

50376
1980
198

N° d'ordre : 494

50376
1980
198

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

(U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE)

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean DI PERSIO

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PLASTICITE DES CRISTAUX MOLECULAIRES : SOUFRE \propto ET HEXAMETHYLENE-TETRAMINE



- | | | |
|------------------|---|---------------|
| M. A. AUTHIER | Professeur à l'Université de Paris VI | Président |
| M. G. CHAMPIER | Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy | } Rapporteurs |
| M. L. KUBIN | Maitre de Recherche L.O.E. Toulouse | |
| M. B. ESCAIG | Professeur à l'Université de Lille 1 | } Examineurs |
| M. R. FOURET | Professeur à l'Université de Lille 1 | |
| M. D.K. BOWEN | Professeur à l'Université de Warwick, U.K. | |
| M. J.N. SHERWOOD | Professeur à l'Université de Strathclyde, Glasgow, U.K. | |

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Sciences de la Terre
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Sciences de la Terre
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale

M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUBRULLE Alain	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
Mme	EVARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	HOUDART René	Mathématiques
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEMAIRE Jean	Physique
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M.	LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MACKÉ Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquée
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M.	NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	PARSY Fernand	Mécanique
Mlle	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PECQUE Marcel	Chimie Organique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	PORCHET Maurice	Biologie
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	RICHARD Alain	Biologie

M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SCHAMPS Joël	Physique
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Chimie
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A ma femme

A mes enfants

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, dans le laboratoire de "Structure et Propriétés de l'Etat Solide", associé au C.N.R.S. (L.A. 234), que dirige depuis sa création Monsieur le Professeur Escaig.

J'exprime ma profonde gratitude à Bertrand Escaig qui a dirigé cette thèse et dont l'amitié a été pour moi le meilleur des stimulants. Je le remercie d'avoir été toujours attentif à la progression de ce travail, pour sa merveilleuse disponibilité à mon égard et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Le développement du laboratoire de Rayons X, notamment l'acquisition d'un générateur à rayons X de haute puissance, en est directement la preuve. Ce travail doit beaucoup à sa profonde connaissance de la Physique des défauts et à sa grande clairvoyance dans l'interprétation du fait expérimental. Je lui sais infiniment gré de l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui et de sa compréhension dans les moments difficiles. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde amitié et de mon admiration pour le "Physicien" talentueux qu'il est.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur A. Authier qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury. Je n'oublie pas combien je suis redevable, à lui-même et aux personnes de son laboratoire, de m'avoir initié à la topographie aux rayons X. Je le remercie de l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail dans ce domaine et de l'accueil, toujours amical et disponible, que j'ai reçu chaque fois dans son laboratoire.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur le Professeur G. Champier qui s'est toujours intéressé à la progression de ce travail sur les cristaux moléculaires et a accepté de le juger. Les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui-même et avec C. G'Sell, A. George et G. Edelin lors de séminaires organisés à Nancy m'ont été très profitables. L'accueil chaleureux qu'ils m'ont toujours réservé a été également pour moi très stimulant et je veux leur exprimer ici ma sincère amitié.

Je remercie Monsieur L. Kubin, qui a accepté d'être rapporteur de ce mémoire. Je lui sais très gré des nombreuses critiques et suggestions, toujours fondées, dont il m'a fait part après lecture du manuscrit. J'y associe sa grande gentillesse et sa profonde connaissance de la physique des métaux cubiques centrés.

Je suis particulièrement reconnaissant à Messieurs les Professeurs D.K. Bowen, J.N. Sherwood et R. Fouret d'avoir accepté de participer au jury.

Je dois au Professeur J.N. Sherwood d'avoir été l'instigateur de l'étude sur le soufre α . Le développement de celle-ci résulte d'une étroite collaboration entre nos deux laboratoires. Je l'en remercie très vivement, et de même Eric Hampton qui y a participé et que j'ai eu le plaisir d'initier à la topographie aux rayons X.

Je suis très redevable à Monsieur le Professeur R. Fouret d'avoir accepté, à l'époque de mes débuts en cristallogénèse, de me faire une petite place (que j'ai ensuite agrandie !) dans son laboratoire de croissance cristalline, afin que je puisse entreprendre, dans un environnement propice, mes propres cristallisations de l'hexaméthylène-tétramine, cristal qu'il connaît bien et dont j'ai pu profiter de l'expérience acquise par lui-même et ses collaborateurs. Son intérêt constant tout au long de cette cristallogénèse et nos nombreuses discussions "sur un coin de thermostat" ont été souvent pour moi plus qu'un encouragement à persévérer. Toujours à propos de la cristallogénèse, je suis redevable également à Michel Muller et Gérard Odou de leur aide efficace, et de leurs suggestions dans l'amélioration de l'appareillage de croissance cristalline. Je m'en voudrais d'oublier mon ami Liévin Devos qui m'a initié aux mystères de la cristallogénèse en solution et à sa "cuisine", et grâce à qui j'ai pu effectivement me lancer dans cette voie. Je n'oublierai pas l'émerveillement, toujours renouvelé, des matins où, de concert, nous observions par les hublots des thermostats les petits foetus cristallins prendre forme et sagement progresser.

Je remercie tous mes collègues chimistes qui m'ont toujours reçu avec gentillesse et souvent aidé à résoudre des problèmes liés à la Chimie des matériaux moléculaires organiques. Je voudrais citer entre autres B. Hasiak, M. Wartel, J.C. Fischer et P. Dhamelincourt.

Je remercie de même J.L. Ribet, de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc à Montpellier, pour les excellents cristaux de soufre α qu'il m'a fait parvenir.

Je remercie également ceux des collègues du laboratoire qui, à un moment donné ou à un autre, ont participé à l'élaboration de ce travail, en particulier C. Boucheron, R. Martinez, R. Kesteloot. Je mentionnerai tout spécialement J.L. Farvacque et G. Vanderschaeve dont l'aide et l'amitié m'ont été très précieuses en maintes circonstances.

J'adresse mes vifs remerciements au personnel de l'U.E.R. de Physique dont l'aide active et spontanée a permis la progression de ce travail, notamment lors de la réinstallation du laboratoire dans d'autres locaux. Je citerai en particulier J. Duez, M. Navrez et J.P. Dondeyne.

Que le personnel des Ateliers de Mécanique et d'Electronique soit également remercié. Je voudrais ici exprimer ma gratitude à Monsieur Maillet, responsable de l'Atelier de Mécanique, qui s'est chargé personnellement de la réalisation de la chambre de Lang et de la machine de micro-déformation. La qualité de son travail, sa compétence et son souci de la cote respectée sont pour beaucoup dans la réussite expérimentale de cette recherche.

Je remercie M. Raffaud pour l'aide apportée à la réalisation de certains dessins de ce mémoire et pour sa grande serviabilité.

Je remercie tout particulièrement Monsieur J.M. Carpentier pour son aide, compétente et efficace, dans le domaine de la reproduction photographique et pour l'excellente réalisation des trames qui ont servi à la préparation des planches. Je remercie également Monsieur Botella et ses collaborateurs qui ont réalisé avec beaucoup de brio et de sérieux ces mêmes planches ainsi que la couverture, et de même le personnel de l'Atelier de Polycopie de l'U.E.R. de Physique Fondamentale qui a assuré l'impression du texte.

Je voudrais dire enfin à Marie-Odile Descamps combien j'ai apprécié l'excellente qualité de sa frappe, sa gentillesse et son dévouement, et son souci constant de fournir un travail de qualité. Je la remercie très sincèrement.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I - <u>INTRODUCTION</u>	3
CHAPITRE II - <u>GENERALITES</u>	
§.1. <i>Introduction</i>	9
§.2. <i>Propriétés mécaniques à haute température</i>	10
§.3. <i>Propriétés mécaniques à basse température</i>	12
§.4. <i>Caractérisation des dislocations par figures d'attaque</i>	13
§.5. <i>Le rôle des dislocations sur la réactivité chimique des cristaux moléculaires</i>	14
5.1. <i>Apports de la microscopie électronique</i>	14
5.2. <i>Applications de la méthode de Lang</i>	17
CHAPITRE III - <u>PROPRIETES PHYSIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES DU SOUFRE α ET DE L'HEXAMETHYLENE-TETRAMINE</u>	
§.1. <i>Soufre α</i>	21
1.1. <i>Généralités sur le soufre S</i>	21
1.2. <i>Structure cristallographique du soufre α orthorombique</i>	23
1.3. <i>Liaisons intermoléculaires</i>	24
§.2. <i>Hexaméthylène-tétramine</i>	27
2.1. <i>Le matériau</i>	27
2.2. <i>Structure cristallographique</i>	27
2.3. <i>Liaisons</i>	32
CHAPITRE VI - <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
§.1. <i>Cristallogénèse du soufre α et de l'hexaméthylène-tétramine</i>	37
1.1. <i>Soufre α</i>	38
1.2. <i>Hexaméthylène-tétramine</i>	39

§.2. Préparation de lames minces et d'éprouvettes de déformation.....	43
2.1. Découpe.....	43
2.2. Polissage chimique.....	43
§.3. Méthode de Lang - Application au soufre α et à l'hexaméthylène-tétramine.....	45
§.4. Essais mécaniques.....	47
4.1. Essais de microdéformation.....	47
4.2. Essais macroscopiques.....	51

CHAPITRE V - PLASTICITE DU SOUFRE α

§.1. Introduction.....	55
§.2. Modèle théorique de plasticité.....	56
2.1. Considérations structurales.....	56
2.2. Dislocations parfaites.....	59
2.3. Dissociation possible dans les plans {111} ..	60
§.3. Aspects microplastiques du comportement du soufre α	67
3.1. Dislocations générées à partir de fissures...	67
3.2. Mobilité des dislocations individuelles dans les plans {111}	72
§.4. Plasticité macroscopique du soufre α	76
4.1. Essais mécaniques.....	78
4.2. Analyse des résultats expérimentaux et discussion.....	78
4.3. Aspects caractéristiques du maclage.....	82

CHAPITRE VI - COMPORTEMENT MICROPLASTIQUE DES DISLOCATIONS DANS L'HEXAMETHYLENE-TETRAMINE

§.1. Plasticité de l'hexaméthylène-tétramine - Contexte de l'étude.....	98
§.2. Technique expérimentale - Choix des orientations..	100
2.1. Expérimentation.....	100
2.2. Pratique d'un essai.....	101
2.3. Choix des orientations.....	102

§.3. Résultats expérimentaux.....	102
3.1. Orientation 1	102
3.2. Orientation 4	118
§.4. Discussion.....	134
4.1. Frottement de réseau.....	134
4.2. Mécanisme de multiplication.....	136
4.3. Cas de la compression.....	144
4.4. Remarques finales.....	149

CHAPITRE VII - PLASTICITE MACROSCOPIQUE DE L'HEXAMETHYLENE-TETRAMINE

§.1. Etude expérimentale.....	153
1.1. Choix des orientations - Facteurs de Schmid..	153
1.2. Essais mécaniques.....	154
1.3. Courbes de déformation - Limites élastiques..	156
1.4. Mise en évidence des traces de glissement....	160
1.5. Systèmes de glissement actifs - Cissions réduites.....	164
§.2. Discussion.....	172
2.1. Modèles de dissociation - Recombinaison - Application à l'H.M.T.	175
2.2. Application des modèles D.R. à l'étude de l'effet de l'orientation sur la géométrie du glissement.....	178
2.3. Aspects asymétriques du glissement {112}	186
2.4. Influence des surfaces sur la géométrie du glissement.....	188
2.5. Activation thermique du glissement.....	191
2.6. Influence de la densité de dislocations initiale sur la limite élastique.....	199
2.7. Effet des impuretés.....	202

CHAPITRE VIII - CONCLUSION..... 207

ANNEXE I - CRISTALLOGENESE DE L'HEXAMETHYLENE-TETRAMINE..... A1

ANNEXE II - DEFATS DE CROISSANCE DANS L'HEXAMETHYLENE-TETRAMINE... A7

ANNEXE III - TRANSFORMATION DE LA STRUCTURE DU SOUFRE α PAR
CISAILLEMENTS SUCCESSIFS $\frac{1}{6}\langle 211 \rangle$ OU $\frac{1}{6}\langle 121 \rangle$ A10

ANNEXE IV - MICROPLASTICITE DE L'HEXAMETHYLENE-TETRAMINE - CAS
DES ORIENTATIONS 2B ET 3 A14

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Ce travail, comme son titre l'indique, est une contribution à l'étude de la plasticité des cristaux moléculaires, et plus particulièrement de deux d'entre eux : le soufre α , corps simple inorganique de structure orthorhombique, et l'hexaméthylène-tétramine, composé organique de structure cubique centrée. Le choix de ces deux matériaux s'est fait très naturellement. L'étude de la plasticité du soufre α résulte à l'origine d'une collaboration avec le laboratoire du Professeur J.N. Sherwood de l'Université Strathclyde à Glasgow (Di-Persio et al. 1974, Hampton et al. 1974 a). La dynamique du réseau de l'hexaméthylène-tétramine, choisi comme modèle moléculaire, a été étudiée dans le laboratoire voisin du Professeur R. Fouret (Deprez 1969). Le caractère cubique centré de ce matériau, assez exceptionnel dans le monde très vaste et complexe des cristaux moléculaires, ne nous a donc pas échappé. Il est surprenant que la "relative" simplicité de cette structure n'ait pas retenu plus tôt l'attention de ceux qui ont abordé, ou tenté d'aborder, l'étude du comportement plastique lié aux dislocations de ces solides.

En réalité, c'est un domaine qui a été peu abordé, comparativement à la somme des travaux accumulés dans les années antérieures en ce qui concerne les propriétés des défauts dans les solides métalliques, covalents ou ioniques, et les comportements plastiques qui en découlent. Dans les cristaux moléculaires, l'étude de la déformation plastique proprement dite a été surtout limitée au domaine des hautes températures ($T \geq 0,75 T_f$) pour lesquelles la montée des dislocations est le facteur dominant dans le contrôle du processus de déformation. Peu d'études en revanche sont relatives au domaine dit de basse température ($T \leq 0,5$ à $0,6 T_f$) où la déformation est contrôlée essentiellement par leur glissement. C'est ce domaine que nous avons voulu explorer.

Plus précisément, le thème général qui a sous-tendu notre approche de la plasticité des cristaux moléculaires a été d'étudier l'influence de la structure de coeur des dislocations et de leur mobilité sur les propriétés plastiques de ces cristaux : initiation du glissement, limite élastique, choix des systèmes de glissement actifs et caractérisation, activation thermique de ce glissement... ; la faiblesse relative de la liaison moléculaire, jointe à la longueur importante des vecteurs de Burgers, doit favoriser dans ces structures moléculaires des cas de dissociation à une échelle et dans des conditions cristallographiques différentes de celles des métaux.

Cette analogie avec le cas des métaux a constamment guidé cette étude et justifie, a posteriori, le choix des deux matériaux "relativement" simples que nous avons étudié, et notamment l'hexaméthylène-tétramine, par suite de son caractère cubique centré. Bien que nous les présentons ici en parallèle, notre propos n'a pas été d'en comparer les propriétés plastiques. Ces cristaux présentent, à des degrés divers, des comportements assez semblables et en particulier une très grande fragilité. Dans les solides moléculaires, cette fragilité a été souvent interprétée comme une conséquence de l'encombrement stérique des molécules. Nous voulons montrer ici, en prenant l'exemple de deux solides structurellement différents et à comportement fragile, que cette fragilité peut avoir une origine commune : la dissociation et l'extension du coeur des dislocations mobiles sur plusieurs plans à la fois, dès lors que celles-ci prennent des orientations particulières, notamment les orientations vis. En d'autres termes, à l'image des métaux, la plasticité de "basse température" de ces solides peut être considérablement réduite par la dissociation des dislocations hors de leur plan de glissement.

Formé de molécules S_8 en forme d'anneaux, le soufre α présente une structure intermédiaire entre les cristaux à symétrie élevée constitués de molécules "globulaires" ou quasi-sphériques comme l'hexaméthylène-tétramine, et ceux qui, comme l'anthracène monoclinique, possèdent des molécules fortement asymétriques avec, en corollaire, une très forte anisotropie de comportement plastique (Robinson et Scott 1967). A partir de considérations structurales sur l'arrangement des anneaux S_8 , nous avons proposé (Di-Persio et al. 1974) un modèle de la structure du soufre α l'assimilant à une structure "pseudo" cubique faces centrées où l'axe c serait deux fois plus grand que l'axe a ou b. Cet "allongement" du cube selon l'axe c entraîne l'instabilité dans la structure de certaines dislocations imparfaites et favorise une dissociation de coeur multiplanaire. Ceci introduit de profondes différences par rapport aux cristaux réellement cubiques faces centrées, en ce qui concerne les mobilités des dislocations. Leur dissociation produit des barrières sessiles dans les plans de glissement, qui jouent un rôle analogue à celui des barrières de Lomer-Cottrell. Elles réduisent considérablement le nombre de systèmes de glissement "actifs" et conduisent à la fragilité du matériau.

Le cas de l'hexaméthylène-tétramine est particulier. Outre son aspect strictement moléculaire, la conformation quasi-sphérique de molécules disposées selon un réseau cubique centré où les interactions sont essentiellement de Van der Waals éveille immédiatement l'intérêt de comparer son com-

portement plastique à celui des métaux de même structure (fer, niobium, molybdène,...). De par cette analogie structurale, l'hexaméthylène-tétramine représente en effet un cas exceptionnel où l'influence du potentiel interatomique (ou moléculaire) sur les propriétés plastiques du solide peut être analysée, en particulier à travers l'étude expérimentale de ces propriétés qui sont spécifiques aux métaux cubiques centrés, comme la forte dépendance de la limite élastique avec la température ou l'effet de l'orientation sur la géométrie du glissement... Il est généralement accepté maintenant que celles-ci résultent d'une dissociation non plane du coeur des dislocations vis et de son extension sur plusieurs plans à la fois. Des calculs atomistiques basés sur différents types de potentiel (Vitek 1974) montrent que la nature et la portée des interactions influencent qualitativement la mobilité des dislocations vis qui en résulte. En d'autres termes, les propriétés plastiques apparaissent être très sensibles aux détails des interactions cristallines, à travers des largeurs de dissociation différentes. Il est donc fondamentalement important, et intéressant, d'examiner si ce concept de dissociation non plane développé dans le cadre des métaux se transpose à une structure cubique centrée physiquement différente.

Ces considérations préliminaires permettent de situer le cadre, et l'esprit, de l'étude que nous avons réalisée. D'un point de vue expérimental, ceci nous a conduit à mettre en oeuvre les techniques traditionnelles d'approche et d'analyse du comportement plastique des solides, notamment métalliques. L'étude expérimentale a en fait revêtu deux aspects :

- un aspect macroscopique, à travers la recherche des systèmes de glissement "actifs" (caractérisation, limite élastique,...), à l'aide d'essais de déformation conventionnels (compression sur Machine Instron) ;
- un aspect plus "microscopique" à travers l'observation in-situ par topographie aux rayons X en transmission (méthode de Lang=Lang 1959) du mouvement des dislocations individuelles. Cette technique d'observation a été ici très largement utilisée. En effet, le soufre α et l'hexaméthylène-tétramine se prêtent relativement bien à une croissance en solution avec une faible densité de dislocations initiale. Ils se montrent de plus peu absorbants aux rayons X. Ces deux caractères les rendent particulièrement commodes pour visualiser directement les dislocations, à l'échelle du cristal, dans des lames dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs millimètres, et pour en suivre le mouvement ultérieur sous contrainte. Cette circonstance assez inhabituelle dans les solides cristallins nous a très naturellement amené à développer, et ceci plus

particulièrement dans l'hexaméthylène-tétramine cubique centré, l'étude du stade microplastique, c'est-à-dire du domaine de déformation qui se situe avant la limite élastique proprement dite. Ceci constitue une originalité de ce travail.

Avant d'aborder l'exposé de nos résultats (chapitres V, VI, VII), il nous a semblé intéressant, sinon utile, de faire d'abord un bref rappel des travaux antérieurs et actuels en plasticité moléculaire, en insistant plus particulièrement sur les développements récents, mais aussi sur les perspectives (chapitre II). Ceci permet de situer notre travail par rapport à d'autres études menées dans d'autres directions. La mise en évidence relativement récente du rôle des défauts intracristallins sur la nucléation et l'évolution d'un certain nombre de processus physico-chimiques a très nettement renouvelé l'intérêt porté à l'étude des dislocations dans ces structures.

Le lecteur trouvera au chapitre III une description assez complète des structures cristallographiques du soufre α et de l'hexaméthylène-tétramine. Nous y avons ajouté quelques aspects complémentaires qui concernent plus spécifiquement la nature moléculaire de ces matériaux, afin d'en faire mieux ressortir toutes les particularités. Dans les descriptions, et les analyses, que l'on est amené à faire, le plus souvent en analogie avec les structures monoatomiques, il ne faut pas perdre de vue l'aspect moléculaire de ces structures : une molécule ne peut pas toujours se ramener très schématiquement à la taille et à la forme d'un atome. Quelques vues éclatées permettent de mieux comprendre la complexité, à l'échelle locale, des relations de voisinage entre molécules.

Le chapitre IV est consacré aux techniques expérimentales. Les mêmes techniques ont été, à des détails près, utilisées pour ces deux matériaux. Il nous a semblé commode de les regrouper en un chapitre unique.

L'étude de la plasticité du soufre α fait l'objet du chapitre V. Après avoir rappelé les grandes lignes du modèle proposé, nous présentons les résultats expérimentaux qui confortent les prévisions théoriques du modèle.

Les chapitres VI et VII sont consacrés à l'hexaméthylène-tétramine. Nous décrivons et discutons au chapitre VI les aspects expérimentaux du comportement microplastique de ce solide. Après avoir présenté, au début du chapitre VII, les résultats de macroplasticité, nous essayons de dégager les aspects essentiels de son comportement cubique centré par analogie aux métaux de même structure et l'incidence de sa nature moléculaire sur ce comportement.

Nous concluons au chapitre VIII.

CHAPITRE II

GENERALITES

II - 1 : INTRODUCTION

Les solides moléculaires constituent, de par la nature des molécules qui les composent et la manière dont celles-ci s'assemblent pour les former, une classe de solides extraordinairement vaste et diversifiée, avec des degrés dans la complexité moléculaire considérables, allant des structures simples des solides de gaz rares jusqu'aux gigantesques édifices atomiques très compliqués des polymères ou des substances biologiques.

Généralement de symétrie plus faible, à l'état cristallisé, que les autres types de solides, métalliques, covalents ou ioniques, ils s'en distinguent également par des liaisons intermoléculaires beaucoup plus faibles (liaisons de Van der Waals). Les liaisons intramoléculaires sont quant à elles de grandeur comparable (en général de type covalent). On les classe habituellement en "organiques" et "inorganiques". Les solides organiques, formés à partir des éléments de base carbone, hydrogène, azote, constituent à eux seuls le groupe de loin le plus important.

L'immense diversité de formes et de constitution des molécules, la nature des liaisons qui les relient entre elles, confèrent à ces solides une spécificité tout à fait exceptionnelle des propriétés physiques et chimiques, tant du point de vue structural, thermodynamique (polymorphisme,...), optique,... que du point de vue de la réactivité chimique. Cette diversité se reflète également dans les propriétés mécaniques qui couvrent tout le domaine de comportement, depuis les solides les plus fragiles, peu déformables, jusqu'aux solides dits "plastiques"* au sens donné par Timmermans (1938) (schématiquement : des solides capables de se déformer sous leur propre poids) en passant par tous les stades intermédiaires de la ductilité (cas du comportement caoutchoutique de certains polymères par exemple).

En dehors des polymères, l'étude fondamentale de la plasticité de ces solides, en relation avec leurs caractéristiques physiques et chimiques (structure, liaisons moléculaires, réactivité,...) a été dans l'ensemble peu abordée, de même l'analyse structurale des défauts (dislocations, défauts ponctuels, défauts plans) qui sont à l'origine de leur comportement. Ceci résulte bien sûr de la relative complexité de ces structures mais aussi de la difficulté de disposer de cristaux (monocristaux) ayant à la fois une taille suffisamment grande et une bonne perfection cristalline. Ces deux

* Ce terme est ici placé entre guillemets, pour ne pas le confondre avec le sens habituel qui lui est donné dans la théorie de la plasticité et que nous utiliserons par la suite.

critères sont rarement vérifiés simultanément, que ce soit dans la nature ou dans la croissance artificielle en laboratoire (composés synthétisés, surtout organiques).

On peut ajouter également que le caractère quelque peu "exotique" des structures moléculaires en général a peu suscité l'intérêt des physiciens spécialistes des défauts, à l'exception toutefois de la glace, naturelle ou artificielle : ses propriétés mécaniques ont été très largement étudiées, essentiellement par fluage, ceci pour des raisons "glaciologiques" évidentes liées au problème important de l'écoulement et du vieillissement des glaciers (Glen 1958).

Dans ce chapitre, nous effectuons un rapide survol introductif des domaines explorés.

II - 2 : PROPRIETES MECANIKES A HAUTE TEMPERATURE

Dans le domaine des solides organiques, l'application des méthodes conventionnelles d'étude de la plasticité (compression ou traction uniaxiales à vitesse imposée, cisaillement, fluage) a été très limitée, et pour une large part, confinée au domaine des hautes températures ($T \geq 0,75 T_f$). En fait, l'intérêt a été surtout focalisé sur la question de comprendre pourquoi certains cristaux (cristaux "plastiques"* comme l'acide pivalique, le succinonitrile, l'adamantane, le cyclohexane, ...) ont des propriétés mécaniques aussi différentes de celles des autres cristaux (fragiles, ou non "plastiques", comme l'anthracène, ...) alors qu'ils peuvent posséder par ailleurs des caractéristiques assez semblables (Sherwood 1967).

Ces différences de comportement ont été vues essentiellement dans la comparaison des coefficients d'auto-diffusion obtenus à partir soit d'expériences classiques de fluage (Hawthorne et Sherwood 1970, Corke et Sherwood 1971, Sherwood 1972) soit de mesures directes de profils de diffusion par la technique des radio-traceurs (Hood et Sherwood 1966, Sherwood et White 1967,

* Rappelons que les solides dits "plastiques" sont en général les phases de haute température de solides qui comportent des molécules le plus souvent "globulaires" ou quasi-sphériques. Ces phases se distinguent par un désordre orientationnel caractéristique des molécules dans leur site associé à une faible entropie de fusion. Généralement cubiques dans la phase haute température, ces solides transitent à températures plus basses vers une phase de symétrie moindre et à caractère fragile. Les mouvements réorientationnels apparaissent à la transition basse \rightarrow haute température. Ils ont été mis en évidence pour la première fois par rayons X (Dunning 1961) et par résonance magnétique nucléaire (Andrew 1961).

Chadwik, Fox et Sherwood 1970). Les courbes de fluage $\dot{\epsilon}(\sigma, T)$, semblables à celles des solides cristallins "normaux" fournissent dans les deux cas ("plastiques" et non-"plastiques") une valeur expérimentale de l'énergie d'activation caractéristique du processus de déformation en bon accord avec celle déduite des expériences d'autodiffusion.

Il est habituellement postulé, dans les structures moléculaires, que l'empilement compact et la taille des molécules excluent la possibilité d'un mécanisme de diffusion par des molécules en position interstitielle. La valeur mesurée de l'énergie d'activation, de l'ordre de grandeur de deux fois la chaleur latente de sublimation L_s , conduit donc à admettre, par analogie au cas des métaux, que la diffusion opère dans ces structures par un mécanisme de lacunes. Ceci est corroboré par les expériences de fluage où on trouve généralement, en régime stationnaire, une dépendance de la vitesse de déformation avec la contrainte de la forme σ^n , avec l'exposant n de l'ordre de 4 ou 5, en accord avec les modèles usuels du fluage stationnaire basés sur la montée des dislocations de type coin par migration de lacunes (Weertman 1957).

Il n'y a pas, à ce niveau, de distinction très spécifique dans la déformabilité des deux types de solides si ce n'est qu'une contrainte environ 10 fois plus grande est nécessaire, pour produire dans les cristaux fragiles et à la même température, la même vitesse de déformation (Sherwood 1972).

Le rôle des dislocations sur ces comportements "plastique" - "non-plastique" n'a pas été clairement analysé (indépendamment de leur effet bien connu de puits de diffusion pour les défauts ponctuels, lacunes ou impuretés). Leurs densités étant supposées comparables, il a été suggéré que la cause fondamentale dans les différences de comportement observées à haute température provient des différences dans la mobilité des molécules qui diffusent par mouvement de lacunes. Les expériences d'auto-diffusion par radio-traceurs montrent en effet que les coefficients de diffusion dans les cristaux "plastiques" sont supérieurs d'un facteur 10^3 à 10^4 à ceux des cristaux fragiles. Dans les cristaux moléculaires "normaux", la diffusion procède par un mécanisme lacunaire classique, mettant en jeu une relaxation très faible autour de la lacune. Dans les cristaux "plastiques", cette diffusion mettrait en jeu des lacunes très relaxées (Sherwood 1972). Une étude critique et très détaillée des mécanismes de diffusion lacunaire dans ces structures (acide pivalique en particulier) a été faite très récemment (Brissaud 1978). Il apparaît certes difficile de comparer des comportements plastiques différents uniquement au travers des propriétés de diffusion, car ces solides présentent éga-

lement des propriétés structurales différentes, à la fois dans la conformation moléculaire et dans le réseau. Si on se réfère au comportement des métaux, des différences structurales induiront aussi des différences dans la nature et le comportement des dislocations. Les possibilités de réorientations moléculaires pourraient de même induire des structures de coeur très particulières et influencer grandement la mobilité. C'est un sujet d'étude qui n'a pas été abordé.

II - 3 : PROPRIETES MECANQUES A BASSE TEMPERATURE

Dans le domaine de "basse température" des cristaux moléculaires ($T \leq 0,6 T_f$) où la déformation résulte essentiellement du glissement des dislocations, hormis le cas de la glace déjà évoqué, l'étude du comportement plastique à vitesse ou contrainte imposées a porté presque exclusivement sur les dérivés aromatiques du benzène : naphthalène, anthracène, ... molécules planes à cycles benzéniques cristallisant dans le système monoclinique. Parmi ces dérivés, c'est l'anthracène $C_{14}H_{10}$ qui a suscité le plus d'intérêt dans ce domaine. Ce choix est justifié par la stabilité thermique et chimique de ce composé dans tout le domaine de température, ce qui autorise l'obtention aisée de monocristaux de grande taille par méthode de Bridgman (bain fondu) et de bonne pureté (possibilité de fusions de zone répétées) (Sherwood 1969). Par ailleurs, l'anthracène, comme le naphthalène $C_{10}H_8$, sont connus pour leur caractère friable et leur facilité de clivage selon le plan basal (001). Cette propriété a été utilisée, notamment dans l'anthracène, pour démontrer l'applicabilité de la technique des figures d'attaque à la mise en évidence des dislocations dans un matériau moléculaire (Corke et al. 1967, Williams et Thomas 1967).

Historiquement, la première étude de plasticité d'un solide moléculaire "non-plastique" est celle de Kochendorfer en 1937 sur le naphthalène. Cette étude a été reprise par Gordon en 1965, à la fois en compression et en cisaillement pur, à différentes températures. L'étude de Gordon est la première qui décrit la plasticité d'un cristal moléculaire organique en terme de dislocations (sans toutefois les observer) et relie les propriétés plastiques à la structure cristallographique et à la conformation des molécules. A partir de considérations simples sur l'encombrement stérique de celles-ci, Gordon déduit que le glissement basal (001)[010] est le seul possible, en accord avec ses propres observations.

Robinson et Scott (1967) ont étudié la déformation plastique en traction de l'antracène en fonction de l'orientation, de la température et du contenu en impuretés. La loi de Schmid semble vérifiée pour toutes les orientations. Par contre, deux systèmes de glissement ont été mis en évidence, tous deux basals, (001)[010] et (001)[110], l'activité de l'un ou de l'autre dépendant de l'orientation de l'éprouvette par rapport à l'axe de traction. A température ambiante, la limite élastique est à peu près la même sur les 2 systèmes, de l'ordre de 0,13 à 0,15 MPa ($\frac{\sigma}{\mu} \approx 10^{-6}$). Ces auteurs suggèrent que le glissement [110], inattendu car ce vecteur est énergétiquement peu favorable, est engendré par le passage de dislocations partielles de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}$ [110]. Cette interprétation est étayée par le fait que le plan de base (001) est aussi une interface de maillage relativement fréquente, ce qui suggère une énergie de faute faible selon ce plan.

L'existence de dislocations de vecteurs de Burgers [010] et [110] a été mise en évidence dans l'antracène par méthode de Lang (Michell et al. 1968). Très récemment, Kojima (1979) a reconfirmé l'étude expérimentale de Robinson et Scott et montré, à partir de considérations simples de la théorie élastique des dislocations, que les dislocations parfaites [110] sont effectivement instables pour certaines orientations de ligne.

Dans le naphthalène, comme dans l'antracène, l'allure de la variation de la limite élastique avec la température est comparable à celle des métaux ductiles. Toutefois, une analyse de l'activation thermique de la déformation n'a pas été formulée. Gordon note que le comportement plastique du naphthalène s'apparente au glissement basal du magnésium. Robinson et Scott attribuent le comportement plastique de basse température de l'antracène à un frottement de réseau intrinsèque (Peierls), par analogie avec les métaux cubiques centrés. Aucun de ces points n'a été réexaminé depuis lors.

II - 4 : CARACTERISATION DES DISLOCATIONS PAR FIGURES D'ATTAQUE

Si l'aspect "dynamique" de la plasticité a été peu développé, en revanche beaucoup d'efforts ont été consacrés à la mise en évidence des dislocations et à leur caractérisation dans un certain nombre de solides organiques par la technique des figures d'attaque (Thomas et Williams 1971). Cette technique, appliquée à des cristaux bruts de croissance, accidentellement déformés ou non, ou indentés, a conduit la plupart des auteurs à observer, et à publier, une multitude de systèmes de glissement ; par exemple, dans

l'antracène, les systèmes de glissement (001)[010] et [110], (100)[010], [100] et [001], (010)[100] et [001], (20 $\bar{1}$)[010], (12 $\bar{1}$)[$\bar{2}$ 10] (Sloan et al. 1975). Robinson et Scott (1970) ont montré, à partir d'expériences de cisaillement pur, que la contrainte de cisaillement critique pour le glissement non basal de l'antracène est d'au moins 10 à 40 fois supérieure à celle du glissement basal facile (001)[010], et que ce glissement est sévèrement limité. En réalité, la profusion des systèmes de glissement observés dénote souvent une confusion entre glissements "actifs", c'est-à-dire capables d'acomoder de façon homogène une déformation à vitesse ou contrainte imposées, et glissements locaux. Ces derniers sont fréquemment le résultat de sollicitations en contrainte mal définies, généralement d'origine thermique dans le cas des cristaux bruts de croissance. C'est en particulier le cas des cristaux obtenus par la méthode de Bridgman. Les différences entre les coefficients de dilatation du cristal et du creuset induisent, au niveau du cristal, des contraintes souvent dramatiques, suffisantes pour initier des glissements parasites, non représentatifs de la plasticité "d'ensemble" du matériau.

Il ne faut pas cependant mésestimer l'intérêt de la caractérisation de ces glissements locaux. Dans un certain nombre de solides moléculaires, c'est le cas de l'antracène, ils ont aidé à reconnaître divers types de dislocations qui, si elles ne jouent pas un rôle majeur dans la plasticité du solide, se sont révélées en revanche influencer grandement la réactivité chimique (Thomas 1969). C'est, dans ce domaine de la chimie du solide, l'apport certainement le plus concret de la technique des figures d'attaque. La découverte, relativement récente, du rôle des défauts intracristallins sur la nucléation des réactions chimiques à l'état solide et sur l'initiation d'un certain nombre de processus physico-chimiques où ces défauts jouent le rôle de sites préférentiels a de fait renouvelé l'intérêt porté à l'étude des dislocations dans ces structures (Thomas et Williams 1971). Le principe même de l'attaque chimique qui agit préférentiellement aux émergences de dislocations est révélateur d'une réactivité chimique plus prononcée en ces sites. Ce simple fait d'observation est à l'origine de fructueux développements qui se sont concrétisés dans cette direction depuis quelques années.

II - 5 : LE ROLE DES DISLOCATIONS SUR LA REACTIVITE CHIMIQUE DES CRISTAUX MOLECULAIRES

• II-5-1 : Apports de la microscopie électronique

De nombreux phénomènes physico-chimiques apparaissent gouvernés, ou

modifiés, par la présence des dislocations. Citons entre autres les phénomènes d'autodiffusion vus précédemment, de cristallisation et de dissolution, de polymérisation (Schermann et al. 1975), de décomposition (Morsi et al. 1975), de réactions des gaz avec les solides organiques (Desvergne et al. 1975),... mais aussi de piégeage électronique ou excitonique par les dislocations (Williams et al. 1976). C'est cependant dans l'étude des propriétés physico-chimiques liées aux dislocations de l'anthracène et de certains de ses dérivés substitués que les développements ont été les plus spectaculaires, notamment par l'apport de la microscopie électronique (Williams et Thomas 1972 a, Jones et al. 1976).

L'exemple le plus frappant est celui de la photodimérisation de l'anthracène. Lorsqu'on soumet un cristal d'anthracène monoclinique à un rayonnement ultra-violet, il se transforme en dipara-anthracène de structure orthorhombique. Thomas et Williams (1967) ont très élégamment montré, par figures d'attaque et microscopie optique, l'étroite correspondance entre centres de dimérisation et émergences de dislocations. La localisation de ces centres semble en outre dépendre de la géométrie, et donc de la nature, des dislocations présentes. Ceci a été confirmé directement dans le microscope électronique où la nucléation sous rayonnement ultra-violet du dimère fait apparaître un réseau de noeuds et d'antinoeuds caractéristique, analogue à celui qui est associé à des dislocations et à des défauts d'empilement (Williams et Thomas 1972 b).

Mais plus encore que l'anthracène, c'est le comportement "topochimique" anormal de certains de ses dérivés dans le processus de dimérisation qui a le plus suscité l'intérêt des physico-chimistes : le dimère qui se forme n'est pas celui que l'on s'attend à observer à partir des critères "topochimiques" simples basés sur la disposition relative des molécules dans le réseau du monomère (Schmidt et al. 1967). C'est précisément pour expliquer ces anomalies que Craig et al. (1966) ont les premiers suggéré l'existence de sites préférentiels aux défauts de structure. Comprendre la manière dont ces défauts influencent qualitativement la réactivité chimique reste au centre des préoccupations actuelles dans ce domaine. Clairement, c'est la structure de coeur des défauts, dislocations ou défauts plans, qui, en modifiant l'ordre stéréochimique local des molécules, perturbe le contrôle "topochimique" de la réactivité. Celle-ci dépend en premier lieu des conditions stériques où se trouvent les molécules à l'état solide (principe de topochimie). La compréhension du mécanisme physico-chimique de la réaction préférentielle au voisinage d'une dislocation passe donc par une représentation de la structure

de coeur de la dislocation elle-même. Dans ce domaine, la caractérisation fine de la dislocation, parfaite ou dissociée, est alors capitale. De nombreuses évidences expérimentales, mais aussi des considérations structurales (Thomas et al. 1975, Parkinson et al. 1976 a) suggèrent que ce sont les dislocations partielles et les fautes d'empilement qui pourraient notablement influencer le contrôle topochimique de la réactivité.

La microscopie électronique s'avère être ici la technique d'observation idéale, car elle permet d'observer la dislocation à son échelle. Appliquée aux cristaux moléculaires, elle reste malheureusement d'un emploi très délicat, par suite des durées de vie très limitées des lames minces moléculaires sous le faisceau électronique (Parkinson et al. 1976 b). A l'exception du p-terphenyl, c'est curieusement l'anthracène et ses dérivés substitués qui ont les durées de vie les plus longues.

A 100 kV et à faible intensité de faisceau, la durée de vie du p-terphenyl est de l'ordre de 10 minutes. Elle est de l'ordre de 2 à 3 minutes pour l'anthracène et ses dérivés substitués (Jones et al. 1975 a). La difficulté de caractériser complètement une dislocation en des temps si brefs à l'aide de la technique habituelle de double extinction a conduit Jones et Williams (1975) à développer une méthode de caractérisation dans l'espace réel, basée sur l'analyse des interactions observées entre images de dislocations et contours d'extinction.

Des dislocations individuelles, des alignements, des sous-joints faiblement désorientés ont été ainsi mis en évidence dans le p-terphenyl (Jones et al. 1975 a), dans le 1:8 dichloro-10 méthylanthracène (Jones et Williams 1975), et plus récemment, des dislocations basales et non-basales ont été observées dans l'anthracène (Parkinson 1978 a).

L'observation directe dans le microscope électronique de transformations de phase induites, soit par irradiation sous le faisceau électronique (Jones et al. 1975 b), soit sous contrainte (Jones et al. 1975 c), a notablement élargi ces dernières années le champ d'application de la microscopie électronique dans ces matériaux. C'est probablement dans ce domaine que les perspectives apparaissent devenir les plus fécondes, notamment par la découverte de nouveaux polymorphes. C'est le cas de l'anthracène où une nouvelle phase inédite, triclinique et stable, induite sous contrainte, a été récemment caractérisée directement dans le microscope électronique (Parkinson 1978 b).

• II-5-2 : Applications de la méthode de Lang

Les techniques de rayons X, et notamment la méthode de Lang qui permet d'observer la dislocation individuelle à l'échelle du cristal, ont maintenant pris le pas sur la technique des figures d'attaque en ce qui concerne la caractérisation des dislocations dans ces structures moléculaires. Ceci résulte en partie de l'amélioration des techniques de croissance utilisées. La méthode de Bridgman donne couramment des densités de dislocations de l'ordre de 10^6 à 10^8 dislocations par cm^2 , très supérieures à la limite acceptable pour résoudre les dislocations individuelles par méthode de Lang ($\leq 10^4 \text{ cm/cm}^3$) et les caractériser. Seules les croissances en solution ou en phase vapeur permettent d'atteindre des densités inférieures à cette valeur. Des cristaux moléculaires pratiquement parfaits sont désormais obtenus couramment par croissance en solution. C'est précisément dans la cristallisation en solution que la méthode de Lang s'est révélée être une technique d'investigation parfaitement bien adaptée à l'étude des mécanismes d'interaction dislocations - croissance cristalline (Izrael et al. 1972, Lefaucheur 1972, Authier 1977, Lefaucheur et Robert 1977, Lefaucheur et al. 1979). L'extension de cette technique à l'étude d'autres phénomènes physico-chimiques liés aux dislocations dans les cristaux moléculaires paraît tout à fait envisageable.

CHAPITRE III

PROPRIETES PHYSIQUES

ET CRISTALLOGRAPHIQUES

DU SOUFRE α

ET DE L'HEXAMETHYLENE -TETRAMINE

III - 1 : SOUFRE α

• III-1-1 : Généralités sur le soufre S

Le soufre est l'un des éléments les plus répandus dans la nature, soit à l'état libre, soit le plus souvent à l'état combiné. C'est aussi l'un des éléments connus depuis les époques les plus reculées et ses propriétés sont déjà décrites dans l'Ancien Testament.

Comme les autres éléments du groupe VI b, sa couche externe ne renferme que 6 électrons. Il complète l'octet en formant des liaisons covalentes simples, soit avec d'autres éléments, soit surtout avec deux autres atomes de soufre*. D'où une très grande faculté d'enchaînement des atomes de soufre entre eux, soit sous forme de molécules cycliques non planes, soit sous forme de chaînes ; d'où également une grande aptitude à la polymérisation, ce qui le rapproche du sélénium amorphe. Cette aptitude spéciale à s'enchaîner avec lui-même conduit à une physionomie très particulière des propriétés physiques de cet élément qui se présente d'ailleurs, que ce soit à l'état solide, liquide ou gazeux, sous une diversité de constitution moléculaire et de formes tout à fait exceptionnelle et rarement égalée dans la nature.

Les propriétés d'allotropisme du soufre S revêtent en effet un double aspect, à la fois par les multiples façons dont les atomes se combinent pour former des molécules et par les multiples façons dont ces molécules s'assemblent pour constituer des solides cristallisés ou amorphes. A ce jour, une cinquantaine de formes allotropes différentes ont été décrites dans la littérature, et pour 12 d'entre elles, une description cristallographique complète en a été donnée (Meyer 1965).

La forme moléculaire la plus fréquente, et aussi la mieux connue, est la molécule S_8 qui se présente sous la forme d'un anneau octogonal gauche (figure 1). Cette structure cyclique non plane, très stable, se retrouve dans les molécules Se_8 de la variété rouge cristallisée du sélénium monoclinique. C'est aussi sous cette forme que l'on trouve habituellement le soufre en solution dans ses solvants habituels, sulfure de carbone, toluène, xylène, ..., le sulfure de carbone CS_2 étant de très loin le solvant le plus actif du soufre cristallisé.

La molécule S_8 donne naissance à 3 formes solides allotropes α , β , γ , la plus connue étant le soufre α de structure orthorhombique, seule variété

* Cette singularité est due en fait à l'instabilité des molécules diatomiques S_2 qui n'ont pas leur octet complet, l'atome S ne pouvant échanger de double liaison avec lui-même (loi de Sugden).

stable dans les conditions normales de température et de pression, et celle que l'on rencontre le plus fréquemment dans la nature, généralement sous forme de petits cristaux bipyramidaux à facettes bien développées.

A la température de 94,2°C, le soufre α se transforme en soufre β monoclinique qui est stable jusqu'au point de fusion, en principe 133°C (Schmidt et Block 1971). En fait, le passage à l'état liquide se produit la plupart du temps à une température légèrement plus basse et variable ($\sim 128^\circ\text{C}$) par suite de la rupture d'anneaux S_8 qui commencent à se déplier sous forme de chaînes à l'approche de la fusion. La cinétique de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ dépend de plusieurs facteurs. Elle est si lente que le soufre α peut, dans certains cas, conserver sa structure orthorhombique α jusqu'au point de fusion qui est alors de 112°C (Currell et Williams 1974). Inversement, des cristaux de soufre β peuvent être maintenus à température ambiante pendant de longues périodes avant de se transformer en soufre α (Sands 1965). Tout ceci montre la complexité de l'analyse thermique liée aux propriétés particulières de l'élément S.

L'existence du soufre γ , également monoclinique, en tant qu'allotrope pur formé de molécules S_8 , a été longtemps controversée. Cette variété, relativement instable, n'est pas une forme dérivée du soufre α analogue au soufre β . Elle s'obtient le plus souvent par décomposition chimique de complexes à base de soufre (Meyer, déjà cité). Le soufre γ cristallise en général sous forme d'aiguilles très fines de couleur jaune clair. Sa structure cristallographique exacte est mal connue (Donohue 1974). La détermination la plus récente est celle de Y. Watanabe (1974).

Les formes naturelles S_β et S_γ monocliniques s'observent dans la nature, mais très rarement (Mason et Berry 1968) car elles se transforment plus ou moins rapidement en soufre α . La lumière (naturelle ou artificielle) semble jouer un rôle important dans la cinétique de transformation. De nombreuses variétés instables du soufre peuvent être maintenues dans leur structure originelle pendant un temps plus ou moins long à l'abri de la lumière ; elles se transforment instantanément en soufre α ou en soufre amorphe dès qu'on les éclaire. La sensibilité à la lumière de cette molécule n'a pas été réellement étudiée. La dissociation possible de l'anneau S_8 à la lumière naturelle pourrait expliquer la formation de beaucoup d'allotropes du soufre mal définis (Meyer 1965).

Notons à ce propos, toujours pour la molécule S_8 , qu'une douzaine

d'allotropes différents de α , β , γ ont été signalés dans la littérature mais leur existence, en tant qu'allotropes "purs", est sérieusement mise en doute.

• III-1-2 : Structure cristallographique du soufre α orthorhombique

La première analyse cristallographique du soufre α orthorhombique a été entreprise par W.H. Bragg dès 1914, c'est-à-dire au tout début du développement de l'analyse structurale par diffraction X. Toutefois, le détail de la structure moléculaire n'a pas été formulé à cette époque.

La première détermination correcte de la structure cristalline et de la molécule est celle de Warren et Burwell (1935), à partir de l'hypothèse d'un assemblage de molécules S_8 en forme d'anneau octogonal gauche, ce qui a permis de réduire considérablement le nombre de paramètres à ajuster pour affiner la structure. Ce modèle a été confirmé, puis réaffiné par Abrahams (1955), Caron et Donohue (1965) ; Pawley et Rinaldi (1972) en ont étudié la dynamique de réseau. En fait, la controverse a été longtemps entretenue entre ces auteurs quant à la précision de la détermination et aux méthodes de correction employées.

Les valeurs les plus précises, et actuellement admises, des paramètres du réseau sont celles de Cooper (1962), déterminées à la température de 24,6°C :

$$a = 10,4646 \text{ \AA} ; \quad b = 12,8660 \text{ \AA} ; \quad c = 24,4860 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Le groupe spatial du cristal est $F_{ddd} - D_{2h}^{24}$. La maille élémentaire orthorhombique contient 16 molécules, soit 128 atomes. Sa densité est de 2,069 g/cm³.

Les valeurs actuellement admises des paramètres de la molécule S_8 sont celles de Caron et Donohue (1965), calculées dans l'approximation de la molécule rigide (Cruickshank 1956) :

- symétrie de la molécule isolée : D_{4h}
- longueur moyenne de la liaison S-S : $2,060 \pm 0,003 \text{ \AA}$
- angle moyen de la liaison S-S-S : $108^\circ,0 \pm 0,7^\circ$.

La figure 1 montre la forme de l'anneau octogonal gauche S_8 , chaque atome S ayant ici l'échelle de son rayon atomique moyen ($\sim 1,04 \text{ \AA}$). La molécule peut se décrire simplement comme la superposition de 2 carrés identiques, à 45° l'un de l'autre, et distants de 1 \AA . En réalité, les caractéristiques de la molécule, rappelées ci-dessus, sont des valeurs moyennes,

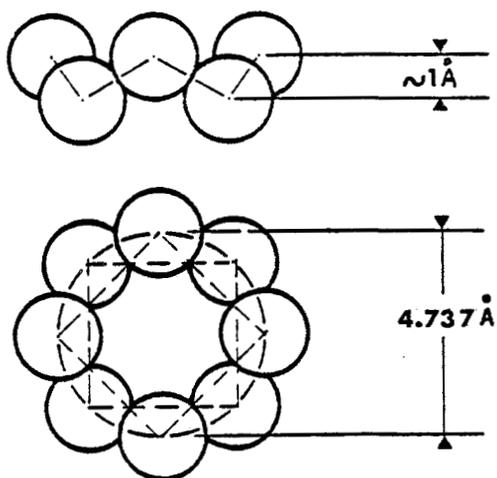
comme le montre la figure 2, extraite du livre de Donohue (1974).

L'arrangement particulier des molécules S_8 dans le cristal a été expliqué par Donohue (1965). La représentation tridimensionnelle de la structure n'est pas simple par suite de l'empilement complexe des molécules S_8 et du nombre élevé d'atomes dans la maille. Tous les anneaux S_8 ont leur plan médian parallèle à l'axe \vec{c} . Ces plans médians ont 2 orientations possibles, respectivement (110) et ($\bar{1}\bar{1}0$), alternées le long de \vec{c} . La représentation la plus simple faisant ressortir les orientations relatives des molécules les unes par rapport aux autres est donc une projection du contenu de la maille élémentaire sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}), les molécules étant alors vues de bout (figures 3 a et b, d'après Donohue 1974). Les figures 3 a et b ont l'avantage de bien mettre en évidence les relations de voisinage entre molécules qui tiennent compte du caractère octogonal gauche. La figure 4 montre la structure "à l'échelle" du dessin 3 a. C'est une structure relativement compacte. Sa complexité y est ici bien mise en relief.

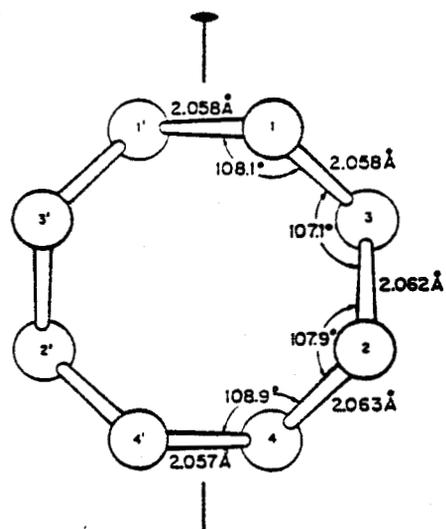
La figure 5 en montre une vue beaucoup plus schématique, où seuls figurent les cercles moyens des anneaux vus de bout (diamètre moyen d'un anneau $\approx 4,7 \text{ \AA}$), ce qui fait mieux apparaître les positions des centres des molécules, repérées par leurs cotes z à partir du plan de base (\vec{a}, \vec{b}). C'est cette description que nous utiliserons le plus souvent par la suite (chapitre V).

• III-1-3 : Liaisons intermoléculaires

Dans cette structure, il n'y a que 4 contacts entre atomes de molécules voisines qui soient à des distances inférieures à 4 \AA , la plus courte distance étant d'environ $3,4 \text{ \AA}$. Il n'y a guère de régularité dans ces distances et les environnements de 4 atomes non-équivalents d'une molécule sont plutôt différents (Donohue 1974). Les distances intermoléculaires sont en fait légèrement plus faibles que les distances de Van der Waals usuelles. Zéfirov et al. (1976) ont déterminé une valeur moyenne statistique de $1,84 \text{ \AA}$ pour le rayon de Van der Waals de l'atome S. L'interaction des molécules S_8 est donc relativement faible. Elle ne présente aucun obstacle sérieux, à l'inverse du sélénium et surtout du tellure, au repliement des chaînes en anneaux (Von Hippel 1948). Le soufre α est un réel solide de Van der Waals (Giglio et al. 1968).

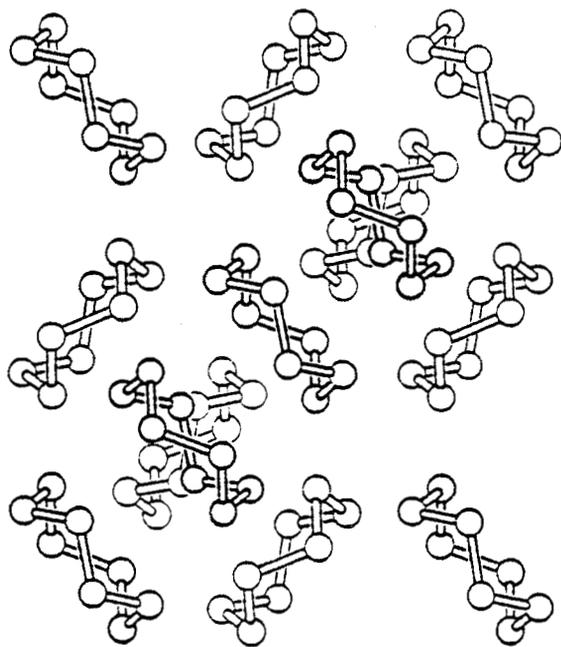


• Figure 1 : Molécule S_8 (schématique)

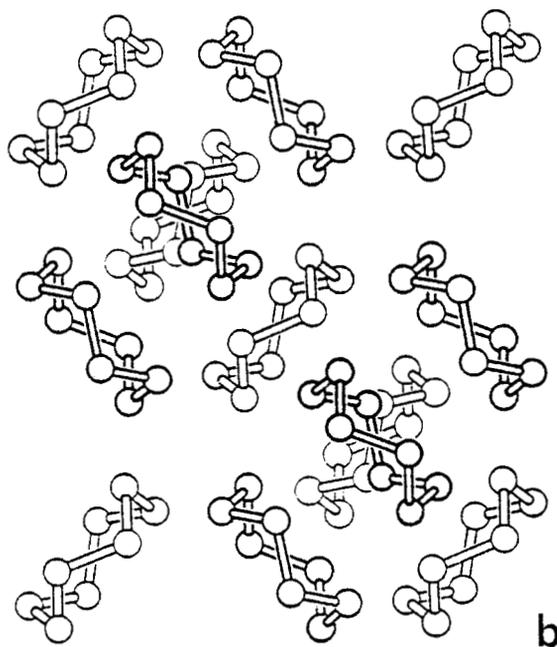


• Figure 2 : Molécule S_8 ; longueur des liaisons et angles.

$$c = 0 \text{ à } \frac{1}{2}$$

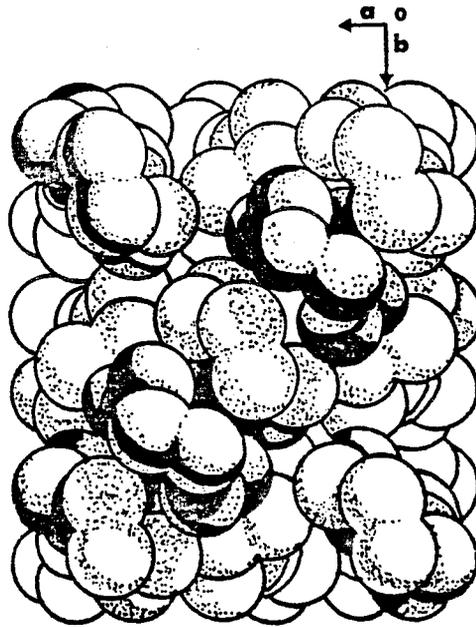


$$c = \frac{1}{2} \text{ à } 1$$

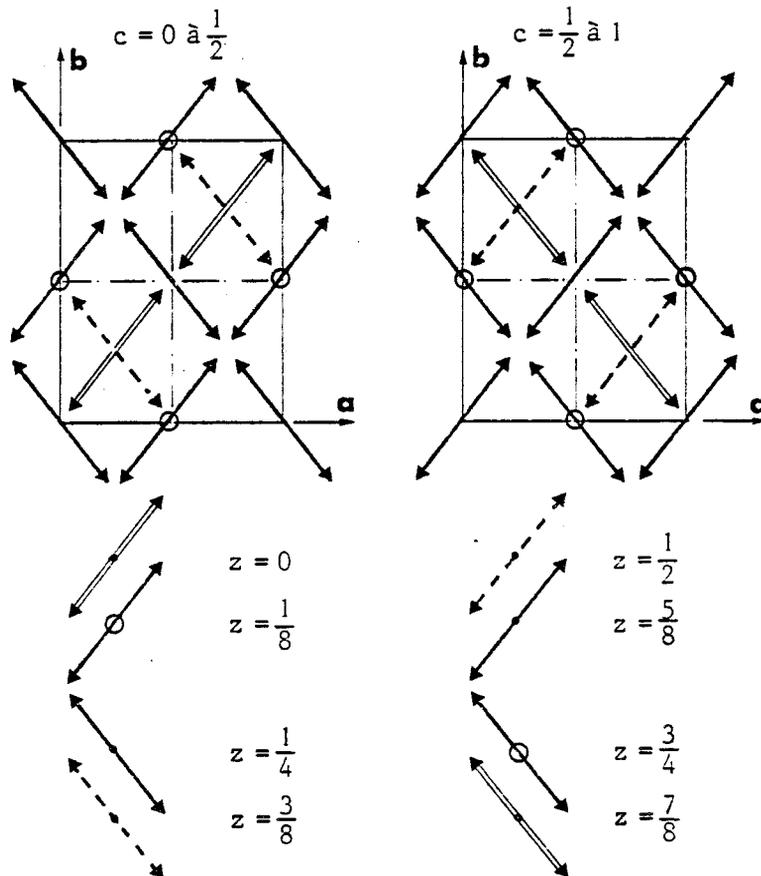


• Figure 3 a et b : Projection de la structure du soufre α orthorhombique sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) , vue selon \vec{c} . La maille élémentaire complète est la superposition des deux figures (d'après Donohue, 1974).





• *Figure 4* : Empilement moléculaire du soufre α . Même vue que Fig. 3a (d'après Donohue, 1974)



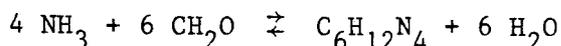
• *Figure 5* : Vue schématique de la structure du soufre α , projetée sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) . Les côtes sont en unités de c .



III - 2 : HEXAMETHYLENE - TETRAMINE

• III-2-1 : Le matériau

L'hexaméthylène-tétramine, ou 1.3.5.7. Tétrazatricyclo [3.3.1.1.] decane dans la notation conforme des chimistes, ou hexamine dans le langage anglo-saxon, ou urotropine dans celui des pharmaciens, que nous appellerons plus simplement H.M.T., est un composé moléculaire organique, de formule chimique $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. A l'inverse du soufre, élément simple naturel, c'est un pur produit de synthèse obtenu par action de l'ammoniac en solution aqueuse sur l'aldéhyde formique selon la réaction :



Les méthodes modernes d'obtention de l'H.M.T. sont toutes basées sur cette réaction. Peu connue, sinon ignorée de la communauté des Physiciens, cette substance possède des propriétés spécifiques qui ont depuis fort longtemps retenu l'attention des chimistes ... et des pharmaciens. Son utilisation couvre en effet des domaines très variés de la chimie appliquée, que ce soit dans le laboratoire industriel où elle sert à la fabrication de très nombreux composés, dans l'industrie chimique, et notamment celle des aciers où elle est utilisée par tonnes car c'est un excellent inhibiteur de corrosion, dans l'industrie pharmaceutique, où elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments, dans l'industrie alimentaire et agro-alimentaire (conservateur d'aliments...) mais aussi dans l'industrie des polymères, des colorants, des revêtements anti-corrosion, des explosifs (elle forme avec l'acide nitrique fumant un mélange détonant dont la puissance balistique est supérieure à celle du T.N.T. !) ... pour n'en citer que quelques-uns.

Plus prosaïquement, son activité bactéricide l'a très tôt fait reconnaître comme un excellent antiseptique urinaire, d'où elle tire d'ailleurs son nom "urotropine".

• III-2-2 : Structure cristallographique

L'hexaméthylène-tétramine cristallise dans la structure cubique centrée. Sa symétrie cubique a très tôt été remarquée par les cristallographes. C'est en effet la première substance moléculaire organique dont la structure a été déterminée par rayons X (Dickinson et Raymond 1923). C'est aussi un cas extrêmement rare où la symétrie élevée de la molécule (groupe ponctuel $\bar{4}3m$) est conservée dans le réseau (groupe spatial $I\bar{4}3m$). Il est remarquable que dès cette époque, ces auteurs ont donné une description

complète et exacte (à 0,02 Å près en ce qui concerne le paramètre a) du réseau et de la molécule, y compris, à partir de considérations simples de stéréochimie, la localisation spatiale des atomes d'hydrogène, sans en donner toutefois les positions exactes. Celles-ci n'ont été déterminées que plus tardivement par diffusion neutronique (Andresen 1957).

Comme pour le soufre α , l'évolution des techniques d'analyse structurale et des méthodes de correction a permis d'en affiner les paramètres (Wyckoff et Corey 1934, Brill et al. 1939, Shaffer 1947, Lobatchev 1954, Andresen 1957, Becka et Cruickshank (1963). La détermination la plus précise, et généralement acceptée, est celle de Becka et Cruickshank. A température ambiante, le paramètre a du réseau a pour longueur 7,02 Å.

Dans la molécule d'H.M.T., les atomes d'azote et de carbone sont disposés selon un arrangement qui rappelle celui de la structure diamant. En réalité, la structure de l'H.M.T. dérive de celle de l'adamantane $C_{10}H_{16}$, le plus simple des hydrocarbures saturés. L'adamantane est en effet le prototype d'une très large famille de composés dits "diamantoïdes" ou "globulaires" ayant une structure moléculaire semblable et obtenus en remplaçant certains carbones ou groupements C-H par des atomes d'autres espèces. Par exemple, le remplacement de 4 groupements C-H par 4 azotes conduit à la molécule d'H.M.T. La figure 6 a et b montre l'analogie conformationnelle des 2 molécules et en fait bien ressortir le squelette diamantoïde. L'analogie structurale entre l'H.M.T., cristal fragile, et l'adamantane, cristal "plastique" (chapitre II), a suscité, et continue à susciter, un très grand intérêt aussi bien expérimental que théorique (Smith 1961, 1962 ; Biem 1963 ; Resing 1969 ; Fyfe et Harold-Smith 1976 ; Damien 1978).

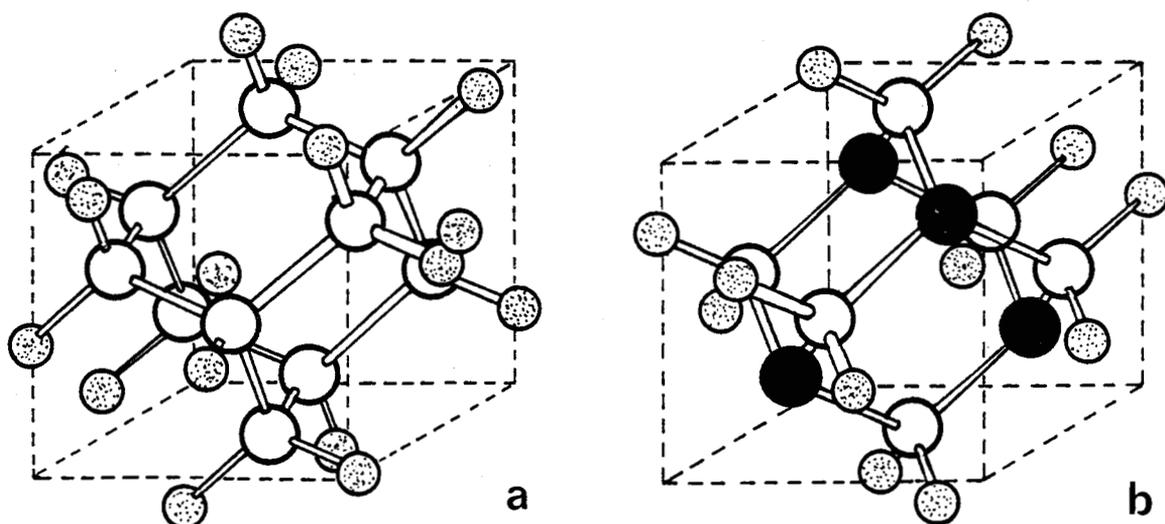
La molécule d'H.M.T. ayant la symétrie cubique, sa structure apparaît très simplement si, comme dans la figure 6 b, on l'inscrit dans un cube. Les atomes de carbone occupent les sites octaédriques. Les atomes d'azote occupent les sites tétraédriques. Les coordonnées des différents atomes sont :

$$C (u,0,0) ; \quad N (v,v,v) ; \quad H (x,x,z)$$

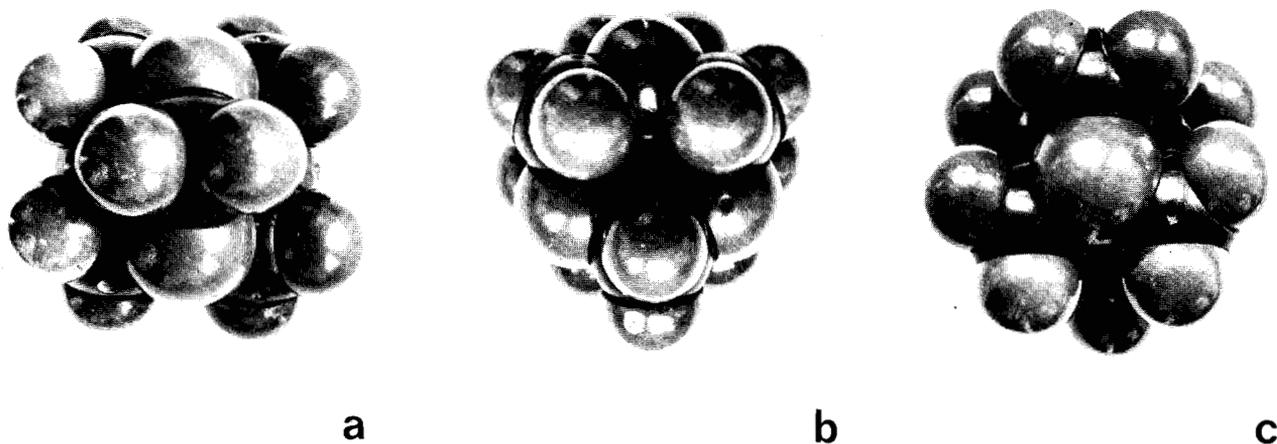
avec, à $T = 293^\circ K$ (Becka et Cruickshank 1963)

$$v = 0,863 \text{ \AA}, \quad u = 1,669 \text{ \AA}, \quad x = 0,622 \text{ \AA}, \quad z = -2,3 \text{ \AA}$$

Les ions hydrogène se localisent aisément : les plans C-H-C des groupements CH_2 sont disposés selon les plans miroirs $\{110\}$ du cube. La molécule a donc les éléments de symétrie du groupe ponctuel $\bar{4}3m$. Elle ne possède pas de centre d'inversion.



• *Figure 6* : Structure diamantoïde de : a) Adamantane
 b) Hexaméthylène-tétramine
 (d'après Westrum 1961)



• *Figure 7* : Modèle moléculaire S.A.S.M. de l'H.M.T. :

- a) : Vue selon l'axe $\bar{4}$, $\langle 100 \rangle$, montrant un groupement CH_2
- b) : Vue selon l'axe 3, $\langle 111 \rangle$, montrant la cavité entre 3H
- c) : Vue selon l'axe 3, $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, montrant 3 groupements CH_2 et l'azote placé au centre.

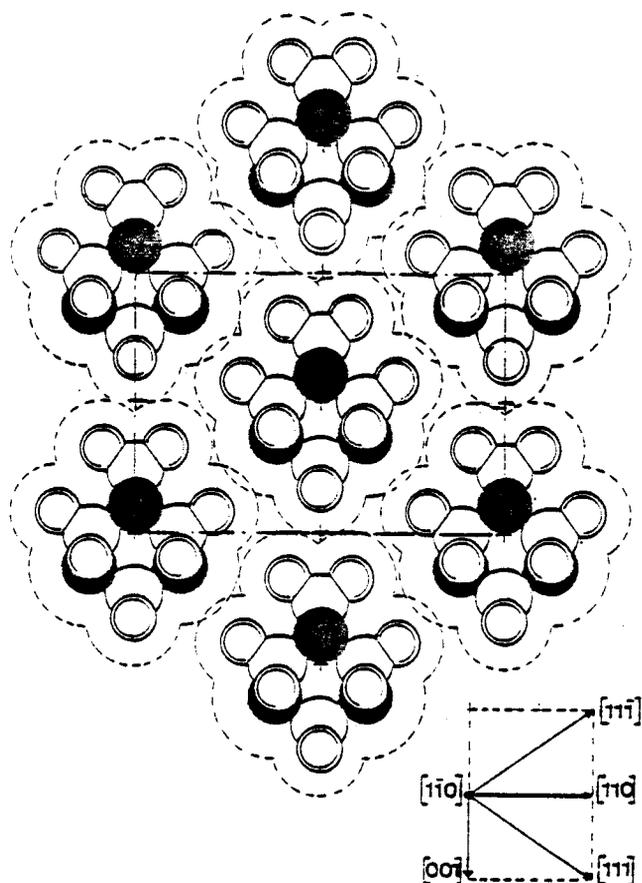


(Ces modèles sont approchés : les angles de valence $\widehat{\text{N-C-N}}$ et $\widehat{\text{C-N-C}}$ sont pris ici égaux à $109^\circ 28'$. Chaque atome est représenté par son rayon de Van der Waals usuel.)

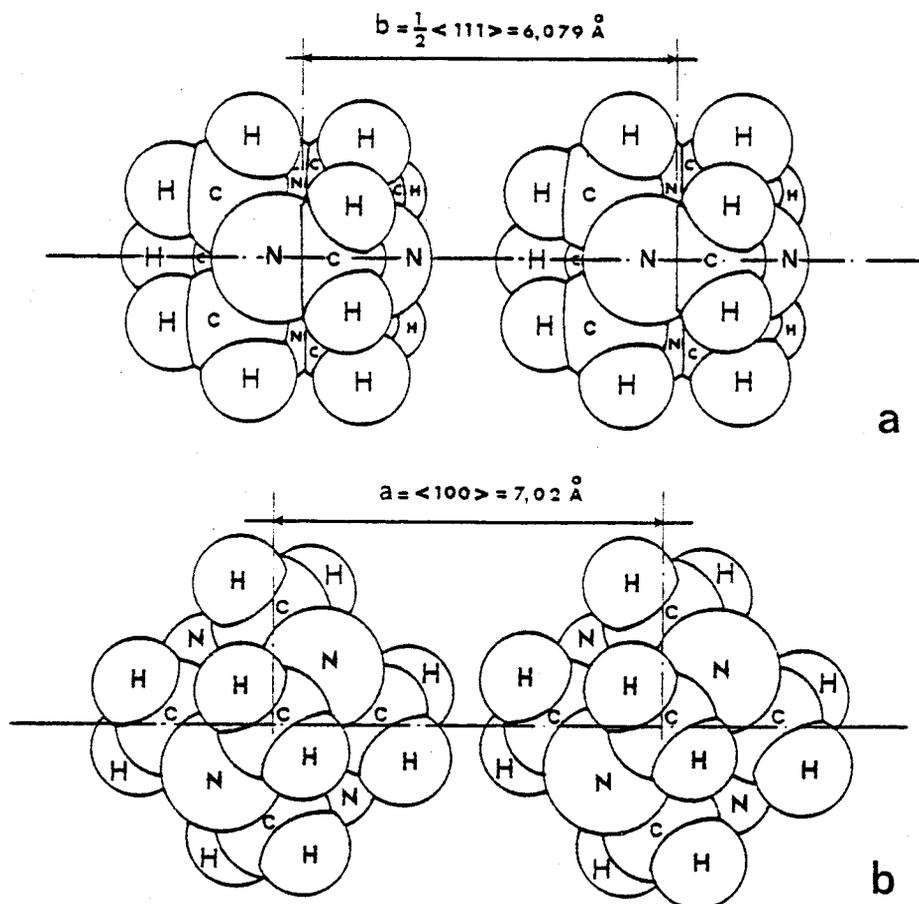
Les angles $\widehat{\text{N-C-N}}$ et $\widehat{\text{C-N-C}}$ se situent de part et d'autre de l'angle tétraédrique idéal $109^{\circ}28'$. Comme le font remarquer Becka et Cruickshank, le squelette de la molécule d'H.M.T. est un édifice très fermé et ces angles ne peuvent pas varier indépendamment. La construction de cet édifice met donc en jeu des déformations angulaires faibles et on peut considérer que la molécule se comporte comme une entité rigide. Cette hypothèse de la molécule rigide a permis de réduire considérablement le nombre de paramètres à prendre en compte dans l'étude de la dynamique du cristal (Deprez 1969).

Comme c'est fréquemment le cas avec les structures moléculaires (cf. soufre α), il n'est pas aisé de choisir un mode de représentation plane mettant en valeur le relief propre de la molécule isolée et les relations de voisinage entre molécules engagées dans le cristal. Les contacts entre molécules proches voisines étant généralement de type Van der Waals, on obtient une représentation plus conforme de la "sphère d'influence" de la molécule en attribuant à chaque atome son rayon de Van der Waals moyen. Pour l'azote, le carbone et l'hydrogène, ces rayons sont respectivement $1,6 \text{ \AA}$; $1,8 \text{ \AA}$; $1,2 \text{ \AA}$ à $1,3 \text{ \AA}$ (Pauling 1960). Dans la pratique, nous avons utilisé des modèles moléculaires S.A.S.M. qui permettent, en les associant, de mieux se représenter la façon dont les molécules s'ordonnent les unes par rapport aux autres dans le cristal (figure 7). Si on excepte les légères protubérances des groupes CH_2 , la molécule est effectivement presque sphérique (figure 8).

Toutes les molécules ont même orientation dans le cristal. Chaque molécule est entourée par 8 molécules premières voisines, à une distance de $6,079 \text{ \AA}$ entre centres le long des directions $\langle 111 \rangle$, et par 6 molécules secondes voisines à une distance de $7,02 \text{ \AA}$ entre centres le long des directions $\langle 100 \rangle$. Les figures 9 a et 9 b montrent dans les deux cas la disposition relative des molécules proches voisines. Selon les directions $\langle 111 \rangle$ (figures 7 b et c, et figure 9 a), le contact entre deux molécules amène un azote de la première à s'insérer légèrement dans la cavité formée par les 3 hydrogènes de la seconde ; les distances N-H sont de $2,885 \text{ \AA}$, c'est-à-dire pratiquement la somme des rayons de Van der Waals usuels. Selon les directions $\langle 100 \rangle$ (figures 7 a et 9 b), le contact entre deux molécules amène deux groupements CH_2 en vis-à-vis, à 90° l'un de l'autre, les distances H-H étant ici de $2,72 \text{ \AA}$, légèrement plus grandes que la somme des rayons de Van der Waals ($\sim 2,6 \text{ \AA}$).



• Figure 8 : H.M.T. Structure du plan $(1\bar{1}0)$. Sphères d'influence.



• Figure 9 a et b : Molécules proches voisines. a : liaisons $\langle 111 \rangle$

b : liaisons $\langle 100 \rangle$

(d'après Damien, 1970)



• III-2-3 : Liaisons

Par suite de la simplicité de sa structure et sa symétrie élevée, l'hexaméthylène-tétramine a été très fréquemment utilisé comme modèle dans l'étude de la dynamique des réseaux moléculaires, par diffraction X (Shaffer, Becka et Cruickshank, déjà cités), par diffusion X (Cochran et Pawley 1964, Deprez 1969), par diffusion neutronique (Dolling et Powell 1970) et résonance magnétique nucléaire (Yagi 1958, Smith 1962). Dans l'approximation de la molécule rigide, elle a constitué un support expérimental idéal des modèles théoriques du champ de force intermoléculaire (Kitaigorodskii 1973). Les résultats expérimentaux montrent nettement une prédominance des liaisons $N \begin{array}{l} \text{---} \text{H} \\ \text{---} \text{H} \\ \text{---} \text{H} \end{array}$ par rapport aux autres liaisons (figure 9). Il y a cependant désaccord sur l'origine du renforcement de ces liaisons, en particulier sur le fait de savoir si elles sont de type hydrogène ou non. Selon Shaffer (1947), il faut admettre l'existence de liaisons hydrogène C-H...N pour expliquer la cohésion de la structure. Cette idée a été reprise par Chang et Westrum (1960) et par G.W. Smith (1962) pour expliquer le point de fusion anormalement élevé de l'H.M.T. (263°C) et l'absence d'une transition de phase réorientationnelle analogue à celle de l'adamantane. Shaffer suppose que les interactions secondes voisines sont négligeables. Becka et Cruickshank (1963) ont montré au contraire, et ceci est typique de la structure cubique centrée (cf. métaux), que la stabilité de l'édifice cristallin impose, en plus des liaisons N...H, de prendre également en considération les molécules secondes voisines ; en dehors du fait que les distances C-H...N entre molécules voisines sont trop grandes pour justifier de l'existence de liaisons H, c'est de toute évidence la symétrie moléculaire élevée qui est responsable du haut point de fusion et explique la cohésion. Ceci est bien illustré par la figure 8 qui montre qu'il n'y a pas de vides appréciables dans la structure car la forme de la molécule est exceptionnellement adaptée à l'empilement compact dans une maille cubique centrée. La structure cubique centrée est en fait la seule qui soit compatible avec le critère de compacité maximum (Kitaigorodskii 1965). L'adamantane "plastique", cubique faces centrées, dont la forme de la molécule se rapproche beaucoup plus de la sphéricité, a comparativement une structure plus ouverte. La structure cubique centrée serait d'ailleurs instable pour cette molécule (Fyfe, Harold-Smith 1976).

On pense généralement (Dolling et al. 1973) que la liaison N...3H

préférentielle dans l'H.M.T. est due à une délocalisation partielle des électrons non appariés des atomes d'azote, ceux-ci n'ayant que 3 contacts N-C engagés dans la molécule (figure 7 c). Nous retiendrons simplement que les forces intermoléculaires y sont essentiellement de Van der Waals, avec en addition, des liaisons directionnelles "faibles" selon les quatre directions $\langle 111 \rangle$ par contacts N...3H interposés.

CHAPITRE IV

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales que nous avons utilisées, ou été amenés à développer en fonction des caractéristiques propres des matériaux étudiés. Dans ce chapitre, nous assistons aux différentes étapes de la carrière d'un monocristal (cristallogénèse, préparation de lames minces ou d'éprouvettes de déformation par découpe et polissage, observation topographique de ses défauts,...) et à sa fin, souvent prématurée, entre les mors de compression d'une machine Instron.

