé, les relations (A4) doivent être satisfaites :

- la première l'est effectivement $\vec{v}//(\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2) \wedge \vec{u}$, - la seconde donne $\vec{v}//(16\vec{b}_1 + 6\vec{b}_2)$ qui est à 4° de l'orientation trouvée expérimentalement.

Compte tenu des imprécisions de mesure des densités de dislocations et de détermination du plan du sous-joint, on peut dire qu'il s'agit d'un sous-joint en équilibre.

Les relations (A3) permettent d'évaluer la désorientation Θ : on trouve $\Theta \sim 40$ minutes d'angle.

En résumé ce sous-joint de flexion

- est en équilibre

- présente une assez forte désorientation (\sim 40 minutes)

- possède essentiellement deux familles de dislocations dont la plus dense a un vecteur de Burgers $\frac{a}{2}$ [110] non sollicité par la contrainte appliquée (axe de compression // [001]). Il s'agit très vraisemblablement d'un sous-joint de croissance.

<u>2ème cas : sous-joint flexible (Fig. A4)</u>

Ce sous-joint a été observé dans une chromite naturelle; il présente une très grande densité de dislocations et donc une forte désorientation. En plus des caractéristiques habituelles (vecteurs de Burgers, orientation des lignes, plan du sous-joint), nous avons pu déterminer expérimentalement l'axe de rotation \vec{u} et la désorientation Θ . Pour cela, on réalise un diagramme de diffraction^{*} d'un côté du sous-joint et on mesure, sur la platine goniométrique, les angles de rotation et de basculement qui permettent de réaliser la même coupe de l'autre côté du sous-joint. On trouve ainsi une rotation de 2° autour de OZ et un basculement de 2° autour de OX, ce qui équivaut à une rotation de 2°, 8^{**} autour d'un axe $\vec{u}//$ [111] (voir figure A4d)

On a reporté dans le tableau A3 les résultats expérimentaux concernant ce sous-joint.

Б 1	Ъ́2	Ì	ù	Θ	\overrightarrow{v}	°_1(Å) ⁻¹	₀ (Å) ⁻¹ 2
<u>a</u> [110]	a[011]	[1]1]	[1]]]	2°,8	variable dans_plan	variable	variable
					(<u>b1,52</u>) [110] dans la région A	83 10 ⁻⁴ dans région A	O dans la région A

Tableau A3 : sous-joint de la figure A4

On est dans le cas où $\vec{u}//\vec{\ell}//\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2$, qui correspond à un sous-joint de flexion pure dont la normale peut tourner dans le plan (\vec{b}_1, \vec{b}_2) , cette rotation étant accomodée par une variation des densités relatives des deux familles. Dans la région A (fig A4 b), la famille \vec{b}_2 est très peu dense, on peut considérer que le sous-joint est constitué d'une seule famille, et on vérifie que la normale au

* le faisceau d'électrons étant perpendiculaire à un plan dense du réseau

** les évaluations expérimentales des composantes de la rotation suivant OX et OZ sont assez imprécises (selon OX, ±0, 1 degré, selon OZ,±0,3°) le très bon accord entre valeurs expérimentale et calculée pour ⊙ nous semble donc fortuit.





Sous-joint de croîssance observé dans une chromite naturelle. Conditions de faisceau faiblement excité ; lame proche de (101).

a) vue d'ensemble du sous-joint,

- b) région A à une famille de dislocations de $b_1 = a/2$ /110/,
- c) région B à deux familles $b_1 = a/2$ /110/ et $b_2 = a/2$ /011/. (On distingue les deux familles par leur contraste différent),

(BUS)

d) projection stéréographique correspondante.

plan du sous-joint est alors parallèle à \vec{b}_1 . Quand la famille \vec{b}_2 devient plus dense (région B, fig A4 c), la normale au sousjoint décrit l'arc $\vec{b}_1 \neq \vec{b}_2$ sur la projection stéréographique de la figure A4 d.

De la mesure de la densité de dislocation \circ_1 dans la région A, on peut déduire la désorientation Θ :

 $\Theta = |b|_{\rho_1} = 2,7$ degrés

Ce sous-joint est parfaitement relaxé, il s'agit très vraisemblablement d'un sous-joint de croissance (croissance lente).

