

N° d'ordre : 616

50376  
1984  
89

50376  
1984  
89

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Louis TREPIED

**DEFORMATION PLASTIQUE DE MONOCRISTAUX DE QUARTZ  
SYNTHETIQUES - INFLUENCE DE L'EAU - OBSERVATION EN  
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES  
SOUS-STRUCTURES DE DISLOCATIONS**



Soutenu le 1er juin 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :	J.	PAQUET	Président
	J.C.	DOUKHAN	Rapporteur
	B.	ESGAIG	Rapporteur
	J.	SERUGHETTI	Rapporteur
	L.	KUBIN	Examineur
	O.	JAOUL	Examineur
	R.	TORGUET	Examineur

UER de Physique Fondamentale

# Remerciements

\*\*\*\*\*

*Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille dans le Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (L.A. C.N.R.S. 234) sous la direction de Monsieur le Professeur DOUKHAN à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour m'avoir permis de mener à bien ce travail.*

*Je remercie Messieurs les Professeurs ESCAIG, SERRUGHETTI, PAQUET, TORGUET, KUBIN et Monsieur JAOUÏ qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.*

*Je voudrais aussi remercier les membres du Laboratoire dont l'aide a été très efficace en de nombreuses occasions. Particulièrement, Messieurs CRAMPON et DUCLOS pour leurs conseils et l'accès à leur matériel de déformation haute température. Monsieur VANDERSCHAEVE pour sa contribution dans le travail de microscopie électronique.*

*Madame DUPONT s'est chargée de la dactylographie du mémoire. Qu'elle soit sincèrement remerciée pour cet important travail, ainsi que l'équipe de la polycopie qui en a assuré l'impression.*

# SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
CHAPITRE I. Introduction. Revue bibliographique.....	1
I - 1. Les systèmes de glissement du quartz.....	4
I - 2. Le rôle de l'eau.....	6
I - 3. Les courbes $\sigma(\gamma)$ et les équations constitutives..	7
I - 3.1. Quartz anhydre.....	7
I - 3.2. Quartz saturé et sursaturé en eau.....	7
I - 4. Les théories microdynamiques.....	9
I - 5. Conclusion.....	9
 CHAPITRE II. Données cristallographiques.....	 13
II - 1. Cristallographie.....	15
II - 1.1. Quartz $\alpha$ .....	16
II - 1.2. Quartz $\beta$ .....	18
II - 1.3. Description du quartz par empilement de tétraèdres $\text{SiO}_4$ .....	21
II - 1.4. Description du quartz dans le modèle des rayons atomiques non liants.....	23
II - 1.5. Description du réseau réciproque.....	26
II - 2. Modèle cristallographique simplifié et description des défauts structuraux.....	29
II - 2.1. Modèle cristallographique simplifié.....	29
II - 2.2. Modélisation des macles du Dauphiné et du Brésil.....	32
II - 2.2.1. Macles du Dauphiné.....	32
II - 2.2.2. Macles du Brésil.....	34
II - 2.3. Structures de coeur des dislocations.....	38
II - 2.3.1. Dislocations $\bar{a}$ contenues dans $\{10\bar{1}0\}$ .....	38
II - 2.3.2. Dislocations $\bar{a}$ contenues dans $(0001)$ .....	40

	<u>Pages</u>
CHAPITRE III. Déformation plastique. Résultats expérimentaux.....	51
III - 1. Méthodes expérimentales.....	54
III - 1.1. Essais de déformation.....	54
III - 1.2. Choix des orientations des axes de compré- sion.....	57
III - 1.3. Microscopie électronique.....	57
III - 2. Essais de déformation sur des quartz anhydres....	60
III - 2.1. Fluage à haute température sans pression de confinement.....	60
III - 2.2. Expérience à haute température avec pres- sion de confinement.....	61
III - 2.3. Indentation à température ambiante.....	67
III - 3. Essais de déformation sur des quartz humides.....	71
III - 3.1. Déformation dans l'orientation 1.....	73
III - 3.1.1. Courbes de déformation.....	73
III - 3.1.2. Observations en MET des échantillons déformés.....	78
III - 3.2. Déformation dans l'orientation 2.....	83
III - 3.2.1. Courbes de déformation.....	83
III - 3.2.2. Observations en MET des échantillons déformés.....	86
III - 3.3. Déformation dans l'orientation 3.....	98
III - 3.3.1. Courbes de déformations.....	98
III - 3.3.2. Observations en MET des échantillons déformés.....	99
III - 3.4. Déformation dans les orientations 4 et 5.	106
CHAPITRE IV. Déformation plastique. Discussion.....	109
IV - 1. Comparaison avec les résultats antérieurs.....	111
IV - 2. Incorporation, solubilité et précipitation de l'eau dans le quartz. Approche thermodynamique.....	117

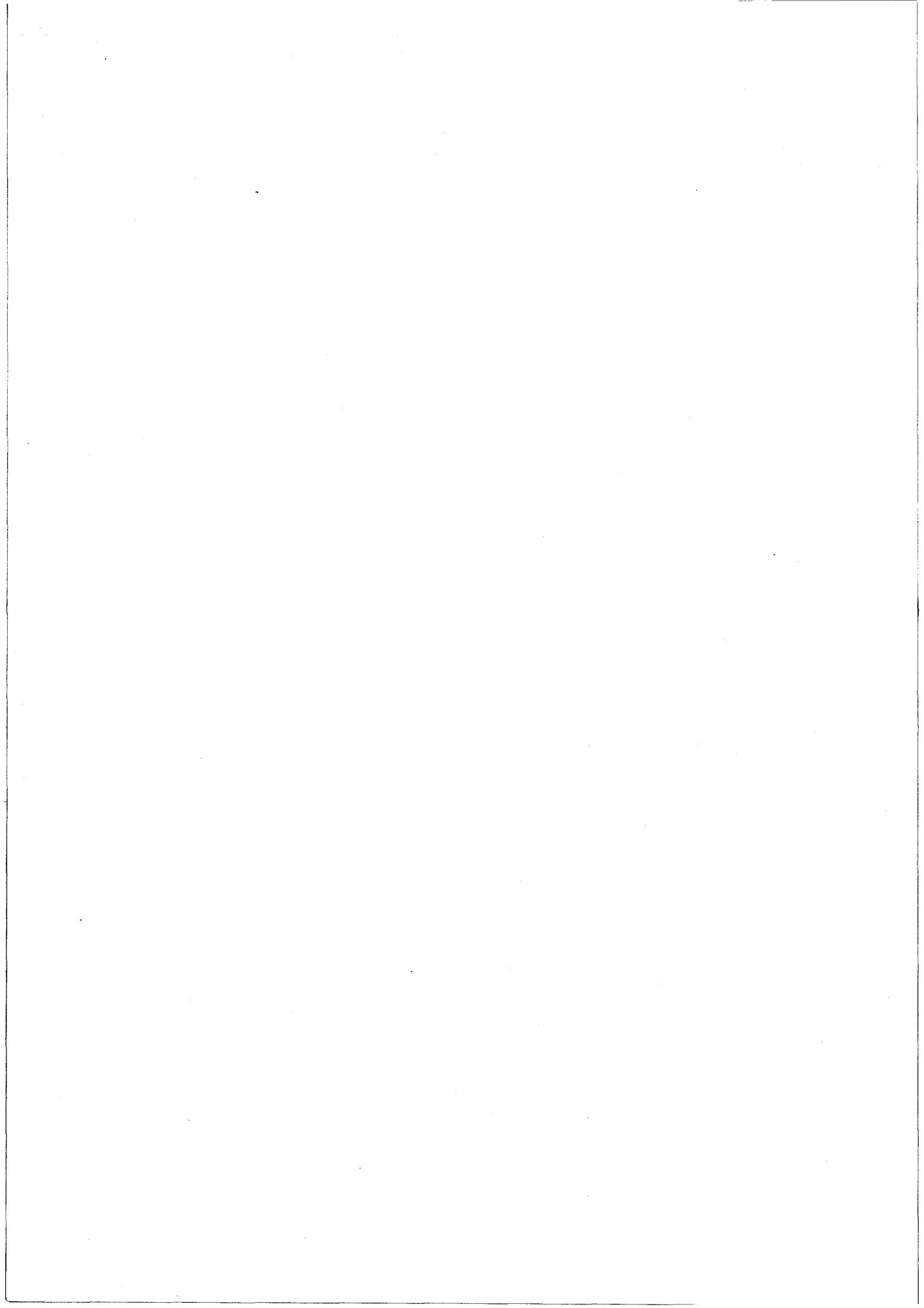
	<u>Pages</u>
IV - 2.1. Défauts ponctuels associés à l'eau dans le quartz.....	117
IV - 2.2. Détermination des concentrations d'équilibre.....	120
IV - 2.2.1. Cas du cristal initialement sec.....	121
IV - 2.2.2. Cas du cristal sursaturé.....	129
IV - 2.3. Nucléation de boucles de dislocation durant la précipitation.....	132
IV - 2.4. Calculs annexes.....	134
IV - 2.4.1. Dépendance de $G_f$ avec p... ..	134
IV - 2.4.2. Influence de la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sur la valeur de $G_f$ ....	134
IV - 2.4.3. Estimation de la diffusivité de l'eau.....	135
IV - 3. Interprétation de la déformation.....	138
IV - 3.1. Allure des courbes $\sigma(\epsilon)$ .....	138
IV - 3.1.1. Cas de l'orientation 1.....	138
IV - 3.1.2. Cas de l'orientation 2.....	140
IV - 3.1.3. Cas de l'orientation 3.....	140
IV - 3.2. Influence du défaut $(2H_2O)SiO_2$ sur la nucléation des doubles décrochements.....	141
IV - 4. Ebauche d'un modèle microdynamique.....	147
IV - 4.1. Cas du quartz sec.....	148
IV - 4.1.1. Concentration d'équilibre des doubles décrochements.....	148
IV - 4.1.2. Propagation des doubles décrochements.....	148
IV - 4.2. Cas du quartz humide.....	151
IV - 4.2.1. Défauts $(2H_2O)_{SiO_2}$ fixes.....	151

	<u>Pages</u>
IV - 4.2.2. Défauts $(2H_2O)_{SiO_2}$ mobiles.....	152
CONCLUSION.....	157
ANNEXES.....	163
Annexe 1. Coupes du réseau réciproques.....	165
Annexe 2. Facteurs de diffusion atomique $f_{Si}$ et $f_o$ .....	166
Annexe 3.1. Angles entre plans.....	167
Annexe 3.2. Valeurs de $\frac{1}{d}$ , $d$ , $ F_g ^2$ , $\xi_g$ .....	168
Annexe 4. Projections stéréographiques (0001), $(10\bar{1}0)$ , $(11\bar{2}0)$ , $(10\bar{1}1)$ .....	169
Annexe 5. Angles et distances entre atomes de silicium..	173
Annexe 6. Variation des compliances en fonction de la température.....	175
Annexe 7. Etude des sous-joints.....	176
Annexe 8. Energie élastique des dislocations.....	179
Annexe 9. Observation des dissociations.....	188
BIBLIOGRAPHIE.....	191

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- I - 1. Les systèmes de glissement du quartz.....
- I - 2. Le rôle de l'eau.....
- I - 3. Les courbes  $\sigma(\gamma)$  et les équations constitutives.....
- I - 4. Les théories microdynamiques.....
- I - 5. Conclusion.....



## INTRODUCTION

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

De très nombreuses études sur la déformation expérimentale du quartz ont été publiées depuis plus de vingt ans (voir pour une bibliographie par exemple [1] et [2]). Les travaux portant sur les déformations naturelles (géologiques) sont encore plus nombreux. La synthèse de ces résultats est cependant difficile pour deux raisons :

- 1) Les buts poursuivis et les méthodes expérimentales employées sont très différents suivant les auteurs. On peut distinguer schématiquement trois écoles :
  - a) les géologues tectoniciens. Ils s'intéressent à l'analyse texturale des roches quartzitiques (cinématique de la déformation, orientations préférentielles des grains...),
  - b) les mécaniciens. Leurs études portent sur le comportement macroscopique (pour l'obtention de lois rhéologiques)
  - c) enfin la troisième école (dans laquelle s'inscrit ce travail), que l'on peut appeler "science des matériaux", s'efforce d'établir des modèles microdynamiques basés sur l'étude des dislocations et de leur mobilité.

2) L'autre raison qui rend difficile la comparaison de ces travaux provient du matériau lui-même. En effet, la présence d'eau en faible quantité (quelques centaines de ppm) dans le cristal modifie considérablement ses propriétés mécaniques (ductilité fortement accrue, recristallisation accélérée ...).

Dans cette revue bibliographique nous distinguerons les cas du quartz anhydre ( $[OH] < 50$  ppm), et du quartz humide (saturé ou sursaturé en eau -  $[OH]$  de 200 à 1000 ppm) et nous aborderons :

1. les systèmes de glissement
2. le rôle de l'eau
3. les courbes  $\sigma(\gamma)$  et les équations constitutives
4. les théories microdynamiques.

## I - 1. LES SYSTEMES DE GLISSEMENT DU QUARTZ.

Les systèmes de glissement du quartz ont été initialement caractérisés par méthodes optiques ("lamelles de déformation", lignes de glissement [3] à [6]). Plus récemment, la microscopie électronique en transmission (MET) a confirmé ces résultats. Les nombreux systèmes de glissement (plus ou moins complètement caractérisés) sont résumés dans le tableau I-1. Ces résultats appellent les commentaires suivants :

1 - le cas du quartz anhydre (plus difficile à déformer expérimentalement) est peu documenté ; seul le glissement  $\bar{a}$  basal est complètement identifié ainsi que le maclage mécanique [8] [9].

2 - pour les études en MET (caractérisation des vecteurs de Burgers et plans de glissement), l'irradiation rapide du matériau sous le faisceau électronique est très gênante. Il y a donc très peu de caractérisations complètes [19] [20].

3 - Baëta et Ashbee [11] et Mc Laren et Phakey [17] ont observé des dislocations  $\langle \bar{c}+a \rangle$  dans des jonctions. Ball et Glover [18] n'observent par contre que des dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  en configuration de montée dans des échantillons comprimés parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  (la contrainte résolue dans les directions  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  est nulle dans cette orientation d'éprouvette). Ils proposent alors un mécanisme de déformation par montée de dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  basé sur le modèle de Nabarro [21]. L'existence des glissements  $\langle \bar{c}+a \rangle$  est donc controversée.

En résumé dans le quartz humide les systèmes de glissement  $\langle \bar{a} \rangle$  (0001),  $\langle \bar{a} \rangle$  {10 $\bar{1}$ 0},  $[\bar{c}]$  {10 $\bar{1}$ 0} et  $[\bar{c}]$  {11 $\bar{2}$ 0} sont bien caractérisés. Les glissements les plus faciles opéreraient dans la direction  $[\bar{c}]$  (dans les plans {10 $\bar{1}$ 0} et {11 $\bar{2}$ 0} . [14] [15]).

Dans le quartz anhydre, le glissement  $\langle \bar{a} \rangle$  (0001) serait le plus facile, c'est en tout cas le seul qui soit complètement caractérisé [8]. Le comportement ductile n'apparaît qu'à très hautes températures (> 1000°C),

systemes de glissement	Nombre de systemes equivalents	Remarques et references
$\langle \bar{a} \rangle$ (0001)	3	Bien caracterisé en microscopies optique et électronique [7] à [11]. Considéré comme le systeme de basse temperature.
$\langle \bar{a} \rangle$ {10 $\bar{1}$ 0}	3	Bien caracterisé en microscopies optique et électronique [10] à [12]. Systeme activé à plus hautes temperatures que $\langle \bar{a} \rangle$ (0001)
$[\bar{c}]$ {10 $\bar{1}$ 0}	3	Observé optiquement. Non caracterisé en microscopie électronique [12][13][14]
$[\bar{c}]$ {11 $\bar{2}$ 0}	3	Bien caracterisé [15]
$\langle \bar{a} \rangle$ {10 $\bar{1}$ 1}	6	Incertain [16]
$\langle \bar{c+a} \rangle$ {10 $\bar{1}$ 0}	6	Incertain [12][13]. Systeme de haute temperature.
$\langle \bar{c+a} \rangle$ {10 $\bar{1}$ 1}	12	Incertain et controversé. [10][11][13][17][18]
$\langle \bar{c+a} \rangle$ {11 $\bar{2}$ 2}	6	Très incertain [13]
$\langle \bar{a} \rangle$ {10 $\bar{1}$ 2}	6	Très incertain [13]

TABLEAU I-1.

sous pression de confinement et sous très forte contrainte déviatorique (> 1000 MPa). Même à ces températures élevées, il n'y a pas de trace de montée (dislocations  $\langle \bar{a} \rangle$  confinées dans leur plan de glissement et présentant des orientations préférentielles marquées. A plus basses températures, le raccourcissement enregistré des échantillons serait essentiellement dû à de la fracturation fragile, à de l'amorphisation et à du maillage mécanique. Les rares observations de microscopie électronique révèlent une très faible densité de dislocations libres confinées en tête de fissures (Christie J.M., résultats non publiés).

Les quartz anhydre et humide ont donc des comportements mécaniques distincts et il n'est pas du tout évident que les résultats obtenus sur le quartz humide soient généralisables au quartz anhydre pour lequel de nombreuses investigations (dans des conditions expérimentales difficiles) sont encore nécessaires.

## I - 2. LE ROLE DE L'EAU.

La découverte du ramollissement par l'eau due à Griggs et Blacic [12] marque une date importante dans l'étude des propriétés thermomécaniques du quartz. La déshydratation du talc (qui est le milieu transmettant la pression de confinement dans la machine de déformation de Griggs) au-dessus de 900°C libère de l'eau qui diffuse rapidement dans l'échantillon et produit un ramollissement spectaculaire (à 950°C, sous 15 kbar de confinement, la limite élastique chute de 2000 à 200 MPa environ). En se basant sur l'hypothèse de Brunner [22] de l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si, Griggs [8] interprète ce ramollissement en supposant que le glissement des dislocations est facilité par la présence d'eau dans le réseau. Dans ce modèle, la plasticité du quartz en glissement est gouvernée par la diffusion de l'eau dissoute vers le cœur des dislocations mobiles (et le long de celles-ci [23]). En outre, Mac Laren et Retchford [9] ont défini à partir de leurs observations en MET une température critique  $T_c$  au-delà de laquelle le quartz est ductile car le durcissement produit par la déformation est contrebalancé par la restauration dont la vitesse est supposée proportionnelle à la concentration en eau. Dans ce modèle l'eau facilite donc la montée.

Récemment, Hirsch [24] et Hobbs [25] ont proposé des modèles où l'eau n'a plus un rôle localisé (comme dans les deux modèles précédents). Par analogie avec le cas des semi-conducteurs covalents [26], le dopage par l'impureté "eau" déplace le niveau de Fermi, ce qui a pour effet de modifier la densité à l'équilibre de doubles décrochements (modèle de glissement [24]) et/ou de crans (modèle de montée [25]) sur les lignes de dislocations.

Dans la mesure où la mobilité des dislocations est contrôlée par le taux de nucléation de ces décrochements ou de ces crans (plutôt que par leur mobilité), ces modèles rendent compte de l'influence de l'eau sur la ductilité du quartz et laissent prévoir que d'autres impuretés pourraient jouer un rôle analogue. Les expériences de Jaoul [27] sur des cristaux de quartz dopés au sodium semblent confirmer cette hypothèse.

### I - 3. LES COURBES $\sigma(\gamma)$ ET LES EQUATIONS CONSTITUTIVES.

#### I-3.1. Quartz anhydre.

Les expériences de déformation sur des monocristaux de quartz sec ont été essentiellement réalisées aux Etats Unis par Griggs et ses élèves. De ces nombreux essais ([7], [8], [12], [13]) il ressort que le quartz reste remarquablement dur jusque vers 1100°C. Pour l'orientation dite "0<sup>+</sup>" (à 45° de  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  dans un plan  $\{10\bar{1}0\}$ ) la limite élastique, qui ne varie pratiquement pas jusqu'aux plus hautes températures testées (voir chapitre IV), est de l'ordre de 2000 MPa. Les courbes  $\sigma(\gamma)$  présentent un stade parabolique étendu suivi d'une zone de déformation à taux de durcissement constant. Les observations en microscopies optique et électronique des échantillons déformés révèlent un grand nombre de fissures. Certaines de ces fissures sont probablement créées au cours des décompressions du confinement, mais il semble bien que le quartz sec reste très fragile même à température élevée. Des zones vitreuses sont également observées ainsi que des densités de dislocations très hétérogènes. Ces résultats indiquent clairement que le régime de ductilité n'est pas atteint.

#### I-3.2. Quartz saturé et sursaturé en eau.

La déformation du quartz humide est bien documentée ([10], [11], [14] à [16], [18], [28], [29]). Certaines de ces expériences sont conduites en compression uniaxiale sans pression de confinement ([10], [15]). Les courbes  $\sigma(\gamma)$  sont de deux types. Certaines présentent un

crochet, d'autres un fort durcissement après un régime parabolique plus ou moins étendu. L'analyse thermodynamique classique a conduit Baëta et Ashbee [30][31] à proposer un modèle de glissement thermiquement activé contrôlé par friction de Peierls avec une énergie apparente d'activation de 1 à 2 eV suivant les systèmes activés. L'existence d'un régime de Peierls est confortée par les observations en microscopie électronique de Morrisson - Smith [14] sur des lames minces issues d'échantillons déformés dans des conditions similaires. Les sous structures consistent en effet en longues dislocations rectilignes, bien confinées dans les plans de glissement activés et parallèles à des directions cristallographiques simples. Ce type de sous-structures est particulièrement bien développé pour des déformations faibles ( $< 3 \%$ ).

Les études systématiques de Kirby [15][32] ont été effectuées en fluage sur un monocristal particulièrement riche en eau (le cristal  $X_0$  [OH]  $\approx 3000$  ppm). Les orientations d'éprouvettes et les domaines de températures et contraintes sont comparables à ceux des travaux de Baëta et Ashbee [10] [31] et Morrisson - Smith [33]. Dans l'orientation  $0^+$  les courbes de fluage révèlent un régime sigmoïdal avec période d'incubation correspondant au crochet des courbes  $\sigma(\gamma)$  des essais à vitesse constante. Ce premier régime est suivi d'un stade de fluage stationnaire analogue à la partie à taux de durcissement constant des essais à vitesse constante. Les observations en microscopie électronique de Mc Cormick [34] conduisent cependant Kirby à proposer un modèle de déformation de glissement contrôlé par la montée, obéissant à une loi d'Arrhénius  $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \sigma^m \exp - \frac{Q}{RT}$ . Les paramètres  $\dot{\epsilon}_0$ ,  $m$  et  $Q$  dépendent des systèmes de glissement activés et de la phase  $\alpha$  ou  $\beta$  du quartz. Il est clair que ces modèles de déformation (glissement contrôlé par friction de réseau ou par la montée), qui sont sensés s'appliquer à des conditions expérimentales très voisines, s'excluent mutuellement, à moins que ces deux modes de glissement se succèdent au cours de la déformation.

#### I - 4. LES THEORIES MICRODYNAMIQUES.

Le premier modèle est dû à Hobbs, Mc Laren et Paterson [16]. Il s'applique au tout début de la déformation, dans le cas où la courbe de déformation présente un crochet. Par analogie avec les semi-conducteurs covalents (voir par exemple Alexander et Haasen [35]), ce crochet est attribué à un problème de multiplication des dislocations. Griggs [23] a perfectionné ce modèle en supposant que la mobilité des dislocations est contrôlée par la diffusion de l'eau dans deux directions distinctes (diffusion longitudinale le long des coeurs des dislocations et diffusion transversale vers les coeurs), selon des cinétiques différentes. Il obtient ainsi une description des courbes  $\sigma(\gamma)$  par un jeu de deux équations différentielles couplées contenant un grand nombre de paramètres ajustables mais difficilement mesurables. Balderman [36] est cependant parvenu à un bon accord entre ce modèle et ses courbes de déformation.

L'autre modèle microdynamique est au contraire délocalisé ([24] [25]). L'influence de l'impureté [OH] sur le niveau de Fermi augmente la mobilité des dislocations sans diffusion d'eau. Il est possible de déduire de ce modèle des équations décrivant les courbes  $\sigma(\gamma)$ , mais dans ce cas également, on est confronté à la mesure d'un grand nombre de paramètres.

#### I - 5. CONCLUSION.

Cette revue bibliographique introductive fait ressortir les points suivants :

1. Les glissements dans les directions  $\langle \bar{a} \rangle$  et  $\langle \bar{c} \rangle$  sont bien démontrés. L'existence de dislocations glissiles de vecteurs de Burgers  $\langle \bar{c+a} \rangle$  est plus hypothétique. Ces derniers glissements sont cependant nécessaires pour satisfaire le critère de Von Mises sur l'accommodation de la déformation générale. Nous nous sommes donc attaché dans ce travail à préciser ce point.

2. Le rôle adoucissant de l'eau est bien mis en évidence mais reste encore incomplètement compris. Les observations de microscopie électronique révèlent des sous-structures de dislocations apparemment contradictoires pour

des conditions de déformation similaires. Il était donc intéressant de poursuivre ces investigations pour tenter de résoudre ces apparentes contradictions. C'est une partie importante de ce travail.

3. Les essais de déformation sur les cristaux humides sont bien documentés et les courbes  $\sigma(\gamma)$  et  $\gamma(t)$  obtenues par différents auteurs se comparent convenablement. Par contre, pour le quartz anhydre très peu de résultats sont connus dans le régime ductile. Nous présentons quelques points nouveaux dans ce domaine.

4. Il apparait finalement que si le quartz humide est un matériau beaucoup plus facile à étudier expérimentalement que le quartz anhydre, l'analyse des résultats s'avère extrêmement difficile en raison des nombreux mécanismes qui contribuent à la déformation ou qui s'y superposent. Nous discuterons longuement ce point.

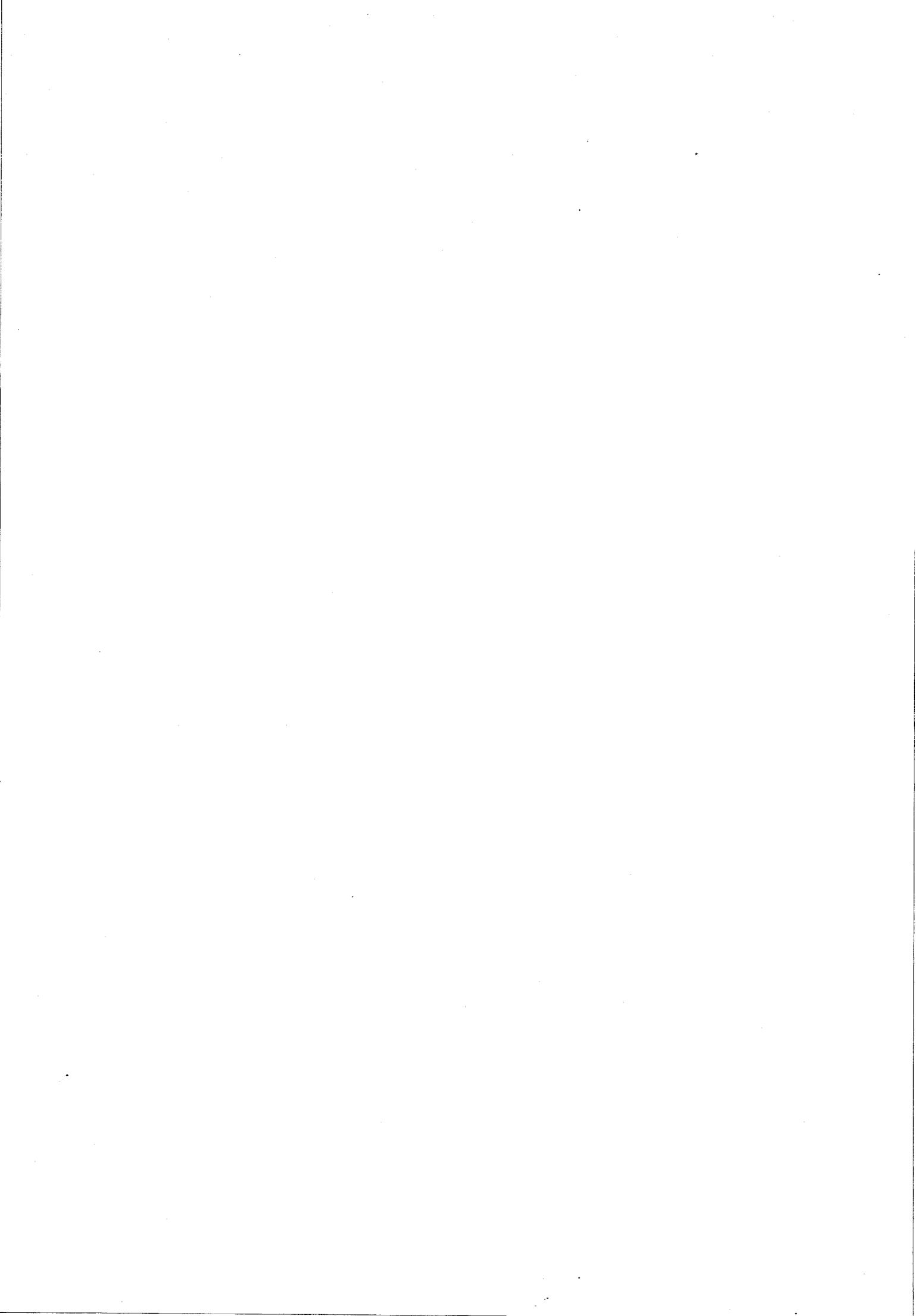
La présentation de notre travail s'articule suivant le plan suivant

- Dans un premier chapitre nous donnerons brièvement les données cristallographiques indispensables à la compréhension des défauts structuraux (macles et dislocations) qui gèrent en grande partie la déformation plastique. La deuxième partie de ce premier chapitre a justement pour objet la présentation d'un modèle structural simplifié qui nous permettra de représenter les structures précises des macles et des dislocations.