Nous avons développé personnellement la croissance cristalline de l'hexaméthylène-tétramine. Les problèmes rencontrés dans l'élaboration de ces cristaux et la façon dont nous les avons résolus justifiaient certainement les quelques pages que nous lui consacrons. Afin de ne pas alourdir ce chapitre, la technique de croissance proprement dite est reportée en annexe I.

La croissance cristalline du soufre α n'a pas été réalisée au laboratoire. Ces monocristaux nous ont été fournis, pour les premiers, par le laboratoire du Professeur J.N. Sherwood à Glasgow, et pour les suivants, par le laboratoire de Physique moléculaire et cristalline de la Faculté des Sciences de Montpellier (Dr. J.L. Ribet).

Certaines techniques d'observation particulières comme la technique des figures d'attaque et la technique de Berg-Barrett, qui ont été spécifiquement développées pour l'H.M.T., sont reportées au chapitre correspondant (chapitre VII).

A ces exceptions près, les mêmes techniques ont été utilisées. Il nous a paru commode de les regrouper en un chapitre unique qui illustre en particulier les difficultés rencontrées dans le "handling" de ces deux matériaux.

IV - 1 : CRISTALLOGENÈSE DU SOUFRE α ET DE L'HEXAMÉTHYLENE-TÉTRAMINE

Le soufre α et l'hexaméthylène-tétramine se prêtent relativement bien à l'obtention de monocristaux par la technique de croissance en solution (Sherwood 1972, Damien et al. 1972). La transition de phase du soufre α avant fusion (paragraphe III-1-1) et la décomposition possible de l'H.M.T.

au-delà de 100°C (Stranski et al. 1957) n'autorisent pas une croissance en bain fondu sous gradient de température (méthode de Bridgman). Ce type de croissance est par ailleurs rendu délicat du fait des dilatations thermiques (déjà soulignées au chapitre II) qui nécessitent fréquemment de dissoudre l'enveloppe (verre ou quartz) lors du démoulage des cristaux. La technique de croissance en phase vapeur souffre dans une certaine mesure des mêmes inconvénients.

• IV-1-1 : Soufre α

La cristallogénèse du soufre α est effectuée à partir d'une solution mère de soufre dans le sulfure de carbone pur, par abaissement lent de la température de la solution. La technique de croissance a été décrite par ailleurs (Ribet 1972, Hampton 1972). La toxicité, l'inflammabilité et le caractère volatil du CS_2 rendent particulièrement délicat et dangereux ce type de croissance. La purification du soufre commercial par filtration et recristallisations successives, et celle complexe du CS_2 nécessitent en outre une bonne connaissance de la chimie de ces deux substances.

Ribet et Hampton ont étudié, dans le cas particulier du soufre α , l'influence de la vitesse de croissance sur la qualité des monocristaux obtenus. Ils ont ainsi montré que l'obtention de très bons cristaux est liée à un apport de matière très lent. La densité des dislocations de croissance, tout comme la concentration de CS_2 pur en inclusion, augmentent notablement avec l'accroissement de la vitesse de descente en température. Des densités de dislocations inférieures à 10 cm par cm^3 ont été obtenues pour des vitesses d'abaissement de température de l'ordre de 1/40 à 1/10°C par jour (tout au moins dans les régions éloignées du germe). Ceci a été confirmé par topographie aux rayons X (Vergnoux et al. 1971) et par figures d'attaque (Hampton et al. 1974). Nous reviendrons ultérieurement sur la nature de ces dislocations de croissance (paragraphe V-3).

Avec les vitesses d'abaissement de température considérées, des monocristaux pesant jusqu'à 200 grammes et de taille comprise entre 5 et 10 cm, sont obtenus en 1 à 2 mois. Ces cristaux sont extrêmement sensibles aux gradients thermiques. Ils éclatent à leur sortie du bain de croissance s'ils n'ont pas été au préalable amenés à température ambiante (Ribet 1972). Il est prudent de les conserver à l'abri de la lumière par suite de leur réactivité photochimique prononcée (paragraphe III-1-1).

La morphologie externe de ces cristaux est schématisée sur la

figure 1, page 46, dans le cas d'une croissance lente. C'est une bipyramide limitée par les faces $\{111\}$ à croissance lente. La face (001) est la face de croissance rapide. Elle se maintient à vitesse de croissance lente. A vitesse rapide, elle disparaît au profit des faces $\{113\}$ (Hampton et al. 1974 b).

• IV-1-2 : Hexaméthylène-tétramine

Des procédés expérimentaux de cristallogénèse de l'H.M.T. ont été publiés à diverses reprises. Tout comme le soufre α , l'effet électro-optique présenté par ce cristal et son utilisation possible comme modulateur de faisceau laser (Heilmeyer 1964, Lee 1969) ont stimulé différents auteurs à faire croître de très gros cristaux, soit par sublimation (Swets et Jorgensen 1969), soit par croissance en solution (Swets et Jorgensen, Jones et Forno 1970). La croissance cristalline en solution de l'H.M.T. a été développée à Lille dans le laboratoire du Professeur R. Fouret par G. Deprez et ses collaborateurs, en vue d'en étudier la dynamique de réseau (Deprez 1969, Damien 1970, Devos 1971). Nous avons donc bénéficié, au départ de notre travail, de l'expérience acquise par ce laboratoire dans ce domaine. Plus récemment, Bourne et Davey (1976 a et b, 1977) ont étudié la cinétique de croissance de l'H.M.T. en solution dans l'eau pure ou dans l'alcool éthylique pur, et relié les paramètres physico-chimiques qui contrôlent cette cinétique aux modèles théoriques existants des mécanismes élémentaires de croissance cristalline.

L'hexaméthylène-tétramine est très soluble dans l'eau, et à un degré nettement moindre, dans le chloroforme et dans l'alcool éthylique absolu. A la température de 12°C , sa solubilité est en effet de 82 grs pour 100 cm^3 d'eau. Elle est de 8,1 grs pour 100 cm^3 de chloroforme et de 3,2 grs pour 100 cm^3 d'alcool éthylique (d'après le "Handbook of Physics and Chemistry"). L'eau constitue donc le solvant type de l'H.M.T. C'est aussi de toute évidence le solvant le mieux adapté pour l'obtention de très gros cristaux à partir d'une solution saturée. Le chloroforme n'est guère utilisable en raison de son caractère très volatil. Les croissances en solution à partir d'alcool éthylique fournissent des cristaux nécessairement de très petite taille, peu exploitables et surtout très imparfaits à l'observation visuelle (Denbigh et White 1963, Duckett 1966).

La cristallogénèse en solution s'effectue, soit par abaissement lent de la température de la solution, soit par évaporation lente du sol-

vant à température constante. C'est cette deuxième technique que la plupart des auteurs ont préféré utiliser. Elle offre l'avantage d'effectuer la cristallisation à température constante, généralement comprise entre 25°C et 30°C, ce qui évite les contraintes thermiques susceptibles de naître au cours du refroidissement. C'est d'ailleurs la seule technique utilisable dans la croissance en eau pure, par suite du coefficient de solubilité négatif de l'H.M.T. dans l'eau en fonction de la température (Swets et Jorgensen 1969).

La croissance en eau pure permet effectivement d'obtenir de très gros cristaux. Forno (1974) a ainsi décrit une méthode particulière permettant d'extraire, à partir de 28 litres de solution saturée, des monocristaux dont la taille peut atteindre 10 cm et pesant 280 grammes !

Les cristallogénèses en eau pure de Swets et Jorgensen, comme celles de Forno, semblent cependant avoir fourni des cristaux relativement imparfaits. Visualisés sous microscope optique, ces cristaux ont fait apparaître des figures de biréfringence caractéristiques d'un état latent de déformation non relaxée (strain patterns). L'observation par topographie aux rayons X des défauts à l'origine de ces "strain patterns", bien qu'annoncée, n'a jamais été publiée. Sans doute doit-on en conclure une densité de défauts trop importante pour que la méthode soit applicable.

Deux points semblent en défaveur de la croissance en eau pure, dès lors qu'une bonne perfection cristalline est recherchée. C'est d'une part la difficulté de maintenir l'exakte saturation de la solution, surtout en début de croissance (Swets et Jorgensen, déjà cités) et d'autre part la difficulté de contrôler finement la sursaturation au fur et à mesure de la croissance du cristal, ce que nous avons personnellement constaté. Il s'en suit probablement une croissance très irrégulière de celui-ci, et certainement trop rapide. Forno (1974) a ainsi fait croître ses cristaux en des périodes de 3 à 4 semaines ! Nous verrons ci-dessous qu'il faut plusieurs mois pour obtenir un cristal presque parfait, et de dimensions modestes, en accord avec les études menées par Ribet et Hampton sur le soufre α .

Des cristaux de très bonne qualité apparente ont été obtenus par G. Deprez et son équipe à partir d'une solution saturée d'H.M.T. dans un mélange eau + alcool éthylique (25 % d'eau + 75 % d'alcool en moyenne). Le détail de la procédure utilisée a été publié par ailleurs (Damien et al.

1972). Outre le fait que le point exact de saturation est plus facilement atteint, et maintenu, l'utilisation d'un mélange eau-alcool permet de retrouver un coefficient de solubilité positif en fonction de la température. On peut donc choisir l'une ou l'autre des techniques précitées. Damien et al. ont préféré retenir, pour les raisons déjà évoquées, la technique d'évaporation lente du solvant. Les cristaux obtenus avaient une taille comprise entre 1 et 3 cm³, pour une durée de croissance de l'ordre de 2 à 3 mois.

La perfection cristalline de ces cristaux a été analysée par méthode de Lang (Di-Persio et Escaig 1972). Nous avons pu ainsi vérifier qu'ils contenaient effectivement peu de dislocations (densités inférieures à 10 dislocations par cm² dans les régions éloignées du germe). En revanche, les topographies ont mis en évidence l'existence systématique de franges, parallèles aux faces de croissance, délimitant de façon visible les différents secteurs de croissance. Leur existence est à rattacher très vraisemblablement à la technique de croissance utilisée (évaporation lente du solvant). Nous n'avons pas fait une étude détaillée de ces franges. Quelques exemples commentés sont présentés en annexe II.

Bien qu'elle présente certains avantages, la technique d'évaporation lente du solvant est rendue délicate par la difficulté d'établir un rythme de pompage convenable de l'atmosphère gazeux au-dessus de la solution. En outre, la relation entre vitesse d'évaporation et vitesse de croissance du cristal reste très empirique. Il n'est pas aisé d'en moduler la variation en fonction de la taille atteinte par le cristal, ni de l'automatiser.

La nécessité de disposer d'un nombre important de monocristaux de grande taille et de bonne perfection cristalline initiale en vue des expériences de micro et macro-déformation nous a amené à reprendre la technique de Damien et al., en y apportant toutefois un certain nombre de modifications et, à la lumière de l'expérience acquise par ce groupe, certaines améliorations qui se sont avérées très positives. Nous avons préféré, quant à nous, utiliser la technique d'abaissement lent de la température. Compte tenu des remarques précédentes, c'est une technique qui est plus facile à contrôler. En outre, la détermination de la courbe de saturation de la solution en fonction de la température permet une meilleure corrélation entre vitesse d'abaissement de la température, aisément contrôlable, et vitesse de croissance du cristal. Ceci autorise, en principe, une automatisation quasi totale du fonctionnement du thermostat de croissance et par là-même

une régularité plus effective de la croissance du cristal.

La description de l'appareillage et la procédure expérimentale de cristallogénèse sont reportées en annexe I.

Avec les conditions d'abaissement de température choisies ($\sim \frac{1}{40}^{\circ}\text{C}$ en 24 heures en début de croissance), il faut 4 à 5 mois pour obtenir un cristal de volume 4 à 8 cm³, soit un diamètre moyen de l'ordre de 2 à 2,5 cm. Ces durées de cristallogénèse nécessitent une fiabilité absolue des thermostats de croissance et des appareillages électroniques de commande ou de contrôle. 4 thermostats ont ainsi fonctionné en parallèle pendant 3 ans, ce qui nous a permis de disposer, à la fin de la campagne de cristallogénèse, d'une trentaine de cristaux de dimensions raisonnables.

Ces cristaux se présentent sous la forme de dodécaèdres rhomboédriques généralement très réguliers, toutes les faces {110} étant également développées. Aucun autre type de faces n'a jamais été observé, quelle que soit la taille du cristal. Comme l'ont montré Bourne et Davey (1976), cette particularité est due à la position particulière des azotes dans la molécule (paragraphe III-2-2) qui favorise l'adsorption d'une molécule de la solution par formation d'une liaison $\text{N} \begin{array}{l} \text{---} \text{H} \\ \text{---} \text{H} \\ \text{---} \text{H} \end{array}$. On retrouve ici par conséquent le caractère très spécifique, et directionnel, de cette liaison.

Ils sont en outre optiquement transparents et parfaitement réfléchissants. Ils ne présentent, à l'observation visuelle, aucune anomalie et en particulier, nous n'avons jamais noté de bulles ou cavités de taille macroscopique. Ces accidents sont fréquents dans les cristaux à croissance rapide.

Ces cristaux sont très sensibles aux chocs thermiques. Comme pour le soufre α , il est essentiel que leur sortie du réacteur de croissance se fasse à température ambiante. Ils se fissurent aisément, parfois au contact des doigts, par simple transfert local de chaleur.

Séchés à l'air libre, ces cristaux sont ensuite stockés en boîtes scellées dans un dessiccateur. Fortement hygroscopiques, ils perdent rapidement leur transparence à l'air libre. De même, ayant une tension de vapeur non négligeable à température ambiante, ils se subliment lentement.

IV - 2 : PREPARATION DE LAMES MINCES ET D'ÉPROUVETTES DE DEFORMATION

Le caractère fragile du soufre α et de l'hexaméthylène-tétramine requiert un minimum de manipulations à effectuer pendant les opérations de découpe et de polissage des échantillons. Nous avons donc développé une technique de découpe qui évite toute manipulation ultérieure du cristal et des lames ou éprouvettes extraites, dès lors que celui-ci a été préalablement fixé sur un support avec une colle à séchage lent, type araldite.

• IV-2-1 : Découpe

Elle est effectuée chimiquement à l'aide d'une scie à fil. Le fil de découpe est en tergal, monoboucle, sans surépaisseur au raccord. Ses qualités de mouillage sont excellentes. Le cristal est positionné sur un revolver goniométrique spécialement conçu pour éviter toute manipulation ultérieure des échantillons avant découpe complète. Couplé à une projection stéréographique de référence, ce revolver possède les repères et les rotations nécessaires pour effectuer la découpe selon toute orientation prévue à l'avance.

L'opération de découpe est relativement aisée avec l'H.M.T. Le solvant utilisé est un mélange 1/3 eau + 2/3 alcool. La découpe est rapide et très fine, à condition que le degré de mouillage du fil soit correctement réglé. Peu de stries apparaissent.

Elle est beaucoup plus délicate avec le soufre α . Celui-ci est extrêmement soluble dans le CS_2 , et faiblement dans le toluène, le xylène, le tétrachlorure de carbone. La découpe au toluène ou au xylène pur est extrêmement lente, irrégulière, et fréquemment interrompue par l'usure prématurée du fil de découpe. Le CS_2 pur réagit violemment avec le cristal, en provoquant une fissuration quasi immédiate. Il laisse en séchant sur la surface un dépôt blanchâtre, dur et insoluble dans le CS_2 lui-même (soufre μ), souvent générateur de nouvelles fissures. Nous avons utilisé un mélange 1/4 CS_2 + 3/4 CCl_4 , ou alternativement 1/3 CS_2 + 2/3 toluène. La découpe reste irrégulière mais est sensiblement accélérée. Le caractère très volatil du CS_2 et sa toxicité nécessitent de travailler sous hotte aspirante et de renouveler fréquemment le solvant par suite de son appauvrissement en CS_2 .

• IV-2-2 : Polissage chimique

L'élimination des stries de découpe et la restitution du poli optique des surfaces ne sont pas des opérations évidentes, notamment dans le cas de l'hexaméthylène-tétramine. Ces 2 matériaux sont, nous l'avons vu,

très sensibles aux chocs, aussi bien thermiques que mécaniques. La sensibilité thermique de l'H.M.T. est liée à un coefficient d'expansion thermique linéaire anormalement élevé, de l'ordre de 60.10^{-6} (Chang et Westrum 1960), et aussi naturellement, comme pour le soufre α , à une faible conductivité thermique. Des fissures sont ainsi fréquemment introduites quand on plonge ces lames trop rapidement dans divers solvants "froids". Les solutions suivantes ont été adoptées :

• soufre α :

Le polissage plan des surfaces est assuré par frottis léger sur un gabarit plan recouvert d'un tissu de tergal. Le mouillage du tissu, soigneusement dosé, est assuré par l'apport de toluène (ou de xylène) frais issu d'un compte-goutte. L'addition de CS_2 au toluène accélère le processus de polissage. Un trempage dans le toluène pur pendant une dizaine de minutes élimine la plupart des défauts de surface résiduels, rayures entre autres, et fournit des lames parfaitement polies et optiquement transparentes. Le poli optique s'altère peu au cours du temps.

• hexaméthylène-tétramine :

Le polissage des surfaces est resté longtemps très problématique. La difficulté principale dans le processus d'affinage chimique réside surtout dans la très grande affinité de l'H.M.T. pour l'eau (§ IV-1-2) et, à un degré moindre, pour pratiquement tous les solvants chimiques que nous avons tenté d'utiliser. Les surfaces se dégradent très rapidement au contact de bon nombre d'entre eux. Laissées à l'air libre, les lames se dépolissent aussi rapidement. L'observation au microscope optique des surfaces montre des plaquettes de recristallisation caractéristiques du processus de dissolution-cristallisation superficielles en présence de vapeur d'eau atmosphérique. Le polissage à l'alcool éthylique bidistillé, et plus généralement avec des solvants qui absorbent rapidement l'eau, s'est avéré toujours délicat pour les mêmes raisons. Une difficulté secondaire réside dans la quasi impossibilité de sécher les lames après polissage. En fait, aucun solvant ne le permet. Seul le n-heptane pur a donné des résultats satisfaisants.

La découverte, assez tardive, du 1-2 dichloroéthane comme solvant de l'H.M.T. à dissolution chimique lente et surtout très régulière a permis de solutionner en grande partie ce problème.

La procédure expérimentale est la suivante : frottis léger sur tissu de tergal mouillé à l'alcool éthylique pur ou au dichlorométhane (chlorure de méthylène pur) fraîchement extraits de flacons scellés. Le

dichlorométhane produit une vitesse de dissolution plus rapide et régulière des surfaces. Il préserve en outre une bonne transparence optique des lames. Trempage pendant 10 ou 15 minutes dans le 1-2 dichloroéthane pur en agitation lente. Rinçage au n-heptane. Tous ces échantillons doivent être absolument conservés en dessiccateur.

IV - 3 : METHODE DE LANG : APPLICATION AU SOUFRE α ET A L'H.M.T.

C'est une méthode de topographie aux rayons X en transmission (Lang 1959). Nous n'en rappellerons pas ici le principe. Elle est bien adaptée à l'observation et à la caractérisation des dislocations dans la plupart des solides monocristallins, à condition que l'absorption aux rayons X ne soit pas trop forte et que la densité de dislocations n'excède pas 10^4 à 10^5 cm/cm³ (Lang 1970). C'est le cas des cristaux moléculaires que nous avons étudiés. Par rapport à la microscopie électronique, elle offre l'avantage d'observer les configurations de défauts dans des lames caractéristiques du matériau brut ; dépendant de l'absorption, ces lames ont en effet des épaisseurs généralement comprises entre 100 microns et plusieurs millimètres. L'inconvénient est une résolution beaucoup plus faible, de l'ordre de 5 μ m, d'où sa limitation à l'étude des monocristaux presque parfaits.

La théorie dynamique du contraste des images a été interprétée par Authier (1967). Le contraste de l'image d'une dislocation dépend formellement du produit $\mu_0 \cdot d$, où μ_0 est le coefficient d'absorption linéaire du cristal et d son épaisseur. L'image directe a un contraste maximum lorsque $\mu_0 \cdot d \approx 1$ à 2.

• Pour le soufre α , le coefficient μ_0 est de l'ordre de 10 cm⁻¹ pour le rayonnement $Agk\bar{\alpha}$ (calculé d'après les tables internationales de cristallographie - Vol. III). Il est de l'ordre de 184 cm⁻¹ pour le rayonnement $Cuk\bar{\alpha}$. La valeur $\mu_0 \cdot d = 1$ est obtenue pour une épaisseur $d \approx 1$ mm (rayonnement $Agk\bar{\alpha}$). Nous avons généralement travaillé avec des lames de cette épaisseur. Seules les réflexions d'ordre 2 sur les plans $\{111\}$ et d'ordre 4 sur le plan (010) fournissent des images fines et bien contrastées. Les meilleures conditions géométriques sont réalisées pour des lames coupées parallèlement au plan de base (001) (figure 1). Les plans $\{111\}$ sont alors aisément accessibles comme le montre la projection stéréographique reproduite sur la figure 2. La détermination des vecteurs de Burgers à l'aide du critère d'extinction $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ se fait sans difficulté.

• Pour l'hexaméthylène-tétramine, Deprez (1969) a mesuré $\mu_0 \approx 6,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le rayonnement $\text{CuK}\bar{\alpha}$. Nous avons calculé $\mu_0 \approx 0,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le rayonnement $\text{Agk}\bar{\alpha}$, soit $\mu_0 \cdot d \approx 1$ pour $d = 1,5 \text{ mm}$ ($\text{CuK}\bar{\alpha}$) et $d \approx 17 \text{ mm}$ ($\text{Agk}\bar{\alpha}$). A l'inverse du soufre α , où l'absorption peut n'être pas négligeable, c'est donc un cristal très peu absorbant permettant de travailler avec des lames très épaisses. Pour le rayonnement $\text{Agk}\bar{\alpha}$, les images directes sont visibles dans d'excellentes conditions, quelle que soit l'épaisseur.

Seules les réflexions $\{110\}$ donnent des images fines et bien contrastées. Exceptionnellement, des réflexions d'ordre 2 sur les plans $\{111\}$ ont pu être utilisées. Celles-ci donnent généralement des images directes à contraste double. Les autres réflexions envisageables, compte-tenu des facteurs de structure, donnent des images systématiquement larges et diffuses. Ceci est vraisemblablement à rattacher à un profil de réflexion théorique trop étroit (Willaime et Authier 1966). Le critère d'extinction $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ s'applique également. La caractérisation complète des dislocations n'est pas toujours aisée, à cause du nombre souvent limité de plans réflecteurs $\{110\}$ accessibles dans de bonnes conditions.

IV - 4 : ESSAIS MECANQUES

• IV-4-1 : Essais de microdéformation

Ils ont été développés essentiellement pour l'étude du stade microplastique de l'hexaméthylène-tétramine (chapitre VI). L'appareil de microdéformation que nous décrivons a été conçu à l'origine pour ce matériau. Il permet l'application de charges élevées. L'extension de son domaine d'utilisation à d'autres matériaux de même nature est évidente (cf. soufre α).

• Principe de l'essai in-situ :

L'essai de microdéformation "in-situ" consiste à appliquer une contrainte connue, et si possible homogène, à une éprouvette placée directement sur une chambre de Lang et à suivre par topographie aux rayons X le déplacement, et la multiplication éventuelle, des dislocations qui en résulte. Par incréments successifs de contrainte, on peut disposer ainsi d'une séquence de topographies montrant l'évolution d'une configuration donnée de dislocations, au cours du temps. C'est donc une expérience classique de fluage, réalisée le plus souvent en traction. L'observation des mouvements successifs permet de relier le déplacement des dislocations à la contrainte imposée et au temps d'application de la contrainte. On peut ainsi déterminer

leur vitesse et partant, obtenir des informations directes sur leur mobilité (George 1977).

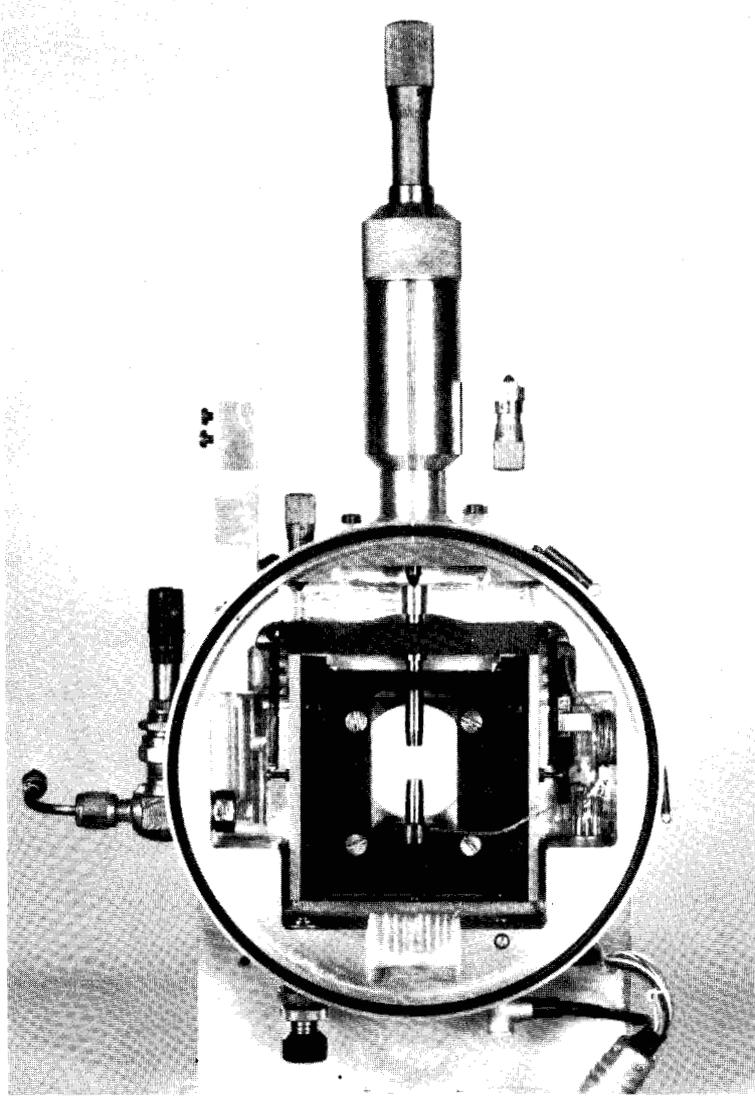
Ceci suppose des déplacements relativement lents des dislocations, comme c'est le cas dans le silicium, et plus généralement dans les matériaux à frottement de réseau élevé. Les durées d'exposition atteignent en effet facilement plusieurs heures avec des générateurs à rayons X classiques. Il est nécessaire de figer les configurations pendant ce temps. Le développement des générateurs à anode tournante de haute puissance a permis de réduire considérablement ces temps de pose (quelques minutes par mm de translation). L'avènement récent du rayonnement synchrotron, avec des durées d'exposition de quelques secondes pour les matériaux peu absorbants, permet de se rapprocher encore plus des conditions réelles de l'essai dynamique en in-situ, tel qu'il est réalisé dans le microscope électronique à haute tension (Louchet 1976).

Différents montages de déformation in-situ ont été réalisés (George 1977, G'Sell 1977, Pichaud 1980), chaque montage étant adapté à un problème spécifique et dépendant du matériau étudié. L'essai in-situ est réalisé soit en contrainte uniaxiale, soit en flexion pure. La sensibilité des rayons X aux courbures des plans réflecteurs et l'incidence de celles-ci sur le contraste des images de dislocations rendent l'expérimentation délicate, surtout à fortes charges. Dans l'essai de fluage en traction, G'Sell a montré que les meilleures conditions sont réalisées pour un encastrement rigide par collage des éprouvettes. C'est cette solution que nous avons adoptée.

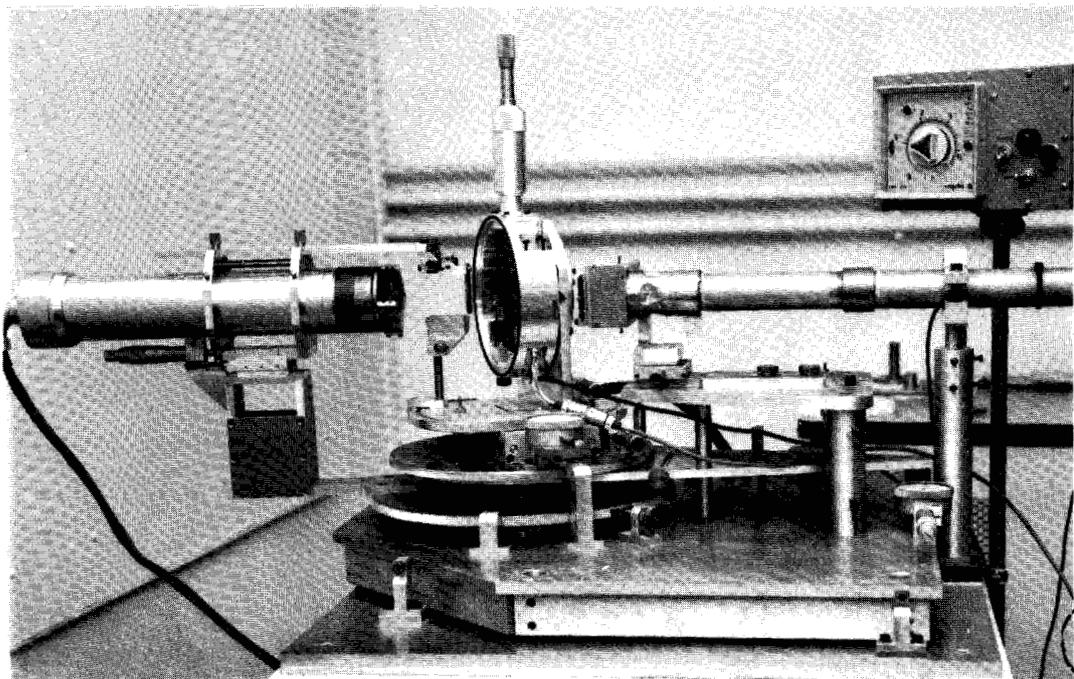
• L'appareil de microdéformation :

L'élément de base de l'appareil de microdéformation (figure 3) est une platine de translation Microcontrol type MR modifiée. L'axialité rigoureuse en déplacement est assurée par deux glissières montées sur billes. Le guidage est absolument sans jeu. Le défaut du chemin de roulement n'excède pas 1 μm . La rigidité de la platine permet l'application de charges axiales élevées, pouvant atteindre plusieurs centaines de Newtons.

La partie intérieure de la platine est fixée rigidement à un bâti en aluminium de forme cylindrique (diamètre ~ 25 cm) formant boîtier. La partie externe de la platine, ou traverse, est mobile. Deux ressorts fins, placés de chaque côté de la traverse, compensent son poids à vide en position verticale (figure 3).



• *Figure 3* : Appareil de microdéformation (cas du montage en compression).



• *Figure 4* : Vue d'ensemble de l'appareillage.

La charge est appliquée à la traverse mobile par l'intermédiaire, soit d'un bras classique de fluage (fléau et poids), soit d'un ressort de compression (cas de la figure 3). L'inconvénient du bras de fluage est la nécessité de maintenir la chambre presque verticale, d'où une limitation sévère des réflexions accessibles et un choix restreint d'orientations pour les éprouvettes. Le ressort de compression est nettement favorable car il permet une libre rotation de l'ensemble, à charge constante. La compression du ressort s'effectue à l'aide d'une butée micrométrique visible à la partie supérieure de la figure 3. L'application de la charge est moins brutale qu'avec le bras fléau. La durée de vie de l'éprouvette s'en trouve prolongée !

La charge appliquée est mesurée directement par un capteur de force miniature de marque Sensotec fixé à la base de la partie fixe de la platine. L'un des mors de traction, ou de compression, est fixé directement sur le capteur. C'est un cas de figure idéal car l'indication digitale fournie par le capteur, directement étalonnée en kilogrammes ou en Newtons, donne à chaque instant la charge réelle appliquée sur l'éprouvette. Cette disposition du capteur présente cependant un inconvénient car la flexibilité de sa tige induit facilement des flexions parasites, surtout à fortes charges, dès lors que l'axialité de l'éprouvette avec celle de la platine n'est pas parfaite. Le montage est de ce fait semi-rigide.

Le déplacement de la traverse mobile est mesuré par un capteur de déplacement miniature de marque Tesa fixé sur le boîtier extérieur.

Les signaux fournis par les deux capteurs sont transmis aux deux voies d'un enregistreur de table. On enregistre ainsi directement au cours de l'essai la force réelle appliquée et le déplacement de la traverse.

La sensibilité des mesures est excellente, de l'ordre de 10^{-2} N pour la force, et $0,1 \mu\text{m}$ pour le déplacement.

Deux platines identiques sont utilisées alternativement, l'une équipée pour la traction, l'autre pour la compression (cas de la figure 3).

L'étanchéité du couvercle du boîtier, et celle des sorties annexes, mécaniques et électriques, sont assurées par joints toriques ou collage. Le montage peut ainsi fonctionner, soit sous pression réduite, soit sous atmosphère contrôlée. Les branchements électriques, à l'intérieur du boîtier, permettent l'alimentation du capteur de force, la prise de température au niveau de l'éprouvette par sonde au platine et lecture digitale,

l'alimentation d'une résistance chauffante pilotée par la sonde, permettant de travailler jusqu'à 80°C environ. Cette gamme de température est bien adaptée au soufre α et à l'hexaméthylène-tétramine.

Le boîtier est solidaire d'une chambre de Lang que nous avons spécialement conçue et réalisée pour cet usage (figure 4). La rotation du boîtier autour de son axe horizontal, couplée aux deux rotations de la chambre de Lang, permettent le positionnement instantané du cristal selon toute orientation du plan réflecteur prédéterminée à l'avance à partir d'une projection stéréographique. Le temps moyen d'un réglage avant pose est de l'ordre de 5 minutes.

La source de rayons X est un générateur à anode tournante d'argent, de marque Rigaku. La dimension optique du foyer est de $(1 \times 0,6) \text{ mm}^2$. Cette taille importante du foyer affecte notablement la résolution géométrique, horizontale et verticale, des images sur la plaque photographique. Nous avons compensé cet effet en accroissant la distance source-cristal.

Le montage de microdéformation est placé à 1,80 m de la source. La fente d'entrée a une largeur de 1 mm. Avec ces conditions (rayonnement $\text{AgK}\alpha$, lames épaisses, source étendue), la résolution expérimentale n'est pas excellente : elle est tout au plus de 10 μm . Cela ne s'est pas avéré gênant, compte-tenu des faibles densités de dislocations dans nos cristaux.

L'analyse fine des configurations observées après essai est effectuée sur une chambre de Lang C.G.R. classique, placée à 2,50 m de la source et qui fonctionne en parallèle avec la précédente. La résolution géométrique est dans ce cas la même que celle obtenue avec un tube microfoyer traditionnel, de l'ordre de 5 μm . Les images sont recueillies sur plaque nucléaire Ilford L4 de 50 μm d'épaisseur.

• IV-4-2 : Essais macroscopiques

Les essais ont été réalisés en compression sur une machine Instron conventionnelle à l'aide d'un montage inversé. Les dimensions typiques des éprouvettes sont, pour le soufre α : $(2,5 \times 2,5 \times 12) \text{ mm}^3$, et pour l'H.M.T. : $(2 \times 2 \times 10) \text{ mm}^3$. Un soin très particulier est apporté au façonnage des têtes à cause du caractère fragile de ces deux matériaux. Ceci requiert un strict parallélisme et une planéité parfaite des têtes en contact avec les plateaux de compression. Ce façonnage est réalisé à l'aide d'un gabarit spécial constitué par un cylindre de laiton comportant des Vés à 90° rigoureusement perpendiculaires à une section droite du cylindre servant de

référence. Le façonnage des têtes s'effectue alors par frottis léger sur une plaque de référence plane recouverte d'un tissu de Tergal. Le polissage chimique conduit généralement à des surfaces courbes (arrondissement des têtes). Nous avons pu obtenir des têtes rigoureusement planes et parallèles en dosant finement le degré de mouillage du tissu, à l'aide d'un compte-goutte. Cette étape est contrôlée systématiquement par microscopie optique.

CHAPITRE V

PLASTICITE DU SOUFRE α

V - 1 : INTRODUCTION

Le soufre α est un solide de Van der Waals à comportement fragile. Cette fragilité transparaît à travers la facilité avec laquelle des fissures s'introduisent par simple choc thermique ou mécanique (chapitre IV). C'est une caractéristique commune à bon nombre de cristaux moléculaires (cf. H.M.T.). Elle reflète une difficulté des dislocations à relacher par glissement les contraintes imposées. La majorité des dislocations sont certainement très peu mobiles. Alternativement, les plans de glissement facile qui leur sont offerts sont probablement en nombre très limité. Une faible mobilité peut résulter soit d'un effet du réseau lui-même (frottement de Peierls) auquel on a souvent rattaché improprement la notion d'encombrement stérique, soit de propriétés intrinsèques aux dislocations (dissociation sessile).

La compréhension des mécanismes qui conduisent à la fragilité passe donc nécessairement par la caractérisation des dislocations susceptibles d'exister dans le matériau (chapitre II) et l'étude de leur comportement sous charge. La première caractérisation des dislocations dans un monocristal de soufre α brut de croissance est due à M. Ribet et A. Authier (1972), par topographie aux rayons X. Les dislocations de croissance, pour la plupart regroupées en faisceaux à partir du germe, avaient pour vecteurs de Burgers $\frac{1}{2} [110]$ et $\frac{1}{2} [1\bar{1}0]$, c'est-à-dire les deux translations les plus courtes du plan basal (paragraphe III-1-2). Des dislocations isolées de vecteurs de Burgers $[100]$, $\frac{1}{2} [101]$ furent également identifiées, en nombre très limité par rapport aux types précédents. A la même époque, J.N. Sherwood et ses collaborateurs ont entrepris l'étude de la plasticité du soufre α par figures d'attaque et indentations. Les figures d'attaque observées sur les différentes faces de croissance (chapitre IV, figure 1) et l'analyse des traces développées au voisinage des indentations (Hampton 1972, Hampton et al. 1974 a) ont permis de conclure à l'existence probable des systèmes de glissement $\{111\} [110]$ et $[1\bar{1}0]$, $\{111\} [0\bar{1}1]$ ou $[10\bar{1}]$ et $(001) [110]$ ou $[1\bar{1}0]$. Parmi ceux-ci, les systèmes $\{111\} [110]$ et $[1\bar{1}0]$ sont apparus être les plus faciles.

Les caractéristiques des dislocations de croissance, tout comme celles des éléments géométriques du glissement, sont tout à fait semblables aux caractéristiques bien connues des cristaux cubiques à faces centrées. On peut dès lors se demander pourquoi le soufre α a un caractère fragile alors que les cristaux cubiques faces centrées sont ductiles ? Comme nous

le montrons dans ce chapitre, la réponse à cette question ne réside pas tant dans la difficulté qu'ont les molécules à glisser les unes par rapport aux autres (frottement de réseau) mais surtout dans l'aptitude qu'ont certaines dislocations à se dissocier de façon très particulière dans cette structure. Le soufre α constitue de ce point de vue un bon exemple moléculaire où la réalité expérimentale déduite des observations (paragraphes 3 et 4) peut être directement confrontée à un modèle théorique de plasticité qui prend en compte implicitement ces deux notions (paragraphe 2).

V - 2 : MODELE THEORIQUE DE PLASTICITE

• V-2-1 : Considérations structurales

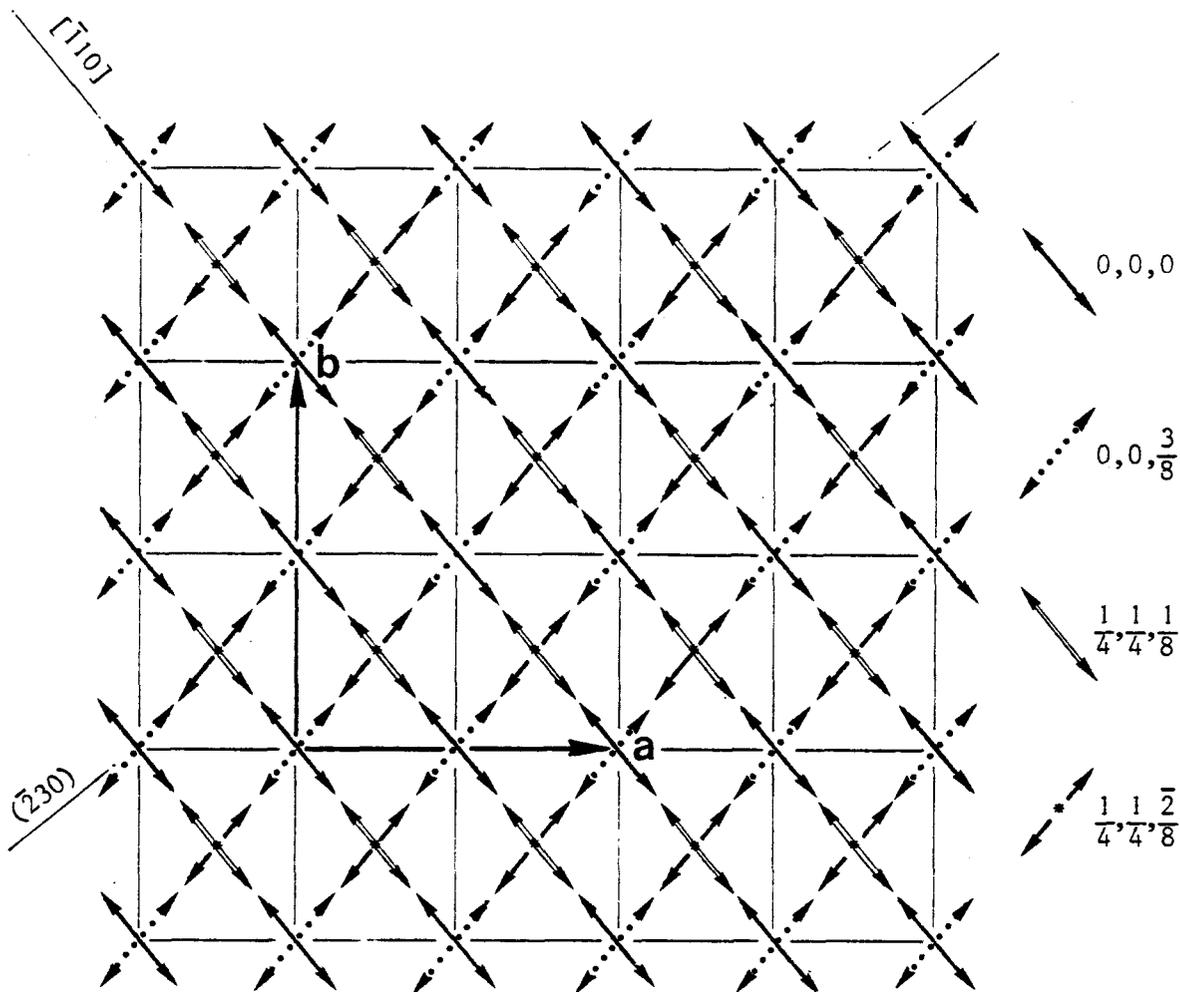
La structure cristallographique du soufre α a été décrite au chapitre III, paragraphe III-1-2. Il y a 16 molécules S_8 dans la maille élémentaire orthorhombique. C'est donc une structure compliquée, qui ne permet pas de dégager, a priori, les éléments de glissement simples (plans et directions) par application des critères habituels. En réalité, la maille élémentaire peut se décrire comme la superposition de 4 mailles primitives orthorhombiques faces centrées interpénétrées, d'origines respectives $(0,0,0)$, $(0,0,\frac{3}{8})$, $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{8})$, $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{7}{8})$. La figure 1 ci-contre reprend la vue schématique de la figure III-5, page 26, (anneaux représentés par leurs cercles moyens) étendue à plusieurs mailles. La structure en 4 sous-réseaux décalés y est bien mise en évidence. Le réseau de Bravais est orthorhombique faces centrées. Ceci définit les translations les plus courtes du réseau, dans l'ordre des longueurs croissantes :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle 110 \rangle &= 8,292 \text{ \AA} ; & [100] &= a = 10,4646 \text{ \AA} ; & [010] &= b = 12,866 \text{ \AA} ; \\ \frac{1}{2} \langle 101 \rangle &= 13,314 \text{ \AA} ; & \frac{1}{2} \langle 011 \rangle &= 13,841 \text{ \AA} \end{aligned}$$

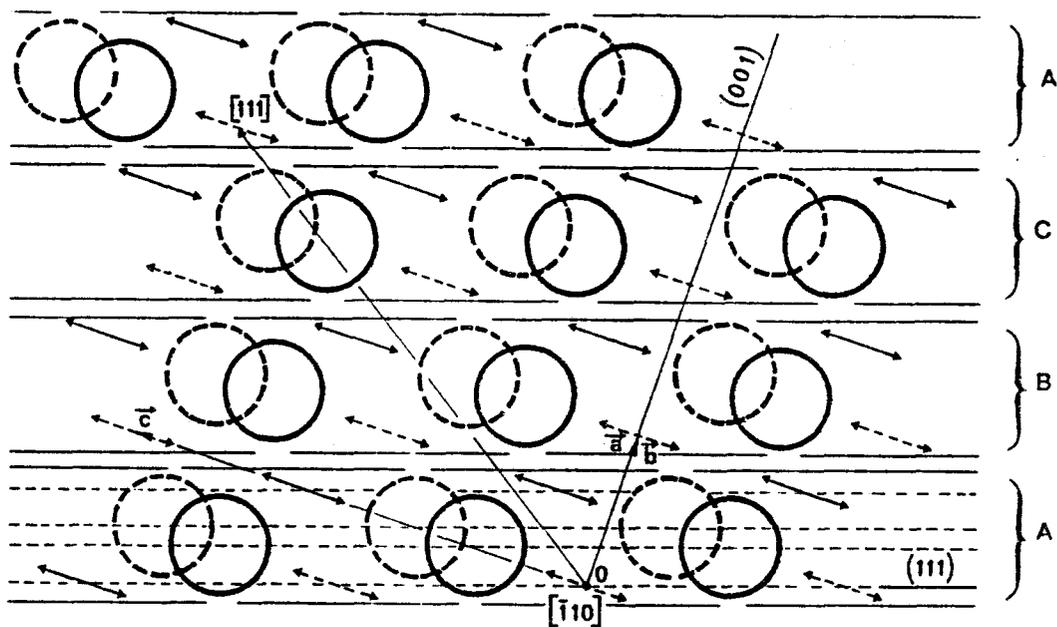
(La notation $\langle \quad \rangle$ représente ici deux directions équivalentes : par exemple $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$.)

Cette décomposition en 4 réseaux orthorhombiques faces centrées décalés fait apparaître une structure particulière des plans $\{111\}$ dans l'empilement des couches moléculaires. Comme nous allons le voir, la séquence observée présente une grande similitude avec celle de la structure cubique faces centrées.

Considérons en effet l'une des 4 familles de plans $\{111\}$ équivalentes, par exemple la famille des plans (111) représentée sur la figure 2.



• *Figure 1* : Structure du soufre α : 4 réseaux orthorhombiques faces centrées décalés (projection sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) ; les diamètres des anneaux ne sont pas à l'échelle).



• *Figure 2* : Projection sur le plan $(\bar{2}30)$. Plans (111) vus de bout. Les segments représentent des anneaux réellement vus de bout. Les cercles représentent en fait des ellipses, à $11^{\circ}45'$ près.

Cette figure est une projection orthogonale simplifiée de la structure sur le plan $(\bar{2}30)$, dans la direction $[\bar{1}10]$. Le plan $(\bar{2}30)$ ici choisi est perpendiculaire à la fois au plan (111) et à la direction $[\bar{1}10]$ (figure 1). Les plans (111) y sont donc vus de bout.

L'empilement (111) consiste en 12 plans différents qui se répètent périodiquement. Appelons-les $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2, \dots$ où A_i ($i = 1, 2, 3, 4$) repèrent les plans successifs passant par les centres des anneaux (figure 2). Dans un plan (111) , A_i par exemple, tous les anneaux ont la même orientation et se déduisent les uns des autres par les translations primitives $\frac{1}{2} [\bar{1}\bar{1}0], \frac{1}{2} [\bar{1}01], \frac{1}{2} [01\bar{1}]$. (Aucune de ces translations ne se trouve dans le plan de la figure, par suite des longueurs différentes des paramètres a, b, c). Chacune des 3 autres translations du réseau, $\frac{1}{2} [110], \frac{1}{2} [101], \frac{1}{2} [011]$ transforme une couche A_i en une couche B_i , une couche B_i en une couche C_i , et une couche C_i de nouveau en une couche A_i . Comme dans l'empilement cubique faces centrées, les plans correspondants d'un type donné, A_i , sont reliés entre eux par une translation $[111]$. Toutefois, dans le réseau orthorhombique, cette translation $[111]$ n'est pas perpendiculaire au plan (111) de mêmes indices. (Elle n'est donc pas non plus dans le plan de la figure.). On peut par suite décomposer l'empilement $\{111\}$ en 3 couches distinctes, ou blocs, de 4 plans chacun, empilés selon la séquence usuelle $\dots ABCABCA \dots$. Chacun des 4 plans d'un bloc est emprunté aux 4 sous-réseaux décrits précédemment. A l'intérieur d'un bloc, les molécules sont fortement interconnectées (plans médians des anneaux presque perpendiculaires). L'épaisseur d'un bloc, mesurée entre plans passant par les centres des anneaux, est de $4,82 \text{ \AA}$. L'interface entre deux blocs voisins est relativement ouverte ($\sim 2,9 \text{ \AA}$).

Nous suggérons ici que c'est cette structure particulière de l'empilement $\{111\}$ des couches moléculaires du soufre α qui en régit les propriétés de glissement car elle favorise la localisation du glissement aux interfaces $\{111\}$ entre blocs voisins. Au cours de celui-ci, les blocs se comportent comme des entités rigides qui se déplacent les unes par rapport aux autres des vecteurs $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle, \frac{1}{2} \langle 101 \rangle, \frac{1}{2} \langle 011 \rangle$. Ces éléments de glissement sont caractéristiques de la structure cubique faces centrées. Ils justifient d'assimiler la structure du soufre α à une structure "pseudo" cubique faces centrées où l'axe c serait environ deux fois plus grand que l'axe a ou b .

Deux remarques viennent étayer ce point de vue :

- C'est d'une part le fait que les interfaces $\{111\}$ ont une largeur raisonnable et qu'elles sont relativement libres de tout encombrement stérique majeur. Les anneaux sont en effet parallèles entre eux de part et d'autre de l'interface, et faiblement inclinés par rapport à son plan ($\sim 18^\circ$). Si on tient compte des dimensions physiques réelles des anneaux, on s'aperçoit que la structure réelle de l'interface présente une succession de canaux creux, de 1 à 2 Å de diamètre, de génératrices parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$. Cette configuration rend les interfaces $\{111\}$ les plus ouvertes dans la structure, et par suite celles où les forces intermoléculaires sont les plus faibles.

D'autres interfaces existent, par exemple les interfaces (001) (largeur entre centres des anneaux : 3,06 Å) ou $\{110\}$ (4,06 Å). Comme les interférences moléculaires sont beaucoup plus fortes selon ces interfaces (chapitre III, figure 4), on peut logiquement s'attendre à un glissement beaucoup plus difficile dans ces plans.

Il est intéressant de remarquer que les plans $\{111\}$ correspondent aux faces de croissance lente des monocristaux de soufre α (paragraphe IV-1-1). Ces faces en gouvernent la cinétique (Hampton et al. 1974 b). Il leur correspond une énergie interfaciale faible, comparativement à la face (001) de croissance beaucoup plus rapide. Le rôle particulier des plans $\{111\}$ dans la structure est donc ici aussi souligné.

- C'est d'autre part la possibilité pour les dislocations de glissement de diminuer leur énergie de ligne élevée (paragraphe V-2-2) en se dissociant dans ces interfaces, favorisant ainsi les plans de glissement $\{111\}$. Des fautes dans la séquence ... ABCABC ... de l'empilement $\{111\}$ devraient facilement se produire dans cette structure de Van der Waals.

- V-2-2 : Dislocations parfaites

D'après le critère de Frank (énergie de ligne proportionnelle au carré du vecteur de Burgers), seules les dislocations parfaites ayant les vecteurs de Burgers les plus courts du réseau sont stables. Les dislocations parfaites du réseau du soufre α qui satisfont à ce critère figurent dans la table I ci-après, dans l'ordre des énergies croissantes :

	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$	$[100] = a$	$[010] = b$	$\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$	$\frac{1}{2} \langle 011 \rangle$	$[001] = c$
$b(\text{Å})$	8,3	10,5	12,9	13,3	13,8	24,5
$b^2(\text{Å}^2)$	69,2	110,2	166,4	177,6	191,6	600,0
$\mu b^3(\text{eV})$	25,7	52,1	96,6	105,9	118,3	661,8

Table I : Energies de ligne des dislocations parfaites dans le soufre α

La validité de la règle de Frank suppose que le milieu est élastiquement isotrope. Les constantes élastiques mesurées par Haussühl (1969) montrent que c'est ici une approximation raisonnable. Le facteur d'anisotropie $A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$, est de 1,47.

Les constantes élastiques permettent également de déduire un module de cisaillement μ : (Hirth et Lothe 1968)

$$\mu = C_{44} - 0,2 H \approx 0,72 \cdot 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$$

avec $H = 2 C_{44} + C_{12} - C_{11}$

et un coefficient de Poisson ν :

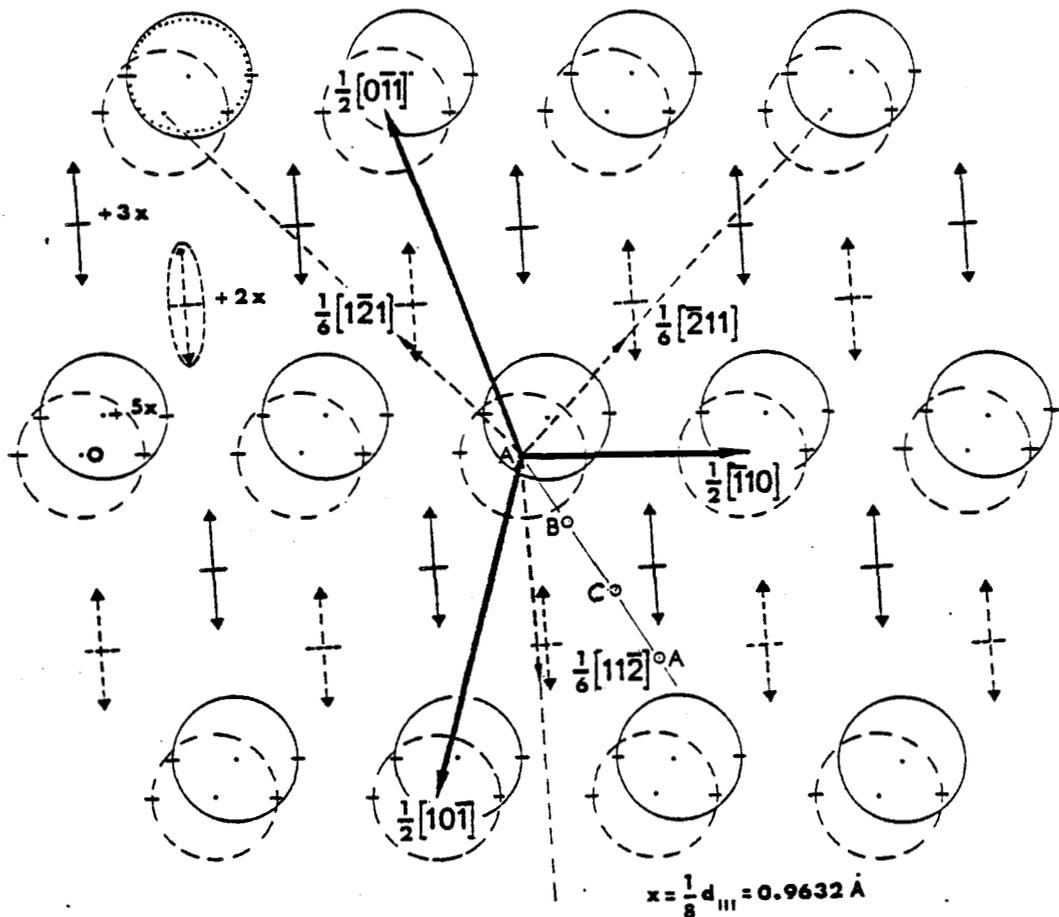
$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \approx 0,105 \quad \text{avec} \quad \lambda = C_{12} - 0,2 H$$

On notera ici la valeur particulièrement faible du coefficient ν . Elle est habituellement de l'ordre de 0,3. Les dislocations de type vis ou coin ont donc des énergies sensiblement égales, pour une même valeur de b .

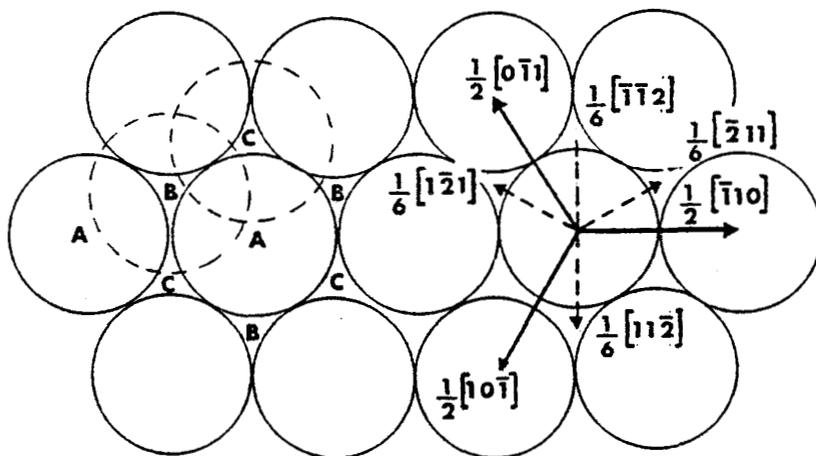
La table donne également la valeur μb^3 , exprimée en eV, de l'énergie de ligne par unité de longueur moléculaire. Comme c'est usuellement le cas avec les structures moléculaires, la longueur des vecteurs de Burgers parfaits conduit à des dislocations de très forte énergie. A titre indicatif, on peut comparer ces énergies à celle d'une dislocation parfaite dans l'aluminium par exemple : elle est de l'ordre de 3 à 4 eV.

• V-2-3 : Dissociation possible dans les plans $\{111\}$

Les valeurs élevées des énergies des dislocations parfaites laissent prévoir l'existence de dislocations assez largement dissociées dans les plans $\{111\}$ dès lors que les fautes d'empilement entre blocs voisins

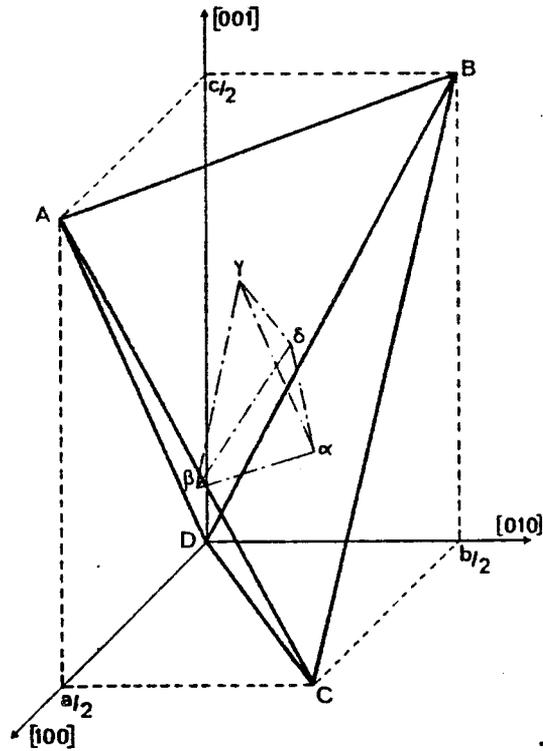


- *Figure 3 a* : Projection cotée, sur le plan (111), du contenu d'un bloc à 4 plans. Vecteurs parfaits dans le plan de cote 0. (Segments et cercles représentés sont en réalité des ellipses.)

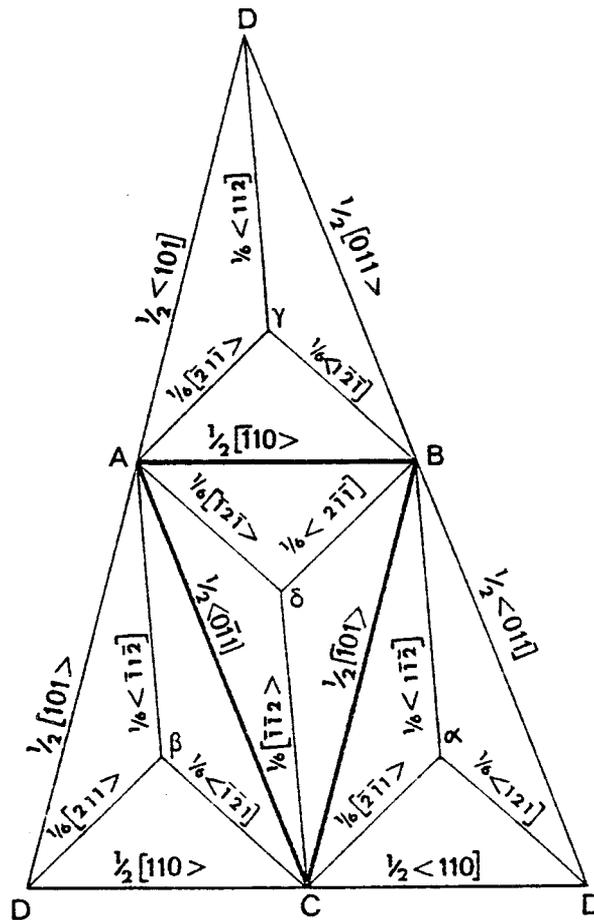


RUS
LILLE

- *Figure 3 b* : Empilement C.F.C. correspondant (plan (111)).



• Figure 4 a : Soufre α - Tétrahèdre de Thompson.



• Figure 4 b : Vue éclatée du tétraèdre de Thompson (conventions de Hirth et Lothe, 1968).

mettent en jeu des énergies raisonnables (paragraphe V-2-1). La figure 3 a montre la structure d'un bloc à 4 plans, projetée sur le plan (111). Seuls les diamètres moyens des anneaux sont représentés. Les positions A, B, C, A, ... repèrent les projections des origines successives des blocs voisins dans l'empilement ... ABC ABC La figure 3 b montre à titre de comparaison l'empilement classique correspondant de la structure cubique faces centrées. La décomposition des dislocations parfaites $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ et $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle$ en partielles séparées par un ruban de faute est plus facilement décrite, toujours par analogie avec le cas C.F.C., par l'utilisation d'un tétraèdre de Thomson (figure 4 a). La figure 4 b en montre une vue éclatée qui facilite le repérage des vecteurs parfaits ou partiels et l'écriture de l'ordre séquentiel correct des partielles. Nous utilisons ici les notations de Hirth et Lothe (1968).

Le tétraèdre de Thomson est, dans le soufre α , beaucoup plus allongé selon l'axe \vec{c} , car le paramètre c est environ deux fois plus grand que les paramètres a ou b. Par suite, les vecteurs de Burgers ayant une composante non nulle selon l'axe \vec{c} sont beaucoup moins stables que les autres. Ceci introduit une profonde différence avec le cas cubique faces centrées car des décompositions spontanées conduisant à des barrières sessiles peuvent se produire le long des plans de glissement.

Nous analysons ci-dessous les modes de dissociation possibles pour chaque type de dislocation parfaite reportée dans la table I. Cette analyse fait appel à la règle simple de Frank. Les partielles de vecteur de Burgers \vec{b}_2 et \vec{b}_3 formées par décomposition d'une parfaite $\vec{b}_1 \rightarrow \vec{b}_2 + \vec{b}_3$ sont stables si $b_1^2 > b_2^2 + b_3^2$, ou alternativement, $\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3 > 0$.

Les résultats sont résumés dans la table II ci-après. La comparaison des tables I et II montre immédiatement que les énergies des principales dislocations sont ramenées à des valeurs très comparables quand on tient compte de leur dissociation. C'est finalement l'aptitude à la dissociation et la nature de celle-ci qui singularise les propriétés de glissement.

• Dissociation des dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ * :

Ces dislocations (\vec{AB} ou \vec{CD} sur la figure 4 a) sont probablement faiblement dissociées de façon glissile dans les plans $\{111\}$, si dissocia-

* Dans la suite, nous appellerons dislocation $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ une dislocation de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$.

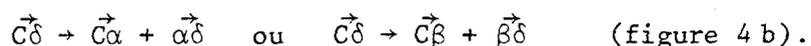
tion il y a. Les partielles de Shockley telles que $\vec{A}\vec{\gamma}$ et $\vec{\gamma}\vec{B}$, ou $\vec{A}\vec{\delta}$ et $\vec{\delta}\vec{B}$ (figure 4 b) interagissent très peu élastiquement (très légère attraction) car les deux vecteurs sont presque perpendiculaires. Une légère dissociation métastable pourrait peut-être subsister à cause des trajets moléculaires réels suivis au cours du glissement qui devraient préférer les chemins $A\gamma$ ou $A\delta$ de type $\langle 112 \rangle$ (figure 3 a). Les glissements $\{111\} \langle 110 \rangle$ mais aussi $(001) \langle 110 \rangle$ ont été observés par figures d'attaque et par topographie aux rayons X (Hampton et al. 1974 a, déjà cités).

La table II montre en outre que les dislocations $\vec{A}\vec{B}$ et $\vec{D}\vec{C}$ peuvent s'attirer mutuellement pour former une dislocation stable de vecteur de Burgers $[100]$. Toutefois, cette dislocation peut se dissocier lorsqu'elle est parallèle aux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, donnant ainsi des barrières sessiles analogues aux barrières de Lomer-Cottrell de la structure cubique faces centrées. Nous avons mis en évidence par topographie aux rayons X des exemples de telles barrières (figure 10). Quoique moins dissociées que d'autres barrières, elles peuvent rendre le glissement plus difficile, notamment pour le système $(001) \langle 110 \rangle$.

• Dissociation des dislocations $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle$ et $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$:

Ces dislocations, $\vec{A}\vec{C}$, $\vec{B}\vec{C}$, $\vec{A}\vec{D}$, $\vec{B}\vec{D}$ sur la figure 4 a, devraient se dissocier notablement selon le mode glissile $\vec{C}\vec{A} \rightarrow \vec{C}\vec{\delta} + \vec{\delta}\vec{A}$ (table II). On peut remarquer que les largeurs de dissociation devraient être importantes, même avec une estimation très exagérée de l'énergie de faute d'empilement γ . La table II donne le produit $\gamma.d$, où d est exprimé en angströms, calculé en élasticité isotrope (Hirth et Lothe 1968). Prenant $\gamma \approx 100$ ergs/cm², on obtient des largeurs de dissociation de l'ordre de 30 à 40 Å. De telles dissociations sont observables en microscopie électronique. Ceci est évidemment exclu en topographie aux rayons X. Seuls des comportements inhabituels ou caractéristiques permettront d'en suggérer l'existence (paragraphe V-3).

Les dislocations partielles de Shockley ainsi produites peuvent n'être pas stables lorsque leur direction de ligne est particulière, soit vis, soit parallèle à $\langle 101 \rangle$, et lorsque, telle $\vec{C}\vec{\delta}$, leur vecteur n'a pas une composante selon \vec{c} minimale. Ainsi, les partielles de Shockley de type $\langle 112 \rangle$ convenablement orientées se décomposent pour donner des partielles de Shockley de type $\langle 121 \rangle$ ou $\langle 211 \rangle$ et des stair-rods selon les réactions :



Dislocation parfaite	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$	$\frac{1}{2} \langle 011 \rangle = \vec{CA} \text{ ou } \vec{DB}$			$\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$
Energies relatives en \AA^2	69,2	191,6			177,6
Modes de dissociation possibles	\vec{AY} + \vec{YB}	$\vec{C\delta} + \vec{\delta A}$	$\vec{C\beta} + \vec{\beta\delta} + \vec{\delta A}$	$\vec{C\alpha} + \vec{\alpha\delta} + \vec{\delta A}$ ou $\vec{C\beta} + \vec{\beta\gamma} + \vec{\gamma A}$	semblables à $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle$
Energies relatives en \AA^2	72	112	97	91	-
Direction de ligne	-	quelconque	CA // $[0\bar{1}1]$ vis ou DB // $[011]$	BC // $[10\bar{1}]$ ou AD // $[101]$	-
Angle de faute	-	-	aigu	aigu	-
$\gamma \times d$ $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \text{ ergs/cm}^2 \\ d \text{ en } \text{\AA} \end{array} \right.$	-	4514	2664	2869	-
Numéro de la réaction			1	2	-

Dislocation parfaite	$[100]$		$[010]$		
Energies relatives en \AA^2	110,2		166,4		
Modes de dissociation possibles	\vec{DC} + \vec{BA}	$\vec{D\beta} + \frac{2}{3} \vec{BA} + \vec{\alpha C}$ ou $\vec{B\delta} + \frac{2}{3} \vec{DC} + \vec{\gamma A}$	\vec{DC} + \vec{AB}	$\vec{D\beta} + \frac{1}{6} \langle \bar{1}30 \rangle + \vec{A\delta}$ ou $\vec{D\alpha} + \frac{1}{6} \langle 130 \rangle + \vec{A\gamma}$	$\vec{D\alpha} + \frac{2}{3} \vec{AB} + \vec{\beta C}$ ou $\vec{A\delta} + \frac{2}{3} \vec{DC} + \vec{\gamma B}$
Energies relatives en \AA^2	138	98	138	116	107
Direction de ligne	quelconque	AB // $[1\bar{1}0]$ ou CD // $[110]$	quelconque	CA // $[0\bar{1}1]$ ou DB // $[011]$	DC // $[110]$ ou AB // $[1\bar{1}0]$
Angle de faute	-	aigu	-	obtus	aigu
$\gamma \times d$ $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \text{ ergs/cm}^2 \\ d \text{ en } \text{\AA} \end{array} \right.$	-	420	-	1432	1696
Numéro de la réaction		3		4	5

• Table II : Modes de dissociation possibles dans le soufre α

De même, $\vec{A}\beta$, $\vec{B}\alpha$, $\vec{D}\gamma$ et toutes les partielles de Frank de type $\vec{A}\alpha$ sont instables. Les configurations les plus stables, et leurs énergies relatives, exprimées par la somme des carrés des vecteurs de Burgers, sont reportées dans la table II pour le cas $\langle 011 \rangle$. Des résultats légèrement différents mais comparables s'appliquent au cas $\langle 101 \rangle$.

De telles dissociations se produisent sur deux plans $\{111\}$ à la fois, laissant une stair-rod à leur intersection. Les configurations sessiles obtenues constituent donc des barrières aux glissements $\{111\}$ $\langle 011 \rangle$ et $\langle 101 \rangle$. Elles sont très stables et difficiles à éliminer. Quelques exemples de ces barrières sont illustrés au paragraphe V-3. Elles sont responsables du fort durcissement de ces systèmes.

• Autres dissociations envisageables :

Parmi les autres dislocations parfaites figurant dans la table I, seules les dislocations de vecteur de Burgers $[100]$ peuvent être stables. Le vecteur $[010]$ est instable et se décompose en $\frac{1}{2} [110] + \frac{1}{2} [1\bar{1}0]$. Il ne peut exister que comme barrière métastable laissée à l'intersection de 2 plans de glissement $\{111\}$ (barrières 4 et 5, table II). Enfin, les dislocations $[001]$ sont totalement instables et se décomposent en dislocations $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle$ ou $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$ qui elles-mêmes se dissocient selon les réactions proposées.

En résumé, l'analyse structurale des dissociations possibles des dislocations dans le soufre α montre que les systèmes de glissement actifs sont au nombre de 4 : les 4 plans $\{111\}$ et les 2 directions $\langle 110 \rangle$. Ceci est évidemment à rattacher à la nature fragile du matériau. L'étude expérimentale que nous développons dans les paragraphes suivants confirme ce résultat.

V-3 : ASPECTS MICROPLASTIQUES DU COMPORTEMENT DU SOUFRE α

Nous abordons dans ce paragraphe l'étude expérimentale par topographie aux rayons X du comportement microplastique des dislocations dans le soufre α . La technique de Lang s'est avérée être ici un outil idéal pour observer directement les dislocations, les caractériser, et en suivre le mouvement ultérieur sous contrainte. En cours d'expérimentation, il est arrivé fréquemment que des fissures de corrosion soient introduites dans le cristal, soit au cours de l'opération de découpe chimique ou de polissage (paragraphe IV-2), soit directement sur la chambre de Lang entre deux expositions. Cette introduction fortuite nous a permis d'obtenir des informations quantitatives sur les mobilités respectives des différents types de dislocations, fraîches ou de croissance, et sur les systèmes de glissement qui sont les plus faciles à développer pour relacher les contraintes induites. Les comportements observés sont analysés en relation avec le modèle théorique proposé.

La plupart des dislocations de croissance ont pour vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ et très rarement $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle$, ou $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$. Ceci confirme l'étude antérieure de Ribet et Authier (1972). Nous n'avons jamais observé les vecteurs $[100]$, $[010]$ ou $[001]$. Ces dislocations n'ont pas généralement des directions cristallographiques simples, à l'exception cependant des dislocations $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle$ et $\frac{1}{2} \langle 101 \rangle$, qui ont fréquemment un caractère vis pur. Ceci est probablement à rattacher à la dissociation sessile de basse énergie de telles dislocations (barrière 1, table II).

Par contraste avec les dislocations de croissance, des allures très différentes sont observées pour les dislocations fraîches générées dans les lames à partir des fissures. Lorsqu'elles glissent dans le plan (001) , elles prennent des formes très polygonales selon les deux directions $\langle 110 \rangle$ du plan. Dans les plans $\{111\}$, elles ont tendance à former des échelons. Nous analysons ci-dessous quelques exemples de relaxation plastique au voisinage de fissures et le mouvement correspondant des différents types de dislocations.

- V-3-1 : Dislocations générées à partir de fissures

Ces fissures apparaissent courbes à l'observation sous microscope optique. Les interfaces sont rarement selon un plan cristallographique simple, ce qui suggère qu'elles suivent un certain nombre de plans d'énergie de surface comparables.

La figure 5 montre deux exemples typiques de telles fissures dans une lame (001). L'allure particulière des contrastes dynamiques dans la lame au voisinage des têtes de fissures indique clairement que les fortes concentrations de contrainte localisées près des têtes n'ont pas été complètement relaxées par glissement plastique. Le champ de déformation élastique créé en tête de fissure dans le cristal parfait environnant est bien mis en évidence sur les figures 6 a et b. Les franges observées délimitent des contours d'égalité de déformation (Pétroff et Authier 1966). Ce champ est très étendu : la hauteur de l'image est d'environ 7 mm sur la figure 6 a. Ceci est tout à fait caractéristique d'un matériau fragile.

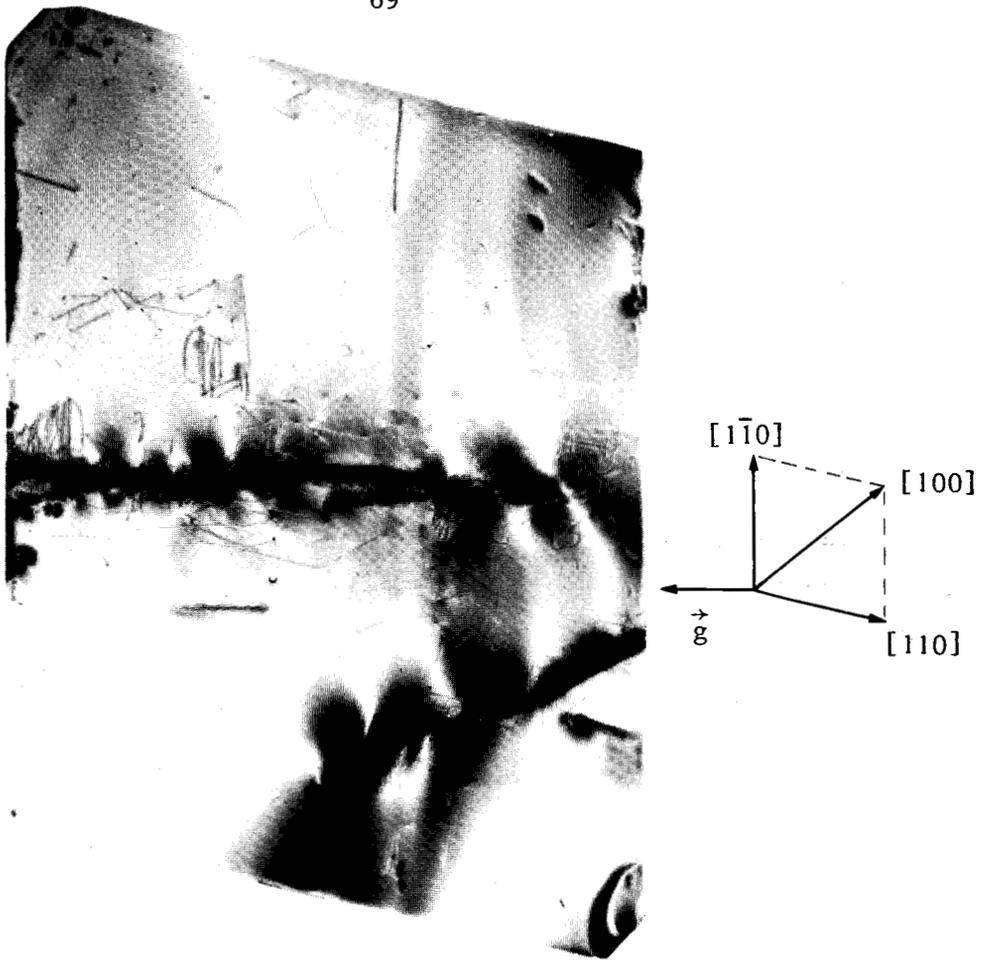
La relaxation plastique en tête ou le long des fissures s'est accompagnée de l'émission et du glissement de boucles de dislocations. L'étude de ces boucles fournit une information directe sur les propriétés de glissement des différents systèmes. Les glissements (001) et {111} ont pu être ainsi mis en évidence.

• V-3-1-1 : Relaxation plastique dans le plan (001) :

La relaxation plastique en tête de fissure génère des boucles de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ et occasionnellement [100]. Ces deux types de boucles ont des allures fortement polygonales. Elles se développent selon les deux directions $\langle 110 \rangle$ du plan basal. Leur extension est très limitée à partir des fissures, ce qui indique une contrainte d'écoulement plastique assez élevée dans ces deux systèmes.

La figure 7 montre deux types de boucles $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$. La figure 7 a est un agrandissement de la région séparant deux fissures sur la figure 5, partie inférieure. Le vecteur de Burgers est ici $\frac{1}{2} [110]$. Des boucles semblables très allongées dans la direction vis sont visibles tout au long de la fissure près du bord droit de la lame (figure 5). La figure 7 b est un autre exemple pris dans une autre lame. Elle montre à l'inverse de longues boucles de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} [1\bar{1}0]$, à caractère coin très rectiligne et allongé dans la direction [110].

La forte tendance des dislocations basales à s'aligner selon les deux directions $\langle 110 \rangle$ semble pouvoir difficilement être interprétée par une dissociation hors du plan de base sur les plans {111} (paragraphe 2-3). Cette tendance a été observée également pour les dislocations de croissance. La figure 8 montre un exemple de longues dislocations vis $\frac{1}{2} [110]$ observées dans une lame {111}. Ces dislocations, issues du germe, conservent un caractère rigoureusement rectiligne sur des longueurs qui atteignent 1 cm ! La figure 9



• *Figure 5* : Topographie en transmission d'une lame (001)
Rayonnement $Ag\alpha$ - Réflexion $(22\bar{2})$ - ($\times 8$).