3ème cas : Un des vecteurs de Burgers est de type a <100> (Fig. A5)

Notons d'abord que les dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}_2 = a$ [010] sont trouvées ici dissociées en 3 partielles selon la réaction :

a
$$[010] = \frac{a}{4} [01\overline{1}] + \frac{a}{2} [010] + \frac{a}{4} [011]$$

Une telle dislocation provient vraisemblablement de l'interaction de deux dislocations de vecteurs de Burgers habituels $\frac{a}{2}$ [01T] et $\frac{a}{2}$ [011], dissociées chacunes en deux partielles colinéaires, dans des plans différents. Les partielles intérieures réagissent pour donner une dislocation a/2 [010]. (Fig. A5 (b)).

La structure de coeur, aussi complexe soit-elle, n'intervient pas dans le calcul des contraintes à longue distance ; donc, dans l'étude de l'équilibre du sous-joint, tout se passe comme si les dislocations n'étaient pas dissociées.

Le tableau A4 résume les caractéristiques du sous-joint

÷>	Ţ	б ₁	₿ ₂	°1 (Å)-1	ρ ₂ (Å)-1
~[250]	à 16° de [001] [5.2.18]	a[110]	a [010]	5,6 10 ⁻⁴	4,2 10 ⁻⁴

Tableau A4 : Sous-joint de la figure A5





d

а

b

Fig. A5

Echantillon MgO.1,8 Al₂O₃ déformé en fluage à 1550°C de $\varepsilon = 30 \%$

Sous-joint à deux familles de dislocations parallèles, lame (001)

 $b_1 = a/2 /(110)$, $b_2 = a /(010)$.

a) une partie du sous-joint,

b) les dislocations de vecteur de Burgers b₂ sont dissociées en 3 partielles,

c) schéma du ruban dissocié,



d) projection stéréographique correspondante.

Les relations (A4) sont vérifiées :

 $\vec{\nabla} // (\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2) \wedge \vec{u}$ et $\vec{\nabla} // \rho_1 \vec{b}_1 + \rho_2 \vec{b}_2$

La désorientation ⊙ peut-être calculée à partir des densités par application des formules (A3). On obtient :

$$\Theta = \rho_1$$
. a. $\frac{\sqrt{29}}{4}$
soit $\Theta = 0.3$ degré

Ce sous-joint de flexion est parfaitement relaxé. D'autre part les vecteurs de Burgers des deux familles ne sont pas sollicités par la contrainte appliquée (axe de compression [001]). On peut affirmer qu'il s'agit d'un sous-joint de croissance.

3°) SOUS-JOINTS A 2 FAMILLES DE DISLOCATIONS SECANTES.

La formule de Frank (équation A1) s'écrit : $\vec{d} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 = \Theta(\vec{r} \wedge \vec{u})$

En choisissant \vec{r} unitaire parallèle aux lignes de la première famille, $\vec{r} = \vec{l}_1$ on a^{*}

 $\vec{d} = \vec{p}_2 \vec{b}_2 = \Theta(\vec{z}_1 \wedge \vec{u})$ ce qui conduit aux relations suivantes :

 $\begin{vmatrix} \vec{u} & // & \vec{b}_1 & \Lambda & \vec{b}_2 \\ \vec{z}_1 & // & \vec{b}_2 & \Lambda & \vec{\nabla} \\ \vec{z}_2 & // & \vec{b}_1 & \Lambda & \vec{\nabla} \end{vmatrix}$ (A5)

* ^j_p est le nombre de dislocations de la famille i intersectant un vecteur unitaire parallèle à lj. a) Envisageons d'abord le cas particulier $\vec{u}/\!/\vec{v}$ qui est utile par la suite pour décrire le cas général. Il s'agit alors d'un sous-joint de torsion pure, les vecteurs de Burgers \vec{b}_1 et \vec{b}_2 sont dans le plan du sous-joint. Les directions des lignes sont

$$\vec{k}_1 // \vec{b}_2 \Lambda (\vec{b}_1 \Lambda \vec{b}_2) \text{ et } \vec{k}_2 // \vec{b}_1 \Lambda (\vec{b}_2 \Lambda \vec{b}_1)$$

et les densités

sont :

$${}^{2}\rho_{1} = \frac{\Theta}{b_{1}}$$
 et ${}^{1}\rho_{2} = \frac{\Theta}{b_{2}}$

b) dans le cas général où $\vec{v}.(\vec{b}_1 \vec{b}_2) \neq o$, les densités

$${}^{2}\rho_{1} = \Theta \frac{\vec{v} \cdot (\vec{b}_{1} \wedge \vec{b}_{2})}{|\vec{b}_{1} \wedge \vec{v}| |\vec{b}_{1} \wedge \vec{b}_{2}|} \quad \text{et} \ {}^{1}\rho_{2} = \Theta \frac{\vec{v} \cdot (\vec{b}_{1} \wedge \vec{b}_{2})}{|\vec{b}_{2} \wedge \vec{v}| |\vec{b}_{1} \wedge \vec{b}_{2}|} \quad (A6)$$