- Le deuxième chapitre expose l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons acquis tant sur des cristaux anhydres que sur des cristaux humides (courbes  $\sigma(\gamma)$  et MET correspondante).

- Le troisième chapitre a pour but de comparer nos résultats expérimentaux avec les résultats acquis par d'autres auteurs. L'interprétation de ces résultats étant étroitement liée à l'évolution du contenu en eau du cristal, nous nous sommes intéressé à l'aspect thermodynamique de sa solubilité. Cette étude nous permet d'ébaucher des modèles microdynamiques pour les quartz sec et humide.

Nous avons enfin reporté en annexe des données utiles pour la microscopie électronique ainsi qu'un résumé rapide des sous-joints observés dans les cristaux synthétiques déformés et surtout dans les cristaux issus de roches naturelles. Nous discutons finalement le problème de l'observation des dissociations en MET et donnons quelques résultats sur les énergies des dislocations.



# CHAPITRE 2

## DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

- II - 1. Cristallographie.....
- II - 2. Modèle cristallographique simplifié et description des défauts  
structuraux.....



## CHAPITRE II

## DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

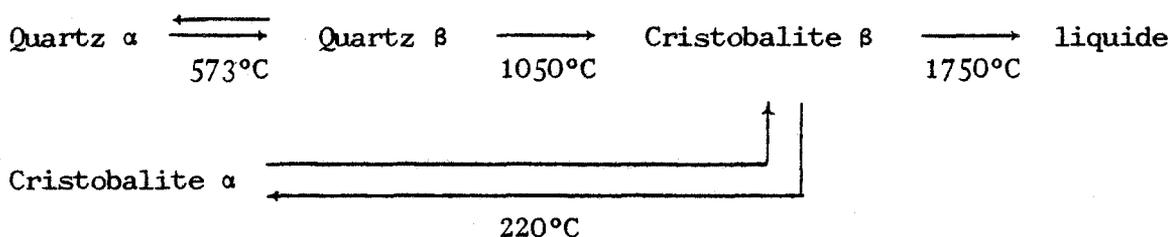
II - 1. CRISTALLOGRAPHIE.

Le quartz, forme cristallisée la plus répandue de la silice  $\text{SiO}_2$  est un minéral très commun de la lithosphère. Il est également très largement utilisé dans les technologies modernes. L'obtention de monocristaux de synthèse remonte au début du siècle et la production industrielle à une vingtaine d'années. Les cristaux synthétiques sont obtenus par voie hydrothermale à partir de solutions de  $\text{SiO}_2$  contenant les minéralisateurs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaOH}$  à des températures de l'ordre de  $350^\circ\text{C}$  et sous des pressions de 1 à 2 kbar [37] [38].

Le diagramme de la figure II-1 montre que la silice cristallisée existe sous différentes phases. Les plus répandues sont : le quartz, la tridymite, la cristobalite et la coesite. Les transformations d'une phase à l'autre sont reconstructives. Ces différentes phases peuvent donc exister à l'état métastable en dehors de leur domaine habituel de stabilité. Chaque phase, (sauf la coesite) possède une forme de basse température (phase  $\alpha$ ) et une forme de haute température (phase  $\beta$ ). Les transformations  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  sont très rapides et displacives. Il n'y a donc pas d'existence métastable d'une forme dans le domaine de stabilité de l'autre.

L'existence de la tridymite semble liée à la présence de minéralisateurs, de sorte que l'on a pu dire qu'elle n'est pas une forme stable de la silice [40]. D'un point de vue pratique, il est donc préférable de substituer au diagramme de phases de la figure II-1, le diagramme de Fenner (Figure II-2) donnant les tensions de vapeur des différentes variétés en fonction de la température. Les deux seules phases cristallines stables de la silice pure seraient, à la pression ordinaire, le quartz et la cristo-

balite avec une température de transition de l'ordre de 1050°C. On a donc pratiquement la séquence suivante (à la pression atmosphérique) :



### II - 1.1. Données cristallographiques pour le quartz $\alpha$ .

Le quartz  $\alpha$  a la symétrie rhomboédrique et appartient à la classe énantiomorphe 32 (groupe spatial  $P3_1 21$  ou  $P3_2 21$ ). Le réseau de Bravais est hexagonal. Les éléments de symétrie sont : un axe d'ordre 3 (axe  $\bar{c}$ ) et trois axes d'ordre 2 (axes  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$  et  $\bar{a}_3$ ) perpendiculaires au précédent et faisant entre eux des angles de  $120^\circ$ . Il n'y a ni plan, ni centre de symétrie. La maille contient trois atomes de silicium et six atomes d'oxygène. Dans les conditions normales les valeurs des paramètres de la maille sont  $|\bar{a}| = 4,912 \text{ \AA}$  et  $|\bar{c}| = 5,404 \text{ \AA}$  [40]. En prenant comme axes de référence deux axes d'ordre 2 ( $\bar{a}_1$  et  $\bar{a}_2$ ) et l'axe d'ordre 3 ( $\bar{c}$ ), les atomes de la maille ont les positions suivantes [39].

Atomes	Quartz gauche	Quartz droit
Si	$u, 0, 0,$ $0, u, \frac{2}{3}$ $\bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{3}$	$u, u, 0$ $0, \bar{u}, \frac{2}{3}$ $\bar{u}, 0, \frac{1}{3}$
O	$x, y, z$ $y-x, \bar{x}, \frac{1}{3} + z$ $\bar{y}, x-y, \frac{2}{3} + z$	$x, y-x, \frac{1}{3} - z$ $y, x, \frac{2}{3} - z$ $x-y, \bar{y}, \bar{z}$
		$x, x-y, z$ $y-x, y, \frac{1}{3} + z$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{2}{3} + z$
		$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{3} - z$ $y, y-x, \frac{2}{3} - z$ $x-y, x, \bar{z}$

avec  $u = 0,465$   $x = 0,416$   $y = 0,272$   $z = 0,120$  à  $27^\circ\text{C}$

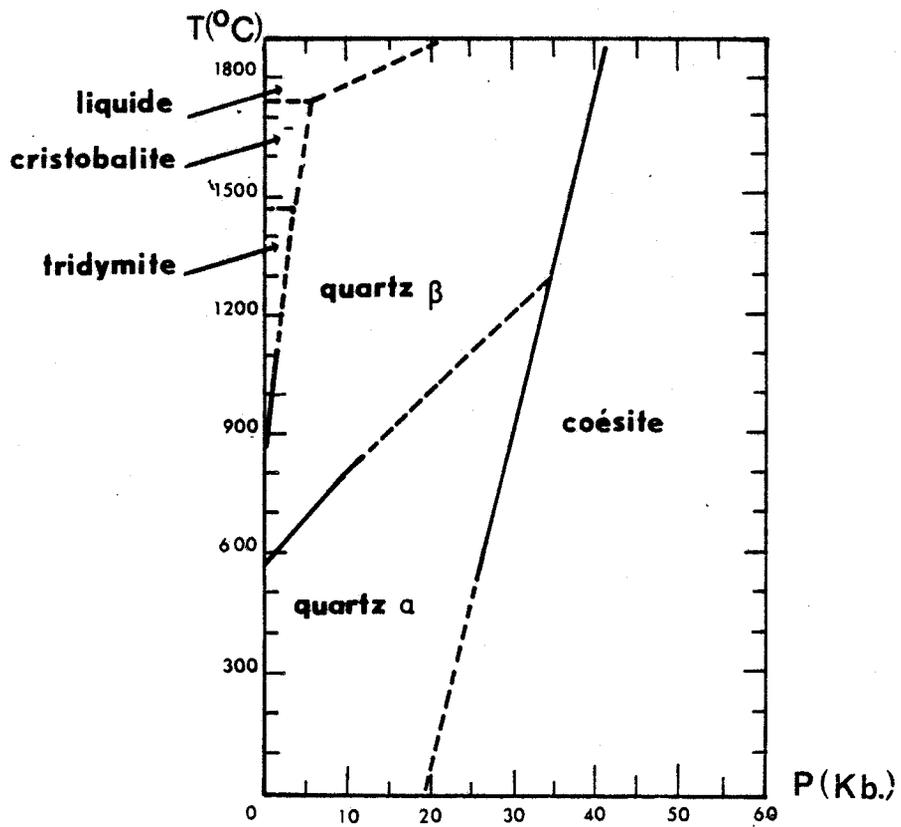


Figure II-1. Diagramme de phase des différents polymorphes de SiO<sub>2</sub>.  
D'après [39].

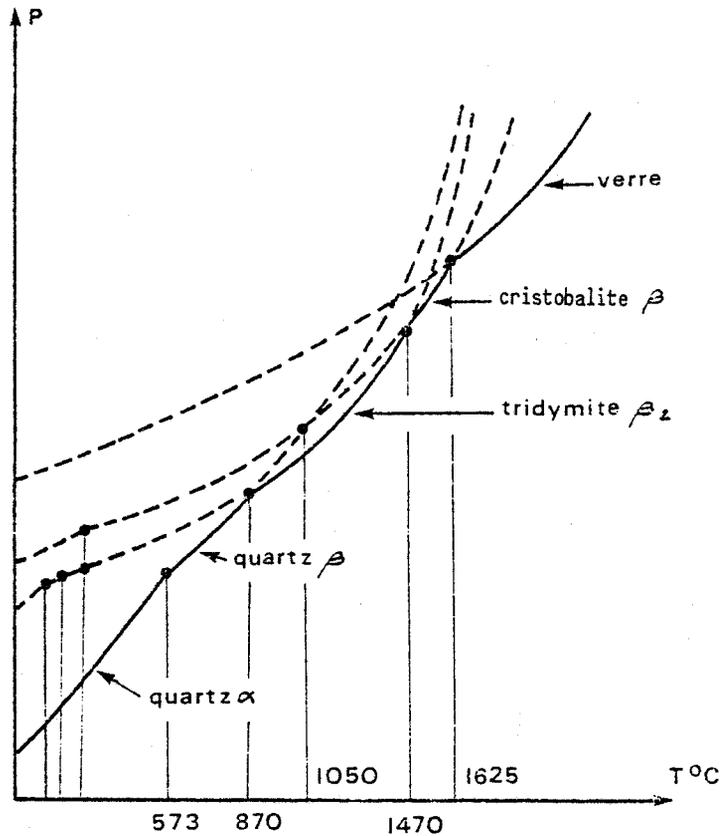


Figure II-2. Diagramme de Fenner des différents polymorphes de SiO<sub>2</sub>.  
D'après [40].

La figure II-3 représente la projection (sur un plan perpendiculaire à l'axe ternaire) des atomes pour du quartz gauche. Dans la description précédente les axes cristallins sont les mêmes pour les variétés droite et gauche. La figure II-4 est un schéma simplifié ne contenant que les atomes de silicium des variétés droite et gauche. Un plan miroir faisant passer d'une variété à l'autre est indiqué en pointillé (il en existe deux autres déduits du premier dans la symétrie ternaire). On sent les difficultés qui peuvent survenir de telles descriptions, comme l'ont justement souligné Donnay et Le Page [41]. Il peut donc être utile de simplifier le repérage des atomes de la maille (pour chacune des variétés), en utilisant des systèmes d'axes de références différents pour les quartz droit et gauche. On a alors une description intrinsèque de chaque variété, dans des axes propres à chacune d'elles. La figure II-5 représente ces choix particuliers. Pour le quartz gauche, il s'agit des axes précédemment utilisés et pour le quartz droit d'axes déduits des précédents par rotation de  $60^\circ$  autour de l'axe  $\bar{c}$  commun. Dans ce référentiel, les atomes de silicium de la maille du quartz droit ont donc les positions :  $u, 0, 0$   $0, u, 1/3$  et  $\bar{u}, \bar{u}, 2/3$  (avec  $u = 0,465$ , à  $27^\circ\text{C}$ ).

#### II - 1.2. Données cristallographiques pour le quartz $\beta$ .

Le quartz  $\beta$  a la symétrie hexagonale et appartient à la classe enantiomorphe 62. Le groupe spatial est  $P6_2^{22}$  pour la variété droite et  $P6_4^{22}$  pour la variété gauche. La maille, qui contient trois atomes de silicium et six atomes d'oxygène a pour paramètres  $|\bar{a}| = 4,996 \text{ \AA}$  et  $|\bar{c}| = 5,456 \text{ \AA}$  à  $579^\circ\text{C}$ . En prenant à nouveau comme axes de référence deux axes d'ordre 2 et l'axe 6, les positions des atomes de la maille pour la variété gauche sont [40] :

3 Si en	$1/2, 0, 0$	$0, 1/2, 2/3$	$- 1/2, - 1/2, 1/3$
6 O en	$x, \bar{x}, 5/6$	$\bar{x}, x, 5/6$	$x, 2x, 1/2$
	$\bar{x}, 2\bar{x}, 1/2$	$2x, x, 1/6$	$2\bar{x}, \bar{x}, 1/6$

avec  $x = 0,197$  à  $579^\circ\text{C}$ .



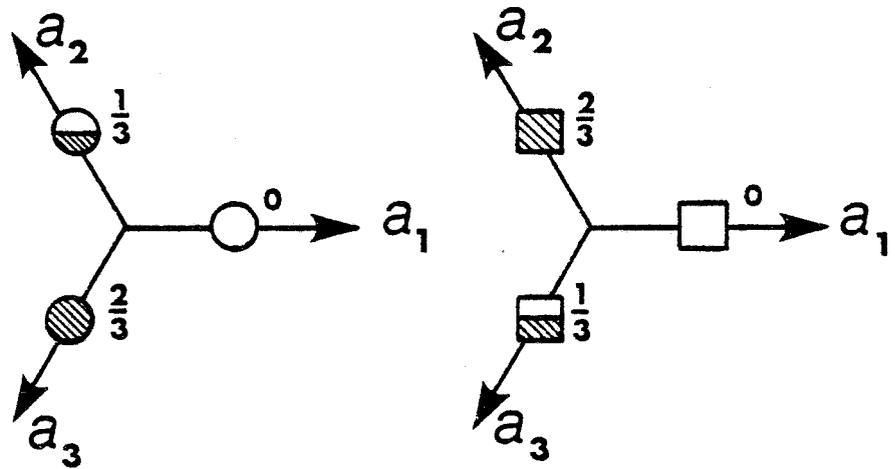


Figure II-5. Axes intrinsèques de description des mailles des variétés droite et gauche.

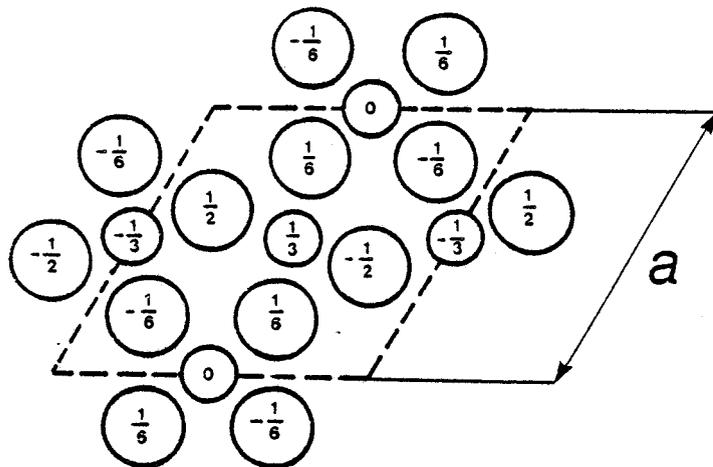


Figure II-6. Structure du quartz  $\beta$  projetée perpendiculairement à l'axe 6.

La projection de la structure sur un plan perpendiculaire à l'axe  $\bar{c}$  est reportée sur la figure II-6.

La transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  conserve le caractère monocristallin. Il est donc possible d'observer à température ambiante des défauts créés en phase  $\beta$ . Cette propriété sera largement utilisée dans la suite.

### II - 1.3. Description du quartz par empilement de tétraèdres $\text{SiO}_4$ .

L'entité de base des tectosilicates est le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  (silicium au centre - oxygène aux sommets). Dans le quartz ces tétraèdres partagent leurs sommets et forment ainsi un réseau tridimensionnel très rigide.

La compressibilité du quartz résulte de la rotation de ces tétraèdres autour de leurs sommets communs. L'angle  $\text{O-Si-O}$  (à l'intérieur d'un tétraèdre) est donc relativement constant (en raison du caractère fortement covalent de la liaison  $\text{Si-O}$  d'énergie très élevée), alors que l'angle  $\text{Si-O-Si}$  (entre deux tétraèdres voisins) est variable. Cette propriété distingue le quartz (et plus généralement les tectosilicates) d'autres structures isomorphes (telles les germanates constitués de l'assemblage de tétraèdres  $\text{GeO}_4$ ). Dans ces structures voisines la déformabilité des tétraèdres est prépondérante [42].

Sur la figure II-7, nous avons représenté les projections de ces tétraèdres perpendiculairement à l'axe ternaire et à un axe binaire. Ces tétraèdres forment des chaînes qui s'enroulent en hélice autour de l'axe  $\bar{c}$ , ce qui permet de bien visualiser l'énantiomorphisme. Dans la variété droite ces hélices sont à droite et dans la variété gauche, elles sont à gauche (symboles cristallographiques  $\blacktriangle$  et  $\blacktriangleleft$ ).

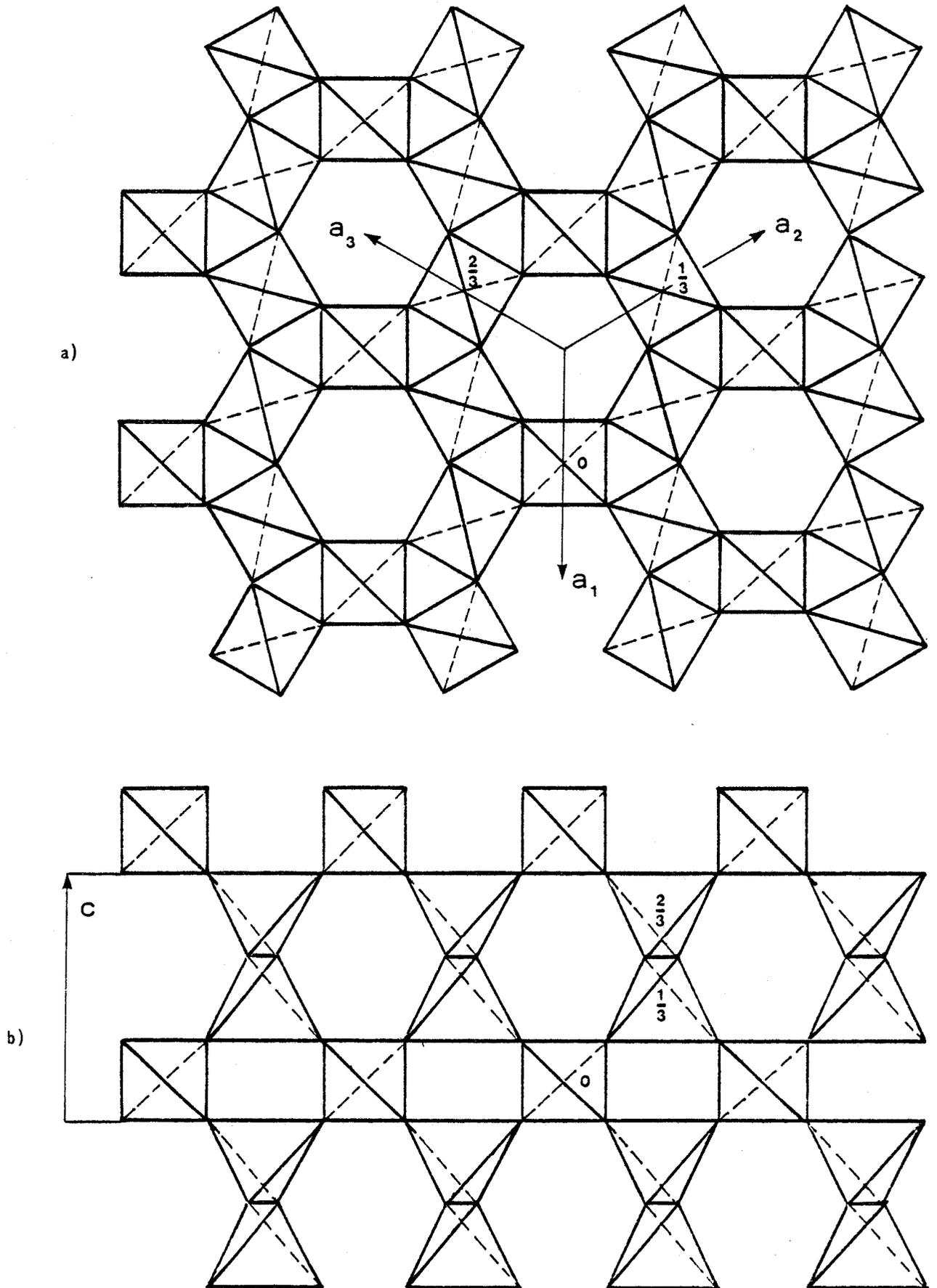


Figure II-7. Projection des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sur a) un plan perpendiculaire à l'axe ternaire et b) sur un plan perpendiculaire à un axe binaire - ( $\beta$  quartz).

#### II - 1.4. Description du quartz dans le modèle des rayons atomiques non liants.

Ce modèle a été récemment développé par O'Keeffe et Hyde ([43] [44]). Ces auteurs essaient de définir une "taille" des atomes rendant compte de détails structuraux tels que coordinations, longueurs et angles entre liaisons... dans diverses structures de silicates.

Dans nombre d'oxydes métalliques et dans la plupart des cristaux ioniques la structure cristalline est bien décrite par un sous-réseau anionique compact (de type CFC ou HC, ou encore des séquences plus élaborées d'empilement ABC...) dans lequel s'intercallent les cations de taille beaucoup plus petite que les anions. Cette règle conduit à des descriptions très utilisées pour les oxydes simples ( $MgO$ ,  $CuO$ ,  $Al_2O_3$ ...) et les cristaux ioniques ( $NaCl$  ...) ou pour les oxydes mixtes (structure spinelle  $AB_2O_4$  par exemple). Nombre de silicates à tétraèdres isolés peuvent être décrits de cette façon. Les structures cristallines et les défauts de réseau du disthène [45] et de l'olivine [46] ont pu être ainsi décrits simplement. Cette description ne s'applique pas aux tectosilicates car leur sous-réseau anionique n'est pas compact. O'Keeffe et Hyde suggèrent que dans ce dernier cas la non-compacité est due aux fortes interactions entre atomes seconds voisins, particulièrement aux interactions entre les atomes de silicium qui sont proches dans les tectosilicates. O'Keeffe et Hyde proposent donc d'attribuer à ces atomes de silicium des tailles prenant en compte ces interactions. Chaque silicium est au centre d'une sphère de rayon appelé "rayon non liant" dans laquelle aucun autre atome de silicium ne peut pénétrer. L'assemblage de ces sphères dans les structures cristallines forme alors un empilement compact (ou plutôt pseudo-compact). Dans une telle description, c'est donc le sous-réseau cationique (de sphères de rayon non liant) qui régit les détails de la structure cristalline. De la même façon que précédemment pour les cristaux ioniques, la structure cristalline et les défauts de réseau des tectosilicates se décrivent commodément à partir du sous-réseau cationique.

La cohérence de ce modèle repose sur deux observations :

- a) Comme dans le cas des rayons ioniques de Pauling, on trouve pour les rayons

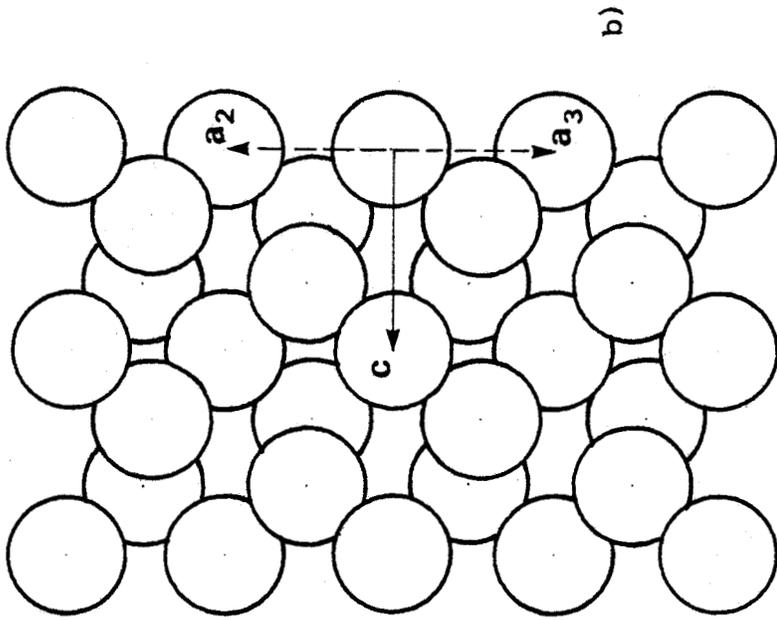
non liants une valeur unique, quelle que soit la structure considérée, c'est à dire que les sphères non liantes sont au contact, quel que soit l'atome de liaison (premier voisin). A titre d'exemple, quelques valeurs sont données dans le tableau ci-dessous (tableau II-1).