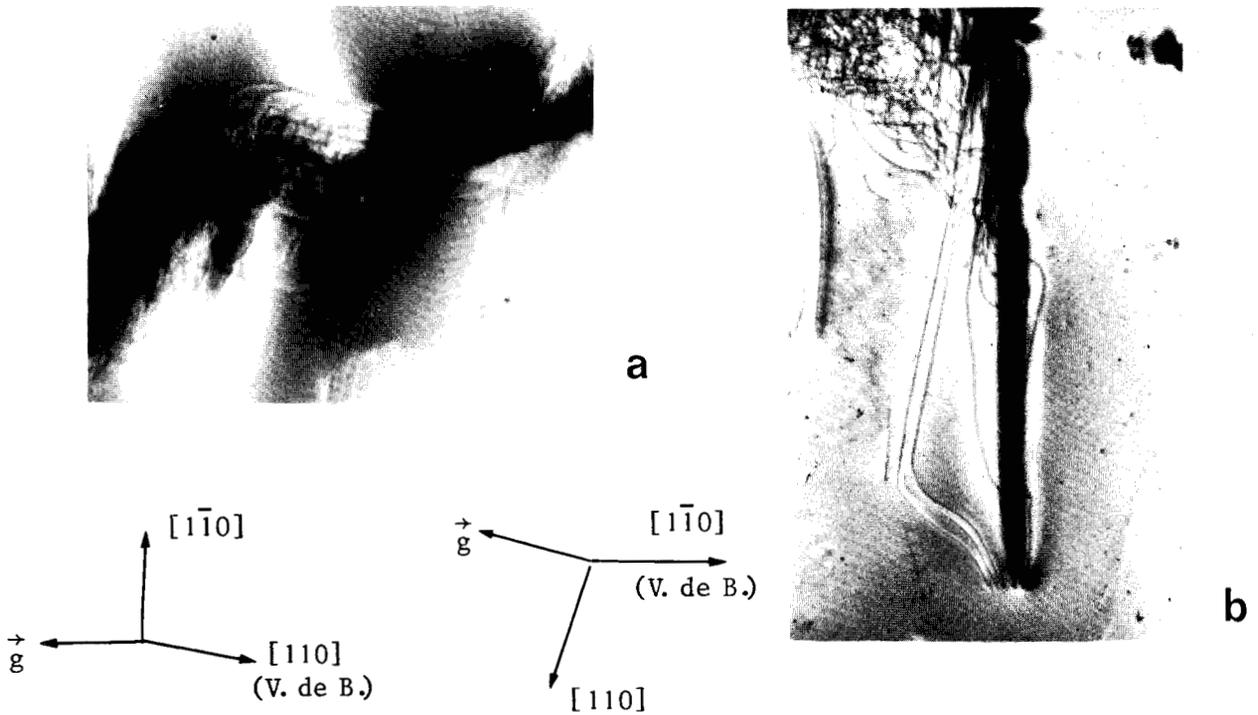
• *Figure 6 a et b* : Même lame (001) - Franges d'égale déformation dans le cristal parfait environnant - Réflexion $(\bar{2}22)$ - ($\times 12$)

montre nettement la forme en zig-zag adoptée dans le plan de base par une dislocation de croissance de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}$ [110] soumise à une contrainte accidentelle. Tous ces effets traduisent très vraisemblablement un frottement de réseau (Peierls) dû aux déplacements moléculaires à l'intérieur des coeurs des dislocations parfaites $\frac{1}{2}$ <110> du plan basal. Dans ce plan, les directions <110> apparaissent être de fait des vallées de Peierls particulièrement profondes. Ceci laisse supposer que le glissement (001) <110> n'est pas facile.

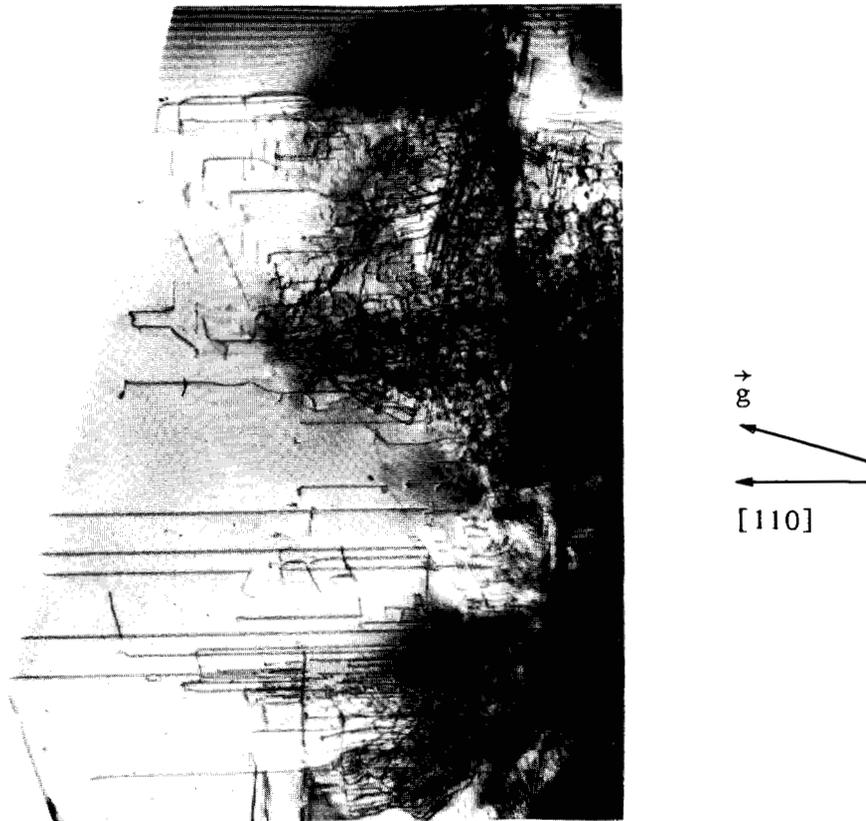
La figure 10 détaille les boucles [100] émises en tête de fissure (figure 5, partie centrale). Ces boucles sont également alignées préférentiellement selon les directions <110> basales. Le vecteur de Burgers est [100]. La stabilisation selon les 2 directions <110> peut ici résulter de la dissociation sessile des dislocations parfaites [100] sur deux plans {111} à la fois (barrière 3, table II). Cette barrière devrait avoir une largeur de dissociation faible, si l'énergie de faute d'empilement est assez forte. Un glissement (001) [100] thermiquement activé pourrait être possible dans ce cas, à température ambiante et sous contrainte suffisamment forte.

On peut se demander pourquoi des boucles [100] sont émises, au lieu de boucles $\frac{1}{2}$ <110> moins énergétiques. Ceci est probablement à rattacher à la distribution particulière des contraintes en tête de fissure et à leur relaxation particulière dans une lame d'un millimètre d'épaisseur, qui n'est pas forcément la même que dans un matériau épais. On remarquera à ce propos sur la figure 5 les deux fines bandes blanches en forme de S localisées à l'extrémité de la fissure centrale. La forme de ces bandes traduit une torsion locale de la lame autour de la direction [100] qui est précisément celle du vecteur de Burgers des boucles émises. Cette torsion a en partie relaxé les contraintes à longue distance créées dans la lame mince.

Une estimation grossière de la contrainte d'écoulement plastique pour le système (001) [100] peut être obtenue à partir de la largeur R de la zone relaxée plastiquement en tête de fissure (Friedel 1964). Ceci suppose une fissure fragile, avec $R \ll L$ où L est la longueur de la fissure. Ceci suppose également que les effets de relaxation dus à la lame mince, comme la torsion précédente par exemple, sont négligeables. Par application du critère de Griffith, on obtient la relation :



- *Figure 7* : Boucles $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ émises à partir de fissures. Lames (001).
 - a : Agrandissement partie figure 5 - Réflexion $(2\bar{2}\bar{2})$ ($\times 25$)
 - b : Autre lame - Fissure plane dans le plan (110) - Réflexion $(\bar{2}22)$ ($\times 15$)



- *Figure 8* : Longues dislocations à caractère vis $\frac{1}{2} [110]$ générées au cours de la croissance. Lame {111}. Réflexion (222) . ($\times 10$)
Largeur du champ : ~ 9 mm

ment dans les vallées $\langle 011 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ du plan de glissement irait dans le sens de cette interprétation.

V - 4 : PLASTICITE MACROSCOPIQUE DU SOUFRE α

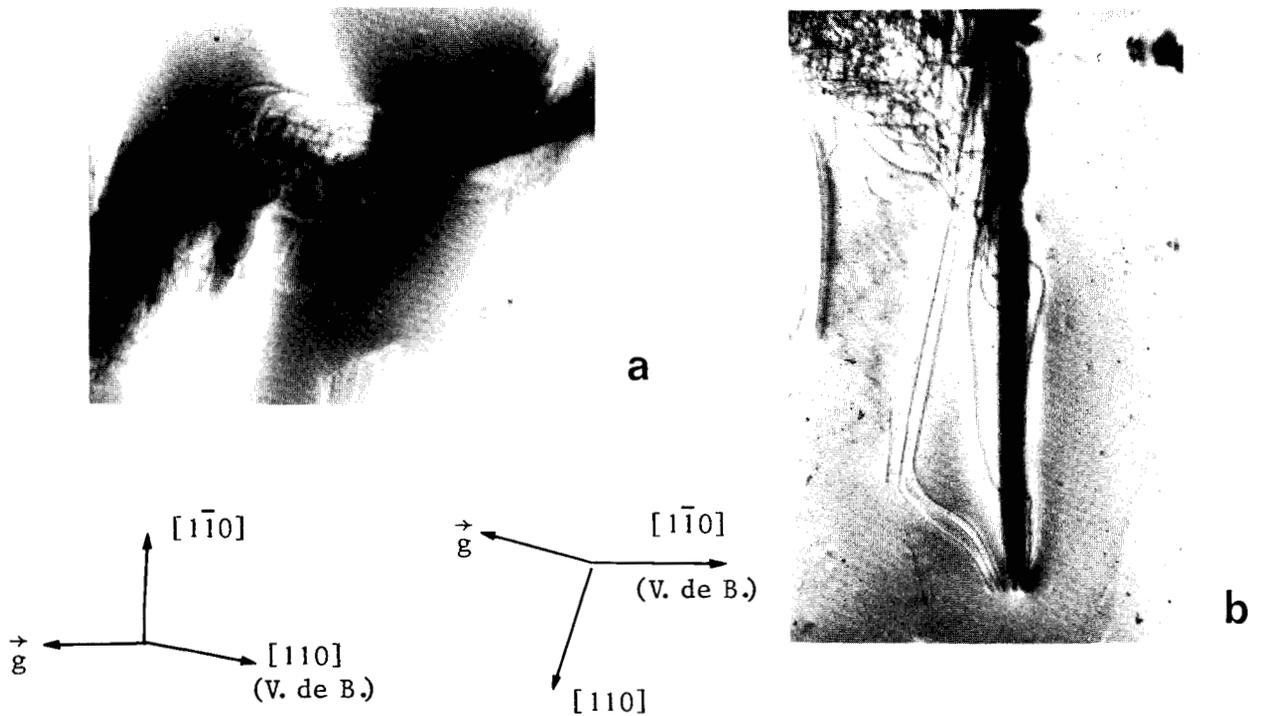
Les observations décrites ci-dessus mettent clairement en évidence, à l'échelle locale, les particularités de chaque système de glissement observé. Parmi ces systèmes, les glissements $\langle 110 \rangle \{111\}$ semblent être effectivement les plus faciles, en accord avec les observations antérieures par figures d'attaque et indentations. Ces résultats de microplasticité confortent dans ses grandes lignes le modèle proposé, en particulier la présence dans les plans $\{111\}$ de barrières sessiles prévues théoriquement par ce modèle. Au niveau macroplastique, c'est-à-dire pour une déformation à vitesse imposée telle que l'essai de compression réalisé sur une machine Instron, le modèle proposé pour décrire les propriétés particulières des dislocations du soufre α conduit à prédire, outre la prédominance des glissements $\langle 110 \rangle \{111\}$ précédents, un mode de déformation particulier, apparenté de très près au maclage, que nous allons préciser dans ce paragraphe.

Différentes orientations de l'axe de contrainte ont été choisies dans le but de tester, à l'échelle macroscopique de la plasticité, deux conséquences du modèle :

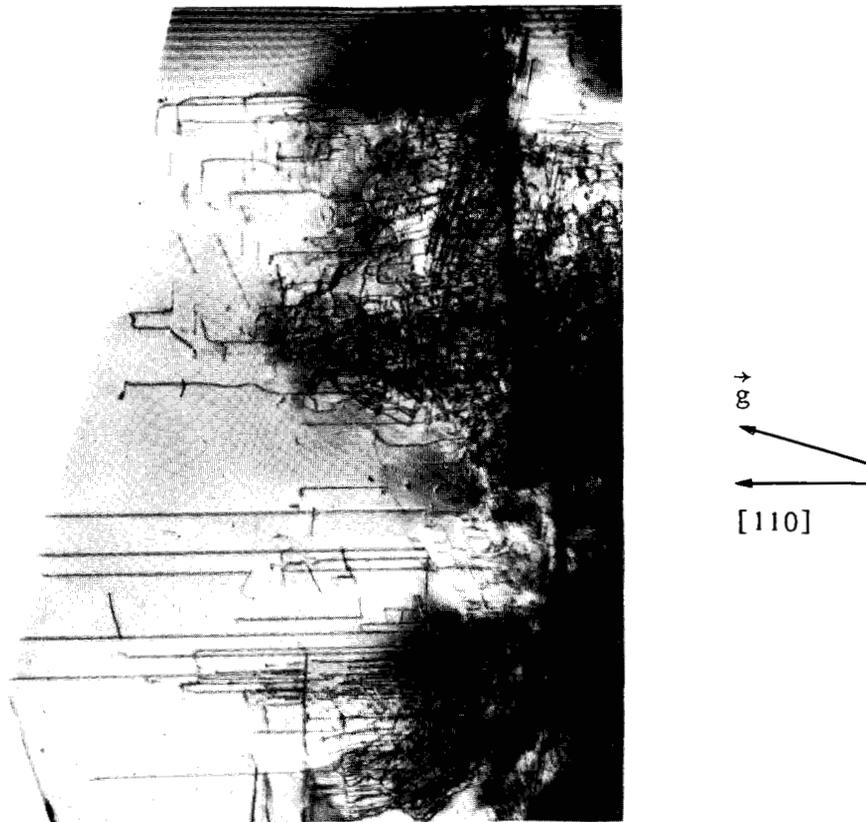
1 : La "facilité" relative du glissement dans les différents systèmes, favorisant ou non la formation de barrières. Il s'agit ici essentiellement d'une approche traditionnelle de la plasticité (éléments géométriques du glissement, limite élastique,...).

2 : Le maclage possible du cristal à partir des barrières formées. Le modèle suggère en effet des situations sessiles où la contrainte, agissant sur les dislocations partielles, pourrait favoriser l'apparition d'un maclage.

Ces orientations, libellées de 0 à 5, sont repérées dans le triangle standard reproduit sur la figure 14. Les orientations 0 et 1 sont des orientations de glissement "facile" sur les plans $\{111\}$ dans les directions $\langle 110 \rangle$. Les orientations 2,3,4,5, sont des orientations "difficiles", soit sur les plans $\{111\}$ dans les directions $\langle 011 \rangle$ ou $\langle 101 \rangle$, soit sur le plan (001). La table III résume les systèmes de glissement attendus, les mieux sollicités compte-tenu des facteurs de Schmid, et les résultats obtenus. Ceux-ci confirment les systèmes de glissement prévus par le modèle et un mode effectif de



- *Figure 7* : Boucles $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ émises à partir de fissures. Lames (001).
 - a : Agrandissement partie figure 5 - Réflexion $(2\bar{2}2)$ ($\times 25$)
 - b : Autre lame - Fissure plane dans le plan (110) - Réflexion $(\bar{2}22)$ ($\times 15$)



- *Figure 8* : Longues dislocations à caractère vis $\frac{1}{2} [110]$ générées au cours de la croissance. Lame $\{111\}$. Réflexion (222) . ($\times 10$)
Largeur du champ : ~ 9 mm



$$\frac{\sigma_c}{\mu} \approx \frac{1}{R} \left[\frac{\gamma_s \cdot L}{\mu} \right]^{1/2} \quad (\text{Friedel 1964})$$

Prenant $\gamma_s \approx \frac{\mu b}{10}$ pour l'énergie de surface de la fissure, $R \approx 10^{-3}$ m pour la taille de la zone relaxée (approximativement celle de la boucle [100] externe) et $L \approx 10^{-2}$ m pour longueur de la fissure (figure 5), on obtient une estimation supérieure de la limite élastique pour le glissement (001) [100], soit $\sigma_c \approx 10^{-3} \mu$.

Cette valeur est d'un ordre de grandeur raisonnable pour un glissement thermiquement activé à température ambiante de dislocations dissociées à caractère sessile comme celui décrit précédemment.

• V-3-1-2 : Relaxation plastique dans les plans {111} :

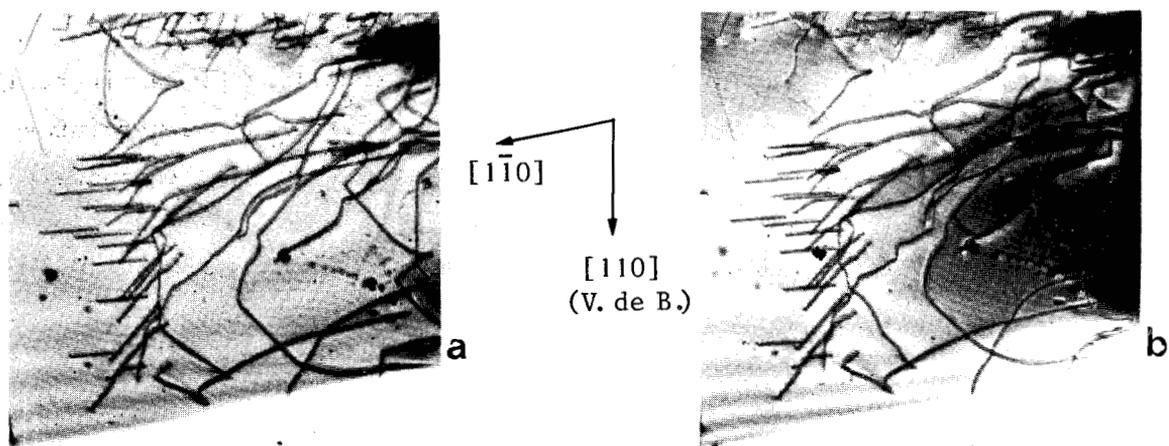
Une relaxation plastique se produit également dans les plans {111}. Celle-ci n'apparaît pas de façon évidente dans une lame (001) comme celle de la figure 5. Les plans {111} sont en effet trop fortement inclinés par rapport à la surface de la lame ($\sim 80^\circ$) pour que les boucles émises dans ces plans soient clairement différenciées de la largeur de fissure elle-même. L'activité importante observée tout au long des fissures, et son extension limitée, traduit sans doute cette relaxation. Celle-ci est bien mise en évidence sur la figure 11, qui est un agrandissement d'une partie de la figure 8 (lame (1 $\bar{1}$ 1)). De longs écheveaux de dislocations émises par la fissure sont ici bien visibles. Ces dislocations ont pour vecteur de Burgers $\frac{1}{2}$ [110]. La relaxation plastique se produit ici sur des distances beaucoup plus grandes que dans le plan (001) ($R \approx L$) et très clairement sans orientation préférentielle a priori des dislocations de glissement. Ceci est en accord avec les prévisions du modèle, et montre que le glissement {111} <110> semble bien être plus facile que le glissement (001) <110> ou [100].

• V-3-2 : Mobilité des dislocations individuelles dans les plans {111}

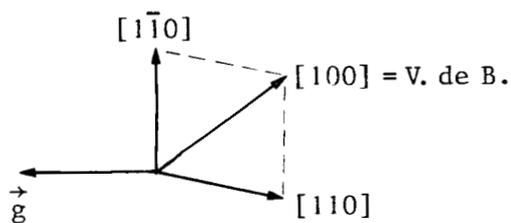
Des différences marquées apparaissent en ce qui concerne les mobilités des dislocations individuelles dans les plans {111}, dépendant de leur caractère.

• Cas des dislocations $\frac{1}{2}$ <011> ou $\frac{1}{2}$ <101> :

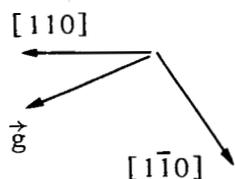
Les cinq dislocations repérées sur la figure 12 a ont un vecteur de Burgers $\frac{1}{2}$ [011] et se trouvent dans un plan (1 $\bar{1}$ 1). Les dislocations 1, 3 et peut-être 2, sont courbes dans leur plan de glissement. Les dislocations



- *Figure 9* : a : Dislocations de croissance dans le plan de base. Lamelle (001)
b : Effet d'une contrainte accidentelle. Réflexion (222) ($\times 14$)



- *Figure 10* : Boucles [100] émises en tête de fissure (agrandissement figure 5, partie centrale). ($\times 25$)



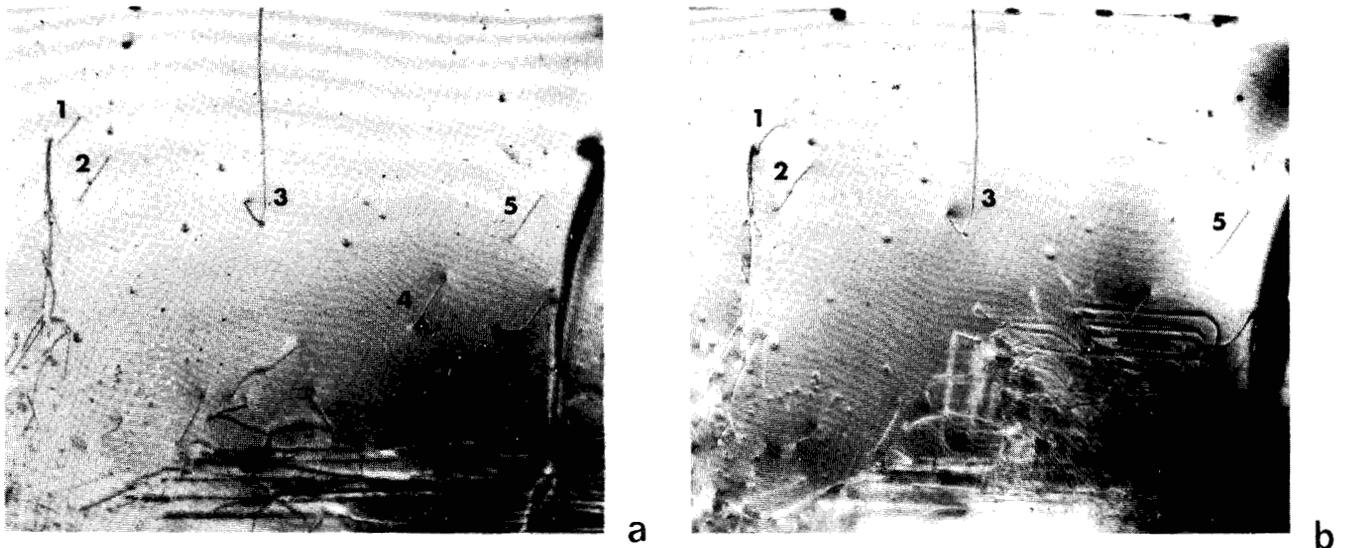
- *Figure 11* : Lamelle ($1\bar{1}1$). Echeveaux de dislocations $\frac{1}{2}$ [110] émises dans le plan de la lame à partir d'une fissure. (Agrandissement d'une partie de la figure 8). Réflexion (222) ($\times 28$)



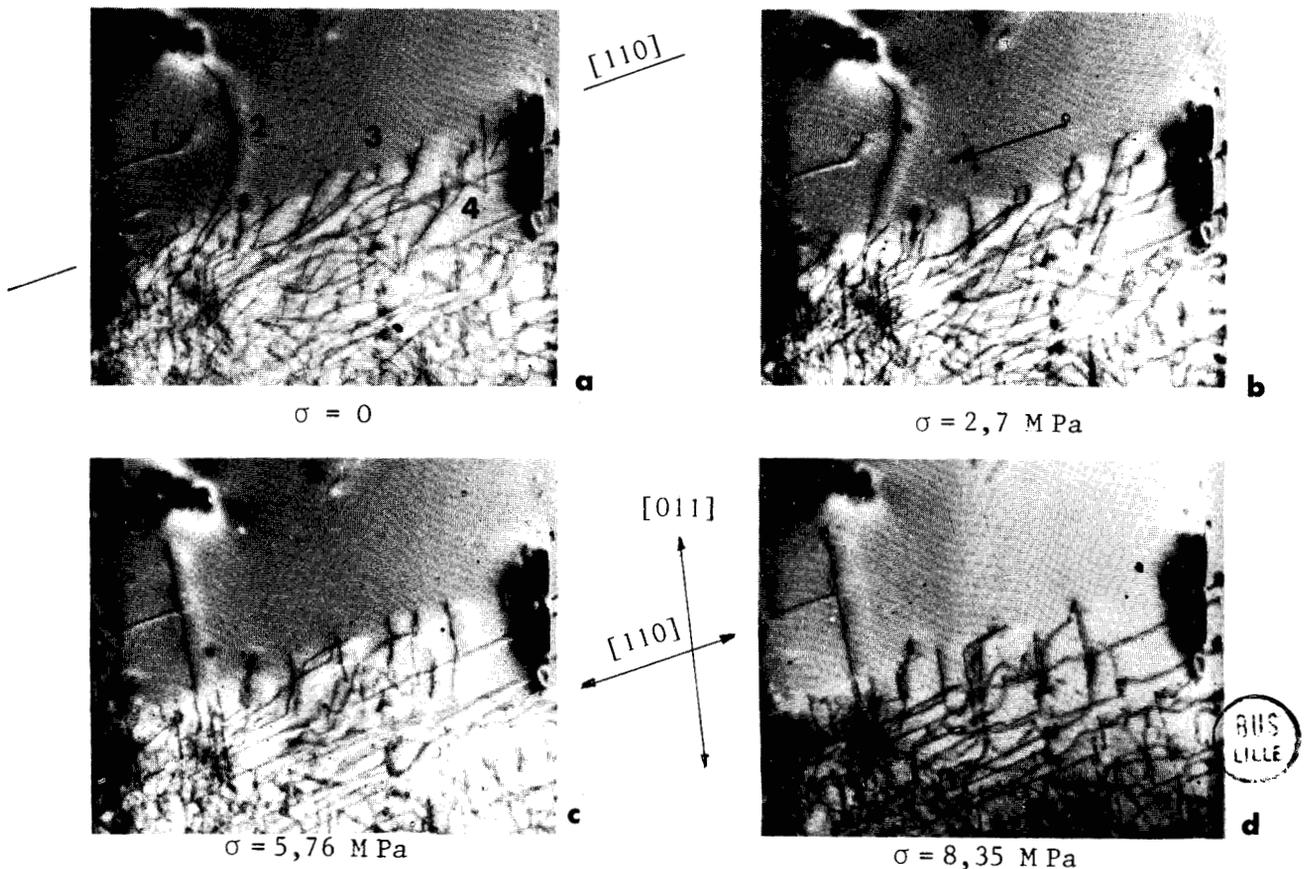
4 et 5 sont purement vis et remarquablement rectilignes. La figure 12 b montre l'évolution de ces dislocations sous l'effet des contraintes induites par une fissure, introduite accidentellement. Celle-ci apparaît dans la partie inférieure droite du cliché 12 b, accompagnée d'un nuage de dislocations de relaxation, basales, générées par sa propagation. Le cliché 12 b montre clairement que les dislocations vis $\frac{1}{2} [011]$ restent complètement sessiles sous l'effet des fortes contraintes induites alors que les boucles mixtes se courbent à des contraintes beaucoup plus faibles. On peut aisément déterminer, pour la dislocation 1, la valeur de la contrainte nécessaire pour provoquer, à l'équilibre, la courbure observée dans le plan de glissement : elle est de l'ordre de $10^{-6} \mu$. Cette valeur est du même ordre de grandeur de celles qui induisent des mouvements microplastiques semblables dans les cristaux métalliques. Ceci montre que les systèmes de glissement $\{111\} \langle 011 \rangle$ ne sont pas très difficiles à activer, sauf pour des directions de ligne particulières dans ces plans. Le comportement sessile des dislocations vis $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle$ est en accord avec les prévisions théoriques de la table II (barrière 1).

• Cas des dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$:

La figure 13 reproduit quelques extraits d'une expérience de microdéformation (paragraphe IV-4-1) réalisée en traction sur une éprouvette d'orientation 3 (paragraphe V-4). Les dislocations observées sont toutes de croissance, regroupées en faisceau à partir du germe légèrement apparent dans la partie inférieure gauche des clichés (la lame était par ailleurs parfaite). Toutes ces dislocations ont pour vecteur de Burgers $\frac{1}{2} [110]$. La dislocation 1 est dans le plan de base, allongée dans la direction vis. Les dislocations 2, 3, 4 sont dans des plans $(1\bar{1}1)$; 2 et 3 sont mixtes, 4 est sensiblement vis. L'évolution de cette configuration (clichés b, c, d) confirme le caractère "facile" du glissement $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle \{111\}$, déjà observé pour les dislocations de relaxation (figure 11). Le mouvement des dislocations mixtes 2 et 3 est déjà très apparent sur le cliché b. La contrainte correspondante, résolue dans le plan de glissement (facteur de Schmid 0,22), est de 0,59 MPa, soit $\tau \approx 8.10^{-5} \mu$. Quoique surestimée, nous ne disposons pas en effet de clichés intermédiaires dans ce cas, cette valeur est en ordre de grandeur très supérieure à la limite microélastique des cristaux ductiles ($\sim 10^{-6} \mu$). Elle pourrait signifier qu'un certain frottement de réseau existe également dans les plans $\{111\}$ pour les dislocations de glissement $\{110\}$. L'observation à plus forte contrainte (cliché d) d'une tendance à l'aligne-



- *Figure 12* : Introduction accidentelle d'une fissure entre deux expositions sur chambre de Lang : a) avant et b) après nucléation de la fissure. Noter la perturbation sur les franges de Pendellösung (forme et nombre) créée par le champ élastique dû à la fissure. Lamelle (001). Réflexion (222) ($\times 12$)



- *Figure 13* : Essai de microdéformation. Evolution sous contrainte de dislocations $\frac{1}{2}$ [110] dans un plan (1 $\bar{1}$ 1) (extraits). La flèche indique le sens de déplacement des dislocations. Réflexion ($\bar{2}\bar{2}$) ($\times 21$).

ment dans les vallées $\langle 011 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ du plan de glissement irait dans le sens de cette interprétation.

V - 4 : PLASTICITE MACROSCOPIQUE DU SOUFRE α

Les observations décrites ci-dessus mettent clairement en évidence, à l'échelle locale, les particularités de chaque système de glissement observé. Parmi ces systèmes, les glissements $\langle 110 \rangle \{111\}$ semblent être effectivement les plus faciles, en accord avec les observations antérieures par figures d'attaque et indentations. Ces résultats de microplasticité confortent dans ses grandes lignes le modèle proposé, en particulier la présence dans les plans $\{111\}$ de barrières sessiles prévues théoriquement par ce modèle. Au niveau macroplastique, c'est-à-dire pour une déformation à vitesse imposée telle que l'essai de compression réalisé sur une machine Instron, le modèle proposé pour décrire les propriétés particulières des dislocations du soufre α conduit à prédire, outre la prédominance des glissements $\langle 110 \rangle \{111\}$ précédents, un mode de déformation particulier, apparenté de très près au maclage, que nous allons préciser dans ce paragraphe.

Différentes orientations de l'axe de contrainte ont été choisies dans le but de tester, à l'échelle macroscopique de la plasticité, deux conséquences du modèle :

1 : La "facilité" relative du glissement dans les différents systèmes, favorisant ou non la formation de barrières. Il s'agit ici essentiellement d'une approche traditionnelle de la plasticité (éléments géométriques du glissement, limite élastique,...).

2 : Le maclage possible du cristal à partir des barrières formées. Le modèle suggère en effet des situations sessiles où la contrainte, agissant sur les dislocations partielles, pourrait favoriser l'apparition d'un maclage.

Ces orientations, libellées de 0 à 5, sont repérées dans le triangle standard reproduit sur la figure 14. Les orientations 0 et 1 sont des orientations de glissement "facile" sur les plans $\{111\}$ dans les directions $\langle 110 \rangle$. Les orientations 2,3,4,5, sont des orientations "difficiles", soit sur les plans $\{111\}$ dans les directions $\langle 011 \rangle$ ou $\langle 101 \rangle$, soit sur le plan (001). La table III résume les systèmes de glissement attendus, les mieux sollicités compte-tenu des facteurs de Schmid, et les résultats obtenus. Ceux-ci confirment les systèmes de glissement prévus par le modèle et un mode effectif de

déformation par maclage*, observé ici pour la première fois dans le soufre α .

- V-4-1 : Essais mécaniques

Les essais de compression ont été réalisés à la vitesse de déplacement la plus faible de la traverse mobile (5 μm par minute), ce qui correspond à une vitesse de déformation des éprouvettes de l'ordre de $7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Tous ces essais ont naturellement mis en évidence le caractère particulièrement fragile du soufre α : à cette vitesse, et quelque soit l'orientation, la plupart des éprouvettes, même abrasées, se sont rompues, le plus souvent par éclatement, sans déformation plastique préalable apparente. Les échecs ont été plus systématiques avec les cristaux fournis par J.L. Ribet qu'avec ceux fournis par E.M. Hampton (paragraphe IV-1-1). Ceci reflète probablement une qualité intrinsèque différente de ces cristaux, en nombre de dislocations. Bien qu'également presque parfaits, les cristaux Hampton ont montré, à l'observation par méthode de Lang, une densité de dislocations initiale effectivement plus grande.

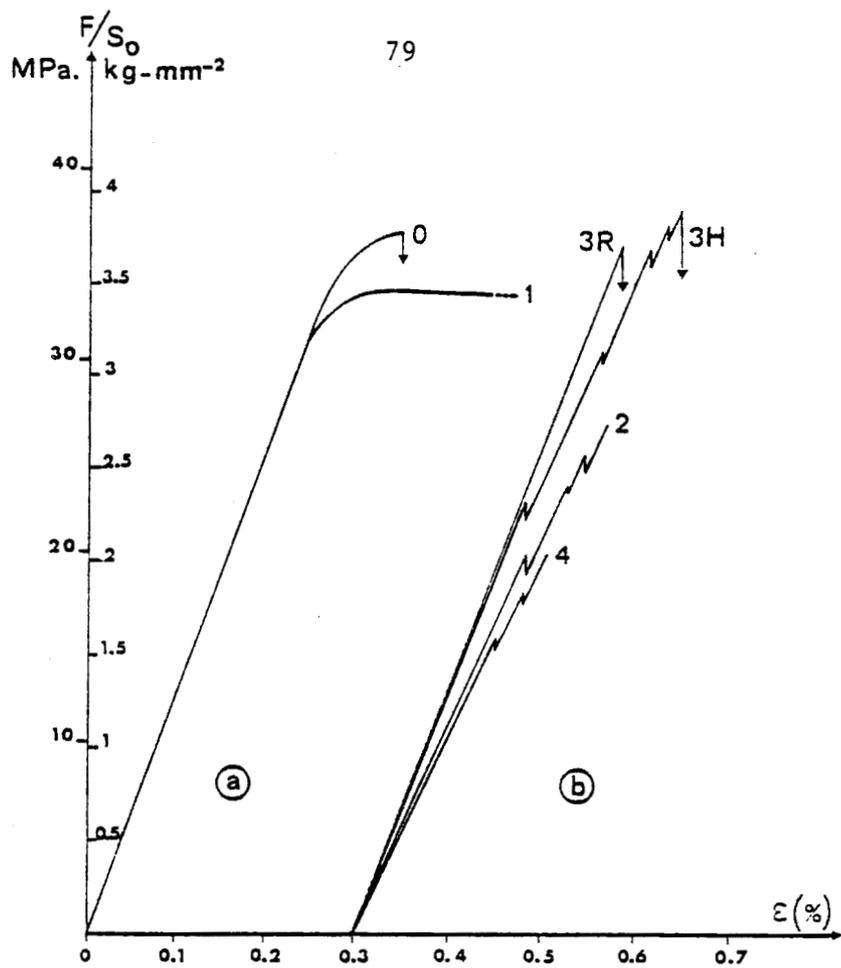
- V-4-2 : Analyse des résultats expérimentaux et discussion

- V-4-2-1 : Glissement "facile" - Cas des orientations 0 et 1 :

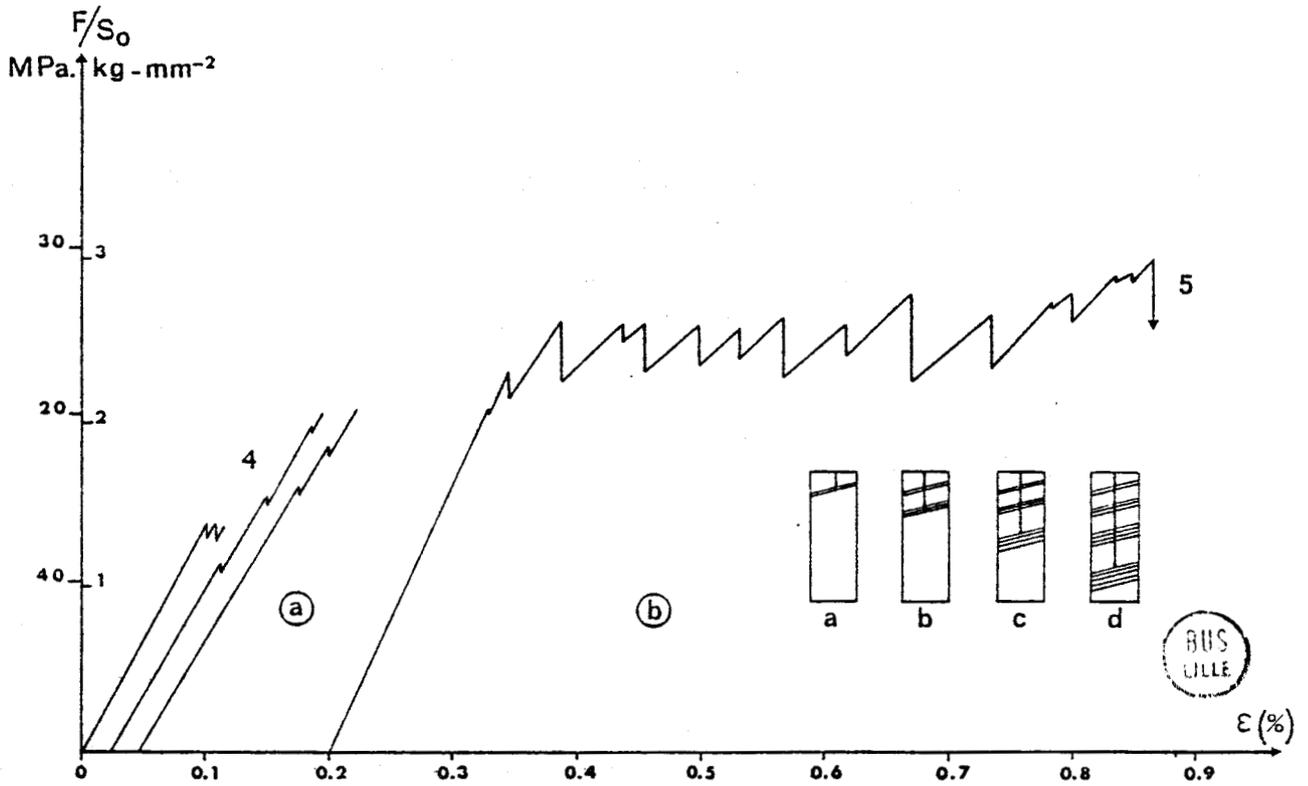
La figure 15 montre l'allure des courbes obtenues dans ces deux orientations, avant fissuration. Le décalage en amplitude observé est en accord avec la différence des facteurs de Schmid respectifs (0,47 et 0,50). La limite élastique, résolue sur le plan de glissement effectif, est de l'ordre de 15 MPa ($\sim 1,6 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$), soit environ $2 \cdot 10^{-3} \mu$. Les volumes d'activation, mesurés par relaxation de contrainte (Guiu et Pratt 1964), atteignent $8 b^3$. Ces valeurs sont caractéristiques d'une déformation par glissement, très activée thermiquement.

Peu d'essais ont permis d'atteindre la limite élastique dans ces orientations, pourtant favorablement orientées pour le glissement "facile". Ceci semble indiquer un glissement macroscopique $\{111\} \langle 110 \rangle$ difficile à initier. Une densité de dislocations initiale insuffisante n'explique pas à elle seule la fréquence des échecs. A l'inverse de l'H.M.T. par exemple (cha-

* Nous utilisons ce terme entre guillemets, pour poursuivre l'analogie avec le cas C.F.C. L'analyse structurale des transformations par cisaillement conduisant au véritable maclage de la structure selon les plans $\{111\}$ montre qu'ici ce terme est en toute rigueur impropre (paragraphe V-4-3-3). Il est en effet plus exact de décrire la nouvelle structure en terme de transformation de phase polymorphique induite sous contrainte (chapitre II).



• Figure 15 : Courbes de déformation : --a : glissement ; --b : maclage.
(origines décalées)



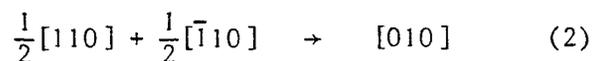
• Figure 16 : --a : Orientation 4 : Dispersion des décrochements.
--b : Orientation 5 : Maclage profus. Décrochements répétitifs à la même contrainte.
(origines décalées)

pitre VII), cette fréquence n'est pas améliorée par abrasage mécanique des surfaces avant essai. Ceci traduit par conséquent une certaine difficulté à nucléer de nouvelles dislocations à partir de sources ou à en propager le glissement. En dehors des dislocations de relaxation émises à partir des fissures, les observations par rayons X n'ont d'ailleurs jamais permis de mettre en évidence le fonctionnement de sources analogues à celles développées dans l'H.M.T. (chapitre VI).

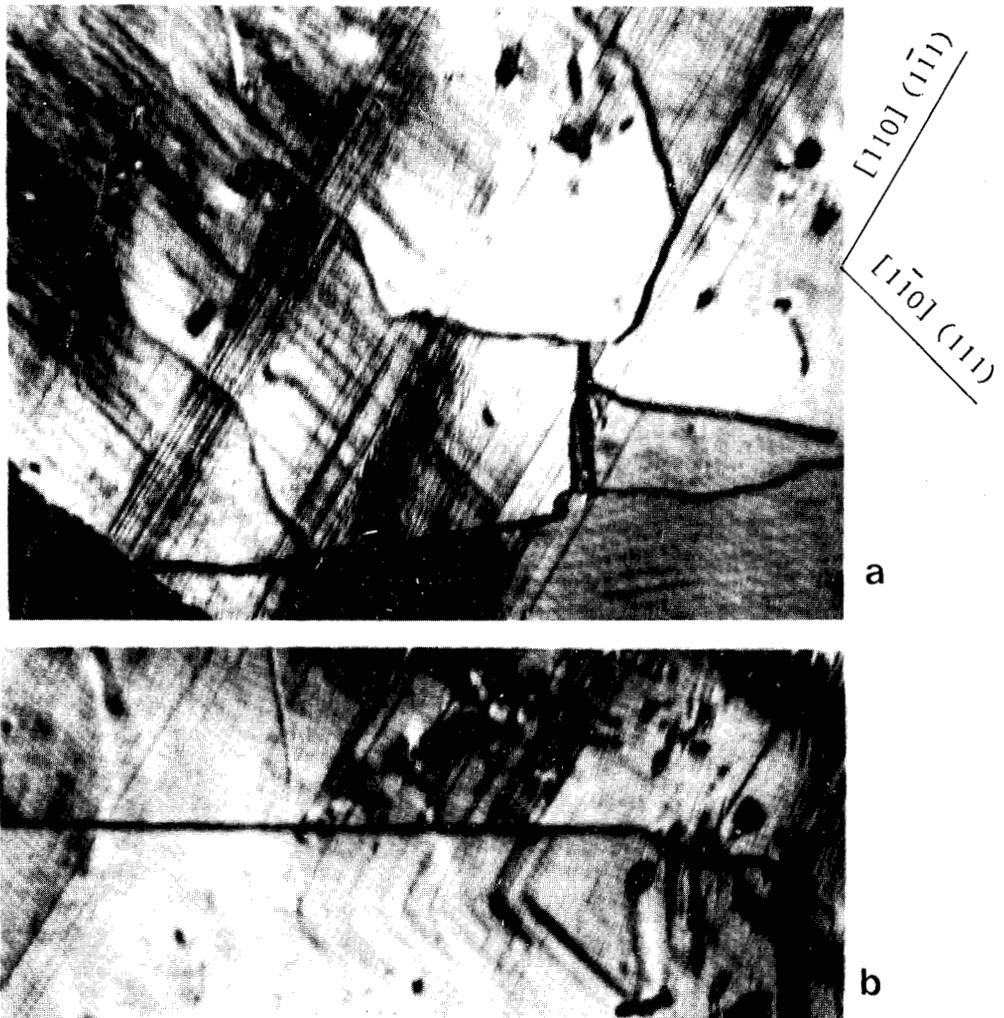
Les observations de traces de glissement sont de ce fait rares. Dans le cas de l'orientation 1 en particulier, nous ne pouvons en confirmer la géométrie : l'attaque chimique des surfaces après repolissage (éprouvettes abrasées mécaniquement avant essai) s'est révélée inopérante. Nous ferons simplement un bref commentaire à propos de l'orientation 0.

La figure 17 a montre l'aspect des traces de glissement $\{111\}$ sur la face (001) de ces éprouvettes (figure 14). Deux systèmes de glissement sont activés : le système principal attendu (111) $[1\bar{1}0]$ ($\phi = 0,47$) et un système secondaire $(1\bar{1}1)$ $[110]$ ($\phi = 0,43$). La déformation est très hétérogène ; le glissement reste localisé dans des bandes très étroites.

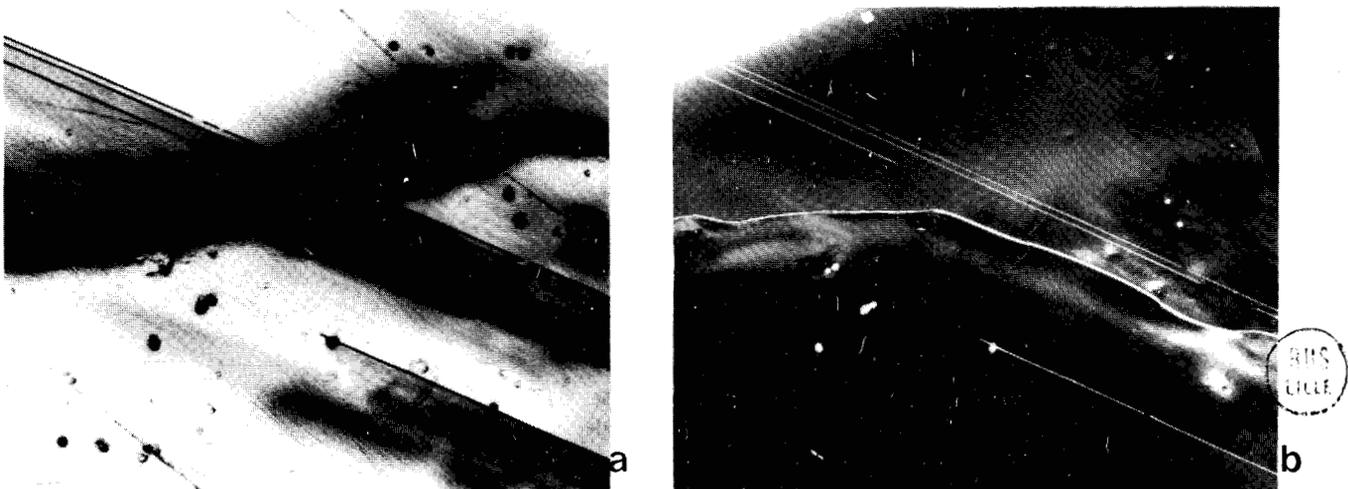
Quelque soit l'orientation, les deux vecteurs $\langle 110 \rangle$ du plan de base sont toujours presque également sollicités. L'activation des deux systèmes de glissement devrait conduire à des réactions de blocage entre dislocations $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, du type :



La réaction (1) est favorable (attraction, table II). Dans le cas particulier de l'orientation 0, les vecteurs $[100]$ et $[010]$ ne sont pas activés par la contrainte. La barrière (1), aisément formée, peut considérablement gêner le glissement macroscopique dans les plans $\{111\}$. La figure 17 b montre un exemple de lignes de glissement qui semblent bloquées par celles de l'autre système, l'intersection formant une sorte de barrière de Lomer-Cottrell. Le calcul montre que ces barrières peuvent être légèrement dissociées (table II, barrières 3,4,5), de sorte qu'une recombinaison thermiquement activée, aidée ou non par la contrainte, est toujours possible. Ceci pourrait expliquer une limite élastique relativement élevée avec un faible volume d'activation. Cette forte limite élastique mesurée sur $\langle 110 \rangle$ n'est donc pas incompatible avec le fait que le glissement $\{111\} \langle 110 \rangle$ soit le plus facile.



- *Figure 17* : Orientation 0 - Face (001) (Les 2 vecteurs de glissement sont dans la face). --a : double système de glissement (avant rupture par fissuration, visible sur ce cliché)
--b : réaction de blocage entre les 2 systèmes de glissement.



- *Figure 18* : Aspect caractéristique des lamelles maclées dans le soufre α .
--a : champ clair --b : entre analyseur et polariseur croisés
Cas de l'orientation 2 ($\times 50$)

• V-4-2-2 : Glissement "difficile" - Cas des orientations 2,3,4,5 :

Aucune de ces orientations n'a permis de mettre en évidence une déformation plastique par glissement, que ce soit dans le plan de base (001) ou dans les plans {111} (table III). Au contraire, les courbes de déformation (figures 15 et 16) ont montré pour toutes les orientations une succession de décrochements dans les pentes élastiques semblables à ceux bien connus du maclage. Le bruit qui les accompagne et l'apparition de bandes fines très localisées, visibles à l'oeil nu, en sont aussi très caractéristiques.

Toutes ces bandes sont parallèles aux plans {111}. Nous les appellerons "macles" par analogie avec la structure cubique faces centrées (paragraphe V-2) où les macles se développent effectivement dans ces plans (cf. remarque page 78).

Cette notion de macle mérite d'être analysée plus précisément, puisque le maclage apparaît ici comme l'un des modes fréquents de déformation. C'est ce que nous décrivons maintenant.

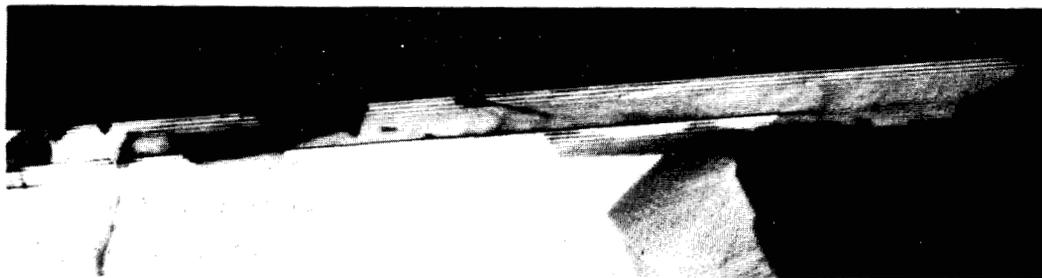
• V-4-3 : Aspects caractéristiques du maclage

Nous faisons d'abord une brève description de ses aspects principaux. Ses caractéristiques sont en bon accord avec les prévisions du modèle théorique (paragraphe V-2). Ceci nous permet d'envisager une cristallographie possible de la structure maclée.

• V-4-3-1 : Aspect général :

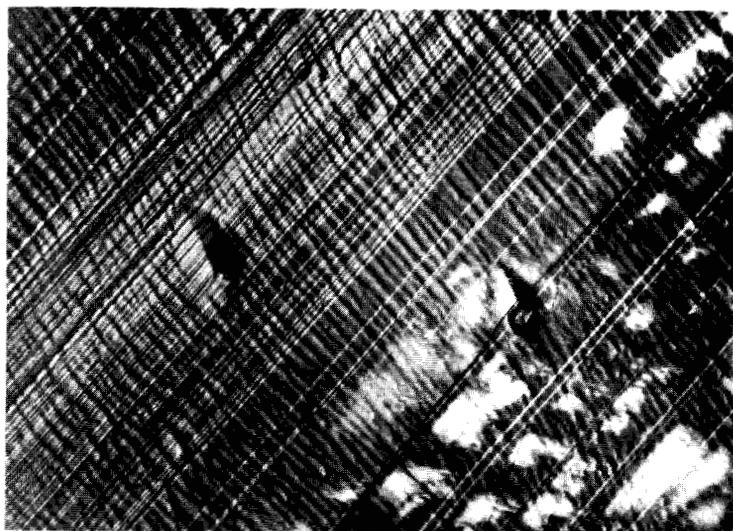
La figure 18 a et b montre l'aspect caractéristique de ces fines lamelles, visualisées sous microscope optique. La figure 19 montre un exemple typique des franges qui leur sont associées. Leur épaisseur moyenne est de l'ordre de 3 μm .

Comme nous l'avons souligné précédemment, une différence notable de comportement mécanique a été observée selon l'origine des cristaux étudiés. Les cristaux fournis par J.L. Ribet (cristaux R) n'ont donné lieu qu'à un maclage très limité, localisé très souvent dans les régions proches des têtes de compression, et dans des orientations spécifiques (2 et 4). Dans le cas de l'orientation 3, les éprouvettes ont systématiquement éclaté. En revanche, pour cette même orientation, les cristaux fournis par Hampton (cristaux H) ont produit un maclage très prolifique, comme le montre la figure 20. La figure 15 b montre, toujours pour cette orientation, les courbes

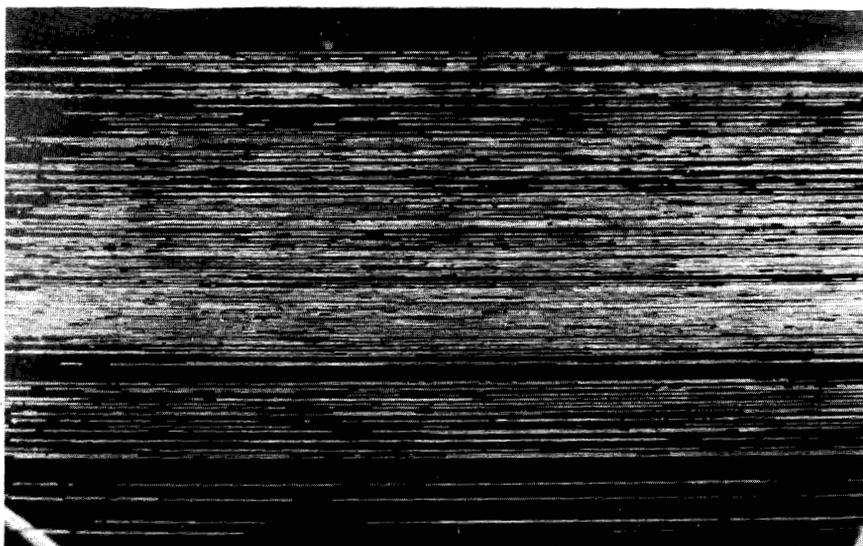


(x 150)

- *Figure 19* : Franges d'égale inclinaison délimitant un défaut plan à l'intersection d'une partie maclée et d'une partie non maclée. Noter les effets de démaillage. -- Orientation 4.--



- *Figure 20* : Cristaux "Hampton" - Maclage profus selon les plans (111). Orientation 3. (Les rides résultent du polissage chimique de la surface.)



(x 100)

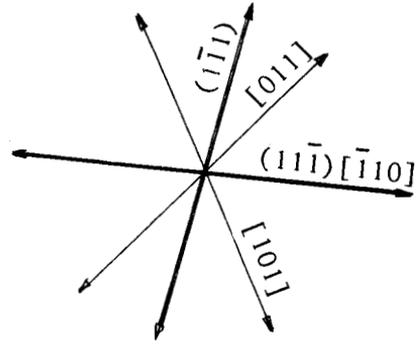
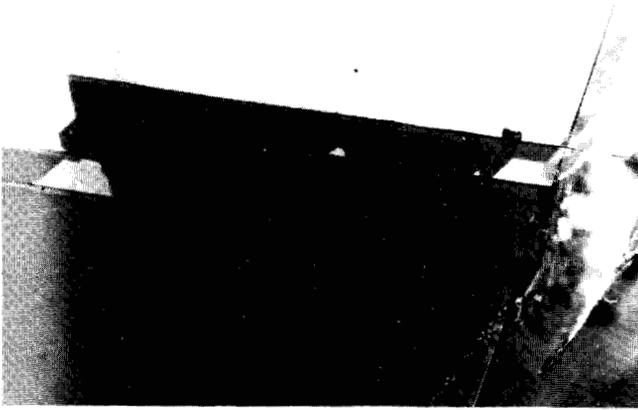
- *Figure 21* : Cristaux "Hampton" - Orientation 5 - Maclage répétitif accompagnant la propagation d'une fissure (Plans (111)).

3R et 3H correspondantes. Les éprouvettes R ont éclaté à une contrainte sensiblement égale à celle qui a donné lieu à un maclage répétitif des éprouvettes H, de l'ordre de $1,85 \text{ kg/mm}^2$ ($\sim 18 \text{ MPa}$), dans le plan (111) effectivement le plus contraint (table III). La figure 16 b montre un cas très particulier de maclage répétitif associé à la propagation d'une fissure (orientation 5, cristaux H). Celle-ci s'est initiée à partir du plateau supérieur (dessin a) et s'est propagée verticalement vers le bas. La courbe de déformation montre une succession de décrochements en dents de scie, tous initiés à la même contrainte. Ces décrochements correspondent à des avancées successives de la fissure, et à des arrêts, accompagnés de l'émission de macles (dessins b,c,d). La figure 21 montre un extrait de la surface de l'éprouvette, par ailleurs entièrement maclée.

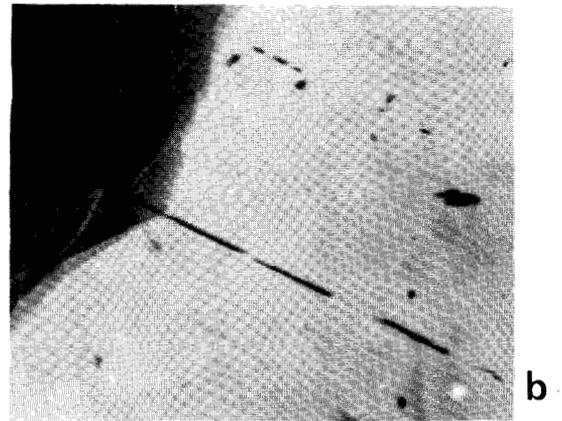
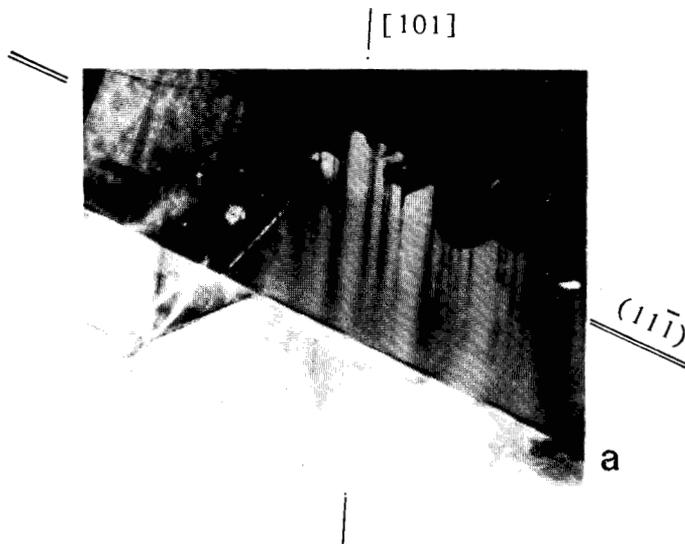
- Démaclage : Ces lamelles de macle sont métastables. Elles se démaclent aisément, directement sur la platine du microscope, sous l'effet de la lumière. Il est difficile de préciser si cet effet résulte de la lumière elle-même, en tant que rayonnement (paragraphe III-1-1), ou d'un échauffement local de l'éprouvette dû à ce rayonnement. Ces macles restent stables à faible intensité lumineuse, ce qui semble indiquer que le démaclage est probablement corrélé à un effet de température.

Le démaclage fait apparaître, dans les plans {111}, des directions particulières des bordures de macles. Sur la figure 22, celles-ci sont bordées par les 3 directions [011], [101] et $[\bar{1}10]$ du plan (11 $\bar{1}$). Sur la figure 23, la direction [101] est nettement privilégiée dans le processus de démaclage. Les figures 24 et 25 montrent deux exemples particulièrement frappants qui associent au retrait de la macle les directions [211] des plans {111}. Ceci confère un aspect très dissymétrique à la macle résiduelle (figure 25 a), son effacement semblant gouverné par ces directions. Comme nous le verrons plus loin, les directions $\langle 211 \rangle$, mais aussi $\langle 101 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$, jouent probablement un rôle important dans le processus de maclage lui-même.

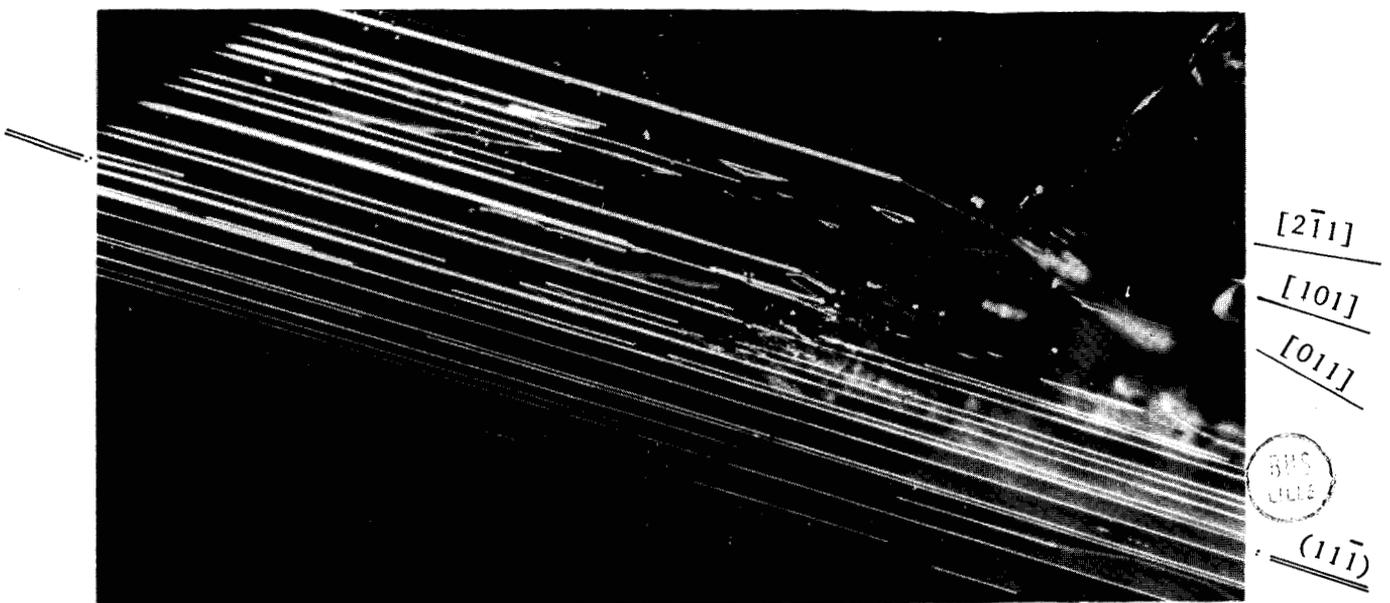
- Intersections de macles : Ces macles peuvent, ou se croiser sans interaction apparente (figure 26), ou venir se bloquer sur l'autre sans traversée (figure 27 a), ou encore créer une fissure à l'intersection. La figure 27 a et b montre deux exemples qui mettent bien en évidence l'amorce d'une fissuration au croisement de deux systèmes de macles. Le phénomène de clivage généré au croisement de 2 macles est bien connu dans les métaux (Levasseur 1971). Il pourrait expliquer l'éclatement fréquent de nos éprouvettes, par



• *Figure 22* : Exemples de démaclage - Cas de l'orientation 4. ($\times 100$)



• *Figure 23* : Autre exemple dans l'orientation 4 (cristaux Ribet) :
 —.a : Cliché en transmission - Analyseur et polariseur croisés.
 —.b : Champ clair correspondant. ($\times 73$)



• *Figure 24* : Contrastes curieux des macles résiduelles - Orientation 4 - cliché en transmission. ($\times 150$)

un phénomène de double maclage catastrophique, extrêmement rapide.

Les mécanismes de croisement de macles ont été étudiés par Cahn (1953) dans l'uranium α orthorhombique, Sleeswyk (1962), et Levasseur (1971) dans le fer α . D'une manière générale, ces mécanismes sont complexes et dépendent de façon très sélective de la géométrie des macles qui se croisent. Nous n'entrerons pas dans ce détail. Il suppose une analyse expérimentale très fine des intersections que nous n'avons pas réalisée. Quelques remarques peuvent cependant être faites sur l'origine de ces macles.

• V-4-3-2 : Hypothèse sur l'origine probable du maclage :

Cette hypothèse repose sur 3 propriétés principales qui se dégagent des observations :

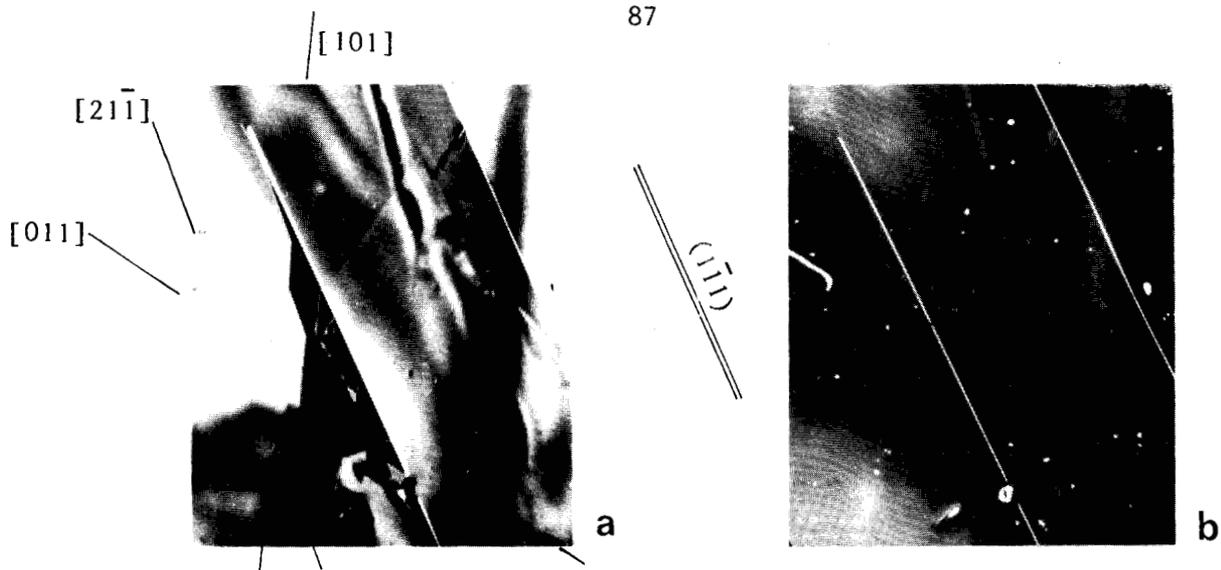
1 : Le maclage est d'origine mécanique, induit sous contrainte. Il met donc en jeu un cisaillement de la structure.

2 : Il s'initie très probablement à partir des dislocations préexistantes ou générées par des concentrations locales de contraintes (cas de la propagation d'une fissure, orientation 5). Le caractère très prolifique du maclage dans les cristaux Hampton, comparé à celui des cristaux Ribet, est de ce point de vue très significatif.

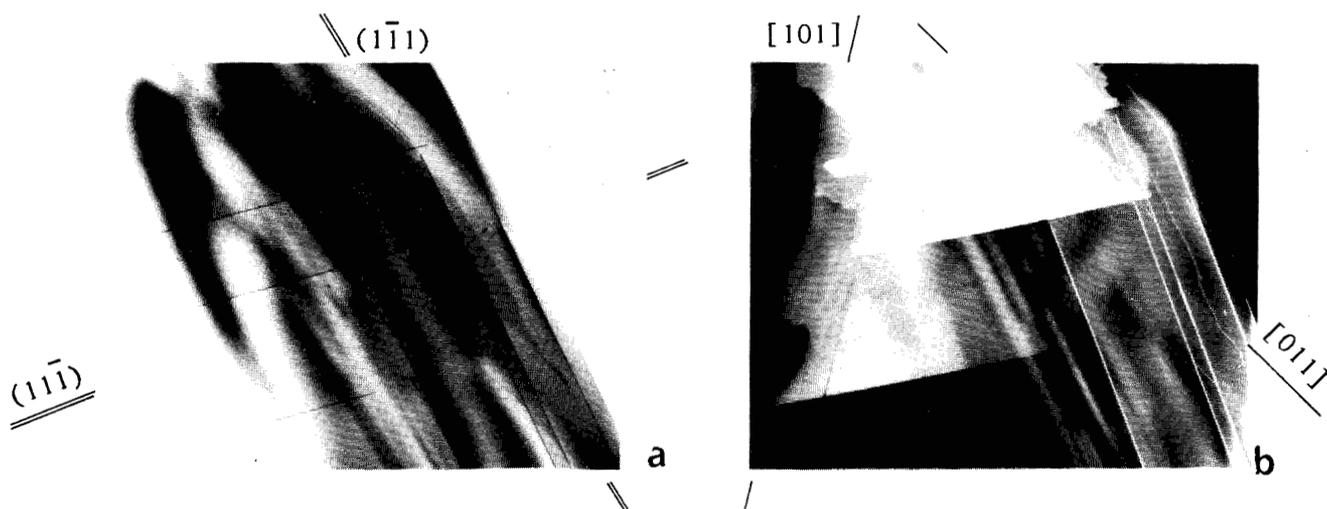
3 : Il se produit uniquement dans les plans $\{111\}$.

Cette dernière propriété est conforme à la description cristallographique de la structure et aux déductions du modèle théorique de plasticité que nous avons proposées (paragraphe V-2). Elle ne se rattache pas aux propriétés des macles de déformation dans d'autres structures orthorhombiques : dans l'uranium α , le maclage se produit dans les plans (130), (110), (172) et (112) (Cahn 1953) ; dans le polyéthylène monocristallin, Allan et al. (1973) ont mis en évidence par microscopie électronique des macles dans les plans (130) et (110). Le maclage $\{111\}$ est donc bien spécifique au soufre α déformé et le rattache, toujours par analogie, à celui de la structure cubique faces centrées.

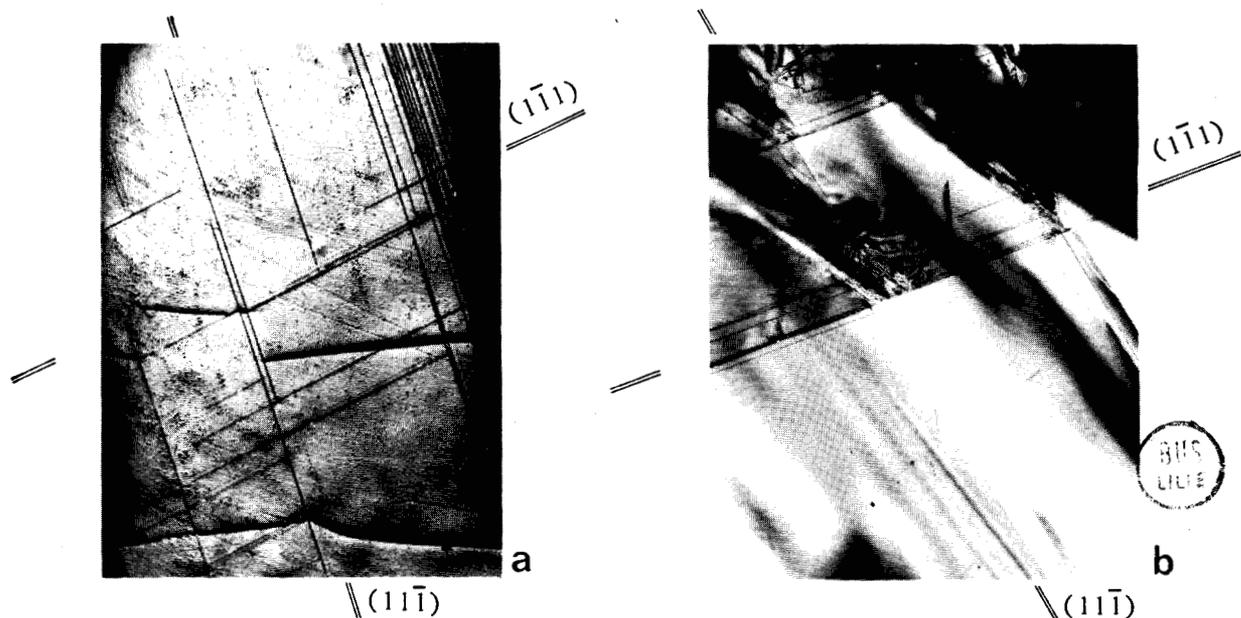
Quelque soit la structure, la formation d'une macle de déformation peut formellement se décrire à l'aide de dislocations partielles. Dans la structure cubique faces centrées, le maclage se produit par cisaillement sur les plans $\{111\}$ dans les directions $\langle 112 \rangle$. Les mécanismes de maclage proposés (Venables 1963) considèrent pour la plupart une dislocation originelle dissociée, dont une partielle est sessile et dont l'autre est glissile,



• *Figure 25* : Autre aspect des macles résiduelles - Orientation 4. ($\times 50$)
 — a : transmission. — b : réflexion, champ noir.



• *Figure 26* : Intersection de 2 systèmes de macles - Orientation 4 ($\times 30$)
 — a : réflexion — b : transmission. Noter les effets de démaillage.



• *Figure 27* : — a : Orientation 5 - Intersections de macles avec et sans fissuration.
 — b : Orientation 4 - Fissures produites systématiquement à l'intersection de 2 systèmes de macles. ($\times 30$).

de type Shockley ; son mouvement autour d'une dislocation vis servant de pôle produit par cisaillement une lamelle maclée.

Nos résultats suggèrent que les barrières $\langle 011 \rangle$ ou $\langle 101 \rangle$ qui se forment spontanément dans les plans $\{111\}$ du soufre α (paragraphe V-2-3) peuvent effectivement constituer les centres d'ancrage nécessaires à l'initiation d'un maclage. Nous avons calculé, pour les orientations 2,3,4, 5, et à partir des schémas de dissociation proposés dans la table II (barrières 1 et 2), les facteurs de Schmid des partielles de Shockley des barrières susceptibles d'être formées. Dans tous les cas, ceux-ci sont compatibles avec la germination effective des macles à partir de l'une des barrières possibles. Les résultats sont rassemblés dans les tables IV et V.

Ils permettent de dégager les conclusions suivantes :

- De nombreuses partielles ont un facteur de Schmid nul. Elles ne sont donc pas sollicitées par la contrainte. Dans ce cas, la recombinaison de la barrière, si elle se produit, ne peut se faire que par activation thermique. On peut prévoir qu'elle est difficile à température ambiante (paragraphe V-3, figure 12). Les dislocations vis $\langle 011 \rangle$ ou $\langle 101 \rangle$, ou mixtes alignées selon $\langle AC \rangle$, sont de ce fait pratiquement bloquées.
- Lorsque le facteur de Schmid n'est pas nul, une recombinaison thermiquement activée, aidée par la contrainte, est théoriquement possible. L'analyse du tableau V montre que le glissement requiert alors des contraintes très élevées, soit parce que le facteur de Schmid sur la partielle à recombinaison est faible, soit parce que le facteur de Schmid sur la dislocation parfaite recombinaison est aussi faible. Dans les deux cas, étant donnée la dissociation probablement large des barrières considérées (table II), il faudrait appliquer à l'éprouvette une contrainte certainement très supérieure à celle qui a finalement provoqué le maclage.
- Pour ces 4 orientations, la situation est donc très favorable à un maclage de la structure à partir des barrières pour lesquelles l'une des partielles est bloquée. Un cisaillement peut alors être généré par le mouvement de l'autre partielle, généralement très contrainte. Nous en résumons ci-dessous les possibilités, prévues en choisissant dans la table V, pour chaque orientation, la partielle la plus contrainte appartenant à la barrière la plus stable.

Plan	Parfaites	Orientations			
		2	3	4	5
(111) = d	$[\bar{1}01]$	0,41	0,42	0,21	0,29
	$[0\bar{1}1]$	0,32	0,50	0,27	0,36
$(1\bar{1}1)$ = a	$[10\bar{1}]$	0,11	0,33	0,37	0,31
	$[011]$	0,20	0,45	0,18	0,11
$(11\bar{1})$ = c	$[101]$	0,31	0,16	0,47	0,42
	$[011]$	0,38	0,14	0,29	0,22
$(\bar{1}11)$ = b	$[101]$	0,19	0	0	0
	$[0\bar{1}1]$	0,08			

Table IV : Facteurs de Schmid des dislocations parfaites.

Pour les orientations 3,4,5, l'une des faces est le plan $(\bar{1}11)$.

Parfaites	Dissociation	Partielles	Orientations			
			2	3	4	5
$[101]$ = $\vec{D}\vec{A}$	$\left\{ \begin{array}{l} \vec{D}\vec{\beta} + \vec{\beta}\vec{\gamma} + \vec{\gamma}\vec{A} \\ \vec{D}\vec{\beta} + \vec{\beta}\vec{\delta} + \vec{\delta}\vec{A} \\ \vec{D}\vec{\alpha} + \vec{\alpha}\vec{\gamma} + \vec{\gamma}\vec{A} \end{array} \right.$	$\vec{D}\vec{\alpha} - (a)$	0,22	0,44	0,01	0,05
		$\vec{\gamma}\vec{A} - (c)$	0,25	0,14	0,49	0,46
		$\vec{D}\vec{\beta} - (b)$	0,22	0	0	0
		$\vec{\delta}\vec{A} - (d)$	0,18	0,43	0,24	0,34
$[011]$ = $\vec{D}\vec{B}$	$\left\{ \begin{array}{l} \vec{D}\vec{\alpha} + \vec{\alpha}\vec{\delta} + \vec{\delta}\vec{B} \\ \vec{D}\vec{\alpha} + \vec{\alpha}\vec{\gamma} + \vec{\gamma}\vec{B} \\ \vec{D}\vec{\beta} + \vec{\beta}\vec{\gamma} + \vec{\gamma}\vec{B} \end{array} \right.$	$\vec{D}\vec{\beta} - (b)$	0,22	0	0	0
		$\vec{\gamma}\vec{B} - (c)$	0,31	0,09	0,08	0,03
		$\vec{D}\vec{\alpha} - (a)$	0,22	0,44	0,01	0,05
		$\vec{\delta}\vec{B} - (d)$	0,37	0,26	0,12	0,15
$[\bar{1}01]$ = $\vec{C}\vec{B}$	$\left\{ \begin{array}{l} \vec{C}\vec{\alpha} + \vec{\alpha}\vec{\delta} + \vec{\delta}\vec{B} \\ \vec{C}\vec{\alpha} + \vec{\alpha}\vec{\gamma} + \vec{\gamma}\vec{B} \\ \vec{C}\vec{\beta} + \vec{\beta}\vec{\delta} + \vec{\delta}\vec{B} \end{array} \right.$	$\vec{C}\vec{\beta} - (b)$	0	0	0	0
		$\vec{\delta}\vec{B} - (d)$	0,37	0,26	0,12	0,15
		$\vec{C}\vec{\alpha} - (a)$	0	0,14	0,42	0,37
		$\vec{\gamma}\vec{B} - (c)$	0,31	0,09	0,08	0,03
$[0\bar{1}1]$ = $\vec{C}\vec{A}$	$\left\{ \begin{array}{l} \vec{C}\vec{\beta} + \vec{\beta}\vec{\delta} + \vec{\delta}\vec{A} \\ \vec{C}\vec{\beta} + \vec{\beta}\vec{\gamma} + \vec{\gamma}\vec{A} \\ \vec{C}\vec{\alpha} + \vec{\alpha}\vec{\delta} + \vec{\delta}\vec{A} \end{array} \right.$	$\vec{C}\vec{\alpha} - (a)$	0	0,14	0,42	0,37
		$\vec{\delta}\vec{A} - (d)$	0,18	0,43	0,24	0,34
		$\vec{C}\vec{\beta} - (b)$	0	0	0	0
		$\vec{\gamma}\vec{A} - (c)$	0,25	0,14	0,49	0,46

Table V : Facteurs de Schmid des dislocations partielles.