Il est commode alors de projeter le sous-joint sur le plan (\vec{b}_1, \vec{b}_2) , perpendiculairement au plan de projection (c'està-dire selon $\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2$). Le réseau obtenu s'appelle le <u>réseau caractéris-</u> <u>tique</u> : il correspond au cas particulier précédemment étudié. En lui affectant des indices "prime" on a :

$$\vec{\lambda}'_1 / / \vec{b}_2 \wedge (\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2); \ \vec{\lambda}'_2 / / \vec{b}_1 \wedge (\vec{b}_2 \wedge \vec{b}_1); \ ^2 \rho'_1 = \frac{\Theta'}{b_2}; \ ^1 \rho'_2 = \frac{\Theta'}{b_1}$$

on montre alors [111] que

$$\vec{u}' = \vec{u} // \vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2$$

et $\Theta' = \Theta$

Autrement dit, pour accomoder une désorientation Θ autour d'un axe \vec{u} , il existe toute une classe de sous-joints parfaitement relaxés qui découlent d'un même sous-joint caractéristique. Les sous-joints à deux familles de dislocations sécantes sont donc flexibles, ils peuvent se déformer en tournant autour d'un axe arbitraire contenu dans le plan (\vec{b}_1, \vec{b}_2) , tout en maintenant fixe la rotation de Θ autour de \vec{u} .

La figure A6 illustre ce cas de sous-joint flexible composé essentiellement de 2 familles de dislocations sécantes. Il tourne continuellement, l'orientation des dislocations également. Nous donnons dans le tableau suivant ses caractéristiques dans une région où le plan du sous-joint est proche de (110).

→ V	₹ ₁	₹ ₂	Б ₁	Б ₂	2 ₀ 1 (Å) ⁻ 1	1 ₀ 2 (Å) ⁻¹
[110]	[11]	[111]	$\frac{a}{2}[10\overline{1}]$	<u>a</u> [101]	26 10 ⁻⁴	21.10 ⁻⁴

Tableau A5 : Sous-joint de la figure A6

On vérifie que $\vec{l}_1 // \vec{b}_2 \Lambda \vec{v}$ et $\vec{l}_2 // \vec{b}_1 \Lambda \vec{v}$ (relations A5). On a aussi la direction de l'axe de rotation du sous-joint

 $\vec{u} \parallel \vec{b}_1 \Lambda \vec{b}_2$ c'est-à-dire $\vec{u} \parallel$ [010]

Les densités des deux familles devraient être égales ; on les trouve légèrement différentes, ce qui signifie soit que le sous-joint n'est pas tout à fait en équilibre, soit qu'il faut tenir compte des dislocations d'une troisième famille beaucoup moins dense, mais qui appartient également au sous-joint.

La désorientation ⊖ peut-être évaluée à l'aide des équations A6.

 ${}^{2}\rho_{1} = {}^{1}\rho_{2} = \frac{2\Theta}{a\sqrt{3}}$

qui conduisent à une désorientation

 $\Theta \simeq 1$ degré

Il s'agit ici encore très vraisemblablement d'un sous-joint de croîssance, bien que les dislocations, au moins dans la partie analysée du sous-joint,soient restées dans leurs plans de



g=044

0 2 H



Fig. A6

а

Mg0.1,8Al₂O₃ déformé à vitesse constante ($\epsilon = 1,4$ 10 $^{-5}$ s⁻¹) de 6 %, lame (100) a) sous-joint à deux familles de dislocations sécantes, de vecteurs de Burgers orthogonaux b₁ = a/2 /101/ et b₂ = a/2 /101/

C'est un sous-joint flexible, vraisemblablement de croîssance (sa désorientation est d'environ 1 degré),

b) projection stéréographique correspondante.

glissement respectifs : plan (101) pour la lère famille, plan (10 \overline{I}) pour la seconde.

3°) <u>SOUS-JOINT A 3 FAMILLES DE DISLOCATIONS DE VECTEURS DE BURGERS</u> COPLANAIRES.