Atomes	Rayon ionique de Pauling (Å)	Rayon non liant (Å)	Longueur de la liaison à l'oxygène (Å)
Si	0.42	1.53	1.64
Al	0.57	1.62	1.77
Mg	0.66	1.66	1.95
Na	0.98	1.68	2.37
Ge	0.44	1.58	1.77
Zn	0.74	1.65	1.98
O	1.32	1.12	-

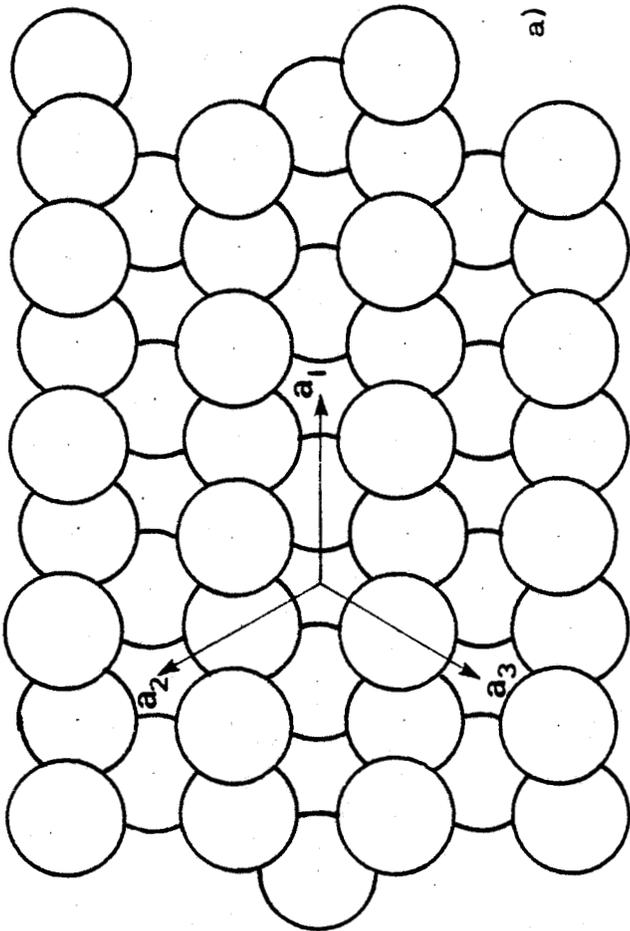
TABEAU II-1

b) Comme dans le cas des cristaux ioniques, il y a quelques structures types pour les sous-réseaux cationiques compacts. On passe d'un minéral à l'autre par substitution d'atomes sans changer la structure. Ainsi, en partant des deux structures cristallines de  $\text{SiO}_2$ , quartz  $\beta$  et cristobalite  $\beta$  et en remplaçant une fraction des atomes de silicium par d'autres atomes de façon à maintenir la neutralité électrique on peut obtenir des structures dérivées dont quelques unes sont reportées dans le tableau II-2 ([43] [47])

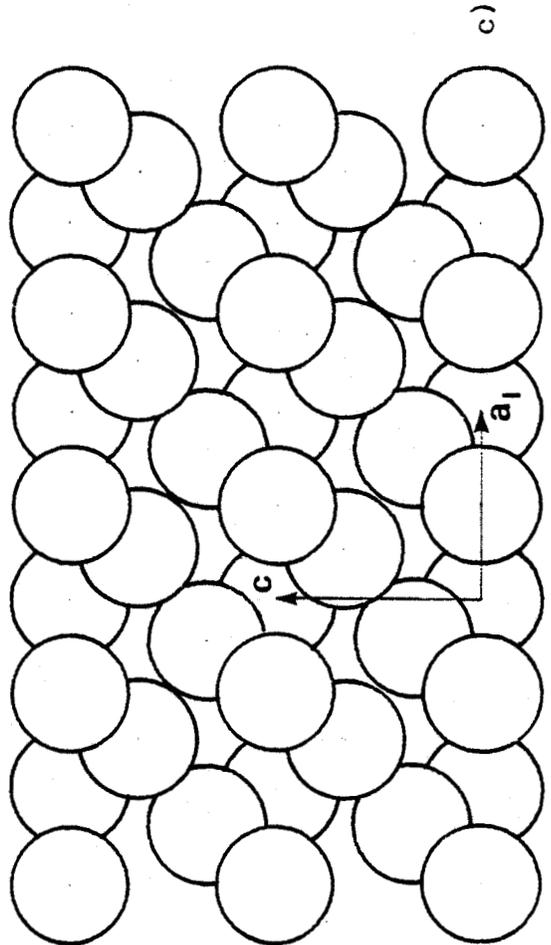
Il ressort donc de ce modèle qu'une représentation simplifiée de la structure du quartz s'obtient en reportant uniquement les atomes de silicium. On obtient ainsi les schémas de la figure II-8. La distance entre cations voisins est constante et égale à deux fois le rayon non-liant ( $3,06 \text{ \AA}$ ), mais l'angle Si-Si-Si peut légèrement varier (ces variations rendent compte des rotations des tétraèdres autour de leurs sommets communs dans la représen-



b)



a)



c)

Figure II-8. Structure du quartz dans le modèle des rayons non liants.

a) Vue selon le plan de base

b) Vue perpendiculaire à l'axe  $\bar{a}_1$

c) Vue suivant un plan prismatique de lère espèce.

Ces vues mettent en évidence des directions cristallographiques privilégiées ( $\langle \bar{a} \rangle$ ,  $\langle c+a \rangle$ ,  $\langle 2c+a \rangle$  ...).

tation précédente). Enfin dans ce modèle, chaque sphère est au contact de quatre autres sphères (coordination 4 de l'atome de silicium) dont les centres se situent aux quatre sommets d'un tétraèdre. Les pseudo-liaisons Si-Si ont donc la même distribution spatiale que les liaisons de l'état d'hybridation  $sp^3$ . Par analogie, nous utiliserons dans la suite le symbole  $sp^3$  pour décrire cette distribution, qui, pour les défauts de faible énergie ne doit pas être modifiée (sinon il y aurait interpénétration des sphères non liantes).

Minéraux présentant la structure de la cristobalite $\beta$	Minéraux présentant la structure du quartz $\beta$
$GeS_2$ $SiS_2$ $BeSO_4$ $KAlO_2$ $KFeO_2$ $CuFeS_2$ $LiPN_2$ $GaPO_4$	$AlPO_4$ $LiAlSi_2O_6$ $LiAlSiO_4$

TABLEAU II-2.

### II - 1.5. Description du réseau réciproque.

Il convient tout d'abord de préciser le système de représentation du réseau direct. Nous utiliserons le système à quatre indices de Miller-Bravais développés par Frank [48]. Dans cette notation la direction  $[h \ k \ i \ \ell]$  est colinéaire au vecteur  $h\bar{a}_1 + k\bar{a}_2 + i\bar{a}_3 + \ell\bar{c}$ . Les trois vecteurs  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$  n'étant pas linéairement indépendants on a  $h + k + i = 0$ . Le plan  $(h \ k \ i \ \ell)$  coupe les axes  $\bar{a}_i$  et  $\bar{c}$  en  $a_1/h, a_2/k, a_3/i$  et

$c/a$  et l'on a encore  $h + k + i = 0$ . Des directions équivalentes et des plans équivalents, ont ainsi la même forme analytique (exemple :  $[\bar{a}_1]$   $[\bar{a}_2]$  et  $[\bar{a}_3]$  s'écrivent  $[2 \bar{1} \bar{1} 0]$ ,  $[\bar{1} 2 \bar{1} 0]$  et  $[\bar{1} \bar{1} 2 0]$ ). Pour exprimer les vecteurs et non les directions, il convient de diviser convenablement par la norme (ainsi  $\bar{a}_1 = \frac{1}{3} [2 \bar{1} \bar{1} 0]$ ,  $\bar{c} + \bar{a}_1 = \frac{1}{3} [2 \bar{1} \bar{1} 3]$  ...). L'avantage de cette notation est de préserver les équivalences. Malheureusement, une direction et un plan de mêmes indices ne sont pas en général perpendiculaires, sauf pour  $[0001]$  et  $(0001)$ , pour  $l = 0$  ( $[h k i 0]$  à  $(h k i 0)$ ) et pour la valeur particulière du rapport  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{3}{2}}$  (ce qui n'est pas le cas du quartz).

La présence du quatrième indice rend délicate la définition du réseau réciproque. Nous utiliserons à ce sujet la définition proposée par Doukhan [49] dans le cas du tellure de même groupe spatial que le quartz. Dans cette convention, les vecteurs de base du réseau réciproque sont colinéaires aux axes du réseau direct et définis par  $\bar{b}_i^*$  parallèle à  $\bar{a}_i$  avec  $|\bar{b}_i^*| = \frac{2}{3a}$  et  $\bar{c}^*$  parallèle à  $\bar{c}$  avec  $|\bar{c}^*| = \frac{1}{c}$ . La figure II-9 illustre ces différents systèmes d'axes.

La direction  $[u v w t]^*$  (avec  $u + v + w = 0$ ) est alors perpendiculaire au plan  $(u v w t)$  du réseau direct. De plus, le produit scalaire de vecteurs du réseau direct et/ou réciproque a une forme analytique analogue à celle des vecteurs de  $E_3$  repéré par un référentiel orthonormé. Ainsi le produit scalaire de  $\bar{b} = [h k i l]$  et  $\bar{b}^* = [h' k' i' l']$  est  $\bar{b} \cdot \bar{b}^* = hh' + kk' + ii' + ll'$ . La condition nécessaire et suffisante pour que deux vecteurs soient orthogonaux est donc  $hh' + kk' + ii' + ll' = 0$ . Cette règle sera largement utilisée en microscopie électronique pour la caractérisation des vecteurs de Bürgers.

Nous avons reporté en annexes quelques éléments complétant ce chapitre de généralités (Annexe 1 : coupes du réseau réciproque. Annexe 2 : Facteurs de diffusion atomique de Si et O. Annexe 3 : Angles entre plans cristallographiques. Valeurs de  $d$ ,  $\frac{1}{d}$ ,  $|F_g|^2$  (facteur de

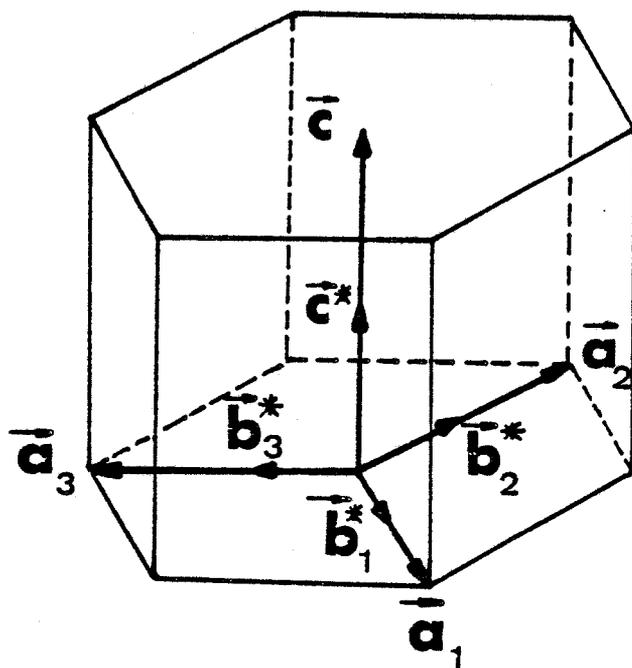


FIGURE II-9. Axes du réseau direct et du réseau réciproque.

structure) et  $\xi_g$  (distance d'extinction) pour quelques (h k i l).

Annexe 4 : Projections stéréographiques de pôles (0001) (10 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0) (10 $\bar{1}$ 1) ).

## II - 2. MODELE CRISTALLOGRAPHIQUE SIMPLIFIE ET DESCRIPTION DES DEFAUTS STRUCTURAUX.

### II-2.1. Modèle cristallographique simplifié.

Respectivement aux axes  $\bar{a}_1$   $\bar{a}_2$   $\bar{a}_3$  et  $\bar{c}$ , les trois atomes de silicium de la maille élémentaire ont pour coordonnées (dans les axes intrinsèques)  $u\bar{a}_1$ ,  $u\bar{a}_2 + \frac{\bar{c}}{3}$  et  $u\bar{a}_3 + \frac{2\bar{c}}{3}$  (quartz droit) et  $u\bar{a}_1$ ,  $u\bar{a}_2 + \frac{2\bar{c}}{3}$  et  $u\bar{a}_3 + \frac{\bar{c}}{3}$  (quartz gauche) avec  $u = 0,465$  en phase  $\alpha$  et  $u = 0,5$  en phase  $\beta$ . Considérons le réseau de Bravais hexagonal et plaçons sur ce réseau tous les atomes de silicium de cote 0 (  $(\lambda + u)\bar{a}_1 + \mu\bar{a}_2 + \nu\bar{a}_3$   $\lambda, \mu, \nu \in Z$ ). Nous obtenons la figure II-10. Par rotation de  $120^\circ$  autour de  $\bar{c}$  de cette configuration et translation de  $\frac{\bar{c}}{3}$ , on obtient les atomes de silicium de la deuxième couche et continuant cette opération (nouvelle rotation de  $120^\circ$  et translation de  $\frac{\bar{c}}{3}$ ) on obtient les atomes de la troisième couche. La superposition de ces trois couches donne la structure du quartz droit (des rotations de  $-120^\circ$  et les mêmes translations successives de  $\frac{\bar{c}}{3}$  auraient conduit à du quartz gauche) dans laquelle ne figurent que les atomes de silicium. Cette structure est représentée sur la figure II-11. Les pseudo-liaisons Si-Si sont symbolisées par des barres. Ce modèle est compatible avec le modèle des sphères non liantes et préserve la structure tétraédrique. L'annexe 5 donne les caractéristiques géométriques des liaisons Si-Si.

Il est maintenant possible de compléter cette représentation en donnant les projections de la structure selon d'autres directions cristallographiques. La figure II-12 représente la structure parfaite vue selon les plans (2  $\bar{1}$   $\bar{1}$  0) (0  $\bar{1}$   $\bar{1}$  0) et perpendiculairement à une direction  $\overline{c+a}$  (plan proche de (1 0  $\bar{1}$  2)). Dans le cas où deux liaisons ont la même projection nous avons indiqué deux barres. Dans le cas du quartz  $\alpha$ , l'énantio-

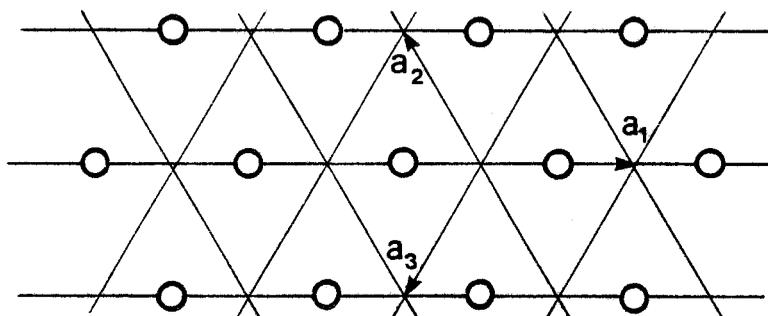


Figure II-10. Réseau de Bravais et atomes de silicium de cote 0.  
Projection perpendiculaire à  $\bar{c}$ .

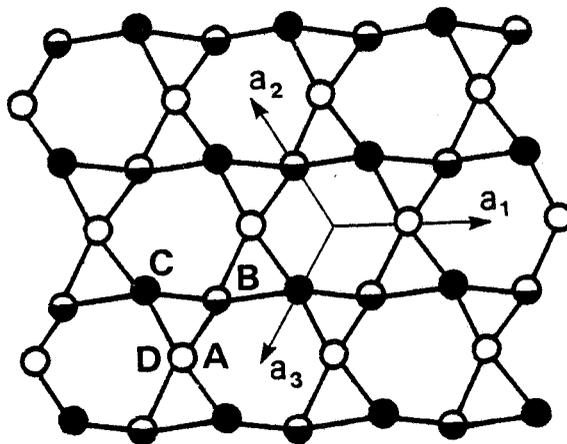


Figure II-11. Projection sur le plan de base de la structure simplifiée.  
O atome de silicium de cote 0.  $\bullet$  cote  $\frac{c}{3}$ ,  $\bullet$  cote  $\frac{2c}{3}$ .  
Quartz  $\alpha$  droit.

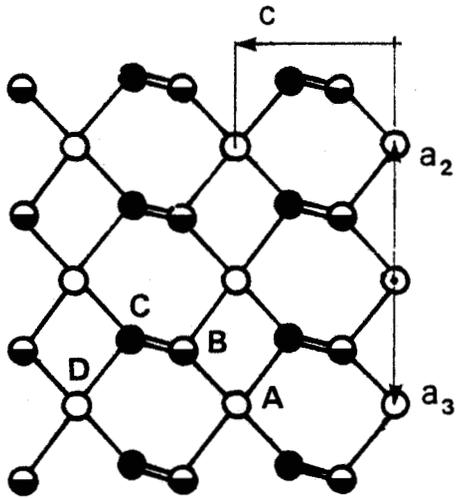


Figure II-12.a.

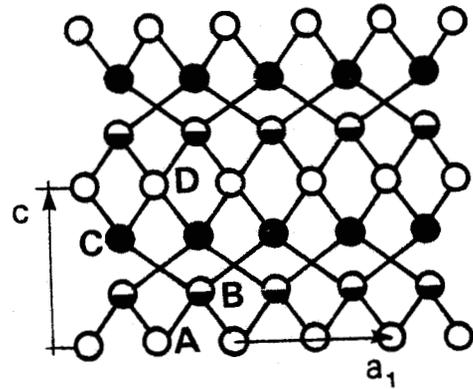


Figure II-12.b.

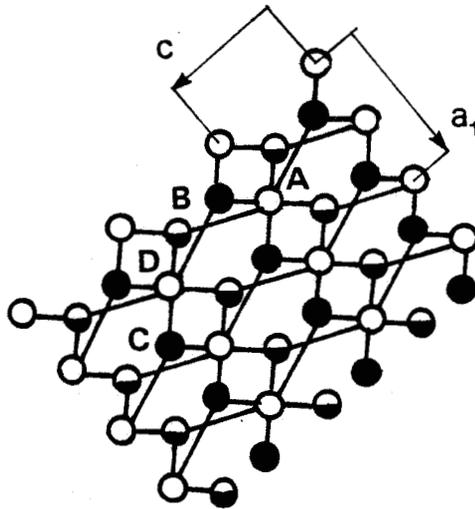


Figure II-12.c.

Figure II-12. Projections de la structure simplifiée vues selon :  
 a)  $(2 \bar{1} \bar{1} 0)$ , b)  $(0 1 \bar{1} 0)$  et c) selon un plan proche de  $(1 0 \bar{1} 2)$ . ABCD.... symbolise une chaîne de tétraèdres.

morphisme est visible. La figure II-13 représente les vues  $(0\ 0\ 0\ 1)$  et  $(2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0)$  pour du quartz gauche, que l'on comparera avec la figure II-12. Sur  $(2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0)$  certaines liaisons se projettent à droite ou à gauche selon le caractère. Par contre, cet aspect disparaît en phase  $\beta$ , comme on peut le voir sur la figure II-14. Ces différentes projections montrent une similitude évidente avec les cristaux covalents [35].

## II - 2.2. Modélisation des macles du Dauphiné et du Brésil.

Ces macles sont très fréquentes dans les cristaux naturels et l'énergie de faute est par conséquent faible. Leurs structures seront très utiles dans la prévision des dissociations des dislocations. Nous les décrivons en faisant ressortir leur caractère mécanique.

### II - 2.2.1. Macle du Dauphiné.

Soit  $\alpha_1$  la variété  $\alpha$  correspondant aux positions  $u\bar{a}_1$ ,  $u\bar{a}_2 + \frac{c}{3}$  et  $u\bar{a}_3 + \frac{2c}{3}$ . Changeons  $u$  en  $1-u$ . Nous obtenons alors la variété  $\alpha_2$ . La coexistence  $\alpha_1/\alpha_2$  constitue la macle du Dauphiné (en phase  $\beta$ ,  $u = 0,5$ , de sorte que ce changement de  $u$  en  $1-u$  ne déplace aucun atome. De plus la position moyenne entre les phases  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$   $\frac{u+1-u}{2} = 0,5$  correspond à la phase  $\beta$ . Certains auteurs [50] considèrent d'ailleurs la phase  $\beta$  comme une configuration statistique moyenne correspondant à un état vibratoire des atomes autour de leurs positions d'équilibre dans les phases  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ ). La figure II-15 représente une telle macle avec pour plan d'accolement un plan prismatique de première espèce du type  $\{10\bar{1}0\}$ , mais ces macles peuvent apparaître le long de n'importe quel plan [39]. Il est possible de générer une telle macle par cisaillements successifs ce qui prouve son caractère mécanique. Dans le cas de la figure II-15, les cisaillements sont contenus dans le plan de base. Le niveau 0 étant fixe (ainsi que tous les niveaux en dessous de lui), la partie supérieure est translaturée de  $(1-2u)\bar{a}_1$  (entre les niveaux 0 et  $\frac{c}{3}$ ). Le niveau adjacent, entre  $\frac{c}{3}$  et  $\frac{2c}{3}$  est à son tour cisailé de  $(1-2u)(\bar{a}_3 - \bar{a}_2)$  et le niveau suivant (entre  $\frac{2c}{3}$  et  $c$ )

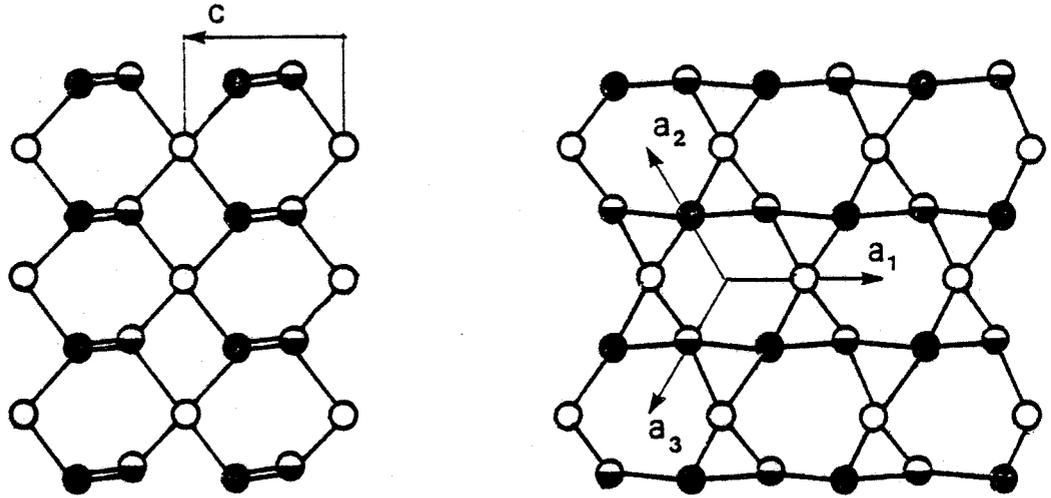


Figure II-13. Projections  $(0\ 0\ 0\ 1)$  et  $(2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0)$  pour du quartz  $\alpha$  gauche. Comparer avec les mêmes vues de la figure II-12.

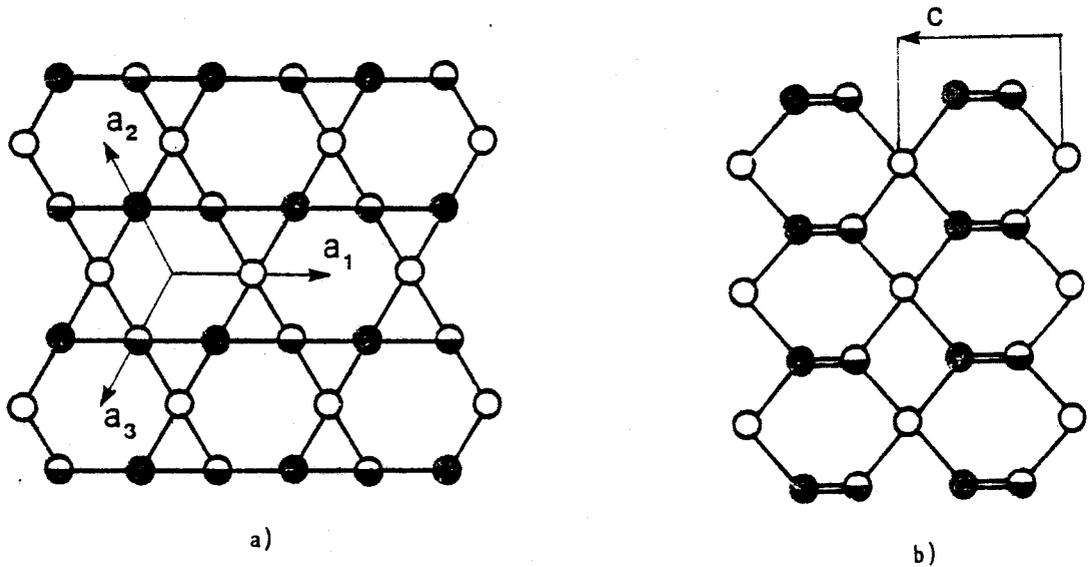


Figure II-14. Projections a)  $(0\ 0\ 0\ 1)$ , b)  $(2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0)$  et c)  $(0\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0)$  pour du quartz  $\beta$ . Le caractère droit ou gauche n'est plus visible (sauf sur  $(0\ 0\ 0\ 1)$ ).

est cisailé de  $-(1-2u)\bar{a}_3$ . Ces trois cisaillements induisent une macle d'épaisseur  $|\bar{c}|$  dans une région balayée par des dislocations de très petits vecteurs de Burgers  $(1-2u)a \approx 0,07 a$ . Des dislocations de ce type (de petits vecteurs de Burgers) sont observés dans d'autres silicates [51] et correspondent physiquement aux légères rotations admises entre tétraèdres autour de leurs sommets communs (il est à noter qu'aucune de ces petites dislocations ne rompt de liaison Si-O). Les dislocations sont situées dans le plan de macle et sur la figure II-15 elles sont dissociées en deux partielles colinéaires  $\frac{1}{2}(1-2u)\bar{a}$ . La faute associée est une tranche de quartz  $\beta$  [52]. Finalement, une telle macle du Dauphiné peut donc être générée par le glissement d'une dislocation de vecteur de Burgers nul dissociée en trois partielles glissant dans des plans de base adjacents selon la réaction :

$$0 + (1-2u)\bar{a}_2 + (1-2u)(\bar{a}_3 - \bar{a}_2) - (1-2u)\bar{a}_3$$

Le réseau de Bravais n'est pas affecté par ce maillage. Les macles du Dauphiné ne sont pas observables en microscopie optique conventionnelle. Nous nous intéressons ici à leur mise en évidence par microscopie électronique. Après les premières observations de Mc Laren et Phakey [53], Van Tendeloo [50] et Van Goethem [54] ont proposé l'étude complète du contraste. Celui-ci provient de la différence des facteurs de structure dans la matrice et dans la macle. Le meilleur contraste est obtenu en champ noir pour certaines réflexions comme le montre la figure II-16.

#### II - 2.2.2. Macle du Brésil.

Ce type de macle est directement lié à l'énantiomorphisme. Si la matrice est droite, la macle est gauche et vice-versa, de sorte qu'elles se correspondent comme dans un miroir de plan  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ . Ce type de macle existe donc aussi bien en phase  $\alpha$  qu'en phase  $\beta$ . Les plans d'accolement sont soit  $(0\ 0\ 0\ 1)$ , soit  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$  ([50] [54] à [56]). Leur caractère mécanique a

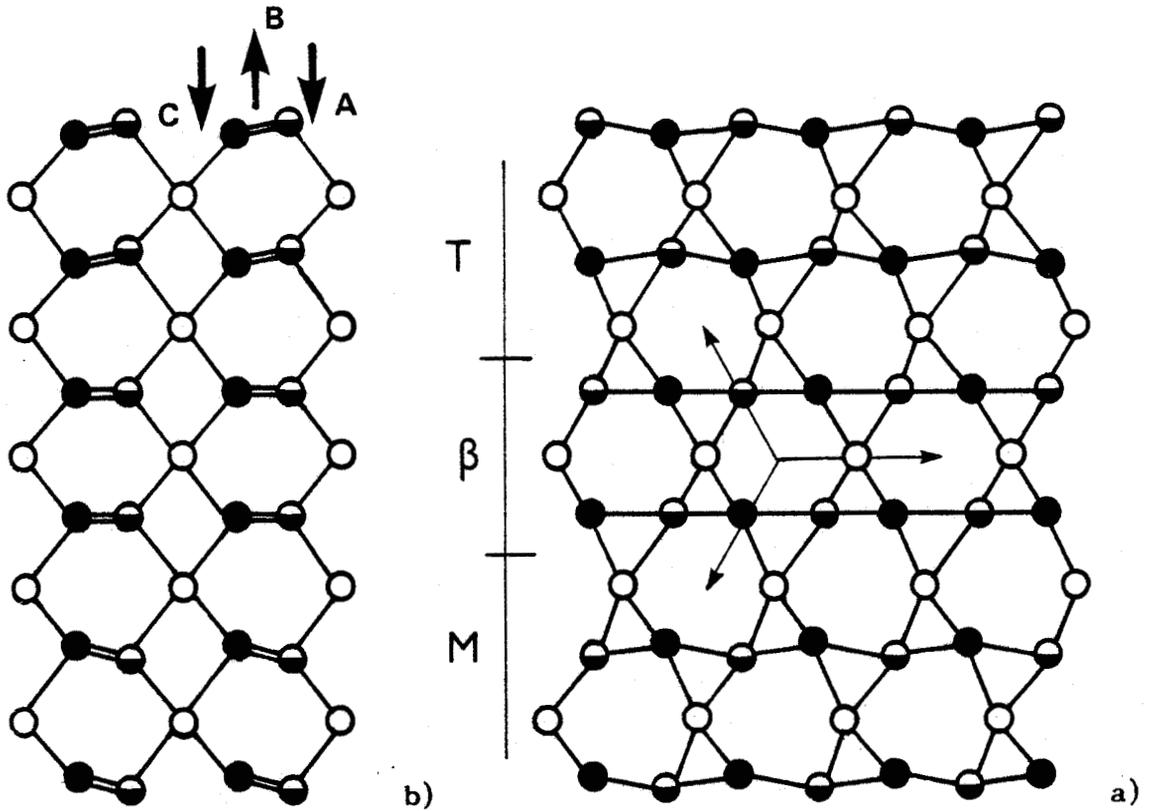


Figure II-15. Macle du Dauphiné vue en projection sur a) (0001) et b) ( $2\bar{1}\bar{1}0$ ).



Figure II-16. Micrographie électronique de macles du Dauphiné produites in situ par chauffage et refroidissement rapide. Champ noir  $\bar{g} = 10\bar{1}0$ .