Orientation	Partielle	Plan et direction cisaillement	ϕ	Maclage observé (table III)
2	$\vec{\delta B} - (d)$	$(111) [\bar{2}11]$	0,37	(111) principal
	$\vec{\gamma B} - (c)$	$(11\bar{1}) [\bar{1}21]$	0,31	$(11\bar{1})$ secondaire
3	$\vec{\delta A} - (d)$	$(111) [1\bar{2}1]$	0,43	(111) principal
	$\vec{D\alpha} - (a)$	$(1\bar{1}1) [121]$	0,44	?
4	$\vec{\gamma A} - (c)$	$(11\bar{1}) [2\bar{1}1]$	0,49	$(11\bar{1})$ principal
	$\vec{C\alpha} - (a)$	$(1\bar{1}1) [2\bar{1}1]$	0,42	$(1\bar{1}1)$ secondaire
5	$\vec{\gamma A} - (c)$	$(11\bar{1}) [2\bar{1}1]$	0,46	$(11\bar{1})$ principal
	$\vec{C\alpha} - (a)$	$(1\bar{1}1) [2\bar{1}1]$	0,37	$(1\bar{1}1)$ secondaire

Table 6 : Caractéristiques géométriques des macles possibles

Les résultats de ce tableau sont en très bon accord avec les observations (table III). On notera en particulier, à propos des figures 24 et 25, que les directions $\langle 211 \rangle$ qui apparaissent en bordure de macles résiduelles correspondent effectivement aux directions de cisaillement prévues par la table. De même, la direction $[101]$ d'effacement des macles des figures 23 et 26 (orientation 4) est en accord avec les prévisions des tables IV et V.

Ces résultats sont cohérents avec le modèle théorique proposé. Nous n'en avons pas approfondi l'analyse. En particulier, nous n'avons pas cherché à développer, pour le moment, un modèle qui explicite l'épaississement de la lamelle maclée à partir de la barrière formée. Nous ferons simplement une remarque à propos de la contrainte de maclage. La valeur de cette contrainte est difficile à déterminer. La figure 16 a montre, dans le cas particulier de l'orientation 4, la dispersion des résultats en fonction des différents essais. La figure 15 montre que les valeurs de contraintes s'échelonnent entre 1,5 et 3,7 kgs/mm² (~ 15 MPa et 36 MPa). Elles sont inférieures à celles du glissement "facile", ce qui montre que le maclage est le mode de déformation dominant du soufre α .

On peut déduire de ces courbes un ordre de grandeur de l'énergie de

de faute d'empilement γ correspondant aux contraintes de maclage par la relation $\sigma = \frac{\gamma}{b}$ (Friedel 1964). C'est une relation très approchée qui exprime simplement que la force nécessaire pour déplacer la partielle est contrebalancée essentiellement par l'accroissement de l'énergie superficielle de la faute créée. Prenant une valeur moyenne de la contrainte résolue sur le plan de macle $\sigma \approx 13 \text{ MPa}$ ($\frac{F}{S_0} \sim 2,65 \text{ kgs/mm}^2$, figure 16 b, et $\phi \sim 0,50$), on déduit :

$$\frac{\sigma}{\mu} \approx \frac{\gamma}{\mu b} = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

où b représente le vecteur de Shockley correspondant. Cette valeur est d'un ordre de grandeur comparable à celles mesurées dans la structure cubique faces centrées. On en tire :

$$\gamma \approx 8 \text{ ergs/cm}^2$$

soit, pour les dislocations $\langle 011 \rangle$ par exemple (table II), des largeurs de dissociation de l'ordre de 300 à 400 Å (50 à 60 b). Ces largeurs ne sont pas négligeables. Les barrières ainsi formées sont très efficaces, en accord avec nos observations.

• V-4-3-3 : Considérations structurales sur la nature des lamelles maclées :

En l'absence de toute détermination expérimentale de leur structure cristallographique (celle-ci n'est pas aisée, compte-tenu de leur finesse), on peut simplement émettre quelques hypothèses sur leur nature probable, compte-tenu des données suivantes que suggèrent les observations :

1 : Elles résultent d'un cisaillement plan sur plan des plans $\{111\}$ dans la direction probable $\langle 211 \rangle$ ou $\langle 121 \rangle$. Nos résultats sont compatibles avec un cisaillement produit par le passage de dislocations partielles de vecteur de Burgers $\frac{1}{6} \langle 211 \rangle$ ou $\frac{1}{6} \langle 121 \rangle$.

2 : Le volume de la maille élémentaire est inchangé, de même la distance interréticulaire entre plans $\{111\}$.

3 : Les vecteurs de base d'un plan $\{111\}$ sont communs aux deux structures. Cette condition peut n'être pas très restrictive. Des réseaux de dislocations peuvent en effet accommoder des différences locales de structure au niveau de l'accolement (Mnyukh et Panfilova, 1973).

4 : Les distances d'approche entre anneaux ne peuvent être de beaucoup inférieures à leurs distances de Van der Waals usuelles (paragraphe III-1-3).

Nous avons envisagé, à partir de ces données, les cas simples des structures obtenues en déplaçant les blocs ... ABCABC ... de l'empilement {111} (paragraphe V-2-1) dans les directions précitées, en tenant compte des dimensions physiques réelles des anneaux. Cette démarche est tout à fait semblable à celle qui introduit formellement le maillage dans la structure cubique faces centrées à partir d'un modèle de sphères dures. L'analyse géométrique de la transformation est décrite en annexe III.

L'opération de cisaillement apparaît beaucoup plus facile dans la direction $\langle 211 \rangle$ que dans la direction $\langle 121 \rangle$. Dans ce dernier cas en effet, le cisaillement plan sur plan fait passer les anneaux d'une couche B, faiblement inclinés selon l'interface (figure 2), presque à l'aplomb de ceux de la couche A sous-jacente, au contraire du cisaillement $\langle 211 \rangle$, où l'interférence moléculaire est faible. Il se pourrait par suite que seul le cisaillement $\langle 211 \rangle$ soit possible. Ceci ne contredit pas les résultats de la table VI, et peut expliquer par contre le fait que le système de maillage $\frac{1}{6} [121] (1\bar{1}1)$, fortement contraint, n'a jamais été observé dans l'orientation 3. Si on considère les cisaillements $[211]$, la table V fournit, pour cette orientation :

$$\frac{1}{6} [\bar{2}11] (111) : \text{facteur de Schmid} : 0,26$$

$$\frac{1}{6} [\bar{2}\bar{1}1] (1\bar{1}1) : \text{facteur de Schmid} : 0,14$$

La différence des facteurs de Schmid peut ici expliquer l'absence du deuxième système. Ceci n'est pas incompatible non plus avec la contrainte non réduite de maillage plus élevée dans cette orientation, comparativement aux autres orientations (figure 15). La même remarque s'applique à l'orientation 2, pour le système secondaire.

Au contraire de la structure cubique faces centrées, les cisaillements successifs $\frac{1}{6} \langle 211 \rangle$ (ou $\frac{1}{6} \langle 121 \rangle$) font apparaître une structure cristallographiquement différente de la structure originelle. Les figures 1 et 2, annexe III, montrent qu'en dehors des vecteurs primitifs d'un plan {111} (plan de composition), les longueurs et les angles ne sont pas conservés après un cisaillement $\frac{1}{6} \langle 211 \rangle$ ou $\frac{1}{6} \langle 121 \rangle$ dès lors que la direction $\langle 111 \rangle$ d'empilement des couches successives n'est pas perpendiculaire au plan {111} de mêmes indices. Or, un caractère essentiel du maillage par cisaillement est précisément de conserver la symétrie et la structure du cristal après l'opération de cisaillement (Cahn, 1953). Les deux structures ne peuvent donc pas, dans ces conditions, être reliées entre elles par une relation de macles au sens strict

du terme. Il serait de ce fait plus exact de décrire la nouvelle structure en terme de transformation de phase allotropique induite sous contrainte. Cette structure est apparemment triclinique (annexe III). Elle ne s'apparente ni au soufre β , ni au soufre γ monocliniques (chapitre III). Elle pourrait constituer de fait un nouvel allotrope du soufre solide, si le schéma utilisé pour la décrire est vérifié.

REMARQUE :

Nous avons considéré uniquement le cisaillement plan sur plan de blocs à 4 plans d'anneaux supposés rigides (figure 2). Cette hypothèse des blocs rigides repose sur le fait que les anneaux sont fortement interconnectés à l'intérieur d'un bloc car leurs plans médians sont presque perpendiculaires entre eux. Il peut en être différemment dans le coeur d'une dislocation partielle $\frac{1}{6} \langle 211 \rangle$ cisillant un plan $\{111\}$. Deux cas peuvent en effet se présenter :

- Le coeur de la dislocation partielle est essentiellement confiné dans l'interface entre deux blocs voisins (figure 2). Son mouvement affecte peu les blocs qui peuvent donc être considérés rigides. C'est cette hypothèse que nous avons retenue (annexe III). Elle revient à admettre que la structure triclinique a sensiblement même motif que la structure α originelle. Toutefois, il n'est pas prouvé que cette structure a réellement les caractéristiques que nous indiquons. En particulier, une relaxation des anneaux peut toujours se produire après cisaillement, surtout si elle conduit à réduire sensiblement l'énergie du réseau dans le nouvel état.

- Le coeur de la dislocation partielle est étendu à l'intérieur des blocs. La disposition des anneaux à l'intérieur d'un bloc peut alors être modifiée par la présence de la dislocation, en particulier les orientations relatives des plans médians. Un bloc à 4 plans peut alors, localement, perdre son caractère rigide et le cisaillement affecter les 12 plans de l'empilement $\{111\}$. De simples arguments géométriques ne suffisent plus dans ce cas à préciser la cristallographie de la nouvelle structure, ni son motif, le cisaillement pouvant en outre être différent sur chaque plan.

Il est d'ailleurs difficile d'apprécier dans quelle mesure un cisaillement simple n'entraîne pas des mouvements corrélés de rotation des anneaux : la transformation spontanée à température ambiante du soufre γ monoclinique en soufre α orthorhombique, qui met nécessairement en jeu des rotations d'anneaux, montre que celles-ci peuvent être aisées. Une détermination exacte de la cristallographie de la nouvelle structure est ici requise, avant d'aller plus loin dans cette description.

CHAPITRE VI

COMPORTEMENT MICROPLASTIQUE

DES DISLOCATIONS

DANS L'HEXAMETHYLENE-TETRAMINE

Nous abordons dans ce chapitre, et dans le suivant, l'étude de la plasticité de l'hexaméthylène-tétramine cubique centré. Ainsi que nous l'avons précisé dans l'Introduction (chapitre I), cette étude a comporté deux volets que nous avons essayé de développer en parallèle : une approche macroscopique classique de la plasticité, à partir d'essais de déformation conventionnels à vitesse imposée (compression) et une approche plus "microscopique" à partir d'essais de microdéformation à charge imposée (fluage) effectués directement sur chambre de Lang, le déplacement et la multiplication des dislocations étant "suivis" par topographie aux rayons X (chapitre IV - paragraphe 4). Il s'agit ici de deux approches expérimentales totalement différentes, à la fois dans le principe des essais (vitesse ou contrainte imposées) et dans la gamme des déformations subies par les échantillons (quelques % dans le premier cas, quelques millièmes dans le deuxième cas). Dans l'essai de déformation à vitesse imposée, l'expérience fournit des renseignements sur les propriétés globales du comportement plastique d'un grand nombre de dislocations. Nous essayons alors d'interpréter, à partir d'observations indirectes (courbes de déformation, analyse des traces de glissement en surface), les faits expérimentaux saillants et tentons ainsi de remonter aux mécanismes élémentaires qui régissent les propriétés de glissement des dislocations et partant, leur mobilité. Dans l'essai de microdéformation, nous observons directement le comportement sous charge de la dislocation individuelle et sa réponse à la sollicitation, dans des conditions de densité faible. L'information est beaucoup plus directe et renseigne sur les mobilités relatives des différents types de dislocations (cas du soufre α par exemple). Les "échelles" d'observation ne sont donc pas les mêmes. Nous avons préféré séparer ces deux aspects et traiter d'abord, dans le présent chapitre, des résultats de microplasticité. Ces résultats éclairent, dans une certaine mesure, certains aspects de la macroplasticité. L'étude expérimentale de cette dernière est reportée au chapitre VII, de même la discussion générale que nous abordons après l'exposé des résultats expérimentaux dans leur ensemble. Nous verrons qu'il existe finalement, dans le cas de l'hexaméthylène-tétramine cubique centré, une certaine complémentarité entre ces deux types d'approches expérimentales.

VI-1 : PLASTICITE DE L'HEXAMETHYLENE - TETRAMINE - CONTEXTE DE L'ETUDE

L'intérêt de l'étude de la plasticité de l'hexaméthylène-tétramine est d'examiner dans quelle mesure et jusqu'à quel point les particularités plastiques des métaux de transition cubiques centrés, dues au comportement particulier des dislocations vis, s'étendent au cas d'un cristal moléculaire de même symétrie cristallographique mais de liaison très différente, essentiellement de type Van der Waals (chapitre III).

Au cours des vingt dernières années, en effet, il a été clairement montré que la plasticité à basse température ($T \leq 0,25 F_f$) des métaux cubiques centrés, et notamment le fer, le molybdène et le niobium qui ont été les plus étudiés de ce point de vue, est contrôlée par la structure de coeur spécifique aux dislocations vis dans ces solides (Christian 1970, Vitek 1974, Kubin 1977). Celle-ci peut se décrire par une extension non plane de ce coeur sur plusieurs plans à la fois de la zone $\langle 111 \rangle$, s'étendant de une à deux fois la longueur du vecteur de Burgers et respectant la symétrie d'ordre 3 autour de cet axe.

Il en résulte une stabilité particulière de ce caractère, qui donne aux dislocations vis une mobilité relative faible due aux recombinaisons partielles nécessaires à leur mouvement. L'activation thermique de ce mécanisme, analogue à celui des déviations du début du stade III des métaux cubiques faces centrées, rend bien compte de la limite élastique macroscopique (Escaig 1966, 1967). Une autre conséquence directe du caractère non plan du coeur des dislocations vis est l'importance, pour la plasticité, des composantes des contraintes appliquées en dehors du plan de glissement principal, c'est-à-dire l'écart à la loi de Schmid et Boas et surtout l'asymétrie traction-compression de la limite élastique qui en résulte pour les plans $\{112\}$.

La première suggestion d'une possible extension non plane du coeur des dislocations vis sur plusieurs plans à la fois est due à Hirsch (1960). Elle n'est basée que sur des arguments de symétrie du réseau cristallin. De ce point de vue, tout cristal cubique centré devrait relever des mêmes processus. Vitek a montré plus récemment, en prenant des potentiels interatomiques modèles simples, que les détails du type particulier de liaison interatomique choisi pouvaient influencer qualitativement la mobilité des dislocations vis et le comportement correspondant de la limite élastique (Vitek 1974). La quasi-totalité des observations étant jusqu'ici

limitée aux métaux de transition (colonnes V, VI et VIII), il apparaît fondamental d'étendre celles-ci à d'autres types de liaison cristalline. On peut citer à ce propos des résultats assez récents sur le tellure (Crampon et al. 1974, Farvacque et al. 1976) où on a retrouvé dans cette structure hexagonale (possédant une symétrie d'ordre 3 autour de l'axe \vec{c} du fait de l'existence de chaînes atomiques parallèles à cet axe) un blocage très analogue des dislocations vis et un comportement de même type de la limite élastique pour le glissement \vec{c} , notamment une très forte asymétrie traction-compression. Il est d'ailleurs intéressant de rappeler que les liaisons inter-chaînes du tellure, les seules à considérer en ce qui concerne la plasticité, sont dues pour l'essentiel au faible recouvrement des orbitales électroniques entre seconds voisins, et qu'elles peuvent être considérées comme qualitativement analogues à des liaisons de Van der Waals.

Dans ce contexte, l'hexaméthylène-tétramine, cristal moléculaire, est un matériau tout à fait digne d'intérêt. De structure cubique centrée, il en a les dislocations typiques ; la caractérisation par méthode de Lang des dislocations de croissance (Di-Persio et Escaig 1972, Duckett et Lang 1973) a révélé que celles-ci ont presque exclusivement pour vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$, qui est la translation la plus courte du réseau (6,079 Å), et quelquefois $\langle 100 \rangle$. Elles sont situées essentiellement dans des plans $\{110\}$ et $\{112\}$. D'autre part, les résultats de macroplasticité (chapitre VII) montrent une limite élastique à température ambiante ($T \approx 0,55 T_f$) relativement élevée, de l'ordre de $10^{-3} \mu$, sur les plans $\{110\}$ mais aussi $\{112\}$, caractérisée par des volumes d'activation très faibles, de l'ordre de 10 à $20 b^3$. Tous ces caractères sont typiques d'une plasticité contrôlée par un frottement de réseau intrinsèque analogue au cas métallique.

Si les observations expérimentales abondent en ce qui concerne la description du comportement macroplastique des métaux cubiques centrés, en revanche il existe peu d'observations directes du comportement préplastique des dislocations conduisant à leur blocage dans les orientations vis, celles-ci ne recouvrant leur mobilité qu'à la limite élastique macroscopique (Escaig 1968). L'observation in-situ du déplacement sous charge des dislocations individuelles, notamment vis, et de leur multiplication, est restée pour l'essentiel le domaine de la microscopie électronique, soit conventionnelle (Vésely 1968), soit à haute tension (Vésely 1973, Louchet 1976). A l'échelle de la topographie aux rayons X, les densités de dislocations généralement élevées et l'absorption importante rendent difficiles

l'observation des dislocations individuelles et l'étude de leur comportement sous charge. Ces observations sont rares (Pegel et Becker 1969, dans le molybdène). Dans le fer-silicium (Miltat et Bowen, 1976, 1979), le glissement se localise dans des bandes étroites où les dislocations individuelles ne sont pas résolues.

Des essais préliminaires (Di-Persio et Escaig, 1977) ont démontré la faisabilité des observations in-situ du développement d'arcs de dislocations sous contrainte dans des monocristaux d'H.M.T. presque parfaits. Leurs déplacements relativement lents permettent d'en suivre le mouvement dans le temps requis pour la prise topographique. En outre, l'importance des épaisseurs traversées par les rayons X autorise la déformation in-situ d'éprouvettes de taille proche de celle des essais de compression sur machine Instron.

Dans ce chapitre, nous décrivons quelques aspects de son comportement microplastique à température ambiante, pour essentiellement deux orientations de l'axe de contrainte.

Nous observons principalement le comportement sous charge de dislocations de croissance, et leur multiplication. En particulier, nous n'avons pas cherché à introduire des dislocations fraîches à partir des surfaces, par abrasage ou rayure convenablement orientée (George 1977). Les éprouvettes étudiées sont pour la plupart issues, volontairement, des régions voisines des germes de croissance afin de disposer au départ d'une densité de dislocations suffisante et d'une distribution plus large de vecteurs de Burgers.

VI - 2 : TECHNIQUE EXPERIMENTALE - CHOIX DES ORIENTATIONS

• VI-2-1 : Expérimentation

L'appareil de microdéformation a été décrit au chapitre IV, paragraphe 4-1. Les éprouvettes de traction ou de compression ont typiquement les dimensions $(3 \times 1 \text{ à } 1,5 \times 12) \text{mm}^3$. Certains essais de compression ont été réalisés avec des éprouvettes de taille identique à celles déformées sur machine Instron. Dans l'essai de fluage en traction, l'éprouvette est fixée aux deux mors de la micromachine par simple collage. La plupart des colles contiennent des solvants qui dissolvent l'H.M.T. Nous avons utilisé une colle Araldite spéciale à séchage lent pour minimiser les contraintes parasites dues au retrait, et à résistance au cisaillement élevée (colle AV 129).

L'expérimentation est délicate. Les diverses manipulations des lames au cours des opérations de collage induisent très facilement des dégâts superficiels auxquels les rayons X sont très sensibles. Le deuxième collage est effectué directement sur la chambre de Lang. En l'absence d'un balayage du boîtier par flux gazeux, l'évaporation du solvant de l'araldite au cours du séchage provoque une attaque chimique des surfaces des lames et un dépolissage. Les topographies prises dans ces conditions montrent un affaiblissement général des contrastes et un accroissement de la diffusion. Dans certains cas, il est nécessaire de repolir chimiquement les surfaces directement dans la micromachine, après collage.

• VI-2-2 : Pratique d'un essai

Les vitesses des dislocations sont faibles dans l'hexaméthylène-tétramine, tout au moins dans le domaine de contraintes où nous avons travaillé (charge maximale appliquée de l'ordre de 50 à 60 Newtons). Elles sont de l'ordre de 5 μm par minute à faible contrainte (Di-Persio et Escaig 1977). Dans ces conditions, la topographie sous charge ne pose pas de difficulté car les images de dislocations restent sensiblement nettes pendant le temps nécessaire à l'exposition de la plaque nucléaire.

A plus fortes contraintes cependant, la netteté des images diminue considérablement, non seulement à cause des mouvements plus amples et plus nombreux des dislocations mais aussi, et surtout, à cause d'un fond continu qui apparaît et tend à obscurcir tous les contrastes (figure 5). Un tel effet a déjà été noté par George (1977) dans le silicium. Le fond continu a pour origine un accroissement des distortions élastiques au voisinage des défauts, notamment superficiels. Il disparaît à charge nulle. L'analyse des clichés obtenus avec ou sans charge appliquée montre qu'il n'y a pas de modification conséquente des configurations de dislocations au cours de la décharge. Par la suite des essais, nous avons préféré décharger l'éprouvette avant la prise topographique. L'essai de microdéformation se décompose donc en une série de charges et de décharges successives. Un incrément de charge de l'ordre de 2 Newtons est ajouté à chaque recharge. Le temps d'application de celle-ci est de l'ordre de 5 minutes, compte-tenu des faibles vitesses observées. Avec le générateur à rayons X dont nous disposons (12 kW), le temps d'exposition pour une plaque nucléaire L4 de 100 μm d'épaisseur est d'environ 10 minutes par mm de translation.

• VI-2-3 : Choix des orientations

Nous avons étudié en réalité 4 orientations, libellées 1,2,3,4 dans le triangle standard reproduit sur la figure 1. Ces orientations ont été étudiées également en macroplasticité (chapitre VII).

Les orientations 2 et 3 n'ont pas pu être analysées convenablement. Les observations ont systématiquement montré des configurations caractéristiques de flexions parasites induites par des contraintes hétérogènes d'origine thermique. Pour cette raison, nous décrivons essentiellement dans ce chapitre les résultats obtenus pour les orientations 1 et 4. Le cas non probant des orientations 2 et 3 est reporté en annexe IV.

L'orientation 1 a été étudiée uniquement par fluage en traction. L'orientation 4 a été étudiée à la fois en traction et en compression. Pour cette orientation, l'intérêt d'une étude traction-compression se justifie par le fait que le facteur de Schmid maximal favorise un glissement sur les plans $\{112\}$. Ce glissement est asymétrique dans les métaux : il est "facile" ou "difficile" selon le sens de la contrainte appliquée (chapitre VII). C'est une caractéristique de la structure cubique centrée. Elle traduit des mobilités différentes des dislocations sur les plans $\{112\}$, liées à leur structure de coeur particulière dans ces plans.

VI - 3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ces résultats mettent clairement en évidence, à l'échelle de la topographie aux rayons X, la prépondérance des orientations vis dans l'évolution des configurations et dans le mécanisme de multiplication. Cette caractéristique est commune aux deux orientations. L'analyse des résultats diffère cependant dans le détail, compte-tenu en partie des qualités intrinsèques différentes des boules d'origine desquelles sont extraites les éprouvettes, mais aussi de la nature des plans les plus contraints dans les deux orientations (tables I et II). Nous préférons les présenter séparément.

• VI-3-1 : Orientation 1

Différentes lames ont été étudiées, issues de la même boule. Pour faciliter le repérage des directions et des plans, nous reproduisons sur la figure 2 la projection stéréographique correspondante, projetée sur la face de sortie A. L'axe de contrainte est vertical, dans le plan de la projection. La face A a été choisie de façon à rendre minimum le temps de pose entre deux

charges successives (réflexion (110)).

La table I rassemble les facteurs de Schmid pour les systèmes de glissement $\langle 111 \rangle \{110\}$ et $\{112\}$. Peu de plans sont très contraints dans cette orientation. Le système de glissement à facteur de Schmid maximal est $(10\bar{1}) [111]$ pour le glissement $\{110\}$ et $(11\bar{2}) [\bar{1}11]$ pour le glissement $\{112\}$.

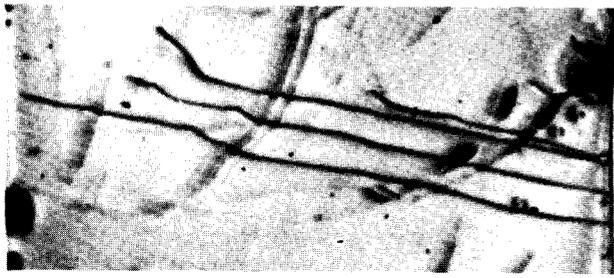
• VI-3-1-1 : Comportement sous faible contrainte des dislocations individuelles :

Nous suivons sur la figure 3 le comportement sous charge de 4 dislocations individuelles. Ces dislocations ont les caractéristiques habituelles des dislocations de croissance dans l'hexaméthylène-tétramine (Di-Persio et Escaig 1972). Celles-ci ont rarement des directions cristallographiques simples. Elles font fréquemment un angle d'environ 10° avec les directions de croissance $\langle 110 \rangle$, en accord avec les estimations théoriques d'Epelboin et al. (1973) des orientations d'énergie minimum des dislocations dans la croissance en solution.

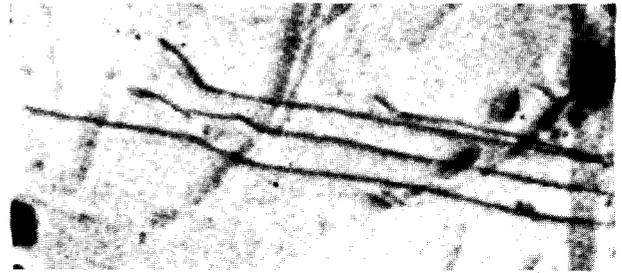
La figure 3 a montre la configuration originelle, d'orientation proche de $[110]$. Le vecteur de Burgers est $\frac{1}{2} [111]$. La largeur du champ est de 3 mm. L'éprouvette contenait en réalité 6 dislocations ; les deux autres dislocations, de vecteur de Burgers $[100]$, sont restées complètement immobiles, même à forte contrainte. Ceci corrobore d'autres observations du comportement des dislocations $[100]$ qui sont très stables dans la structure cubique centrée métallique (Vésely 1973).

Les figures 3 b à h montrent les différentes étapes de l'évolution de la configuration, en fonction de la contrainte appliquée et du temps d'application de cette contrainte. Le détail des conditions expérimentales de cet essai a été décrit par ailleurs (Di-Persio et Escaig 1977). Il s'agit ici de topographies prises sous charge, à faible contrainte. Les topographies ultérieures, de mauvaise qualité, (paragraphe 2-2), ne sont pas reproduites, figure 12 exceptée. Un incrément de contrainte a été appliqué après chaque pose, sauf entre f et g.

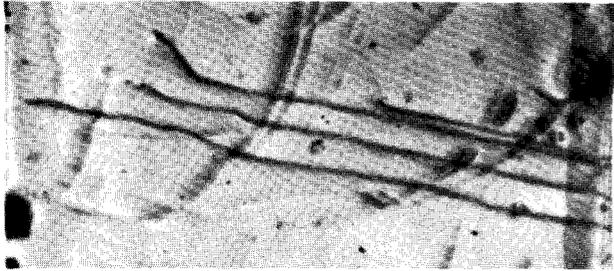
Le plan de glissement effectif, $(1\bar{1}0)$, n'a qu'un facteur de Schmid de 0,23. Il est très incliné par rapport à la surface de la lame (figure 2). Cette circonstance fortuite permet l'observation des déplacements individuels dans de bonnes conditions.



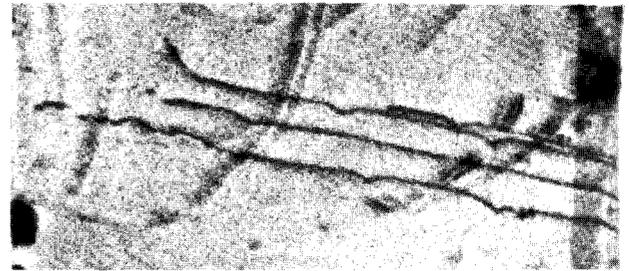
a $\sigma = 0$ $t = 0$



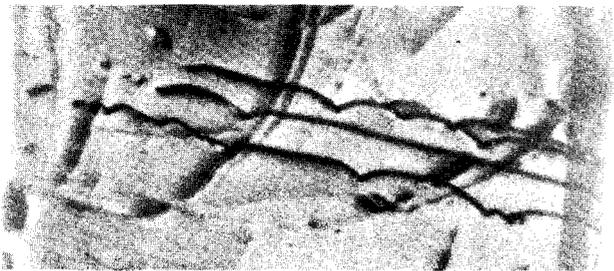
b $\sigma = 1,86 \text{ M Pa}$ $t = 30 \text{ mn}$



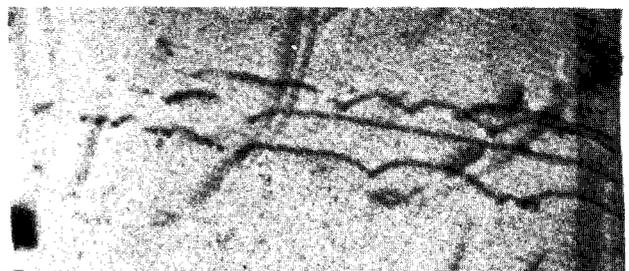
c $\sigma = 2,71 \text{ M Pa}$ $t = 45 \text{ mn}$



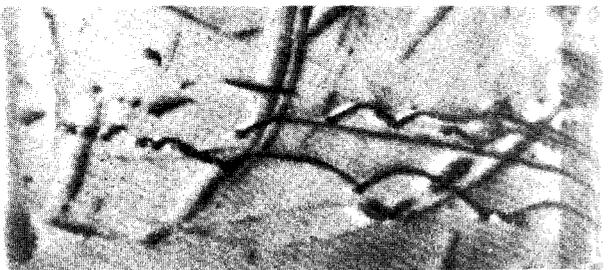
d $\sigma = 3,58 \text{ M Pa}$ $t = 1 \text{ h}$



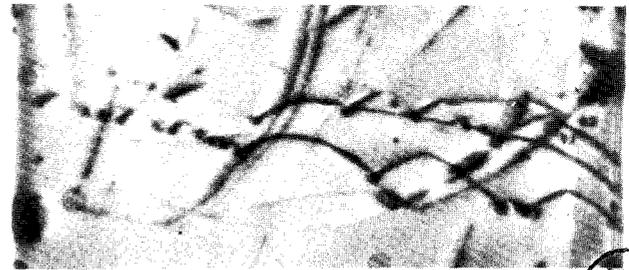
e $\sigma = 4,46 \text{ M Pa}$ $t = 1\text{h}20 \text{ mn}$



f $\sigma = 5,41 \text{ M Pa}$ $t = 1\text{h}36 \text{ mn}$



g $\sigma = 5,41 \text{ M Pa}$ $t = 1\text{h}47 \text{ mn}$



h $\sigma = 6,29 \text{ M Pa}$ $t = 2\text{h}10 \text{ mn}$

RTS
LILLE

• *Figure 3* : Orientation 1 -

Séquence montrant l'évolution sous charge d'une configuration de dislocations individuelles. Réflexion (110).

Topographies prises sous charge, sauf h. Le temps t se réfère au début de l'expérience. La charge a été augmentée après chaque prise topographique, sauf g qui correspond à un fluage pur (11 mn séparant les clichés f et g). Rayonnement $\text{Agk}\bar{\alpha}$ - Temps d'exposition moyen : 5 mn ($\times 27$) (Générateur à anode tournante de 30 kW - Laboratoire de Physique des Solides de l'Ecole des Mines de Nancy - En collaboration avec C. G'Sell).

Cette séquence fait apparaître trois caractéristiques principales :

1 : Les dislocations (de croissance) commencent à se déplacer à des contraintes relativement élevées. Il y a mouvement effectif sur la figure 3 c ($\sigma = 2,71$ MPa) quoique, dans la limite de résolution de la méthode, un léger mouvement soit déjà décelable sur la figure 3 b ($\sigma = 1,86$ MPa), c'est-à-dire pour une contrainte de l'ordre de $8 \cdot 10^{-5} \mu$, du même ordre de grandeur que celle du seuil microplastique dans le soufre α . Cette contrainte est très supérieure à celles qui induisent des déplacements similaires dans les métaux ($\sim 10^{-6} \mu$). Un simple argument de tension de ligne montre que quelques grammes par mm^2 suffisent pour permettre à un segment de dislocation de se courber entre deux points d'ancrage distants de $500 \mu\text{m}$, comme c'est le cas sur ces clichés. La comparaison des clichés f et g montre toutefois que ces déplacements sont lents (de l'ordre de $5 \mu\text{m}$ par minute) et les configurations observées ne sont probablement pas en équilibre. Une vitesse très faible, associée à une valeur relativement élevée de la contrainte microplastique peut s'interpréter, soit par un freinage dû à des impuretés, soit par un frottement intrinsèque au réseau. Nous reviendrons ultérieurement sur ces points.

2 : Par suite des ancrages existant en petit nombre le long des lignes originelles, un blocage préférentiel (relatif) des arcs mobiles apparaît dans les deux directions $[111]$ et $[11\bar{1}]$ du plan de glissement, c'est-à-dire dans les orientations purement vis et presque coin. Il est étonnant que cet effet apparaisse simultanément pour les 2 vallées $\langle 111 \rangle$ d'un plan $\{110\}$. Il est déjà apparent sur la figure 3 d, dès que l'arc de dislocation commence à se courber. Cette tendance à l'alignement dans les 2 directions $\langle 111 \rangle$ donne naissance à des formes très polygonales, comme le montrent de nombreux autres exemples (figures 5,6,21). Un tel effet a été observé dans le soufre α (chapitre V), dans le cas du glissement basal (001). On peut penser de la même manière qu'il tire son origine d'un frottement de réseau intrinsèque dû aux interactions moléculaires dans les plans $\{110\}$.

3 : Un certain nombre de segments vis disparaissent dès que l'orientation vis est atteinte par les arcs qui se courbent. Cet effet est localisé dans la partie gauche des clichés. Il résulte à l'évidence d'un glissement dévié aidé par les forces images, probablement dans le plan $(\bar{1}01)$ de déviation, fortement contraint ($\phi = 0,48$) et presque normal à la surface. Des considérations géométriques simples montrent que les lignes de dislocations s'en-

foncent à l'intérieur du cristal, les portions de tête étant très proches et sensiblement parallèles à la face de sortie.

La séquence que nous venons de décrire est caractéristique du comportement à faible contrainte des dislocations de croissance dans l'hexaméthylène-tétramine. Elle met en évidence deux propriétés importantes :

- le blocage des arcs mobiles dans les vallées vis qu'ils rencontrent,
- le glissement dévié relativement aisé des segments vis.

Ces deux propriétés sont caractéristiques de la structure cubique centrée, par référence aux métaux (paragraphe VI-1).

La limite microplastique élevée et la tendance des dislocations à s'aligner à la fois dans les 2 directions $\langle 111 \rangle$ d'un plan $\{110\}$ se rattachent plus vraisemblablement à la nature moléculaire de ce matériau.

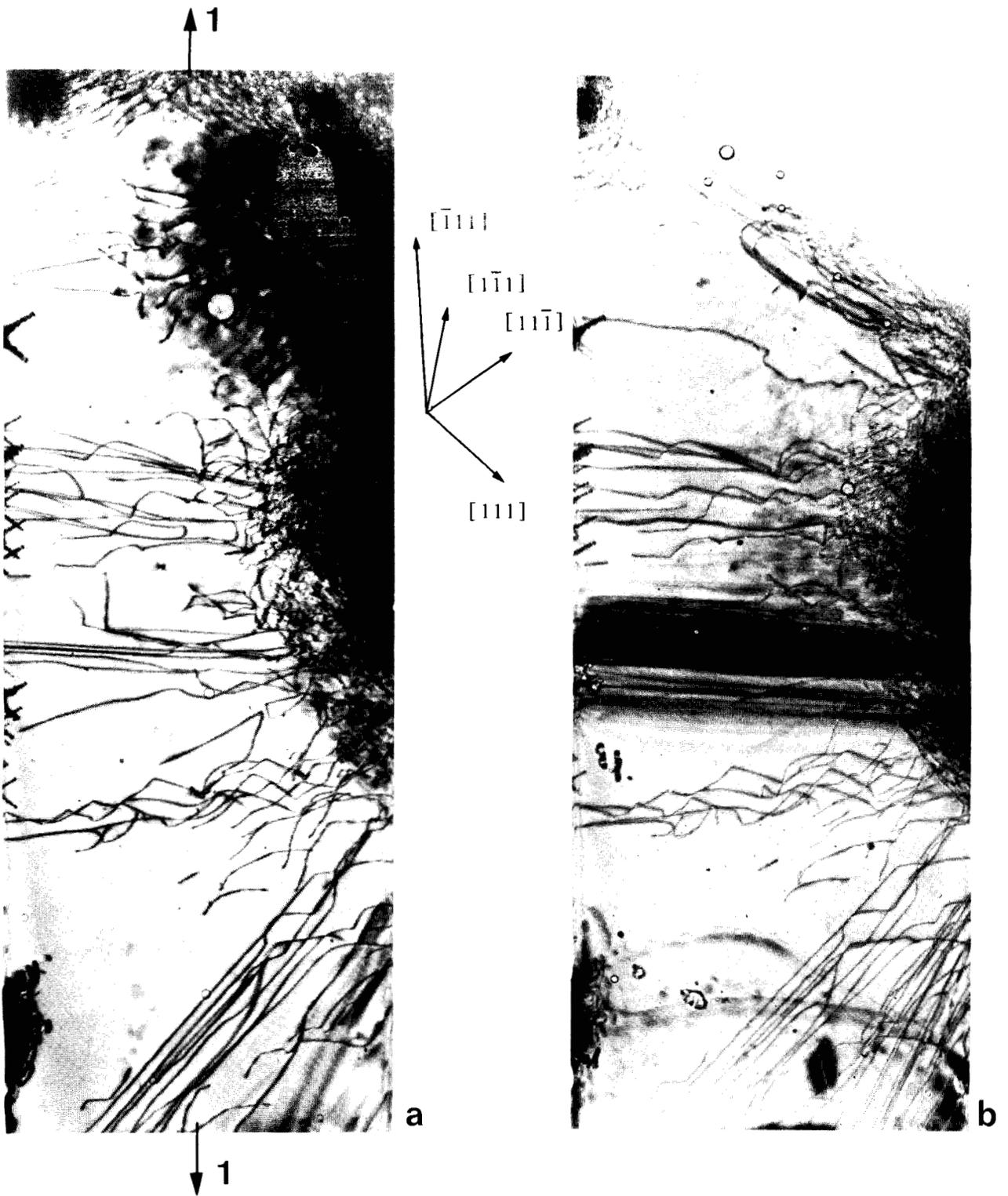
Les séquences suivantes développent et précisent ces différents aspects.

• VI-3-1-2 : Nature des ancrages :

L'importance des ancrages ne vient pas tant de leur nature particulière et de leur influence sur la mobilité des dislocations mais surtout de leur aptitude à générer de nouveaux segments vis. La séquence que nous décrivons ci-dessous illustre cette propriété.

La figure 4 a et b reproduit deux topographies d'une éprouvette extraite du voisinage du germe de croissance visible dans la partie centrale droite des deux clichés. De longues dislocations irradiant à partir de ce germe dans les directions de croissance $\langle 110 \rangle$ (paragraphe VI-3-1-1). Les 4 vecteurs de Burgers $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ sont représentés.

Nous nous intéressons essentiellement aux dislocations de la région centrale. Celles-ci ont pour vecteur de Burgers, soit $\frac{1}{2} [111]$, soit $\frac{1}{2} [1\bar{1}\bar{1}]$. Ces deux vecteurs sont peu inclinés par rapport au plan de l'éprouvette (figure 2). La figure 5 a à d reproduit quelques extraits de l'essai in-situ. Des points d'ancrage apparaissent d'abord de façon très locale le long des lignes de dislocations, sous forme de points de rebroussement bien visibles sur la figure 5 b ($\sigma \approx 4,3$ MPa), puis croissent en nombre au fur et à mesure que la contrainte augmente pour finalement donner aux lignes de dislocations l'aspect très cranté de la figure 5 d. La figure 6 a et b montre deux agrandissements des configurations observées en fin d'essai (après



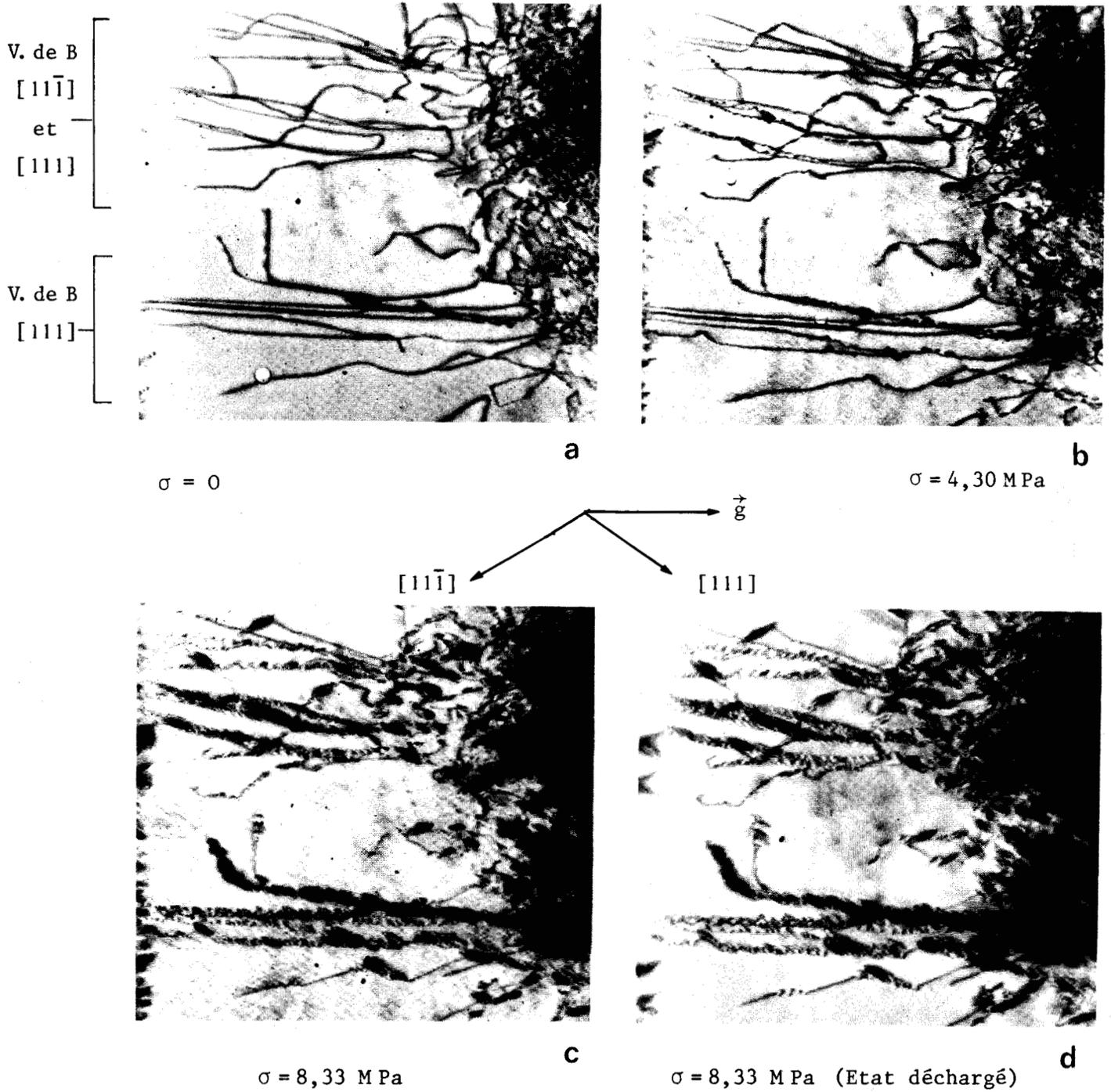
BIS
LILLE

• *Figure 4* : Orientation 1 - Eprouvette proche du germe de croissance.
Configuration originelle.

— a : réflexion (110)

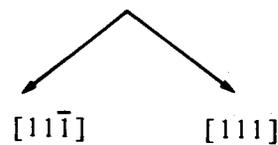
— b : réflexion $(10\bar{1})$

Rayonnement $\text{AgK}\alpha$ ($\times 19,5$)

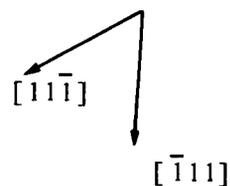


• *Figure 5* : Orientation 1 - Evolution de la configuration centrale, figure 4 a (extraits) - Topographies prises sous charge, sauf d - Réflexion (110) ($\times 27$)



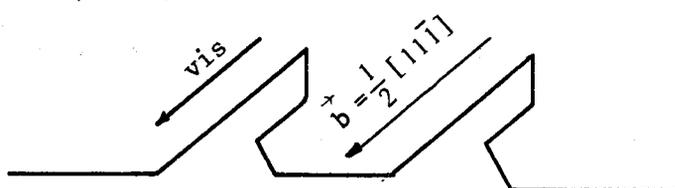


a



b

- *Figure 6* : -a : Agrandissement partie supérieure cliché 5 d. Réflexion $(\bar{1}01)$ ($\times 46$)
 -b : Autre région de la lame - La configuration originelle se trouve sur le cliché 5 b, moitié inférieure - Même réflexion.



- *Figure 7* : Représentation schématique des ancrages de la figure 6 b. ($\times 46$)

rupture de l'éprouvette). La figure 7 est un dessin schématique que suggère l'allure crantée de ces configurations.

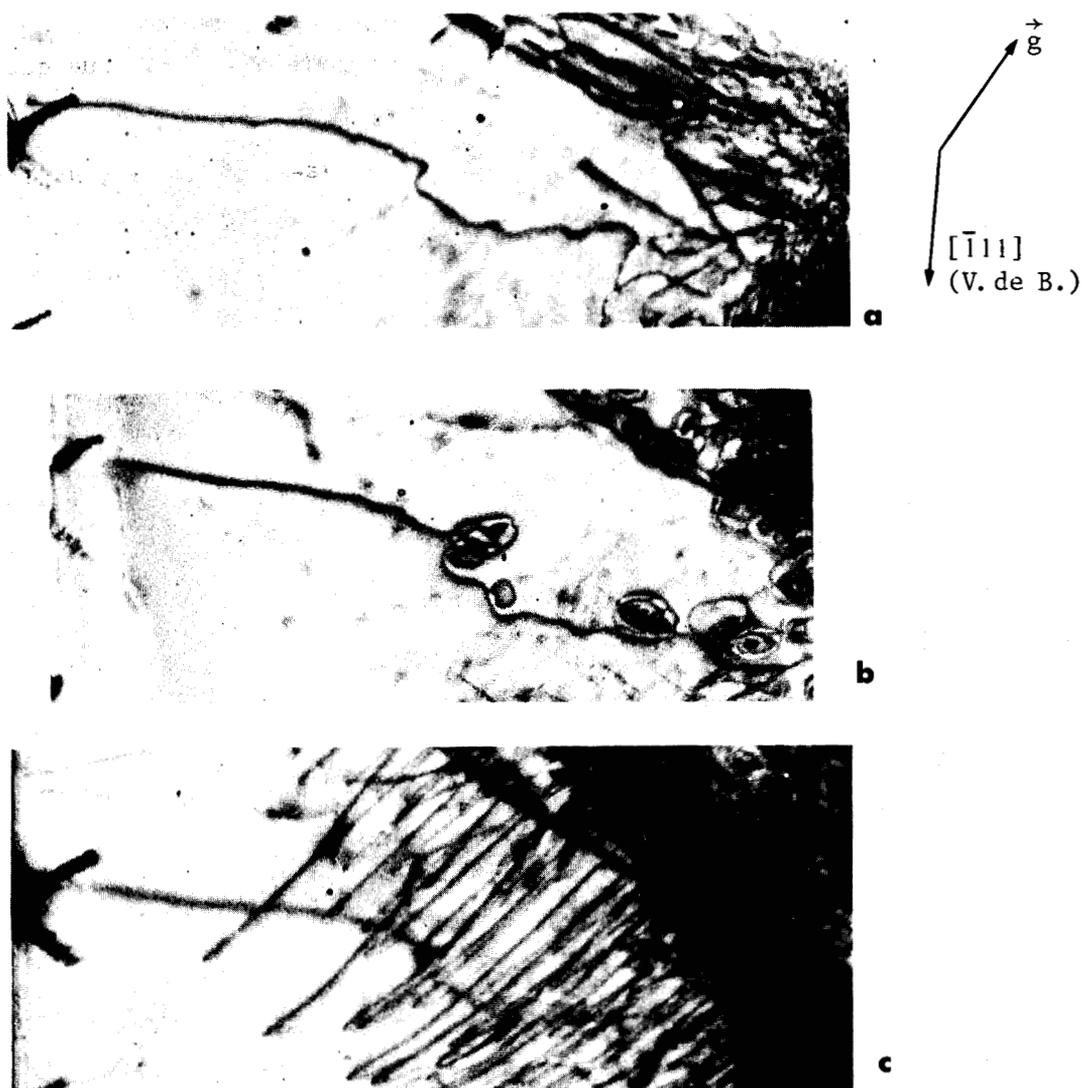
Les doubles segments nucléés par le déplacement des dislocations à partir des points d'ancrage ont un caractère systématiquement vis. Ce résultat est important car il montre clairement que la dislocation mobile crée des parties vis dans son sillage. Ces segments ont l'allure caractéristique de dipôles*. Toutefois, le fait que ces "dipôles" ont un caractère vis est surprenant. En général, les dipôles créés sur une dislocation mobile, à cause d'ancrages précisément, sont ou perpendiculaires à la ligne, ceci pour minimiser les tensions de ligne, ou de type coin ; l'orientation coin est la plus efficace dans le cas d'absorption de lacunes par exemple. Or, c'est l'orientation vis qui est ici choisie. Ceci implique nécessairement une stabilité particulière de cette dernière.

Ces ancrages sont efficaces. Ils peuvent avoir pour origine, soit des impuretés moléculaires, soit des réactions de jonction ou des supercrans sessiles.

1 : Impuretés moléculaires : Compte tenu des dimensions de la maille et de la taille des molécules (paragraphe III-2-2), les impuretés susceptibles de gêner le mouvement des dislocations sont elles-mêmes moléculaires et vraisemblablement de nature substitutionnelle (paragraphe II-2). De telles impuretés sont drainées préférentiellement, et piégées, le long des dislocations qui accompagnent la croissance du cristal. Un ancrage efficace des dislocations par ces impuretés paraît ici peu probable. Le dipôle créé, dont la largeur serait reliée à la taille de l'impureté, pourrait facilement s'annihiler, surtout s'il est vis. L'hypothèse d'un ancrage par réaction de jonction ou supercran est plus vraisemblable.

2 : Réactions de jonction : De telles réactions peuvent se produire entre dislocations glissant sur des plans sécants ou lorsque des dislocations mobiles rencontrent des arbres peu activés. Ceci suppose par conséquent une forêt. Les figures 8 et 9 montrent des exemples de tels arbres : il s'agit des dislocations $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$, visibles uniquement par leurs contrastes résiduels sur les clichés précédents. La réflexion (22 $\bar{2}$) (figures 8 c et 9 b)

* Le terme "dipôle" est en réalité impropre car les deux segments vis qui sont formés sont de toute évidence suffisamment éloignés l'un de l'autre pour qu'il n'y ait pas attraction destructive. Dans certains cas, leurs images sont séparées. Ceci suppose une marche assez haute au niveau de l'ancrage (figure 7).

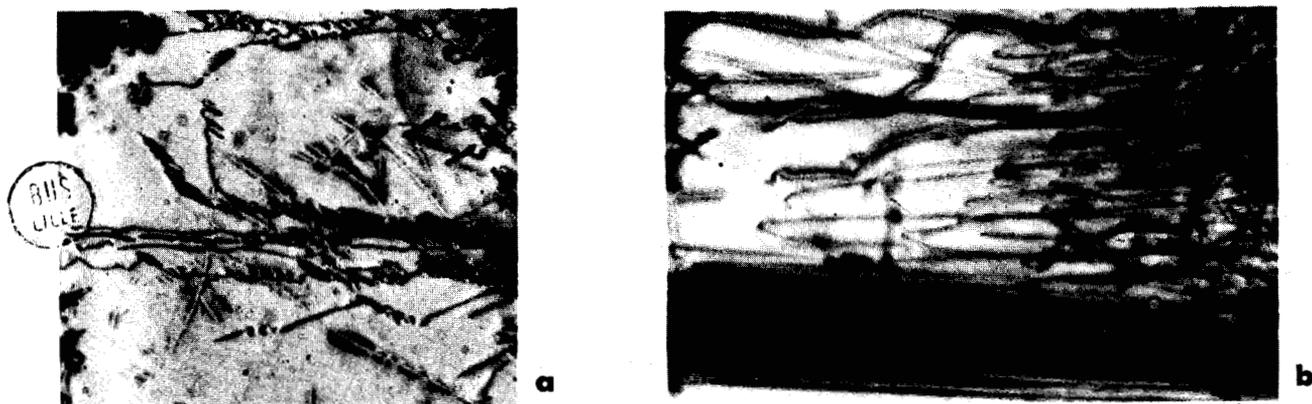


• *Figure 8* : Ancrage d'une dislocation isolée par une forêt.

— a : Etat originel - Forêt invisible - Réflexion ($\bar{1}01$) ($\times 30$)

— b : Evolution sous charge - Boucles émises par des sources localisées.

— c : Mise en évidence de la forêt - Réflexion ($22\bar{2}$) ($\times 30$)



• *Figure 9* : Autre corrélation entre ancrages et forêt.

— a : Réflexion (110) ($\times 27$)

— b : Réflexion ($22\bar{2}$) ($\times 27$)

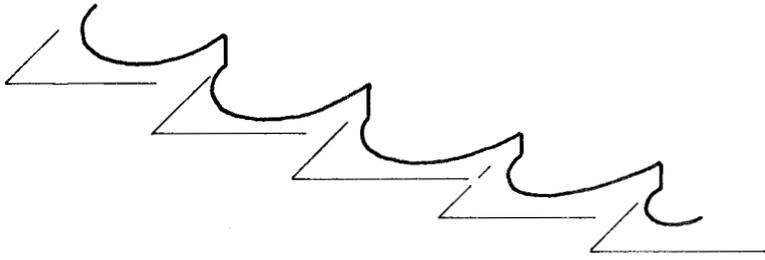
les met en évidence. Ces dislocations sont très peu sollicitées par la contrainte (table I). Elles peuvent effectivement constituer, par réaction, des ancrages efficaces (figures 8 a et 9 a). Toutefois, ces cas sont isolés. Il n'y a pas de forêt visible dans le cas de la configuration 6 b par exemple ; de nombreux ancrages y sont pourtant observés. Nous suggérons ci-dessous une autre possibilité, qui se rattache à la génèse de ces dislocations.

3 : Supercrans : Ils peuvent constituer les raccordements de segments de dislocations de croissance glissant sur des plans parallèles. Ceci est étayé par le fait que ces dislocations n'ont pas de direction de ligne particulière dans le cristal, du fait des décrochements acquis en cours de croissance lorsque la ligne de dislocation passe alternativement d'un secteur de croissance à un autre, changeant chaque fois abruptement de direction de façon à minimiser son énergie élastique (Izrael et al. 1972, Duckett et Lang 1973). De tels changements de direction peuvent ne pas être visibles à l'échelle de la méthode de Lang, compte-tenu de sa résolution, surtout lorsque la direction moyenne de la ligne reste voisine d'une direction de croissance privilégiée, ce qui est fréquemment le cas. Dans ces conditions, la dislocation épouse probablement dans son glissement une succession de plans parallèles définis par le vecteur de Burgers de la ligne et les segments locaux dans ces plans (figure 10). Elle prend alors sous contrainte une allure crantée comparable à celle de la figure 7.

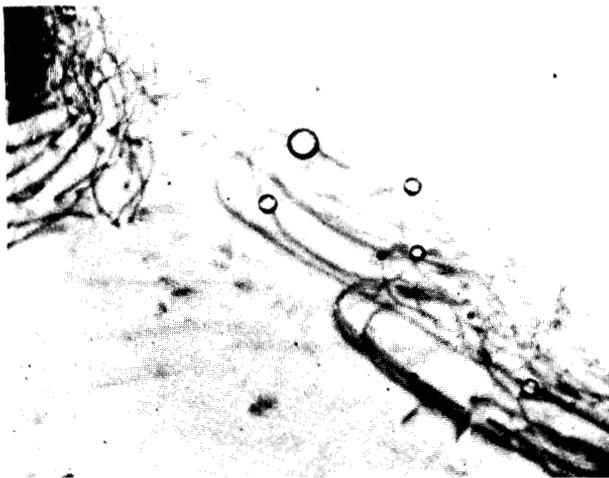
• VI-3-1-3 : Sources de dislocations :

Les essais de déformation in-situ nous ont permis de mettre en évidence le fonctionnement de nombreuses sources de dislocations dans l'hexaméthylène-tétramine. Ces sources ont pour origine les dislocations de croissance. Elles sont donc purement internes. Elles présentent deux caractéristiques essentielles qui sont les suivantes :

- Elles se développent à partir des segments vis des dislocations. Les séquences des topographies prises à différentes charges montrent qu'une source commence à fonctionner lorsque la dislocation a atteint la position vis sur une longueur suffisante, en général assez grande. C'est une caractéristique majeure dans l'H.M.T. que l'on retrouve en abondance dans l'orientation 4 (paragraphe VI-3-2).
- Elles ne fonctionnent pas en règle générale dans le plan de la dislocation originelle mais dans le plan localement favorisé, soit par la contrainte,



• *Figure 10* : Allure crantée d'une dislocation de croissance glissant sur des plans parallèles.



a



b



c

 $[\bar{1}11]$

Non cristallo-
graphique,
proche de $[111]$



• *Figure 11* : Fonctionnement de sources dans un plan $(1\bar{1}2)$, à partir des portions vis des boucles originelles.

— a : configuration originelle (cliché 4 b - partie supérieure)

— b : développement des sources

— c : après repolissage des surfaces - Réflexion $(10\bar{1})$ ($\times 30$)

soit le cas échéant par la surface (ou une combinaison des deux). On observe ici un mécanisme qui s'apparente à celui décrit par Vésely dans le molybdène (Vésely 1968). Il met nécessairement en jeu un processus de déviation de la portion vis ainsi créée.

Nous illustrons dans ce paragraphe, et dans le suivant (orientation 4), ces deux aspects. Les particularités de l'orientation 4 en ce qui concerne les possibilités de glissement composite ou de glissement duplex (table II, page 119) justifient de traiter ce cas séparément. La discussion du mécanisme de source proprement dit est reportée à la fin de ce chapitre.

Les figures 6 et 8 montrent quelques exemples de sources isolées, en particulier une double source bien visible dans la partie inférieure droite du cliché 6 b. Ces sources émettent soit des boucles uniques, soit des séries de boucles concentriques. Ce deuxième cas est le plus général. Leur "visibilité" dépend naturellement de l'orientation de leur plan d'émission par rapport à la face de sortie, projeté sur la plaque photographique. La figure 11 montre un cas favorable qui permet d'observer la structure de ces sources dans de bonnes conditions. La figure 11 a reprend la configuration originelle visible à la partie supérieure du cliché 4 b. Ce sont des boucles de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} [\bar{1}11]$, très allongées dans la direction coin. La figure 11 b montre la configuration finale : elle met nettement en évidence le fait que ces sources ont pris naissance à partir des portions vis des dislocations originelles. Le caractère monopolaire ou bipolaire de ces sources est difficile à préciser, compte-tenu de la superposition des images, et surtout de leur résolution. La façon dont ces sources se sont développées est également difficile à préciser car l'évolution intermédiaire de la configuration n'a pas été suivie : le vecteur $[\bar{1}11]$ est en effet éteint pour la réflexion (110) que nous avons utilisée tout au long de cet essai (figure 4 a).

Le plan d'émission de ces sources est le plan $(1\bar{1}2)$ (figure 3). Ceci est confirmé par la trace horizontale d'intersection d'une des sources avec la surface (cliché 11 c, obtenu après repolissage chimique des surfaces). Ce plan d'émission n'est pas le plan des boucles originelles. Ce dernier est en effet proche de $(0\bar{1}1)$. Bien que peu incliné par rapport à la surface ($\sim 32^\circ$), le plan $(1\bar{1}2)$ est localement le plus favorable. Son facteur de Schmid est de 0,46 (table I). Il est "facile" en traction. Les plans $(0\bar{1}1)$ et (101) , également possibles (facteurs de Schmid respectifs 0,35 et 0,42), ne semblent pas avoir été préférés.



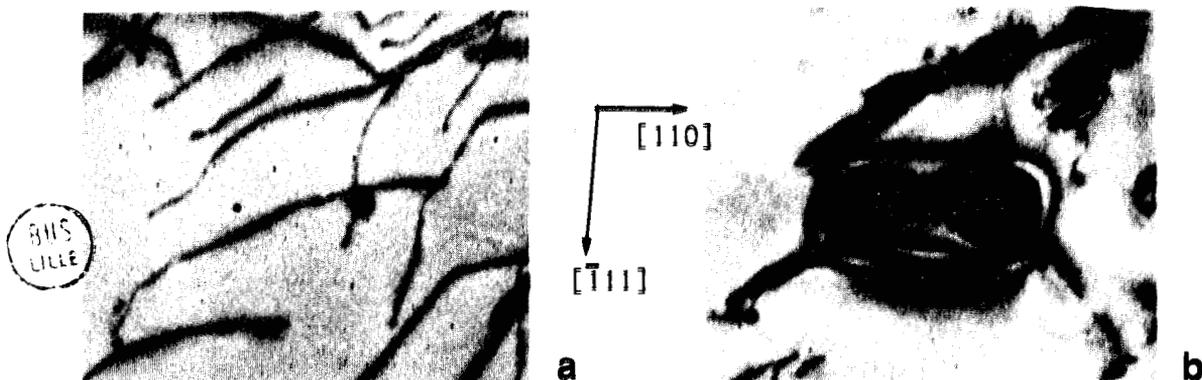
• *Figure 12* : Configuration finale de la séquence décrite figure 3.



• *Figure 13* : Même plage que figure 6 b - Configuration éteinte - Réflexion (011).



• *Figure 14* : Ambiguïté sur le choix du plan d'émission d'après la largeur des traces.



• *Figure 15* : Aspect d'une double source (cliché 6 b).

— a : Configuration initiale

— b : Source développée.

Réflexion (10 $\bar{1}$) (x 50)

Le fait que le mécanisme de source s'initie à partir des segments vis des dislocations est également bien mis en évidence sur la figure 12. Celle-ci montre la configuration finale de la séquence qui a été décrite au paragraphe précédent (figure 3), observée pour une contrainte appliquée de 16 MPa, du même ordre de grandeur que la limite élastique pour le glissement macroscopique dans la même orientation (chapitre VII). La correspondance est parfaite, entre segments vis initiaux (figure 3 h) et sources développées. Les boucles individuelles ne sont pas résolues au niveau de contrainte considérée. La détermination du plan d'émission de ces boucles est ambiguë. Cette ambiguïté apparaît d'ailleurs systématiquement dans nos essais, dès lors que le vecteur de Burgers du segment vis initial est peu incliné par rapport à la surface. C'est le cas précisément pour les vecteurs $[111]$ (figure 12) et $[1\bar{1}\bar{1}]$ (figure 6 b). Sur la figure 6 b, les renforcements d'intensité correspondent en réalité à des sources dont la plan d'émission est vu presque de bout. Les boucles individuelles n'y sont pas non plus résolues, compte-tenu de l'inclinaison du plan d'émission. La figure 13 montre la même plage, pour la réflexion (011). La configuration est en principe éteinte. Les contrastes résiduels observés traduisent les effets de bout des segments coins des dislocations émises. Ils mettent en évidence très nettement la structure plane en boucles concentriques de ces sources. Leur trace coïncide également, et exclusivement, avec celle des segments vis, les plus longs, des dislocations originelles qui leur ont donné naissance. Elles ont donc la même origine, et probablement la même nature, que les sources de la figure 11. Toutefois, deux plans d'émission sont ici en compétition, pour un vecteur de Burgers $\frac{1}{2} [1\bar{1}\bar{1}]$: ce sont (011) et (112), de facteurs de Schmid respectifs 0,41 et 0,37 (table I). Ces plans sont fortement inclinés par rapport à la surface. Le choix entre ces deux plans est délicat, d'une part parce qu'ils ont sensiblement les mêmes traces sur la plaque photographique, d'autre part parce que les effets de projection sont très trompeurs, compte-tenu de l'épaisseur des lames. La figure 14 illustre cette difficulté, selon que le plan de la source est très incliné par rapport à la surface, et la source peu étendue dans ce plan (figure 14 a), ou que le plan est presque perpendiculaire à la surface et la source très étendue dans ce plan (figure 14 b). Nous ne pouvons ici lever cette ambiguïté. Le facteur de Schmid favorise nettement le plan (011), ce que suggère également la figure 13 (réflexion (011)).

La double source bien visible sur la figure 6 b est dans un plan $(1\bar{1}2)$. Son vecteur de Burgers est $\frac{1}{2} [\bar{1}11]$. Elle est donc aussi de même na-

ture que les sources décrites précédemment (figure 11). Son allure bipolaire est curieuse. Ce n'est pas une source de Frank-Read classique. Compte-tenu de la distance entre poles ($300 \mu\text{m}$), une contrainte très faible aurait suffi pour atteindre l'arc critique. Il s'agit en réalité de deux sources à fonctionnement indépendant qui ont interféré. La figure 15 a montre l'origine de ces sources : ce sont deux points à contraste noir renforcé, strictement alignés selon la direction de croissance $[110]$, ce qui laisse supposer une origine liée à la croissance. Leur nature est inconnue mais ils ont clairement donné naissance à deux séries de boucles concentriques qui se sont développées simultanément à chaque stade de la contrainte, et qui présentent la même extension. La boucle externe fermée, qui en a bloqué visiblement le fonctionnement, résulte probablement de l'annihilation par glissement dévié des parties vis centrales des boucles glissant dans des plans très voisins. On notera le caractère très rectiligne des parties vis de la boucle externe, entraînant celui des parties coin, indicatif également de la stabilité particulière du caractère vis dans ce cristal.

• VI-3-2 : Orientation 4

Les éprouvettes de traction et de compression ont même géométrie. La projection stéréographique sur la face de sortie A est reproduite sur la figure 16. Comme pour l'orientation 1, cette face a été choisie de façon à rendre minimum le temps d'exposition entre deux charges successives (réflexion symétrique $(\bar{1}10)$). Les facteurs de Schmid correspondants sont rassemblés dans la table II. Celle-ci fait apparaître certaines différences par rapport à l'orientation 1, en particulier les orientations symétriques $[\bar{1}11]$ et $[1\bar{1}1]$ favorisant un glissement duplex sur les plans $\{110\}$, ou $\{112\}$, et les possibilités de glissement composite soit sur deux plans $\{110\}$ également contraints, soit aussi sur deux plans mixtes $\{110\}$ et $\{112\}$. Le système de glissement à facteur de Schmid maximal est $[111] (11\bar{2})$. La géométrie des éprouvettes va nous permettre de mieux voir ici les sources de vecteur de Burgers $[111]$ (figure 16).

Ces éprouvettes sont toutes issues d'une boule différente de celles d'orientation 1. Leur qualité intrinsèque est également différente comme en témoigne la présence de nombreuses boucles fermées isolées visibles sur la figure 17 qui représente un exemple typique des éprouvettes microdéformées dans cette orientation. Deux types de défauts s'y distinguent :

- Dislocations individuelles, regroupées en faisceaux selon les deux di-

rections de croissance $[011]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$, radiales à partir du germe non visible sur ce cliché. On notera le particularisme de certaines dislocations rectilignes alignées très exactement selon $[010]$ et $[100]$, qui sont des directions de ligne assez rares dans l'H.M.T. Toutes les dislocations ont un caractère mixte, $\frac{1}{2} [\bar{1}11]$ ou $\frac{1}{2} [1\bar{1}\bar{1}]$. Ces deux vecteurs sont pratiquement dans la face de l'éprouvette (figure 16). Certaines sont alignées selon $[\bar{1}\bar{1}0]$ et présentent des points de rebroussement caractéristiques, tout à fait semblables à ceux qui apparaissent sous charge dans l'orientation 1. Ils ont même origine : ce sont probablement des supercrans qui accommodent des différences de niveau des lignes de dislocations. Sous charge, le comportement général de ces dislocations est en tout point semblable à celui décrit pour l'orientation 1 et présente les mêmes caractéristiques.

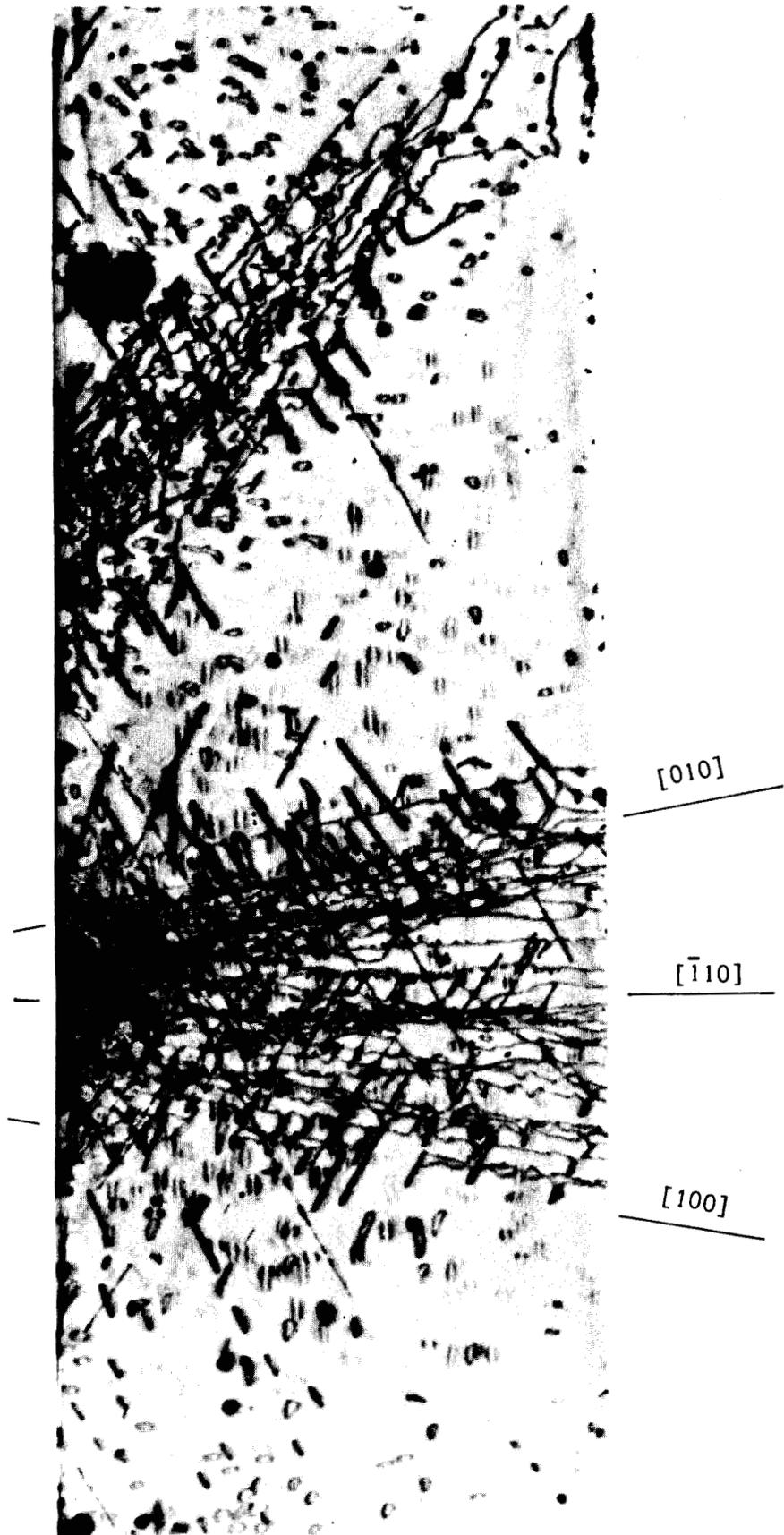
- Boucles fermées, soit sous forme de dipôles étroits plus ou moins allongés, certains isolés, d'autres reliés à des dislocations de croissance, soit sous forme quasi-circulaire, très irrégulière.

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous intéresserons essentiellement à ces boucles. Sous charge, et dans le cas particulier de l'orientation 4, certaines ont montré des comportements remarquables qui illustrent particulièrement bien les propriétés énoncées au paragraphe précédent. Nous commençons par analyser brièvement la nature et les caractéristiques de ces boucles.

• VI-3-2-1 : Analyse des boucles de croissance :

La caractérisation de ces boucles est intéressante car elle met en évidence un mécanisme de diffusion lacunaire au cours de la croissance (chapitre II). Elle fait apparaître en outre deux vecteurs de Burgers différents : $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

Toutes ces boucles sont prismatiques, à caractère coin pur. Elles sont donc dans des plans $\{110\}$ et $\{111\}$ et ont probablement même origine. Leur nature lacunaire ne fait aucun doute. Cette interprétation est illustrée par la figure 18 qui montre une topographie d'une lame issue de la même boucle et contenant une partie du germe. On y remarque une distribution très hétérogène de ces boucles. Une telle distribution reflète un refroidissement trop rapide du cristal en début de croissance (paragraphe 1-2, chapitre IV). La sursaturation a visiblement provoqué une condensation des lacunes en excès sous forme de boucles prismatiques pures, caractéristiques de leur origine.



- *Figure 17* : Orientation 4 - Traction - Configuration originelle : dislocations, boucles et dipôles prismatiques.
 Dimensions de l'éprouvette : $(3,3 \times 1,5 \times 12)\text{mm}^3$
 Réflexion $(\bar{1}10)$ ($\times 25$)

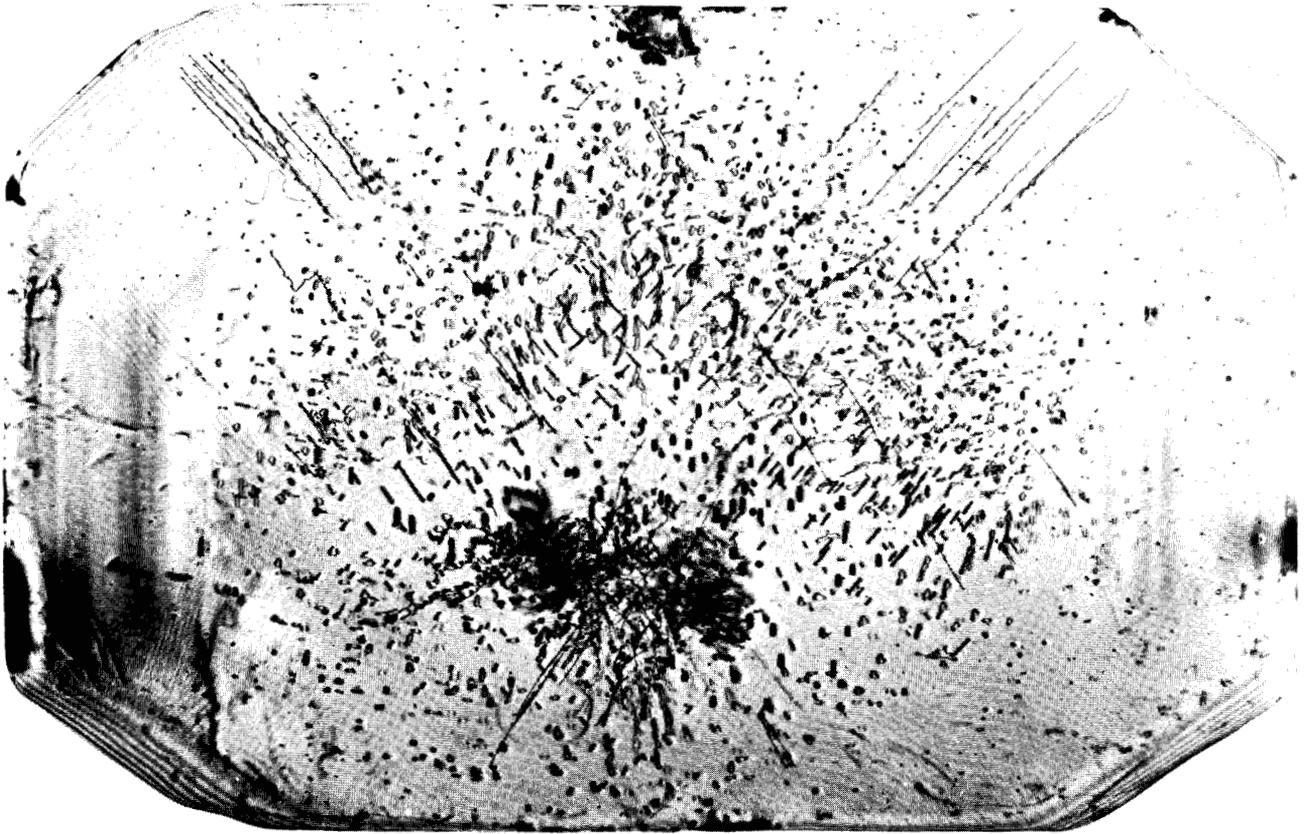


La figure 19 montre ces deux types de boucles. Les boucles $\langle 110 \rangle$ se reconnaissent aisément par les contrastes doubles qu'elles présentent (figure 19 b) lorsque leur plan coïncide avec le plan réflecteur ($\vec{g} \cdot \vec{b} = 2$). Elles ont généralement des formes irrégulières et sont très stables. Elles sont peu sensibles à la contrainte, probablement parce qu'elles ne se trouvent pas dans un plan de glissement facile.