Ce cas découle directement du précédent, lorsque les vecteurs de Burgers des deux familles \vec{B}_1 et \vec{B}_2 , de type $\frac{a}{2} < 110_>$, appartiennent au même plan {111} . Il se forme alors une jonction de vecteur de Burgers $\vec{B}_3 = \vec{B}_1 + \vec{B}_2$.*

En effet, raisonnons sur le réseau caractéristique, avec, par exemple : $\vec{b}_1 = \frac{a}{2}$ [$1\overline{10}$] et $\vec{b}_2 = \frac{a}{2}$ [101]. La normale au plan du sous-joint est parallèle à \vec{u} . C'est un sous-joint de torsion

v ∥ ū [T11]

Les lignes de dislocations sont de caractère mixte :

 $\vec{t}_1 // [\vec{121}]$ et $\vec{t}_2 // [\vec{112}]$

Mais, cette configuration n'est pas stable, car, aux noeuds du réseau, il se forme des jonctions de vecteur de Burgers $\vec{b}_3 = \frac{a}{2}$ [OI1]; les dislocations initiales tournent, pour se placer dans l'orientation purement vis, formant ainsi un réseau hexagonal régulier (Fig. A7 a).

Cependant, il faut bien remarquer que le sous-joint bâti sur ce réseau caractéristique est flexible et que, pour certaines orientations de \vec{v} , les jonctions peuvent ne plus être favorables, car elles correspondraient à un allongement de la longueur de ligne. Ainsi par rotation du sous-joint autour de la direction [01] par exemple, la normale \vec{v} , initialement parallèle à [T11] s'approche à [$\overline{211}$] et l'angle entre les lignes (initialement de 60°) augmente. Pour un angle de 120° ou plus, on se trouve dans le cas de la figure A7b, pour lequel on vérifie aisément que les jonctions ne sont plus favorables car τ (BC + $\frac{1}{2}$ AC)> τ AB où τ est le tension de ligne supposée isotrope.

[★] le fait que les dislocations soient dissociées en partielles de vecteurs de Burgers colinéaires 1/4 <110> ne change rien à la configuration des jonctions; le noeud triple dissocié est constitué de deux noeuds partiels non coplanaires, reliés entre par eux par un ruban de faute d'empilement [28].



- a) schéma d'un réseau caractéristique bâti sur 2 familles de dislocations $\vec{b}_1 = \frac{a}{2}$ [$\bar{1}\bar{1}0$] et $\vec{b}_2 = \frac{a}{2}$ [101]. Il se forme une troisième famille par jonction, tandis que les dislocations initiales tournent jusqu'à l'orientation vis. En traits pleins la configuration finale (stable). La configuration initiale est indiquée en pointillés,
- b) réseau dans le plan (511) dont la projection suivant $\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2$ est le réseau précédent (a). Les lignes font maintenant un angle de 120°. La configuration n'est pas favorable à la création d'une jonction de vecteur $\vec{b}_3 = \vec{b}_1 + \vec{b}_2$; en traits pleins la configuration stable, en pointillés la configuration que l'on obtiendrait s'il se formait des jonctions (configuration instable).

Ce sous-joint, s'il tourne, peut donc passer d'une configuration à 3 familles formant des hexagones plus ou moins allongés, à une configuration à 2 familles, les jonctions raccourcissant et disparaissant lorsque les familles principales font un angle de 120°.

La figure A8 montre un tel sous-joint, dont l'orientation varie fortement d'une région à l'autre. Dans la partie A (figure A8 b), ce sous-joint a la configuration du réseau caractéristique.

Le tableau suivant en donne les divers éléments.

ν	Ī,	[₹] 2	^ž 3	_Б 1	₿ ₂	Ъ _з	۹ ۲-(۹)
∿[T 11]	\sim [TTO]	~[101]	\sim [OT1]	a [110]	a [101]	<u>a</u> [0]1]	5,7 10 ⁻⁴

Tableau A6 : sous-joint de la figure A8

Il correspond à une désorientation $\odot 0,2$ degré autour de l'axe \vec{u} // [111] .

Dans la région B, les jonctions ont pratiquement disparu, il ne reste que deux familles de dislocations.

Le sous-joint est bien en équilibre et sa configuration particulière de sous-joint flexible, tournant d'environ 90°, semble indiquer qu'il est de croissance.

4°) CONCLUSION.