été très longtemps discuté [52]. Cependant ces macles ont été observées dans des cristaux naturels déformés expérimentalement [56]. Nous avons donc cherché et sommes parvenu à en donner une description mécanique. Dans le modèle simplifié, une macle du Brésil de plan d'accolement (0001) s'obtient de la façon suivante :

Partant de quartz droit on pratique :

- un premier cisaillement  $u\bar{a}_1 \simeq 0.5\bar{a}_1$  du niveau 0, de sorte que les atomes de silicium du plan cisailé se déplacent de la position  $u\bar{a}_1 \pmod{\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3}$  en  $2u\bar{a}_1 \simeq \bar{a}_1 \pmod{\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3}$  dans le canal parallèle à l'axe  $\bar{c}$  observé en projection (0001).
- un deuxième cisaillement  $(1-u)\bar{a}_1$  du niveau  $\frac{\bar{c}}{3}$ .
- pas de cisaillement du niveau  $\frac{2\bar{c}}{3}$ .

On obtient ainsi une couche de quartz gauche de hauteur  $|\bar{c}|$ . En renouvelant cette succession de cisaillements sur les plans supérieurs cette macle s'étend. Pour ne pas détruire la pseudo-hybridation  $sp^3$ , la macle ne peut donc croître que par épaisseur  $|\bar{c}|$ . La dislocation de macle est ainsi constituée par un ensemble de deux partielles  $u\bar{a}_1$  et  $(1-u)\bar{a}_1$  dans deux plans de base adjacents.

Il y a évidemment deux autres macles équivalentes obtenues par les opérations de symétrie  $3_1$  ou  $6_2$  du cristal. Les trois vecteurs de cisaillement possibles de ces macles dans le plan de base sont donc  $u\bar{a}_1$ ,  $u\bar{a}_2$  et  $u\bar{a}_3$  (aux niveaux respectifs 0,  $\frac{\bar{c}}{3}$  et  $\frac{2\bar{c}}{3}$ ). Une telle macle est représenté sur la figure II-17 où sont indiqués les cisaillements successifs. Dans cette vue la macle apparaît par la superposition de deux motifs losange (au lieu d'un losange et un motif hexagonal dans la structure parfaite).

Une succession analogue de cisaillements parallèlement au plan  $(0\ 1\ \bar{1}\ 1)$  conduit à une macle de plan d'accolement  $(0\ 1\ \bar{1}\ 1)$  (figure II-18).

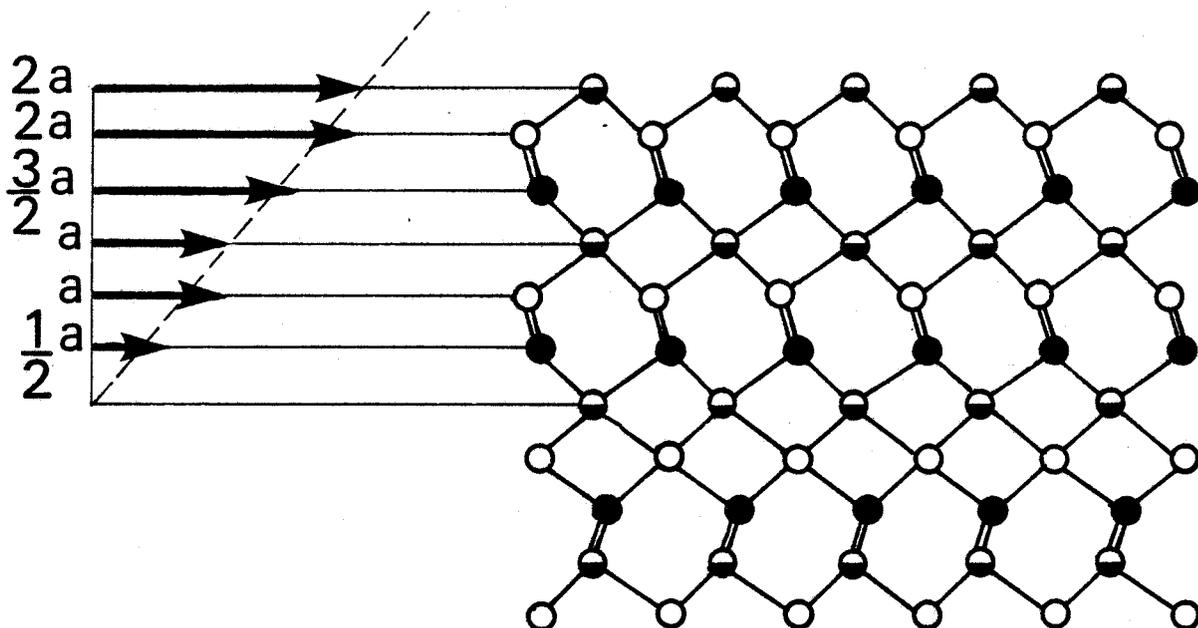


Figure II-17. Schéma d'une macle du Brésil de plan d'accolement  $(0\ 0\ 0\ 1)$ . Les cisaillements successifs sont représentés. Vue selon un plan  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ .

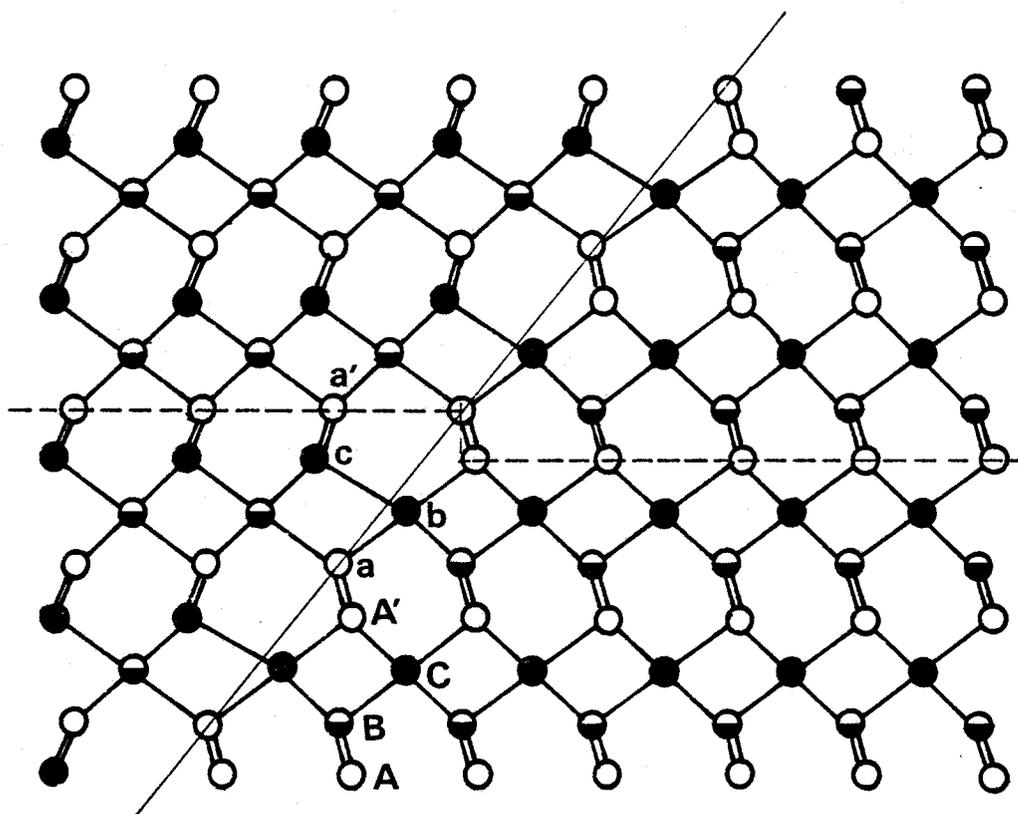


Figure II-18. Macle du Brésil. Le plan d'accolement est du type  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ . Plan de figure  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ . Le caractère mécanique n'est pas décelable dans ce schéma.

L'hélice droite ABCA'... se transforme en l'hélice gauche abca',... et le réseau de Bravais est inchangé. Le joint de macle apparaît en microscopie électronique comme une faute d'empilement mais le contraste provient ici du changement de facteur de structure. L'équivalent du vecteur de faute est  $\bar{a}_1/2$ ,  $\bar{a}_2/2$  ou  $\bar{a}_3/2 + \bar{c}/3$  pour les trois types de macles possibles, mais un choix judicieux des axes de référence dans la macle et dans la matrice permet d'obtenir des "vecteurs de fautes" équivalents pour les macles des six plans  $\{10\bar{1}1\}$  [57].

Contrairement aux macles du Dauphiné, les macles du Brésil sont observables en microscopie optique (en lumière polarisée). Rayons X [58] et microscopie électronique ([50] et [54] à [57]) ont été aussi largement utilisés. A titre d'illustration la figure II-19 représente une micrographie électronique de macles du Brésil issues d'une améthyste (les améthystes sont généralement riches en macles du Brésil de croissance sans que l'on en connaisse l'origine).

### II - 2.3. Structures de coeur des dislocations.

Indépendamment de toutes considérations de déformation plastique, nous allons décrire dans cette partie, à l'aide du modèle structural simplifié les structures de coeur des dislocations possibles du quartz. Les systèmes de glissement du quartz sont nombreux (voir chapitre I) et il serait fastidieux de présenter ici les structures de coeur de toutes les dislocations. Nous nous bornerons aux dislocations de vecteurs de Burgers  $\bar{a}$  glissant dans  $\{10\bar{1}0\}$  et  $(0001)$ . Les résultats présentés ci-dessous s'étendent aisément aux autres dislocations.

#### II - 2.3.1. Dislocations $\bar{a}$ contenues dans $\{10\bar{1}0\}$

La figure II-20 représente une dislocation coin de vecteur de Burgers  $\bar{a}$ , contenue dans  $(01\bar{1}0)$  (le caractère coin est fréquemment observé en MET pour ces dislocations. voir chapitre III). La dislocation est vue

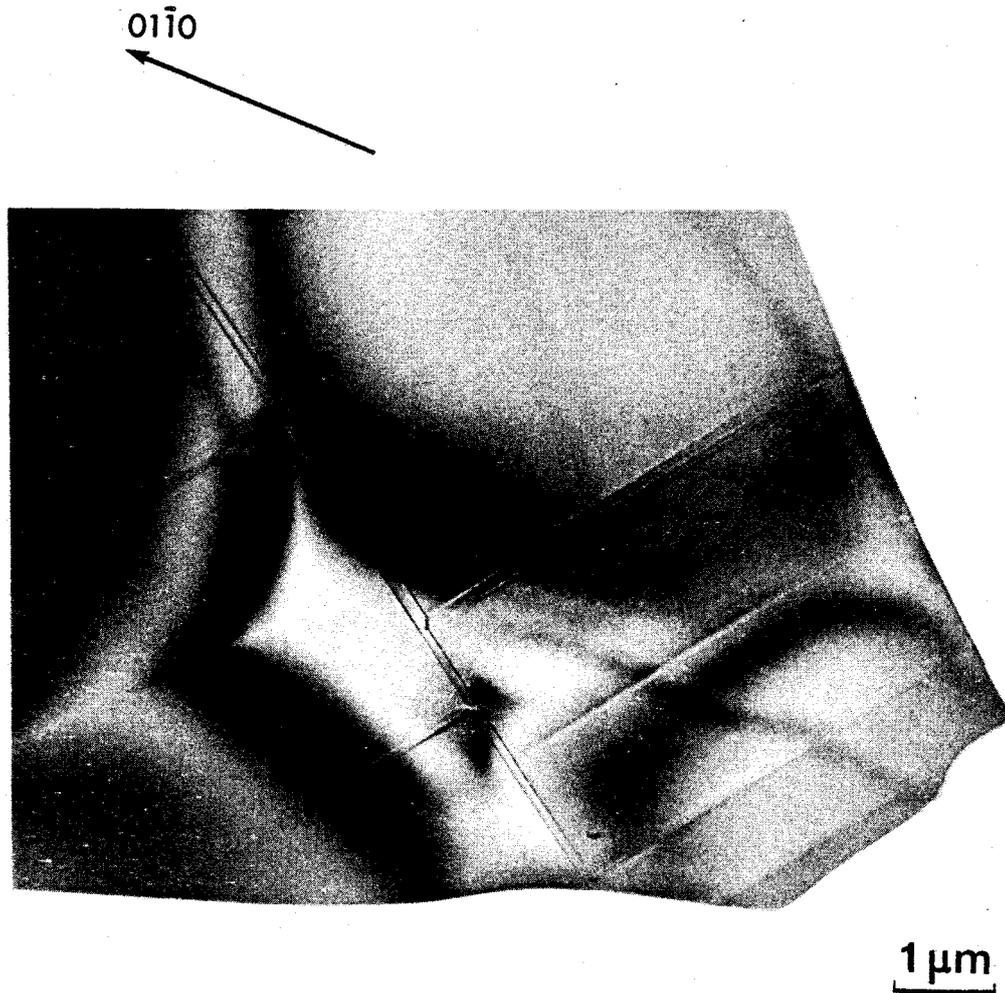


Figure II-19. Micrographie électronique de macles du Brésil dans une améthyste. Il s'agit de macles dans des plans  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ .

debout, le plan de glissement est perpendiculaire au plan de figure qui contient le vecteur de Burgers. Le dessin montre qu'il y a deux liaisons pendantes non saturées par longueur  $|\bar{c}|$  de ligne. Selon le niveau de la coupure, ces deux liaisons pendantes peuvent être sur le même atome ou sur deux atomes différents. On passe d'une configuration à l'autre par montée de valeur  $\frac{1}{4} [0 1 \bar{1} 0]$ . Dans les deux cas la répulsion électrostatique est forte ce qui peut suggérer une dissociation. Enfin, la densité de liaisons pendantes est élevée ( $= \frac{2}{|\bar{c}|} = 0,37 \text{ \AA}^{-1}$ ).

En remarquant que le demi-plan supplémentaire peut être divisé en deux parties, il est possible de dissocier la dislocation parfaite. La figure II-21 représente cette dissociation en deux partielles colinéaires de vecteurs de Burgers  $\frac{\bar{a}_1}{2}$ . La faute qui en résulte est dans le plan de glissement et conserve les relations de premiers voisins. La seule modification qui intervient peut être décrite par une rotation entre deux tétraèdres adjacents autour de leur sommet commun, comme dans le cas des macles du Brésil. L'énergie de la faute doit donc être comparable à celle d'une macle du Brésil, c'est à dire faible.

#### II - 2.3.2. Dislocations $\bar{a}$ contenues dans (0001).

Les dislocations  $\bar{a}$  basales du quartz présentent fréquemment une orientation préférentielle à  $60^\circ$  du vecteur de Burgers (voir chapitres I et III) comme les dislocations du glissement (111) des semi-conducteurs. Si ou Ge. La figure II-22 représente une telle dislocation vue de bout. Comme dans le cas précédent, le coeur montre deux liaisons pendantes par longueur  $|\bar{a}|$  de ligne (soit une densité de  $\frac{2}{|\bar{a}|} = 0,407 \text{ \AA}^{-1}$ ) situées sur deux atomes différents ou sur le même, selon le niveau de la coupure. Au cours de son glissement, la dislocation passe d'ailleurs successivement par ces deux configurations. Dans ce cas encore, les liaisons pendantes sont issues d'atomes de même type, ce qui entraîne une forte répulsion et suggère une dissociation.

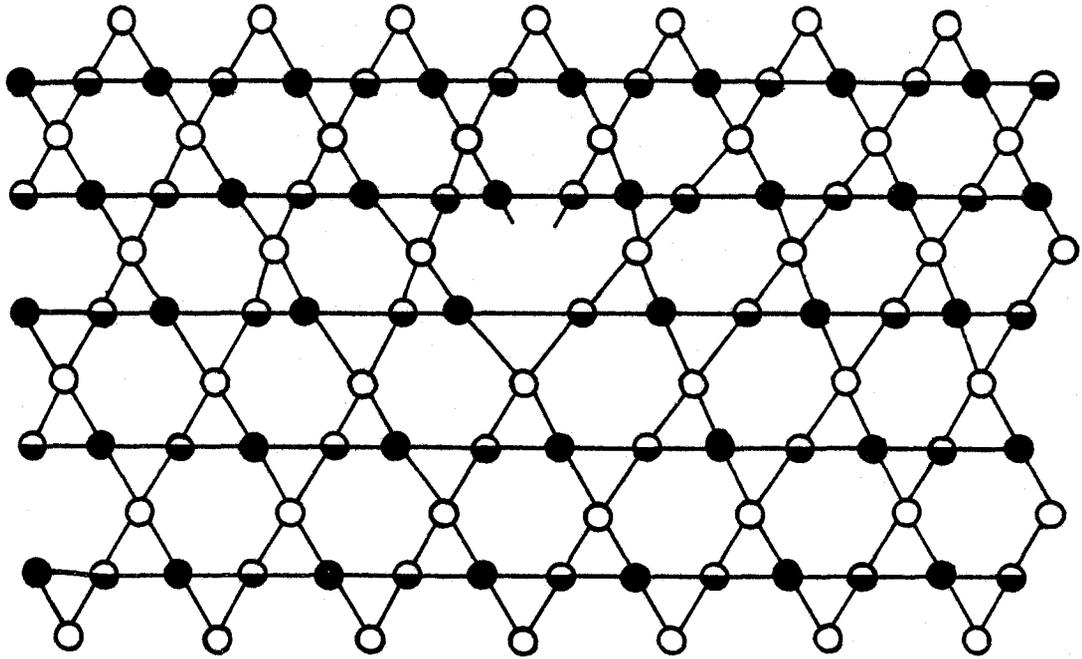


Figure II-20. Dislocation coin parfaite de vecteur de Burgers  $\bar{a}_1$  glissant dans  $(0\ 1\ \bar{1}\ 0)$ . Le coeur fait apparaître deux liaisons pendantes.

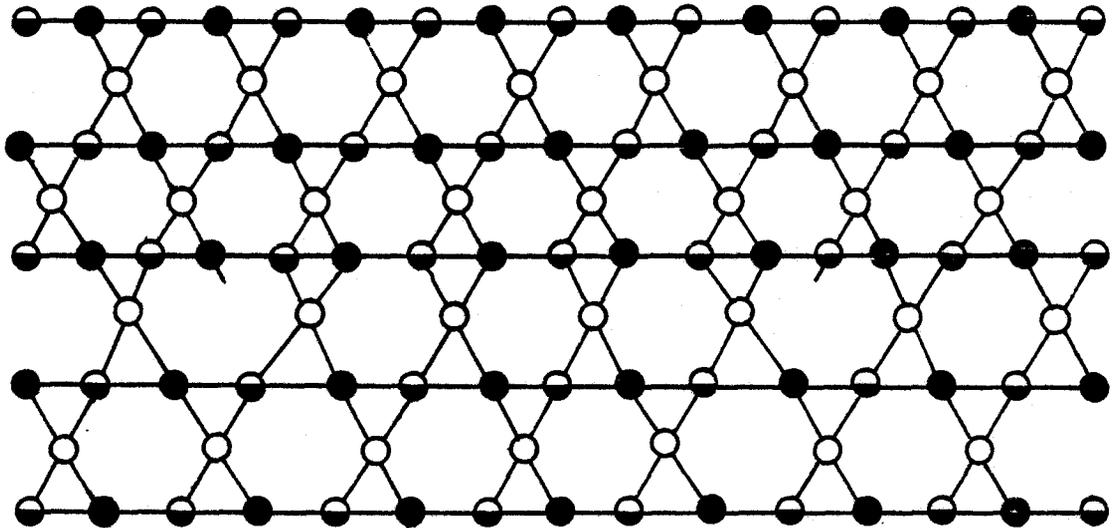


Figure II-21. Dislocation  $\bar{a}_1$  coin glissant dans  $(0\ 1\ \bar{1}\ 0)$  dissociée en deux partielles colinéaires  $\frac{\bar{a}_1}{2}$ . La faute qui en résulte a localement la structure d'une maille du Brésil.

Compte tenu de la structure, la décomposition en partielles de Schokley n'est pas possible ici. La seule réaction de dissociation conduisant à une faute de faible énergie est à nouveau une décomposition en deux partielles colinéaires de vecteurs de Burgers  $\frac{\bar{a}}{2}$ . Cependant, pour préserver l'hybridation  $sp^3$ , il est indispensable d'étendre la faute sur plusieurs plans atomiques adjacents. La configuration finale est donc une dislocation zonale, semblable à celle que Kronberg [59] (et par la suite Amelinckx [60]) a décrit dans les structures hexagonales compactes. La faute ainsi obtenue est représentée sur la figure II-23. Elle se caractérise, dans le modèle simplifié, par la superposition de quatre hexagones au lieu d'un hexagone et d'un losange comme dans la structure parfaite (lorsque l'on change le niveau de coupure, il est possible d'obtenir la superposition de quatre losanges).

Donnons la succession des cisaillements à effectuer pour obtenir une telle faute. Supposons un cristal droit et construisons la faute associée à une dislocation de vecteurs de Burgers  $\bar{a}_2$ . Il faut procéder à :

- un cisaillement  $u\bar{a}_2$  entre les niveaux 0 et  $\frac{c}{3}$ , la partie inférieure restant fixe ( $u = 0,465$  en phase  $\alpha$  et  $0,5$  en phase  $\beta$ ). Sans autre cisaillement, cette opération engendre des liaisons coplanaires et détruit l'hybridation  $sp^3$ . Il est par conséquent indispensable de cisailer les plans supérieurs.
- un cisaillement  $u\bar{a}_3$  entre les niveaux  $\frac{c}{3}$  et  $\frac{2c}{3}$ . Cette opération rétablit le bon environnement au niveau  $\frac{2c}{3}$ . De plus, on est maintenant en présence d'une dislocation de vecteur de Burgers  $u\bar{a}_2 + u\bar{a}_3 = -u\bar{a}_1$ . Il convient donc de continuer les cisaillements sur les plans supérieurs.
- un dernier cisaillement  $-u\bar{a}_3$  entre les niveaux  $\frac{2c}{3}$  et  $c$  rétablit à la fois le vecteur de Burgers  $u\bar{a}_2$  et la configuration de l'hybridation  $sp^3$ .

La faute finale a une épaisseur  $|\bar{c}|$ . C'est une micromacle du Brésil limitée par deux frontières entre les niveaux 0 et  $\frac{c}{3}$  et  $c$  et  $\frac{4c}{3}$ . La positio

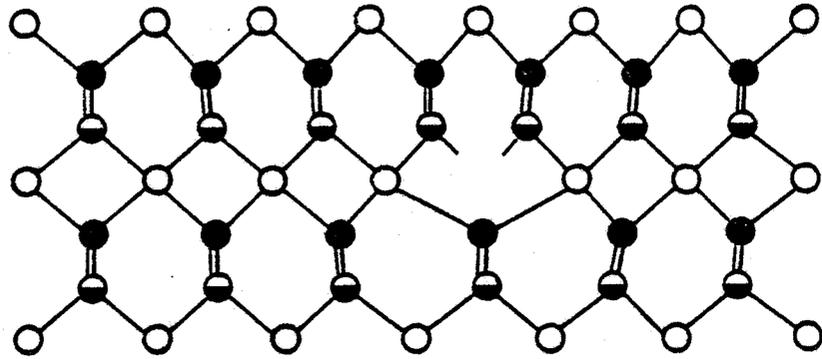


Figure II-22. Dislocation  $\bar{a}$  parfaite à caractère  $60^\circ$  glissant dans  $(0\ 0\ 0\ 1)$ .

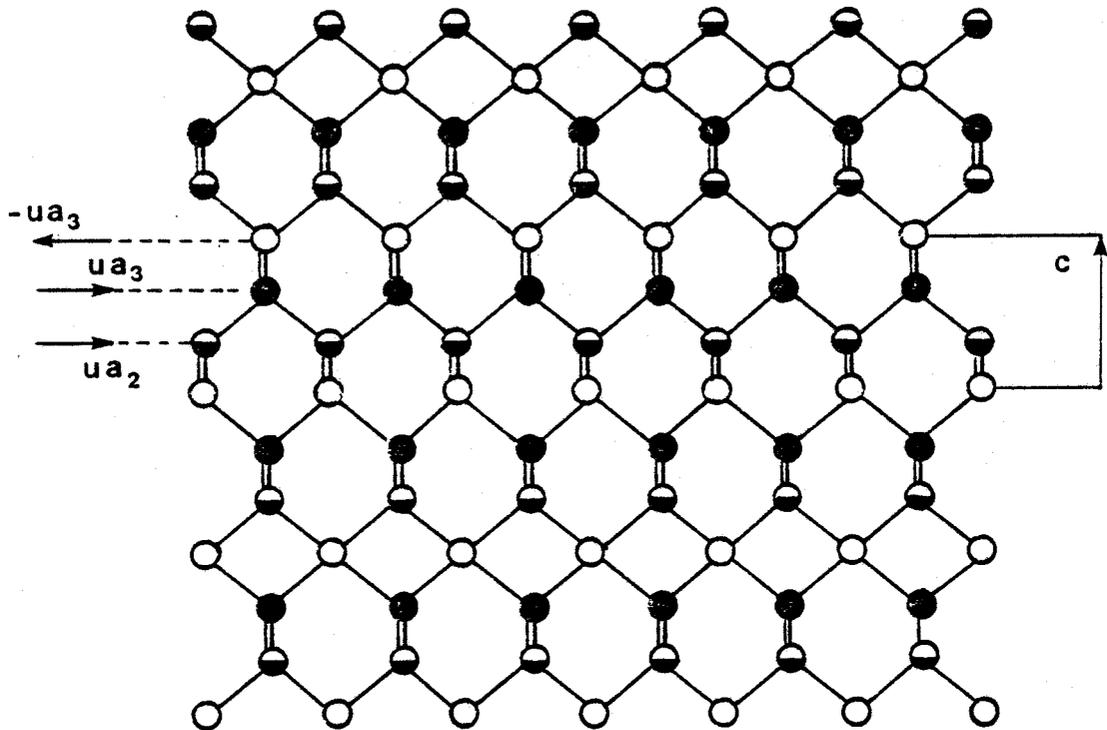


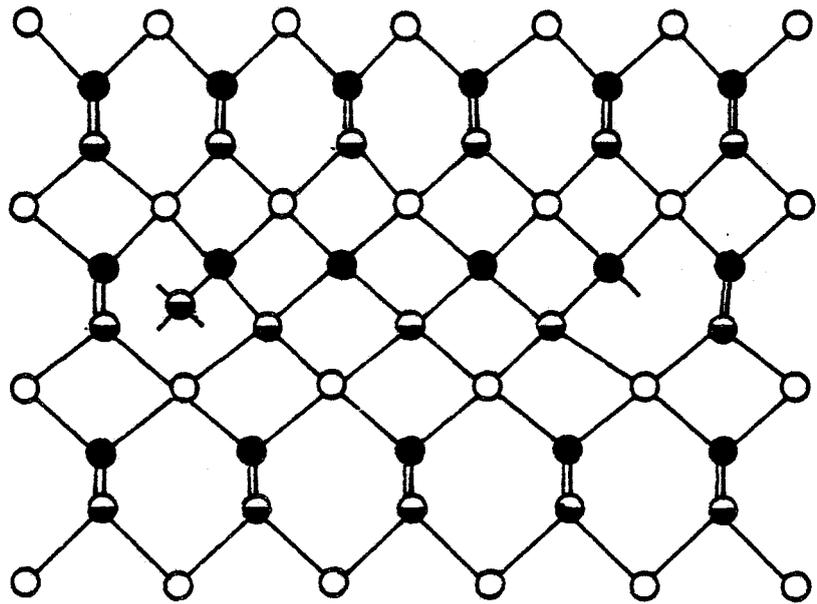
Figure II-23. Faute correspondant à la dissociation zonale de la dislocation de la figure 22. La faute s'étend sur trois plans atomiques adjacents. Dans la structure  $\beta$  représentée,  $u = 0.5$ .

de cette dislocation zonale n'est pas quelconque dans la maille. En cherchant une succession de cisaillements sur des plans situés en-dessous du niveau précédent, on détruit l'environnement (pseudo-hybridation  $sp^3$ ). Pour obtenir une dislocation avec son dipôle ( $u\bar{a}_3$ ,  $-u\bar{a}_3$ ) "en dessous" (par opposition au cas précédent que l'on dira "dipôle dessus"), il est indispensable de changer le niveau du premier cisaillement. Dans le cas de la dislocation de vecteur de Burgers  $\bar{a}_2$ , le premier cisaillement doit avoir lieu entre les niveaux  $\frac{2c}{3}$  et  $\frac{c}{3}$ , de valeur  $u\bar{a}_2$ , suivi d'un cisaillement  $-u\bar{a}_1$  entre les niveaux  $\frac{c}{3}$  et 0 et pour restituer à la fois le vecteur de Burgers désiré et le bon environnement, il faut procéder à un dernier cisaillement  $u\bar{a}_1$  entre les niveaux 0 et  $-\frac{c}{3}$ . Cet exemple illustre la grande diversité des dissociations possibles des dislocations basales. Ces dissociations sont associées à des dipôles "dessus" ou "dessous" selon le niveau de coupure. Le signe du dipôle peut être inversé. Les dipôles dépendent du vecteur de Burgers et enfin des variétés droite ou gauche du cristal. Le tableau II-3 résume toutes ces possibilités. Outre la faute associée à ces dissociations, nous pouvons aussi déterminer la structure de coeur de chacune des partielles. Pour une dislocation de vecteur de Burgers donné, quatre cas sont à considérer a priori. La dislocation peut avoir son dipôle "dessus" ou "dessous" dans les variétés droite ou gauche. En fait, d'un point de vue structural ces quatre possibilités se réduisent à deux, reportées sur la figure II-24. Dans un premier cas, il y a une liaison pendante sur une partielle et trois sur l'autre partant du même atome. Dans le deuxième cas les deux partielles sont symétriques avec trois liaisons pendantes de part de d'autres.