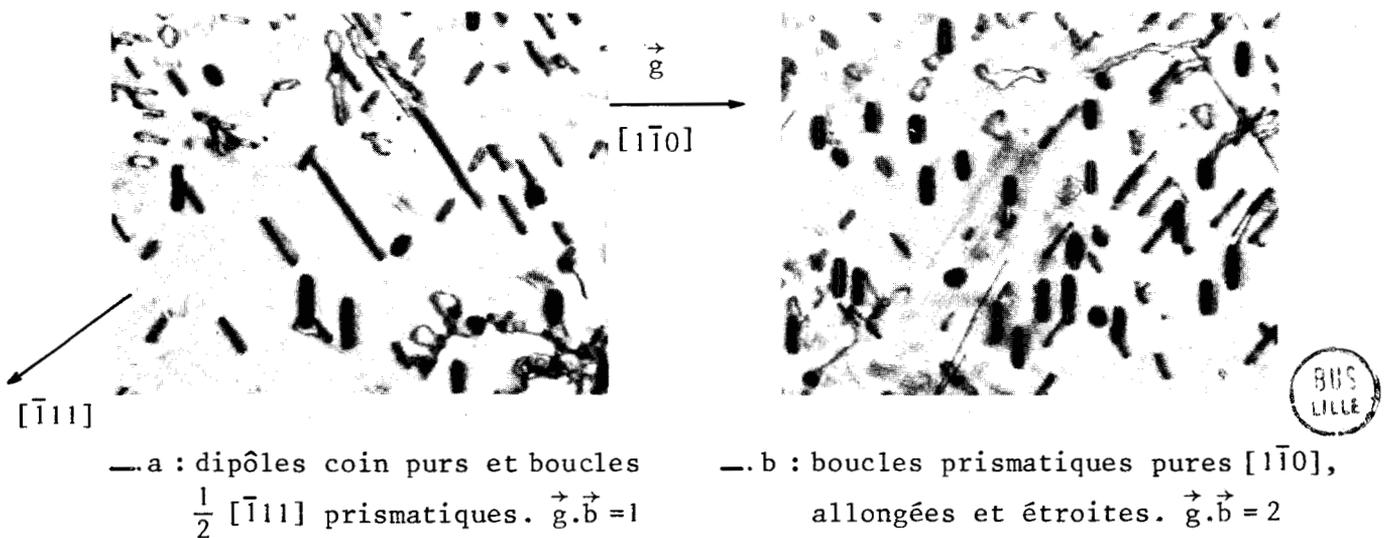
Les boucles $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ se présentent, soit sous forme régulière arrondie, soit sous forme très étroite, quelquefois très allongée (figure 19 a). Elles sont alors assimilables à des dipôles coins fermés.

Le fait que des lacunes coalescent en boucles prismatiques sur les plans $\{110\}$ n'est guère étonnant car ces plans sont aussi les faces naturelles de croissance. L'existence de boucles prismatiques dans les plans $\{111\}$ est en relation avec leur origine par condensation de lacunes. Toutefois, la présence de dipôles coins isolés est curieuse. L'interprétation la plus habituelle est qu'ils résultent du mouvement des dislocations qui les ont laissé dans leur sillage (cf. orientation 1). Mais à l'inverse du cas observé, où les dipôles créés par la dislocation sont vis, ceux-ci sont coins purs, ce qui implique bien une origine différente. Ils représentent en fait la configuration la plus efficace, de moindre énergie, pour absorber des lacunes par montée de supercrans. La figure 17 illustre bien ce point ; elle montre des exemples concrets de dipôles de même nature que les dipôles isolés, "accrochés" sur des dislocations de croissance. De tels dipôles ont été observés dans le cadmuim et le zinc par topographie aux rayons X, et analysés par G'Sell (1977). Les dislocations étant des puits efficaces pour les lacunes, ces dernières font monter les supercrans répartis le long des lignes. Elles développent donc des dipôles, qui s'allongent par montée tous d'un même côté de la ligne, caractéristiques de son signe.

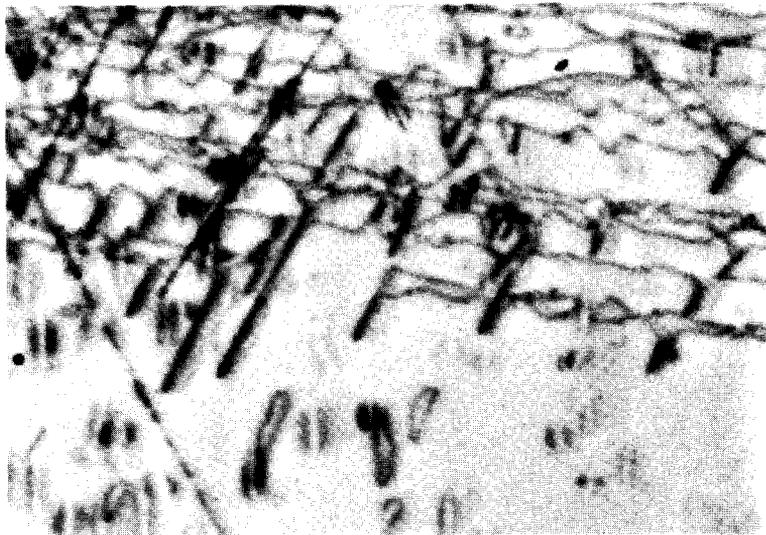
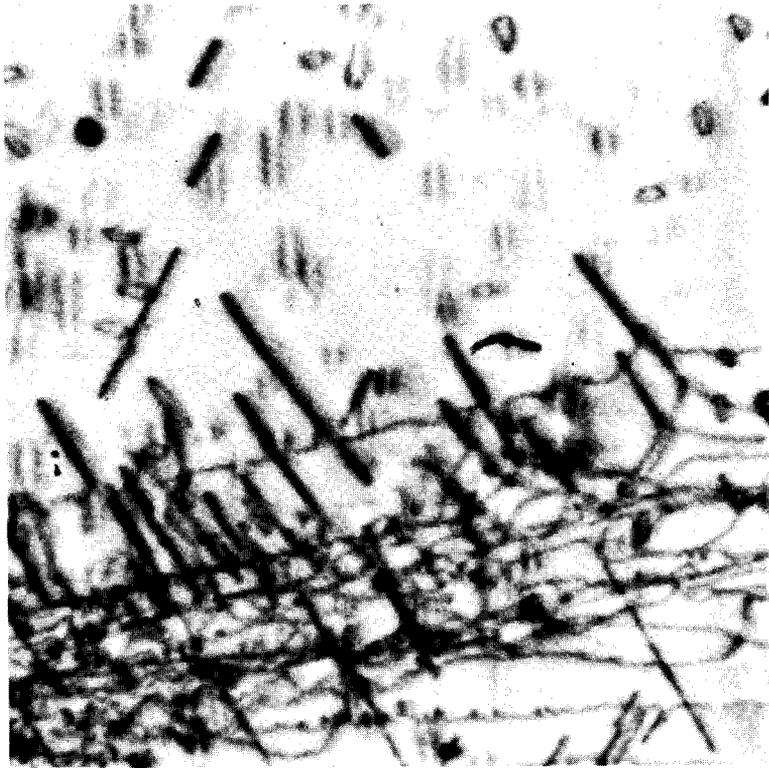
La figure 20 a et b en montre le détail. La nature dipolaire de ces segments est bien mise en évidence au niveau des raccordements avec les dislocations originelles qui leur ont donné naissance (figure 20 b). La figure 20 a montre les deux bras qui s'écartent par glissement sous l'effet de la tension de ligne et prennent des formes arrondies. Ceci définit complètement leurs caractéristiques et les rattachent bien à un phénomène de montée par supercrans : ils ont même vecteur de Burgers que les dislocations de croissance auxquelles ils sont accrochés. Le fait que la montée se fait en allongeant la boucle dans ces directions au lieu de l'arrondir en faisant monter les bras traduit probablement une légère dissociation des segments dans les



• *Figure 18* : Orientation 4 - Lamé témoin contenant une partie du germe. Configuration hétérogène de boucles et de dipôles d'origine lacunaire caractéristiques d'un refroidissement trop rapide du cristal en début de croissance. Réflexion $(1\bar{1}0)$ ($\times 10$)



• *Figure 19* : Deux agrandissements de la figure 18. ($\times 29$)



• *Figure 20* : Dipôles coin "accrochés" à des dislocations de croissance.
(Agrandissements de 2 plages de la figure 17.) (× 46)

plans {110} (G'Sell 1977), plutôt qu'une attraction prépondérante.

Les dipôles $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ isolés ont probablement même origine, soit par montée de supercrans et détachement ultérieur du dipôle (la dislocation originelle ayant disparu ?), soit même par simple condensation de lacunes.

L'existence de supercrans sur les dislocations de croissance justifie, a posteriori, l'interprétation donnée précédemment en ce qui concerne la nature des points d'ancrage (paragraphe VI-3-1-2).

• VI-3-2-2 : Comportement des boucles et des dipôles $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$:

Ces boucles et ces dipôles ont un vecteur de Burgers qui est aussi le vecteur de glissement du réseau. Ils sont effectivement mobiles. Tous montrent le même type de réponse à la sollicitation. La force de Peach et Koehler déplace en premier lieu les segments coins les mieux sollicités par la contrainte, ce qui entraîne une rotation de la boucle sur son cylindre de glissement, généralement autour d'un axe neutre perpendiculaire à l'axe de traction-compression. Cet axe n'est pas en effet sollicité par la contrainte.

Il est très remarquable que l'allongement de la boucle sur son cylindre de glissement produise essentiellement de nouveaux segments vis, soit dans le sillage des segments coins mobiles lorsqu'un dipôle est bloqué en rotation, soit plus fréquemment, à partir des segments en rotation qui se bloquent en position vis puis s'allongent dans cette direction. Une multiplication se produit alors dans un second temps, à partir des segments vis créés, analogue à celle décrite précédemment et probablement par le même mécanisme.

L'évolution d'une boucle ou d'un dipôle conduit donc dans tous les cas à créer de nouvelles sources. Toutefois, bien que gouvernée par le même mécanisme, cette évolution montre des différences, selon le caractère initial des boucles ou dipôles, et selon le sens de la contrainte appliquée : la façon dont ces boucles ou dipôles réagissent à la contrainte appliquée dépend de leur vecteur de Burgers et de son orientation par rapport à l'axe de contrainte, c'est-à-dire finalement des facteurs de Schmid sur les plans en zone correspondants, tangents au cylindre de glissement. Les facteurs de Schmid influencent de même la nature et l'orientation des plans d'émission des sources. L'analyse peut donc être compliquée. Nous séparons ici le cas

de la traction et de la compression. Le cas de la compression est reporté au paragraphe VI-3-3, après la discussion des mécanismes de sources. Nous séparons de même l'analyse des boucles $\frac{1}{2} [\bar{1}11]$ et $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$ de celle des boucles $\frac{1}{2} [111]$ ou $\frac{1}{2} [11\bar{1}]$ (figure 16).

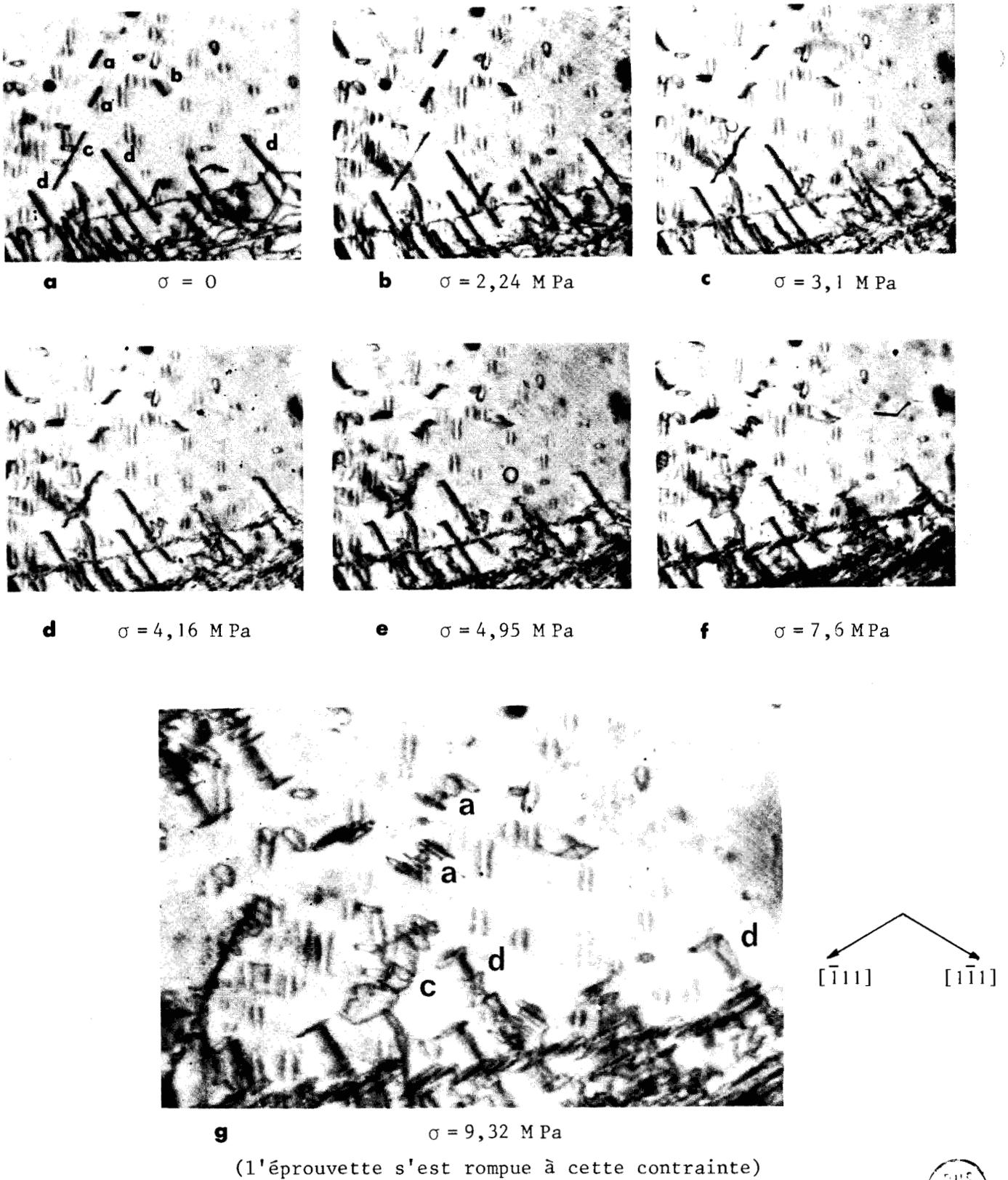
• 3-2-2-1: Evolution des boucles $\frac{1}{2} [\bar{1}11]$ ou $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$

Les vecteurs $[\bar{1}11]$ et $[1\bar{1}1]$ sont cristallographiquement équivalents (figure 16). Les boucles ou dipôles correspondants ont des comportements effectivement semblables. Ils sont vus pratiquement de bout sur les topographies. Nous illustrons leur évolution à l'aide des planches 21 et 22. Différents types d'évolution sont observés, qui dépendent probablement de la forme initiale de la boucle, quasi-circulaire ou étroite, et de l'orientation des segments les premiers sollicités, les segments coins.

La figure 21 montre l'évolution, à différentes contraintes, de la configuration de la figure 20 a. Il s'agit ici de dipôles coins fermés et isolés (a,b,c) ou accrochés aux dislocations (d). Les dipôles a et c ont pour vecteur de Burgers $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$. Le côté visible a pour direction $[121]$. Son plan de glissement est $(10\bar{1})$ ($\phi = 0,35$). Les côtés de bout ont pour direction $[10\bar{1}]$. Leur plan de glissement est (121) ($\phi = 0,31$). Les dipôles b et d ont pour vecteur de Burgers $\frac{1}{2} [\bar{1}11]$. Le côté visible est selon $[1\bar{1}2]$. Son plan de glissement est (110) ($\phi = 0,10$). Les plus petits côtés ont pour direction $[110]$. Leur plan de glissement est $(1\bar{1}2)$ ($\phi = 0,46$). L'évolution sous contrainte de ces dipôles est en tout point conforme à ces caractéristiques. On assiste d'abord à la mise en mouvement des côtés les plus sollicités (les plus petits) des dipôles b et d (cliché b) sur leur cylindre de glissement, puis à celle des dipôles courts a, ce qui leur donne l'allure caractéristique en S sur leur cylindre. Le déplacement ultérieur, dans des directions opposées, des bras des dipôles a et c ouvre ces dipôles et donne la forme caractéristique du cliché g, agrandi. Les bras des dipôles d n'ont pratiquement pas évolué, compte-tenu du facteur de Schmid très faible.

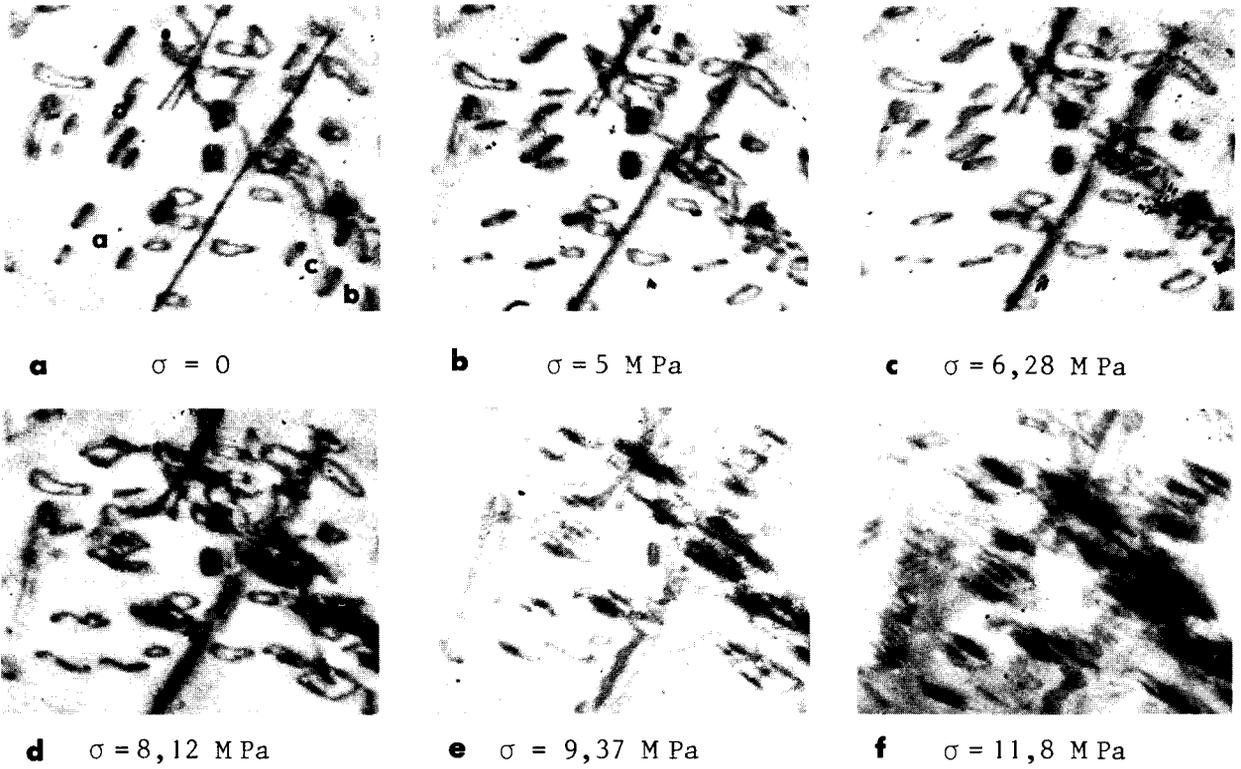
Les bras des dipôles paraissent segmentés, probablement à cause d'ancrages par supercrans. Dans tous les cas (figure g), les supercrans terminaux (petits côtés) ou intermédiaires ont développé des segments vis dans leur sillage. Ces segments vis vont à leur tour développer des sources lorsque la contrainte sera suffisante.

Les figures 22 a et b montrent le comportement caractéristique des boucles quasi-circulaires et leur blocage en position vis après rotation.

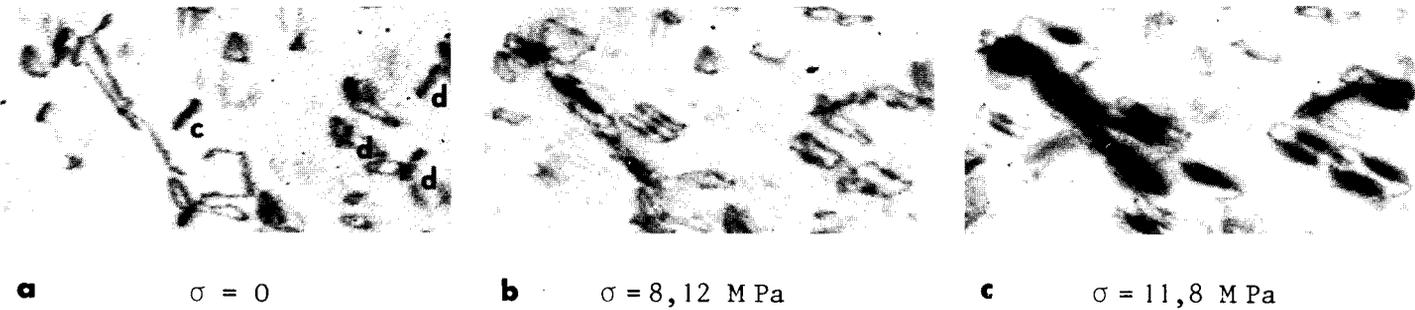


- *Figure 21* : Evolution sous charge (traction) de la configuration 20 a. ($\times 25$)
La figure g est un agrandissement de la configuration finale. ($\times 47$)
(seuls quelques extraits de la séquence sont montrés).

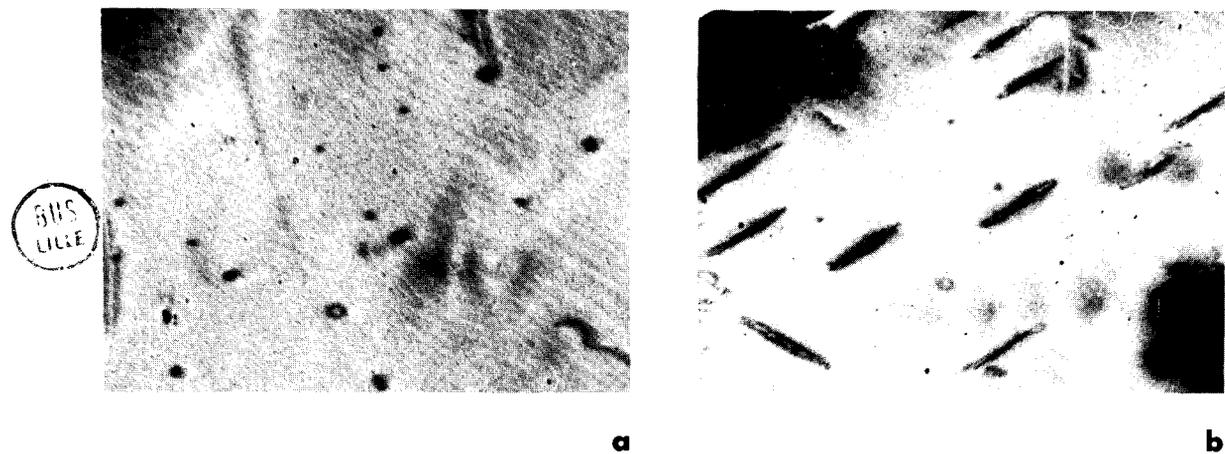




• *Figure 22 a* : Evolution de boucles $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$ quasi-circulaires (Traction). ($\times 47$)



• *Figure 22 b* : Autre évolution - Développement caractéristique en forme de chaise. Allongement de la boucle sur son cylindre par déplacement des segments coin. Traction. ($\times 47$)



• *Figure 23* : a : Boucles initiales de très petite taille (points noirs).
b : Sources développées - Allongement dans les directions vis. ($\times 52$)

Deux types de développement apparaissent sur les figures 22 a et b. Nous suivons celui des boucles a, b, c, d. La rotation complète d'une boucle sur son cylindre de glissement est particulièrement bien illustrée par les boucles a. L'axe de rotation neutre est perpendiculaire à l'axe de traction et à la surface : elles restent continuellement vues de bout au cours de la rotation.

Les boucles b et d commencent à tourner sur leur cylindre (clichés b et c), puis les segments coins mobiles se bloquent, probablement par ancrages sur d'autres défauts, boucles immobiles ou dislocations. Ce sont alors les segments visibles qui prennent le relais, donnant à la boucle développée l'aspect très ouvert des clichés e ou f, figure 22 a, ou c, figure 22 b.

D'autres topographies montrent des évolutions comparables, même lorsque ces boucles interceptent la surface, ce qui montre que celle-ci n'exerce pas un freinage efficace des mouvements des dislocations.

L'évolution des boucles c, figure 22 b, met bien en évidence l'allure en forme de chaise caractéristique que prennent les boucles allongées sur leur cylindre de glissement et la prédominance des segments vis qui conduit à la configuration finale observée. Dans tous les cas, une source commence à germer à partir du milieu des segments vis, puis s'allonge dans la direction vis et s'épaissit, au fur et à mesure que la contrainte augmente (clichés b et c). Elle commence à fonctionner pour une contrainte non résolue de l'ordre de $0,85 \text{ kg/mm}^2$ (figure 22 b, cliché b), approximativement à mi-limite élastique par référence aux essais macroscopiques dans la même orientation (chapitre VII). La figure 23 montre que ce phénomène d'allongement et de germination à partir des segments vis n'est pas influencé par la taille de la boucle initiale. Il est donc tout à fait général dans cette structure.

Comme dans les exemples précédents, le plan d'émission des sources ne peut être parfaitement défini : il est presque perpendiculaire à la surface, soit $(1\bar{1}\bar{2})$ ($\phi = 0,46$), soit (011) ($\phi = 0,45$), ou intermédiaire (glissement composite ?, figure 16).

- 3-2-2-2 : Evolution des boucles $\frac{1}{2} [111]$ et $\frac{1}{2} [11\bar{1}]$:

L'évolution de ces boucles est assez remarquable. Malheureusement, comme pour l'orientation 1, ces deux vecteurs n'ont pas été "suivis" au cours des essais en traction dans cette orientation. Nous ne disposons par consé-

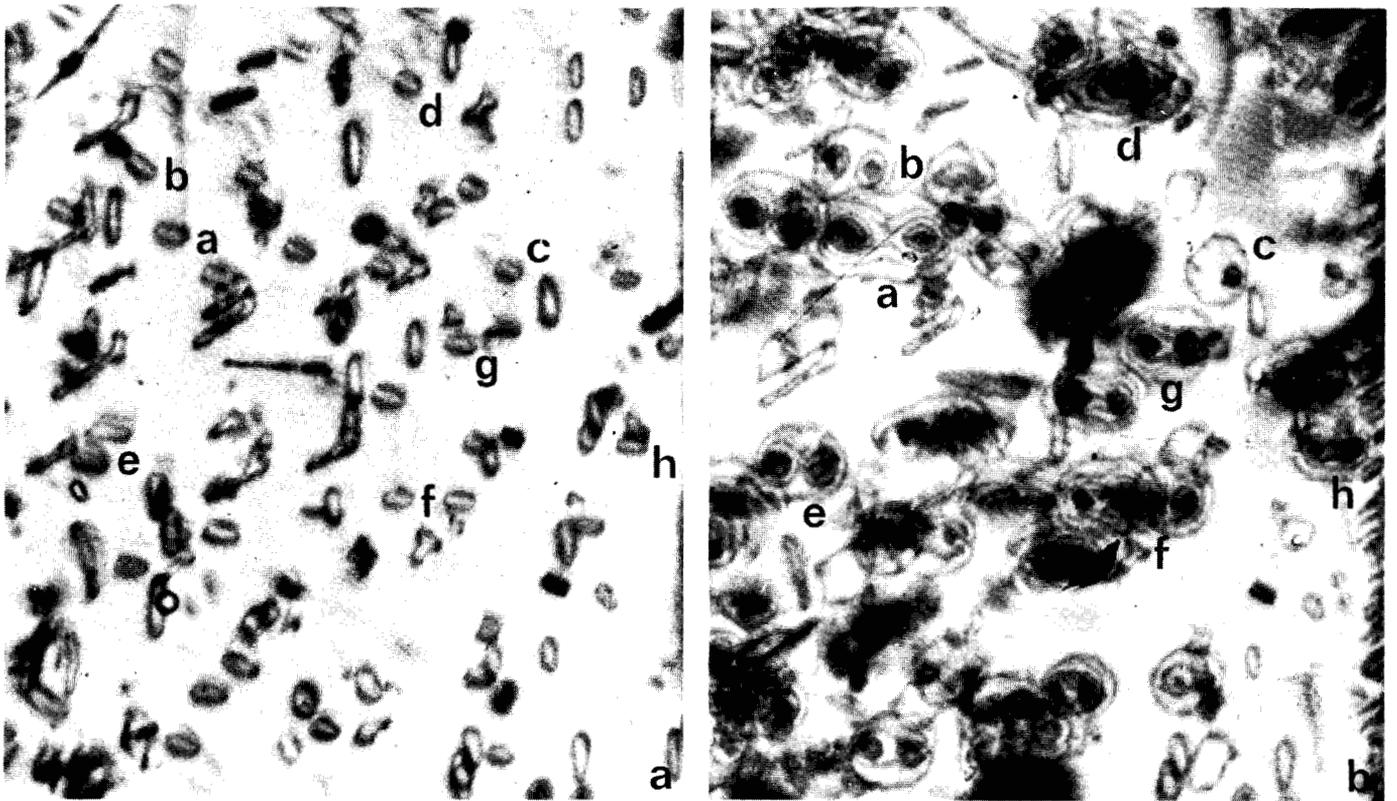
quent que des configurations initiales et finales.

La figure 24 b montre un exemple de configurations développées à partir des boucles $\frac{1}{2} [111]$ initiales (figure 24 a). Les lettres a, b, c, ... repèrent les couples correspondants. Des configurations semblables sont observées pour le vecteur $\frac{1}{2} [1\bar{1}\bar{1}]$. Comme dans l'orientation 1, l'inclinaison du plan d'émission permet de les observer dans de bonnes conditions. Ce plan est $(11\bar{2})$ (figure 16). Il fait un angle de 45° avec la surface. L'extension verticale réelle de ces boucles, dans la direction vis, est donc plus importante que ne le laisse paraître leur image. Le plan $(11\bar{2})$ est le plus contraint dans cette orientation ($\phi = 0,50$, table II). Il est "facile" en traction.

Toutes ces sources se caractérisent par leur aspect bipolaire. Ces pôles sont tous alignés selon la même direction, $[\bar{1}10]$, qui est l'axe neutre des boucles originelles. Certaines sources, comme a, g, h (figure 24 b) présentent l'aspect caractéristique de deux sources monopolaires ayant interféré, analogue à la double source décrite antérieurement (figure 15). La plupart cependant ont l'aspect des sources b, que montre également la figure 25, c'est-à-dire deux poles apparemment isolés, deux boucles concentriques et une boucle externe unique.

Toutes ces sources ont atteint le même degré de développement, en moyenne. Ceci est indicatif d'une répartition des contraintes assez homogène dans l'éprouvette.

Toutes ont probablement germé de la même façon. La comparaison des clichés 24 a et 24 b montre sans ambiguïté qu'elles ont pour origine des boucles circulaires prismatiques $\frac{1}{2} [111]$. Le mécanisme de germination est probablement le même que celui qui est à l'origine des sources développées à partir des boucles $\frac{1}{2} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ou $\frac{1}{2} [1\bar{1}\bar{1}]$ (figure 22). La seule différence provient peut-être de la nature différente du plan d'émission. Ceci est bien illustré par la figure 26 qui montre deux topographies, prises sous des incidences différentes, de l'éprouvette vue par la tranche. La faible absorption de ces éprouvettes autorise en effet l'obtention de telles topographies ! Les sources précédentes sont vues de bout sur le cliché 26 a, et presque de bout sur le cliché 26 c. On remarque immédiatement sur le cliché 26 a, d'une part le caractère planaire de ces sources dans les plans $(11\bar{2})$, d'autre part la forme en S caractéristique des boucles précédentes, ici allongée dans la direction vis $[111]$ (par exemple la boucle a sur la figure 26 a et l'agrandissement 26 b). La figure 26 c (b) montre le dédou-

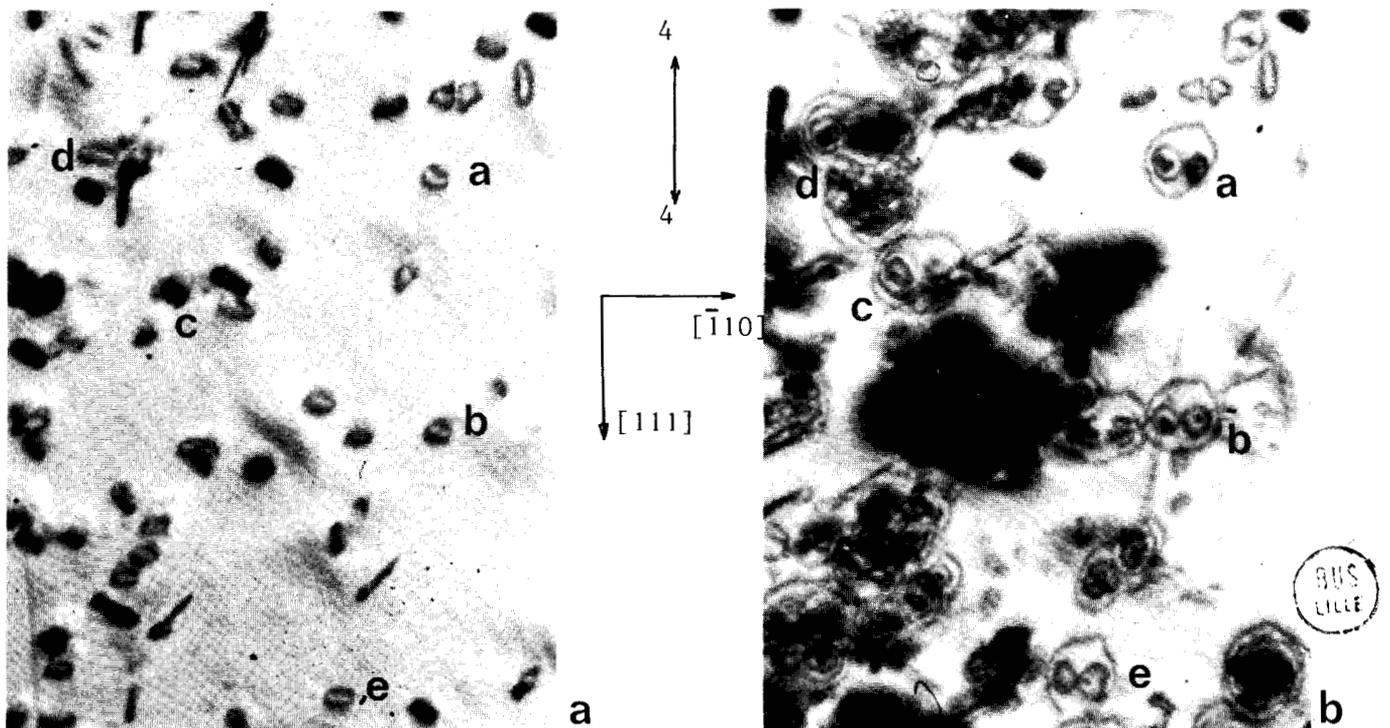


• Figure 24 : Orientation 4 - Traction - Sources $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$

-.a : Configuration originelle - Boucles prismatiques $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ isolées.

-.b : Fin d'essai. $\sigma = 11,8 \text{ MPa}$. non résolue ($2 \cdot 10^{-3} \mu$).

Réflexion (011) ($\times 48$)



• Figure 25 : Même éprouvette - Autre plage - Allure habituelle des sources binodales.

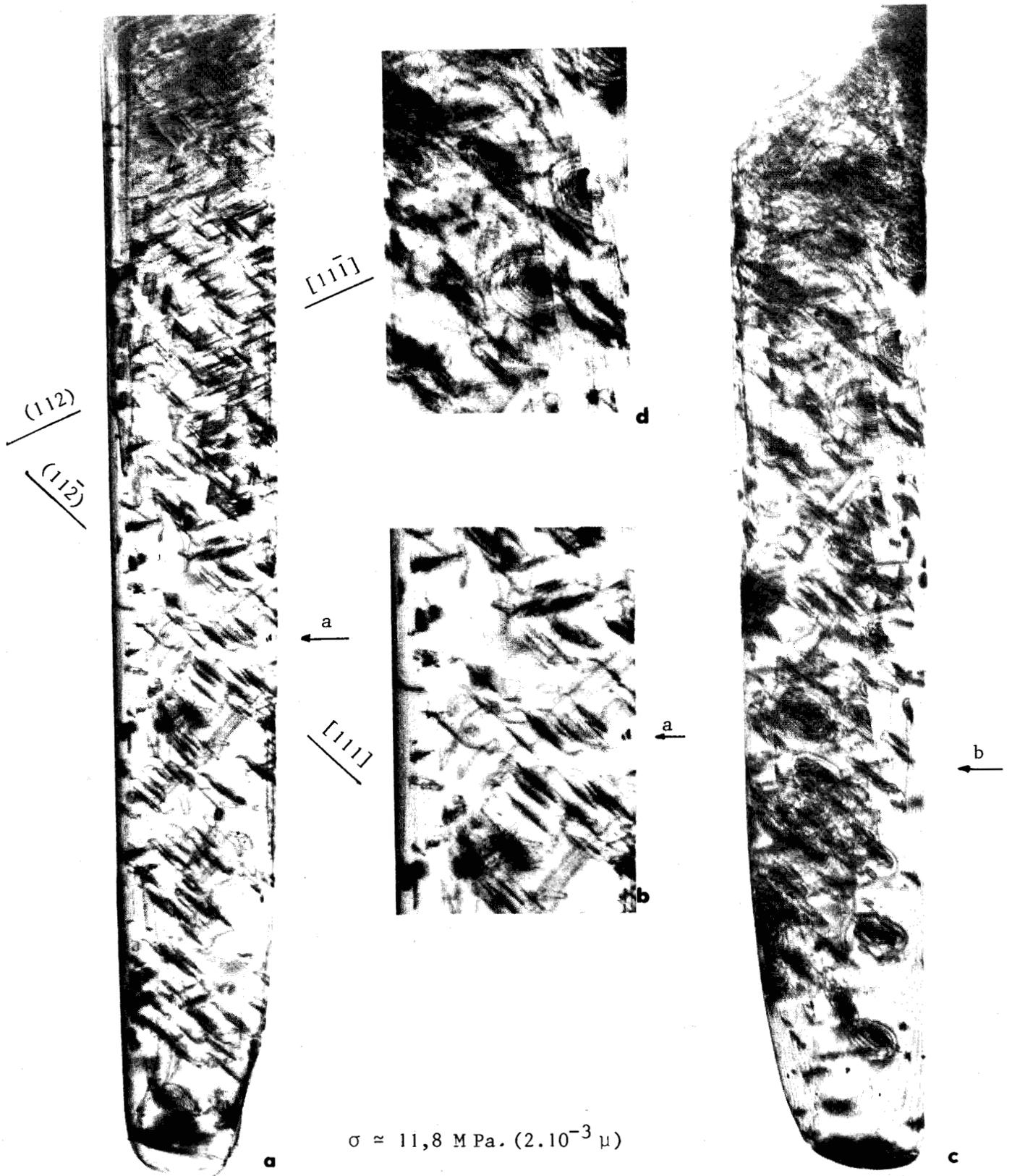
blement des deux points sources, et la boucle externe, qui n'est donc pas plane mais épouse le cylindre de glissement de la boucle originelle.

La figure 26 c montre en outre les sources de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$. Ces sources étaient vues de bout sur les figures 22. Elles présentent un aspect très différent, à la fois dans la structure apparemment monopolaire et dans le nombre de boucles émises. Elles sont soit purement internes, soit coupées par la surface. L'agrandissement 26 d montre en particulier deux sources ayant produit un grand nombre de boucles concentriques analogues aux sources de Frank-Read observées par Authier et Lang (1964) dans le silicium. Ces sources ont pour plan d'émission le plus probable ($\bar{1}12$) d'après l'analyse des traces ($\phi = 0,46$).

D'une façon générale, l'examen d'ensemble des topographies observées montre que dans les différentes éprouvettes étudiées, le fonctionnement en source des différentes boucles lacunaires initiales suit une évolution très similaire à la description précédente. On peut cependant faire deux remarques :

- Le caractère bipolaire n'est pas systématique : il peut être plus ou moins affirmé, ou même absent, et en tout cas toujours lié à l'existence d'une boucle initiale prismatique à partir de laquelle deux segments vis se forment qui serviront ensuite de germe pour la multiplication dès que la contrainte sera suffisante.
- Le développement des sources reste, dans ce stade de microplasticité, essentiellement limité par le niveau de contrainte atteint. Les topographies qui rendent "visible" le vecteur $[1\bar{1}\bar{1}]$, moins contraint que les 3 autres vecteurs (table II), montrent des configurations de sources mono ou bipolaires analogues aux précédentes, à un stade de développement intermédiaire, caractéristique de la contrainte plus faible.





• *Figure 26* : Même éprouvette que figures 24 et 25. Cristal vu par la tranche.

- a : Réflexion $(\bar{1}\bar{1}0)$ - Sont visibles : $\frac{1}{2} [111]$ et $\frac{1}{2} [1\bar{1}\bar{1}]$ ($\times 32$)
- b : Agrandissement d'une partie de a - ($\times 46$)
- c : Réflexion $(\bar{1}0\bar{1})$ - Sont visibles : $\frac{1}{2} [111]$ et $\frac{1}{2} [1\bar{1}\bar{1}]$ ($\times 32$)
- d : Agrandissement d'une partie de c - ($\times 46$).

AUS
LILLE

VI-4: DISCUSSION

Deux aspects essentiels du comportement microplastique des dislocations dans l'hexaméthylène-tétramine ressortent de nos observations :

- Un frottement de réseau apparemment important, qui se traduit par une limite microplastique élevée, voisine de $10^{-4} \mu$, et une tendance des dislocations à s'aligner dans les vallées $\langle 111 \rangle$ des plans de glissement, notamment les vallées vis. Nous avons rencontré des effets semblables dans le soufre α (chapitre V). Ils ont probablement même origine.
- Un mécanisme de multiplication qui s'initie exclusivement à partir des portions vis des dislocations initiales, ou apparues au cours de la microdéformation. Cet aspect est fondamental : il montre que la multiplication des dislocations dans l'H.M.T. est essentiellement contrôlée par le caractère vis. Il entraîne une mobilité des dislocations vis très inférieure à celle des dislocations coins.

Nous discutons d'abord, brièvement, de l'origine du frottement de réseau. Nous analysons ensuite un mécanisme de multiplication (mécanisme de Vésely) qui peut rendre compte de nos observations. Le cas de la compression (orientation 4) est abordé rapidement à la fin de ce paragraphe. Les observations ont montré des différences notables, encore mal comprises, en ce qui concerne l'allure des configurations développées, comparées à celles de la traction. Compte-tenu du petit nombre d'essais effectués en compression, le problème de l'asymétrie traction-compression n'intervient que comme élément de discussion. Nous y reviendrons au chapitre VII.

• VI-4-1 : Frottement de réseau

Différentes contributions au frottement de réseau peuvent être a priori considérées dans ce cristal* : celles qui reviennent au caractère cubique centré de la structure, et celles qui proviennent de la nature particulière des liaisons. Contrairement à l'isotropie des liaisons atomiques propres aux structures cubiques compactes, la structure cubique centrée est

* Nous laissons de côté l'effet des impuretés. Nous l'avons déjà évoqué au paragraphe 3-1-2. Des éléments de comparaison nous manquent, au niveau de la topographie aux rayons X, pour en estimer l'importance. Elles ne semblent pas jouer a priori un rôle majeur dans le développement des configurations, à l'échelle des observations. Le problème des impuretés sera réévoqué au chapitre VII.

liée au caractère partiellement dirigé des liaisons dans les directions $\langle 111 \rangle$ (anisotropie de liaison). Ce caractère impose la géométrie particulière des cisaillements préférentiels qui régissent la plasticité du cristal : glissements parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$, interfaces de glissement coupant le moins possible de "liaisons" $\langle 111 \rangle$, et de préférence, parmi les plans en zone avec $\langle 111 \rangle$, les plans $\{110\}$, puis $\{112\}$. Ces éléments sont d'autant mieux marqués que l'aspect partiellement dirigé des liaisons prédomine. La figure 27 représente cette géométrie dans le cas de l'hexaméthylène-tétramine, l'axe $\langle 111 \rangle$ normal à la figure est aussi un axe d'ordre 3, et de la molécule, et du réseau. Elle suggère en particulier la possibilité, très vraisemblable dans cette structure, de dissocier une dislocation vis $\langle 111 \rangle$ sur plusieurs plans moléculaires à la fois, la rendant ainsi sessile, de type $\{110\}$ (plans de bout, de trace ABCD... figure 27) ou $\{112\}$ (trace ABCDEF...), ainsi que les facilités évidentes de déviation d'un plan $\{110\}$ à un autre, voire à un plan $\{112\}$ au cours de son mouvement. Une telle dissociation stabilise clairement le caractère vis et pourrait être à l'origine des nombreux alignements vis préférentiels qui apparaissent sur nos clichés.

L'anisotropie de liaison précédente peut se rattacher, dans l'hexaméthylène-tétramine, au caractère légèrement directionnel des liaisons N-3H entre deux molécules premières voisines, selon les directions $\langle 111 \rangle$ (chapitre III, paragraphe 2-3). Il en découle une tendance des dislocations à s'aligner de préférence dans les 2 vallées $\langle 111 \rangle$ d'un plan $\{110\}$. On peut supposer en effet qu'une ligne de dislocation devrait se stabiliser dans les directions qui perturbent le moins de liaisons N-3H possible. Une molécule est liée à ses voisines par 8 liaisons de ce type. Parmi celles-ci, deux restent géométriquement inchangées dans le coeur d'une dislocation parfaite parallèle à une direction $\langle 111 \rangle$, au contraire de toute autre direction du plan de glissement. Il devrait en résulter une réduction sensible de l'énergie de coeur des dislocations le long des vallées $\langle 111 \rangle$, associée à une résistance intrinsèque à leur déplacement (frottement moléculaire, ou véritables forces de Peierls) analogue à ce qui est connu dans les cristaux covalents (où les liaisons sont plus fortement dirigées). L'observation d'arcs de dislocations mobiles qui se bloquent dans les deux directions $\langle 111 \rangle$ d'un plan $\{110\}$ (paragraphe VI-3-1-1), comme la limite microplastique relativement élevée, pourraient donc traduire l'importance relative des liaisons N-3H dans ce cristal moléculaire. De ce point de vue, la comparaison avec les cristaux métalliques cubiques centrés, si des observations de même nature du

comportement microplastique de dislocations individuelles étaient disponibles, serait très instructive ; jusqu'à présent, un comportement analogue ne semble pas avoir été rapporté, indiquant peut-être une anisotropie moindre de la liaison.

• VI-4-2 : Mécanisme de multiplication

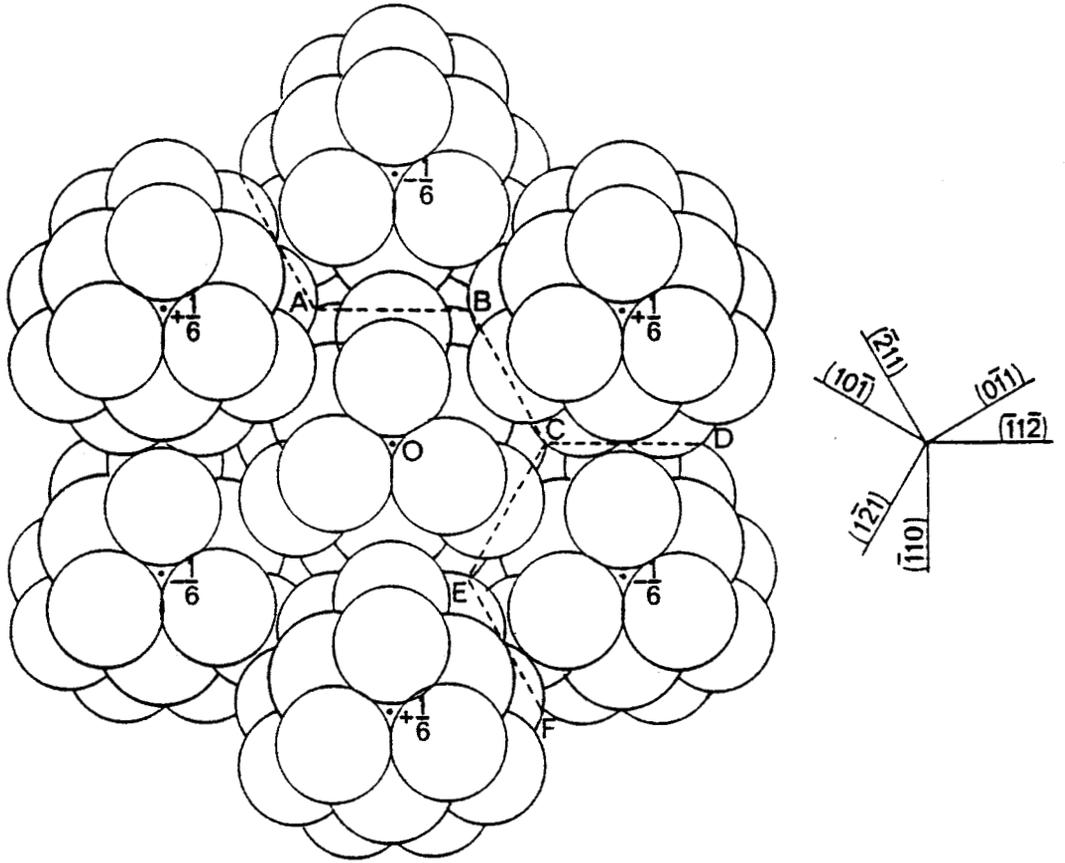
Dans l'hexaméthylène-tétramine, comme dans les métaux cubiques centrés à basse température, le déplacement des dislocations produit des longueurs vis à partir desquelles de nouvelles dislocations sont générées.

Tout mécanisme de multiplication met donc en jeu une dislocation vis originelle, et probablement son glissement dévié.

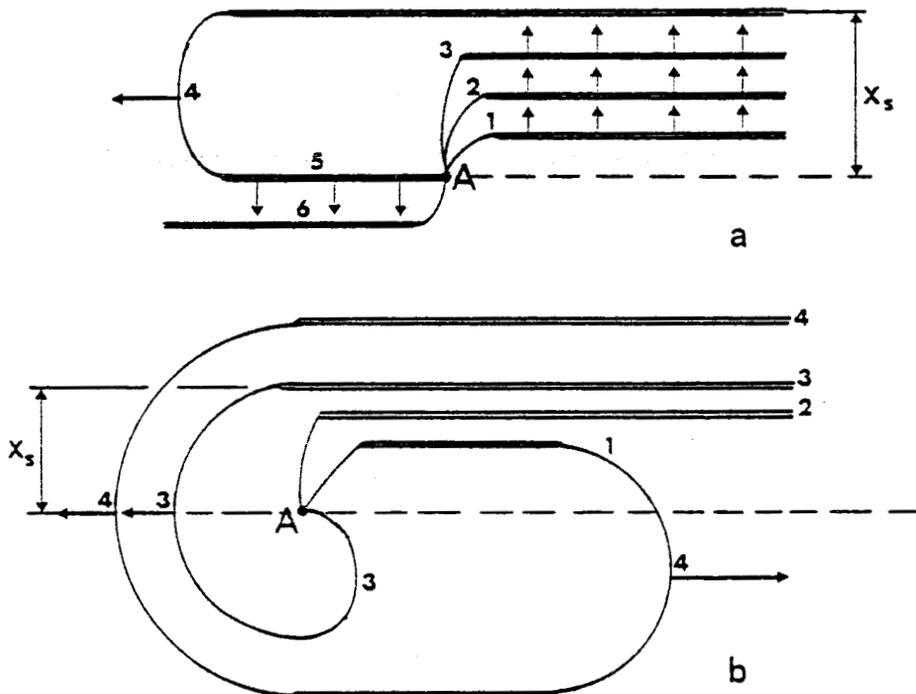
• VI-4-2-1 : Modèle de multiplication

Vésely (1973) a proposé un modèle de multiplication à partir d'une dislocation vis dissociée qui rend bien compte des observations in situ, par microscopie électronique à haute tension, du développement de sources dans le molybdène, le niobium et le fer (Louchet 1976). A l'inverse du modèle de double glissement dévié de Gilman et Johnston (1960), le modèle de Vésely repose essentiellement sur la différence de mobilité des dislocations vis et des dislocations coins. Toutes les observations par microscopie électronique confirment en effet la mobilité beaucoup plus faible, à basse température, des dislocations vis et le caractère rectiligne qu'elles conservent au cours de leur mouvement. Ces deux caractères sont correctement expliqués par les modèles de dissociation-recombinaison (Vitek et Kroupa 1966, Escaig 1966, 1968, Duesbery 1967).

Pour qu'il y ait nucléation d'un mécanisme de multiplication à partir d'une dislocation vis, il faut qu'il y ait un ancrage efficace de la dislocation par un ou plusieurs obstacles et cet ancrage doit simultanément s'accompagner d'un processus de déviation afin que les deux bras mobiles ne viennent pas s'annihiler au cours de la rotation. Dans les métaux cubiques centrés, ces ancrages peuvent être soit des réactions de jonction, soit des supercrans. La figure 28 a schématise le modèle de Vésely, lorsque l'ancrage est constitué par un point fixe (cas d'une réaction de jonction, Louchet 1976). La dislocation vis se déplace à partir de l'ancrage par nucléation et propagation latérale très rapide de doubles décrochements (positions 1,2,3). Lorsqu'une certaine distance critique x_g est atteinte (position 4), le fragment coin se propage rapidement, libérant une dislocation vis. La dislocation-



• *Figure 27* : Structure à l'échelle de l'H.M.T. - Vue selon $\langle 111 \rangle$.
Interfaces $\{110\}$ et $\{112\}$.



• *Figure 28* : Mécanismes de source à partir d'une dislocation vis
 -.- a : source "lente"
 -.- b : source "rapide" d'après Louchet (1976)
 A : point d'ancrage

source (position 5) peut alors fonctionner de nouveau (position 6) jusqu'à ce que l'ancrage se détruise ou qu'il y ait blocage de la source par contraintes en retour.

Ce mécanisme suppose des dislocations vis peu mobiles, ce qui est le cas à basse température dans les métaux cubiques centrés, où la vitesse des dislocations vis est limitée par le frottement de réseau, et à faible contrainte. Vésely (1973) a fait remarquer qu'à plus forte contrainte, ou à plus haute température, la vitesse des dislocations vis étant accrue, la dislocation ne se redissocie pas nécessairement au passage par la position 5 lorsque le segment courbe 3 se libère (figure 28 b).

Le principe de fonctionnement de la source est le même dans les 2 cas. Ce fonctionnement est contrôlé par la vitesse des dislocations vis émises. Il est de ce fait thermiquement activé. Louchet (1976) a appelé "lentes" (figure 28 a) et "rapides" (figure 28 b) les sources ainsi créées. Vésely a suggéré que le mécanisme de source lente pourrait opérer au cours du stade 0 (domaine préplastique), le mécanisme de source rapide n'apparaissant que progressivement au voisinage de la limite élastique macroscopique et au-delà.

Nos observations semblent compatibles avec ce modèle de multiplication. Nous examinons ci-dessous les données déduites des observations qui militent en sa faveur.

• VI-4-2-2 : Arguments en faveur du modèle de Vésely :

- Compte-tenu des faibles contraintes dans nos essais, il faut de longues dislocations vis pour qu'il y ait suffisamment de sites activables pour initier à la fois glissement et déviation, ce que nous observons effectivement : les sources se développent à partir des segments vis les plus longs. De très longues dislocations vis peuvent d'ailleurs donner des sources "rapides", même à faible contrainte, la vitesse des dislocations vis est en effet d'autant plus grande que leur longueur libre est plus grande (Louchet 1976).

- Les dislocations vis sont très probablement moins mobiles que les dislocations coins. Nous n'avons pas d'évidence directe de ce fait, en absence de mesures de vitesses, mais les nombreuses observations d'un développement préférentiel d'arcs vis vont dans le même sens. Dans le cas particulier des boucles prismatiques $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$, il est clair que la dislocation vis

est la plus stable, ce qui empêche d'élargir le cylindre de glissement. La figure 23 entre autres (page 128) montre bien que c'est le caractère vis qui s'allonge, par mouvement des parties non vis plus mobiles.

- Nous avons considéré au paragraphe 3-1-2 les possibilités d'ancrage par réaction de jonction et supercrans. Une réaction de jonction peut se produire entre une dislocation vis et un arbre peu activé. La formation de la jonction doit alors s'accompagner du glissement dévié de la dislocation vis. Ce mécanisme peut s'appliquer au cas des sources isolées visibles sur les clichés 6 a et 8 b (pages 110 et 112), bien corrélées à des intersections de dislocations de vecteurs de Burgers différents. Des supercrans sessiles existent sur les dislocations de croissance. Ils épinglent sévèrement les segments vis créés dans le sillage des dislocations. Ce sont probablement aussi des supercrans qui sont à l'origine de la multiplication à partir des boucles prismatiques $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$. La figure 29 suggère la forme en chaise de la boucle sur son cylindre, après rotation et avant multiplication. Les deux segments qui relient les parties vis d'un même côté de la boucle sont situés dans le plan neutre central. Les renforcements d'intensité qui apparaissent systématiquement au centre (figure 22) traduisent sans aucun doute la présence de ces segments à partir desquels le mécanisme de source s'initie.

- Dans le cas particulier de l'orientation 4, nous avons estimé (paragraphe 3-2-2-1) un seuil de contrainte à partir duquel il y a multiplication. Il est d'environ 8,5 MPa, soit $\frac{\tau}{\mu} \approx 6.10^{-4}$ pour un facteur de Schmid moyen de 0,45 (table II). Cette valeur est du même ordre de grandeur de celle qui développe des sources rapides dans le niobium à basse température (Louchet, déjà cité). A partir d'un simple argument de tension de ligne, on peut déterminer la distance critique d'instabilité x_s à partir de laquelle une source peut se développer, soit $x_s = \frac{2\beta\mu b}{\tau_c}$, où β est un facteur géométrique inférieur à 1. On trouve alors : $x_s \approx 1,4 \mu\text{m}$. Cette valeur est en-dessous de la limite de résolution de la méthode de Lang. A l'inverse de la microscopie électronique à haute tension où le champ observé recouvre le tout début du fonctionnement d'une source, nous en observons le développement ultérieur, jusqu'à son évolution finale.

• VI-4-2-3 : Application du modèle au cas des boucles prismatiques $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$:

Nous prenons l'exemple des boucles-sources, qui sont les mieux visibles sur nos clichés (orientation 4). Ces sources ont un aspect soit

monopolaire comme dans le cas de l'orientation 1, soit le plus souvent bipolaire. Ces dernières se rattachent sans ambiguïté à des boucles initiales prismatiques $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$.

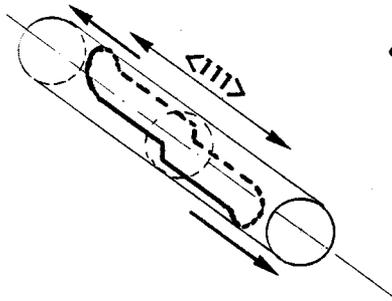
Différents types d'évolution sous contrainte peuvent être envisagés dans le cas d'une boucle $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ allongée sur son cylindre de glissement (figure 30 a). Plusieurs plans de glissement de la zone $\langle 111 \rangle$ sont en effet possibles pour le segment vis qui sert de source. Ce dernier devrait se déplacer dans le plan localement le mieux favorisé par la contrainte. Deux cas sont alors possibles :

- Ou bien un seul plan est favorisé et la source se développera préférentiellement dans ce plan. La figure 30 schématise cette situation, dans le cas particulier où le plan de développement coïncide avec le plan de la boucle initiale (figure 30 a). Au tout début du fonctionnement, deux sources se développent de façon indépendante autour de chaque bras (figure 30 b). Lorsque l'extension est suffisante, (figure 30 c), des annihilations entre segments vis de signe contraire deviennent possibles, soit directement s'ils sont dans le même plan (c → f), soit par glissement dévié s'ils se déplacent dans des plans très voisins (c → d → e → f). Dans les 2 cas, l'annihilation libère 2 boucles externes, et la boucle initiale, qui peut alors fonctionner de nouveau. Une telle source peut donner lieu à une série de boucles concentriques en grand nombre, comme celles observées dans l'orientation 1 (figure 11 b), ou dans l'orientation 4 (figure 26 d). Elle est analogue à une source de Frank-Read mais son développement est essentiellement contrôlé ici par le mouvement des segments vis.

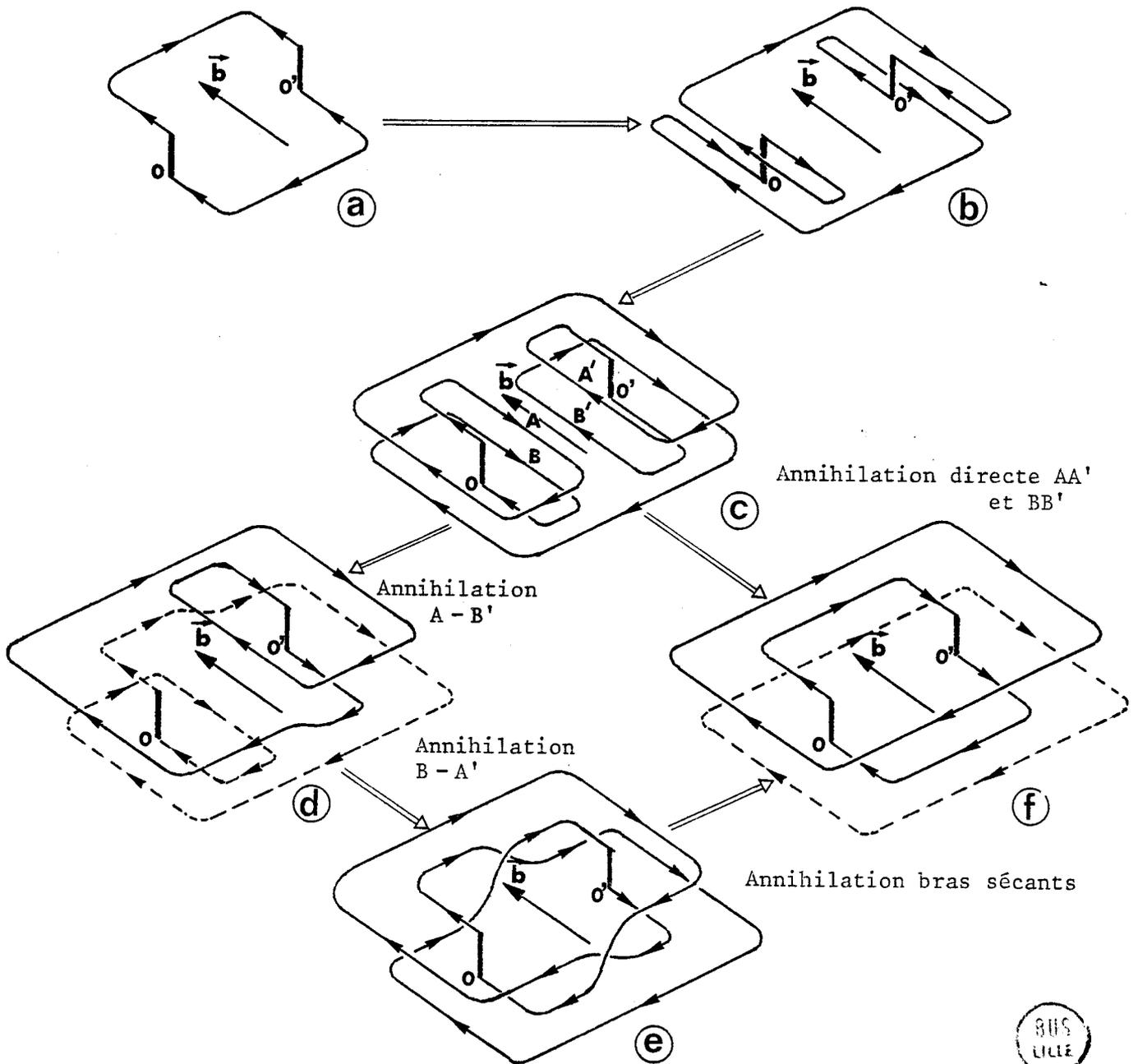
Des évolutions légèrement différentes mais de même type peuvent être obtenues si le plan de développement est un plan de déviation incliné par rapport au plan de la boucle. En particulier, si les 2 bras sont très séparés, les deux sources peuvent se développer parallèlement, sans interaction. On a alors un fonctionnement en source monopolaire, analogue au moulin de Frank-Read à un seul bras.

- Ou bien deux plans de déviation sont concurrentiels. Des doubles décrochements peuvent alors germer sur deux plans à la fois, conduisant à la configuration locale 31 a autour du bras N. Les figures 31 b, c, d expliquent le développement ultérieur. Les annihilations, au lieu d'être internes, entre les 2 côtés de la boucle initiale (figure 30) se font du même côté, ce qui a conduit à :

1 : Détachement d'une boucle-débris attachée à N, et séparée de la boucle



• Figure 29 : Allure schématique d'une boucle sur son cylindre de glissement, après rotation (d'après les figures 22).



• Figure 30 : Schéma du fonctionnement d'une source lorsqu'un seul plan de glissement est favorisé par la contrainte. Le mécanisme est analogue à celui d'une source de Frank-Read.

extérieure.

2 : Extinction, par contraintes en retour, des sources spirales voisines en S et en N car la dislocation ne peut plus s'enrouler autour de N (figure 31 d), à cause du blocage en S.

La boucle-débris, attachée en N, se situe d'un même côté par rapport à N, et à l'extérieur de la boucle initiale. Ceci est bien caractéristique des sources binodales à deux boucles concentriques internes et une boucle externe fermée (figures 24 et 25) : dans tous les cas, la superposition des images avant et après développement de la source (figure 24 a et b par exemple), (schématisée sur la figure 32), montre que les deux noeuds d'intensité, et les boucles internes, se situent à l'extérieur de la boucle initiale, dans la direction de l'axe neutre.

Enfin, la source N, bloquée par le pôle S dans une direction, ne peut que se développer vers l'intérieur. Elle peut donc interagir, et s'annihiler, avec la source correspondante du bras opposé. Ceci peut expliquer l'aspect de certaines sources en forme de "8" interne (figure 24, sources a, g, f) et leur blocage final.

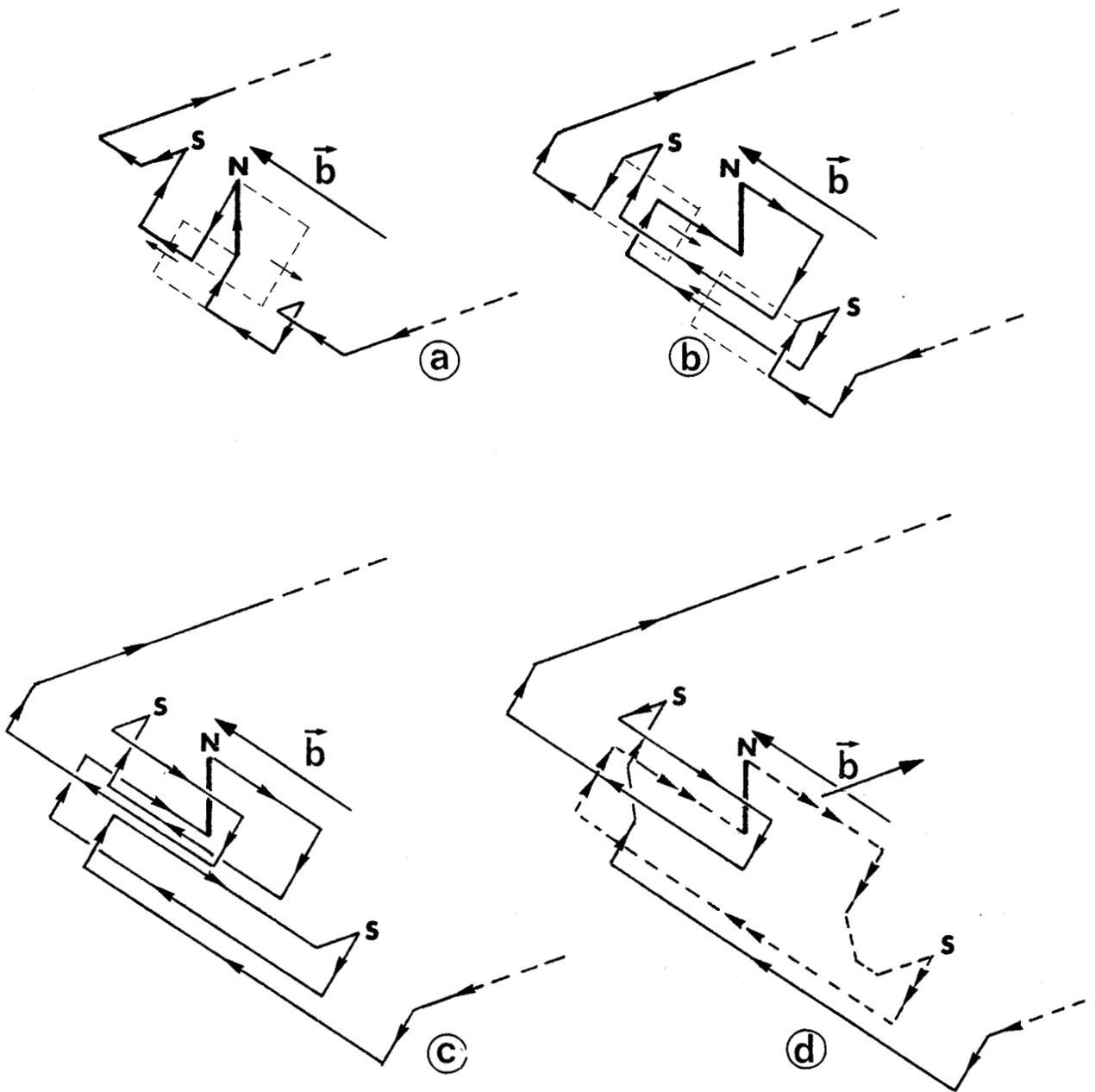
En résumé, ces modèles interprètent raisonnablement nos observations :

1 : Lorsqu'un seul plan de glissement est clairement le plus favorisé, cas de l'orientation 1, il y a multiplication efficace, c'est-à-dire lente ou rapide selon la vitesse des dislocations vis. En l'absence d'un plan de déviation concurrentiel, ces sources émettent normalement dans le plan de glissement principal qui est, soit leur plan initial, soit un plan dévié par rapport à ce dernier.

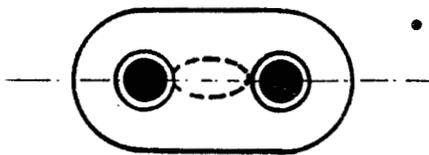
2 : Lorsque deux plans de glissement deviennent concurrentiels, cas de l'orientation 4, la multiplication à partir des boucles de croissance devient beaucoup plus difficile. La déviation régulière des dislocations pendant le développement des boucles initialement prismatiques conduit :

- a) au blocage rapide des sources ;
- b) à la création des débris caractéristiques sous forme de boucles laissées autour des supercrans tandis que le reste de la source forme la configuration caractéristique binodale.

La contrainte d'écoulement plastique dans l'orientation 4 pourrait être de ce fait plus élevée que dans l'orientation 1, surtout si les seules dislocations disponibles se réduisent quasiment aux boucles prismatiques de



• Figure 31 : Cas où deux plans de déviation sont concurrentiels.



• Figure 32 : Allure schématique d'une source binodale (d'après les figures 24 et 25).
En pointillés : boucle initiale.

BNS
LILLE

croissance. La multiplication des dislocations à partir des sources internes devrait y rester probablement très limitée (paragraphe 4-4).

REMARQUE :

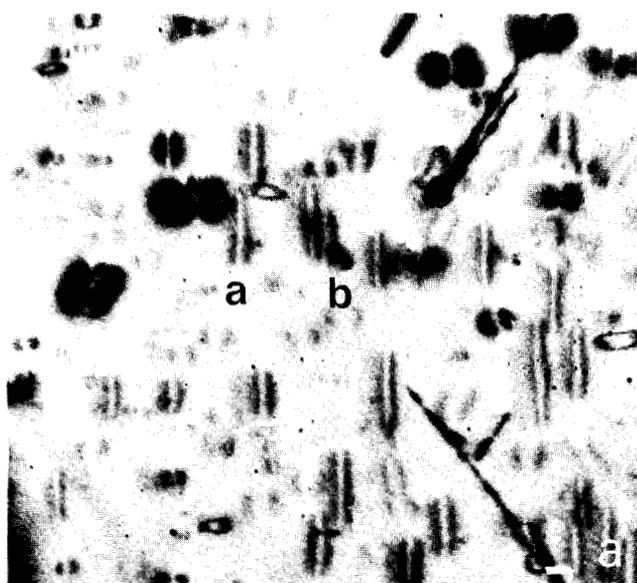
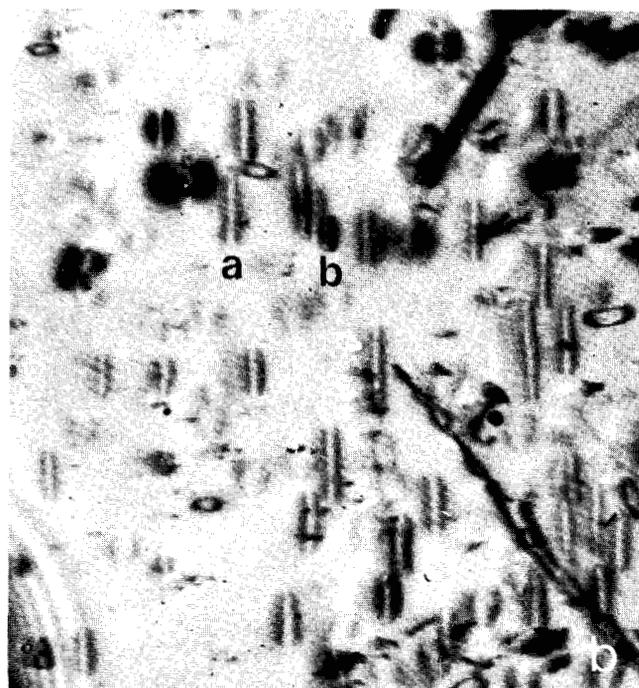
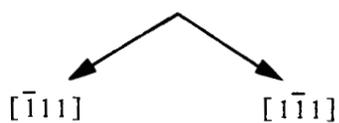
Nos clichés montrent que le caractère vis est généralement très peu marqué sur les boucles libérées par le fonctionnement des sources. Ces boucles pourraient être à "courbure chaude" selon la classification introduite par Louchet (1976) : les vis sessiles, une fois redevenues glissiles, peuvent garder une configuration métastable en régime dynamique, sans se redissocier de façon sessile à chaque vallée vis rencontrée. Ce comportement devrait se produire en particulier dans le cas d'une dissociation assez forte du coeur des dislocations vis (Escaig 1968) ; il rapprocherait ainsi l'H.M.T. du molybdène.

• VI-4-3 : Cas de la compression

Les essais de compression, effectués dans l'orientation 4, dans les mêmes conditions que les essais de traction (lames voisines dans la même boule, même géométrie, mêmes niveaux de contrainte appliquée), ont montré des résultats a priori très différents, encore mal compris. Nous nous contenterons d'illustrer l'un d'entre eux. L'essai est directement comparable à celui décrit par les figures 22 à 26.

La figure 33 montre quelques extraits d'une séquence de compression. Seuls sont visibles les vecteurs de Burgers $\frac{1}{2} [\bar{1}11]$ et $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$ (cas des figures 21, 22, 23). Les boucles prismatiques $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$, comme les dislocations individuelles, ont sous charge un comportement semblable à celui observé en traction. Les boucles se déplacent en sens inverse sur leur cylindre de glissement, en accord avec l'inversion de la force de Peach et Koehler qui agit sur les segments mobiles (figure 33 a, boucle b) avec le sens de la contrainte appliquée. Leur développement sur le cylindre semble comparable, dans la limite de résolution des images, et conduit sans doute au même processus de multiplication (figure 33 d).

Par contre, une structure totalement nouvelle apparaît sur le cliché 33 d. Les contrastes en forme de V qui apparaissent en différents endroits sont constitués par deux branches ayant des vecteurs de Burgers différents : $\frac{1}{2} [\bar{1}11]$ et $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$. Ces deux vecteurs sont pratiquement dans le plan de la surface (figure 16). Comme dans le cas de la traction, les renforcements


 $\sigma = 0$

 $\sigma = 5,7 \text{ MPa}$

 $\sigma = 8,15 \text{ MPa}$

 $\sigma = 12,2 \text{ MPa}$

• *Figure 33* : Orientation 4 - Compression.

Séquence d'évolution des sources en forme de VÉ (extraits).

Dimensions de l'éprouvette : $(3,09 \times 1 \times 11) \text{ mm}^3$

Réflexion $(1\bar{1}0)$ ($\times 36,5$)

d'intensité correspondent à des sources dont les plans d'émission sont presque perpendiculaires à la surface. Deux caractéristiques se rattachent à ces sources en forme de V \bar{e} :

1 : Elles sont nucléées simultanément, apparemment à partir d'une source commune, parfois invisible, le plus souvent à la limite de résolution des images (clichés a et b, source a).

2 : Leur développement semble asymétrique. C'est l'allongement préférentiel, d'un même côté par rapport à la source, qui donne l'allure caractéristique des V \bar{e} s. Le cliché 33 c en montre distinctement le tout début du fonctionnement : ce sont deux boucles qui s'allongent sur leurs cylindres de glissement respectifs, et suivent une évolution tout à fait comparable à celle de la traction.

• VI-4-3-1 : Origine probable des V \bar{e} s :

C'est sans aucun doute une boucle-source isolée, probablement prismatique. Les contrastes observés (extinction, extension verticale très limitée) suggèrent le vecteur de Burgers [001], le plus probable. Ce vecteur est très stable. Il résulte généralement d'une réaction entre dislocations parfaites $\frac{1}{2}$ [111], avec gain d'énergie. Dans le cas présent, on peut écrire la réaction :

$$\frac{1}{2}[\bar{1}11] + \frac{1}{2}[1\bar{1}1] = [001]$$

Les deux vecteurs $\frac{1}{2}$ [111] et $\frac{1}{2}$ [1 $\bar{1}$ 1] correspondent précisément aux vecteurs de Burgers des deux bras des V \bar{e} s. La figure 34 montre un schéma possible du développement, que suggère la figure 33 c : sous l'effet de la contrainte appliquée, la boucle primitive [001] donne naissance à 2 boucles parfaites qui se développent indépendamment sur leur cylindre de glissement. Le calcul des forces de Peach et Koehler agissant sur les segments coins des boucles, compte tenu des vecteurs de Burgers, montre que la configuration finale formera un V \bar{e} d'angle obtus si le développement est asymétrique, en accord avec les observations.

• VI-4-3-2 : Problème de l'asymétrie traction-compression *

Le développement asymétrique des V \bar{e} s ne se rattache vraisemblablement pas à un effet d'asymétrie dans le glissement. Le développement des

* Dans les métaux cubiques centrés, l'asymétrie traction-compression affecte essentiellement les plans {112} (Sestak, Zarubova 1965) et s'interprète par la dissociation particulière, asymétrique, des dislocations vis sur deux plans {112} à la fois (Sleeswyk 1963). L'observation effective d'une asymétrie traction-compression est intéressante en soi, car elle traduit de fait l'existence probable d'une dissociation vis. Ceci justifie, a posteriori, l'étude de la compression, comparée à la traction, et particulièrement dans l'orientation 4 (paragraphe VI-2-3). Son intérêt est en outre justifié, au niveau de la microplasticité, par la possibilité d'en confronter l'analyse à celle déduite des essais de compression macroscopiques réalisés dans la même orientation (chapitre VII).

boucles est en effet essentiellement dû au mouvement des segments coins, les plus mobiles. Le développement asymétrique n'est d'ailleurs pas systématique (figure 33 d). Il n'est probablement pas de nature intrinsèque et est sans doute lié aux interactions entre boucles, à l'endroit de leur croisement, ce que la topographie suggère par les renforcements d'intensité qui y apparaissent.

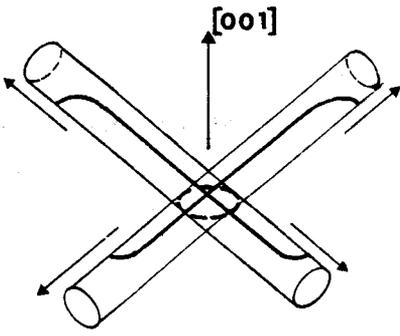
Ces sources dédoublées n'ont jamais été observées en traction. Ceci peut être dû soit à l'absence fortuite de boucles-sources [001] dans les lames étudiées en traction, mais ceci paraît peu probable (elles sont toutes issues de la même boule), soit à un mécanisme de blocage, inattendu a priori, des boucles $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ composantes. Ce point n'est pas compris. En particulier, les boucles prismatiques $\langle 110 \rangle$, normalement métastables, qui pourraient donner lieu à une réaction du type :

$$\frac{1}{2} [\bar{1}11] + \frac{1}{2} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = [\bar{1}10]$$

n'ont jamais évolué, que ce soit en traction ou en compression.