Nous cherchons ici à distinguer les sous-joints de croissance des sous-joints de déformation. Pour cela, les deux figures suivantes éclairent le problème.

La figure A9 représente un sous-joint formé, lors d'une déformation tardive (à assez basse température), dans une chromite naturelle. On voit que ce sous-joint s'est tricoté sur des précipités ; il est relativement mal organisé et se distingue clairement des sous-joints de croissance observés dans cette même chromite.



Sous-joint flexible, vraisemblablement de croîssance, dans un échantillon MgO.1,8 Al_2O_3 flué de 11 % à 1550°C,

a) vue d'ensemble du sous-joint, qui tourne de 90°, tout en restant en équilibre,









- b) région A : formation d'une troisième famille par jonction,
- c) région B : l'orientation des lignes est telle que les jonctions ne sont plus énergétiquement favorables,
- d) projection stéréographique correspondant à la région A.

b

BUS



Sous-joint formé lors d'une déformation tardive (à assez basse température) dans une chromite naturelle. Ce sous-joint s'est tricoté sur des précipités.



Fig. A10

Echantillon MgO.1, 8 Al₂ O₃ déformé de 30 % en fluage à 1550°C, sous-joint produit par la déformation.



De même, dans le spinelle Mg0.1,8 AL $_{203}^{0}$ flué de 30% à 1550°C avec $\dot{\epsilon} \sim 10^{-5} \text{s}^{-1}$, on observe de nombreux sous-joints produits par la déformation. La figure A 10 représente un de ces sous-joints qui est également imparfaitement organisé.

Il semble donc que l'on peut aisément distinguer les sous-joints de croissance de ceux produits par la déformation, au moins pour des déformations $\leq 30\%$ (ou des durées de fluage < 24 heures)^{*}, et ceci même à des températures aussi élevées que $1550^{\circ}C = 3/4 T_{f}$. Les sous-joints de croissance sont très bien organisés, parfaitement relaxés ; ils sont souvent formés de dislocations qui ne sont pas sollicitées par la contrainte, les lignes de dislocations peuvent être très éloignées des plans de glissement habituels de la structure spinelle. Au contraire, les sous-joints de déformation sont moins bien organisés et formés de dislocations activées par la contrainte.

Cependant, il faut bien remarquer que les sous-joints de croissance peuvent émettre ou absorber des dislocations mobiles. Ils s'intègrent alors dans la sous-structure cellulaire comme les sous-joints de polygonisation et doivent être pris en compte pour l'évaluation de la taille des cellules.

Un exemple de sous-joint de croissance qui absorbe (ou émet) des dislocations mobiles est donné figure A 11. Ce sous-joint est formé de deux familles de dislocations sensiblement parallèles ; l'une des familles (non sollicitée par la contrainte) est rigoureusement rectiligne, l'autre, qui est sollicitée, est courbée. Ces dernières dislocations peuvent être soit des dislocations mobiles qui s'incorporent au sous-joint, soit au contraire des dislocations, initialement dans le sous-joint de croissance, qui en sortent. Il s'agit d'un échantillon très peu déformé (<0,5%) pour lequel la densité de sources de Frank Read est encore faible ; les sous-joints de croissance peuvent jouer ce rôle tant que la densité de dislocations libres est faible.^{**}

* De nos observations, il semble ressortir que les sous-joints de déformation n'apparaissent qu'au dela d'une certaine quantité de déformation (ε>15 ou 20%). La durée de fluage n'influerait que sur l'état de perfection des sous-joints ?

11

**Il est à noter que par topographie de Berg Barrett, R. Duclos [80] trouve également que la déformation démarre des sous-joints de croissance.



Echantillon MgO.1,8 Al₂O₃ déformé de 0,3 % à vitesse constante à 1570°C. a) sous-joint formé essentiellement de deux familles de dislocations sensiblement parallèles. Les dislocations rectilignes ne sont pas sollicitées par la contrainte (AC//(001/, $b_1 = a/2 (110)$). Ce sous-joint n'est pas en équilibre, il émet (ou absorbe) des dislocations mobiles,



b) projection stéréographique correspondante.

Cette hypothèse est renforéce par le fait que ce sous-joint n'est pas parfaitement en équilibre. Son plan, de normale $\vec{v} \approx [321] = \rho_1 \vec{b}_1 + \rho_2 \vec{b}_2$ correspond à des densités initiales telles que $\rho_1/\rho_2 = 2$, alors que l'on trouve expérimentalement $\rho_1/\rho_2 = 4$ de sorte que les dislocations \vec{b}_2 , activées par la contrainte, ont maintenant une densité trop faible, leur émission du sous-joint n'étant pas compensée par leur absorption dans le cas observé.