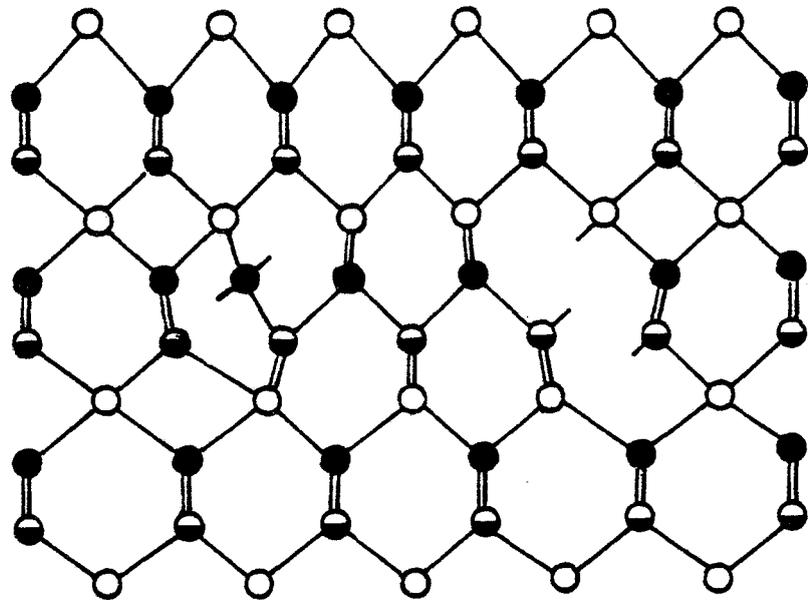
Dans le glissement basal, avec les trois vecteurs de Burgers  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$  et  $\bar{a}_3$  on peut s'attendre à des jonctions du type  $\bar{a}_1 + \bar{a}_2 + -\bar{a}_3$ . Le caractère zonal de ces dislocations complique singulièrement ces jonctions. Nous avons représenté sur la figure II-25 la jonction d'une dislocation dissociée  $\bar{a}_1$  (de caractère  $60^\circ$ ) et d'une dislocation  $\bar{a}_2$  (de caractère  $120^\circ$ ). Le résultat est une dislocation vis  $\bar{a}_3$  constituée de trois partielles. Les deux partielles extérieures prennent la forme arrondie

dislocations	quartz droit		quartz gauche	
	dipôle dessus	dipôle dessous	dipôle dessus	dipôle dessous
$a_1$	5c/3	—	—	—
	4c/3	$-a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_2/2$	—	$-a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_3/2$
	c	$a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_2/2$	$a_1/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_1/2$	$a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_3/2$
	2c/3	$a_1/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_1/2$	$-a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_3/2$	$a_1/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_1/2$
	c/3	—	$a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_3/2$	—
	0	—	—	$-a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_2/2$
$a_2$	4c/3	—	—	—
	c	—	—	$a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_2/2$
	2c/3	$-a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_3/2$	—	$-a_1/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_1/2$
	c/3	$a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_3/2$	$a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_2/2$	$a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_3/2$
	0	$a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_2/2$	$-a_1/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_1/2$	—
	-c/3	—	$a_1/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_1/2$	—
$a_3$	4c/3	—	—	—
	c	$-a_1/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_1/2$	—	$-a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_2/2$
	2c/3	$a_1/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_1/2$	$a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_3/2$	$a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_2/2$
	c/3	$a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_3/2$	$-a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_2/2$	$a_3/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_3/2$
	0	—	$a_2/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow a_2/2$	—
	-c/3	—	—	$-a_1/2 \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow -a_1/2$

Tableau II-3. Structure de coeur des dislocations zonales  $\bar{a}$  (0 0 0 1) pour les quartz droit et gauche.



a)



b)

Figure II-24. Structure des partiels dans le cas des dislocations zonales. Ces deux cas se réfèrent aux deux éventualités dipôle "dessus" (a) et dipôle "dessous" (b).

habituelle ; ce sont des dislocations  $u\bar{a}_1$  et  $u\bar{a}_2$  de caractère  $120^\circ$  et  $60^\circ$ . La partielle centrale est une  $u\bar{a}_3$  vis et un noeud se forme avec les deux autres partielles intérieures  $u\bar{a}_1$  et  $u\bar{a}_2$  (de caractère  $60^\circ$ ). On obtient ainsi la configuration très particulière de la figure II-25 b. Une telle configuration a été observée en microscopie électronique en utilisant la technique des faisceaux faibles [61]. Sur la micrographie (figure II-26) les deux partielles arrondies sont visibles ainsi que le noeud central anguleux. Les conditions de diffraction employées sont telles que la partielle centrale  $u\bar{a}_3$  est hors de contraste (les réflexions donnant un bon contraste sont du type  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$  et  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$ . Il est donc impossible de voir simultanément des dislocations de vecteurs de Burgers  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$  et  $\bar{a}_3$ ).

Etant donné que pour chaque dislocation il existe deux modes de dissociation, il y a quatre types possibles de jonction. Ces différentes possibilités sont reportées dans le tableau II-4. Il est naturellement impossible de vérifier chacune de ces possibilités en microscopie électronique traditionnelle puisqu'elles conduisent toutes à des configurations finales qui apparaissent identiques en MET.

Nous venons de développer en détail les structures de coeur possibles des dislocations  $\bar{a}$  contenues dans  $(0\ 0\ 0\ 1)$  et  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$ . La même méthode permettrait d'obtenir les structures de coeur des autres dislocations glissant dans les plans de glissement supposés.

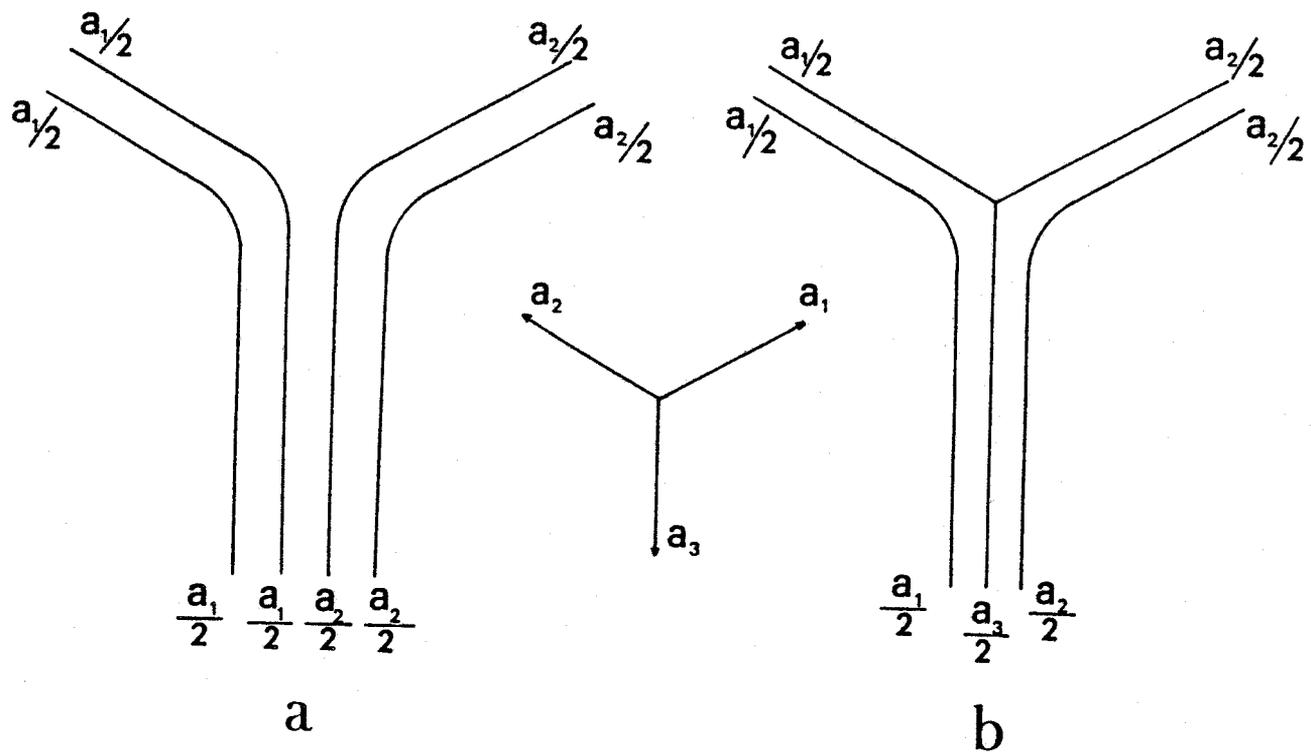


Figure II-25. Schéma d'une jonction dans le plan de base. a) avant formation, b) après formation. Le noeud étendu a une forme très particulière (Voir le texte).

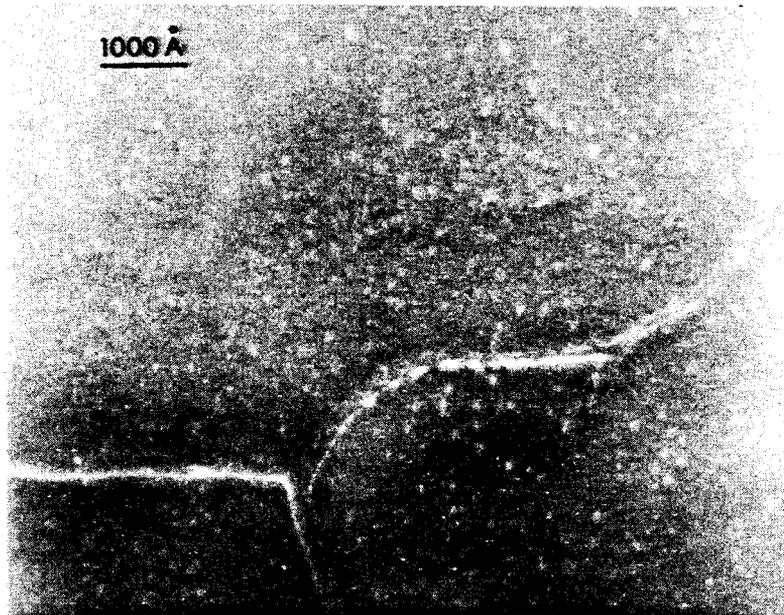
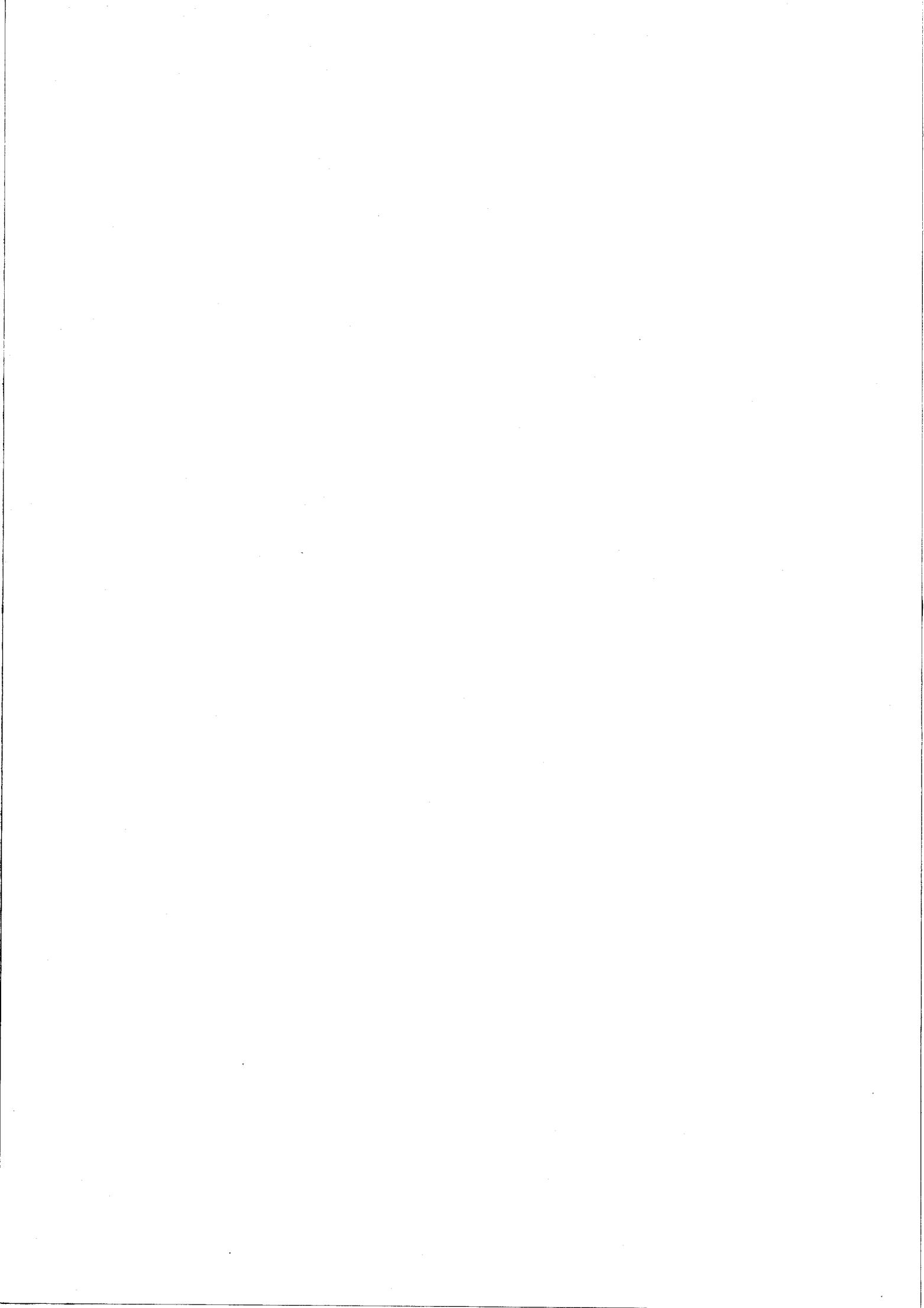


Figure II-26. Micrographie électronique d'un noeud étendu de dislocation  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$  et  $\bar{a}_3$  dans le plan de base. Méthode des faisceaux faibles. On observe bien les parties extérieures arrondies et le noeud anguleux central. La 3ème partie  $\bar{a}_2/2$  intermédiaire est hors de contraste compte tenu des conditions de diffraction.

STRUCTURES DE COEUR		
Avant la jonction		Après la jonction
$a_1$	$a_2$	$-a_3$
1	$2c/3$	$2c/3$
	$-a_2/2 \uparrow \sim \uparrow -a_2/2 \quad a_2/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_2/2$	
	$c/3$	$c/3$
	$a_2/2 \downarrow \quad \downarrow \quad a_2/2 \quad a_1/2 \downarrow \quad \downarrow \quad a_1/2$	
	0	0
$a_1/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_1/2 \quad -a_1/2 \uparrow \sim \uparrow \quad -a_1/2$		
		$-c/3$
2	c	c
	$-a_3/2 \uparrow \sim \uparrow \quad -a_3/2$	
	$2c/3$	$2c/3$
	$a_2/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_2/2 \quad a_3/2 \downarrow \quad \downarrow \quad a_3/2$	
	$c/3$	$c/3$
$-a_2/2 \uparrow \quad \uparrow \quad -a_2/2 \quad a_2/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_2/2$		
		0
$a_1/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_1/2$		
		$-c/3$
3	$4c/3$	$4c/3$
	$a_1/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_1/2$	
	c	c
	$-a_3/2 \uparrow \quad \uparrow \quad -a_3/2 \quad a_3/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_3/2$	
	$2c/3$	$2c/3$
$a_3/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_3/2 \quad -a_3/2 \uparrow \quad \uparrow \quad -a_3/2$		
		$c/3$
$a_2/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_2/2$		
		0
4	$4c/3$	$4c/3$
	$a_1/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_1/2$	
	c	c
	$-a_3/2 \uparrow \quad \uparrow \quad -a_3/2$	
	$2c/3$	$2c/3$
$a_3/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_3/2 \quad a_2/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_2/2$		
		$c/3$
$-a_1/2 \uparrow \quad \uparrow \quad -a_1/2$		
		0
$a_1/2 \downarrow \sim \downarrow \quad a_1/2$		
		$-c/3$

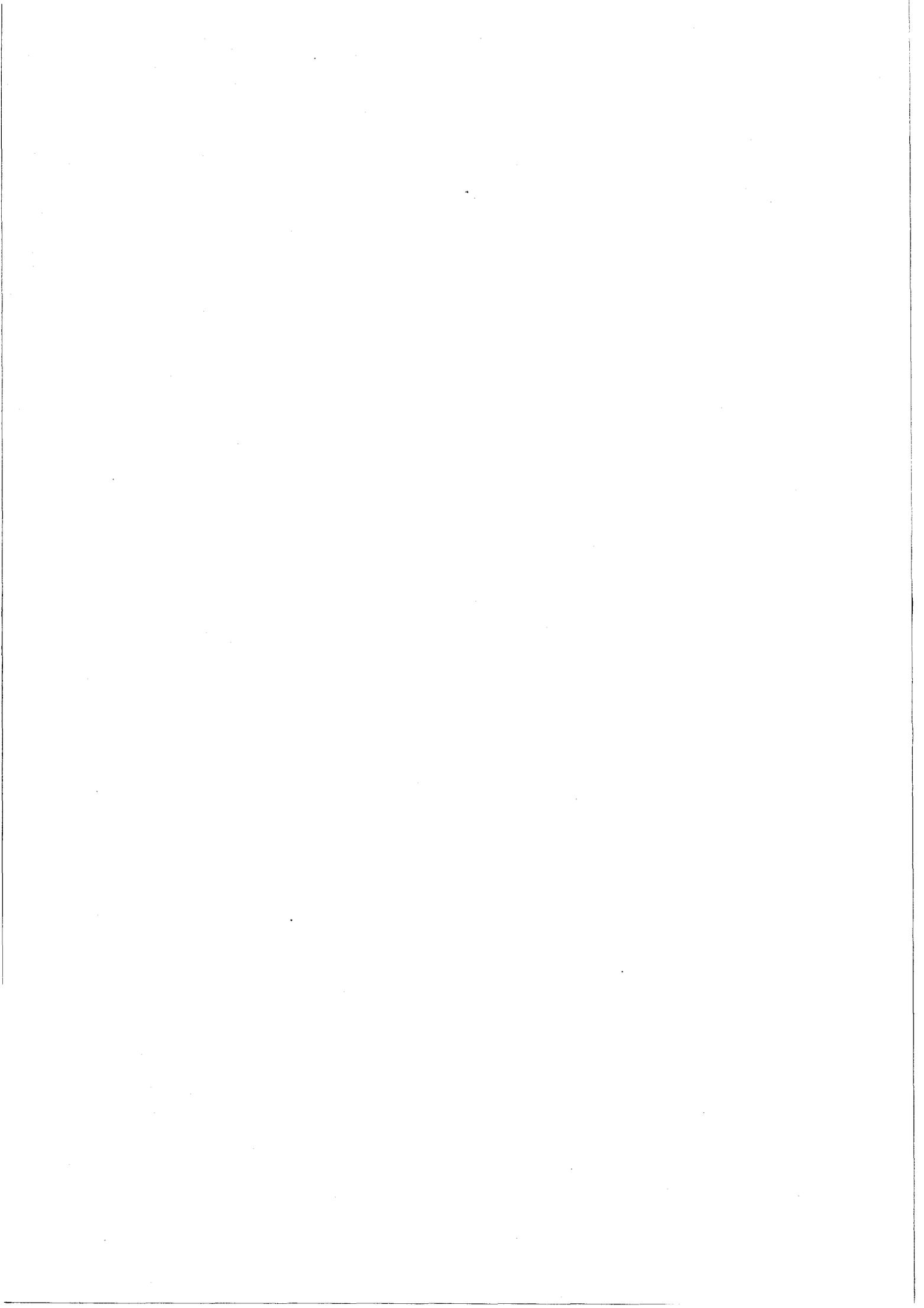
Tableau II-4. Différentes possibilités pour une jonction  $\bar{a}_1 + \bar{a}_2 \rightarrow -\bar{a}_3$  dans le plan de base (quartz droit).



# CHAPITRE 3

## DÉFORMATION PLASTIQUE. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

- III - 1. Méthodes expérimentales.....
- III - 2. Essais de déformations sur des échantillons de faible teneur  
en [OH].....
- III - 3. Essais de déformation sur des échantillons de quartz humide..



## CHAPITRE III

DÉFORMATION PLASTIQUE  
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans ce chapitre nous présentons l'ensemble de nos résultats expérimentaux (essais de déformation - observations des sous-structures de dislocation en microscopie électronique à transmission (MET) ).

De ces résultats ressortent les points suivants :

1. Pour les cristaux de très faible teneur en [OH], la déformation n'est pas décelable pour des températures inférieures à 1200°C. Au delà, en l'absence de pression de confinement, la transformation en cristobalite interdit toute étude systématique de la plasticité du quartz. En présence de pression de confinement (3 kbar) des traces de déformation plastique en glissement sont décelables près des têtes des éprouvettes sous des contraintes de l'ordre de 1000 MPa à 1300°C.

2. Pour les cristaux de haute teneur en [OH], la déformation plastique intervient sous contrainte modérée (< 450 MPa) dès 430°C. Un grand nombre de systèmes de glissement dans les directions  $\bar{a}$ ,  $\bar{c}$  et  $\overline{c+a}$  peuvent être activés. Des évidences de montée apparaissent à basse température, contrairement au cas du quartz sec. Pour les systèmes  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  les limites élastiques sont du même ordre de grandeur, alors que les glissements  $\overline{c+a}$  n'interviennent qu'à haute température (> 700°C) sous des contraintes élevées.

3. Le quartz possède les cinq systèmes de glissement requis par le critère de Von Mises pour l'accommodation de la déformation la plus générale. L'apparition de montée à températures modérées pour les cristaux humides limite toutefois l'intérêt de ce critère.

4. Il existe des conditions de température, vitesses de déformation et contraintes pour lesquelles le glissement des dislocations est contrôlé par friction de réseau.

Avant d'aborder l'exposé détaillé de ces résultats, nous donnons quelques indications sur les méthodes expérimentales utilisées.

### III - 1. METHODES EXPERIMENTALES.

#### III - 1.1. Essais de déformation.

Nous avons testé des monocristaux synthétiques provenant de deux origines différentes. Certains proviennent de la Société de Combustibles Nucléaires (Annecy, Haute Savoie). Le contenu en [OH] est très faible de sorte que ces cristaux peuvent être considérés comme secs et servir de standard pour la détermination des teneurs en [OH] d'autres cristaux. L'autre monocristal étudié (élaboré par la Bell Telephone Inc. dans les années 60) nous a été donné par le Professeur Chaklader (Université de Colombie Britannique, Vancouver, Canada). La teneur en [OH], décroissante de la zone centrale du monocristal (près du germe) à la périphérie, varie de 500 à 1000 ppm. Ces estimations ont été réalisées sur des échantillons prismatiques en utilisant la constante d'étalonnage de S.H. Kirby [62]. La figure III-1 donne les spectres d'absorption infrarouge que nous avons obtenus sur des échantillons basaux.

Nous nous sommes efforcé de tailler des éprouvettes dans des zones de contenu en [OH] homogène. Cette condition est aisément réalisée pour les éprouvettes du glissement  $\bar{a}$  prismatique (taillées parallèlement au germe). Pour les autres orientations, une certaine hétérogénéité est inévitable.

Les expériences de déformation sous pression de confinement des échantillons secs ont été réalisées par le Professeur Paterson (ANU, Canberra, Australie). Nos propres essais en fluage sur ces mêmes cristaux ont été réalisés dans un dispositif du laboratoire [63].

Les cristaux de haute teneur en [OH] ont été déformés en compression à vitesse constante sur machine Instron équipée d'un four Adhamel bien régulé

Figure III-1.a. Spectre d'absorption infrarouge du monocristal de la S.C.N. Les deux courbes correspondent à des zones proches et loin du germe. Echantillon basal, épaisseur 13.7 mm.