Une asymétrie traction-compression pourrait par contre se manifester dans le développement en source des segments vis créés lors de l'allongement des boucles. Une asymétrie dans le glissement sur les plans {112} des segments vis qui dévient (figure 31) devrait en effet se traduire, dans le fonctionnement des sources, par une annihilation moins active, et à l'échelle macroscopique, par une multiplication plus efficace et des configurations développées d'allure plus complexe. La figure 35 montre l'allure expérimentale typique de telles sources, de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} [111]$, les mieux visibles sur nos clichés, compte tenu de leur orientation. On retrouve, à partir d'une boucle prismatique $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ isolée, l'aspect caractéristique des sources binodales (figure 35 a) à laquelle s'ajoute cependant l'aspect curieux, et très reproductible, de la boucle externe. Comme dans le cas de la traction, ces sources se développent dans le plan (11 $\bar{2}$), plan "difficile" en compression. A plus fortes contraintes (clichés b et c), les sources binodales du cliché 35 a finissent par produire un grand nombre de boucles concentriques. L'allure curieuse des sources binodales dans ce cas, tout comme leur multiplication apparemment efficace*, mériteraient une analyse théorique plus approfondie pour être bien comprise.

* Une multiplication "efficace" pourrait toutefois résulter également d'une flexion parasite, difficile à éliminer dans le cas d'une éprouvette mince soumise à une forte charge. Les orientations II et III en particulier (annexe IV) montrent des configurations caractéristiques semblables, induites cette fois clairement par flexion.



• *Figure 34* : Allure schématique du développement des Vés sur leur cylindre de glissement, à partir d'une boucle [001].



(x 44)



(x 44)

• *Figure 35* : Orientation 4 - Compression.

Sources binodales $\frac{1}{2}$ [111] - (A comparer avec les figures 24 et 25).

— a,b : Evolution à 2 niveaux de contrainte différents - Réflexion (011).

— c : Autre plage - Réflexion (101).

• VI-4-4 : Remarques finales

Il est clair qu'au niveau de contrainte atteint au cours de nos essais (\sim mi-limite élastique pour le glissement macroscopique, chapitre VII), les sources internes restent très peu actives, comme le montrent les topographies. Elles sont aussi en très petit nombre, compte tenu de l'échelle de la méthode. En aucun cas, elles ne correspondent à un niveau de macroplasticité. Elles correspondent simplement à des situations locales favorisées, et par leur faible extension, à des évènements microplastiques. Bien qu'elles puissent préfigurer des mécanismes actifs lors de la multiplication généralisée du stade de macroplasticité, ce sont probablement d'autres sources (analogues) qui seront responsables du comportement macroplastique ultérieur. Il est clair en effet que la plupart des sources que nous avons observées finissent par se bloquer, au moins dans l'orientation 4. Et il est peu probable qu'à contrainte plus élevée, en particulier au voisinage de la limite élastique macroscopique, elles recommencent à fonctionner. Ceci est parfaitement corroboré par les essais de compression à faible vitesse sur machine Instron qui confirment l'extrême fragilité du matériau, surtout lorsque les éprouvettes ne sont pas abrasées mécaniquement avant essai (chapitre VII). Le comportement macroscopique pourrait donc être gouverné par les sources introduites lors de l'abrasion mécanique des surfaces, absentes dans les échantillons étudiés en microplasticité.

Quelque soit l'efficacité de ces sources, elles traduisent déjà au niveau microplastique l'importance des orientations vis dans la nucléation et la multiplication des dislocations. Ceci constitue un argument sérieux de la faible mobilité vis. Ce sont probablement celles-ci qui gouvernent la cinétique du glissement à température ambiante et sont responsables du comportement fragile, comme le suggèrent également les expériences de macrodéformation décrites au chapitre suivant.

CHAPITRE VII

PLASTICITE MACROSCOPIQUE

DE L'HEXAMETHYLENE - TETRAMINE

Ce chapitre décrit, dans sa première partie, l'aspect macroscopique de la plasticité de l'hexaméthylène-tétramine, que nous analysons à partir d'essais de compression conventionnels réalisés sur machine Instron. Nous traitons essentiellement de l'effet de l'orientation sur la limite élastique et la géométrie du glissement, à température ambiante. L'étude de l'influence de la température sur la limite élastique n'a pu être qu'esquissée. Elle est reportée dans la partie discussion qui fait suite à la présentation des résultats expérimentaux.

VII - 1 : ETUDE EXPERIMENTALE

• VII-1-1 : Choix des orientations - Facteurs de Schmid

7 orientations ont été étudiées, libellées de 1 à 7 dans le triangle standard reproduit sur la figure 1. Ces orientations ont été choisies pour pouvoir comparer au mieux nos résultats avec ceux publiés par différents auteurs, en particulier sur le fer (Spitzig et Keh 1970), le molybdène (Guin et Pratt 1966, Vésely 1968, Richter 1970 et 1971) et le niobium (Duesbery et al. 1966, Bowen et al. 1967, Kubin 1971).

Pour ces orientations particulières, et par référence aux métaux, les systèmes de glissement suivants étaient attendus :

- $(10\bar{1})$ [111] pour les orientations 1 et 6. Facteurs de Schmid respectifs : 0,48 et 0,50.
- $(\bar{2}11)$ [111] pour les orientations 2, 3 et 7. Facteurs de Schmid : 0,49 dans les trois cas.
- $(\bar{1}\bar{1}2)$ [111] pour les orientations 4 et 5. Facteurs de Schmid : 0,50 dans les deux cas.

Le plan $(10\bar{1})$ est le plan de cisssion critique réduite maximale (C.C.R.M.) pour les orientations 1 et 6. Les plans $(\bar{2}11)$ et $(\bar{1}\bar{1}2)$ sont les plans de C.C.R.M. pour les orientations 3 et 4 respectivement (figure 1).

Afin de tester l'influence des surfaces sur les systèmes de glissement actifs (Vésely 1968), nous avons préparé, dans le cas des orientations 1 et 2 uniquement, deux jeux d'éprouvettes ayant dans chaque orientation des faces à environ 45° les unes des autres. Elles sont libellées 1A, 1B, 2A, 2B

sur la figure 1. Les normales aux faces correspondantes sont repérées par des symboles équivalents. Les orientations 1A, 2B, 3 et 4 ont été étudiées en microdéformation (chapitre VI et annexe IV).

REMARQUE

La taille des cristaux, et la présence d'un germe central (annexe I) ne permettent pas, compte-tenu des dimensions souhaitées pour les éprouvettes, d'extraire simultanément d'un même cristal des échantillons de différentes orientations. De ce fait, une boule différente est utilisée pour chaque orientation, chaque boule donnant en moyenne une dizaine d'éprouvettes de taille adaptée aux essais de compression sur machine Instron, et un nombre équivalent de lames réservées aux essais de microdéformation (chapitre VI). Par suite, dans la comparaison et l'exploitation des résultats expérimentaux, il est nécessaire de tenir compte du fait que les cristaux n'ont en principe une qualité intrinsèque comparable que s'ils sont issus d'un même thermostat. Celle-ci peut varier d'un thermostat à un autre, ou d'une session de croissance à une autre dans le même thermostat. Les éprouvettes d'orientation 1 et 4 étudiées en microdéformation (chapitre VI) en sont une illustration. Chaque cristal, et chaque éprouvette de ce cristal, doivent donc être soigneusement repérés afin d'en retrouver sans ambiguïté l'origine et l'histoire.

• VI-1-2 : Essais mécaniques

La préparation des éprouvettes a été décrite au chapitre IV. Comme pour le soufre α , les essais de compression ont très fréquemment échoué, le plus souvent par fissuration précoce. Les échecs ont été systématiques avec des éprouvettes polies uniquement par voie chimique. Les essais réussis n'ont été obtenus qu'après abrasage mécanique léger des faces latérales.

La rupture des éprouvettes s'est toujours initiée à partir des têtes de compression, probablement à cause de concentrations locales de contraintes à ces endroits. Elle reflète manifestement un glissement macroscopique difficile à mettre en oeuvre. Ceci est tout à fait caractéristique d'un comportement fragile (cf. soufre α), que laisse effectivement prévoir le comportement microplastique décrit au chapitre précédent (paragraphe VI-4-4).

Tous les essais ont été réalisés à la vitesse de déplacement la plus faible de la traverse mobile (5 μm par minute) soit, pour nos tailles d'éprouvettes, une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$. Les

essais réalisés à plus grande vitesse dans le but d'étudier l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement plastique macroscopique ont systématiquement échoué.

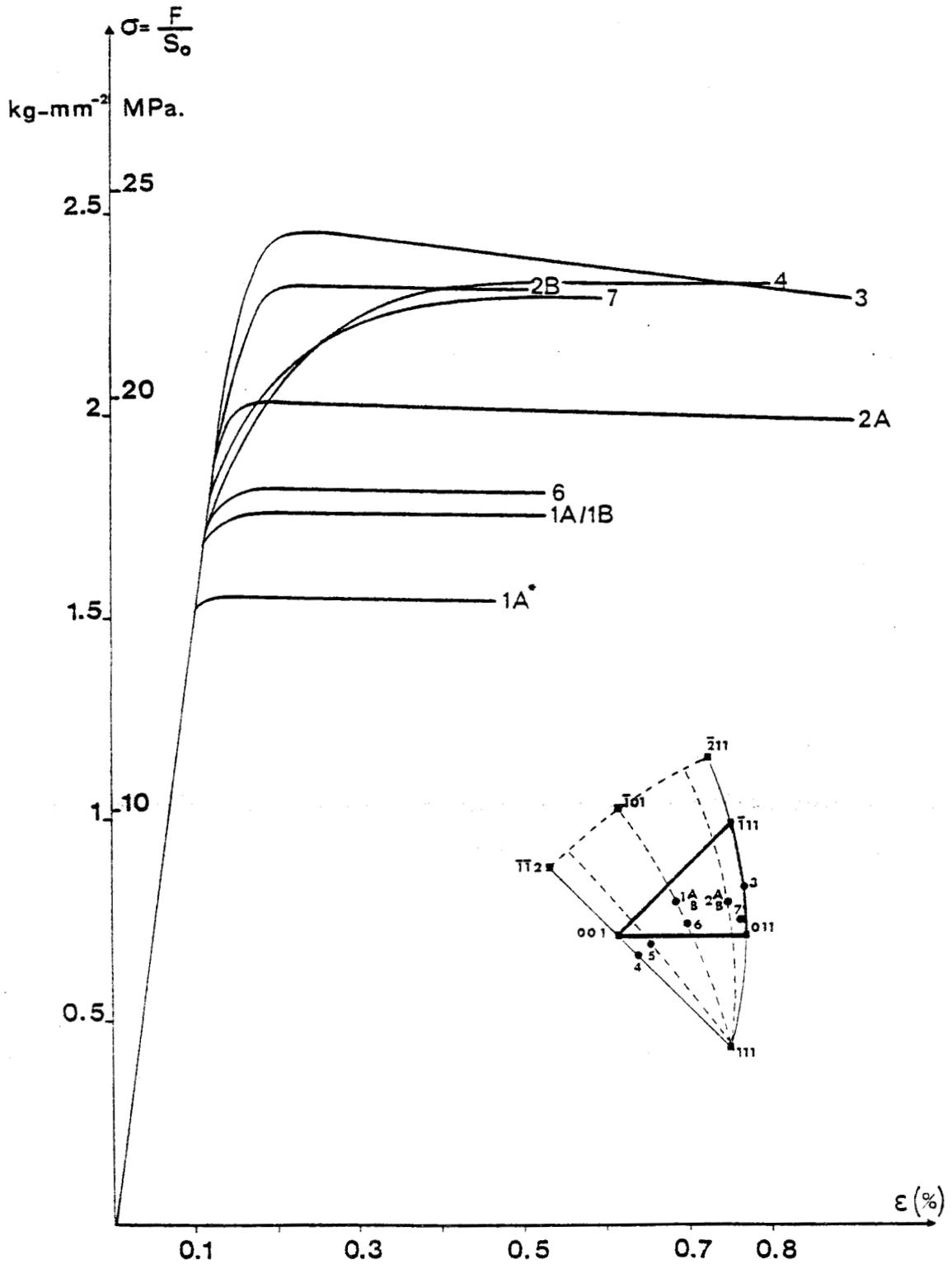
• VII-1-3 : Courbes de déformation - Limites élastiques

La faible longueur des éprouvettes et leur mise en S prononcée dès que ε atteint quelques % n'ont pas permis d'explorer sans risque de fissuration un domaine de déformation excédant 5 à 6 %. Certains essais ont été limités à $\varepsilon < 1\%$ dans le but d'analyser les systèmes de glissement actifs au tout début de la déformation (Vésely 1968) : la figure 2 montre les courbes $\sigma(\varepsilon)$ correspondantes pour certaines de ces orientations. La figure 3 en montre l'allure générale au-delà de 1 %. Ces courbes se caractérisent essentiellement par un stade 0 relativement court (orientations 4 et 7 exceptées, pour lesquelles un glissement double a été mis en évidence), une contrainte maximale nettement définie, et une décroissance systématique, le plus souvent très linéaire sur quelques %, de la contrainte d'écoulement plastique. Aucun essai n'a permis de mettre en évidence un durcissement positif, sauf après quelques % de déformation et principalement dans les cas spécifiques de glissement double. La forme des courbes expérimentales suggère d'une certaine manière un crochet de compression analogue à celui observé classiquement dans les cristaux covalents, ici beaucoup plus étendu.

Si on excepte l'orientation 7, pour laquelle un seul essai a été réussi, ces courbes résument un grand nombre d'essais effectués dans les différentes orientations et peuvent être considérées comme représentatives du comportement plastique de l'hexaméthylène-tétramine à température ambiante.

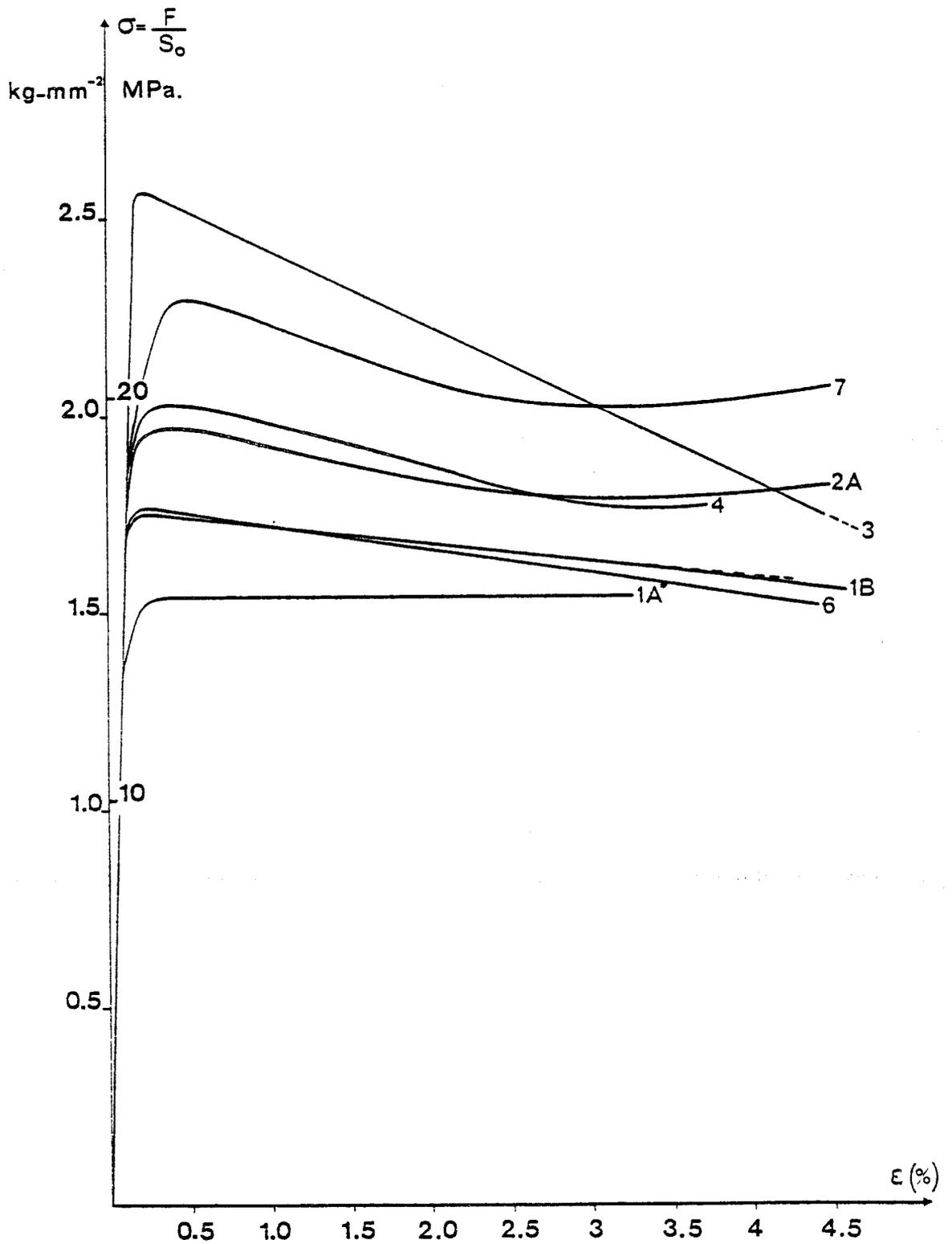
Des mesures de volume d'activation ont été effectuées dans chaque orientation, à l'aide de la méthode de relaxation de contrainte (Guiu et Pratt, 1964). Les courbes de relaxation ont des formes parfaitement logarithmiques, à la fois dans le stade 0 et dans le stade 1, en accord avec la théorie des processus thermiquement activés (Guiu et Pratt, déjà cités). La figure 4 montre l'allure des courbes $v(\varepsilon)$, bien corrélées aux courbes $\sigma(\varepsilon)$ correspondantes (cas de l'orientation 6).

En réalité, les essais de compression ont fait apparaître, quelle que soit l'orientation, une dispersion assez importante des courbes $\sigma(\varepsilon)$, à la fois dans les pentes élastiques (fonction de la raideur machine-échantil-



• *Figure 2* : Courbes $\sigma(\epsilon)$ pour $\epsilon < 1\%$. (effectuées à la même date et sans relaxations de contrainte - Voir texte.)





• Figure 3 : Courbes $\sigma(\epsilon)$ - Allure générale dans les différentes orientations.



lon) et dans les valeurs des contraintes maximales σ_M . Trois effets en particulier influencent quantitativement ces courbes :

- 1 : Dates d'essai : Une dispersion notable des valeurs de σ_M est observée, pour chaque orientation, lorsque l'on compare des essais effectués à différentes dates. Cet effet est probablement lié en partie à la méthode de préparation des éprouvettes (efficacité plus ou moins grande de l'abrasage mécanique à générer des sources) mais aussi peut-être à un vieillissement du matériau (paragraphe VII-2-7).
- 2 : Relaxations de contrainte : Les valeurs de σ_M sont systématiquement abaissées, et les étendues de stade 0 fortement réduites, chaque fois que des relaxations de contrainte sont effectuées dans la montée préplastique (paragraphe VII-2-6, figure 23). Les essais de compression ont toujours été réalisés de ce fait à la fois avec et sans relaxations de contrainte, afin d'éliminer l'influence de ces dernières sur les courbes de déformation réelles. (Les courbes des figures 2 et 3 sont relatives à des essais effectués à la même date et sans relaxations de contrainte.)
- 3 : Qualité intrinsèque des boules d'origine (cf. remarque page 154) : Les courbes 1A* et 1A (figure 2), relatives à la même orientation, mêmes faces, illustrent particulièrement bien cet effet. La courbe 1A* a été systématiquement obtenue pour des éprouvettes issues d'une boule de croissance ancienne. La courbe 1A et les autres sont relatives à des éprouvettes issues de boules pour lesquelles les conditions de croissance ont été soigneusement améliorées (annexe I).

Dans la pratique, cette dispersion des courbes, qui se traduit par une extension plus ou moins grande du stade préplastique, rend difficile le choix et la détermination d'une limite élastique ayant un sens physique raisonnable. Nous avons choisi de la définir à partir des courbes $v(\epsilon)$. Les valeurs du volume d'activation obtenues à partir de mesures indépendantes effectuées sur différentes éprouvettes se distribuent relativement bien sur une courbe unique (figure 4), malgré la dispersion des courbes $\sigma(\epsilon)$ mentionnée plus haut. Après une décroissance très rapide dans le domaine préplastique, le volume d'activation devient pratiquement indépendant de la déformation (ou de la contrainte). Dans les métaux cubiques centrés (Escaig 1966, Groh et Conte 1971, Kubin 1971), mais aussi dans d'autres structures (Crampon et al. 1974), ce changement brutal dans la variation du volume, qui est associé à l'apparition du phénomène de glissement, a été interprété comme l'amorce

d'un changement dans le mécanisme qui gouverne la plasticité. Dans certains cas, et particulièrement lorsque les courbes $\sigma(\epsilon)$ ont une allure parabolique, cette circonstance permet de donner une définition physique claire de la limite élastique comme la contrainte à laquelle le plateau de la courbe $v(\sigma)$ est atteint (Crampon et al., déjà cités).

Dans nos essais, et pour toutes les orientations, ce plateau est atteint systématiquement au-delà de la contrainte maximale σ_M (figure 4). Nous avons considéré dans ces conditions de définir la limite élastique à partir de la valeur de ϵ pour laquelle les 2 asymptôtes à la courbe $v(\epsilon)$ se rencontrent. Extrapolée sur la courbe de déformation, la limite σ correspondante représente sensiblement le point de la courbe où la pente de durcissement change de façon rapide avant d'atteindre le niveau de contrainte maximale.

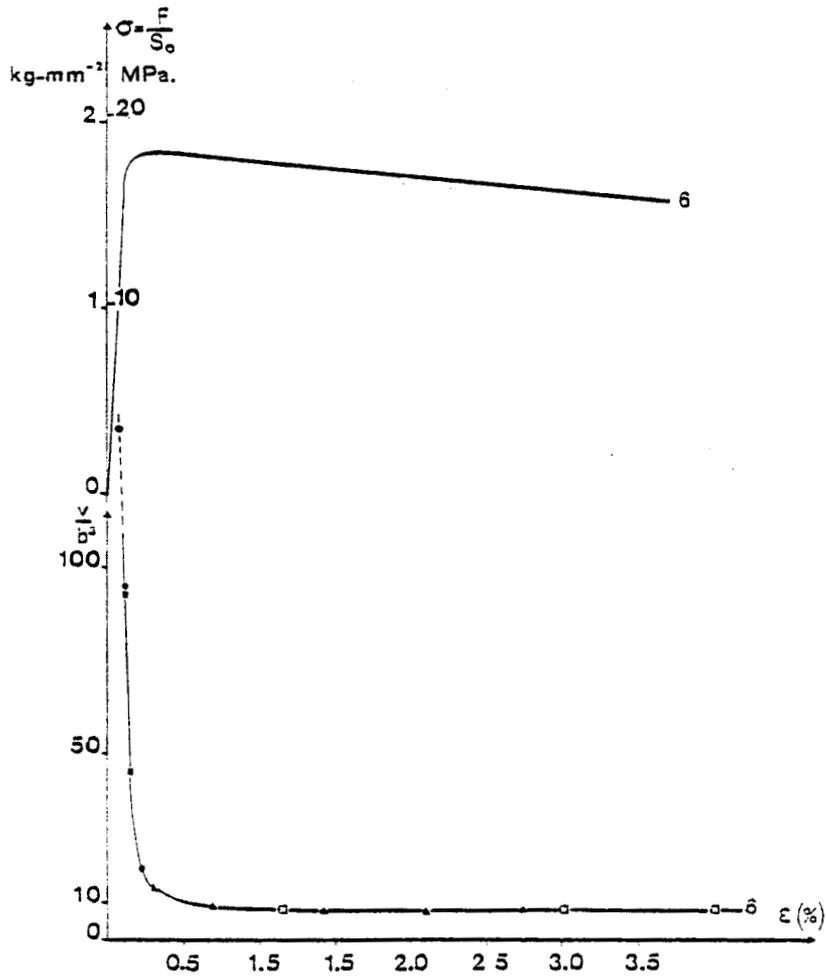
Cette valeur de la limite élastique est différente de la limite dite "proportionnelle", définie par la valeur de la contrainte à laquelle la courbe $\sigma(\epsilon)$ s'écarte de la pente élastique. Dans nos essais, ce point correspond manifestement au début du stade préplastique (Kubin 1974) comme le montre l'évolution des relaxations dans cette partie de la courbe de déformation.

Les valeurs des limites élastiques ainsi définies, et celles des volumes d'activation, sont reportées dans la table I. Compte-tenu de ce qui précède, il est clair que ces valeurs sont de nature très formelle, quoique du bon ordre de grandeur. Elles sont toutes relatives à des essais effectués à la même date, en principe comparables en ce qui concerne l'effet d'orientation (compte non tenu cependant des boules différentes utilisées dans chaque orientation).

• VII-1-4 : Mise en évidence des traces de glissement

Les éprouvettes de déformation étant abrasées mécaniquement avant essai, il est nécessaire de repolir d'abord chimiquement les surfaces puis de faire apparaître les traces de glissement par l'intermédiaire des émergences de dislocations, soit par une attaque chimique appropriée (figures d'attaque), soit par rayons X (technique de Berg-Barrett).

La technique des figures d'attaque s'est avérée très difficile à mettre en oeuvre, non seulement à cause de la réactivité chimique de l'H.M.T. (paragraphe IV-2) mais aussi à cause de sa nature cristallographique cubique centrée. Parmi les très nombreux solvants testés, organiques ou non, seul le



• Figure 4 : Courbe $\frac{v}{b^3}$ en fonction de ε - Cas de l'orientation 6.

Les différents points représentent des mesures indépendantes effectuées sur différentes éprouvettes.

Orientation	1A*	1A/1B	6	2A	2B	3	7	4	
Limite proportionnelle (kg/mm ²)	1,43	1,57	1,60	1,9	1,9	2,06	1,74	1,70	
Limite élastique σ	$\left\{ \begin{array}{l} \text{kg/mm}^2 \\ \text{MPa} \end{array} \right. *$	1,50	1,71	1,77	2,0	2,20	2,35	2,1	2,1
		14,7	16,8	17,5	19,6	21,6	23	20,6	20,6
v/b^3 **	18	8	8	11,5	11,5	10	11	10	

* : L'orientation 5 est manquante (essais non effectués à la même date).

** : Les valeurs de v/b^3 sont résolues dans le plan de glissement actif (paragraphe VII-1-5).

• Table I : Limites élastiques et volumes d'activation.



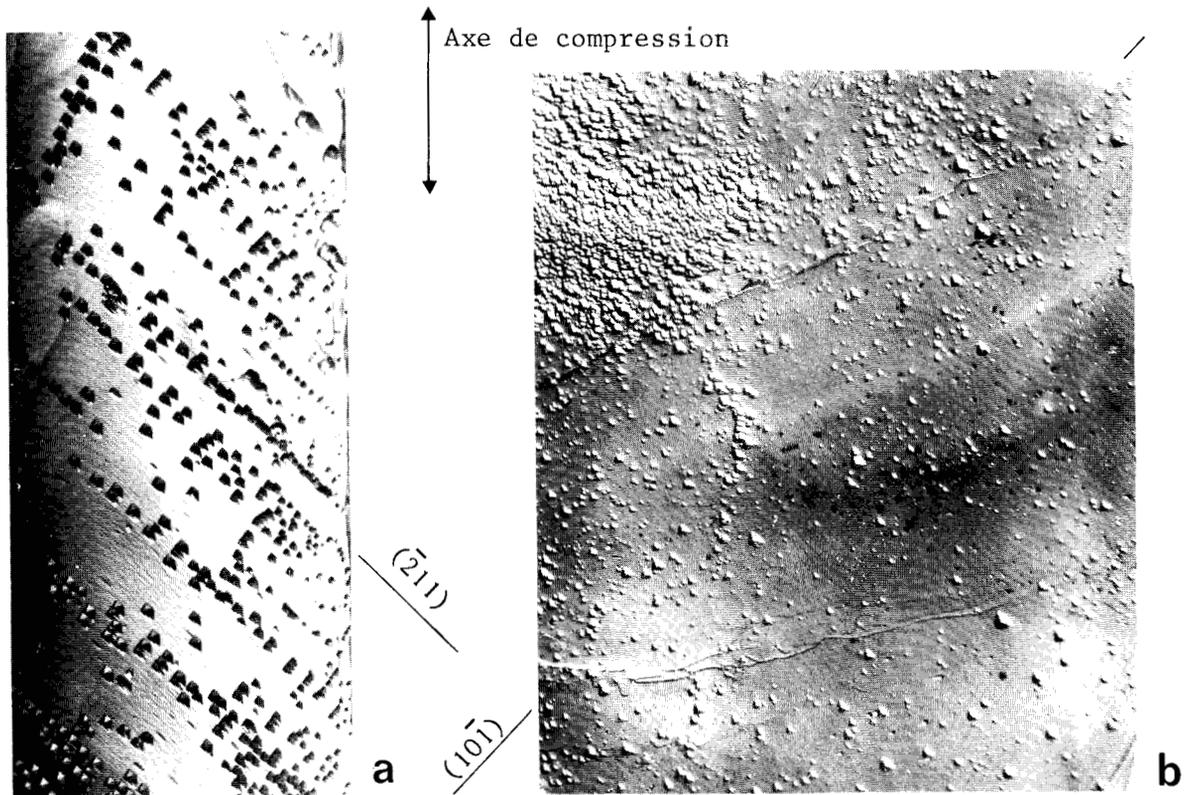
chloroforme pur, ou un mélange $\frac{1}{2}$ chloroforme + $\frac{1}{2}$ dichlorométhane ont produit parfois des figures d'attaque caractéristiques.

La figure 5 a montre un exemple de piqures de corrosion géométriquement bien formées, observées sur la face $2B_B$ d'une éprouvette d'orientation 2B (figure 1). L'alignement des piqures définit le plan $(\bar{2}11)$. Une légère polygonisation de glissement γ est visible. La figure 5 b montre un autre exemple de piqures, ici triangulaires, développées sur la face $2A_A$, proche d'un plan $\{111\}$, d'une éprouvette d'orientation 2A. Aucune trace de glissement n'est apparente. Toutes ces piqures ont cependant même orientation, bien corrélée à la trace du plan $(10\bar{1})$ qui est le plan de glissement actif pour cette géométrie (paragraphe 1-5).

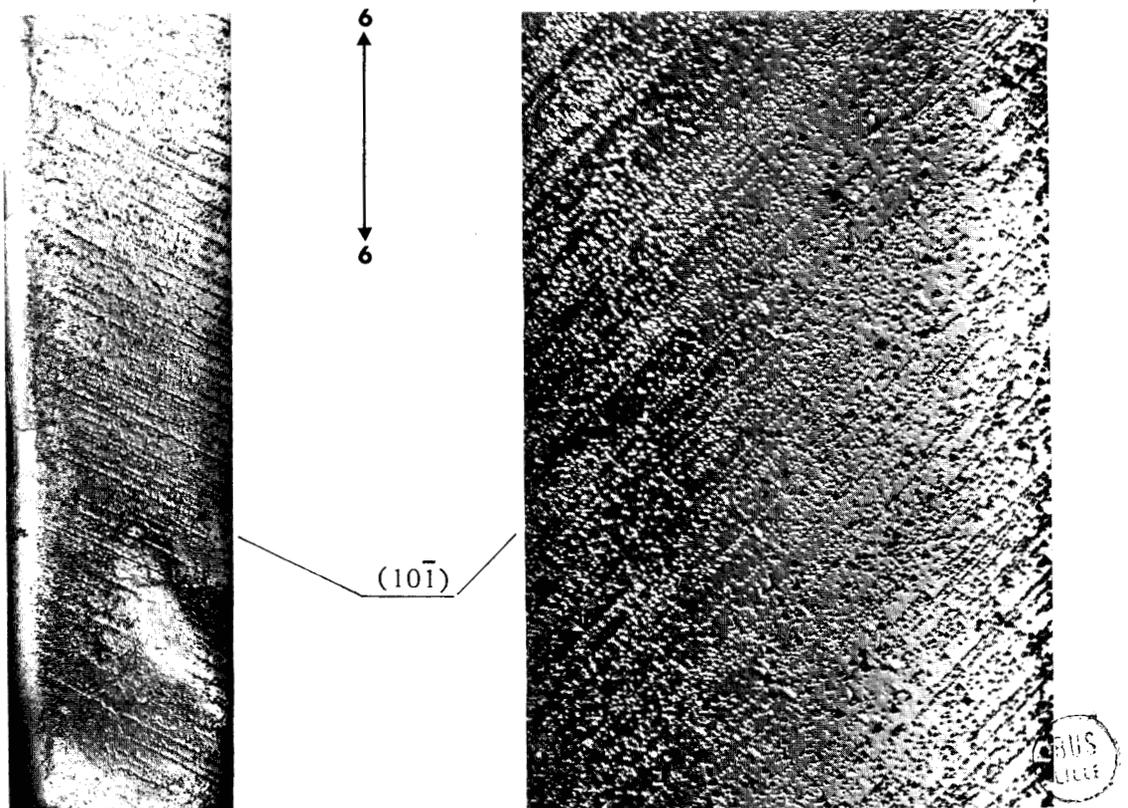
Ces exemples sont rares. En règle générale, l'attaque chimique s'est révélée ni reproductible, ni contrôlable en ce qui concerne le temps d'attaque. L'efficacité des réactifs utilisés est apparue dépendre des traitements chimiques antérieurs des surfaces et de leur nature cristallographique. Dans la plupart des cas, l'attaque n'a été effective que sur une seule face, rarement deux, les autres faces paraissant soit inattaquées, soit sévèrement endommagées. La figure 6 a et b montre un cas rare où le glissement a été mis en évidence simultanément sur deux faces adjacentes, au tout début de la déformation (orientation 6, glissement $(10\bar{1})$).

Dans les cas difficiles, des clichés de biréfringence ont complété les observations par figures d'attaque et parfois aidé à reconnaître les systèmes de glissement actifs. De même, pour les éprouvettes très déformées, l'observation des formes caractéristiques en S ou en double S, couplée à des diagrammes de Laue en retour, a permis de confirmer, sinon de déterminer, la direction de glissement effective.

L'utilisation de la technique de Berg-Barrett s'est avérée très limitée. Ceci résulte en partie de la difficulté d'obtenir, et de préserver, un bon état de surface (paragraphe IV-2), état auquel les rayons X apparaissent être très sensibles. En outre, comme pour la topographie en transmission (chapitre VI), seules les réflexions $\{110\}$ donnent des images fines et contrastées. Ceci réduit considérablement le nombre de réflexions accessibles dans la géométrie requise par la méthode. Toutefois, sa limitation la plus importante vient de la faible absorption de l'H.M.T. aux rayons X, qui permet à des régions très éloignées de la surface de participer à l'image, d'où une perte sévère de résolution. Nous n'avons obtenu de topographies exploitables



- *Figure 5* : a : Orientation 2B - face $2B_B$. Figures d'attaque caractéristiques. Le vecteur de glissement $[111]$ est pratiquement dans le plan de la face.
- b : Orientation 2A - face $2A_A$. Allure triangulaire des piques. Le vecteur $[111]$ est à 21° de cette face, dans le plan $(10\bar{1})$.



- *Figure 6 a et b* : Mise en évidence des traces de glissement sur 2 faces adjacentes par figures d'attaque. Orientation 6. $\epsilon \approx 0,5\%$.

que dans un nombre limité de cas, lorsque la géométrie des éprouvettes et l'orientation des plans réflecteurs $\{110\}$ ont permis d'amener le faisceau direct, soigneusement collimaté, en incidence rasante par rapport à la surface.

• VII-1-5 : Systèmes de glissement actifs - Cissions réduites

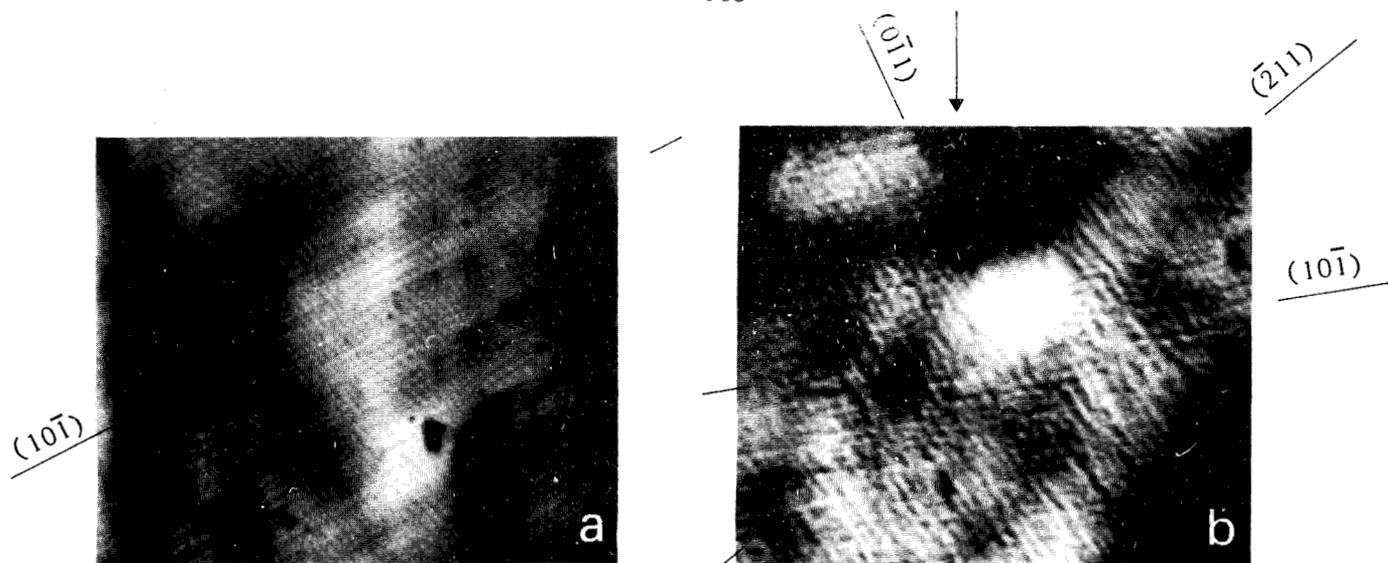
Il est bien connu des métaux que l'analyse de la géométrie du glissement n'est pas aisée dans les matériaux cubiques centrés (Guiu et Pratt, 1966). Cette géométrie est complexe (glissements multiples, glissements déviés, glissements non cristallographiques,...). Elle dépend en outre du taux de déformation subie par les éprouvettes et du type de faces sur lesquelles les observations sont effectuées. A faibles déformations, les lignes de glissement sont difficiles à résoudre au microscope optique. A plus fortes déformations, l'aspect des traces de glissement dépend de façon critique de l'inclinaison du vecteur de glissement par rapport aux surfaces : les lignes de glissement sont courtes et sinueuses sur les faces où les dislocations émergent avec un caractère vis dominant, longues et rectilignes sur les faces où c'est le caractère coin qui domine (Duesbery et al. 1966). L'allure sinueuse et grossière des traces de glissement sur les faces à caractère vis a été généralement interprétée comme le résultat d'un glissement dévié profus des dislocations vis coupant ces faces.

Des observations préliminaires ont montré des aspects semblables des traces de glissement dans le cas d'éprouvettes d'orientation $1A^*$ (Di Persio et Escaig, 1977). Dans ce paragraphe, nous en développons brièvement l'analyse, étendue aux différentes orientations et à différents taux de déformation.

• VII-1-5-1 : Glissement $\{110\}$ - Cas des orientations $1A^*$, 1A, 1B, 6, 2A :

Pour ces orientations, le glissement $(10\bar{1})[111]$ a été mis en évidence, soit par figures d'attaque et topographies de Berg-Barrett, soit aussi parfois par simple polissage chimique des faces après essai.

Dans le cas des orientations 1 et 6, ce système est celui effectivement attendu, compte-tenu des facteurs de Schmid. En revanche, pour l'orientation 2A, le glissement normalement attendu était $(\bar{2}11)[111]$ (paragraphe VII-1-1). Le fait que l'on observe ici un glissement $(10\bar{1})$, comparativement à 2B ci-dessous, se rattache visiblement à un effet géométrique lié aux surfaces, probablement analogue à celui décrit par Vésely (1968) sur le molybdène (paragraphe VII-2-4).

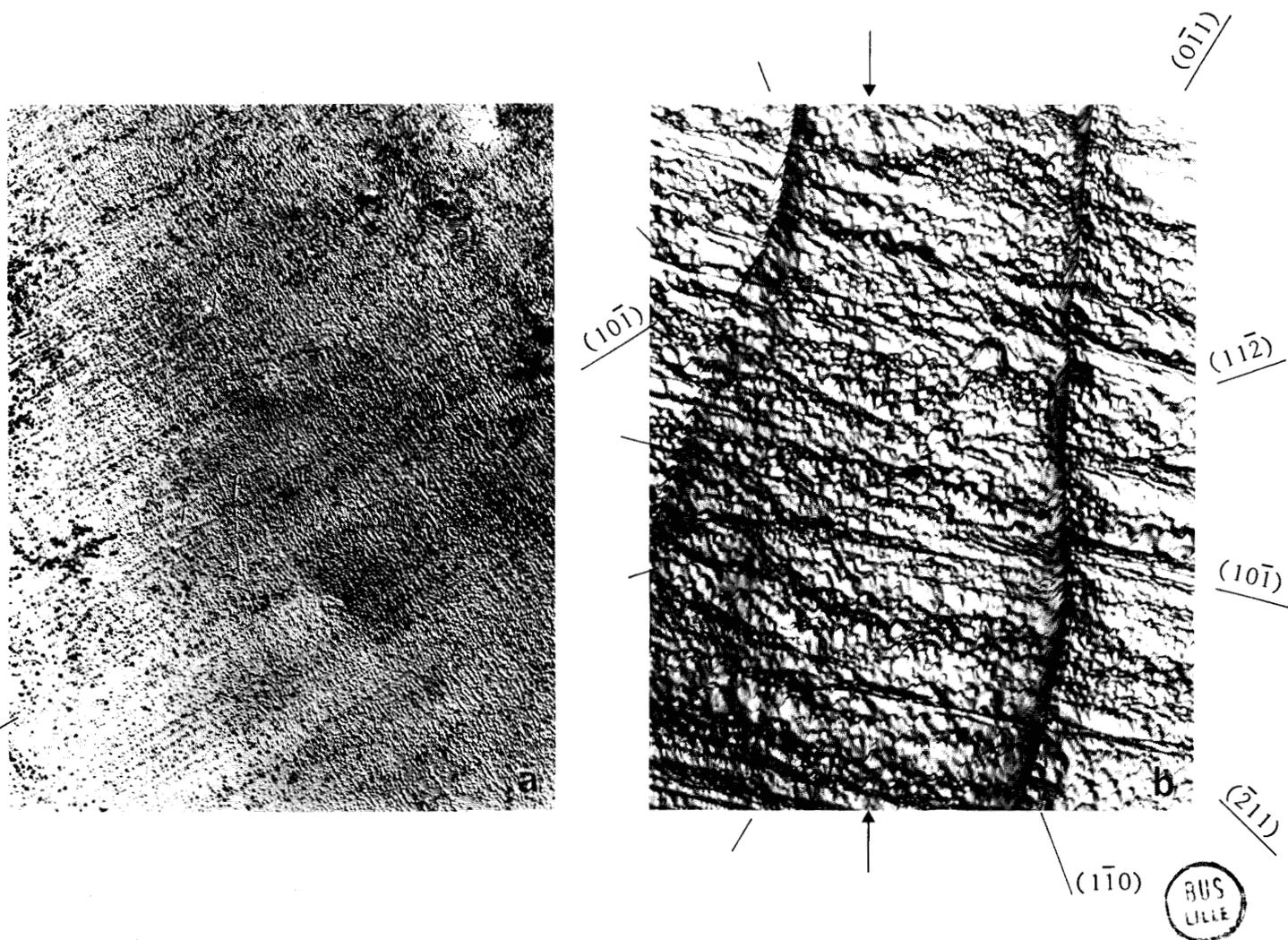


• *Figure 7* : Orientation $1A^*$ - $\varepsilon = 0,9\%$

Eprouvette polie chimiquement (pas de figures d'attaque) :

- a : face $1A_A$ (caractère coin dominant)

- b : face $1A_B$ (caractère vis dominant)



• *Figure 8* : Orientation $1A^*$ - $\varepsilon = 3,3\%$ - Figures d'attaque

- a : face $1A_A$ (caractère coin dominant)

- b : face $1A_B$ (caractère vis dominant)

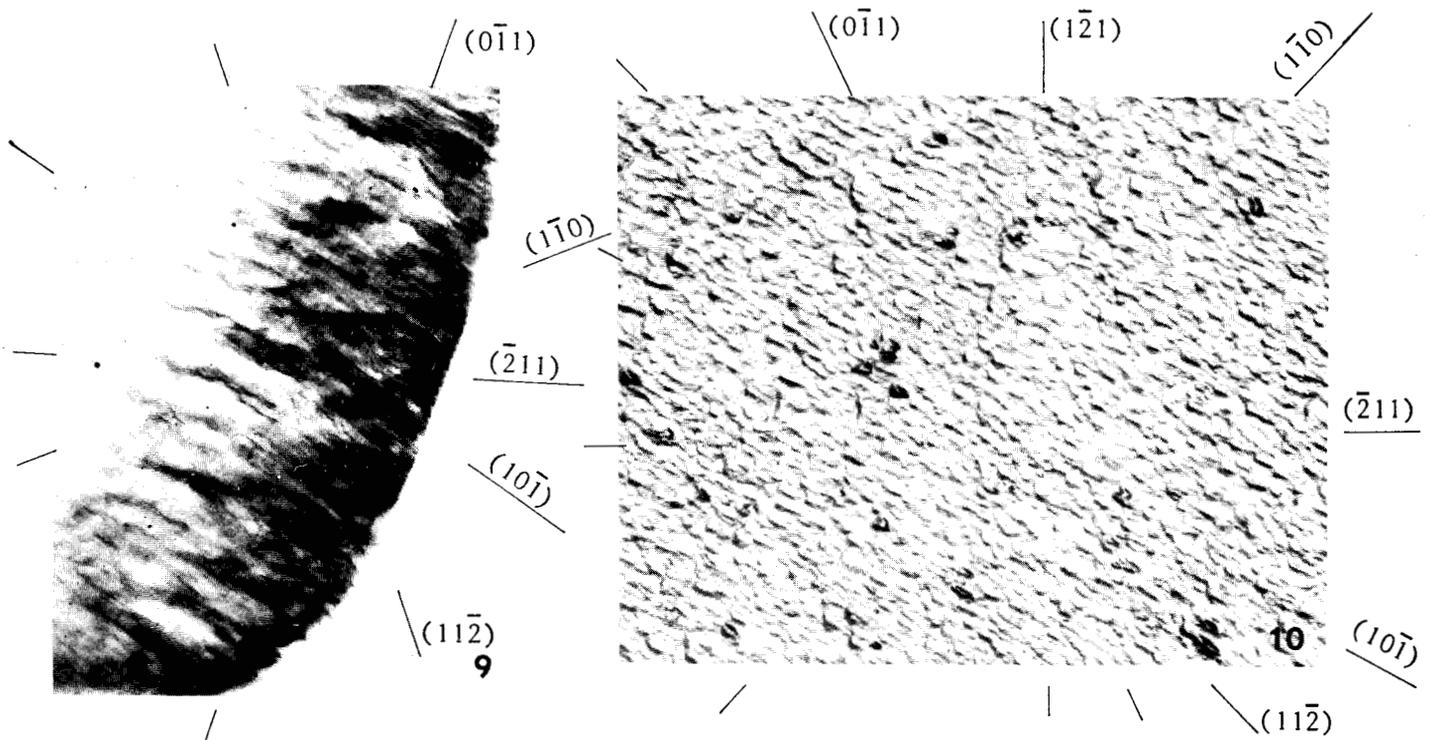
Les traces des plans dans la zone $[111]$ sont indiquées.

Les orientations 1A et 6 sont pratiquement équivalentes en ce qui concerne l'orientation du vecteur de glissement par rapport aux surfaces (14° et 17° respectivement de la face à caractère coin dominant). Les traces de glissement présentent aussi des faciés comparables. Elles sont uniformément réparties sur toute la surface des éprouvettes dès le début de la déformation (figure 6). Les figures 7 et 8 (orientation 1A*) illustrent particulièrement bien l'aspect que prennent ces traces sur deux faces adjacentes, à des taux de déformation plus élevés. Les figures 7b (polissage chimique) et 8b (figures d'attaque) montrent deux exemples caractéristiques des structures observées sur les faces à caractère vis dominant. Les traces principales correspondent au plan $(10\bar{1})$, le plus contraint. Sur la figure 7b, les traces secondaires correspondent au plan $(0\bar{1}1)$ de la zone $[111]$, de facteur de Schmid 0,25. Sur la figure 8b, l'allure sinueuse des traces et la présence de nombreuses déviations traduit visiblement le fait que plusieurs plans de la zone $[111]$ sont activés. Ceci est également bien mis en évidence sur la figure 9 qui reproduit une topographie de Berg-Barrett d'une éprouvette d'orientation 1A, même type de face (caractère vis dominant). Les traces $(10\bar{1})$ sont aisément reconnaissables, mais aussi des déviations sur le plan $(\bar{2}11)$ et à un degré moindre, sur d'autres plans de la zone $[111]$.

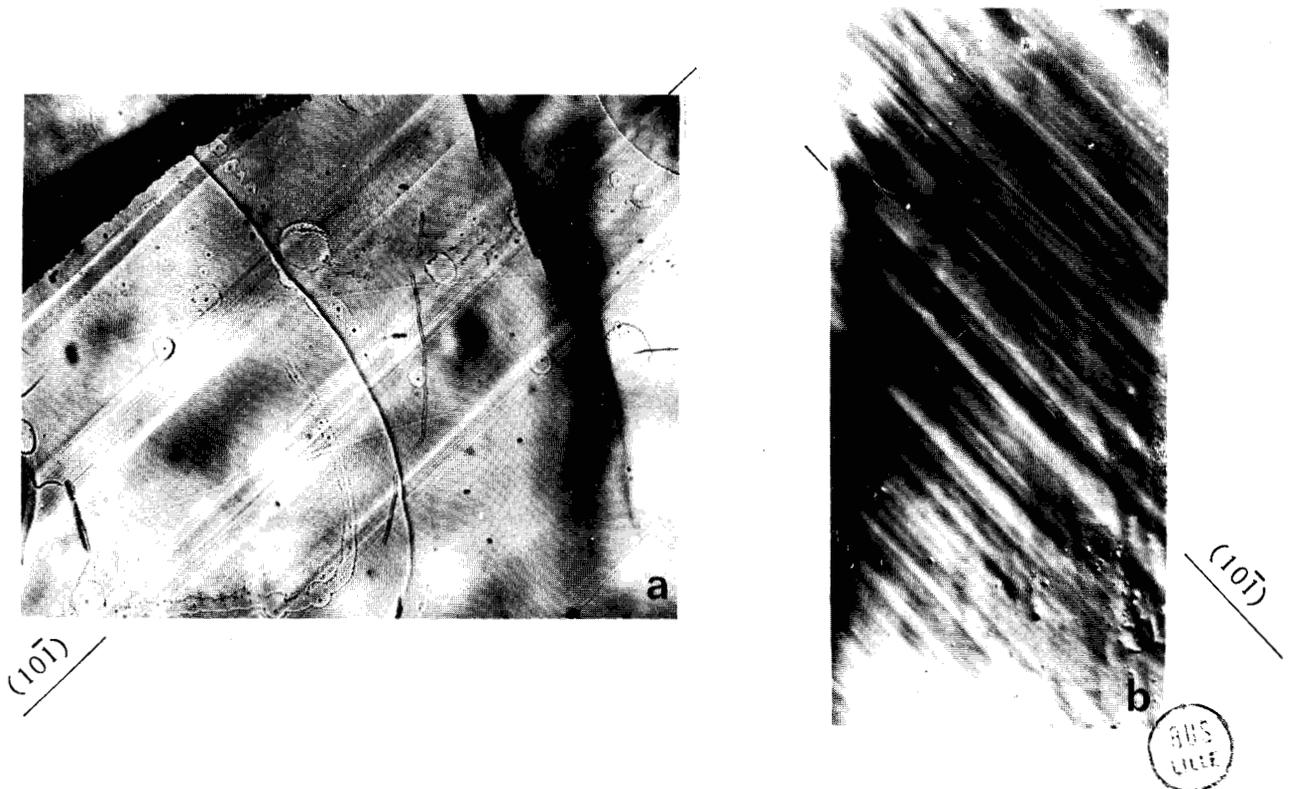
La figure 10 montre un aspect semblable des traces de glissement dans le cas d'une éprouvette d'orientation 1B, à faible déformation. Le vecteur de glissement est dans ce cas également incliné par rapport aux deux faces ($\sim 40^\circ$, figure 1). On retrouve ici l'allure sinueuse des clichés précédents, à une échelle plus fine qui met bien en évidence le caractère de déviation quasi systématique des traces sur la surface. A plus fortes déformations, la technique des figures d'attaque n'a jamais permis de mettre en évidence les traces de glissement dans cette orientation (cf. remarque paragraphe 1-5-2).

Toutes ces observations révèlent une structure de glissement très comparable à celle des cristaux métalliques. De la même façon, on peut très raisonnablement interpréter les déviations profuses des traces de glissement comme une manifestation du glissement dévié des dislocations vis entre différents plans de la zone $[111]$. Ce point est fondamental : il suggère l'importance, au niveau macroplastique, des dislocations vis dans le processus de déformation, déjà clairement soulignée au niveau microplastique (chapitre VI).

L'orientation 2A a montré, à l'inverse des orientations 1 et 6, une structure de glissement très hétérogène. A faible déformation (cliché 11a),



- *Figure 9* : Orientation $1A$ - face $1A_B$ (caractère vis dominant). $\epsilon = 3,2\%$.
Cliché de Berg-Barrett.
- *Figure 10* : Orientation $1B$ - face $1B_B$ - Le vecteur de glissement est à 40° de cette face. $\epsilon = 0,6\%$. Figures d'attaque.



- *Figure 11* : Orientation $2A$ - face $2A_A$ (caractère coin dominant). Le vecteur de glissement est à 21° de cette face.

a : $\epsilon = 0,8\%$

b : $\epsilon = 4,5\%$

Polissage chimique uniquement.

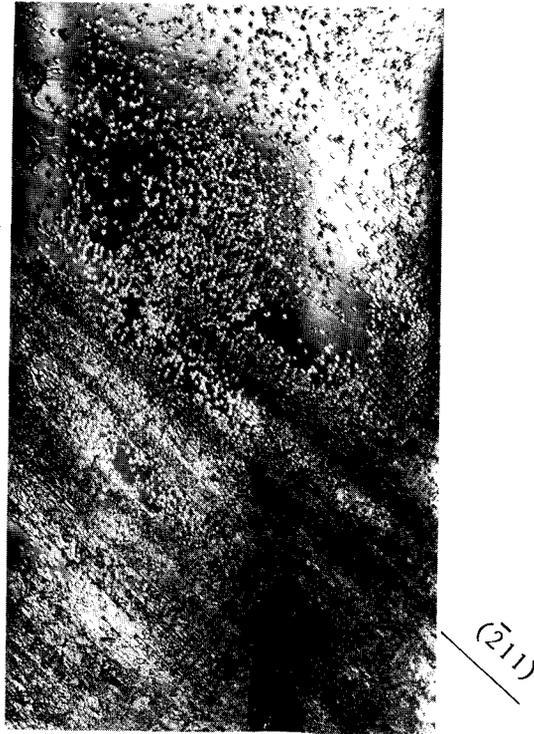
le glissement est localisé dans des bandes très étroites, générées généralement près des têtes de compression, qui se propagent ensuite à la manière des bandes de Lüders et s'épaississent au fur et à mesure que la déformation augmente (cliché 11 b). Une structure de glissement tout à fait semblable a été observée pour les orientations 2B et 3 (figures 12 et 13). Elle reflète apparemment un glissement macroscopique plus difficile à initier, comparative-ment aux orientations 1 et 6, ce que corrobore également la fréquence plus grande des échecs lors des essais de compression dans ces orientations. L'épaississement des bandes de glissement dans ce cas peut aussi s'interpréter comme le résultat du glissement dévié des dislocations vis hors de leur plan primaire, favorisant leur multiplication (Gilman et Johnston 1960).

• VII-1-5-2 : Glissement $\{112\}$ - Cas des orientations 2B, 3, 7 :

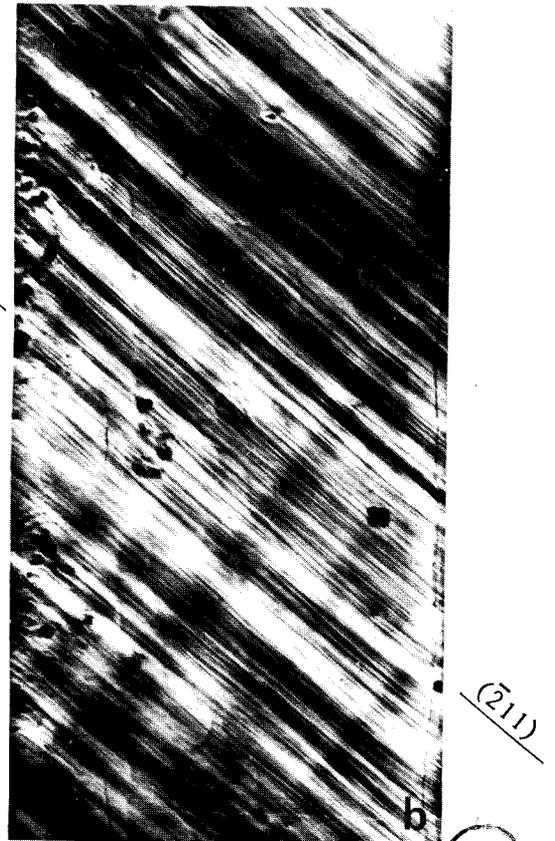
Les figures 12 et 13 confirment sans ambiguïté l'existence du glissement $\{112\}$ macroscopique dans l'hexaméthylène-tétramine, déjà mis en évidence au niveau local par topographies aux rayons X (chapitre VI et annexe IV). Les traces observées définissent le système de glissement $(\bar{2}11) [111]$ attendu. Ce glissement est "facile" en compression. Il est très hétérogène (cf. orientation 2A). Deux systèmes de glissement, $(\bar{2}11) [111]$ et $(211) [\bar{1}11]$, ont été observés dans l'orientation 7, de facteurs de Schmid respectifs 0,49 et 0,44. La figure 2 montre l'allure caractéristique de la courbe de déformation correspondante, très arrondie dans sa partie préplastique et au-delà.

REMARQUE :

A propos du glissement $\{112\}$, il est curieux de constater que nous n'avons jamais réussi à produire de figures d'attaque sur les faces à caractère vis dans ces orientations. La confirmation du plan de glissement $\{112\}$ a été obtenue dans ces cas par topographie de Berg-Barrett. Toutefois, les détails fins de la structure de glissement au voisinage de la surface n'ont pas été observés. De fait, indépendamment de l'efficacité plus ou moins prononcée des réactifs chimiques utilisés pour révéler les émergences de dislocations dans l'H.M.T., l'échec des figures d'attaque à mettre en évidence les traces de glissement sur des faces bien spécifiques, et notamment les faces à caractère vis marqué, peut sans doute s'interpréter comme une conséquence des déviations fréquentes et probablement très courtes des dislocations vis, à une échelle trop petite pour être finement résolues par la technique macroscopique des figures d'attaque. Ceci pourrait expliquer l'aspect dégradé de certaines surfaces après attaque chimique d'éprouvettes très déformées.



- *Figure 12* : Orientation 2B - face $2B_B$ (caractère coin dominant).
Aspect hétérogène du glissement. $\epsilon = 0,5\%$. Figures d'attaque.



- *Figure 13* : Orientation 3.

Face à caractère coin dominant (le vecteur de glissement est dans la face).

a : $\epsilon = 0,8\%$

b : $\epsilon = 4,6\%$

Polissage chimique uniquement.

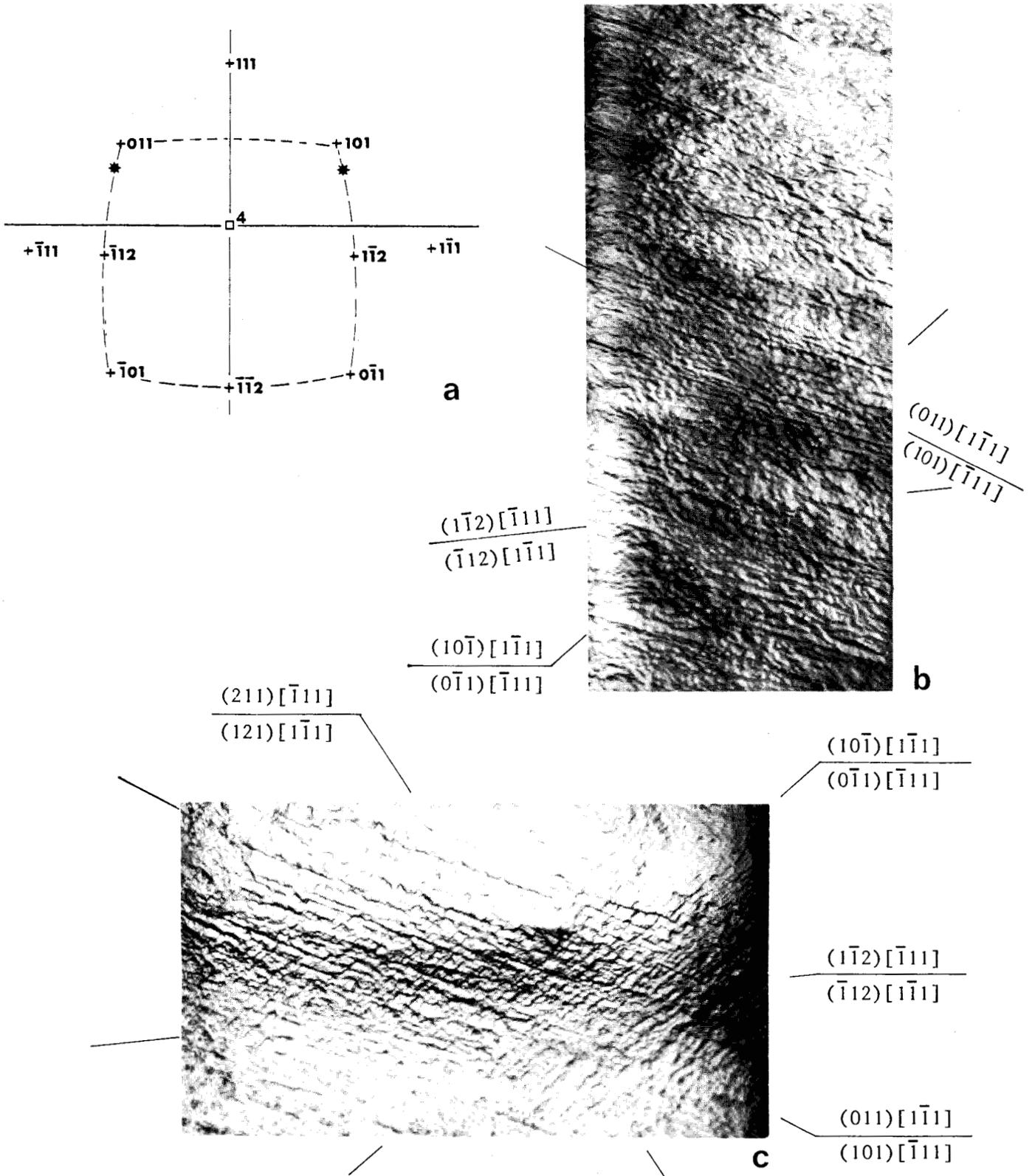
BUS
LILLE

• VII-1-5-3 : Glissement non cristallographique - Cas des orientations 4 et 5 :

Le système de glissement $(\bar{1}\bar{1}2)$ $[111]$ attendu, "difficile" en compression, n'a jamais été observé pour ces deux orientations. Par contre, l'existence d'un glissement non cristallographique a été fermement établie, par figures d'attaque et diagrammes de Laue en retour. Dans le cas de l'orientation 4, l'ensemble des observations est compatible avec un glissement double dans les deux directions $[\bar{1}11]$ et $[1\bar{1}1]$, également inclinées par rapport à l'axe de contrainte (chapitre VI, figure 16), les pôles des plans de glissement moyens étant situés à environ 10° des plans (101) et (011) des zones correspondantes (figure 14 a). Les figures 14 b et c montrent deux exemples typiques de traces de glissement observées sur les faces à caractère vis. La figure 14 c en particulier met bien en évidence le fait que ces traces s'orientent de préférence dans des directions proches de celles des plans $\{110\}$, qu'ils soient primaires ou de déviation. Cela peut vouloir signifier des déviations plus fréquentes, ou plus faciles, dans les plans $\{110\}$ comparativement aux plans $\{112\}$ (paragraphe VII-2-2).

L'orientation 5, voisine de 4 (figure 1) a montré une structure de glissement également non cristallographique, avec cependant une prépondérance nette du glissement $[11\bar{1}]$ dans un plan moyen très voisin de (011). Ce système de glissement est peu contraint ($\phi = 0,35$), comparativement à d'autres systèmes du type $\langle 111 \rangle \{110\}$ pour lesquels le facteur de Schmid est proche de 0,50 (tables IV et V).

Ces exemples montrent que la géométrie du glissement à température ambiante dans l'hexaméthylène-tétramine est complexe, et son analyse délicate. De ce point de vue, l'H.M.T. se comporte réellement comme un cristal cubique centré. La table II résume, pour les différentes orientations étudiées, les systèmes de glissement effectifs et les cissions critiques réduites correspondantes, déduites de la table I. Ainsi que nous l'avons souligné précédemment, ces valeurs de limite élastique sont certainement correctes en ordre de grandeur. Toutefois, les valeurs relatives entre orientations sont à considérer avec prudence car certaines différences peuvent ne pas être très significatives (cas des orientations 1 et 6 par exemple), compte-tenu des dispersions inhérentes au matériau et à sa croissance (faible densité de dislocations initiale et nécessité d'introduire des sources en surface ; qualité intrinsèque variable d'une boule à l'autre, assez comparable cependant si ces boules sont



• Figure 14 a,b,c, : Orientation 4

a : Projection stéréographique - Localisation des pôles des plans de glissement moyens observés.

b : Face à caractère vis dominant - $\epsilon = 3\%$ - Figures d'attaque.

c : Autre éprouvette - Même face - $\epsilon = 4,5\%$ - Noter les déviations nombreuses sur les systèmes secondaires $(10\bar{1})$ et $(0\bar{1}1)$.



issues du même thermostat) et de la difficulté qui en découle pour définir la limite élastique (paragraphe 1-3). Nonobstant ces effets de dispersion, il ressort clairement de cette table que la loi de Schmid et Boas, appliquée aux vecteurs de glissement parfaits, n'est pas suivie. En particulier, pour certaines orientations, le glissement observé n'est pas celui normalement attendu. Il existe donc un effet d'orientation dans l'hexaméthylène-tétramine à température ambiante. Un effet semblable est observé à basse température ($T < 0,25 T_f$) dans les métaux cubiques centrés et aussi dans d'autres structures (cas du glissement \vec{c} du tellure ; Farvacque et al. 1976).

Ces résultats de macroplasticité montrent en outre que les plans {110} et {112} sont bien des plans de glissement effectifs (cf. chapitre VI). Les limites élastiques dans ces plans sont particulièrement élevées, de l'ordre de $1,5$ à $2 \cdot 10^{-3} \mu$, associées à des volumes d'activation très faibles, d'environ $10 b^3$ (table I). Ces valeurs sont significatives d'un mécanisme de déformation encore très activé thermiquement à température ambiante dans ce cristal ($\frac{T}{T_f} \approx 0,55$).

VII - 2 : DISCUSSION

Les résultats expérimentaux décrits dans ce chapitre font apparaître un certain nombre de points qui, pour l'essentiel, ont les caractères typiques du comportement métallique. Ils suggèrent très clairement, et ils sont de ce point de vue très cohérents avec ceux décrits au chapitre précédent (microplasticité), que la plasticité à température ambiante de l'hexaméthylène-tétramine est gouvernée par les dislocations vis. Dans les métaux cubiques centrés, ces points sont correctement expliqués, dans leur ensemble, par les modèles de dissociation-recombinaison (modèles D.R.).

L'analogie de structure, et de comportement, avec le cas métallique justifie de considérer ces modèles. Leur justification réside principalement dans le fait qu'ils respectent la symétrie d'ordre 3 autour de l'axe $\langle 111 \rangle$ (Vitek, 1974). Ils devraient rester essentiellement valables dans le cas de l'H.M.T., malgré la nature différente des interactions moléculaires (chapitre VI, paragraphe 4-1 et figure 27). La table III ci-après résume quelques données comparées des métaux de transition les mieux connus et de l'H.M.T. :

Orien- tation	Glissement attendu	ϕ	Glissement observé	ϕ	Cission réduite (M Pa)	Remarques
1A*	$(10\bar{1})[111]$	0,48	$(10\bar{1})[111]$	0,48	7	Glissement simple homogène (nombreuses déviations)
1A	"	"	"	"	8,1 *	"
1B	"	"	"	"	~ 8,1	"
6	" °	0,50	"	0,50	8,73 *	"
2A	$(\bar{2}11)[111]$	0,49	$(10\bar{1})[111]$	0,46	9 **	Glissement simple hétérogène (déviations non résolues)
2B	"	0,49	$(\bar{2}11)[111]$	0,49	10,6 **	"
3	"	0,49	"	"	11,4 *	"
7	"	0,49	$\begin{cases} (\bar{2}11)[111] \\ (211)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,49 \\ 0,44 \end{matrix}$	10,1 *	Glissement double type {112}
4	$(\bar{1}\bar{1}2)[111]$	0,50	$[\bar{1}11]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$	~ 0,45	9,3 **	Glissement double non cristallographique, proche {110}
5	$(\bar{1}\bar{1}2)[111]$	0,50	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	0,35	***	Glissement non cristal- lographique, proche (011) Déviations sur (101)

* : boules d'origine issues du même thermostat, même croissance

** : autre thermostat, même croissance

*** : essai non effectué à la même date

• Table II : Systèmes de glissement effectifs - Cissions réduites



	Facteur d'anisotropie A	$b(\text{Å})$ $= \frac{1}{2} \langle 111 \rangle$	$\mu \times 10^{-11}$ dynes/cm ²	T_o^* K	$\frac{T}{T_f}$	** $\frac{\tau}{\mu} \times 10^3$	$\frac{v}{b^3}$	$10^{-3} \mu b$ ergs/cm ²	μb^3 (eV)
Mo	0,78	2,73	12,8	293	0,10	~2	~20	35	16,1
Fe	2,36	2,482	8,3	200	0,11	~0,8	~30	20,6	7,9
Nb	0,51	2,86	3,7	200	0,07	~2	~20	10,6	5,41
H.M.T.	0,85	6,079	0,55	293	0,55	~1,7	~10	3,3	7,74

* : Nous avons considéré la température de 200°K pour le fer et le niobium, la température ambiante étant située dans le domaine athermique pour ces deux métaux (Kubin, 1977).

** : Ordres de grandeur uniquement. Une comparaison directe est difficile, compte-tenu de l'éventail des valeurs expérimentales de limite élastique qui, dans les métaux, dépendent de la température d'essai, de l'orientation, de la vitesse de déformation, du taux d'impuretés, etc...

Table III : H.M.T. et métaux de transition - Données comparées.

Elle montre que la limite élastique et les volumes d'activation dans l'H.M.T. sont d'un ordre de grandeur comparable à ceux du fer, du molybdène et du niobium pour des températures convenables mais correspondant à un rapport $\frac{T}{T_f}$ différent. Il est instructif de remarquer que le module de cisaillement de l'H.M.T. étant environ 15 fois inférieur à celui du fer par exemple, la grandeur μb , qui serait le paramètre à considérer si la limite élastique était imposée par une forêt de dislocations, est encore 7 fois inférieure au cas métallique. Par contre, la quantité μb^3 , quantité relevante pour un frottement de réseau tel celui précisément associé au mouvement thermiquement activé des dislocations vis dans la structure cubique centrée (Vitek, 1966 ; Escaig, 1967) est ici de valeur comparable. Ceci constitue déjà un argument en faveur d'une plasticité contrôlée par les dislocations vis dans l'hexaméthylène-tétramine.

Dans ce qui suit, nous appliquons ces modèles essentiellement à l'étude de l'effet de l'orientation de la contrainte appliquée sur la géométrie du glis-

sement. Nous montrons ainsi que l'ensemble des résultats devient cohérent à condition d'appliquer la loi de Schmid, non aux dislocations parfaites, où elle n'est pas suivie (table II), mais aux différentes partielles introduites pour décrire la structure de coeur des dislocations vis dans les modèles simples du réseau cubique centré. Dans ce contexte, nous abordons de même le problème de l'asymétrie du glissement $\{112\}$ et celui de l'influence des surfaces sur la géométrie du glissement (cas des orientations 1 et 2).

L'aspect physique de l'activation thermique de la déformation et de même l'influence de la température sur la limite élastique sont rapidement abordés ; nous ne disposons pas en effet d'éléments expérimentaux suffisants pour en développer l'analyse. En particulier, l'énergie d'activation du mécanisme de glissement n'a pas pu être déterminée.

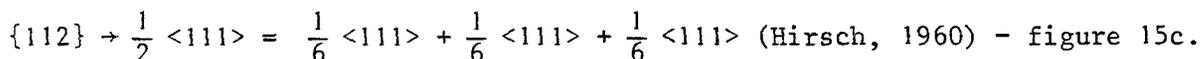
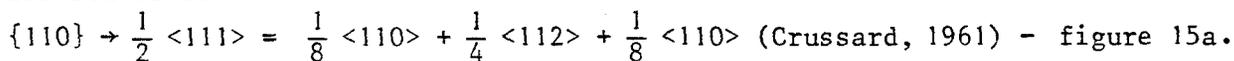
Nous terminons cette discussion en évoquant deux problèmes liés plus spécifiquement au matériau et à sa nature moléculaire : celui de la densité de dislocations initiale et celui des impuretés.

• VII-2-1 : Modèles de dissociation - recombinaison - application à l'H.M.T.

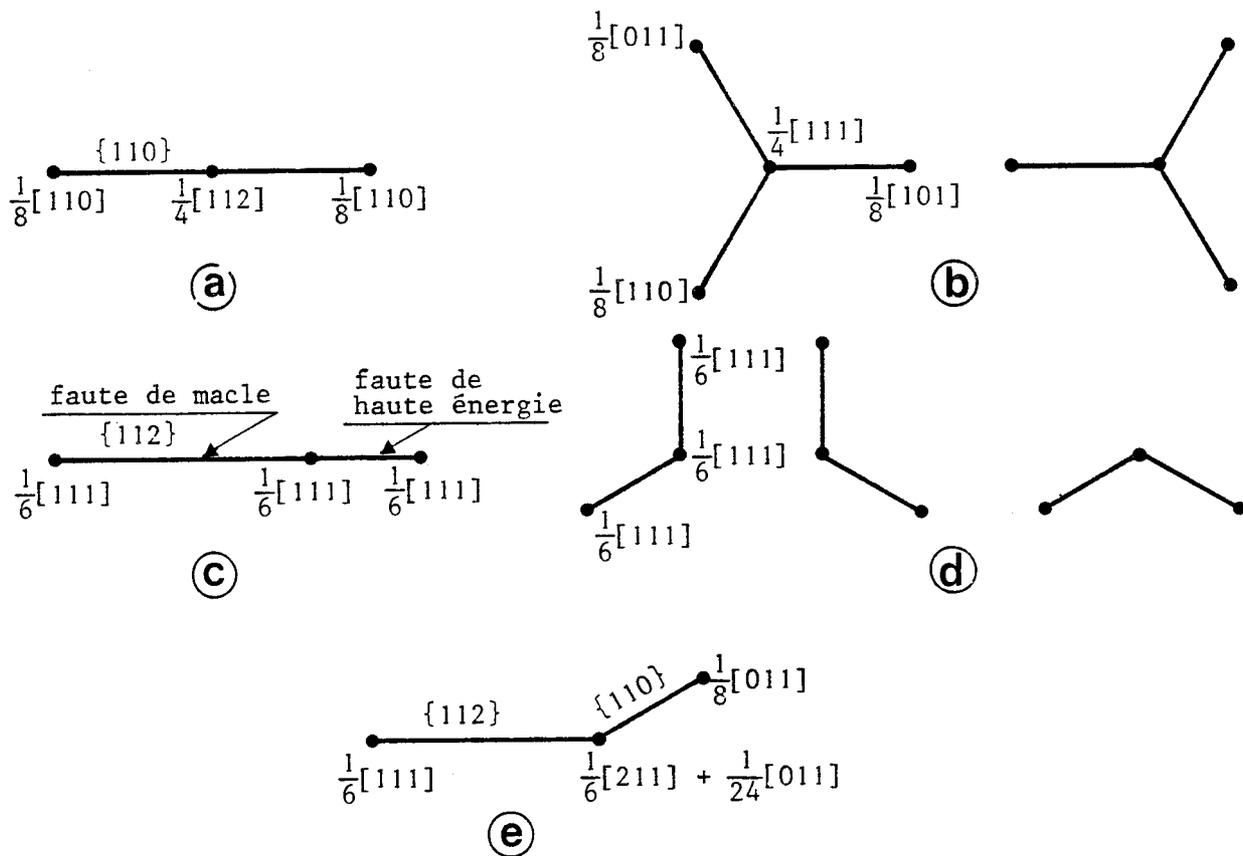
Les modèles de dissociation - recombinaison ont pour point de départ la dislocation $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ faiblement dissociée de façon métastable ou stable, soit sous forme glissile dans un plan $\{110\}$ ou dans un plan $\{112\}$ (la dislocation pouvant avoir un caractère quelconque) soit, lorsqu'elle est purement vis, sous forme sessile dans plusieurs plans à la fois de type $\{110\}$ ou $\{112\}$.

Différents modes de dissociation ont été proposés. Nous résumons ici les modes les plus simples (figure 15), les plus fréquemment considérés :

• Sous forme glissile, les dissociations $\{110\}$ et $\{112\}$ s'effectuent selon les réactions :



La dissociation $\{112\}$ est asymétrique, au contraire de la dissociation $\{110\}$. Elle correspondrait à deux rubans de faute d'énergie différente, de part et d'autre de la partielle centrale ; l'une correspondant à un cisaillement de macle $\frac{1}{6} [111]$, l'autre au cisaillement double $\frac{1}{6} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = \frac{1}{3} [111]$, probable-



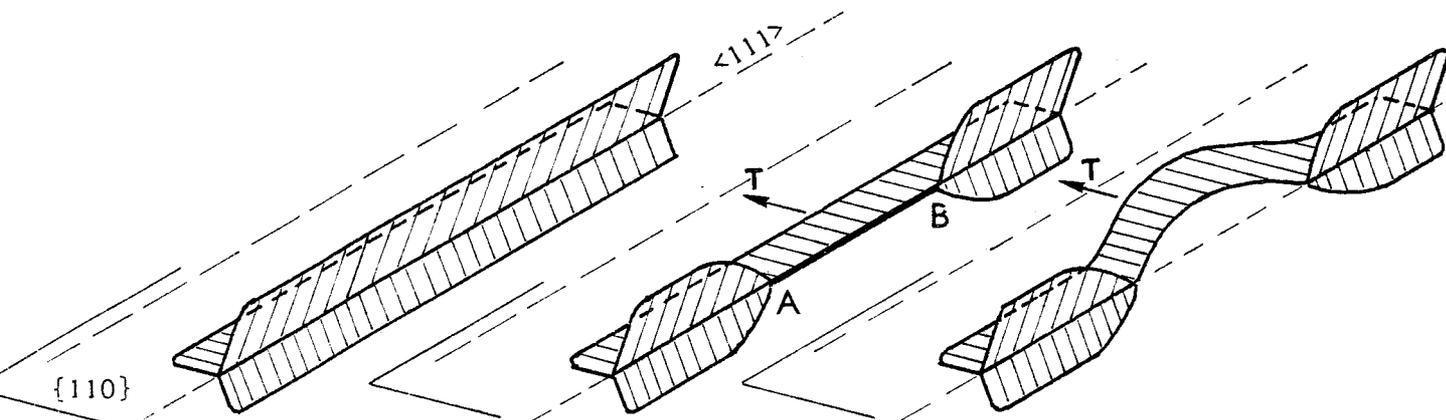
• *Figure 15* : Configurations possibles des dislocations dissociées dans le réseau cubique centré :

a - b : Dissociation {110} glissile et sessile.

c - d : Dissociation {112} glissile et sessile.

e : Exemple de dissociation composite.