REFERENCES

[1] RADFORD K.C., NEWEY C.W.A., Proc. Brit. Ceram. Soc (1967), 9, 131 [2] LEWIS M.H., Phil. Mag. (1966), 14, 1003 [3] LEWIS M.H., Phil. Mag. (1968), 17, 481 HORNSTRA J., J. Phys. Chem. Sol. (1960), 15, 311 [4] [5] HORNSTRA J., Mat. Sci. Res. Vol 1 ed. par STADELMAIER H.H. et AUSTIN W.W. Plenum Press, New York (1962) p.28 [6] HORNSTRA J., Proc. Fourth International Symposium on the reactivity of Solids, ed. par DE BOER et al. Elsevier Amsterdam (1961), p. 563 [7] DONLON W.T., MITCHELL T.E., HEUER A.H., Proc. Fifth Int. Conf. on H.V.E.M., KYOTO (1977), 657 VEYSSIÈRE P., RABIER J., GRILHÉ J., J. Mat. Science (1977) 12, 620 [8] [9] DUCLOS R., DOUKHAN N., ESCAIG B., J. Mat. Science (1978), 13, 1740 DOUKHAN N., DOUKHAN J.C., J. Microsc. Spectrosc. Electron (1978), 3, 285 [10]r11 1 DOUKHAN N., DUCLOS R., ESCAIG B., J. Physique (1979), 40, 381 DONLON W.T., MITCHELL T.E., HEUER A.H., Phil. Mag.A (1979), 40, 351 [12] [13] PAULING L., The nature of the chemical bond, Cornell Univ. Press Ithaca, New York, 3ème édition (1972) p.514 [14] VERWEY E.J.H., DE BOER F., VAN SANTEN J.H., J. Chem. Phys. (1948), 16, 1091 et idem (1950), 17, 1032 [15] SUNG C.M., BURNS R.G., Phys. Chem. Minerals (1978), 2, 177 KINGERY W.D., BOWEN H.K., UHLMANN D.R., Introduction to ceramics, [16] 2ème edition, J. Wiley New York (1976), p. 61 [17]GRAY T.J., oxide spinels dans High temperature oxides ed.par ALPER A.M. Academic Press, New York (1971), vol. 4, p. 77 GREENWOOD N.N., Ionic crystals, lattice defects and non stoichiometry, [18] Butterworths London (1971), p. 96 BRUN E., HAFNER S., HARTMAN R., LOVES S., Die Natur (1960), 12, 277 [19] THOMPSON P., GRIMES N.W. Sol. State Comm. (1978), 25, 609 [20]

[21]	ULMER G.C.,Chromite spinels dans High temperature oxides ed. par ALPER A.M., Academic Press, New York (1970), Vol 1, p. 252
[22]	SAALFELD H., JAGODZINSKI M. Z.,Krist. (1958), <u>110</u> , 197
[23]	KRÖGER F.A., VINK V.J.,Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids, Solid State Phys. (1956), <u>3</u> , 307
[24]	PATRAT G., BRUNEL M., DE BERGEVIN F., Acta cryst. (1974), A30, 47
[25]	WANG C.C., J. Appl. Phys. (1969), <u>40</u> , 3433
[26]	KORDES E.,Z. Krist (1935), <u>91</u> , 193
[27]	BRINDLEY G.W., NAKAHIRA M., Nature (1959), <u>183</u> , 1620
[28]	VEYSSIÈRE P., RABIER J., GAREM H., GRILHÉ J.,Phil. Mag.(1976), <u>33</u> , 143
[29]	LEWIS M.F., J. acoust. Soc. Amer. (1966), <u>40</u> , n°3
[30]	WELSH G., HWANG L., HEUER A.H., MITCHELL T.E., Phil. Mag. (1974), 29, 1371
[31]	DOUKHAN N., ESCAIG B., J. Physique lettres (1974), <u>35</u> , L 181
[32]	KRONBERG M.L., Acta Met. (1957), <u>5</u> , 507
[33]	VEYSSIÈRE P., RABIER J., GAREM H., GRILHÉ J., Phil. Mag. (1978), <u>38</u> , 61
[34]	VEYSSIÈRE P., RABIER J., GAREM H., Phil. Mag. A. (1979), <u>39</u> , 815
[35]	KIRBY S.H., VEYSSIÈRE P., à paraître
[36]	VEYSSIÈRE P., KIRBY S.H., RABIER J.,J. Physique, colloque de Canterburry (1979) à paraître
[37]	DOUKHAN N.,J. Physique Lettres (1979) <u>40</u> , L-603
[38]	DOUKHAN N., résultats non publiés
[39]	VANDER BIEST 0., THOMAS G., Phys. Stat. Sol.(a) (1974), 24, 65
[40]	VEYSSIÈRE P.,Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (1977)
[41]	VEYSSIÈRE P., RABIER J., GRILHÉ J., Phys. Stat. Sol.(a) (1975), <u>31</u> , 605
[42]	GRIMES N.W., Phil. Mag. (1972), <u>26</u> , 1217
[43]	GRIMES N.W., J. Phys. C (1973), <u>6</u> , L 78
[44]	HWANG L., HEUER A.H., MITCHELL T.E., Phil. Mag (1973), 28, 241
[45]	SAMUELSON E.J., STEINSWOLL O., J. Phys. C. (1975), <u>8</u> , L 427
[46]	HEUER A.H., MITCHELL T.E., J. Phys. C (1975), <u>8</u> , L 541