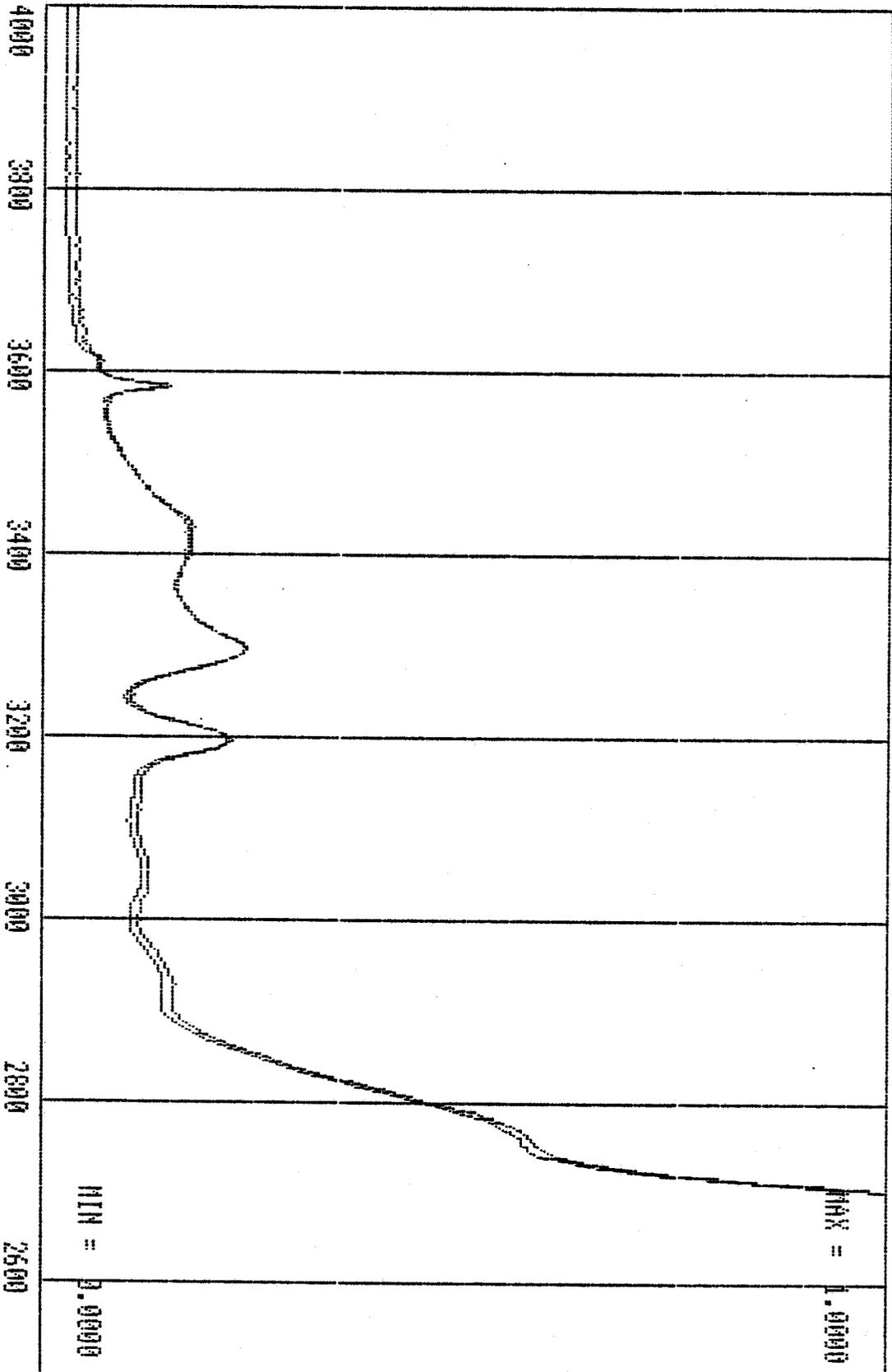
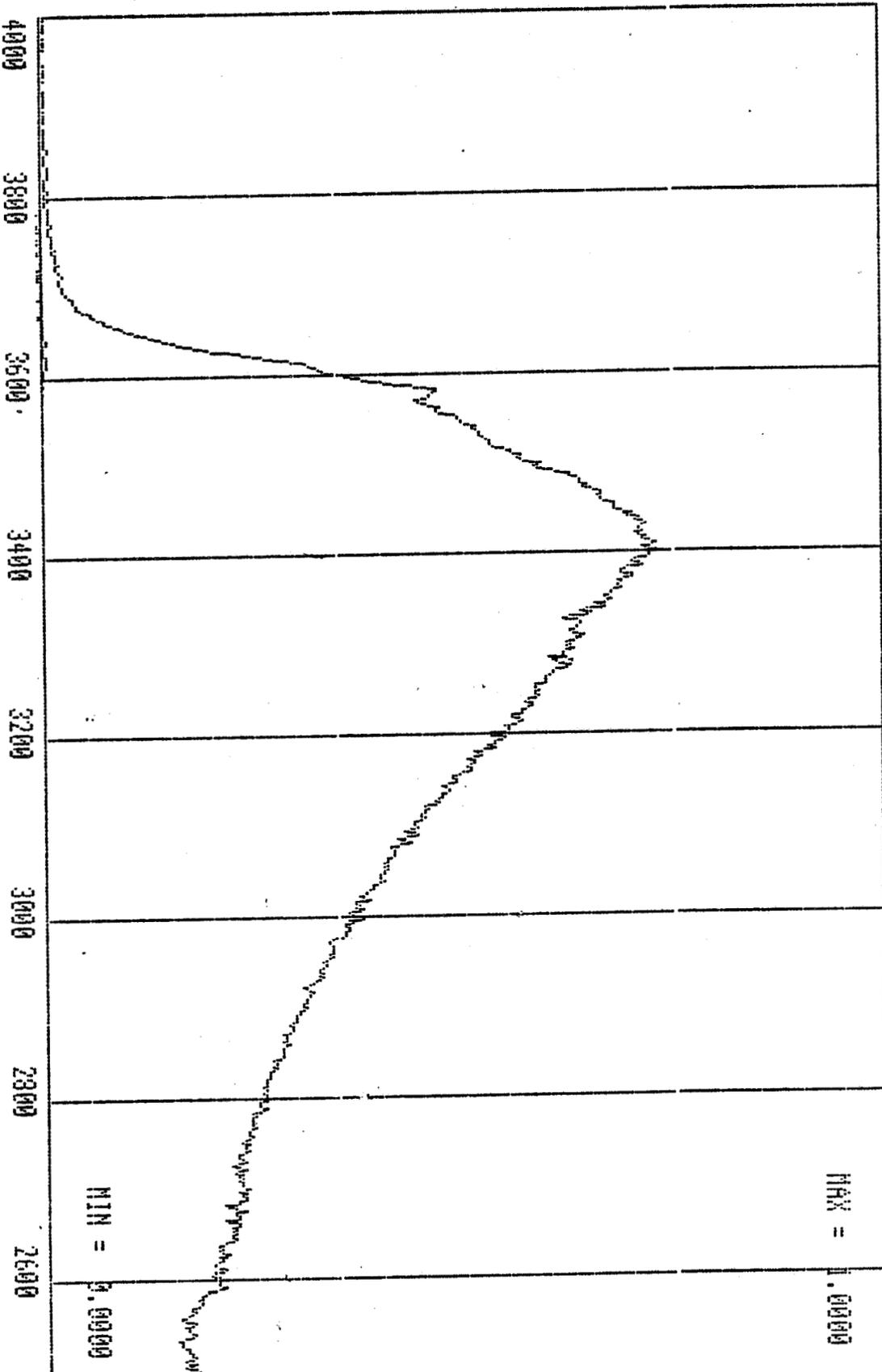


Figure III-1.b. Spectre d'absorption infrarouge du monocristal de la B.T.I. Echantillon basal, épaisseur 4.30 mm.



dans le domaine 400 - 900°C. La température est mesurée au moyen de thermocouples Chromel-Alumel placés aussi près que possible de l'échantillon.

Les éprouvettes sont des parallélépipèdes d'environ 5 mm<sup>2</sup> de section et de longueur < 15 mm. On a trouvé empiriquement que ce rapport hauteur / section minimise les risques de rupture par flambage.

### III - 1.2. Choix des orientations des axes de compression.

Notre but étant de caractériser les systèmes de glissement, nous nous sommes placés dans des conditions telles que le facteur de Schmid soit maximum pour chacun d'eux. Nous avons ainsi testé les orientations notées 1 à 5 sur le triangle standard de la figure III-2. Malheureusement la structure du quartz est telle que les facteurs de Schmid sont grands (voire maximum) sur plusieurs systèmes simultanément. Si les limites élastiques de ces systèmes sont équivalentes on s'attend à solliciter du glissement multiplex. Le tableau III-1 ci-après résume les caractéristiques de ces cinq orientations.

L'orientation 1 est la plus favorable. Elle correspond à des échantillons de contenu en [OH] sensiblement homogène. De plus, nous verrons que seule cette orientation active du glissement simplex, ou au moins seulement des glissements équivalents (les glissements  $\langle \bar{a} \rangle \{10\bar{1}0\}$ ).

### III - 1.3. Microscopie électronique.

L'ensemble de nos observations a été effectué sur un microscope Philips EM 300 sous une tension accélératrice de 100 kv. Nous avons largement utilisé un porte objet double inclinaison qui permet d'obtenir rapidement les réflexions intéressantes. Pour certaines applications nous avons utilisé un porte-objet chauffant, ce qui minimise les dégâts d'irradiation. Malheureusement ces porte-objets ne possèdent qu'un degré de rotation, ce qui empêche souvent

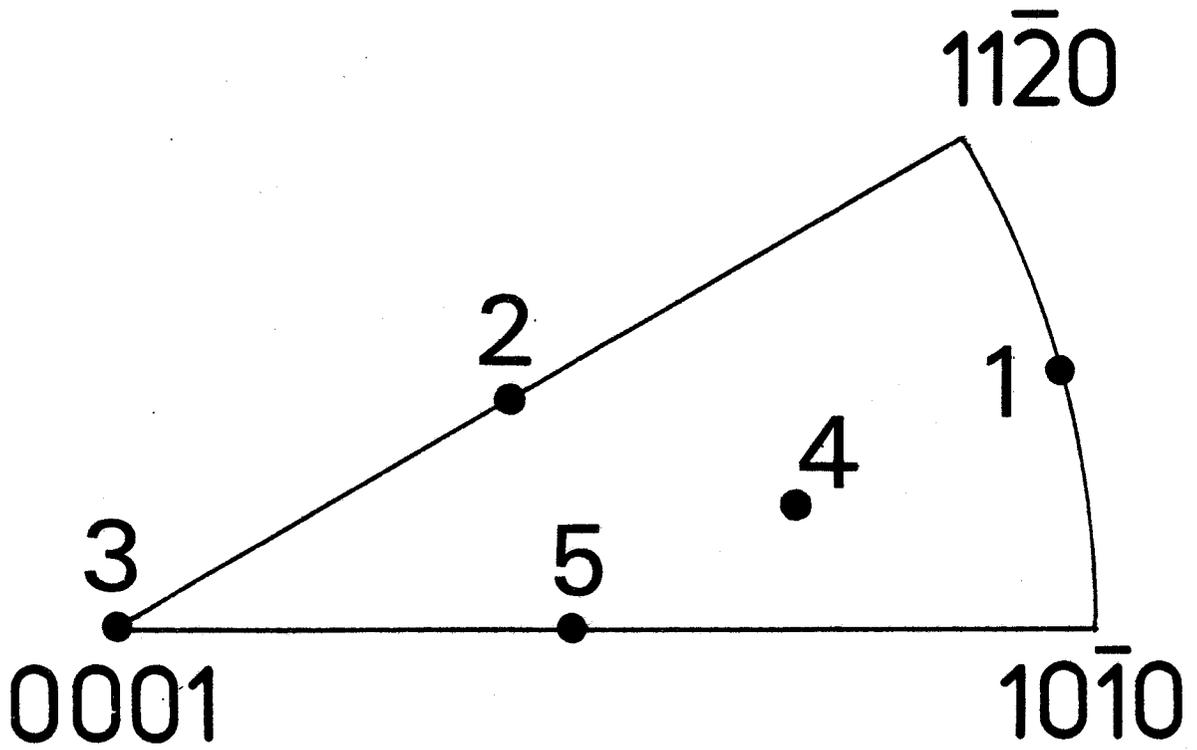


Figure III-2. Orientations des axes de compression des éprouvettes reportées sur le triangle standard.

Orientation	Facteur de Schmid	Remarques
1 pour solliciter $[\bar{a}_1](01\bar{1}0)$	$\phi=0.5$ pour $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0](01\bar{1}0)$	$\phi=0,25$ pour les deux autres systèmes équivalents $\langle\bar{a}\rangle\{10\bar{1}0\}$ $\phi=0.38$ pour $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]\{01\bar{1}1\}$ $\phi=0$ pour $\bar{a}(0001)$ et $\bar{c}\{11\bar{2}0\}$
2 pour solliciter $[\bar{a}_1](0001)$ et/ou $\bar{c}(2\bar{1}\bar{1}0)$	$\phi=0.5$ pour $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0](0001)$ $= 0.5$ pour $[0001](2\bar{1}\bar{1}0)$	$\phi$ est inévitablement le même pour ces deux systèmes de glissement.
3 pour solliciter les systèmes $\langle\bar{c}+\bar{a}\rangle$	$\phi=0,497$ pour $\langle\bar{c}+\bar{a}\rangle\{11\bar{2}2\}$ $\phi=0,457$ pour $\langle\bar{c}+\bar{a}\rangle\{10\bar{1}0\}$	$\phi=0$ pour les glissements dans les directions $\bar{a}$ et $\bar{c}$ 12 systèmes $\langle\bar{c}+\bar{a}\rangle$ peuvent être sollicités simultanément.
4 pour solliciter $[\bar{a}_1](01\bar{1}1)$	$\phi=0,5$ pour $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0](01\bar{1}1)$	$\phi=0,4$ pour $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0](01\bar{1}0)$ $\phi=0,35$ pour $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0](0001)$ et $[0001](2\bar{1}\bar{1}0)$
5 pour solliciter $[\bar{c}](10\bar{1}0)$	$\phi=0,5$ pour $[0001](01\bar{1}0)$	$\phi=0,42$ pour $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0](0001)$ et $[0001](2\bar{1}\bar{1}0)$ $\phi=0,2$ pour $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0](01\bar{1}0)$

Tableau III-1.

Caractéristiques des systèmes de glissement sollicités dans les orientations d'éprouvettes reportées sur le triangle standard (fig. III-2).

d'obtenir les conditions d'observations rigoureuses en deux ondes et gêne beaucoup la caractérisation des vecteurs de Bürgers.

Pour la caractérisation des systèmes de glissement nous avons observé des lames prises dans les plans de glissement supposés et dans les plans perpendiculaires. Les lames sont découpées à la scie diamantée, amincies mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$  et polies à l'oxyde de cérium. Le poli optique ainsi obtenu améliore considérablement l'amincissement ionique final (dont les conditions sont typiquement : tension d'accélération 6 kv, courant ionique 50  $\mu\text{A}$ , inclinaison de la lame dans le faisceau  $15^\circ$ ). Selon les plans cristallographiques cet amincissement ionique dure de 5 à 12 heures. Les lames amincies sont finalement carbonées sous vide pour éviter les problèmes de charges électrostatiques qui conduiraient à un fort astigmatisme. L'épaisseur de carbone déposé est estimé à 500  $\text{\AA}$ .

### III-2. ESSAIS DE DEFORMATION SUR DES ECHANTILLONS DE FAIBLE TENEUR EN [OH].

Trois groupes d'essais se rapportent à ces cristaux :

1. Fluage à haute température ( $T > 1200^\circ\text{C}$ ) sans pression de confinement.
2. Déformation à haute température ( $T = 1300^\circ\text{C}$ ), vitesse constante ( $\dot{\gamma} = 2 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ), sous pression de confinement (3 kbar).
3. Essais d'indentation à température ambiante. A l'ambiante, l'eau ne joue aucun rôle sur le comportement plastique. Ces essais peuvent donc être indifféremment réalisés sur des cristaux secs ou humides.

#### III - 2.1. Fluage à haute température sans pression de confinement.

Ces essais montrent qu'aucune diminution de la longueur des éprouvettes n'est décelable en dessous de  $1200^\circ\text{C}$  (250 MPa appliqués pendant 5 jours). Au delà, l'enregistrement donne des évidences de "déformation". Les vitesses sont faibles ( $\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta l}{l} \right) \simeq 10^{-7} \text{s}^{-1}$ ) ; il n'y a pas de régime transitoire. Les résultats sont très dispersés et peu reproductibles. Dans tous les cas les échantillons sont fissurés en fin d'essai. La microscopie électronique montre que les échantillons sont dépourvus de dislocations et plus généralement de défauts. Certains échantillons révèlent par contre la

présence de cristobalite (figure III-3). Le tableau III-2 donne l'ensemble de nos résultats.

Il en ressort que la transition vers la cristobalite s'amorce pour des températures bien inférieures à la température théorique de 1470°C donnée par le diagramme de phases traditionnel (voir figure II-1). Une expérience d'analyse thermique différentielle (figure III-4) sur notre monocristal montre que cette transformation s'initie vers 1150°C sans passage par la phase tridymite. De plus, la nucléation de cristobalite dans le quartz  $\beta$  s'accompagne de fractures dues aux différences de volumes spécifiques [40]. Ce phénomène est probablement responsable de la grande fragilité observée des éprouvettes. Le raccourcissement enregistré serait dû essentiellement à cette fissuration.

Ces essais ne permettent pas de tirer le moindre renseignement sur la plasticité du quartz anhydre. C'est pour cette raison que nous avons eu recours aux expériences décrites ci-dessous.

### III - 2.2. Expérience de déformation à haute température sous pression de confinement.

Un essai à 1300°C, 3 kbar de confinement (transmis par pression de gaz) a été effectué par le professeur Paterson (ANU, Canberra, Australie). Nous avons observé la sous structure de dislocations en MET.

La courbe de déformation est reportée sur la figure III-5. Elle présente un crochet à environ 1150 MPa. La déformation totale est de l'ordre de 5 %.

La microscopie électronique révèle que seules les têtes sont déformées. De nombreuses lames issues de la région centrale de l'éprouvette sont vierges de défauts. Près des têtes on observe de très nombreuses fractures, des zones amorphisées et des domaines (proches des fissures) de très fortes densités de dislocation (figure III-6). A partir de ces zones, des dislocations de glissement sont nucléées. La caractérisation des vecteurs de Burgers et plans de glissement montre que les systèmes  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  sont sollicités dans un grand nombre de plans ( $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{20\bar{2}5\}$ ,  $\{30\bar{3}2\}$  ...).

Essais	T°C	$\sigma$ MPa	$\dot{\gamma}$ s <sup>-1</sup>	$\gamma_{total}$ %	Observations	Orientation
QA <sub>11</sub>	T <sub>1</sub> = 1417 T <sub>2</sub> = 1459 T <sub>3</sub> = 1400	280	$\dot{\gamma}_1 = 1,1 \cdot 10^{-6}$ $\dot{\gamma}_2 = 3 \cdot 10^{-6}$ $\dot{\gamma}_3 = 6 \cdot 10^{-7}$	3,20	Sauts de températures Pas de défauts observés en MET	1
QA <sub>12</sub>	1209	240	$4 \cdot 10^{-8}$ au début $1,4 \cdot 10^{-8}$ à la fin de l'essai	0,96	Quelques dislocations associées à un plan de bul- les d'eau précipitée. Pas de traces de déformation.	1
QA <sub>13</sub>	1200	100	$2,7 \cdot 10^{-8}$	1,40		2
QA <sub>14</sub>	1270	120			Rupture totale en fin de chargement	2
QA <sub>16</sub>	1495	71			" "	1
QA <sub>17</sub>	1535				Transformation en cristo- balite visible sur l'enre- gistrement de $\Delta l$ . Cristoba- lite observée.	1
QA <sub>114</sub>	1350	204			Rupture en fin de chargement	1
QA <sub>115</sub>	1350	160	$1,5 \cdot 10^{-7}$	4,70	Cristobalite, fracture et macles du Dauphiné en MET	1
QA <sub>116</sub>	1370	135	$2 \cdot 10^{-7}$	0,70	Topographies de Berg-Barrett et Lang. Pas de déformation	1
QA <sub>117</sub>	1445	117	$5 \cdot 10^{-7}$	0,30	Rupture totale après une heure de chargement	1
QA <sub>22</sub>	1165	78			Rupture fragile à cette charge.	2
QA <sub>23</sub>	1465				Rupture sous charge nulle cristobalite.	1
QA <sub>24</sub>	1430				"	1
QA <sub>25</sub>	1395				Rupture durant la montée en température	1

Tableau III-2. Résultats des essais de fluage à haute température.

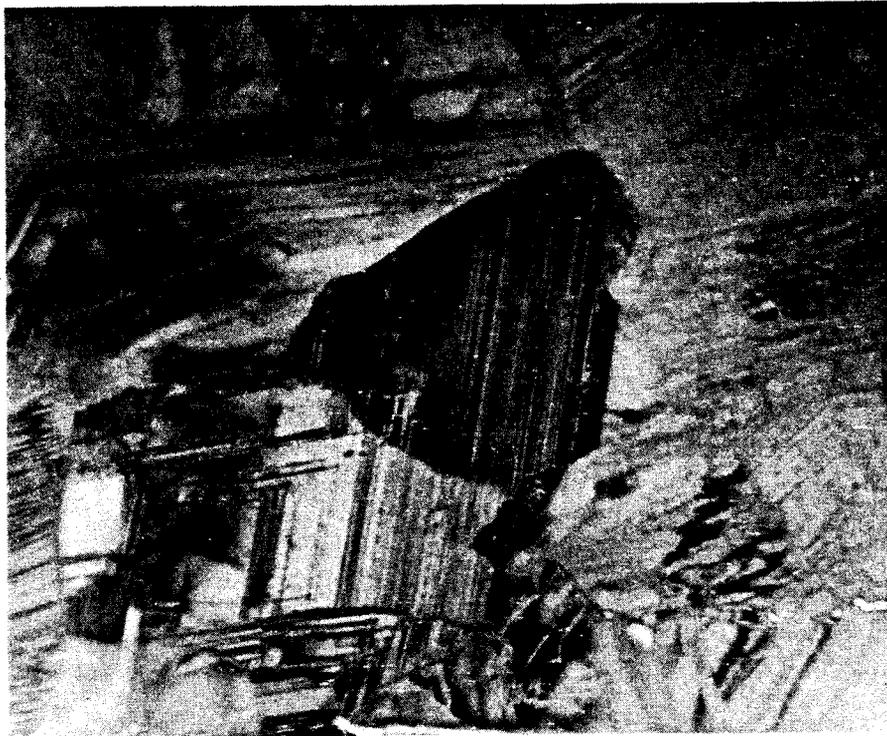


Figure III-3. Grains de cristobalite observés en MET  
(Echantillon QA<sub>115</sub> du tableau III-2).

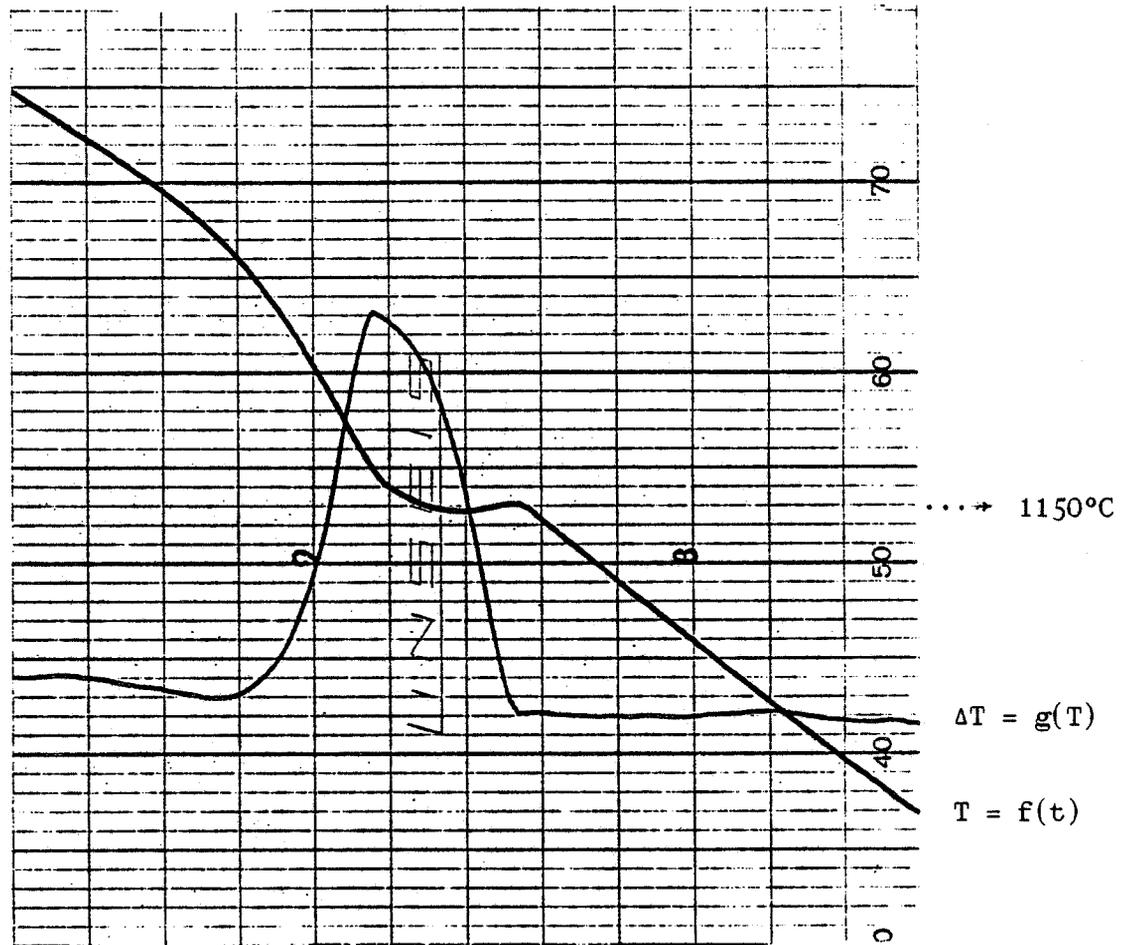


Figure III-4. Expérience d'A.T.D.\* Transformation quartz  $\beta$  - cristobalite  $\beta$  à 1150°C. (transformation lors de la montée en température - vitesse de chauffage 150°C/heure).

\* Cette expérience a été réalisée par MM. Serrughetti (Laboratoire de Physique des matériaux) et Millet (Laboratoire de Chimie minérale) de l'Université de Lyon I qui sont sincèrement remerciés.

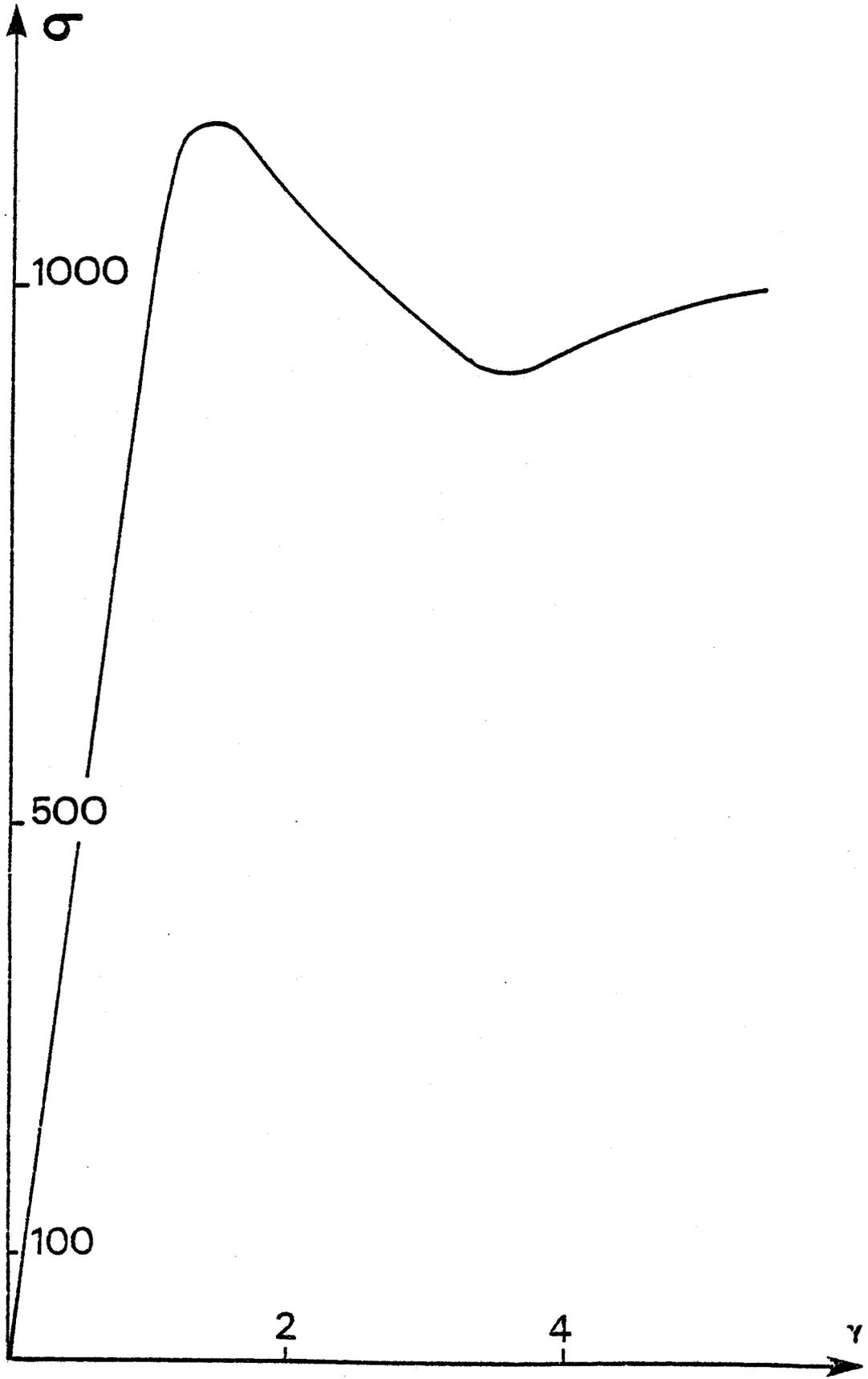


Figure III-5. Courbe  $\sigma(\gamma)$   $T = 1300^{\circ}\text{C}$   $P_c = 3 \text{ kbar}$   
 $\dot{\gamma} = 2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$   
 $\sigma \text{MPa}$   $\gamma \%$



Figure III-6. Sous-structure typique près des têtes à 1300°C et 3 kbar de confinement. Lamelle  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$   $g = 0\ 1\ \bar{1}\ \bar{1}$ .

Un exemple de caractérisation est donné sur la figure III-7. Les dislocations, très rectilignes, présentent de nombreuses directions préférentielles. Aucune trace de montée n'est décelable à cette température.

### III - 2.3. Indentation à température ambiante.

L'indentation est une technique expérimentale largement utilisée dans l'étude de la déformation plastique des matériaux durs et fragiles [64]. Dans le cas du quartz de nombreux travaux s'attachant à la mesure de la dureté et à l'influence de la température et d'impuretés ont été publiés ([65] à [69]). Cependant, peu d'entre eux portent sur les sous-structures de dislocation obtenues. Nous avons donc procédé à des essais systématiques d'indentation sur les faces (0001) ( $10\bar{1}0$ ) et ( $1\bar{2}10$ ) du cristal de contenu en [OH] élevé, mais cette impureté n'a aucune influence à la température ambiante [69]. La méthode expérimentale utilisée est identique à celle reportée par N. Doukhan [70].