(d'après Duesbery et Hirsch, 1968)



• *Figure 16* : Recombinaison d'une dislocation vis dissociée et déviation, selon les modèles D.R. (cas de la dissociation {110}).

(d'après Kubin, 1977)

ment beaucoup plus énergétique. La dissociation $\{112\}$ glissile peut ainsi se représenter de façon plus commode par la réaction :

$$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle = \frac{1}{6} \langle 111 \rangle + \frac{1}{3} \langle 111 \rangle$$

Cette description introduit une asymétrie dans le glissement $\{112\}$, selon la nature de la partielle de tête définie par le mouvement de la dislocation.

• Sous forme sessile (dislocation purement vis), la dissociation $\{110\}$ s'effectue selon la réaction (Kroupa, 1963) :

$$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle = \frac{1}{8} \langle 011 \rangle + \frac{1}{8} \langle 101 \rangle + \frac{1}{8} \langle 110 \rangle + \frac{1}{4} \langle 111 \rangle \quad (\text{figure 15b})$$

La dislocation vis centrale $\frac{1}{4} \langle 111 \rangle$ raccorde trois rubans de faute équivalents limités par les trois autres partielles (non vis) sur les trois plans $\{110\}$ à 120° les uns des autres. Cette dissociation étant symétrique, deux modes sont envisageables selon le côté du plan (110) fauté par rapport à la vis centrale : ils peuvent coexister simultanément le long d'une même ligne (Vitek et Kroupa, 1966).

La dissociation $\{112\}$ s'effectue selon la réaction (Hirsch, 1960) :

$$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle = \frac{1}{6} \langle 111 \rangle + \frac{1}{6} \langle 111 \rangle + \frac{1}{6} \langle 111 \rangle$$

sur 3 plans $\{112\}$ sécants. Sleswyk (1963) a montré que l'équilibre stable des 3 partielles $\frac{1}{6} \langle 111 \rangle$ correspond à une dissociation sur 2 plans $\{110\}$ seulement, l'une des partielles se plaçant à l'intersection (figure 15d). Les fautes créées sont équivalentes, toutes de nature intrinsèque (cisaillements de macle $+\frac{1}{6} [111]$). Trois configurations sont possibles, compte-tenu de la symétrie ternaire $\langle 111 \rangle$.

Le mouvement thermiquement activé des dislocations vis dans la structure cubique centrée, à partir des schémas de dissociation 15 b et 15 d, a été étudié par Vitek (1966) et par Escaig (1967). Des modes de dissociation composite $\{110\} - \{112\}$ ont aussi été proposés (Vitek et Kroupa, 1966 ; Foxall et al. 1967). Le mode 15 e a été étudié en détail par Duesbery (1967). Dans les métaux, ces dissociations sont faibles : les largeurs sont tout au plus de quelques b, en relation avec une énergie de faute γ assez élevée, de l'ordre de 100 à 300 ergs/cm², ajustée pour rendre compte au mieux des résultats expérimentaux (limite élastique et volume d'activation). Il s'agit donc plutôt d'une dissociation du "coeur" des dislocations, particulière à la structure

cubique centrée* . Toutes ces dissociations conduisent à une stabilisation de la ligne de dislocation. Le point important est que les dissociations sessiles sont plus stables que les dissociations glissiles dès lors que l'énergie de faute ne dépasse pas quelques $\frac{\mu b}{100}$. Par suite, les dislocations prennent nécessairement une configuration sessile lorsqu'elles atteignent, par glissement, l'orientation vis.

Le choix d'un mode particulier de dissociation, $\{110\}$ ou $\{112\}$, dépend des valeurs relatives des énergies de faute dans ces plans. Dans l'H.M.T., les plans $\{110\}$ et $\{112\}$ sont des plans de glissement effectifs, et par suite des plans de dissociation possibles. Les énergies de faute γ_{110} et γ_{112} ne devraient donc pas être très différentes et les deux modes de dissociation sont envisageables. Des relations simples reliant les largeurs de dissociation à l'énergie de faute γ ont été proposées, exprimées dans l'approximation élastique de la théorie des dislocations en milieu isotrope (Vitek, 1966), ou anisotrope (Chou, 1971). Appliqués à l'H.M.T., ces calculs conduisent aux résultats suivants :

- Pour la dissociation glissile $\{110\}$: $d = \left[\frac{335}{\gamma} \right] \text{Å}$ (γ en ergs/cm²)
- Pour la dissociation sessile $\{110\}$: $d = \left[\frac{346}{\gamma} \right] \text{Å}$
- Pour la dissociation glissile $\{112\}$: $d = \left[\frac{749}{\gamma} \right] \text{Å}$
- Pour la dissociation sessile $\{112\}$: $d = \left[\frac{562}{\gamma} \right] \text{Å}$

Pour une valeur γ de l'ordre de $\frac{\mu b}{100}$, soit ici 33 ergs/cm², ces relations donnent des largeurs de dissociation comprises entre 1,7 b et 3,5 b. Ces largeurs sont très comparables au cas métallique. De la même façon, dépendant de l'énergie de faute γ , on peut prévoir des recombinaisons plus ou moins aisées, activables thermiquement à contrainte suffisante.

• VII-2-2 : Application des modèles D.R. à l'étude de l'effet de l'orientation sur la géométrie du glissement

Les arguments que nous développons dans ce paragraphe sont de nature très qualitative, compte-tenu en partie du caractère forcément sommaire des modèles D.R. considérés. Nous analysons essentiellement l'influence de l'orien-

* Compte-tenu des faibles largeurs de dissociation impliquées dans les modèles D.R., il est clair que cette notion de "dissociation" doit être manipulée avec précaution. Celle-ci n'est en effet qu'une représentation commode d'une structure de coeur probablement complexe, et un moyen simple de la décrire.

tation des composantes actives de la contrainte appliquée sur la géométrie du glissement. Pour aller plus loin dans le problème de la limite élastique et de sa variation quantitative en fonction de l'orientation (table II), il faudrait disposer d'une description atomique plus réaliste du coeur des dislocations vis dans l'H.M.T.

Nous supposons les dislocations vis dissociées selon les schémas élémentaires 15 b ou 15 d^{*}. Pour redevenir mobiles, ces dislocations doivent d'abord recombinaison, sur une longueur suffisante, certaines de leurs partielles (figure 16). Cette recombinaison est facilitée par l'agitation thermique, avec l'aide ou contre la contrainte appliquée, dépendant du sens de la force exercée par celle-ci (force de Peach et Koehler) sur la partielle à recombinaison. A partir de l'expression générale de cette force, nous avons calculé pour chaque orientation étudiée en compression (figure 17) les forces exercées par la contrainte appliquée sur les partielles prises séparément, et sur la dislocation totale recombinaison (parfaite). Ce calcul utilise les conventions de Hirth et Lothe (1968), notamment en ce qui concerne la dissociation $\{112\}$. Ces conventions, calquées sur l'analogie entre le réseau cubique centré et le réseau cubique faces centrées, l'un étant le réseau réciproque de l'autre, permettent de positionner correctement, à l'aide du tétraèdre de Thomson (cf. soufre α), les partielles $\frac{1}{6} \langle 111 \rangle$ qui, dans la dissociation $\{112\}$, bordent des fautes de nature intrinsèque (fautes de macles, notées I_1 selon Hirth et Lothe, figure 17).

La figure 18, déduite de la figure 17, schématise dans le cas du vecteur de glissement $[111]$, le plus sollicité dans nos essais, les modes de dissociation élémentaires $\{110\}$ et $\{112\}$ précédemment décrits. La figure 17 montre que les orientations 1 et 6 sont très comparables en ce qui concerne la géométrie de la dissociation, de même 2,3,7 ou 4 et 5. Nous commentons séparément ces trois cas.

• Cas des orientations 1 et 6 :

L'analyse des traces de glissement en surface (paragraphe 1-5-1) a révélé un plan de glissement principal $(10\bar{1})$ et des déviations nombreuses, notamment sur le plan $(0\bar{1}1)$.

→ Dissociation $\{110\}$: Le passage à la configuration glissile nécessite de recombinaison trois des quatre partielles. L'examen du sens des forces appli-

* L'extension des modèles 15 b ou 15 d à une dissociation composite du type 15 e ne pose pas de difficultés, les partielles à recombinaison étant les mêmes. Cela ne modifie pas le calcul des forces de Peach et Koehler sur ces partielles.

quées sur les partielles (table IV et figure 18) conduit immédiatement soit au glissement $(10\bar{1})$ - la recombinaison de la partielle $\frac{1}{8} [011]$ étant fortement favorisée par la force \vec{F}_2 - soit au glissement $(0\bar{1}1)$ sous l'effet analogue de recombinaison de la force \vec{F}_1 . La force appliquée sur la dislocation totale, parfaite, favorise sensiblement toutefois le glissement $(10\bar{1})$, qu'on attend donc comme glissement principal, le glissement $(0\bar{1}1)$ ne devant apporter qu'une contribution secondaire, par des déviations relativement brèves. C'est ce qui est observé à l'ambiante.

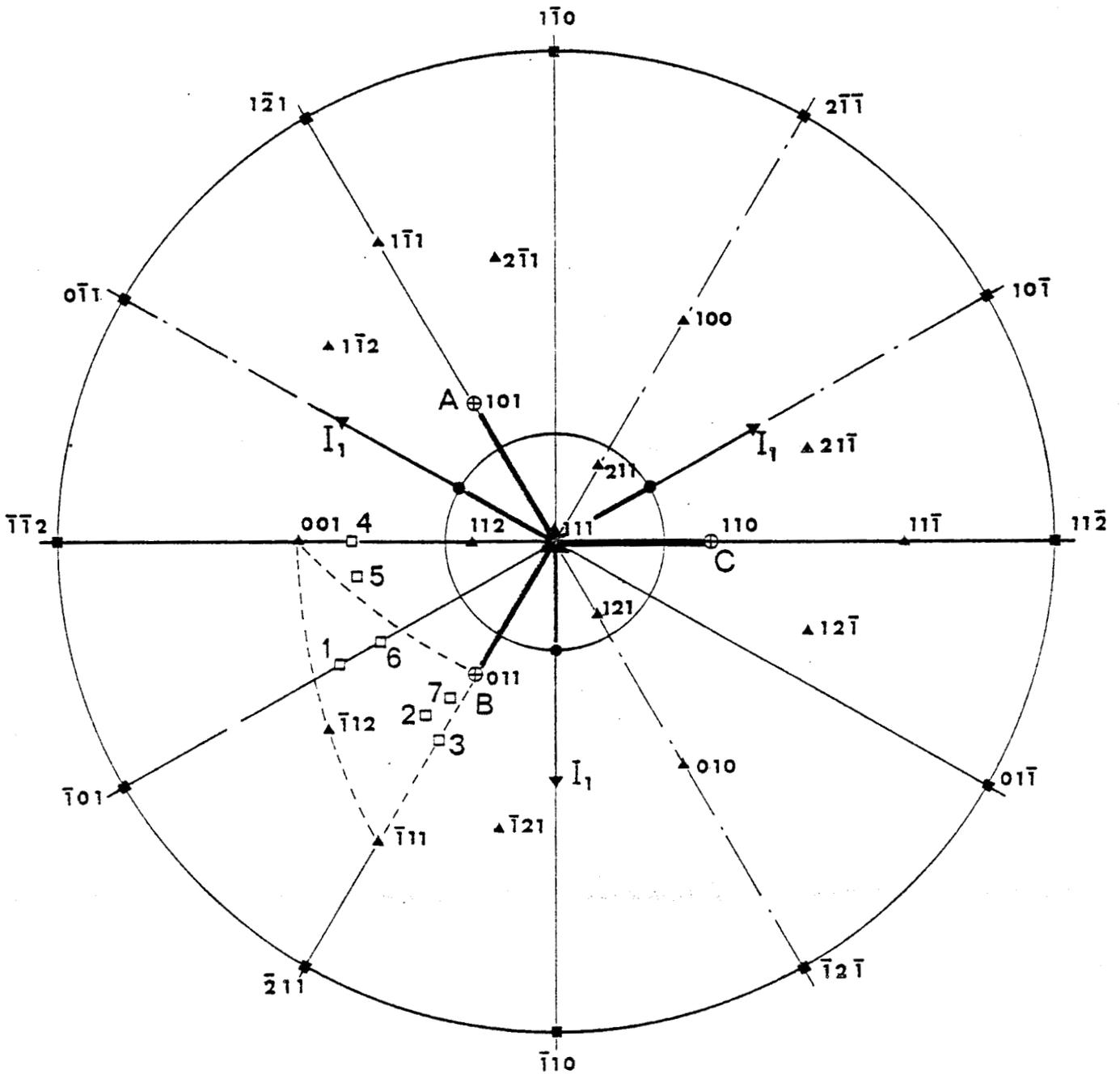
Un examen plus détaillé de la configuration des forces montre cependant qu'une des deux recombinaisons nécessaires au glissement $(10\bar{1})$ ou $(0\bar{1}1)$ doit toujours se produire par la seule activation thermique, la force appliquée \vec{F}_3 étant très faible. Cette situation pourrait handicaper ces glissements à basse température, lorsque c'est la difficulté de recombinaison qui prédomine dans la mobilité des vis, et conduire à une transition vers le glissement $(\bar{2}11)$ (voir ci-dessous).

→ Dissociation $\{112\}$: Le passage à l'état glissile nécessite de recombinaison deux des trois partielles. L'examen des configurations $\{112\}$ dissociées (figure 18) montre clairement que seul le glissement $(\bar{2}11)$ est activable, le glissement $(\bar{1}\bar{1}2)$ étant clairement plus difficile. Toutefois, les facteurs de Schmid des parfaites favorisent nettement le glissement $(10\bar{1})$ précédent, limitant ainsi l'apparition du système $(\bar{2}11)$ aux seules déviations. Effectivement, de telles déviations ont été observées à l'ambiante. Par contre, le rôle de ce glissement pourrait devenir plus compétitif à température suffisamment basse.

• Cas des orientations 2, 3, 7 :

Un glissement $(\bar{2}11)$ macroscopique a été observé dans ces orientations (orientation 2A exceptée, pour laquelle un effet des surfaces a été mis en évidence - paragraphe VII-2-4). Ces orientations se caractérisent par des limites élastiques systématiquement plus élevées que dans les orientations 1 et 6 pour le glissement $(10\bar{1})$, notamment l'orientation 3. Compte-tenu des valeurs de ces limites, un glissement $(10\bar{1})$ aurait dû être observé, par application du critère de Schmid (dislocations parfaites). La loi de Schmid n'est pas suivie pour ces orientations.

→ Dissociation $\{110\}$: Les facteurs de Schmid des partielles à recombinaison sont tous faibles, ou nuls, dans ces plans. Une transformation glissile est de ce fait peu probable. Le glissement $\{110\}$ apparaît donc a priori difficile.



• *Figure 17* : Projection stéréographique $[111]$ de référence - Position des partielles par rapport à l'axe ternaire $[111]$ (d'après les conventions de Hirth et Lothe) - ABC : projection du tétraèdre de Thomson.

Les vecteurs I_1 définissent le sens du déplacement des partielles $\frac{1}{5} \langle 111 \rangle$ qui, dans la dissociation $\{112\}$, créent des fautes de macle (intrinsèque). Le triangle standard, et les pôles des orientations étudiées, sont également représentés.

→ Dissociation $\{112\}$: Les facteurs de Schmid des dislocations parfaites et ceux des partielles conduisent à prédire un glissement ($\bar{2}11$) (à l'exclusion de tout autre). Ce glissement est "facile" en compression (sens I_1 pour le déplacement de la partielle de tête). Toutefois, le passage à l'état glissile nécessite la recombinaison des partielles $\frac{1}{6} \langle 111 \rangle$ dans le sens "difficile", avec une aide des contraintes relativement moyenne. Ceci est à rapprocher des limites élastiques plus fortes mesurées dans ces orientations et de la fréquence très grande des échecs lors des essais correspondants.

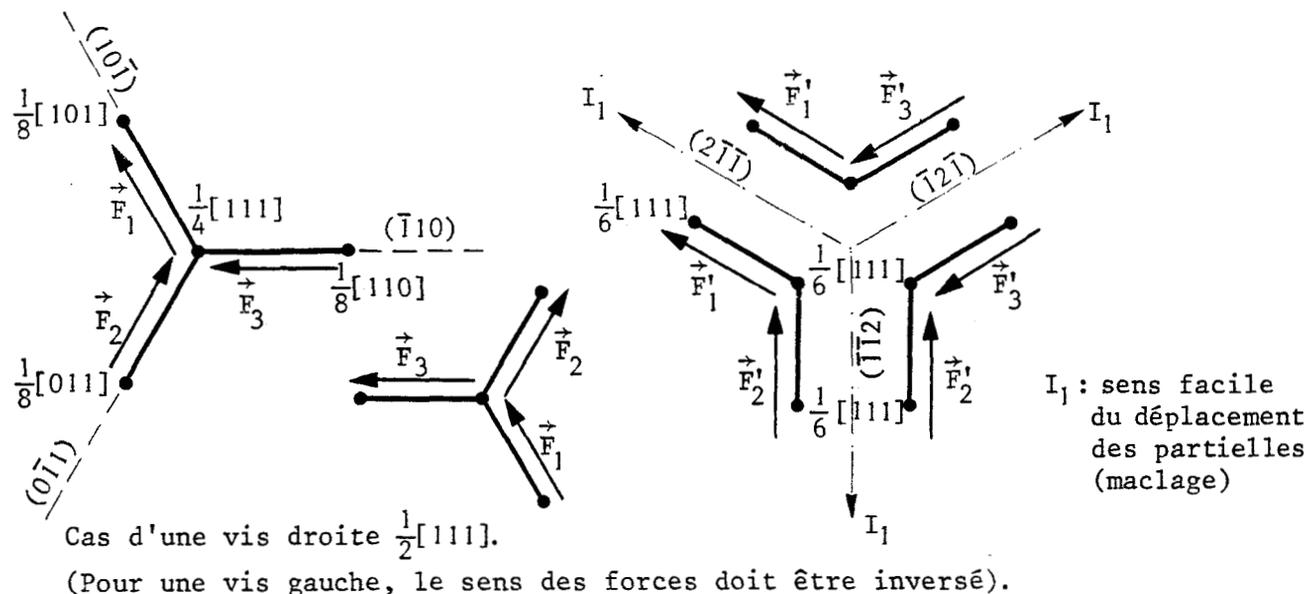
• Cas de l'orientation 4 :

Cette orientation a été étudiée en microplasticité. C'est un cas complexe. A l'échelle de la macroplasticité, elle a révélé une structure de glissement non cristallographique (paragraphe 1-5-3 et figure 14) compatible avec deux directions de glissement $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}1\bar{1}]$.

Dans cette orientation (et dans l'orientation 5), les facteurs de Schmid des dislocations parfaites favorisent le glissement ($\bar{1}\bar{1}2$) $[111]$, le plus contraint ($\phi = 0,50$). Ce glissement, "difficile" en compression (sens antimaclage), n'a jamais été observé. Plus précisément, aucun plan de glissement de la zone $[111]$ n'a été mis en évidence (tout au moins à l'échelle des observations par figures d'attaque).

L'expérience pose donc ici deux problèmes : (i) pourquoi la direction la plus attendue du glissement, $[111]$, n'apparaît pas ? (ii) quelle composition de plans cristallographiques simples peut rendre compte des traces non-cristallographiques observées ?

Il est bien connu qu'au cours du stade microplastique des cristaux métalliques, les quatre directions $\langle 111 \rangle$ sont susceptibles d'être activées simultanément comme vecteurs de Burgers (Vésely, 1968). Les essais de microplasticité effectués dans l'orientation 4 (chapitre VI) montrent un comportement tout à fait semblable dans l'H.M.T. Il est clair que ces vecteurs ne se développent pas dans un plan $\{110\}$ ou $\{112\}$ quelconque. La figure 18 et la table IV montrent que pour l'orientation 4, les arcs de dislocations de vecteur de Burgers $[111]$ se développent probablement au cours du stade microplastique, de préférence dans le plan $(11\bar{2})$, où le facteur de Schmid des parfaites est de loin le plus grand. C'est bien ce que l'on observe effectivement (chapitre VI, paragraphe 4-3-2). Toutefois, le sens des forces \vec{F}'_1 et \vec{F}'_3 appliquées sur les partielles montre que, une fois les dislocations vis devenues sessiles, celles-ci ne pourront retrouver leur mobilité et se multiplier au-delà de la limite



• Figure 18 : Dissociation $\{110\}$ et $\{112\}$ - Schémas de principe.

(Le sens attribué aux forces exercées sur les partielles est arbitraire. Les valeurs algébriques de ces forces sont données dans la table IV.)

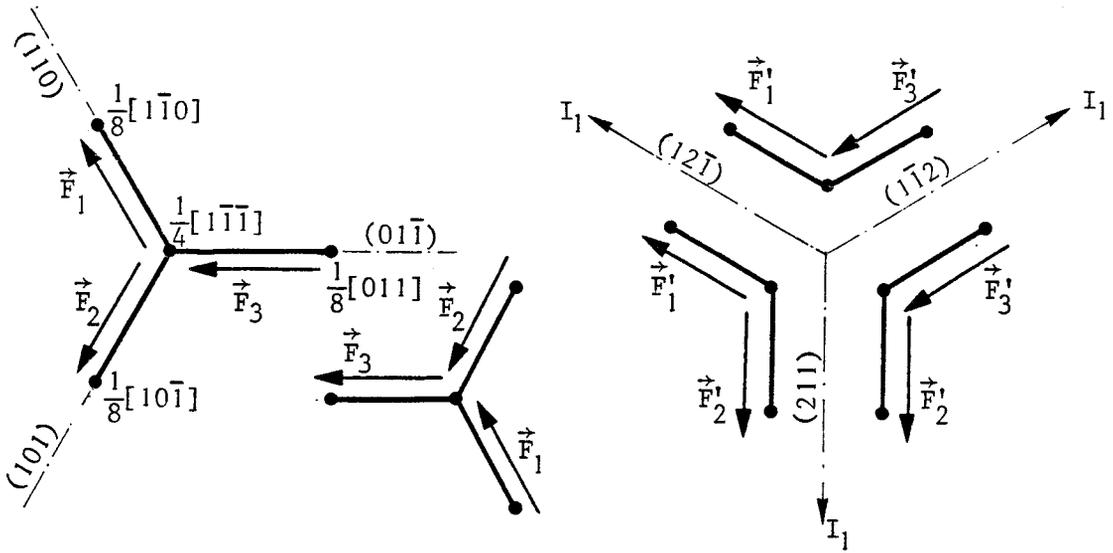
Plan ↓	Orientation →	1A/1B	6	2A/2B	3	7	4	5
(10 $\bar{1}$)	Parfaite Partielle \vec{F}_1	0,48 + 0,40	0,50 + 0,412	0,46 + 0,27	0,43 + 0,20	0,43 + 0,246	0,433 + 0,48	0,46 + 0,475
(0 $\bar{1}1$)	Parfaite Partielle \vec{F}_2	0,25 + 0,37	0,25 + 0,33	0,06 + 0,085	0 0	0,02 0	0,433 + 0,48	0,40 + 0,46
(1 $\bar{1}0$)	Parfaite Partielle \vec{F}_3	0,23 + 0,03	0,25 + 0,08	0,40 + 0,18	0,43 0,20	0,41 0,24	0 0	0,051 + 0,013
($\bar{2}11$)	Parfaite Partielle \vec{F}'_1	0,41 + 0,41	0,43 + 0,43	0,495 + 0,495	0,49 + 0,49	0,495 + 0,49	0,25 + 0,25	0,31 + 0,31
(11 $\bar{2}$)	Parfaite Partielle \vec{F}'_2	0,42 + 0,42	0,435 + 0,435	0,32 + 0,32	0,245 + 0,245	0,25 + 0,25	0,50 + 0,50	0,495 - 0,495
(1 $\bar{2}1$)	Parfaite Partielle \vec{F}'_3	0,014 - 0,014	0 0	0,20 + 0,20	0,245 + 0,245	0,245 + 0,245	0,25 - 0,25	0,21 - 0,21

• Table IV : Modèles D.R. : Forces de Peach et Koehler exercées sur les dislocations parfaites et partielles (valeurs algébriques). Cas du vecteur $[111]$. (Compression).

élastique que sur les plans $(\bar{1}2\bar{1})$ ou $(\bar{2}11)$, où le facteur de Schmid (parfait) n'est que 0,25. Cette évolution est donc peu vraisemblable ; et les chances de trouver un glissement $[111]$ parmi les directions de glissement macroscopiques observées deviennent faibles, en accord avec l'expérience.

La figure 19 et la table V montrent de même que les arcs de dislocations de vecteur de Burgers $[1\bar{1}\bar{1}]$ se développent au cours de la microplasticité sur les plans (101) et/ou $(1\bar{1}2)$ de facteur de Schmid (parfait) maximal. Le cas du vecteur $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ est équivalent, compte-tenu de la symétrie particulière de l'orientation 4 (voir figure 1). La considération des forces appliquées sur les partielles explique alors pourquoi seul le plan (101) -aux déviations près- contribuera au glissement macroscopique au-delà de la limite élastique. En effet, la recombinaison partielle des dislocations vis devenues sessiles devrait se produire contre la contrainte appliquée (forces \vec{F}'_1 et \vec{F}'_2) pour que celles-ci redeviennent mobiles sur le plan $(1\bar{1}2)$; au contraire, comme précédemment, le sens des forces appliquées aux partielles ne peut que les conduire à glisser sur $(12\bar{1})$ ou (211) , de facteur de Schmid beaucoup trop faible pour contribuer efficacement au glissement macroscopique. Par contre, le cas des dislocations vis formées sur le plan (101) ne pose aucune difficulté pour continuer à glisser dans ce plan : elles se recombinent partiellement avec l'aide de la force \vec{F}_3 , convenablement orientée, ou à la rigueur sans l'aide de la contrainte pour la partie du coeur étendue sur le plan (110) $-\vec{F}_1 \approx 0-$, et redeviennent glissiles dans le plan (101) , avec un facteur de Schmid maximal égal à 0,45.

Deux configurations symétriques étant possibles pour la dissociation $\{110\}$, les dislocations vis précédentes peuvent conduire alternativement à des recombinaisons sur le plan (101) aidées par la force \vec{F}_2 , donnant lieu au glissement de l'ensemble sur le plan $(01\bar{1})$. Bien que de facteur de Schmid (parfait) plus faible, égal à 0,35, ce glissement peut néanmoins se développer statistiquement à partir de segments dissociés ayant la configuration convenable le long de la dislocation vis considérée. On prévoit donc un glissement macroscopique dont les traces correspondant au plan (101) feront apparaître des déviations brèves sur le plan $(01\bar{1})$ responsables des lignes de glissement non cristallographiques proches du plan (101) . Ceci est tout à fait ce que l'on observe, par exemple sur la figure 14 c où l'écart au plan (101) atteint une dizaine de degrés, et où des déviations nettement marquées sur le plan $(0\bar{1}1)$ sont clairement visibles.



• Figure 19 : Dissociation $\{110\}$ et $\{112\}$.

Orientations 4 et 5 - Cas du vecteur $[1\bar{1}\bar{1}]$ - (Le vecteur $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ est équivalent).

Plan ↓	Orientations →	4	5
(110)	Parfaite Partielle \vec{F}_1	0,10 + 0	0,12 + 0,013
(101)	Parfaite Partielle \vec{F}_2	0,45 + 0,48	0,47 + 0,47
(01 $\bar{1}$)	Parfaite Partielle \vec{F}_3	0,35 + 0,48	0,35 + 0,46
(12 $\bar{1}$)	Parfaite Partielle \vec{F}'_1	0,14 + 0,14	0,14 + 0,14
(211)	Parfaite Partielle \vec{F}'_2	0,31 + 0,31	0,34 + 0,34
(1 $\bar{1}\bar{2}$)	Parfaite Partielle \vec{F}'_3	0,46 + 0,46	0,47 + 0,47

• Table V : Valeurs algébriques des forces appliquées sur les dislocations partielles, ou parfaites. Cas de la figure 19. (Compression).



REMARQUE :

Sur la figure 14 c, l'écart au plan (101) observé pourrait néanmoins être également interprété par des déviations sur le plan ($\bar{1}\bar{1}2$), plan de glissement difficile dans le sens antimaclage, plus contraint et plus proche du plan (101) que le plan ($0\bar{1}1$) (figure 14 a).

Certains auteurs (Sestak et Zarubova, 1965) ont ainsi interprété des observations très analogues pour des métaux cubiques centrés d'orientation voisine. Quelques rares déviations sur le plan ($\bar{1}\bar{1}2$) pourraient peut-être être reconnues sur les figures 14 b ou c. De telles évidences, qui semblent peu fréquentes dans nos échantillons autant que la dégradation des faces observées nous permette de l'apprécier, ne sont interprétables, pensons-nous, qu'en supposant que les dislocations vis gardent une dissociation glissile, de caractère métastable, en fonction de conditions cinétiques ou mécaniques très locales. En aucun cas, les modèles D.R. ne peuvent en rendre compte comme évènement régulier, distribué de façon homogène dans tout l'échantillon.

- VII-2-3 : Aspects asymétriques du glissement {112}

Nous les avons évoqués à diverses reprises dans ce texte, notamment au chapitre VI à propos de l'orientation 4 étudiée à cet effet à la fois en traction et en compression.

L'asymétrie du glissement {112} est une caractéristique importante du comportement plastique des métaux cubiques centrés. Elle se traduit, lors des essais réalisés en traction et en compression dans une même orientation, par des courbes de déformation et des limites élastiques différentes selon le sens de la contrainte appliquée. D'une façon générale, le glissement {112} apparaît plus facile lorsque la contrainte agit dans le sens du maclage que dans le sens opposé. Cet effet est d'autant plus marqué que la température est plus basse. L'interprétation classique qui en est donnée est basée sur l'hypothèse d'une dissociation asymétrique du coeur des dislocations vis dans les plans {112} (figure 15).

Dans nos essais, réalisés en compression uniquement, un tel effet peut être approché au travers d'une comparaison entre les orientations 3 et 4 qui sont cristallographiquement presque équivalentes (figure 1). En termes de courbe $\psi(\chi)$ en effet (Kroupa, 1967), la direction de glissement [111] est facile pour le plan ($\bar{2}11$) ($\chi = +30^\circ$, cas de l'orientation 3) et difficile pour le plan ($\bar{1}\bar{1}2$) ($\chi = -30^\circ$, cas de l'orientation 4).

Les schémas de dissociation $\{112\}$ de la figure 18 explicitent l'origine proposée de cette asymétrie selon que, pour glisser dans un plan $\{112\}$, la recombinaison préalable de la partielle $\frac{1}{6} \langle 111 \rangle$ s'effectue avec l'aide (c'est le cas de l'orientation 3) ou contre la contrainte appliquée (c'est le cas de l'orientation 4). On interprète ainsi, dans les métaux, l'écart expérimental observé dans les limites élastiques, celles-ci étant systématiquement plus faibles lorsque la contrainte agit dans le sens du maillage.

Une étude élaborée du problème de l'asymétrie du glissement $\{112\}$ dans l'H.M.T., à partir de la seule comparaison des orientations 3 et 4, et des données expérimentales correspondantes, semble problématique. Elle repose essentiellement sur la non-observation du glissement $\{112\}$ dans l'orientation 4. En réalité, si les orientations 3 et 4 sont "équivalentes" en ce qui concerne la direction de glissement $[111]$, elles ne le sont pas en regard des trois autres directions de glissement $\langle 111 \rangle$ potentielles. En effet, si dans l'orientation 3, la direction de glissement $[111]$ est très nettement favorisée, en revanche, dans l'orientation 4, les 3 orientations $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ sont compétitives (paragraphe 2-2). La complexité du glissement dans l'orientation 4, comparativement au glissement simple dans l'orientation 3, peut refléter ces différences. En toute rigueur, le problème de l'asymétrie $\{112\}$ ne peut être valablement traité qu'à partir d'essais de traction et de compression réalisés dans la même orientation. C'est ce que nous avons tenté d'étudier dans le domaine de microplasticité (chapitre VI).

On peut cependant faire quelques commentaires, quant à l'importance de cet effet dans l'H.M.T., en se basant sur les schémas de dissociation de la figure 18, relatifs à la direction $[111]$, et par comparaison avec le comportement des métaux. Les essais de compression dans l'orientation 3 (figure 2) ont mis en évidence une limite élastique très forte pour le glissement sur le plan $(\bar{2}11)$, le seul plan réellement sollicité dans cette orientation (table IV). Cela pourrait signifier que la recombinaison nécessaire, même avec l'aide de la contrainte appliquée, reste encore difficile. On obtient en effet un rapport $\tau_{\bar{2}11} \sim 1,4 \tau_{10\bar{1}}$ (orientation 1), donc une limite élastique nettement supérieure à celle mesurée pour le glissement $(10\bar{1})$, en contradiction avec le comportement général des métaux pour des orientations comparables. Ce fait pourrait ainsi exprimer une largeur de dissociation relativement plus grande dans l'H.M.T.

Dans les métaux, l'asymétrie est généralement faible à température ambiante. Elle diffère cependant d'un métal à l'autre. Dans le niobium, en compression, les trois plans de glissement $(10\bar{1})$, $(\bar{2}11)$ et $(\bar{1}\bar{1}2)$ sont observés. Foxall et al. (1967) ont déduit des résultats expérimentaux des valeurs de cisssions critiques dans ces plans variant dans les rapports

$$1,14 \tau_{\bar{2}11} \approx \tau_{10\bar{1}} \approx \tau_{\bar{1}\bar{1}2} \quad (\text{température ambiante}).$$

La relation $\tau_{\bar{2}11} < \tau_{10\bar{1}}$ (compression) semble assez générale dans les métaux cubiques centrés, sauf dans le molybdène, où l'effet d'asymétrie semble beaucoup plus marqué (Guiu, 1969). A partir d'expériences par cisaillement pur dans la direction $[111]$, Guiu déduit $\tau_{\bar{2}11} \approx 1,4 \tau_{10\bar{1}}$ et $\tau_{\bar{1}\bar{1}2} > 1,5 \tau_{\bar{2}11}$, le glissement $(\bar{1}\bar{1}2)$ n'étant pratiquement jamais observé, même à température ambiante. Sur ces points, le comportement de l'H.M.T. pourrait donc s'apparenter à celui du molybdène, où les largeurs de dissociation sont supposées être relativement supérieures à celles des autres métaux.

L'hypothèse d'une dissociation relativement plus large du coeur des dislocations vis dans l'hexaméthylène-tétramine (structure de coeur étendue), c'est-à-dire des énergies de faute relativement plus faibles dans les plans $\{110\}$ et $\{112\}$, ne paraît pas déraisonnable, compte-tenu de la nature moléculaire de ce cristal (cf. soufre α). Cela devrait se traduire par une plus grande importance donnée à la nécessaire étape de recombinaison des partielles dans le contrôle du glissement.

• VII-2-4 : Influence des surfaces sur la géométrie du glissement

Dans les métaux cubiques centrés, l'orientation cristallographique des surfaces peut influencer grandement la géométrie du glissement. Cet effet a été étudié en détail par Vésely (1968) dans le molybdène, où il semble particulièrement marqué. Vésely a ainsi montré que, à faible déformation (stage 0), le choix des systèmes de glissement dépend de l'orientation du vecteur de Burgers par rapport aux surfaces, pour une même orientation de l'axe de contrainte : les systèmes de glissement les plus actifs sont ceux pour lesquels la composante du vecteur de Burgers sur la surface est la plus grande. Vésely a rationalisé ses observations en proposant de décrire l'activité des systèmes de glissement par le facteur géométrique $V = \phi \cdot \sin \beta$, où ϕ est le facteur de Schmid habituel, et β l'angle entre le vecteur de Burgers et la normale à la surface. Ainsi, parmi tous les systèmes de glissement potentiels,

le système le plus actif sera celui qui a la valeur de $\sin\beta$ la plus grande, et en même temps sera le plus contraint. Ceci définit les plans de glissement les plus perpendiculaires à la surface et les vecteurs de Burgers pratiquement situés dans la surface.

Cet effet a été interprété par Vésely en termes de sources de surface, compte tenu de la faible mobilité des dislocations vis par rapport aux dislocations coins, ces dernières étant susceptibles de se propager librement dans le cristal. Vésely suppose que dans le stade 0 les sources internes sont inactives (celles-ci ne devenant efficaces que dans le stade I de glissement facile), la déformation étant essentiellement contrôlée par les sources superficielles. Si la mobilité des dislocations vis est faible, leur libre parcours moyen est petit et les sources de dislocations ne peuvent opérer efficacement que si les parties vis sont capables, soit de s'annihiler avec des parties vis d'autres sources, soit plus simplement de disparaître à la surface à l'aide des forces images. Le système de glissement le plus favorisé sera par suite celui pour lequel la distance parcourue par la dislocation vis pour quitter le cristal est la plus courte, c'est-à-dire le plan perpendiculaire à la surface.

L'influence des surfaces, très prépondérante dans le molybdène, est par contre peu marquée dans le niobium. Au niveau de la dislocation vis, il semble que, indépendamment de l'effet des forces images, ceci soit lié à une facilité plus grande du glissement dévié dans un plan quelconque de la zone $\langle 111 \rangle$ dans le molybdène, au contraire du niobium où les dislocations apparaissent plus sévèrement confinées dans les plans $\{110\}$ (Louchet, 1976). Ces différences rendent intéressante une étude comparative dans l'H.M.T., où les sources du glissement, en début de déformation, sont précisément superficielles (rappelons en effet que les essais de compression ont toujours échoué en absence d'un abrasage mécanique léger des surfaces - paragraphe VII-1-2). Les essais de microdéformation ont montré que le glissement dévié des dislocations vis était également relativement aisé au voisinage des surfaces (chapitre VI, figure 3).

L'étude a été réalisée dans les orientations 1 et 2 en choisissant, dans chaque orientation, deux jeux d'éprouvettes ayant des faces à environ 45° les unes des autres (paragraphe VI-1-1). La table VI ci-après résume les résultats obtenus, confrontés au critère de Vésely.

Orientation	Orientation 1		Orientation 2	
	1A	1B	2A	2B
β	77°	57°	64°	87°
Plan le mieux favorisé par rapport aux surfaces	$10\bar{1}$	$\bar{2}11$	$10\bar{1}$	$\bar{2}11$
Angle ν	79°	88°	89°	86°
Plan de glissement observé	$10\bar{1}$	$10\bar{1}$	$10\bar{1}$	$\bar{2}11$
Facteur de Schmid	0,48	0,48	0,46	0,49

Table VI : Effet des surfaces sur le choix du plan de glissement.
Direction de glissement effective [111].

Ces résultats montrent qu'il existe effectivement dans l'H.M.T. un effet d'orientation des surfaces sur la géométrie du glissement (cf. chapitre VI). Ils sont cependant contradictoires. Dans l'orientation 1B, le plan de glissement observé est celui qui a le facteur de Schmid le plus grand, et non pas celui le mieux favorisé par les surfaces. Dans l'orientation 2A, le plan de glissement observé n'est pas celui qui a le facteur de Schmid le plus grand mais celui favorisé par les surfaces. Il semble donc que le critère de Vésely, seul, ne soit pas suffisamment sélectif, notamment en ce qui concerne l'orientation 2A où, au niveau du stade I où les sources internes sont actives, le facteur de Schmid devrait favoriser un glissement ($\bar{2}11$) (cf. orientation 2B). En fait, le critère de Vésely, basé essentiellement sur la faible mobilité des dislocations vis, ne tient pas compte de leur caractère, parfaites ou dissociées. Dans l'hypothèse où les dislocations vis sont dissociées, cette dissociation peut être très affectée par la proximité de la surface, en particulier les partielles, soumises à l'influence des forces images (George, 1977).

Dans le cas des orientations 2A et 2B, la table IV montre que, à l'inverse des orientations 1 et 3, les glissements ($10\bar{1}$) et ($\bar{2}11$) peuvent devenir très compétitifs dans l'orientation 2. Ces glissements, initiés à la surface (celle-ci imposant le plan) peuvent se propager dans le cristal avec des forces appliquées sur les partielles qui ne favorisent aucune dévia-

tion préférentielle. Dans ce cas, on conçoit que l'influence des surfaces puisse être décisive. Au contraire, dans l'orientation 1B, la différence des facteurs de Schmid aussi bien parfaits que partiels favorise très nettement le glissement $(10\bar{1})$. Loin de la surface, les dislocations vis pourront très facilement dévier dans le plan le plus contraint. Ceci est aussi en accord avec les modèles D.R. qui prévoient que le glissement $(\bar{2}11)$ n'est pas facile dans cette orientation.

• VII-2-5 : Activation thermique du glissement

L'hexaméthylène-tétramine a, à température ambiante, un comportement plastique qui s'apparente à celui des métaux cubiques centrés à basse température ($T \leq 0,2 T_f$). Ceci suggère par analogie qu'il existe dans ce cristal un frottement intrinsèque au réseau moléculaire qui contrôle le mouvement des dislocations vis (cf. chapitre VI). La forte limite élastique et le faible volume d'activation mesurés justifient une analyse de ce mouvement à l'aide de la théorie des processus thermiquement activés (Schoeck, 1965).

Dans cette théorie, le frottement de réseau (ou tout obstacle de nature localisée) est représenté par une barrière d'énergie, de hauteur ΔG_0 (énergie libre de Gibbs au sens de la thermodynamique), que la dislocation peut franchir par activation thermique, avec l'aide de la contrainte appliquée. L'équation qui régit ce franchissement s'écrit :

$$\Delta G_0(\sigma, T) = \Delta W + \Delta G(\sigma, T) \quad (1)$$

où ΔW est le travail fourni à la dislocation par les forces "extérieures" appliquées et ΔG représente la contribution d'origine thermique au franchissement de la barrière, ou énergie d'activation, fournie par les modes vibratoires de la ligne de dislocation.

On montre aisément que le terme ΔW s'exprime directement en fonction de la contrainte de cisaillement τ effective* appliquée sur la dislocation et du volume d'activation V :

$$\Delta W = \tau V \quad (2)$$

Physiquement, le volume d'activation correspond en gros au nombre d'atomes

* En toute rigueur, $\tau = \tau_a - \tau_i$ où τ_a est la contrainte appliquée et τ_i la contrainte interne, due aux interactions à grande distance avec tous les autres défauts du cristal. La contribution de τ_i , par rapport à τ_a , peut n'être pas négligeable.

(ou de molécules) à activer pour franchir l'obstacle. Comme ce franchissement nécessite un mouvement coordonné des atomes le long de la ligne de dislocation, il n'y aura activation thermique efficace que pour de petits volumes.

L'énergie d'activation ΔG est reliée à la vitesse de déformation plastique $\dot{\epsilon}$ par la relation générale, exprimée sous forme d'une loi d'Arrhénus :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G(\tau, T)}{kT}\right) \quad (3)$$

où $\dot{\epsilon}_0$ est un facteur de fréquence, caractéristique de la structure de dislocations, qui dépend peu de la température et de la contrainte. Les relations (1), (2), (3) conduisent à :

$$\Delta G(T, \tau) = kT \text{Log} \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} = \Delta G_0(\tau, T) - \tau \cdot V(T, \tau) \quad (4)$$

La barrière ΔG_0 ne dépend de la température que par l'intermédiaire du module de cisaillement (Surek et al. 1973). Dans un modèle simplifié et valable, pour l'essentiel, dans un large nombre de situations, l'énergie d'activation ΔG est proportionnelle à la température, et dépend de la contrainte uniquement au travers du terme $\tau \cdot V$. V et ΔG sont les deux paramètres de l'activation thermique, accessibles par l'expérience. Leur détermination et l'étude de leur dépendance avec T et σ , permettent d'atteindre ΔG_0 . L'équation :

$$\Delta G_0 = \tau V + kT \text{Log} \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \quad (5)$$

est l'équation fondamentale de l'activation thermique. Elle montre qu'à contrainte effective nulle, il existe une température T_a , ou température athermique, au-delà de laquelle l'énergie thermique seule suffit à "effacer" la barrière. La quantité ΔG_0 , définie par l'égalité :

$$\Delta G_0 = kT_a \text{Log} \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \quad (6)$$

représente le travail maximum requis pour surmonter la barrière d'énergie à contrainte effective nulle. Elle est par suite caractéristique du mécanisme intrinsèque qui contrôle la vitesse de la dislocation (et donc la déformation plastique). La température T_a est de ce fait une donnée expérimentale importante à obtenir.

A l'autre extrémité du domaine de température ($T = 0^\circ\text{K}$), l'activation thermique est nulle. ΔG_0 est alors fournie par le seul travail de la contrainte appliquée. Entre ces deux extrêmes, pour une barrière ΔG_0 fixée,

l'efficacité de l'activation thermique sera fonction du poids relatif des composantes $\tau.V$ et $kT \text{Log} \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}$ (équation 5). Il y aura activation thermique efficace si ces deux quantités sont au moins du même ordre de grandeur.

On peut estimer, dans l'H.M.T., l'importance relative de ces deux termes en remarquant que la quantité $\text{Log} \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}$ varie peu d'une structure à l'autre. Dans les métaux, elle est de l'ordre de 25. Son estimation repose sur l'évaluation du facteur de fréquence $\dot{\epsilon}_0$ (équation 3). Celui-ci s'écrit :

$$\dot{\epsilon}_0 = N \cdot \mathcal{A} \cdot b \cdot \nu_\ell \quad (7)$$

où N est le nombre de sites d'activation par unité de volume, \mathcal{A} est l'aire balayée par la dislocation après une activation réussie, b est le vecteur de Burgers et ν_ℓ est la fréquence de saut pour une ligne de dislocation de longueur ℓ entre deux sites d'activation.

Nous supposons que, le frottement de réseau étant important (c'est le cas des métaux cubiques centrés et des semi-conducteurs), l'avancée de la dislocation d'une rangée dense à la rangée dense suivante se fait par nucléation d'un double décrochement. L'aire d'activation est alors :

$$\mathcal{A} = Lb \sim \ell_F \cdot b \neq b \cdot \rho^{-1/2}$$

très grossièrement ($L \sim \rho^{-1/2}$), en supposant des sites qui se développent indépendamment.

Prenant $N = \frac{\rho}{\ell}$ et $\nu_\ell = \nu_D \cdot \frac{b}{\ell}$ où ν_D est la fréquence caractéristique de Debye, on estime :

$$\dot{\epsilon}_0 \approx \sqrt{\rho} \cdot \nu_D \cdot \frac{b^3}{\ell^2}$$

ℓ peut être "approchée" au volume d'activation par la relation $V \approx \frac{1}{2} \ell b^2$. Nous choisissons le cas de l'orientation 1B, avec $V = 8b^3$, $\rho \approx 10^7 \text{ cm/cm}^3$, $\dot{\epsilon} \approx 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, et $\nu_D \approx 1,9 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ (fréquence de Debye de l'H.M.T.).

On obtient alors :

$$C \approx 25,7$$

en bon accord avec la valeur précitée des métaux (~ 25).

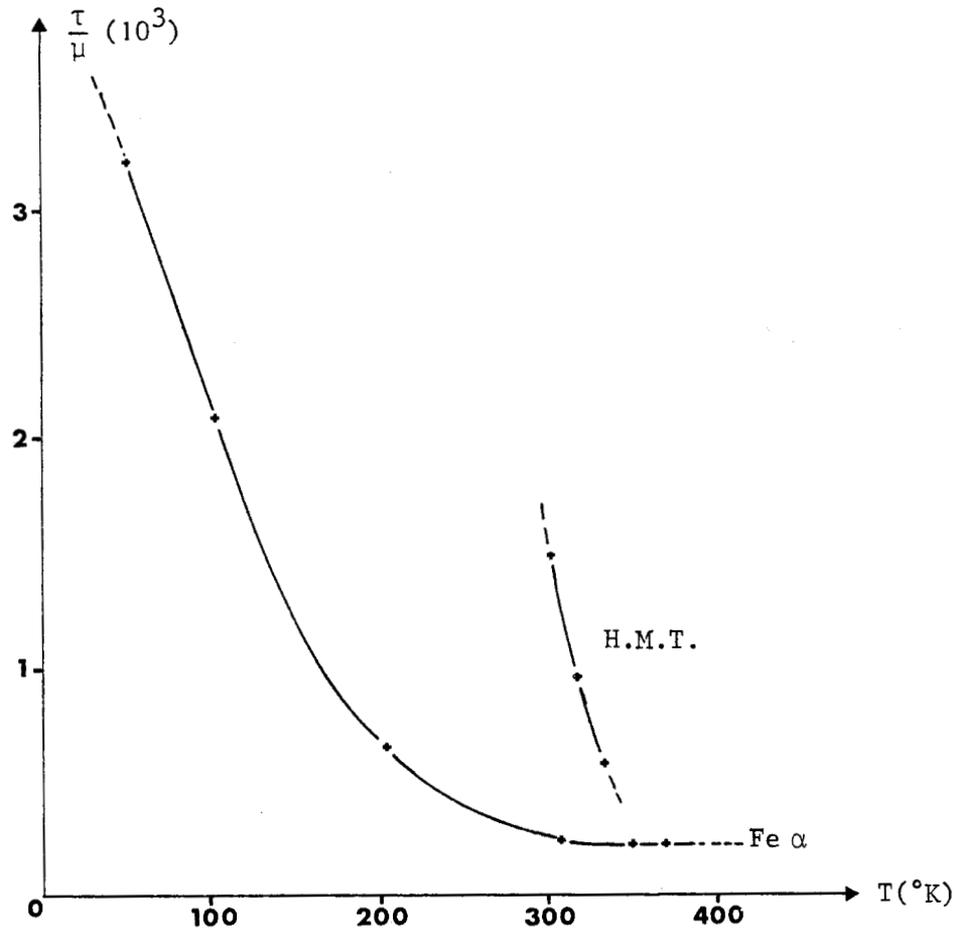
Ceci correspond essentiellement à une valeur de ΔG de l'ordre de 0,63 eV à température ambiante. La quantité τV , déduite des mesures expérimentales, est ici de l'ordre de 0,09 eV (nous supposons la contrainte τ_i négligeable devant la contrainte appliquée). D'où : $\Delta G_0 \approx 0,72 \text{ eV}$. Cette valeur est aussi d'un ordre de grandeur comparable à celles observées dans les métaux ($< 1 \text{ eV}$).

Le terme d'origine thermique est nettement prépondérant par rapport à τV . Il existe donc une forte composante thermique dans l'activation du glissement à température ambiante, ce qu'exprime la faible valeur du volume d'activation mesuré, de l'ordre de $10 b^3$ (table I). Cette valeur, ainsi que celle du produit τV , sont en gros celles que l'on observe dans le fer (Conte et al. 1968) et le niobium (Kubin, 1971) vers 200°K ($T \approx 0,1 T_f$). La figure 20 montre un exemple typique de la courbe $\sigma(T)$ dans le cas du fer α (Conte et al. déjà cités). La figure 21 montre l'allure de la variation $\sigma(T)$ correspondante dans l'H.M.T., que nous n'avons pu déterminer que dans un domaine très étroit de température*, compris entre l'ambiante (293°K) et $+50^\circ\text{C}$ (323°K), et celle du volume d'activation en fonction de la contrainte (limite élastique). Compte-tenu du petit nombre de points en température étudiés (20°C , $+33^\circ\text{C}$, $+50^\circ\text{C}$), ces courbes n'ont qu'une valeur indicative sur l'allure générale de la variation. A titre de comparaison, nous avons reporté sur la figure 20 (Fer α), la courbe $\sigma(T)$ de l'H.M.T., exprimée dans les mêmes unités $\frac{\tau}{\mu}$ (T).

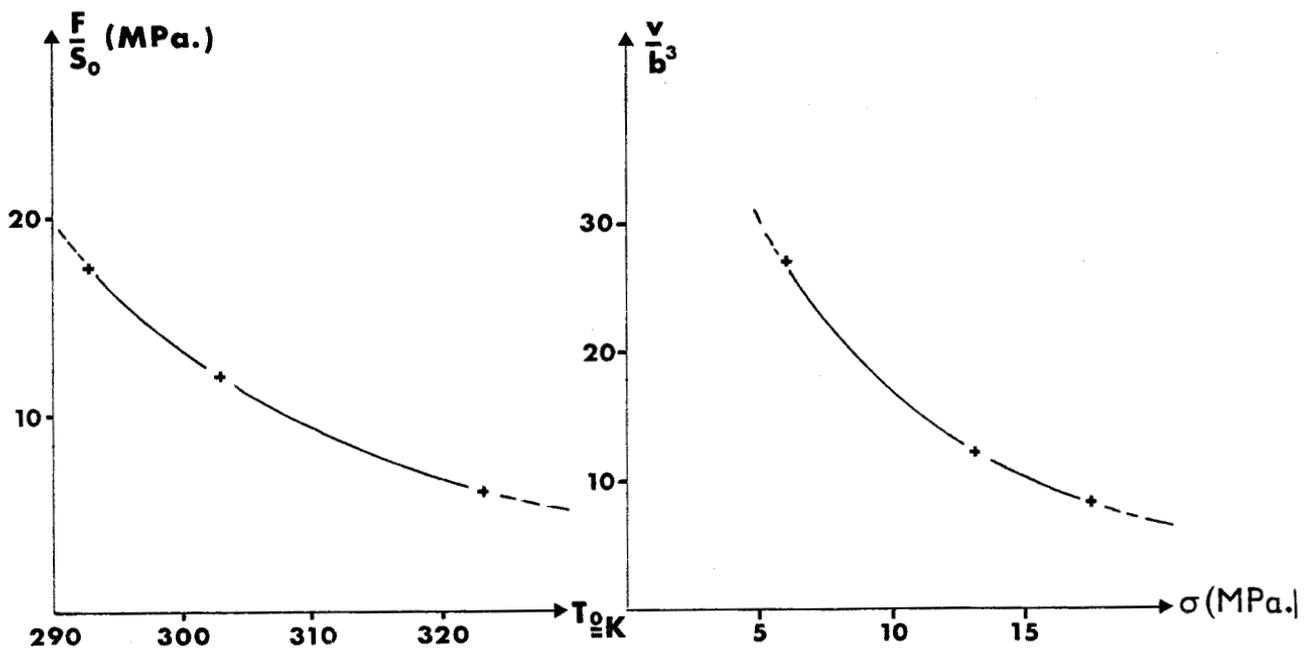
La figure 21 montre une variation extrêmement rapide de la limite élastique au voisinage de la température ambiante, celle-ci variant dans un rapport trois entre l'ambiante et $+50^\circ\text{C}$. L'influence de la température sur la limite élastique apparaît ici, en terme de variation, comparable à celle du fer α en-dessous de 100°K (figure 20). C'est par comparaison avec les métaux cubiques centrés un comportement "froid" à température ambiante ($T \approx 0,55 T_f$), que traduit d'ailleurs sa grande fragilité dans le "handling" (chapitre IV).

En réalité, cette apparence "froide" n'existe que si on sous-entend que le comportement mécanique doit être rapporté à la température de fusion, ce qui, nous allons le voir, est peu raisonnable.

* La réactivité chimique très prononcée de l'H.M.T. exclut l'emploi de cryostats classiques à refroidissement par liquide (immersion) ; les difficultés expérimentales liées à cette réactivité (dissolution dans la plupart des solvants liquides, extrême sensibilité aux chocs thermiques et mécaniques..., cf. chapitre IV) rendent peu probable l'étude d'un domaine de température conséquent, surtout en-dessous de la température ambiante. Nous avons utilisé dans cette étude un cryostat à flux gazeux sec (azote) adapté à un montage de compression de dimensions réduites qui a été spécialement conçu à cet usage. Les essais de compression ont été réalisés avec des éprouvettes d'orientation 1A (figure 1). Tous les essais effectués en-dessous de la température ambiante (jusqu'à -20°C) ont systématiquement échoué par fissuration.



• *Figure 20* : Allure caractéristique de la courbe $\frac{\tau}{\mu} (T)$ dans le fer α (d'après Conte et al. 1968). Variation correspondante dans l'H.M.T.



• *Figure 21* : Courbe $\sigma(T)$ dans l'H.M.T. au voisinage de la température ambiante. Evolution correspondante du volume d'activation en fonction de la contrainte.

La comparaison des courbes $\sigma(T)$ du fer α et de l'H.M.T. (figure 20) suggère qu'elle pourrait résulter d'une température athermique T_a plus élevée dans l'H.M.T. Pour presque tous les métaux, la température athermique se situe entre 300°K et 400°K ($T \approx 0,20 T_f$), c'est-à-dire au voisinage de la température ambiante. Elle est par exemple de 300°K dans le fer α (Conte et al. déjà cités). Cette température athermique n'a pas été déterminée expérimentalement dans l'H.M.T. mais l'allure de la courbe $\sigma(T)$ semble indiquer qu'elle se situe au-delà de 323°K (50°C). On peut toutefois en obtenir une estimation indirecte à partir de l'équation (6). Celle-ci montre qu'elle est directement reliée à l'énergie d'activation maximum du glissement mesurée à contrainte effective nulle, c'est-à-dire pour une composante thermique de la contrainte appliquée très faible. Les mesures expérimentales effectuées dans bon nombre de métaux donnent une valeur de cette énergie sensiblement égale à $\frac{\mu b^3}{10}$ (Conrad, 1964), valeur sensiblement proche aussi de celle que nous avons estimé ci-dessus ($\sim 0,72$ eV) pour l'H.M.T. L'équation (6), et la valeur de C évaluée précédemment ($C \sim 25$) fournissent une valeur :

$$T_a \sim 363^\circ\text{K} \quad (\sim 90^\circ\text{C})$$

C'est une estimation raisonnable, qui confirme qu'à température ambiante, il peut y avoir effectivement une activation thermique encore efficace. Elle justifie, a posteriori, la validité de la courbe $\sigma(T)$ obtenue.

Les considérations précédentes montrent que la température T_a , et donc le domaine d'activation thermique, est essentiellement liée à la quantité μb^3 . Il n'est donc pas très fondé de vouloir référer la température T ambiante à la température de fusion T_f pour décrire le comportement mécanique de l'H.M.T. La même remarque a été faite par Kubin (1977) en ce qui concerne les métaux.

Les données comparées de la table III montrent que la quantité μb^3 de l'H.M.T. (7,74 eV), par suite du paramètre b très grand (6,079 Å) est très comparable à celle du fer (8,2 eV), et voisine de celles du niobium et du molybdène. La différence des température T_a dans l'H.M.T. et dans le fer α pourrait alors être ramenée à la différence dans les coefficients C, celui du fer α étant de l'ordre de 30 (Conte et al. déjà cités). Cette équivalence des valeurs de la quantité μb^3 , qui représente essentiellement un terme d'énergie de décrochement sur une ligne de dislocation, interprète très proba-

blement le "décalage" en température observé dans le comportement plastique de l'H.M.T.

Il ressort de ce qui précède que la quantité μb^3 est effectivement relevante pour décrire le frottement de réseau dans l'hexaméthylène-tétramine. Ceci est compatible avec un mécanisme de propagation des dislocations vis par formation de doubles décrochements géométriquement bien formés (Domaine de col B, Escaig 1968). L'énergie que l'on calcule dans cette hypothèse est en effet proportionnelle à cette quantité (c'est approximativement l'accroissement de l'énergie de ligne due à la présence du double décrochement).

REMARQUE :

Nous concluons ce paragraphe par une remarque à propos des essais de relaxation effectués par relaxation de contrainte (Guiu et Pratt, 1964 ; déjà cités). Ces essais, nous l'avons dit, ont toujours présenté une allure logarithmique, en accord avec l'équation de la relaxation, déduite à partir du formalisme général de l'activation thermique (Groh et Conte, 1971).

$$\tau_0 - \tau = \lambda \log \left(\frac{t}{c} + 1 \right) \quad (8)$$

avec

$$c = \frac{\lambda M}{2,3 \dot{\gamma}_0} \quad , \quad \lambda = \frac{2,3 kT}{V(1 + M\theta)}$$

où τ_0 est la valeur de la contrainte à l'instant $t=0$ ou débute la relaxation, $\dot{\gamma}_0$ est la vitesse de déformation (plastique) au même instant ($t=0$), M est le module d'Young machine-échantillon et V est le volume d'activation que l'on cherche à mesurer.

L'expérience fournit les valeurs des coefficients c et λ , et par suite le rapport $\frac{c}{\lambda} = \frac{M}{2,3 \dot{\gamma}_0}$.

Par ailleurs, le module d'Young M est un facteur purement géométrique qui ne dépend que de la machine et de l'échantillon, défini par :

$$M^{-1} = \frac{1}{\phi^2} \left(\frac{S_0}{\ell_0 \delta} + \frac{1}{E} \right)$$

où S_0 et ℓ_0 sont les dimensions de l'éprouvette (section et longueur), δ caractérise la dureté de la machine, E est le module d'Young de l'éprouvette et ϕ le facteur de Schmid pour l'orientation considérée.

La validité de l'essai de relaxation peut être testée en comparant les valeurs de M déduites, soit à partir de la relation expérimentale $\frac{c}{\lambda}$, soit à partir de la relation géométrique, et par suite justifier a posteriori la relation générale :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp \left\{ \frac{\Delta G_0 - \tau V}{kT} \right\}$$

base du formalisme de l'activation thermique lorsqu'un seul mécanisme contrôle la déformation, caractérisé par l'énergie d'activation ΔG .

La table VII ci-dessous montre les résultats de cette comparaison dans les différentes orientations étudiées, les courbes de déformation correspondantes étant typiquement celles des figures 2 et 3 :

Orientation	1A*	1B	6	2A	3	4	7
$\dot{\gamma}_0^*$ (10^{-5} sec^{-1})	2,3	2	1,5	2,8	1,5	2,3	2,9
$M_{\text{exp}} = 2,3 \dot{\gamma}_0 \frac{c}{\lambda}$	77	87	89	66	102	66	55
$M_{\text{géométrique}}$ ($\text{kg}\text{-mm}^{-2}$)	75	91	90	66	98	62	55

Table VII : Comparaison des valeurs de M "expérimentales" et "géométriques"

*: Nous avons pris $\dot{\gamma}_0 = \dot{\gamma}_t$ = vitesse de déplacement de la traverse (la contribution élastique est supposée négligeable dans le domaine de stade I (cf. figure 3)).

L'accord est très satisfaisant, et rattache bien le phénomène de déformation dans l'H.M.T. à un processus thermiquement activé unique (glissement). Cette remarque est importante : certains essais ont en effet totalement échappé à cette comparaison, notamment les derniers essais chronologiquement effectués, pour lesquels des anomalies sur la limite élastique ont été relevées (paragraphe VII-2-7). Il semble donc que cette simple comparaison, effectuée uniquement au sens d'une vérification, puisse servir (notamment dans les cristaux moléculaires) à tester la validité de l'essai de déformation lui-même.

• VII-2-6 : Influence de la densité de dislocations initiale sur la limite élastique

Dans nos essais, la rupture systématique des éprouvettes préparées uniquement par voie chimique est clairement reliée à la faible densité de dislocations initialement présentes dans les cristaux (chapitre IV). L'abrasage mécanique léger des surfaces a dans ces conditions pour effet d'introduire des sources superficielles en grand nombre, à partir desquelles le mécanisme de déformation (plastique) pourra s'initier. La description phénoménologique de la déformation, basée sur l'analyse des courbes $\sigma(\epsilon)$ obtenues (figures 2 et 3), est donc celle de la multiplication et de la propagation des dislocations dans un cristal presque parfait où les seules sources du glissement sont initialement en surface.

Remarquons tout d'abord que, dans un cristal cubique centré où la multiplication des dislocations est essentiellement contrôlée par la mobilité des segments vis (Vésely, 1973 ; voir chapitre VI), la nature de la source qui se développe, et son efficacité, dépend de la surface au voisinage de laquelle elle est créée. La figure 22 illustre ce point, selon que le vecteur de Burgers de la source est perpendiculaire ou parallèle à la surface. On retrouve ici le problème de l'influence des surfaces, décrit par Vésely (1968). Dans le premier cas (vecteur perpendiculaire), la source est bloquée par les segments vis non mobiles en-dessous de la limite élastique. Une telle source aura un fonctionnement très limité, d'autant que les parties mixtes, en principe mobiles, sont attirées par la surface. (En aucun cas, elle ne pourra donner lieu à un mécanisme de type Frank-Read). Dans le deuxième cas (vecteur parallèle), la source est active ; les parties coins, non soumises à l'influence de la surface car elles se déplacent perpendiculairement à celle-ci, sont mobiles. De telles sources devraient se développer efficacement à l'approche de la limite élastique, dès lors que les dislocations vis commencent à se déplacer.

La déformation, à son début, est donc essentiellement confinée dans une couche étroite près des surfaces ; le domaine de prédéformation est celui de la multiplication par allongement des segments vis, c'est-à-dire accroissement de la longueur totale de dislocations vis (cf. chapitre VI). La limite élastique macroscopique coïncide alors avec la mise en mouvement à grande échelle (propagation) des dislocations vis ainsi créées, ce mouvement étant contrôlé par le frottement de réseau (Escaig, 1966).

On voit par conséquent que le passage à la limite élastique, au niveau expérimental, ne dépend pas uniquement de la densité de dislocations introduites par l'abrasage et de leur éventuelle multiplication, mais aussi de la longueur de dislocations vis développée au cours du stade préplastique. La dispersion assez importante des valeurs de limite élastique observée dans nos essais (pour une orientation donnée) peut traduire l'influence combinée de ces deux effets.

L'influence de la longueur libre des dislocations vis sur leur vitesse de propagation a été analysée par Louchet (1976) (que ce soit la longueur libre entre points d'ancrage considérée par Louchet ou la longueur totale disponible ne fait pas ici de différence). Elle s'introduit formellement dans l'équation de la déformation (plastique) :

$$\dot{\gamma} = \rho b v$$

[Cette équation décrit la courbe de déformation lorsqu'on exprime la dépendance en contrainte de ρ (loi de multiplication) et de v (équation de la vitesse) (Johnston et Gilman, 1959)].

L'équation de la vitesse s'écrit, dans le cas d'un processus thermiquement activé (paragraphe VII-2-5) :

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G(\tau)}{kT}} = v_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\tau V}{kT}}$$

où ΔG_0 , τ et V ont les significations données dans le paragraphe précité. Louchet a explicité le terme v_0 sous la forme :

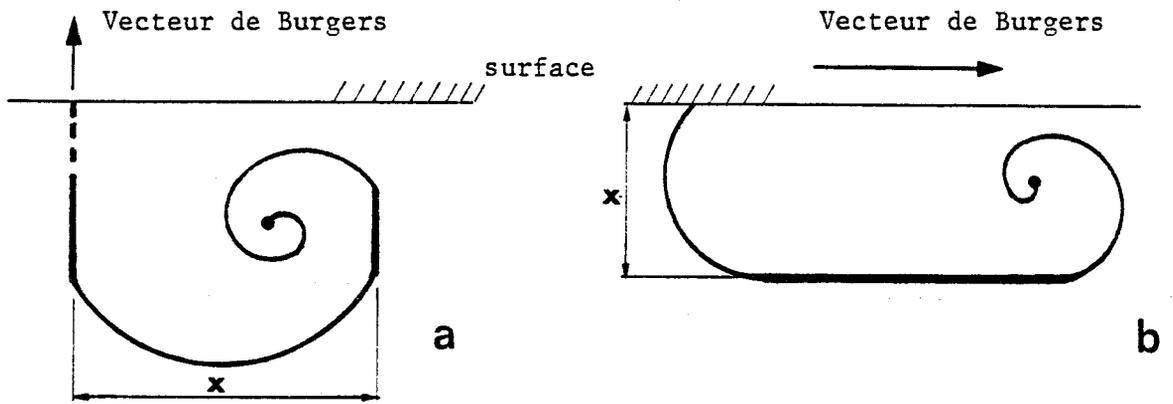
$$v_0 = v_D \cdot \frac{b^2 L}{\ell_c^2} \quad (\text{Louchet, 1976 ; page 31})$$

lorsque la dislocation vis franchit par activation thermique une barrière de potentiel de type Peierls. L est la longueur libre de dislocations vis, ℓ_c est la longueur critique de l'arc d'activation le long de la ligne.

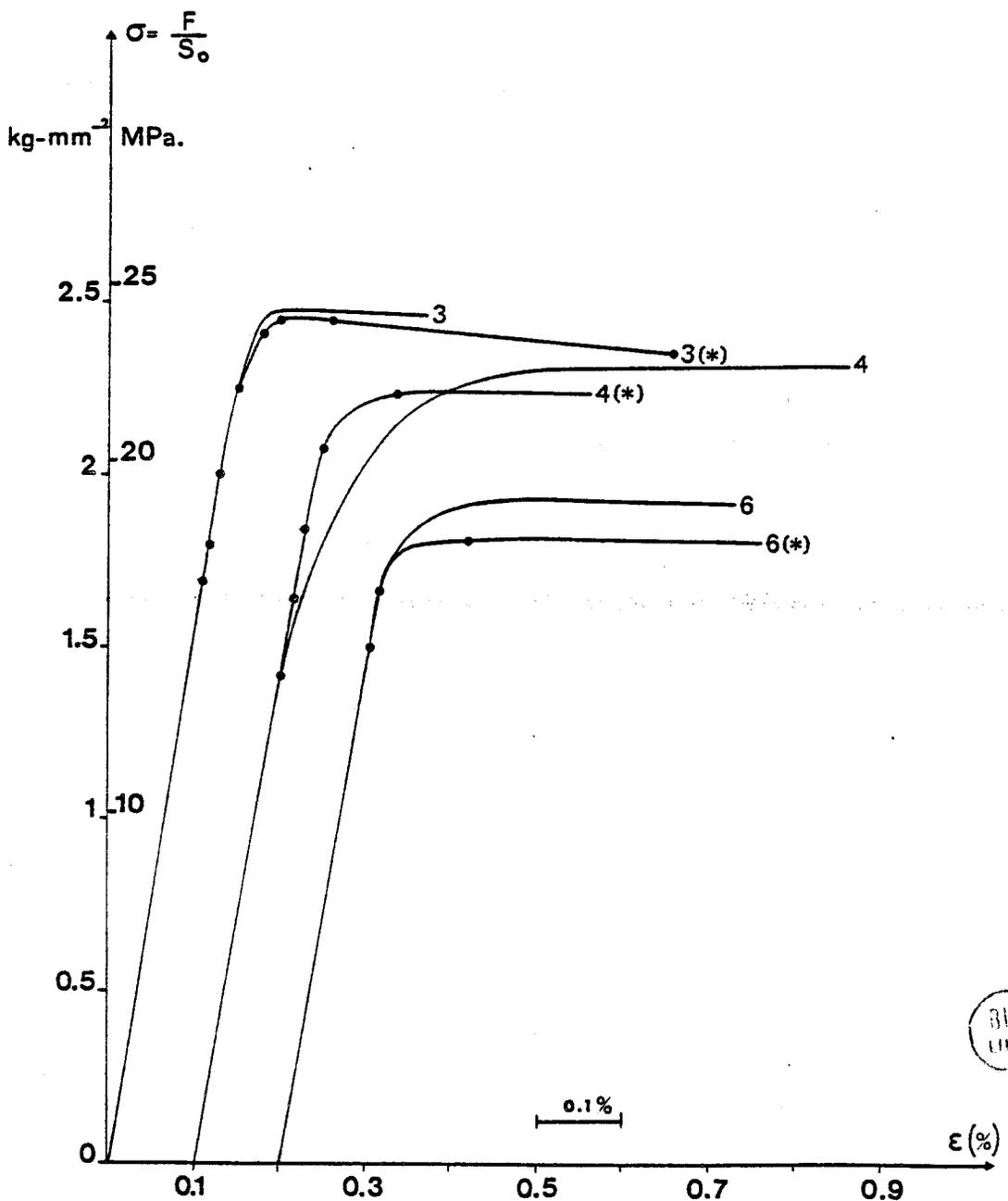
L'équation de la déformation s'écrit alors :

$$\dot{\gamma} = \rho L v_D \cdot \frac{b^3}{\ell_c^2} \cdot e^{-\frac{\Delta G_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\tau V}{kT}}$$

La quantité ρL intervient explicitement dans le facteur préexponentiel de la vitesse de déformation. Ce facteur prédomine à faible contrainte, en-dessous de la limite élastique (celle-ci est caractérisée par l'augmenta-



• *Figure 22* : Mécanismes de sources au voisinage de la surface
 a : source bloquée b : source active



• *Figure 23* : Effet des relaxations. Cas des orientations 3, 4, 6.
 (*) : Essais avec relaxations.

tion rapide de la vitesse, c'est-à-dire par une valeur de la contrainte pour laquelle le terme exponentiel devient à son tour prédominant). Le terme ρL peut donc influencer notablement les courbes de déformation et particulièrement le passage à la limite élastique (transition stade 0 \rightarrow stade 1). Nous illustrons ceci à l'aide de l'observation suivante.

La figure 23 montre une série de courbes obtenues au cours d'essais effectués avec ou sans relaxations de contrainte pendant la montée préplastique. Les relaxations successives réduisent fortement l'étendue du stade 0 et entraînent un seuil d'écoulement plastique systématiquement plus faible (paragraphe VII-1-3). On peut interpréter ces deux faits de la façon suivante : Au cours de la relaxation se produit un épuisement du stock de dislocations mobiles (Kubin, 1974). (Celles-ci, de caractère coin ou mixtes, continuent cependant à allonger le caractère vis avant de s'arrêter). A la recharge, il faut appliquer une contrainte plus forte pour rendre mobiles les dislocations (ou activer les sources) qui ne l'étaient pas au niveau de contrainte précédemment atteint. Ceci entraîne une consolidation, bien observée sur les courbes (par contre, la limite d'écoulement plastique obtenue s'affaiblit avec le nombre de relaxations effectuées, entraînant par suite le croisement des courbes obtenues avec ou sans relaxations - figure 23).

Si seule la multiplication des dislocations intervenait dans ce processus (au travers de la densité ρ de dislocations mobiles), on devrait assister à un épuisement de plus en plus grand du stock de dislocations mobiles au fur et à mesure des relaxations et à une limite d'écoulement plastique de plus en plus élevée. En réalité, ce n'est pas ce qui se produit. On peut interpréter cette anomalie si, au cours des relaxations successives, la longueur de dislocations vis augmente plus que dans l'essai normal à vitesse imposée (le facteur qui intervient dans ce cas est la déformation produite en cours de relaxation et qui introduit cette longueur de dislocations vis supplémentaire). Les échecs répétés des essais de déformation de l'H.M.T. pourraient finalement traduire l'absence d'un stock suffisant de longueurs vis à l'amorce de l'écoulement plastique à grande échelle.

• VII-2-7 : Effet des impuretés

Nous terminons ce chapitre par quelques remarques à propos des impuretés dans l'hexaméthylène-tétramine et de leur influence sur son comportement mécanique. Ceci nous amène à considérer le problème du "vieillissement" du matériau.

Nous avons déjà abordé le problème des impuretés dans l'H.M.T., à propos de la nature des points d'ancrage sur les dislocations (chapitre VI, page 111). Compte-tenu de la compacité de la structure et de la taille des molécules, il est raisonnable en effet de penser que les impuretés susceptibles d'influencer son comportement mécanique sont elles-mêmes moléculaires et de nature substitutionnelle (ou interstitielle si la molécule hôte est de petite taille). Mis à part le cas de l'eau, dont nous parlerons ci-dessous, nous n'avons pas fait une détermination du contenu en impuretés de ces cristaux, ni de leur nature. Cette détermination est difficile, à cause de la nature chimique du matériau (J.N. Sherwood, communication privée). L'H.M.T. se décompose en effet assez facilement en ses constituants mères, l'ammoniac et l'aldéhyde formique (chapitre III, paragraphe 2-1), la réaction se produisant en présence d'eau. Ces trois composants sont probablement les impuretés majeures de l'H.M.T. (G.W. Smith, 1962), et tout particulièrement l'eau, qui en est le solvant type (chapitre IV).

L'eau peut être piégée dans le cristal au cours de la croissance (la solution-mère est un mélange eau-alcool éthylique - Annexe I), par adsorption très sélective sur les faces de croissance $\{110\}$. Il semble en effet (Bourne et Davey, 1976) que l'extraordinaire affinité de l'H.M.T. pour l'eau résulte de la position particulière des atomes d'azote dans la molécule (chapitre III, figure 7), favorisant l'adsorption d'une molécule d'eau par formation d'une liaison hydrogène avec l'atome d'azote directement au contact de la solution. La façon, interstitielle ou substitutionnelle, dont la molécule d'eau s'insère dans le réseau n'est pas connue mais on peut penser qu'il en résulte vraisemblablement une hydrolyse de la liaison $\langle 111 \rangle$. A l'image du quartz, cette hydrolyse peut influencer de façon notable le comportement mécanique de l'H.M.T. Les différences de comportement observées entre les éprouvettes d'orientation $1A^*$ et $1A$ (figure 2 et table I) pourraient être une illustration de cet effet. [Les éprouvettes $1A^*$ et $1A$ ont même orientation et mêmes faces. Les éprouvettes d'orientation $1A^*$ sont issues d'une croissance ancienne. Les topographies aux rayons X de lames témoins ont montré l'existence de franges dans ces cristaux (Annexe II)]. Nous avons essayé de déterminer la quantité d'eau présente dans ces éprouvettes en utilisant une méthode de titration par l'iode (méthode de Karl Fisher). Les résultats obtenus, de l'ordre de 500 ppm et 400 ppm pour les orientations $1A^*$ et $1A$ respectivement, ne sont pas significatifs en valeur absolue, car ils englobent l'eau adsorbée par les surfaces et le

solvant utilisé. Toutefois, ils montrent une différence nette du contenu en eau qui pourrait être significative quant à l'origine du décalage observé sur les limites élastiques dans ce cas.

Un autre effet, qui peut peut-être se rattacher également à celui de l'eau, est le "vieillissement" du matériau. Différents indices semblent indiquer que ses caractéristiques mécaniques évoluent au cours du temps. Par exemple, la dernière campagne d'essais effectués dans les différentes orientations, à partir d'éprouvettes préparées simultanément à celles qui ont donné lieu aux courbes des figures 2 et 3, a montré une décroissance très marquée des limites élastiques, quelle que soit l'orientation (deux années séparent ces deux campagnes d'essais). Le dépouillement des essais de relaxation (paragraphe VII-2-5) a suggéré de même que la déformation plastique ne serait pas contrôlée par un mécanisme unique dans ce cas.

Un effet de décomposition moléculaire, ou un effet d'environnement, peuvent être à l'origine du vieillissement. G.W. Smith (déjà cité) a attribué une anomalie dans le temps de relaxation spin-réseau de l'H.M.T. à une diffusion d'eau en volume à partir des surfaces. Une telle diffusion, si elle est lente, peut effectivement modifier les caractéristiques mécaniques au cours du temps (cas des orientations 1A* et 1A). Le mécanisme exact de cette diffusion n'est pas connu. Il peut opérer via un mécanisme de diffusion lacunaire classique à partir des surfaces.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION

L'étude des comportements micro et macroplastiques des dislocations dans la structure du soufre α orthorhombique et dans celle de l'hexaméthylène-tétramine cubique centré nous a permis de relier le comportement fragile de ces solides aux propriétés particulières de certaines dislocations qui y sont effectivement présentes. Dans les deux cas, les résultats expérimentaux dans leur ensemble, et leur interprétation, sont cohérents avec l'idée que nous avons développée, suivant en cela le modèle des métaux, d'une plasticité contrôlée par la dissociation multiplanaire du coeur des dislocations vis dans ces structures.