- [47] SMITH P.P.K., Phil. Mag. B (1978), <u>38</u>, 99
- [48] DOYLE P.A., TURNER P.S., Acta Cryst. (1968) A 24, 390
- [49] HIRSCH P.B., HOWIE A., NICHOLSON R.B., PASHLEY D.W., WHELAN M.J., Electron microscopy of thin crystals, Butterworths, London (1965)
- [50] JOUFFREY B. (ed)Méthodes et techniques nouvelles d'observation en métallurgie physique, Société française de Microscopie électronique Paris (1972)
- [51] COCKAYNE D.J.H., RAY I.L.F., WHELAN M.J., Phil. Mag. (1969), 20, 1265
- [52] DE RIDDER R., AMELINCKX S., Phys. Stat. Sol. (b) (1971), 43, 541
- [53] COCKAYNE D.J.H., J. Physique (1974), C7, 141
- [54] LEJUS A.M., Thèse de doctorat, Université de Paris (1964)
- [55] ROY D.M., ROY R., OSBORN E.F., J. Amer. Ceram. Soc. (1953), 36, 149
- [56] ROY D.M., ROY R., OSBORN E.F., Amer. J. Science (1953), 251, 337
- [57] ALPER A., Science of Ceramics ed. par STEWART G.H. Academic Press New York (1967) Vol 3, p. 351
- [58] LEFEBVRE A., Thèse de Doctorat, Université de Paris VI (1974)
- [59] LEFEBVRE A., J. Appl. Cryst. (1975), 8, 235
- [60] SAALFELD H., JAGODZINSKI H., Z. Krist, (1957), 109, 87
- [61] JAGODZINSKI H., Z. Krist (1957), 109, 388
- [62] COLIN, F., Revue Int. Hautes Temp. Refract. (1968), 5, 267
- [63] LEWIS M.H., Phil. Mag. (1969), 20, 985
- [64] BANSAL G.K., HEUER A.H., Phil. Mag (1974), 29, 709
- [65] VAN LANDUYT J., J. Physique (1974), C7, 53
- [66] DOUKHAN N., DOUKHAN J.C., ESCAIG B., Mat. Res. Bull. (1976), 11, 125
- [67] ANDO K., OISHI Y., J. Chem. Phys. (1974), 61, 625
- [68] LINDNER R., AKERSTRÖM A., Z. Phys. Chem. (NF) (1958) 18, 303
- [69] WHITNEY W.P., STUBICAN V.S., Amer. Ceram. Soc. Bull. (1970) 49, 388
- [70] VAN LANDUYT J., DE RIDDER R., GEVERS R., AMELINCKX S., Mat. Res. Bull (1970) 5, 353
- [71] WADSLEY A.D. "Non Stoichiometric compounds" édité par MANDELCORN L., Academic Press (N.Y.) (1964), p. 99