La figure III-8 est typique de la déformation occasionnée sous l'indenteur. Outre des fractures et des macles du Dauphiné (vraisemblablement d'origine mécanique [71]), on note dans la zone centrale de très fortes densités de dislocation. De ces régions partent des dislocations isolées dont les lignes semblent être dans des plans distincts. Il ne semble donc pas que l'on active des sources de Frank-Read, mais que l'on nucléé plutôt ex nihilo des boucles distinctes (la création ex nihilo de boucles sous l'indenteur a été mise en évidence dans de nombreux matériaux [72]). Dans certains cas on observe des boucles bien formées qui pourraient s'être propagées sur quelques microns (figure III-9). Ces boucles sont très rapprochées et il ne nous a pas été possible de caractériser le vecteur de Burgers. Il est cependant peu probable que ces boucles soient glissiles. Leur plan

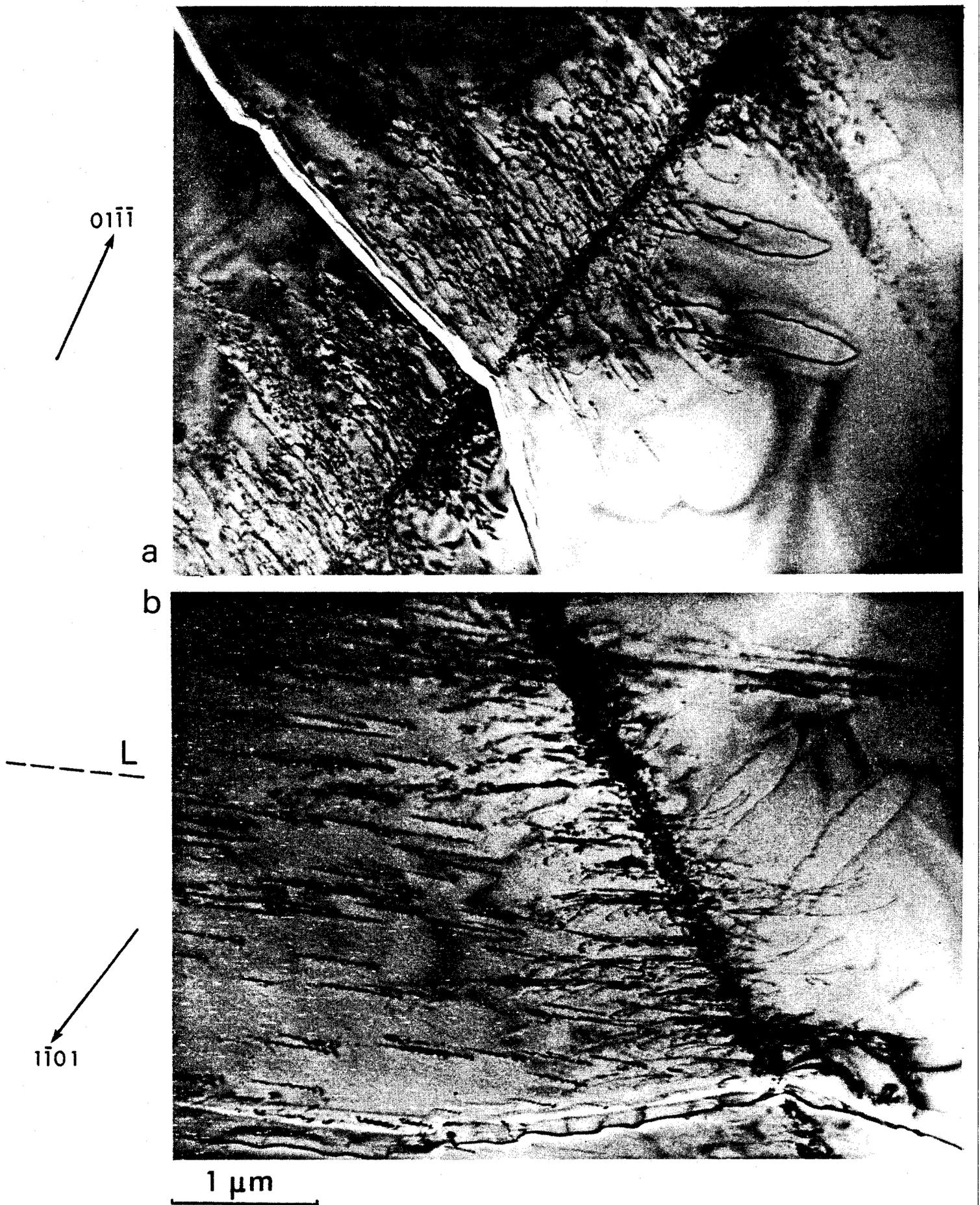


Figure III-7. Caractérisation des systèmes de glissement ( $1300^\circ\text{C}$  3 kbar)  
 a)  $g = 01\bar{1}\bar{1}$     b)  $= 1\bar{1}0\bar{1}$ .  
 Les dislocations d'orientation  $\lambda$  sont dans  $(10\bar{1}\bar{1})$ .  
 Orientation préférentielle à  $60^\circ$  du vecteur de Burgers  $\frac{1}{3}[1\bar{2}10]$

$\bar{1}101$ 

1 μm

Figure III-8- Indentation sur une face ( $\bar{1}2\bar{1}0$ )  
 lame ( $\bar{1}2\bar{1}0$ ) non recuite.  $\bar{g} = \bar{1}101$ .  
 On distingue nettement les macles du Dauphiné (T)  
 les microfractures (F) et la zone de forte densité  
 de dislocations.

Même lame autre plage


1 μm



Figure III-9. Micrographie électronique d'une indentation sur une face  $(10\bar{1}0)$ . On observe des boucles de dislocations (D), des microfractures (F) (visibles par les franges de Moiré) et des macles du Dauphiné (T). Lamelle  $(10\bar{1}0)$ .

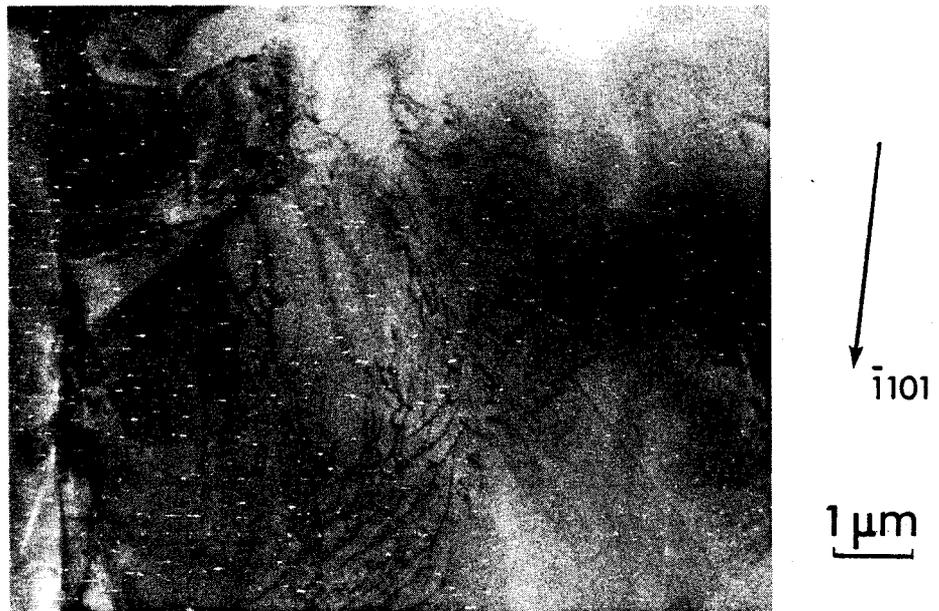


Figure III-10. Lamelle  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  indentée et recuite. Les boucles  $\bar{a}$  basales sont bien individualisées.

coïncidant avec le plan d'indentation est donc très peu sollicité par la contrainte. S'il s'agit de boucles sessiles coin elles auraient un vecteur de Burgers ( $\frac{1}{3} [0 \ 1 \ \bar{1} \ 0]$ ) inhabituel.

Pour mieux caractériser les systèmes de glissement éventuellement sollicités dans ce type d'essai, nous avons recuit 15 heures à 850°C une lame indentée. Dans le quartz humide utilisé, les dislocations se déplacent alors sous l'action de la contrainte interne et l'on espère que leur plus grande séparation permettra une meilleure caractérisation. Nous avons pu ainsi mettre en évidence des boucles basales (figure III-10) bien individualisées et aussi, mais moins systématiquement, des boucles  $\bar{c}$  dans le plan de la lame et des boucles  $\bar{a}$  dans des plans rhomboédriques.

Bien que réalisées dans des conditions expérimentales (température ambiante, grande vitesse de déformation - estimée à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  - et très forte contrainte déviatorique - environ 30 kbar) très différentes de l'essai décrit au paragraphe III-2.2, ces expériences d'indentation conduisent à des observations de microscopie électronique assez similaires aux précédentes : en général très fortes densités de dislocation, nombreuses fractures, nombreux systèmes de glissement, macles du Dauphiné...

Nous pouvons dire, en résumé, que le régime de ductilité n'a pas été atteint dans nos essais sur cristaux anhydres.

### III - 3. ESSAIS DE DEFORMATION SUR DES ECHANTILLONS DE QUARTZ.

#### HUMIDE.

Ces essais constituent l'essentiel de ce travail. Outre les problèmes spécifiques de plasticité (caractéristiques thermomécaniques des systèmes de glissement. Sous-structures de dislocation associées à diverses déformations...) nous nous sommes intéressé au rôle de l'eau. A l'époque

où les essais décrits ci-dessous ont été réalisés, la limite de solubilité de l'eau dans le quartz n'était pas connue et les mesures de concentration en eau par spectroscopie infrarouge étaient sujettes à controverses ([62] [73]). Nous avons utilisé un quartz contenant de 500 à 1000 ppm d'eau ; cette concentration s'est avérée être supérieure à la limite de solubilité aux températures d'essais. (Sur la détermination des concentrations d'équilibre voir le paragraphe IV-2. En l'absence de confinement, la limite de solubilité est de l'ordre de quelques ppm aux températures des essais. Ceux-ci correspondent donc toujours à des conditions hors d'équilibre). Nos résultats sont donc compliqués par la précipitation partielle de l'eau en cours de déformation. La vitesse de précipitation et la quantité précipitée dépendent de la température et de la durée de l'essai (et aussi semble-t-il de l'orientation de l'éprouvette c'est à dire des dislocations activées). Une telle situation se retrouve d'ailleurs dans tous les autres travaux sur la déformation du quartz humide (voir chapitre IV). Cette précipitation est probablement la cause principale de certaines incohérences entre les divers résultats publiés.

La transition  $\alpha \rightarrow \beta$  (à 573°C) complique aussi l'interprétation de nos résultats. En effet, cette transition qui se produit dans l'intervalle de température étudié entraîne des variations importantes des modules élastiques entre 500 et 700°C, (voir en annexe 6 la variation des compliances en fonction de la température).

Nous décrivons ci-dessous nos résultats et nous les analysons brièvement dans le cadre traditionnel de la théorie du glissement thermiquement activé [74]. Nous verrons toutefois dans la discussion du chapitre suivant que cette analyse ne peut pas être menée à son terme car la précipitation de l'eau masque progressivement le glissement contrôlé par friction de réseau et modifie notablement les courbes  $\sigma(\gamma)$  après quelques pourcents.

Nos résultats sont décrits orientation par orientation. Dans chaque cas nous donnons d'abord les courbes  $\sigma(\gamma)$  puis les observations en MET de la sous-structure de dislocations. Nous avons beaucoup insisté sur la carac-

térisation des vecteurs de Burgers. De telles caractérisations peuvent paraître bien élémentaires, mais ces caractérisations n'avaient jamais été réalisées complètement dans les études précédentes en raison des difficultés liées à la sensibilité du quartz sous le faisceau électronique.

### III - 3.1. Déformation dans l'orientation 1.

#### III - 3.1.1. Courbes de déformation.

Les essais ont été conduits à des températures comprises entre 575 et 893°C et à des vitesses de déformation  $(\frac{d}{dt} \frac{\Delta l}{l_0})$  comprises entre  $8.10^{-6}$  et  $4.10^{-4} s^{-1}$ . On a reporté les courbes représentatives d'un certain nombre d'essais sur la figure III-11 où les valeurs de  $\sigma$ ,  $\gamma$  et  $\dot{\gamma}$  sont résolues dans le plan de glissement supposé, c'est à dire :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \phi \quad \gamma = \frac{\Delta l}{l_0} \phi \quad \dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta l}{l_0} \phi \right) \text{ avec } \phi = \frac{1}{2} ,$$

$S_0$  et  $l_0$  surface et longueur initiales de l'éprouvette.

Il apparait que suivant les conditions expérimentales  $(T, \dot{\gamma})$  on peut schématiquement répartir les courbes en trois familles.

a) La première famille (courbes 3p, 4p, 18p) présente un durcissement important juste après la partie élastique de sorte qu'il n'est pas possible de définir une limite élastique conventionnelle. Ces courbes sont obtenues pour des essais à basses températures ou à grande vitesse de déformation. Lorsque l'on poursuit la déformation, on aboutit à la rupture pour une contrainte résolue de 250 à 300 MPa.

b) La deuxième famille (courbes 5p, 6p, 7p, 1p) est caractérisée par une plus grande ductilité. Les courbes se caractérisent par un premier stade parabolique, suivi d'un stade II à faible taux de durcissement pour

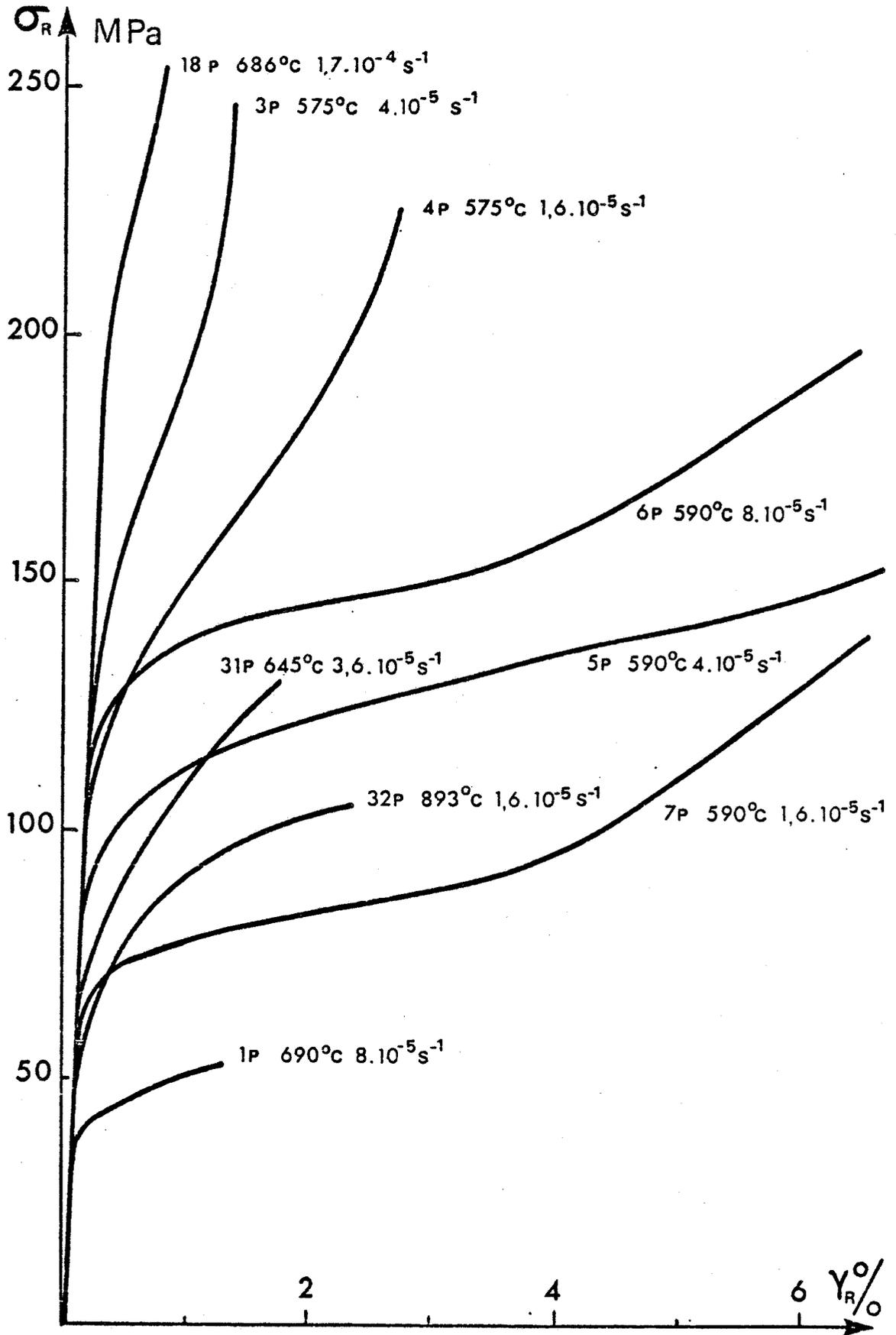


Figure III-11. Orientation 1. Réseau de courbes de déformation mettant en évidence les trois régimes de déformation.

lequel on peut supposer qu'un régime quasi-stationnaire s'est instauré. Ce stade se prête donc bien à la détermination de données quantitatives. En particulier, nous prenons comme limite élastique la contrainte d'écoulement dans ce stade (ou plus précisément l'intersection de la pente de ce stade avec l'axe  $\sigma_R$ ). Suivant les conditions de températures et vitesses de déformation, ce stade s'étend de 1 à 5 %. Il est suivi d'un stade III à durcissement constant qui, si l'on poursuit l'essai, conduit à la rupture.

c) La troisième famille (courbes 31p, 32p) correspond aux essais à haute température. Le stade I parabolique est très étendu et est généralement suivi directement du stade III à durcissement constant. Il convient de remarquer que pour ces essais à hautes températures, la contrainte d'écoulement est plus élevée (à même  $\dot{\gamma}$ ) que pour les essais de la deuxième famille.

Le domaine d'existence de ces trois types de courbes  $\sigma(\gamma)$  est fonction des paramètres classiques de la déformation  $T$  et  $\dot{\gamma}$  auxquels il convient d'ajouter le contenu en eau initial du cristal. On a reporté sur la figure III-12 trois courbes correspondant à des essais effectués à la même vitesse ( $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) et à diverses températures permettant de bien visualiser les trois régimes.

Les volumes d'activation apparents  $V^*$  ont été mesurés dans un grand nombre d'essais. Ces mesures reflètent de nombreuses incertitudes et en l'absence de stade II bien marqué il n'est pas possible de retenir des valeurs fiables. Pour les courbes de la deuxième famille, on trouve que ces volumes diminuent régulièrement dans le stade parabolique et se stabilisent dans le stade II à des valeurs faibles de 7 à 8  $\text{a}^2\text{c}$  (figure III-13). Nous n'avons pas pu évaluer  $V^*$  dans tout le domaine  $(T, \dot{\gamma})$  étudié. De même il n'a pas été possible de déterminer la variation de la limite élastique avec  $T$  et  $\dot{\gamma}$  en raison de l'impossibilité de définir une limite élastique ayant un sens physique clair.

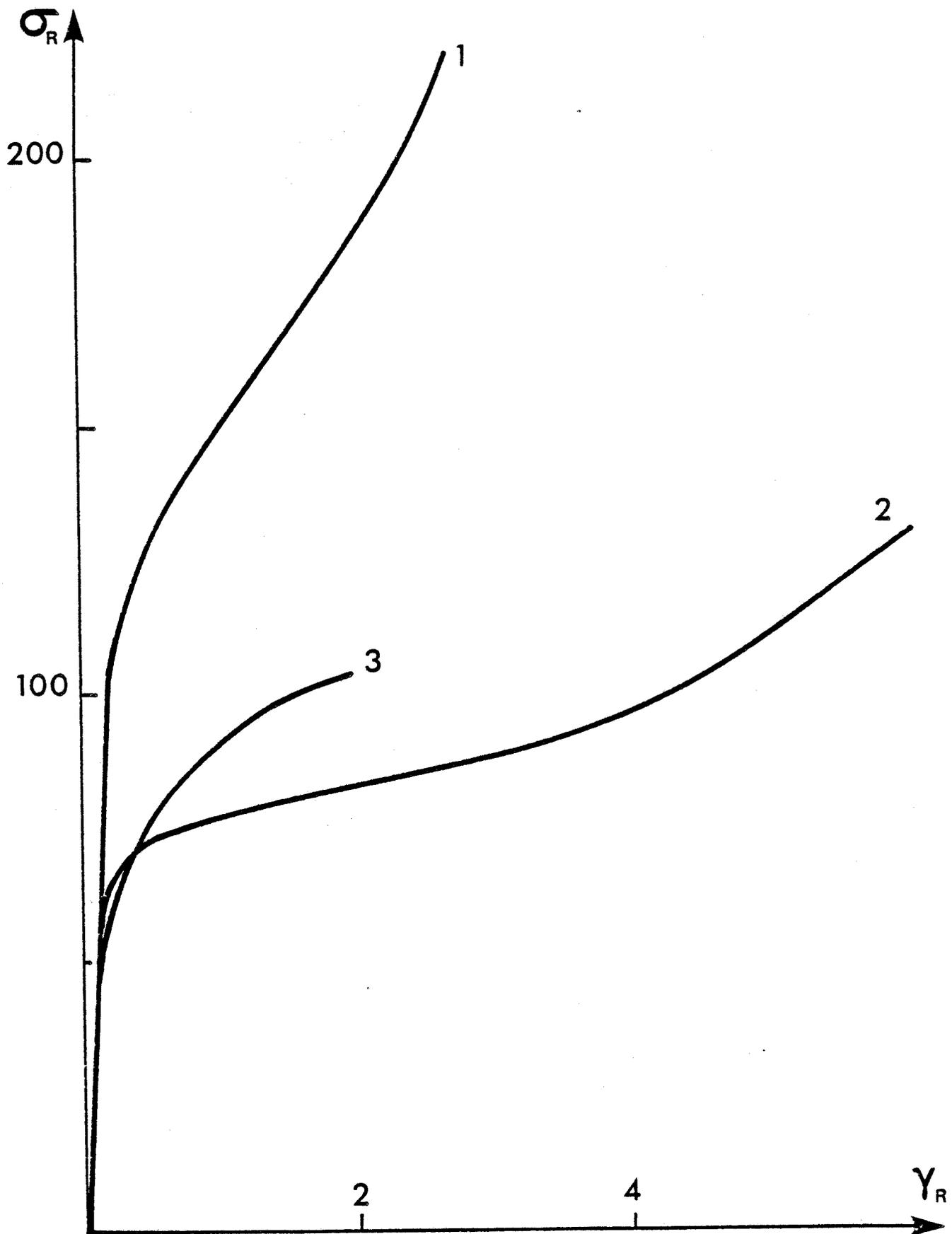
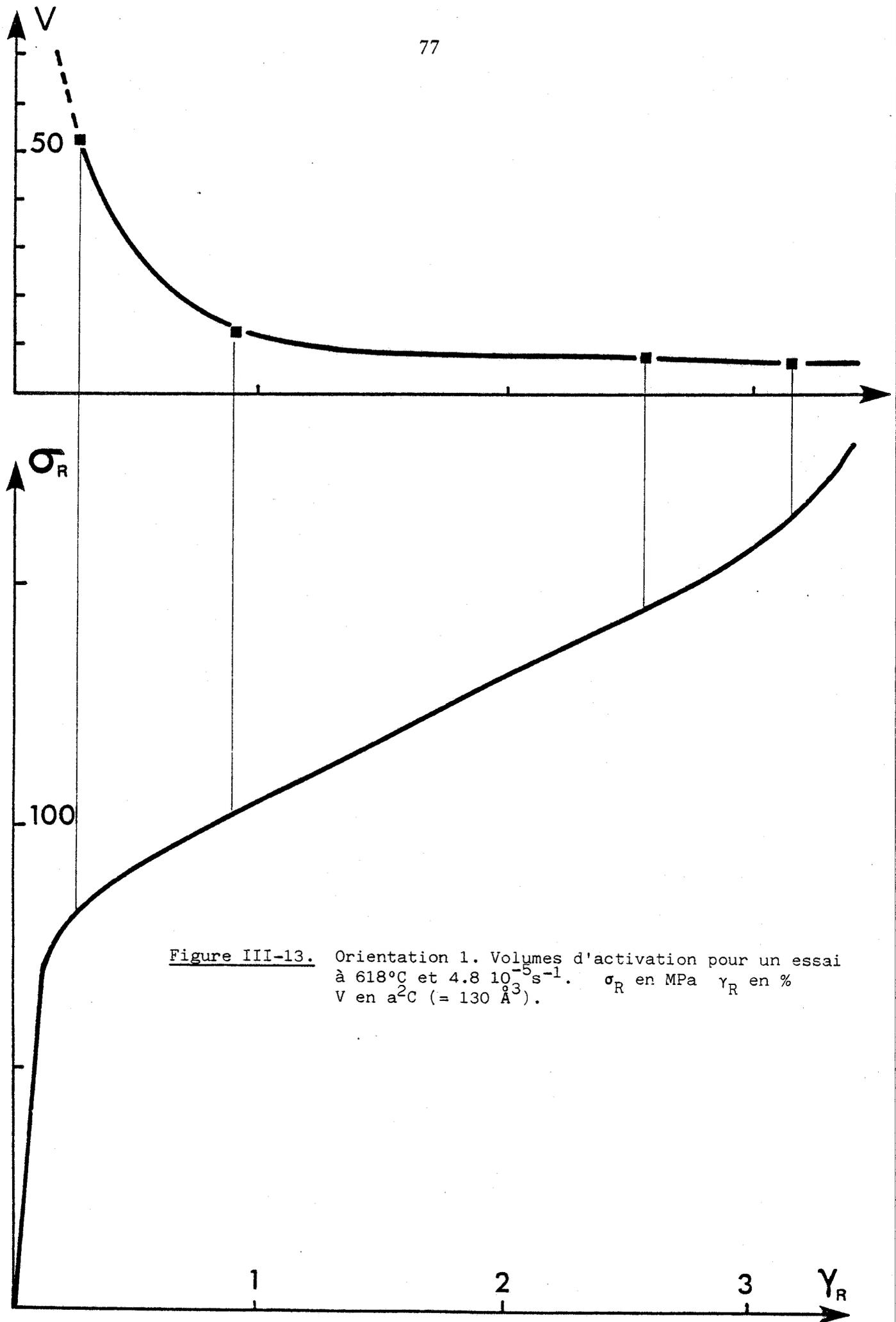


Figure III-12. Orientation 1. Courbes de déformation à la même vitesse  $\dot{\gamma}_R = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .  
 1.  $T = 575^\circ\text{C}$     2.  $T = 590^\circ\text{C}$     3.  $T = 893^\circ\text{C}$ .  $\sigma_R$  en MPa  
 $\gamma_R$  en %.



### III - 3.1.2. Observations en MET des échantillons déformés.

L'observation en MET des lames minces issues des échantillons déformés permet de distinguer des sous-structures de dislocations spécifiques à chacun des trois régimes (trois familles) précédents.

Dans le régime 1 (de basse température et/ou grande vitesse de déformation) la densité de dislocation (mesurée par la méthode de Ham [75]) est très grande dès le début de la déformation et atteint des valeurs de l'ordre de  $10^{+10} \text{ cm}^{-2}$ , (figure III-14). Toutes les dislocations sont bien confinées dans le plan de glissement mais la densité est telle qu'il est impossible de les caractériser individuellement. Toutefois l'orientation prépondérante des lignes est parallèle à  $\bar{c}$  (orientation coin). On observe aussi de nombreux dipôles et on note déjà la présence d'eau précipitée sous forme de petites bulles de 300 à 400 Å de diamètre. Apparemment la mobilité des dislocations est faible et la vitesse de déformation imposée requiert une grande densité de dislocations mobiles. Il semble aussi que la multiplication des dislocations se poursuit tout au long de la déformation jusqu'à la rupture. Ce processus est vraisemblablement lié au fait que la vitesse de déformation plastique augmente continûment au cours de l'essai. En effet dans la machine de déformation la vitesse imposée de la traverse mobile est accommodée non seulement par la déformation plastique du cristal  $\dot{\gamma}_p = \rho b v$  mais aussi par les déformations élastiques du cristal  $\dot{\gamma}_{el} = \frac{\dot{\sigma}}{\mu}$  et de la machine  $\frac{\dot{\sigma}}{M}$  de sorte que :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_p + \dot{\sigma} \left( \frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \right) = \rho b v(\sigma) + \frac{\dot{\sigma}}{M'} = \text{cte.}$$

Lorsque l'on quitte le domaine élastique,  $\dot{\sigma}$  décroît et la vitesse de déformation plastique  $\dot{\gamma}_p$  augmente. Nous estimons que  $\dot{\gamma}_p$  varie dans un rapport 10 le long des courbes du type I. Ces essais sont donc loin de représenter des déformations à vitesse constante. Les observations de MET montrent qu'il n'y a pas de restauration. La rupture pourrait intervenir lorsque la densité de dislocation atteint une valeur critique. La figure III-14 est typique de cette sous-structure.