Dans le cas très particulier du soufre α , nous avons proposé un modèle théorique de plasticité qui rend bien compte des observations expérimentales. Ce modèle repose essentiellement sur une analogie de comportement qui fait ressembler le soufre α à un cristal cubique faces centrées en ce qui concerne les propriétés de glissement. Toutefois, à l'inverse du cas réellement cubique faces centrées, ce glissement est sévèrement limité : il n'y a en effet que 4 systèmes de glissement potentiellement actifs dans cette structure, de type $\{111\} \langle 110 \rangle$, car la dissociation spontanée, sur deux plans $\{111\}$ à la fois, des dislocations de vecteur de Burgers $\langle 101 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$, vis ou mixtes alignées selon ces directions, conduit à la formation dans ces plans de barrières analogues à celles de Lomer-Cottrell, assez largement dissociées et de ce fait difficilement activables. Ce sont ces barrières qui sont responsables, dans son ensemble, du comportement fragile en sollicitation de ce solide. Lorsque la contrainte agit efficacement sur l'un de leurs bras (l'autre restant inactivé), ces barrières conduisent à une transformation structurale du soufre α qui s'apparente à un maillage. Cette transformation par cisaillement de la structure apparaît être le mode de déformation dominant du cristal, comparativement au glissement $\{111\} \langle 110 \rangle$ beaucoup plus difficile et très activé thermiquement à température ambiante.

Le comportement plastique de l'hexaméthylène-tétramine est typiquement celui d'un cristal cubique centré, par référence aux métaux de même structure. L'ensemble des observations de micro et de macroplasticité est en accord avec l'hypothèse d'une plasticité à température ambiante contrôlée par le mouvement thermiquement activé des dislocations vis $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$. Dans ce cristal, comme dans le soufre α , une description du comportement

plastique macroscopique en termes de dislocations parfaites (loi de Schmid et de Boas) est inadéquate pour rendre compte de la géométrie du glissement. Nous avons ainsi montré que l'hypothèse d'une dissociation multiplanaire du coeur des dislocations vis dans les plans $\{110\}$ et/ou $\{112\}$, modélisée selon des schémas de dissociation propres à la structure cubique centrée (modèles de dissociation-recombinaison), fournit une interprétation cohérente des résultats expérimentaux. Les caractéristiques géométriques du glissement rapprochent le comportement plastique de ce cristal de celui du molybdène, peut-être à cause de largeurs de dissociation comparables dans ces deux structures. Le comportement "froid" à température ambiante de l'H.M.T., qui en exprime la fragilité, résulte du mouvement des dislocations vis encore très contrôlé par le réseau à cette température, celles-ci ne recouvrant une mobilité normale qu'à l'approche de la température athermique que nous avons estimée de l'ordre de 90°C ($\sim 363^\circ\text{K}$). L'analyse de ce comportement, comparé à celui des métaux les mieux connus, est compatible avec l'hypothèse d'une propagation des dislocations vis par double-décrochements.

Dans ce travail, nous avons étudié essentiellement, et c'était notre but, l'aspect "dissociation" des dislocations (chapitre I). Le problème des forces de Peierls (au sens strict du terme, indépendant de tout effet de dissociation de coeur) n'a été qu'occasionnellement abordé. En réalité, nous connaissons peu de choses de ces forces, directement reliées à la nature des liaisons interatomiques (ou intermoléculaires) du réseau cristallin particulier considéré. Dans le soufre α , les observations topographiques montrent qu'il pourrait y avoir un frottement de réseau relativement important dans le plan de base (001) pour les dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ à caractère vis ou coin, celles-ci ayant tendance à se geler dans les directions basales $\langle 110 \rangle$, les plus denses dans ce réseau. Le plan (001) est effectivement celui où les interactions moléculaires sont les plus fortes. L'existence d'un frottement de réseau de même nature dans les plans $\{111\}$ pour ces mêmes dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ est moins évidente. La dissociation du vecteur $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ n'y est pas en principe favorisée. La difficulté évidente du glissement $\langle 110 \rangle$ dans les plans $\{111\}$, où l'interférence moléculaire est pourtant faible, pourrait de fait traduire l'influence du plan basal, en particulier si le coeur des dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ a tendance à s'étaler légèrement dans ce plan. L'observation dans les lames $\{111\}$ de longues dis-

locations vis $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ remarquablement rectilignes et très peu mobiles illustre cette possibilité, la direction $\langle 110 \rangle$, et elle seule, étant précisément commune à ces deux types de plans.

Pour préciser plus avant l'importance du frottement de Peierls dans les différents plans de glissement des dislocations $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, il faudrait connaître la structure moléculaire réelle du coeur de ces dislocations et sa variation d'énergie au cours du glissement. C'est un problème très difficile à approcher, même dans les structures monoatomiques les plus simples. Un calcul d'atomistique basé sur un potentiel d'interaction atome - atome de type Buckingham a été développé récemment par Mirsky et Cohen (1976) dans le cas de l'antracène, dans l'hypothèse d'un cisaillement simple plan sur plan de la structure selon différents plans cristallographiques denses, sans référence particulière à une structure de coeur des dislocations qui génèrent ce cisaillement, les molécules étant supposées rigides de part et d'autre du plan de cisaillement. Un accord semi-qualitatif a été obtenu avec les plans de glissement réellement observés, les minima très aplatis des énergies de surface dans certains plans y suggérant par ailleurs des possibilités de dissociation, telle celle proposée antérieurement par Robinson et Scott (1967). Un tel calcul, qui ne tient pas compte des déplacements moléculaires réels dans le coeur des dislocations ni des possibilités de mouvements orientationnels des molécules planes au cours du cisaillement, n'apporterait probablement pas d'informations supplémentaires à celles que nous connaissons pour décrire le comportement du soufre α .

Dans l'hexaméthylène-tétramine, l'importance relative du frottement de Peierls, comparativement à l'effet de dissociation de coeur, est aussi difficile à estimer. Un frottement de Peierls relativement important pourrait résulter du caractère directionnel des liaisons $\langle 111 \rangle$ dû aux contacts N...3H (chapitre VI). Il devrait conduire les dislocations à emprunter les vallées denses des plans de glissement (indépendamment de leur caractère vis ou mixte) de façon à couper le moins de liaisons possible (cas des cristaux covalents). Nous avons effectivement observé cette tendance dans les plans $\{110\}$ et $\{112\}$. Toutefois, ceci ne semble pas être une caractéristique générale du comportement des dislocations dans cette structure, notamment dans le fonctionnement en sources (chapitre VI). Le caractère très polygonal que prennent parfois les boucles de dislocations au tout début du fonctionnement des sources (cf. annexe IV) disparaît très rapidement dès que la densité des dislocations augmente. Ceci peut être une indication d'un frotte-

ment de Peierls relativement peu marqué dans l'hexaméthylène-tétramine, comparativement aux cristaux semi-conducteurs par exemple, ou même au soufre α , où l'effet subsiste même à fortes densités. Nous remarquerons à ce propos, et pour conclure sur cet aspect de la plasticité de l'H.M.T., que la nature discrète des molécules, et de même la nature des liaisons intermoléculaires n'ont pas fondamentalement influencé le comportement plastique de ce cristal. Ce comportement est dans son ensemble très semblable à celui des cristaux métalliques cubiques centrés. Les propriétés plastiques de ces solides, qui leur sont spécifiques, apparaissent bien se rattacher au réseau cubique centré lui-même et à ses particularités.

L'étude que nous avons relatée dans ces pages a un caractère essentiellement exploratoire. Elle montre que ces cristaux moléculaires ont un comportement plastique très comparable à celui des autres solides. Dans ce contexte, l'analogie avec le comportement des métaux, auxquels nous avons fait très fréquemment référence, a beaucoup facilité notre approche de leur plasticité, en suggérant des schémas de dissociation et un cheminement expérimental propre à en vérifier le bien-fondé. De ce point de vue, le choix de ces deux matériaux s'est révélé très heureux, même s'ils ont souvent montré qu'ils savaient se défendre !

Le développement que nous avons donné à ce travail a naturellement bénéficié au départ de l'opportunité de "voir" les dislocations et de les identifier. C'est ainsi qu'est apparue l'idée d'un comportement pseudo-cubique faces centrées du soufre α , les propriétés de ses dislocations ne se rattachant pas à celles d'un orthorhombique normal (rappelons que ce comportement est tout à fait spécifique au soufre α et résulte de la conformation plane des molécules S_8 et de leur orientation particulière dans le réseau). De même, l'extension que nous avons donnée à l'étude des propriétés plastiques de l'H.M.T. (cf. Introduction) s'est trouvée justifiée par le caractère effectivement "cubique centré" de ses dislocations. La technique de topographie aux rayons X en transmission (méthode de Lang) s'est révélée être ici un outil très commode pour étudier, à l'échelle du monocristal, le comportement microplastique des dislocations individuelles dans ces structures, et dans le cas particulier de l'hexaméthylène-tétramine, pour observer le fonctionnement réel de leurs sources sous charge. Les essais de déformation macroscopiques ont eu pour but d'analyser le comportement

"global" de ces mêmes dislocations. Nous voulons souligner ici l'aspect très complémentaire, mais aussi nécessaire, de l'utilisation de ces deux techniques : l'information décisive sur le mécanisme réel qui gouverne la plasticité de ces cristaux, suggérée au niveau des observations par topographie aux rayons X, n'a été réellement confortée qu'au travers des essais de déformation à vitesse imposée. Toutefois, l'intérêt des essais macroscopiques s'arrête probablement là. Le comportement déjà très "froid" à température ambiante de ces cristaux rend illusoire, expérimentalement, l'étude de leur comportement plastique à plus basse température, sauf peut-être par fluage, auquel cas une détermination expérimentale de l'énergie d'activation du mécanisme de glissement, notamment dans l'H.M.T., reste envisageable. L'étude expérimentale reste par contre à compléter dans le domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à environ 100°C, seuil de température au-delà duquel d'autres phénomènes physiques se manifestent dans ces cristaux :

- Dans le soufre α , cette température correspond en gros à la transition $\alpha \rightarrow \beta$. L'approche de cette transition serait ici intéressante à étudier, et notamment l'évolution de la limite élastique pour le glissement facile comparativement à celle pour le "maclage", dès lors qu'une température athermique peut être effectivement atteinte, ce qui reste à vérifier.

- Dans l'hexaméthylène-tétramine, G.W. Smith (1962) a mis en évidence, par résonance magnétique nucléaire, un rétrécissement de la raie du second moment à la température de 102°C ($\sim 375^\circ\text{K}$). Smith a attribué cette transition à l'apparition de mouvements réorientationnels, quasi-isotropes, des molécules dans leurs sites, ces mouvements se produisant par sauts entre les différentes directions $\langle 111 \rangle$. Il devrait en résulter un comportement "pseudo-plastique" de l'H.M.T., par référence à l'adamantane dont le comportement est réellement "plastique" (chapitre II). Une étude comparative de ces deux cristaux serait de ce point de vue également intéressante à entreprendre, si les effets de décomposition de l'H.M.T. ne se manifestent pas outre mesure !

Dans les deux cas, la détermination expérimentale de la température athermique T_a permettrait d'asseoir définitivement le seuil du domaine d'activation thermique du glissement dans ces cristaux.

Il est clair cependant, et les observations topographiques décri-

tes au chapitre VI le confirment, que c'est dans la poursuite des essais in-situ sur chambre de Lang qu'un développement de cette étude est à attendre. Tous les points précédents, et bien d'autres phénomènes connexes, peuvent être directement "suivis" par topographie aux rayons X, dans la gamme de température précitée. L'excellente qualité intrinsèque de ces cristaux, et leur faible absorption aux rayons X favorisent évidemment cette opportunité (chapitre IV). Dans l'hexaméthylène-tétramine, à température ambiante, on peut ainsi espérer mettre en évidence directement par topographie aux rayons X le rôle des surfaces sur la géométrie du glissement. De même, l'effet d'asymétrie du glissement {112} peut être avantageusement réexaminé, en particulier dans l'orientation 3 où, au contraire de l'orientation 4 (table IV), seul le vecteur de glissement [111] est réellement activable, dans un essai de traction-compression réalisé directement sur la même éprouvette. La machine de microdéformation que nous avons conçue est bien adaptée à ce genre d'expériences.

L'utilisation du rayonnement synchrotron permettrait ici, en réduisant notablement les temps de pose, de mieux suivre le comportement dynamique du fonctionnement des sources. Des essais préliminaires sur des lames témoins d'H.M.T. et de soufre α , réalisés par T. Tuomi et ses collaborateurs (communication personnelle) à l'aide du rayonnement blanc émis par l'accélérateur DESY à Hambourg (expérience de multi-Laue) ont rapidement échoué, par éclatement des deux lames au bout de quelques minutes. Cet échec résulte probablement d'un échauffement trop rapide des lames sous l'effet des photons thermiques présents dans le spectre étendu de la source X. L'utilisation d'un rayonnement monochromatisé éliminerait certainement en grande partie cet inconvénient. Un projet d'étude est envisagé dans cette direction.

ANNEXES

ANNEXE I

CRISTALLOGENESE DE L'HEXAMETHYLENE-TETRAMINE

Nous décrivons dans cette annexe la procédure expérimentale de cristallogénèse de l'H.M.T. que nous avons développée. C'est une croissance en solution dans un mélange eau-alcool par abaissement lent de la température (chapitre IV).

Dans la technique décrite par Damien et al. (1972, déjà cités), la solution est saturée, puis filtrée, en dehors du réacteur de croissance. Le transfert proprement dit, effectué à l'air libre, sursature notablement la solution par suite de son refroidissement, d'où une cristallisation parasite précoce difficile à éliminer qui nécessite de remonter la température de fonctionnement du thermostat et rend délicat le repérage du nouveau point de saturation. Nous avons remédié à ces inconvénients par l'adoption d'un filtre thermostatique placé directement au-dessus du thermostat de croissance, dans lequel la solution est amenée à saturation à la même température que le réacteur de croissance. De même, pour éviter tout effet de contamination, nous avons choisi exclusivement le verre, le teflon et des joints d'étanchéité chimiquement inertes et thermiquement stables comme matériaux directement au contact de la solution et de sa vapeur.

• I-1 : Appareillage

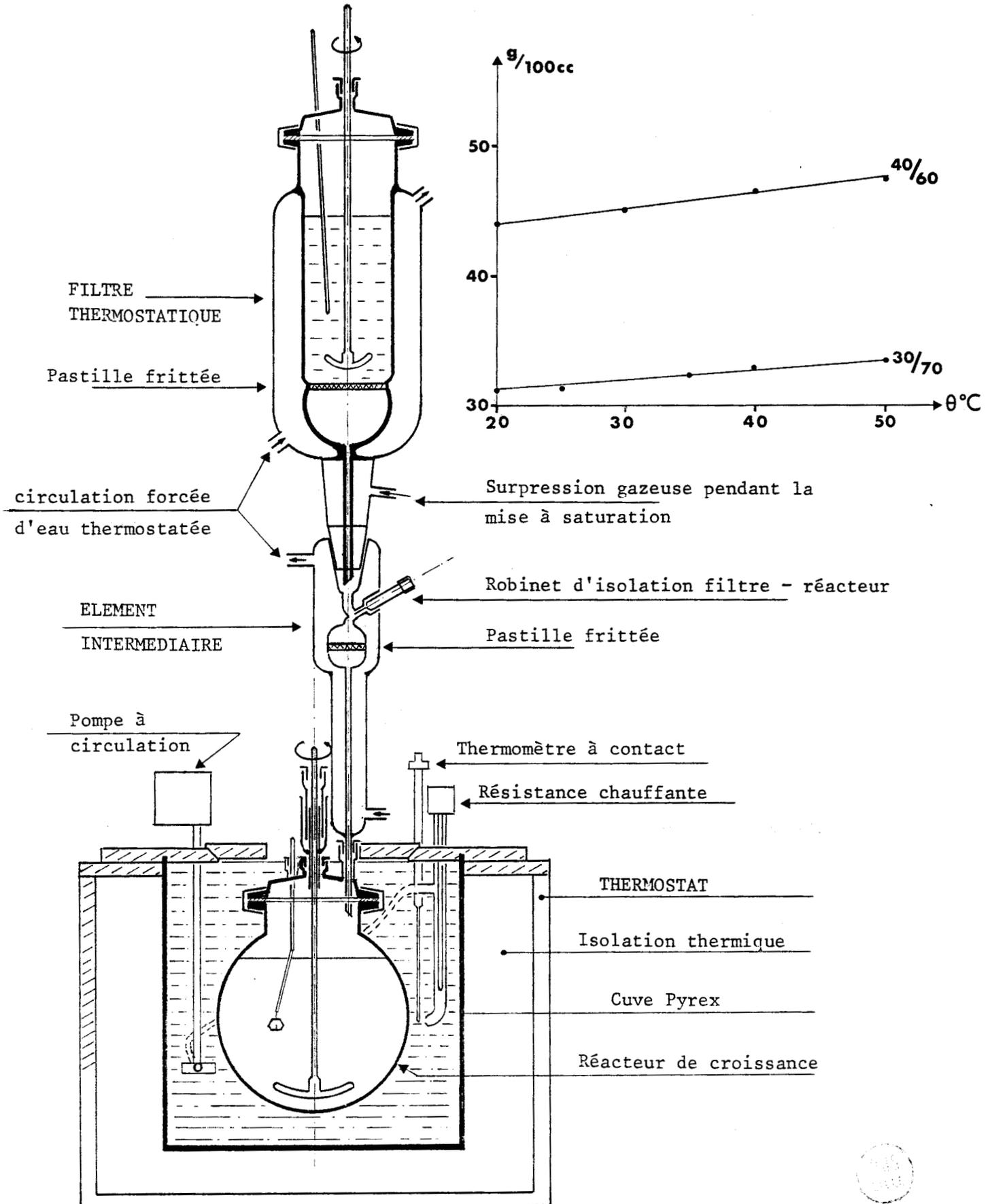
Un schéma de principe de l'installation est représenté sur la figure 1. Cette installation est composée essentiellement de 3 éléments :

• 1 : Filtre thermostatique : Il s'inspire d'une fabrication commerciale (marque Sovirel). Il est fermé à sa base par une plaquette frittée de porosité 5 microns. Une surpression d'azote gazeux sec, exercée à la base du filtre, assure le maintien de la solution au-dessus de cette plaquette, sans traversée, pendant la période de saturation. Ce filtre est chemisé extérieurement par une double paroi dans laquelle circule de l'eau dont la température est régulée par un thermostat de circulation annexe. Un agitateur en rotation rapide assure l'homogénéisation de la solution pendant toute la durée de la mise à saturation.

• 2 : Elément intermédiaire : C'est une tubulure de verre reliant le filtre thermostatique à l'enceinte de croissance proprement dite. Elle est également chemisée extérieurement par une double paroi, en série avec le filtre thermostatique en ce qui concerne la circulation d'eau. Ceci assure une température quasi-uniforme de toute la colonne et par suite un transfert à température constante de la solution saturée jusqu'au réacteur de croissance, à l'abri de l'air et de toute contamination accidentelle. Un robinet en téflon isole le filtre thermostatique du réacteur avant transfert. Une deuxième pastille frittée, de porosité 3 microns, placée sous ce robinet élimine toute cristallisation accidentelle en début de transfert et susceptible d'être drainée dans le réacteur de croissance.

• 3 : Thermostat de croissance : Il est constitué du thermostat lui-même, avec ses accessoires de chauffage, de régulation et de contrôle, et du réacteur de croissance. Ce thermostat est une cuve en pyrex cylindrique, soigneusement calorifugée extérieurement. Le couvercle est ajusté pour limiter au maximum les pertes d'eau par évaporation ; il contient tous les passages étanches nécessaires au fonctionnement du thermostat. L'agitation de l'eau est assurée par une pompe à circulation en acier inoxydable (Marque Heidolph ASEI) qui aspire l'eau à un endroit de la cuve (figure 1) et la refoule à la partie supérieure d'une tubulure dans laquelle plonge une résistance chauffante Prolabo. La régulation de température est assurée, soit par une thermistance placée à la sortie du flux d'eau qui quitte la tubulure, soit par un thermomètre à contact. Les thermomètres à contact s'étant avérés très fiables dans le temps, nous avons souvent préféré cette solution. Un dispositif couplé à un moteur permet d'abaisser automatiquement la température du thermostat selon un programme fixé à l'avance, par alimentation séquentielle du moteur. L'efficacité de l'agitation de l'eau dans la cuve nous a permis d'obtenir, en fonctionnement isotherme, une température homogène et parfaitement régulée, le taux d'ondulation, en valeur moyenne, ne dépassant pas $2/1000^{\circ}\text{C}$ par rapport au point de consigne.

Le réacteur de croissance (figure 1) est constitué d'un ballon sphérique ou cylindrique, de volume 3 à 4 litres, fermé à sa partie supérieure par un couvercle à rodage plat. L'étanchéité entre le couvercle et le pot est assuré par un joint plat spécial (Fluoref - marque Verneret) qui assure une étanchéité parfaite et est insensible à la plupart des liquides, y compris les plus corrosifs. Le couvercle possède, en dehors de l'orifice central de passage de la tige d'agitateur, 6 sorties équipées de passages étanches "Torion"



• *Figure 1* : Cristallogénèse de l'hexaméthylène-tétramine.
 Schéma de principe de l'installation - Courbe de saturation.
 (Mélange eau + alcool éthylique)

(marque Sovirel) avec joints en élastomère gainés de téflon. L'une des sorties, verticale, est reliée au filtre thermostatique et à l'élément intermédiaire. 4 sorties permettent le passage de tiges de verre rectifiées portant à leurs extrémités les germes de croissance. Une sortie reste disponible pour d'autres opérations dans le réacteur de croissance (vide partiel, balayage par flux gazeux, mesure de température, introduction d'un germe témoin, etc...). L'étanchéité au niveau de la tige d'agitateur est assurée par un joint hydraulique parfaitement centré et rempli à mi-hauteur d'huile de paraffine pure. Cette solution s'est avérée très satisfaisante.

• II-2 : Procédure expérimentale

La surpression gazeuse étant établie dans le filtre thermostatique, on introduit dans celui-ci d'abord l'alcool éthylique (bidistillé), puis l'eau (également bidistillée), puis l'H.M.T. en poudre ou recristallisé. Les premières croissances ont été réalisées avec du produit commercial (H.M.T. en poudre MERCK). Les croissances suivantes ont été réalisées avec de l'H.M.T. une fois recristallisé. Les proportions typiques utilisées pour la mise en saturation sont : 430 grs d'H.M.T., 560 cc d'alcool éthylique et 385 cc d'eau pour 1 litre de solution saturée à 40°C. Cela correspond à une proportion 40/60 pour le mélange eau/alcool. Nous avons également effectué des cristallogénèses avec des proportions 30/70 ou 50/50, sans noter d'incidence particulière sur la qualité des cristaux. Le plus souvent, c'est la proportion 40/60 que nous avons retenue, et des températures de saturation variant entre 40°C et 45°C. Nous avons déterminé, pour cette proportion (et pour la proportion 30/70) la courbe de saturation correspondante en fonction de la température (figure 1). Cette courbe montre que l'on peut recristalliser environ 4 grammes de produit mère à partir de 100 cc de solution, entre 50°C et l'ambiante, soit pour le contenu moyen d'un réacteur de croissance (~1,5 litre de solution) environ 60 grammes de produit monocristallisable. Cela donne, dans le cas d'un seul monocristal poussé, un volume de 80 cm³ correspondant à un diamètre moyen de 5,3 cm. C'est la taille maximale d'un monocristal unique susceptible de croître dans ces conditions. Dans la pratique, nous avons fait croître simultanément 4 monocristaux, ceci pour accroître le nombre de cristaux utilisables dans un délai raisonnable, mais aussi parce que les gros monocristaux sont beaucoup plus sensibles aux chocs thermiques. On obtient ainsi, par thermostat, 4 monocristaux de diamètre maximum 3 cm, pour un volume d'environ 14 cm³ par cristal. Ces tailles sont raisonnables et permettent d'extraire des lames et des éprouvettes de bonnes di-

mensions malgré la présence d'un germe central.

Toute cristallisation parasite, soit au fond du réacteur, c'est le cas le plus fréquent, soit sur les parois ou à la surface de la solution, se fait nécessairement au détriment des monocristaux dont la taille finale sera d'autant réduite. Beaucoup plus imparfaits que les germes monocristallins à croissance contrôlée, car aléatoires et souvent mal épitaxiés, ces cristaux parasites croissent beaucoup plus vite que les monocristaux eux-mêmes. Ce problème des cristallisations parasites est un souci constant en cristallogénèse, dès lors que des gros cristaux sont recherchés, et la technique expérimentale que nous avons développée a été conçue pour une large part dans le but de les éliminer. La méthode utilisée nous a ainsi permis d'effectuer d'excellents transferts, sans germination parasite apparente. Les solutions, très transparentes au départ, sont restées limpides sur des périodes de plusieurs mois.

L'opération de transfert effectuée, le filtre thermostatique et l'élément intermédiaire sont désolidarisés du réacteur de croissance. La solution est alors mise en agitation lente (agitateur en rotation lente à 20 tours/mn, tournant dans un seul sens) afin d'en homogénéiser la température et de maintenir un gradient de concentration le plus uniforme possible dans tout son volume. Des germes sont alors introduits dans le réacteur, d'abord au-dessus de la solution afin d'équilibrer les températures, puis dedans. [Ces germes sont des petits monocristaux de 1 à 2 mm³ en volume, dont la croissance est effectuée dans un petit thermostat annexe. Les germes les plus réguliers et optiquement transparents, ne présentant aucune anomalie visible, sont sélectionnés sous microscope optique, puis percés à l'aide de forêts de diamètre 0,2 mm. Ils sont ensuite "accrochés" aux tiges de verre rectifiées par des fils de nylon de diamètre 100 microns]. Leur cristallisation, ou dissolution, est observée pendant plusieurs jours. Cette phase constitue en fait la période critique de la cristallogénèse car d'elle dépendra la qualité finale du monocristal. L'interface germe-cristal est le plus souvent génératrice de défauts qui se propagent, ou ne se propagent pas, dans le cristal selon la vitesse à laquelle démarre la cristallisation. Si cette cristallisation est trop rapide, on observe alors les gerbes de dislocations bien connues qui partent du germe et accompagnent la propagation, très rapide dans ce cas, des faces de croissance.

Nous nous sommes attachés à contrôler parfaitement cette phase initiale de la croissance. Deux critères ont été recherchés : partir d'un germe

dont la taille est la plus petite possible, afin que l'extension de celui-ci, et des défauts qui en bordent l'interface, ne limitent par trop la partie utilisable du monocristal ; choisir la vitesse de croissance la plus petite possible, surtout en début de croissance, afin de réduire la zone de mauvais cristal qui entoure ce germe. Cette phase initiale, qui dure environ 3 semaines, comprend donc tout d'abord une phase de dissolution lente, soigneusement contrôlée, jusqu'à ce qu'une taille critique, minimale, soit atteinte. La cristallogénèse proprement dite démarre alors, par la mise en route du mécanisme automatique d'abaissement de la température. La vitesse d'abaissement est modulée en fonction de la taille du cristal. Elle est de l'ordre de $\frac{1}{40}^{\circ}\text{C}$ par 24 heures en début de croissance et augmente régulièrement pour atteindre 3 à 5/10 de $^{\circ}\text{C}$ en fin de croissance, vers 25°C . A cette température (partie plate de la courbe de saturation), les cristaux sont amenés au-dessus de la solution par simple coulissage des tiges supports. Ils sont ainsi laissés quelques jours, pour permettre à la solution, et à sa vapeur, de revenir lentement à la température ambiante. La durée totale de la cristallogénèse est dans ces conditions de l'ordre de 4 à 5 mois. Les cristaux obtenus sont presque parfaits, si aucun incident ne survient au cours de ce temps !

ANNEXE II

DEFAUTS DE CROISSANCE DANS L'HEXAMETHYLENE-TETRAMINE

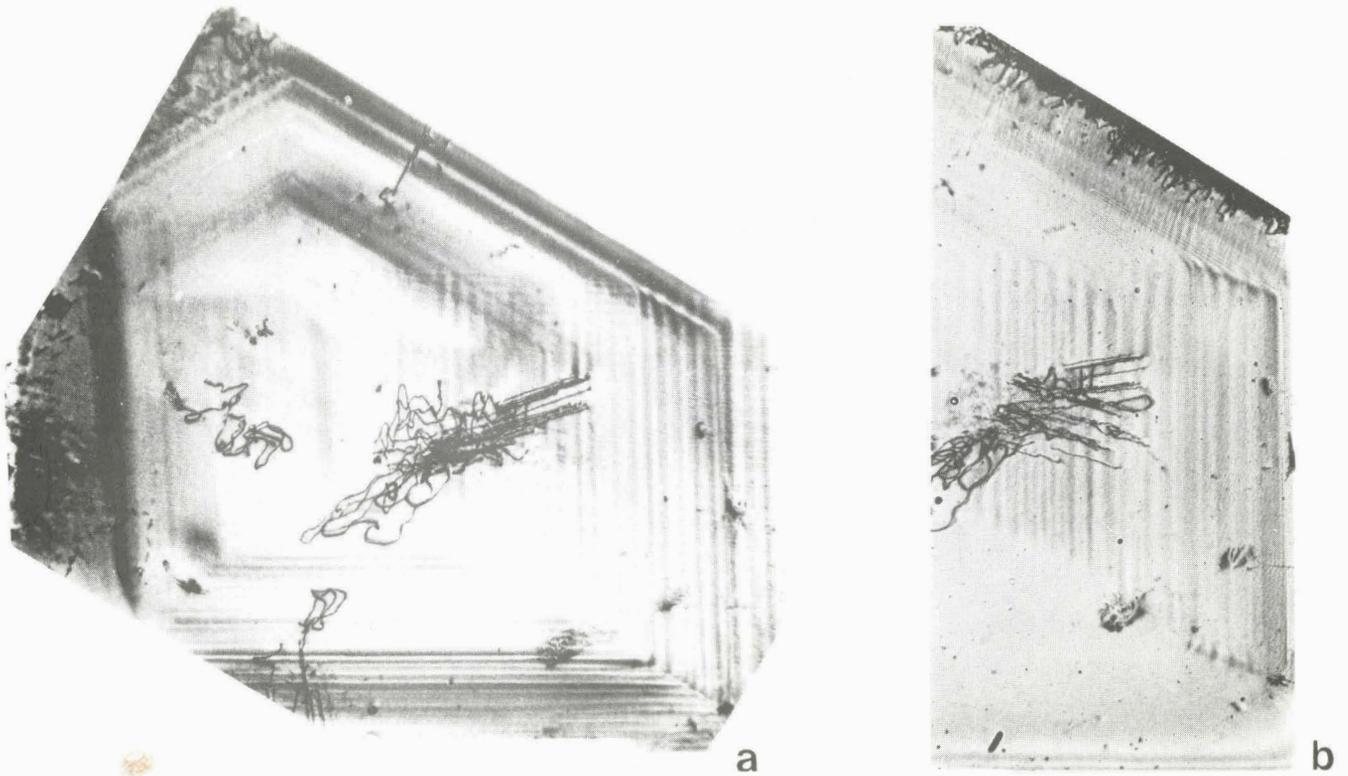
Ces défauts de croissance sont de deux ordres :

- Des dislocations individuelles, le plus souvent rectilignes, de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$, et quelquefois $\langle 100 \rangle$, dont les directions moyennes sont proches des directions de croissance $\langle 110 \rangle$ (Di Persio et Escaig, 1972). Ces dislocations sont généralement nucléées en gerbes très étroites à partir de l'interface germe-cristal (figures 1 et 2 a). Très peu de dislocations sont observées en dehors de ces gerbes. Très peu d'inclusions de grande taille (ou des petits précipités) sont également présentes. Elles donnent naissance à des alignements caractéristiques de petites boucles prismatiques émises de part et d'autre de l'inclusion (punching) dans les directions $\langle 111 \rangle$. Quelques exemples sont visibles sur la figure 2 a ; ils sont très rares.

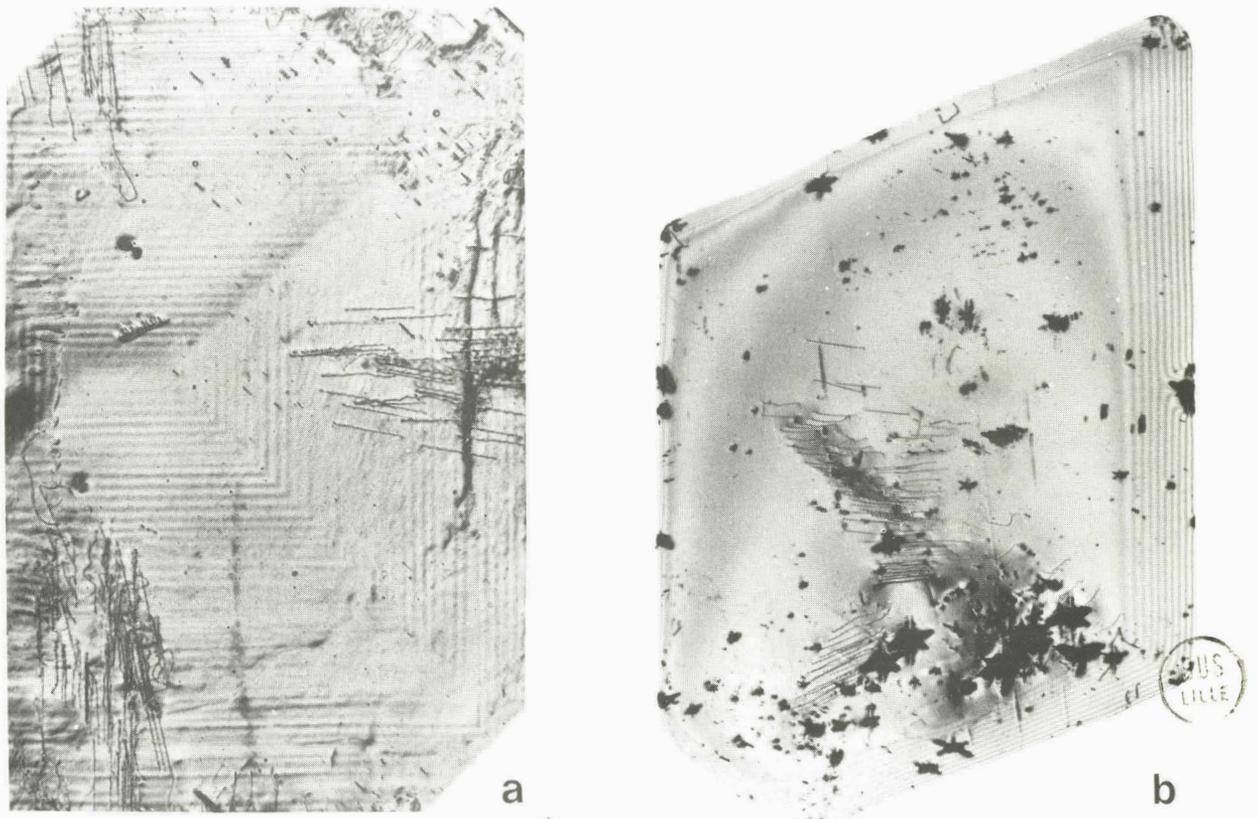
- Des fautes planes de croissance qui donnent lieu à un contraste de franges caractéristique sur les topographies (figures 1 et 2 a). Ces franges ont pour origine des interférences entre les différents champs d'ondes ayant traversé la faute. De telles bandes de croissance, et parfois des stries visibles au microscope optique, apparaissent très fréquemment dans la croissance en solution. Elles sont généralement attribuées à des ségrégations d'impuretés ou à des fluctuations dans la vitesse de croissance, d'origine thermique ou de concentration (Authier, 1972). Sur les figures 1 et 2 a, les franges sont parallèles aux faces naturelles de croissance $\{110\}$ et délimitent les différents secteurs de croissance. Le fait que ces fautes planes sont directement reliées aux conditions de croissance est bien illustré par la comparaison des figures 1, 2 a et 2 b. Les topographies 1 et 2 a sont relatives à des lames issues des cristaux obtenus par la technique de Damien et al. (1972, déjà cités, chapitre IV). L'abaissement de la température est effectué de façon discontinue, en moyenne $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ en une seule fois par jour. La topographie 2 b est caractéristique des cristaux obtenus par la méthode décrite en annexe I ; la température est abaissée de façon uni-

forme et automatique, de $\frac{1}{40}^{\circ}$ C par jour en début de croissance et accélérée au fur et à mesure de la croissance du cristal. Aucune frange de croissance n'est visible hormis, sur les bords en coin de la lame, des franges de Pendellösung caractéristiques d'une bonne perfection cristalline (les taches à contraste noir renforcé sont des images de défauts superficiels introduits au cours des manipulations successives de la lame). Deux effets agissent dans le premier cas : d'une part, une décroissance en escalier de la température et d'autre part une vitesse ponctuelle d'abaissement certainement trop rapide. Il s'en suit des périodes alternées d'accélération et de décélération de la vitesse de croissance du cristal, probablement corrélées à la périodicité des franges observées.

L'extinction sélective des franges en fonction du plan réflecteur choisi (figure 1 a et b) montre qu'on peut attribuer un vecteur-faute aux défauts qui leur ont donné naissance. Les différentes extinctions sont compatibles avec un vecteur de faute perpendiculaire au front des franges. Ces franges pourraient par suite avoir pour origine une légère tétragonalité du réseau induite par des inclusions de petite taille uniformément réparties à l'intérieur des plans de croissance $\{110\}$ (Ikeno et al. 1968, Calas et Zarka, 1973). Ces inclusions pourraient être ici des molécules d'eau adsorbées au moment des accélérations de la croissance (inclusions de solvant mère). Les éprouvettes d'orientation 1A* (chapitre VII), issues de ces cristaux, ont montré une limite élastique systématiquement plus faible que celle des cristaux sans franges, anomalie que nous avons associée à un contenu en eau apparemment plus grand (chapitre VII, paragraphe 2-7).



● *Figure 1* : Contraste de franges dans l'H.M.T., délimitant différents secteurs de croissance. a) réflexion $(01\bar{1})$ Face d'entrée (112) . $(\times 10)$
 b) réflexion $(1\bar{1}0)$



● *Figure 2* : a) Allure particulière dans une lame (001) issue d'une croissance ancienne. Réflexion (110) . $(\times 10)$
 b) Nouvelle croissance. Lame (110) . Aucune frange observée (hormis celles de Pendellösung !). Réflexion $(1\bar{1}0)$. $(\times 10)$

ANNEXE III

TRANSFORMATION DE LA STRUCTURE DU SOUFRE α
 PAR CISAILLEMENTS SUCCESSIFS $\frac{1}{6} \langle 211 \rangle$ OU $\frac{1}{6} \langle 121 \rangle$

Nous effectuons cette transformation en analogie avec le cas cubique faces centrées. Nous considérons uniquement les noeuds du réseau orthorhombique faces centrées. A chaque noeud d'un plan $\{111\}$ est associé un motif à 4 anneaux (paragraphe V-2-1). Cela revient à supposer, comme nous l'avons fait au chapitre V, que chaque bloc à 4 plans d'anneaux de l'empilement $\{111\}$ se comporte comme une entité rigide dans l'opération de cisaillement.

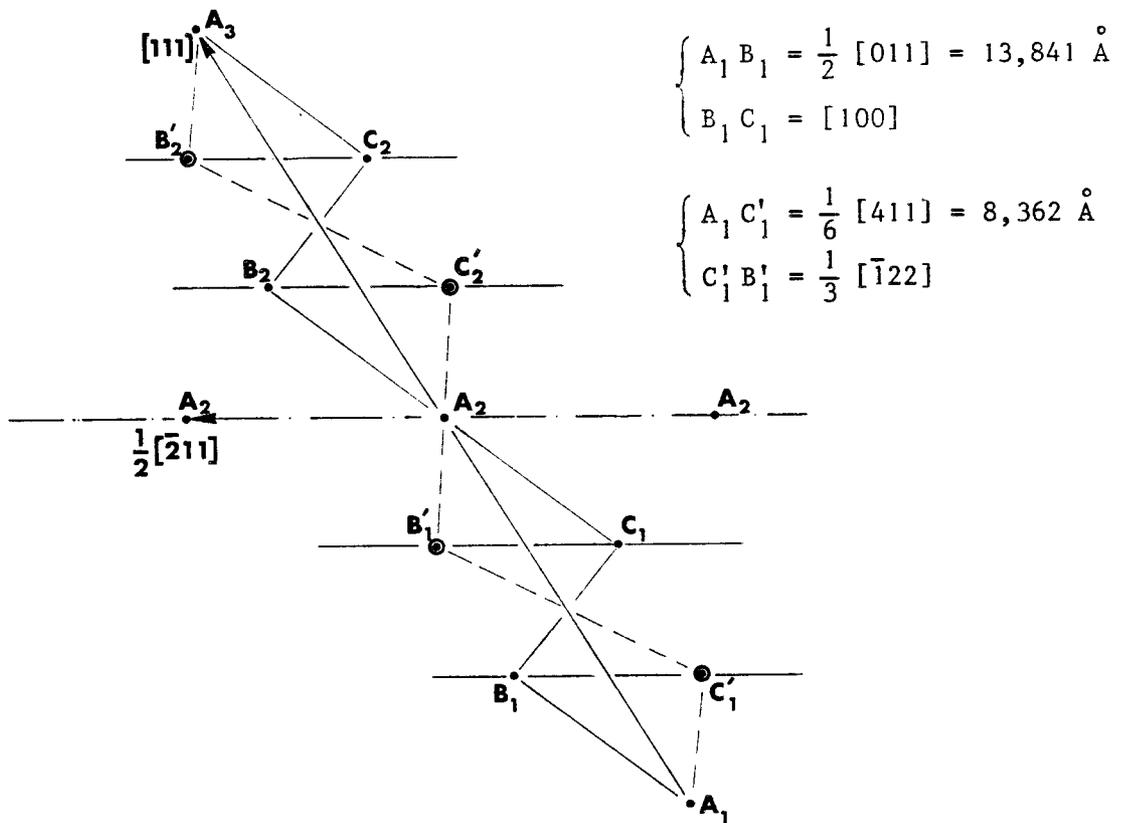
La séquence normale de l'empilement des plans (111) dans le soufre α orthorhombique s'écrit :

$$\dots A_1 B_1 C_1 A_2 B_2 C_2 A_3 \dots$$

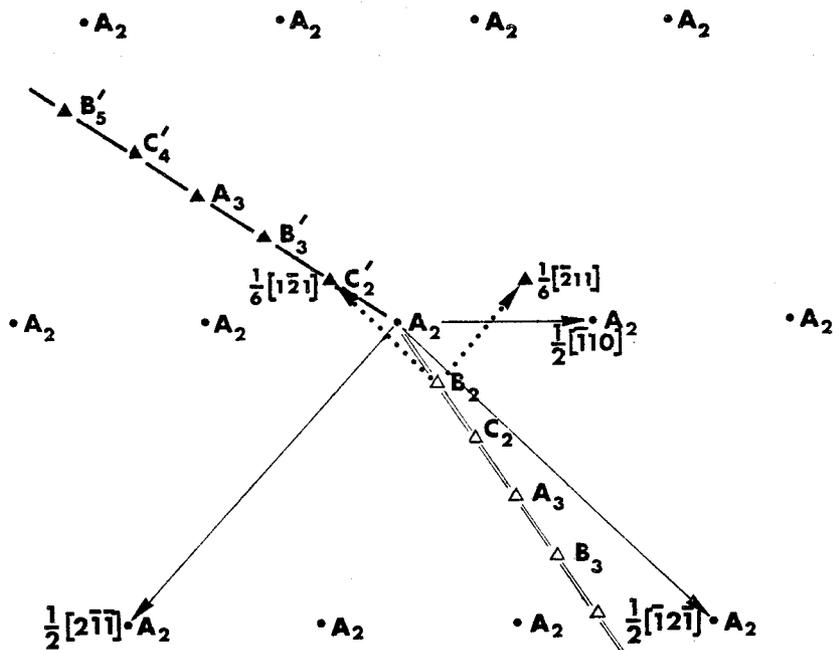
selon la direction $[111]$. (Rappelons que cette direction n'est pas perpendiculaire au plan (111) : elle fait un angle de $38^\circ 30'$ avec la normale à ce plan). La figure 1 montre la construction de cette séquence à partir d'un noeud A_1 , visualisée dans le plan $(01\bar{1})$ contenant à la fois la direction $[111]$ et la direction de cisaillement $[\bar{2}11]$.

La couche B_1 se déduit de la couche A_1 par une translation $\frac{1}{3} [111] + \frac{1}{6} [\bar{2}11] = \frac{1}{2} [011]$. De même C_1 à partir de B_1, \dots Le passage d'une dislocation partielle $+\frac{1}{6} [\bar{2}11]$ (ou $\frac{1}{6} [1\bar{2}1]$) dans le plan B_1 transforme une couche B en une couche C (noeuds C' sur la figure 1), et une couche C en une couche B (noeuds B'). Les noeuds A restent inchangés. (Nous considérons uniquement le cas de fautes intrinsèques, créées par le passage de dislocations partielles $+\frac{1}{6} [\bar{2}11]$. La création de fautes extrinsèques $-\frac{1}{6} [\bar{2}11]$ est peu probable, compte-tenu des interférences moléculaires entre anneaux importantes dans ce cas).

Il revient au même, pour construire la nouvelle structure, d'empiler d'abord, à partir d'une couche A, une couche C, puis une couche B, ... etc... (figure 1). On retrouve alors le schéma habituel de la transformation par maclage des cristaux cubiques faces centrées lorsque des dislocations



• *Figure 1* : Structure d'un plan $(01\bar{1})$ contenant les directions $[111]$ et $[\bar{2}11]$ (noeuds uniquement).
 ... $A_1 B_1 C_1 A_2$... structure normale
 ... $A_1 C_1' B_1' A_2$... structure "maclée"



RHS
LILLE

• *Figure 2* : Structure d'un plan (111) (noeuds uniquement). Cisaillements.

ANNEXE IV

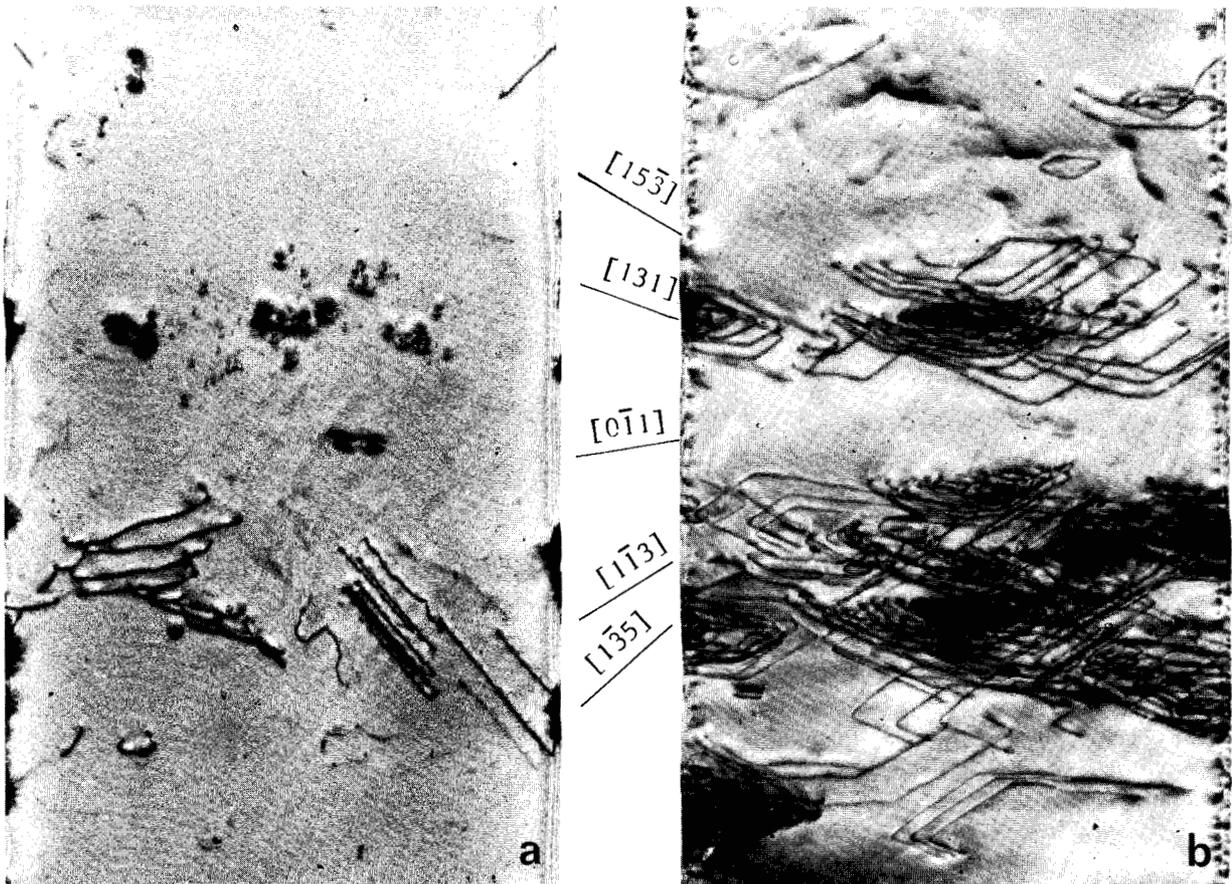
MICROPLASTICITE DE L'H.M.T. - CAS DES ORIENTATIONS 2B ET 3

Les essais de microdéformation dans ces orientations ont montré des configurations de dislocations caractéristiques de flexions parasites induites par des contraintes hétérogènes d'origine thermique. Elles se sont développées en effet systématiquement au cours de la nuit, la traverse étant bloquée entre deux butées micrométriques solidaires du boîtier (figure 3, chapitre IV) pendant l'opération de collage des têtes d'éprouvettes. Une contraction du boîtier consécutive à un refroidissement du local est probablement à l'origine de ces configurations, visiblement nées d'un flambage par compression des éprouvettes.

Non représentatives de l'essai en compression uniaxiale, ces configurations sont cependant intéressantes à analyser, ne serait-ce que l'aspect, inattendu dans ce cristal, de leur forme géométrique, toujours très polygonale. Nous en analysons ci-dessous quelques exemples, choisis dans l'orientation 2B. Les éprouvettes d'orientation 3 ont montré des configurations tout à fait semblables, et de mêmes caractéristiques.

La figure 1 b montre l'allure type des boucles induites par flexion. La figure 1 a montre l'état originel de la lame. La comparaison des deux figures indique qu'elles sont générées pour la plupart à partir de défauts de surface (concentrations locales de contrainte). Elles ont toutes pour vecteur de Burgers $[111]$, le mieux sollicité dans cette orientation, et pour plan d'émission le plan $(\bar{2}11)$. [Rappelons qu'en compression uniaxiale à vitesse imposée (chapitre VII), l'orientation 2B a effectivement révélé un glissement macroscopique $(\bar{2}11) [111]$].

Ces configurations ont de fait une structure de sous-joint de flexion. La figure 2 a et b (autre lame) met bien en évidence ce caractère de flexion : l'émission de boucles formant sous-joint a relâché la flexion de la lame à cet endroit, désorientant le cristal de part et d'autre du sous-joint. Sur la figure 2 b, la trace horizontale, qui est parallèle à l'axe de la courbure, est sensiblement $[0\bar{1}1]$; les côtés des boucles para-

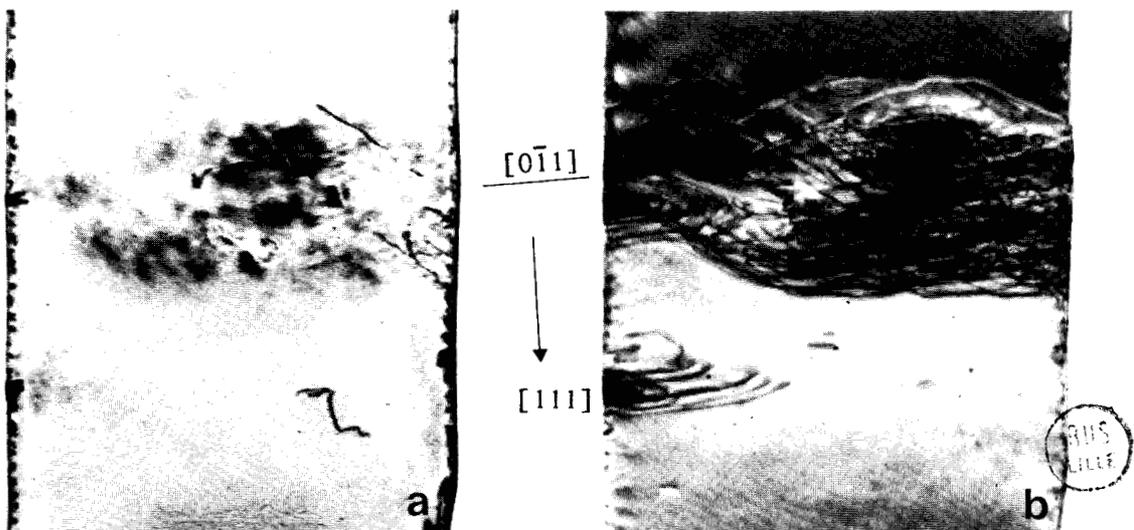


• *Figure 1* : Orientation 2B. Contraintes d'origine thermique.
Fonctionnement en source à partir des défauts de surface.
Plan des boucles : $(\bar{2}11)$. La direction $[0\bar{1}1]$ est à l'intersection du plan $(\bar{2}11)$ avec la surface.

a : Etat originel

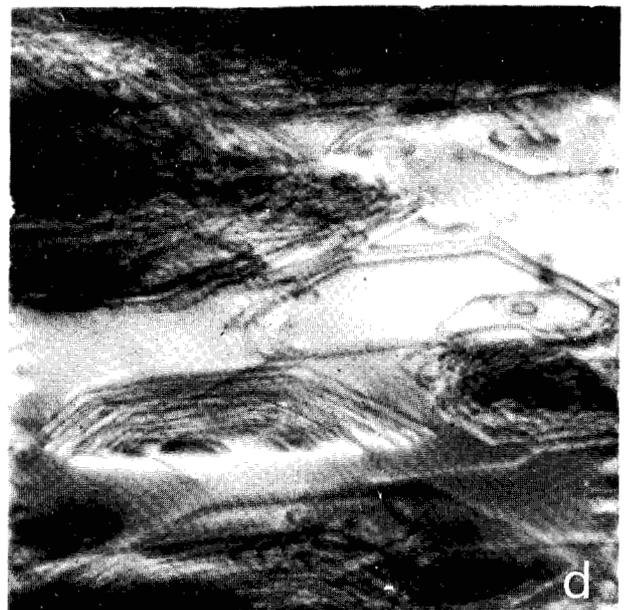
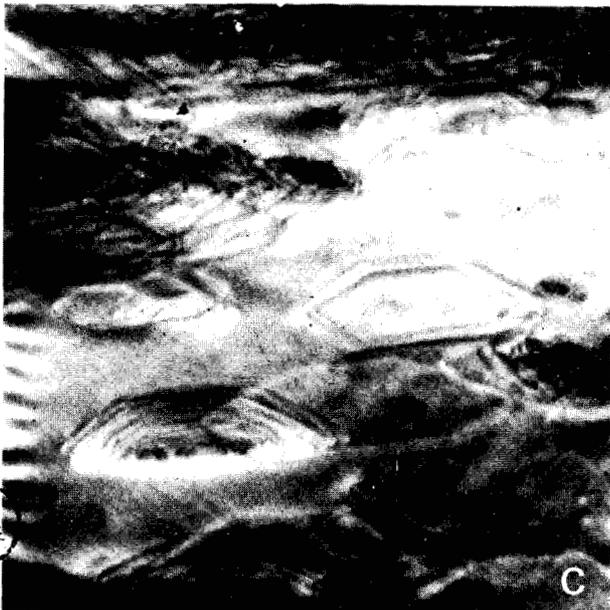
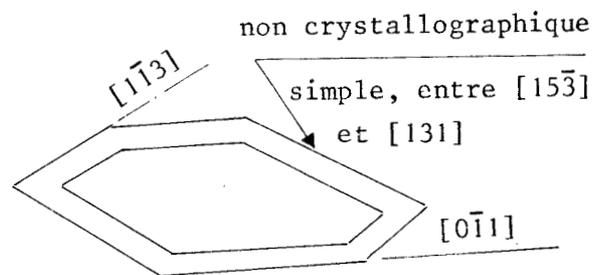
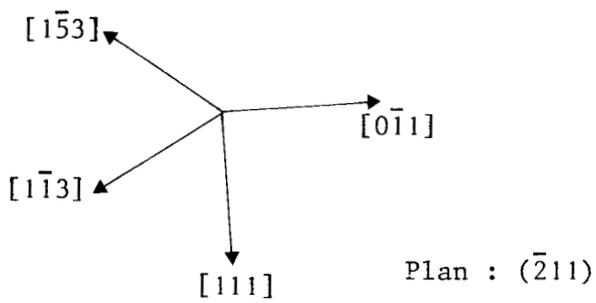
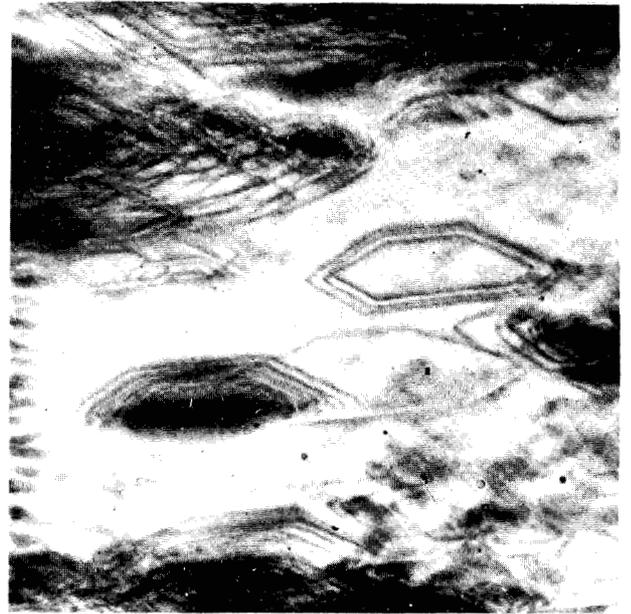
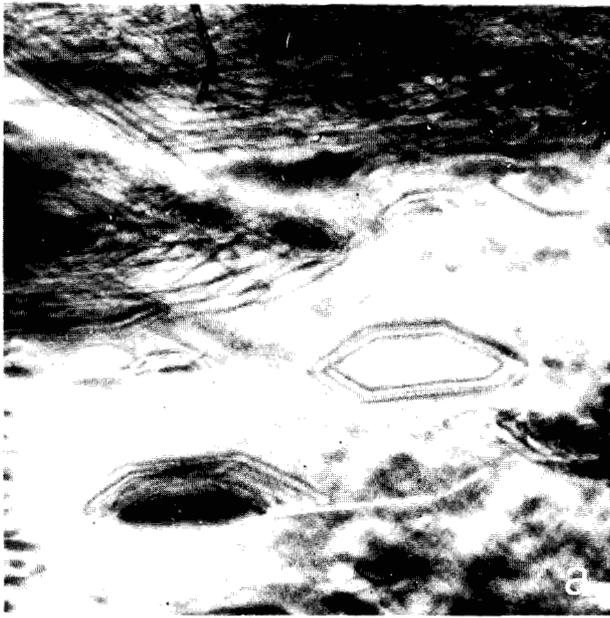
b : Etat de flexion

Réflexion (011) . ($\times 17$)



• *Figure 2* : Orientation 2B. Autre lame. Sous-joint de flexion caractéristique.
Noter la désorientation de part et d'autre du sous-joint.

Réflexion (011) . ($\times 14$)



• *Figure 3* : Orientation 2B.

Même éprouvette que figure 2 et même zone. Poursuite de l'essai (extraits de la séquence). Charge inconnue (contraintes d'origine thermique). ($\times 28$)

lèles à cette direction sont coins purs, ce qui caractérise bien un sous-joint de flexion.

La forme géométrique des boucles, tout comme leur extension, traduit probablement une distribution très hétérogène des contraintes dans le cristal, ces contraintes internes devenant vite très importantes en flexion. Les côtés de ces boucles sont parallèles, pour la plupart, aux directions $[0\bar{1}1]$, $[1\bar{1}3]$, $[131]$, $[1\bar{3}5]$, $[15\bar{3}]$ du plan de glissement $(\bar{2}11)$. Ces directions sont denses dans ce plan (ordre décroissant). La direction la plus dense, $[111]$, à caractère vis, n'apparaît pas sur ces clichés, probablement parce que la distribution des contraintes ne la favorise pas. Une particularité se rattache à ces boucles, dans la mesure où celles-ci conservent leur caractère polygonal au cours de leur mouvement. La figure 3 montre quelques extraits d'une séquence qui illustre ce phénomène. On peut suivre en particulier le développement d'une série de boucles concentriques fermées, et de demi-boucles interceptant la surface. La configuration originelle de cette séquence est celle des figures 2 a et b.

Il est difficile de discuter des divers aspects de ce développement dans la mesure où la contrainte qui en est responsable n'est pas connue, ni homogène. Le fait que les côtés des boucles se développent en restant sensiblement parallèles aux directions denses du plan de glissement peut sans doute s'interpréter par un frottement de réseau (Peierls) qui serait ainsi relativement important dans ce plan. Toutefois, comme l'a remarqué Vitek (1974, déjà cité), les directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 113 \rangle$, $\langle 135 \rangle$ d'un plan $\{112\}$ ont la particularité d'être communes à deux plans de type $\{110\}$ et/ou $\{112\}$, de sorte qu'une extension dans ces plans du cœur des dislocations parallèles à ces directions peut également être envisagée. Mais on peut aussi penser que la distribution des contraintes qui a donné naissance à la forme polygonale originelle est la même qui en régit le développement ultérieur. De même le développement, apparemment asymétrique, de ces boucles ne peut être valablement examiné si la contrainte est inhomogène. On voit donc sur ces exemples que l'essai de microdéformation cesse d'être exploitable dès lors que l'on ne se trouve plus dans des conditions de contrainte parfaitement uniaxiale et homogène (George, 1977).

R E F E R E N C E S

- ABRAHAM, S.C. (1955) *Acta Cryst.* 8, 661.
- ALLAN, P., CRELLIN, E.B., BEVIS, M. (1973) *Phil. Mag.* 27, 127.
- ANDRESEN, A.F. (1957) *Acta Cryst.* 10, 107.
- ANDREW, E.R. (1961) *J. Phys. Chem. Solids* 18, 9.
- AUTHIER, A., LANG, A.R. (1964) *J. Appl. Phys.* 35, 1956.
- AUTHIER, A. (1967) *Advances in X-Ray Analysis* Vol 10, 9.
- AUTHIER, A. (1972) *J. Crystal Growth* 13, 14, 34.
- AUTHIER, A. (1977) *J. Crystal Growth* 42, 612.
- BECKA, L.N., CRUICKSHANK, D.W.J. (1963) *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 273, 435.
- BIEM, W. (1963) *Phys. stat. sol.* 3, 1927.
- BOURNE, J.R., DAVEY, R.J. (1976 a et b) *J. Crystal Growth* 36, 278 et 287.
- BOURNE, J.R., DAVEY, R.J. (1977) *J. Crystal Growth* 39, 267.
- BOWEN, D.K., CHRISTIAN, J.W., TAYLOR, G. (1967) *Can. J. Phys.* 45, 903.
- BOWEN, D.K., MILTAT, J. (1976) 4th International Conference on the Strength of Metals and Alloys. NANCY 1, 166.
- BRAGG, W.H. (1914) *Proc. R. Soc. London*, 89A, 575.
- BRILL, B., GRIMM, H.G., HERMANN, C., PETERS, A. (1939) *Ann. Phys. Leipzig* 34, 393.
- BRISAUD, M. (1978) Thèse Etat, Université de Paris Sud.
- CAHN, R.W. (1953) *Acta Met.* 1, 49.
- CALAS, G., ZARKA, A. (1973) *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.* 96, 274.
- CARON, A., DONOHUE, J. (1965) *Acta Cryst.* 18, 562.
- CHADWIK, A.V., FOX, R., SHERWOOD, J.N. (1970) Europhysics Conference on "Atomic Transport in Solids and Liquids". Marstrand, Suède.
- CHANG, S.S., WESTRUM, E.F. (1960) *J. Phys. Chem.* 64, 1547.
- CHOU, Y.T. (1971) *Scripta Met.* 5, 297.
- CHRISTIAN, J.W. (1970) *Proc. 2nd Int. Conf. on the Strength of Metals and Alloys*, ASILOMAR, p. 31.

- COCHRAN, W., PAWLEY, G.S. (1964) Proc. Roy. Soc. Lond. A280, 1.
- CONRAD, H. (1964) J. of Metals 16, 582.
- CONTE, R., GROH, P., ESCAIG, B. (1968) Phys. Stat. Sol. 28, 475.
- COOPER, A.S. (1962) Acta Cryst. 15, 578.
- CORKE, N.T., KAWADA, A.A., SHERWOOD, J.N. (1967) Nature 213, 62.
- CORKE, N.T., SHERWOOD, J.N., JARNIGAN R.C. (1968) J. Cryst. Growth 3, 4, 766.
- CORKE, N.T., SHERWOOD, J.N. (1971) J. Mat. Science 6, 68.
- CRAIG, D.P., SARTI-FANTONI, P. (1966) Chem. Comm. 742.
- CRAMPON, J., DOUKHAN, J.C., ESCAIG, B., FARVACQUE, J.L. (1974) Phys. Stat. Sol. 24, 167.
- CRUICKSHANK, D.W.J. (1956) Acta Cryst. 9, 754.
- CRUSSARD, C. (1961) C.R. Acad. Sci. Paris, 9, 273.
- CURREL, B.R., WILLIAMS, A.J. (1974) Thermochem. Acta, 9, 255.
- DAMIEN, J.C. (1970) Thèse de 3e cycle. Université de Lille I.
- DAMIEN, J.C., DEVOS, L., MORE, M. (1972) Colloque G.F.C.C. Rennes, 31.
- DAMIEN, J.C. (1978) Thèse Etat. Université de Lille I.
- DENBIGH, K.G., WHITE, E.T. (1963) Nature 199, 799.
- DEPREZ, G. (1969) Thèse Etat. Université de Lille I.
- DESVERGNE, J.P., THOMAS, J.M. (1975) J. Chem. Soc. Perkin Elmer Trans. II, 584.
- DEVOS, L. (1971) Thèse de 3e cycle. Université de Lille I.
- DICKINSON, R.G., RAYMOND, A.L. (1923) J. Am. Chem. Soc. 45, 22.
- DI-PERSIO, J., ESCAIG, B. (1972) Crystal Lattice Defects, 3, 55.
- DI-PERSIO, J., ESCAIG, B., HAMPTON, E.M., SHERWOOD, J.N. (1974) Phil. Mag. 29, 733.
- DI-PERSIO, J., ESCAIG, B. (1977) Phys. Stat. Sol. 40, 393.
- DOLLING, G., POWELL, B.M. (1970) Proc. R. Soc. London Ser. A, 319, 209.
- DOLLING, G., PAWLEY, G.S., POWELL, B.M. (1973) Proc. R. Soc. London Ser. A, 333, 363.
- DONOHUE, J. (1965) Elemental Sulfur. Interscience New-York, Ed. B. Meyer, p. 13.
- DONOHUE, J. (1974) The structures of the elements, Wiley-Interscience, p. 324.
- DUCKETT, R.A. (1966) Thèse M. Sc. Université de Bristol.
- DUCKETT, R.A., LANG, A.R. (1973) J. Crystal Growth 18, 135.
- DUESBERY, M.S., FOXALL, R.A., HIRSCH, P.B. (1966) J. de Physique, 27, C3-193.
- DUESBERY, M.S. (1967) Ph. D. Université de Cambridge.
- DUESBERY, M.S., HIRSCH, P.B. (1968) Dislocation dynamics, Mc Graw-Hill, p. 57.
- DUESBERY, M.S. (1969) Phil. Mag. 19, 501.
- DUNNING, W.J. (1961) J. Phys. Chem. Solids 18, 21.

- EPELBOIN, Y., ZARKA, A., KLAPPER, H. (1973) *J. Crystal Growth* 20, 103.
- ESCAIG, B. (1966) *J. de Physique, Colloque C3*, 27, 205.
- ESCAIG, B. (1967) *J. de Physique*, 28, 171.
- ESCAIG, B. (1968) Thèse Etat. Université de Paris Sud. Egalement : *Phys. Stat. Sol.* 28, 463.
- FARVACQUE, J.L., DOUKHAN, J.C., ESCAIG, B. (1976) *Phys. Stat. Sol.* 38, 271.
- FORNO, C. (1974) *J. Crystal Growth* 21, 61.
- FOXALL, R.A., DUESBERY, M.S., HIRSCH, P.B. (1967) *Can. J. Phys.* 45, 607.
- FRIEDEL, J. (1964) *Dislocations*, Pergamon Press.
- FYFE, C.A., HAROLD-SMITH, D. (1976) *Can. J. Chem.* 769.
- GEORGE, A. (1977) Thèse Etat, I.N.P. Nancy.
- GIGLIO, E., LIQUORI, A.M., MAZZARELLA, L. (1968) *Il Nuovo Cimento* 56, 57.
- GILMAN, J.J., JOHNSTON, W.G. (1960) *J. Appl. Phys.* 31, 687.
- GLEN, J.W. (1958) *Adv. in Phys.* 7, 254.
- GORDON, R.B. (1965) *Acta Met.* 13, 199.
- GROH, P., CONTE, R. (1971) *Acta Met.* 19, 895.
- G'SELL, C. (1977) Thèse Etat. I.N.P. Nancy.
- GUIU, F., PRATT, P.L. (1964) *Phys. Stat. Sol.* 6, 111.
- GUIU, F., PRATT, P.L. (1966) *Phys. Stat. Sol.* 15, 539.
- GUIU, F. (1969) *Scripta Met.* 3, 449.
- HAMPTON, E.M. (1972) Ph. D. Université de Strathclyde, Glasgow.
- HAMPTON, E.M., HOOPER, R.M., SHAH, B.S., SHERWOOD, J.N., DI-PERSIO, J.,
ESCAIG, B. (1974a) *Phil. Mag.* 29, 743.
- HAMPTON, E.M., SHAH, B.S., SHERWOOD, J.N. (1974b) *J. Cryst. Growth* 22, 22.
- HAUSSÜHL, S. (1969) *Z. Naturforsch.* 24a, 865.
- HAWTHORNE, H.M., SHERWOOD, J.N. (1970) *Trans. Faraday. Soc.* 66, 1783.
- HEILMEIER, G.H. (1964) *Appl. Opt.* 3, 1281.
- HIRSCH, P.B. (1960) *Fifth International Congress of Crystallography*, Cambridge.
- HIRTH, J.P., LOTHE, J. (1968) *Theory of Dislocations*, Mac Graw-Hill.
- HOOD, G.M., SHERWOOD, J.N. (1966) *Mol. Crystals* 1, 97.
- IKENO, S., MARUYAMA, H., KATO, N. (1968) *J. Crystal Growth* 3, 4, 683.
- IZRAEL, A., PETROFF, J.F., AUTHIER, A., MALEK, Z. (1972) *J. Crystal Growth*,
16, 131.
- JOHNSTON, W.G., GILMAN, J.J. (1959) *J. Appl. Phys.* 30, 129.
- JONES, O.C., FORNO, C. (1970) *Opt. Acta.* 17, 559.

- JONES, W., WILLIAMS, J.O. (1975) *J. of Mat. Science*, 10, 379.
- JONES, W., THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O., HOBBS, L.W. (1975a) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 71, 138.
- JONES, W., THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O. (1975b) *Mat. Res. Bull. Pergamon Press*, 10, 1031.
- JONES, W., THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O. (1975c) *Phil. Mag.* 32, 1.
- JONES, W., THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O., GORINGE, M.J., HOBBS, L.W. (1976) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 32, 39.
- KITAIGORODSKI, A.I. (1965) *Acta Cryst.* 18, 585.
- KITAIGORODSKI, A.I. (1973) *Molecular Crystals and Molecules*. N.Y. Academic Press.
- KOCHENDORFER, A. (1937) *Z. Kristallogr.* 97, 263.
- KOJIMA, K. (1979) *Phys. Stat. Sol.* 51, 71.
- KUBIN, L.P. (1971) Thèse Etat. Université Paris Sud.
- KUBIN, L.P. (1974) *Phil. Mag.* 30, 705.
- KUBIN, L.P. (1977) *Rev. Deform. Behav. Mater.* 1, 244.
- KROUPA, F. (1963) *Phys. Stat. Sol.* K3, 391.
- KROUPA, F. (1967) *Déformation plastique des Métaux et Alliages*. (Ecole d'Eté de Pont à Mousson). Masson et Cie. p. 29.
- LANG, A.R. (1959) *J. Appl. Phys.* 30, 1748.
- LANG, A.R. (1970) dans "Modern Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science". North Holland p. 407.
- LEE, R.W. (1969) *Appl. Opt.* 8, 1385.
- LEFAUCHEUX, F. (1972) *J. Crystal Growth* 16, 289.
- LEFAUCHEUX, F., ROBERT, M.C. (1977) *J. Crystal Growth* 38, 29.
- LEFAUCHEUX, F., ROBERT, M.C., AREND, H. (1979) *J. Crystal Growth* 47, 313.
- LEVASSEUR, J. (1971) Thèse Etat. Université Paris
- LOBATCHEV, A.N. (1954) *Trav. Inst. Cryst. (Moscow)* 10, 172.
- LOUCHET, F. (1976) Thèse Université Paul Sabatier Toulouse.
- MASON, B., BERRY, L.G. (1968) *Elements of Mineralogy*. Ed. Freeman. p. 215.
- MEYER, B. (1965) *Elemental Sulfur*. Interscience, New York. Ed. B. Meyer, p. 287.
- MICHELL, D., ROBINSON, P.M., SMITH, A.P. (1968) *Phys. Stat. Sol.* 26, K93.
- MILTAT, J., BOWEN, D.K. (1979) *J. de Physique* 40, 389.
- MIRSKY, K., COHEN, M.D. (1976) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 2155.
- MNYUKH, Y.V., PANFILOVA, N.A. (1973) *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 159.
- MORSI, S.E., THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O. (1975) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71, 1857.

- PARKINSON, G.M., THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O., GORINGE, M.J., HOBBS, L.W. (1976a) J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 836.
- PARKINSON, G.M., GORINGE, M.J., JONES, W., REES, W., THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O. (1976b) dans "Developments in electron microscopy and analysis", Ed. J.H. Venables, 315.
- PARKINSON, G.M. (1978a) J. de Physique 39, C2-58.
- PARKINSON, G.M. (1978b) Ph. D. Université du pays de Galles, Aberystwyth.
- PAULING, L. (1960) The nature of the chemical bond. 3e Ed. Cornell Univ. Press.
- PAWLEY, G.S., RINALDI, R.P. (1972) Acta Cryst. B28, 3605.
- PEGEL, B., BECKER, C. (1969) Phys. Stat. Sol. 35, 157.
- PETROFF, J.F., AUTHIER, A. (1966) Phys. Stat. Sol. 17, K3.
- PICHAUD, B. (1980) Thèse Etat. Université Aix-Marseille III.
- RESING, H.A. (1969) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 9, 101.
- RIBET, J.L. (1972) Thèse Docteur-Ingénieur. Université des Sciences et Techniques du Languedoc. Montpellier.
- RIBET, M., AUTHIER A. (1972) J. Crystal Growth 16, 287.
- RICHTER, J. (1970) Phys. Stat. Sol. 40, 565.
- RICHTER, J. (1971) Phys. Stat. Sol. 46, 203.
- ROBINSON, P.M., SCOTT, H.G. (1967) Acta Met. 15, 1581.
- ROBINSON, P.M., SCOTT, H.G. (1970) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 11, 13.
- SANDS, D.E. (1965) J. Am. Chem. Soc. 87, 1395.
- SCHERMAN, W., WEGNER, G., WILLIAMS, J.O., THOMAS, J.M. (1975) J. Polymer Science, 13, 753.
- SCHMIDT, G.M.J. (1967) dans "Reactivity of Photoexcited Organic Molecules". Wiley, N.Y.
- SCHMIDT, M., BLOCK, H.D. (1971) Z. Anorg. Allg. Chem. 385, 119.
- SCHOECK, G. (1965) Phys. Stat. Sol. 8, 499.
- SESTAK, B., ZARUBOVA, N. (1965) Phys. Stat. Sol. 10, 239.
- SHAFFER, P.A. (1947) J. Am. Chem. Soc. 69, 435.
- SHERWOOD, J.N. (1967) Proc. Brit. Ceramic Society 9, 233.
- SHERWOOD, J.N., WHITE, D.J. (1967) Phil. Mag. 15, 745 ; 16, 975.
- SHERWOOD, J.N. (1969) "Purification of Inorganic and Organic Materials" Ed. M. Zief, Dekker, N.Y., 157.
- SHERWOOD, J.N. (1972) Lattice defects and the plasticity of organic solids ; Colloque Lille.

- SLEESWYK, A.W. (1962) *Acta Met.* 10, 705.
- SLEESWYK, A.W. (1963) *Phil. Mag.* 8, 1467.
- SLOAN, G.J., THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O. (1975) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 30, 167.
- SMITH, G.W. (1961) *J. Chem. Phys.* 35, 1134.
- SMITH, G.W. (1962) *J. Chem. Phys.* 36, 3081.
- SPITZIG, W.A., KEH, A.S. (1970) *Acta Met.* 18, 611.
- STRANSKI, I.N., KLIPPING, G., BOGENSCHUETZ, A.F., HEINRICH, H.J., MAENNIG, H. (1957) *Adv. Catal.* 9, 406.
- SUREK, T., LUTON, M.J., JONAS, J.J. (1973) *Phil. Mag.* 27, 425.
- SWETS, D.E., JORGENSEN, E.S. (1969) *J. Crystal Growth* 5, 299.
- TIMMERMANS, J. (1938) *J. Chim. Phys.* 35, 331.
- THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O. (1967) *Chem. Commun.* 432.
- THOMAS, J.M. (1969) *Adv. in Catal.* 19, 293.
- THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O. (1971) *Progr. in Solid State Chem.* 6, 119.
- THOMAS, J.M., WILLIAMS, J.O., DESVERGNE, J.P., GUARINI, G., BOUASSE-LAURENT, H. (1975) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 84.
- VENABLES, J.A. (1963) "Deformation Twinning", Gordon and Breach Science Publishers, p. 77.
- VERGNOUX, A.M., RIERA, M., RIBET, J.L., RIBET, M. (1971) *J. Crystal Growth* 10, 202.
- VESELY, D. (1968) *Phys. Stat. Sol.* 29, 675 et 685.
- VESELY, D. (1973) III *Internat. Conf. HVEM*, Oxford, p. 189.
- VITEK, V. (1966) *Phys. Stat. Sol.* 18, 687.
- VITEK, V., KROUPA, F. (1966) *Phys. Stat. Sol.* 18, 703.
- VITEK, V. (1974) *Crystal Lattice defects* 5, 1.
- VON HIPPEL, A. (1948) *J. Chem. Phys.* 16, 372.
- WATANABE, Y. (1974) *Acta Cryst.* B30, 1396.
- WARREN, B.E., BURWELL, J.T. (1935) *J. Chem. Phys.* 3, 6.
- WEERTMAN, J. (1957) *J. Appl. Phys.* 28, 362.
- WESTRUM, E.F. (1961) *J. Phys. Chem. Solids* 18, 83.
- WILLAIME, C., AUTHIER, A. (1966) *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 89, 269.
- WILLIAMS, J.O., THOMAS, J.M. (1967) *Trans. Faraday Soc.* 63, 1720.
- WILLIAMS, J.O., THOMAS, J.M. (1972a) *Mol. Cryst. Liq. Crystals*, 16, 223.
- WILLIAMS, J.O., THOMAS, J.M. (1972b) *Mol. Cryst. Liq. Crystals*, 16, 371.

WILLIAMS, J.O., CLARKE, B.P., THOMAS, J.M., SHAW, M.J. (1976) Chem. Phys. Letters 38, 41.

WYCKOFF, R.W.G., COREY, R.B. (1934) Z. Kristallogr. 89, 462.

YAGI, M. (1958) Sci. Repts. Tokoku Univ. 42, 182.

ZEFIROV, Y.V., ZORKII, P.M. (1976) Zh. Strukt. Khim. 17, 745.