- [72] DE RIDDER R., VAN LANDUYT J., AMELINCKX S., Phys.Stat.Sol.(a) (1972) 9, 551
- [73] BURSILL L.A., HYDE B.G., J. Sol. Stat. Chem. (1972) 4, 430
- [74] IIJIMA S., Acta Cryst.(1973) 18, A 29
- [75] AMELINCKX S., VAN LANDUYT J. "The chemistry of extended defects in non metallic solids" ed. par Eyring L. et O'Keeffe M. North Holland Amsterdam (1970) p. 295
- [76] SAALFELD H., N. Jb. Miner. Abh (1960) 95, 1
- [77] YAMAGUCHI G., YASUI I., CHIU W.C., Bull. Chem. Soc. Jap. (1970) 43, 2487
- [78] DUCLOS R., J. Physique Lettres (1979), 40, L 109
- [79] VEYSSIÈRE P., RABIER J., GAREM H., GRILHÉ J., Phil. Mag. A (1979) 40, 553
- [80] DUCLOS R. Thèse de doctorat Université de Lille I (1980)
- [81] MITCHELL T.E. Workshop Bellevue (1978), Résumé dans Acta Met. (1979) <u>27</u>, 1677
- [82] WESTBROOK J.H., Rev. Hautes Temp. Réfract. (1966) 3, 47
- [83] Voir exemple "The science of hardness testing and its research applications" édité par WESTBROOK J.H. & CONRAD H., American Society for Metals (1973)
- [84] BROOKES C.A., O'NEILL J.B., REDFERN B.A.W., Proc. Roy. Soc. Lond. (1971) A 322, 73
- [85] CHARPENTIER P., RABBE P., MANENC J., Mater. Res. Bull. (1968) 3, 69
- [86] ITO T., YAMADA T., J. Amer. Ceram. Soc. (1975) 58, 80
- [87] ITO T., J. Amer . Ceram. Soc. (1971) 54, 24
- [88] AUDOUARD A., PELISSIER B., CASTAING J., J. Physique Lettres (1977) 38, L 33
- [89] NICOLAS A., BOUDIER F., BOUCHEZ J.L., Amer. J. Sc., à paraître
- [90] DOUKHAN N., DOUKHAN J.C., NICOLAS A., Bull Minéral. (1979) 102, 163
- [91] PALMOUR H., CHOI D.M., BARNES L.D., Mc BRAYER R.D., KRIEGEL W.W., Materials Science Research (Stadelmaier H.H., AUSTIN W.W., Plenum Press) (1963) 1, 158
- [92] PALMOUR H., Proc. Brit. Ceram. Soc. (1966) 6, 209
- [93] GRABMAIER J., WATSON C., Phys. Stat. Sol. (1968) 25, K7
- [94] Mc BRAYER M.D., Doctoral Dissertation, North Carolina State University, Raleigh (1965)
- [95] KASPER E., KORCZAK P., HENKEL H., J. Mat. Sci. (1974) 9, 1696
- [96] KWANG L., HEUER A.H., MITCHELL T.E. "Deformation of Ceramic materials" (Plenum Press, New York) (1975), 257
- [97] MITCHELL T.E., HWANG L., HEUER A.H., J. Mat. Sci. (1976)11, 264
- [98] MITCHELL T.E., J. Amer. Ceram. Soc. (1979), 62, 254
- [99] DONLON W.T., M.S. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (1978)
- [100] DOUKHAN N., DUCLOS R., ESCAIG B., J. Physique (1973) 34, C9-379
- [101] DUCLOS R. Thèse de 3ème cycle, Université de Lille (1974)
- [102] DOUKHAN N., DUCLOS R., ESCAIG B., J. Physique (1976) 37, C7-566
- [103] DOUKHAN N., DUCLOS R., ESCAIG B., J. Physique, Congrès de Canterbury (1979) à paraître
- [104] EDELIN G., LE HAZIF R., DUPOUY J.M., Mem. Sci. Rev. Metall (1971) LXVIII n° 1, 43
- [105] STOHR J.F., POIRIER J.P., Phil. Mag. (1972) 25, 1313
- [106] MADON M., POIRIER J.P., Science (1979) à paraître
- [107] VAN TENDELOO G., DELAVIGNETTE P., GEVERS R., AMELINCKX S., Phys. Stat. Sol. (a) (1973) 18, 85
- [108] ESCAIG B., Revue de Phys. Appl. (1979) 14, 469
- [109] KRONBERG M.L., Acta Met. (1957) 5, 507
- [110] ESCAIG B., Non publié (Workshop Bellevue 1978)
- [111] AMELINCKX S., DEKEYSER W., Solid. State. Phys. (1959) 8, 325