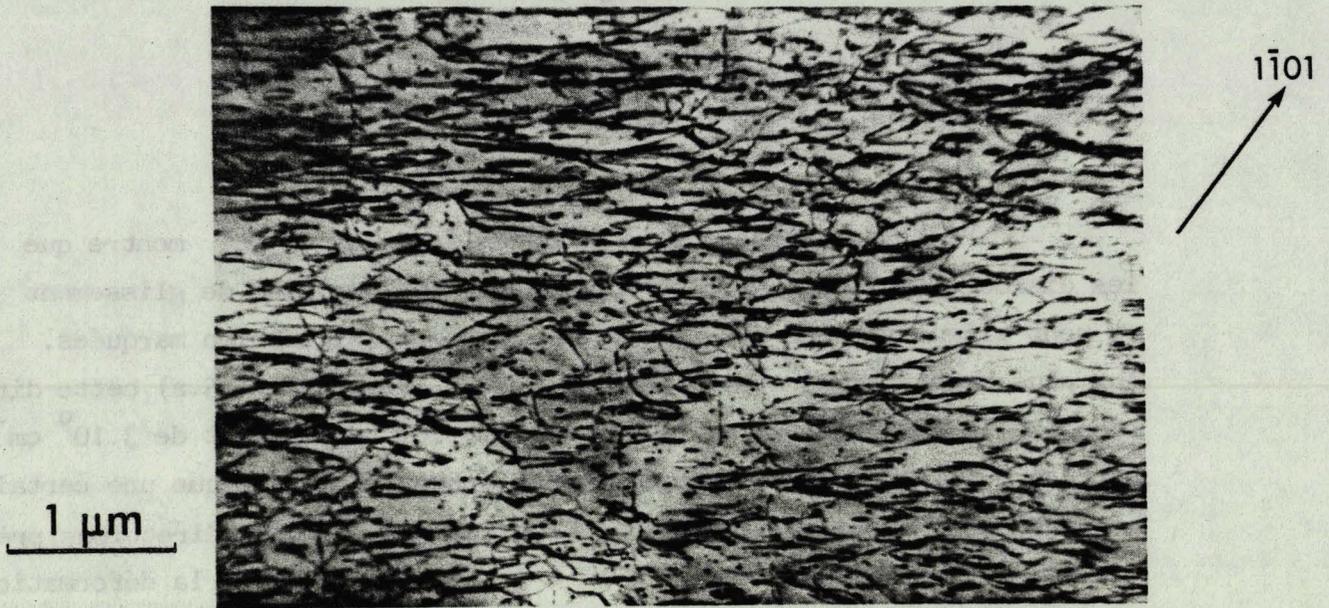
Pour les courbes de la deuxième famille, la MET montre que les dislocations sont toujours confinées dans leur plan de glissement et sont alignées selon des directions préférentielles bien marquées. Aux plus basses températures dans ce régime (figure III-15.a) cette direction est la direction coin. La densité est ici typiquement de  $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . La figure III-15.b, autre plage du même échantillon, indique une certaine hétérogénéité de la sous-structure (densité plus faible, directions préférentielles moins marquées. Ceci est dû à la faible valeur de la déformation  $\gamma \approx 2,5 \%$ ).

La densité décroît fortement avec la température. La figure III-16.a, montre la sous-structure obtenue pour une température de déformation de  $690^\circ\text{C}$ . La densité est ici de  $4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Sur cette micrographie, l'orientation coin est encore majoritaire, mais sont aussi présentes d'autres directions, résumées sur la figure III-16.b. Outre les directions coin et vis apparaissent les directions  $\overline{c1a}$  à  $42^\circ$  du vecteur de Burgers; ces directions correspondent à l'intersection du plan de glissement avec les plans rhomboédriques  $\{10\bar{1}1\}$  pour lesquels l'empilement des atomes d'oxygène est quasi compact. (Ces directions préférentielles sont bien visualisées dans le modèle structural de O'Keeffe et Hyde, voir figure II-8.c).

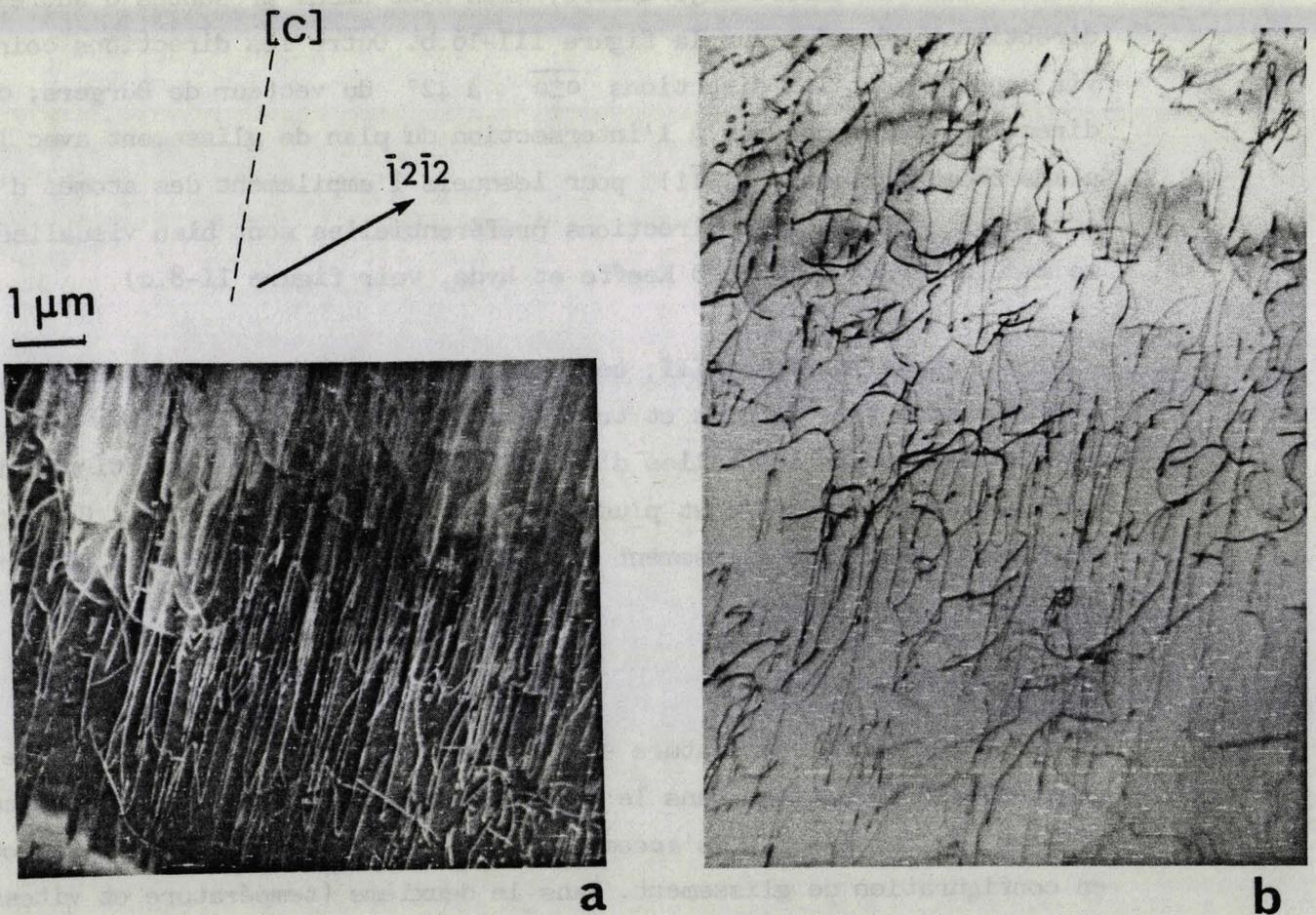
Dans le régime III, correspondant aux hautes températures, les densités sont très faibles et très hétérogènes. Les dislocations sont fortement épinglées sur les bulles d'eau. Il y a de nombreuses jonctions, des configurations de montée et plus de directions préférentielles. Ce régime ne correspond plus à du glissement contrôlé par friction de réseau (figure III-17).

### Résumé.

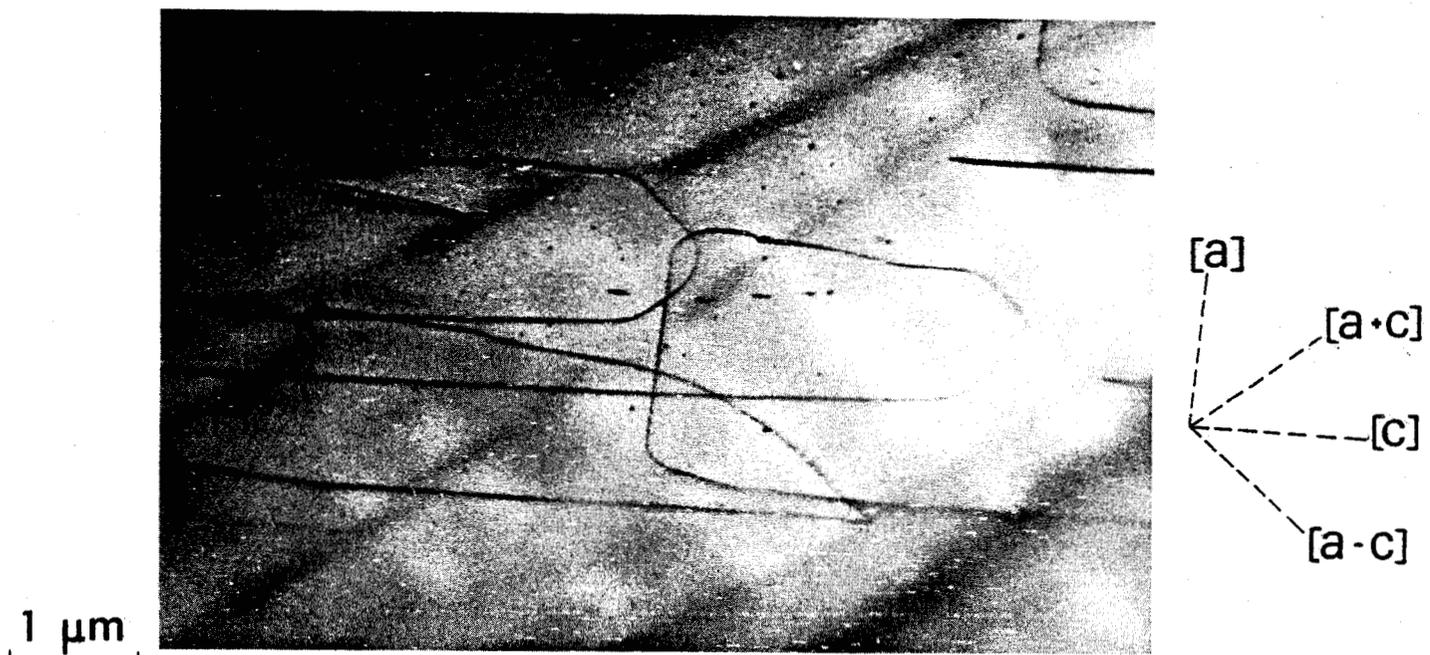
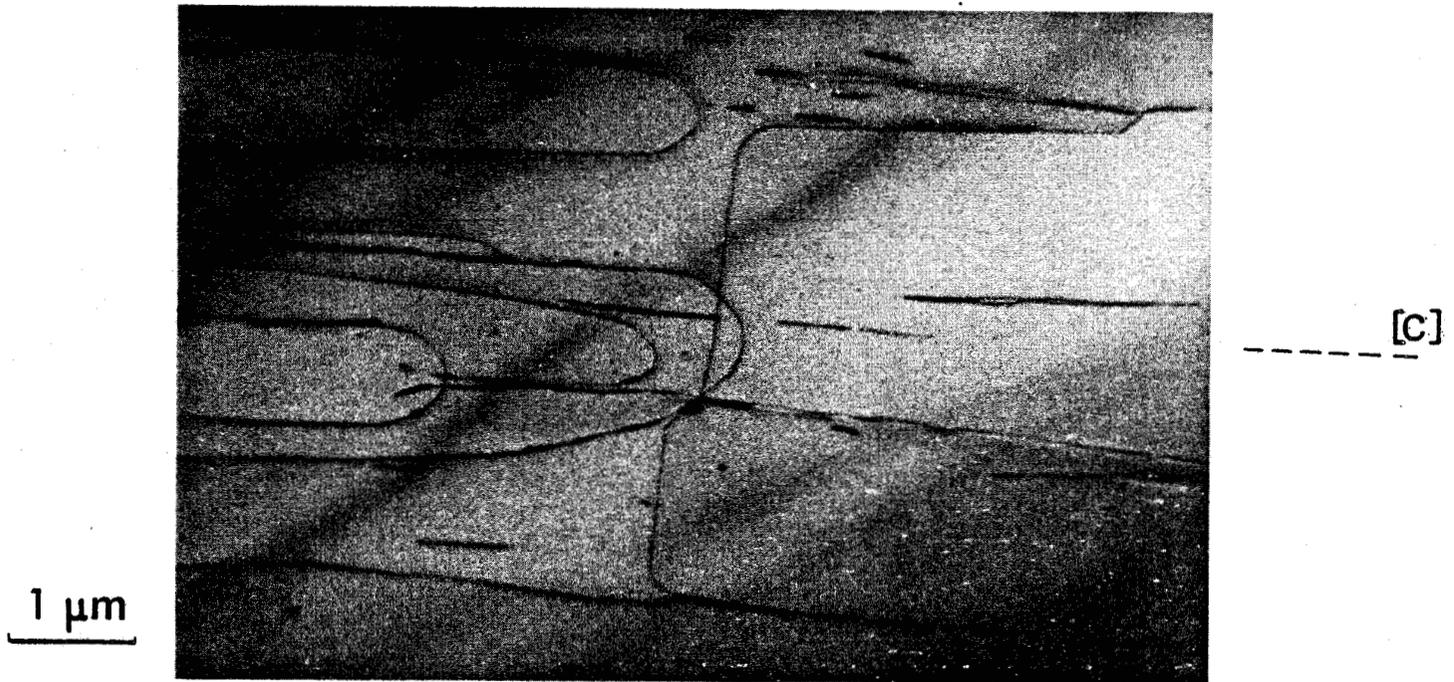
Selon la température et la vitesse de déformation, il existe trois régimes de déformation. Dans le premier, (basse température et/ou grande vitesse) le durcissement s'accompagne de très fortes densités de dislocation en configuration de glissement. Dans le deuxième (température et vitesses intermédiaires) la densité de dislocation décroît et les dislocations présen-

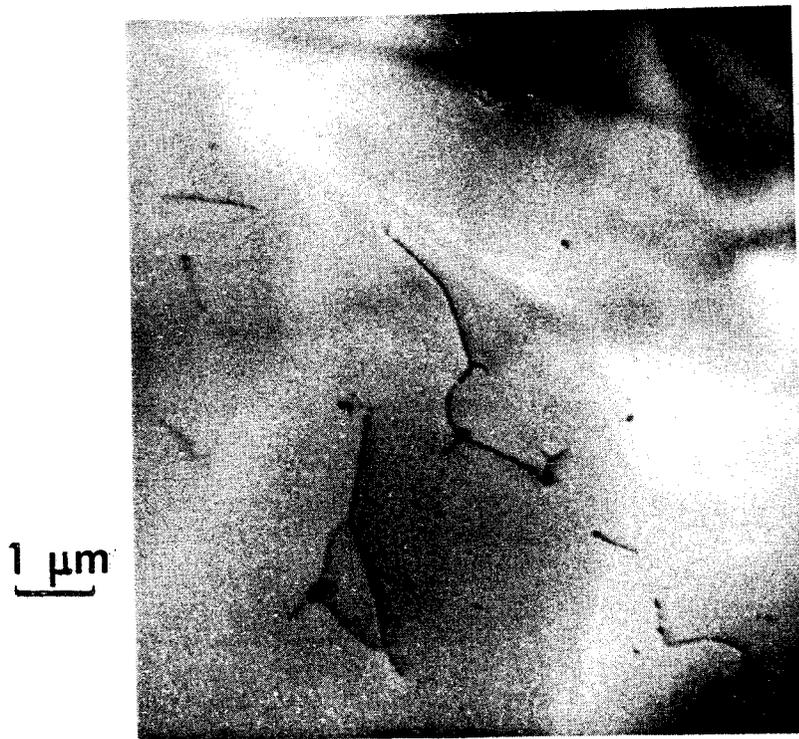


**Figure III-14** - Orientation 1. Sous-structure typique du régime de basse température.  $T = 580^{\circ}\text{C}$   $\dot{\gamma} = 1.06 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   $\gamma = 2\%$   
Lame  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ .

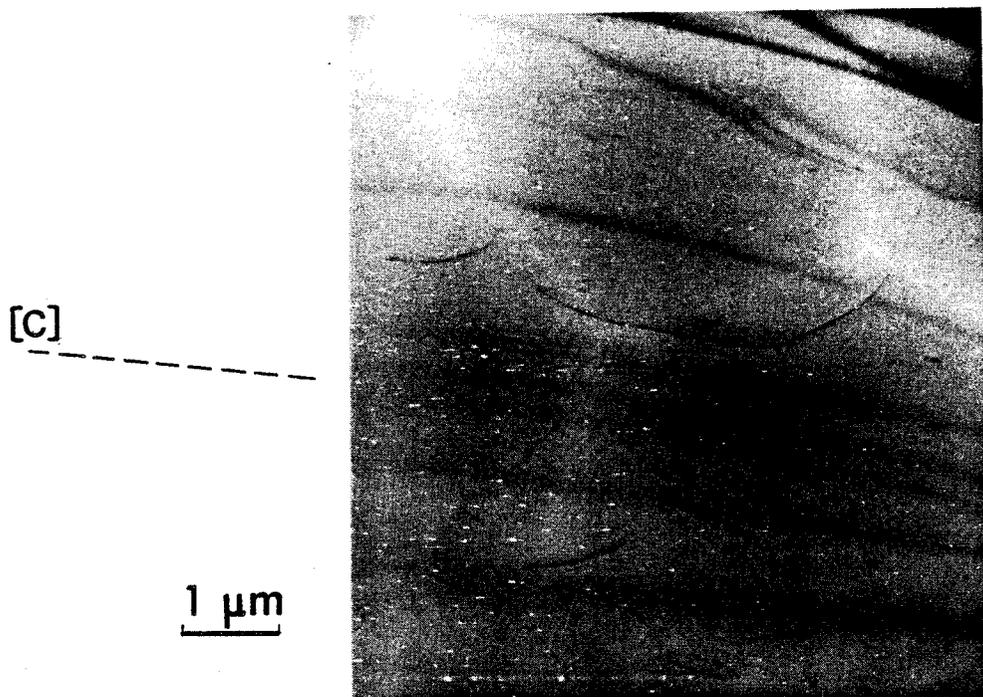


**Figure III-15** a - Orientation 1. Sous-structure du régime II au plus basses températures.  $T = 590^{\circ}\text{C}$   
 $\dot{\gamma} = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   $\gamma = 2.5\%$  . Faisceau faible sur  $(\bar{1}\ 2\ \bar{1}\ 2)$ . Lame  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ .  
- b - Même échantillon, autre plage.  $g = 0\ 1\ \bar{1}\ \bar{1}$





b



011̄1

a

Figure III-17. a et b. Orientation 1. Sous-structures typiques du régime III de haute température.

tent des directions préférentielles marquées.

Ces deux premiers régimes correspondent au glissement des dislocations contrôlé par friction de réseau. Dans le troisième régime (de hautes températures) les densités sont faibles, il n'y a plus de directions préférentielles mais des configurations de montée. Bien que correspondant à des températures élevées, les contraintes d'écoulement, à vitesse de déformation égale, sont plus grandes que dans le régime II.

### III - 3.2. Déformation dans l'orientation 2.

Cette orientation sollicite également les glissements  $\bar{a}$  (0001) et  $\bar{c}$  (11 $\bar{2}$ 0) avec le facteur de Schmid maximum. Nous avons donc dépouillé les courbes en prenant  $\sigma = F/S_0$  et  $\gamma = \Delta l/l_0$

#### III - 3.2.1. Courbes de déformation.

Les courbes de déformation ont la forme générale reportée sur la figure III-18. Elles sont caractérisées par un crochet dont l'amplitude peut représenter jusqu'à 25 % de la valeur maximale. Ce crochet semble être d'autant plus marqué que la température est plus basse et disparaît presque complètement à haute température. La déformation plastique est décelable dès 430°C, soit pour des températures beaucoup plus faibles que dans l'orientation 1 (elle ne commençait dans ce dernier cas qu'à 570°C).

L'effet de la température est très marqué ; la contrainte au bas du crochet (où l'on peut supposer qu'un régime quasi stationnaire est instauré) varie de 360 à 100 MPa entre 430 et 620°C.

La zone d'instabilité du crochet est suivie d'un stade de durcissement (de taux plus faible que dans l'orientation 1) conduisant à la rupture.

La présence du crochet est classiquement associée à des problèmes de multiplication comme dans le cas du glissement (111) des semi-conducteurs Si ou Ge. On peut penser qu'il en va de même dans le quartz (les densités de dislocation initiales des monocristaux de quartz sont très faibles, de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  [76] ), d'autant que ce crochet disparaît sur des échantillons préchargés, comme on peut le voir sur la figure III-19. Cet échantillon a été chargé à 659°C jusqu'au sommet du crochet, puis déchargé et rechargé à plus

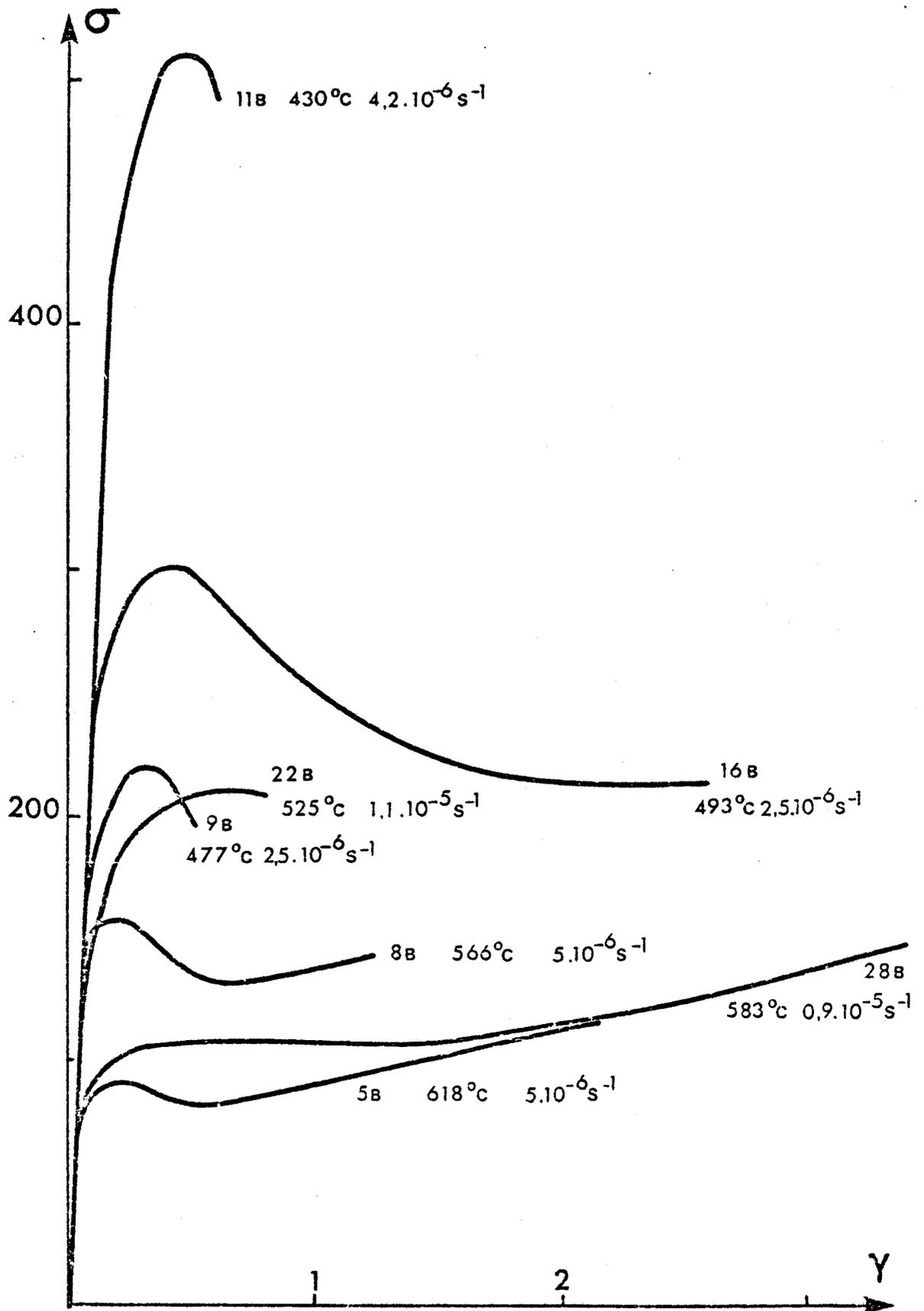


Figure III-18. Orientation 2. Courbes  $\sigma(\gamma)$  à diverses températures et vitesses de déformation.  $\sigma$  en MPa.  $\gamma$  en %.

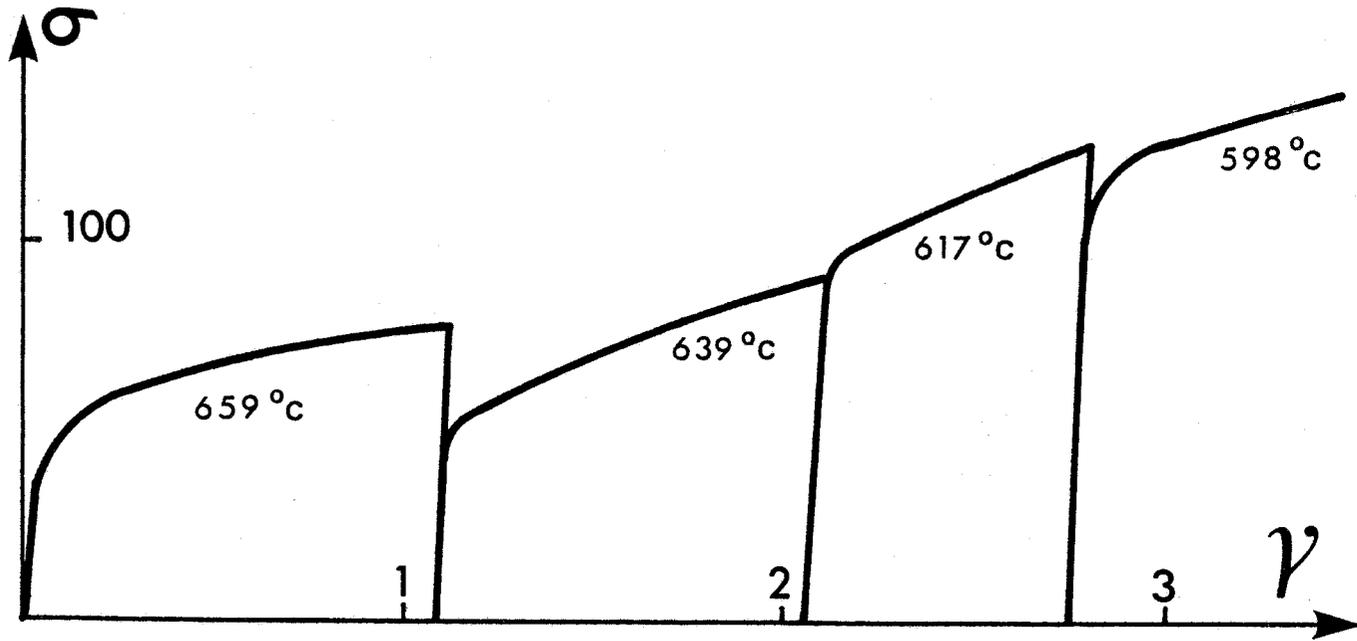


Figure III-19. Orientation 2. Courbes  $\sigma(\gamma)$  sur le même échantillon à diverses températures.  $\dot{\gamma} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ .  $\sigma$  en MPa,  $\gamma$  en %.

basses températures (trois sauts de température ont été effectués à 639, 617 et 598°C). Dès le deuxième chargement le crochet disparaît et est remplacé par un stade de faible durcissement. La pente de durcissement ne semble pas, sur cet exemple, être affectée par la température.

Nous avons pu déterminer la variation de la contrainte d'écoulement (prise égale à la contrainte au bas du crochet  $\sigma_d$ ) avec la température, pour une série d'essais effectués à  $\dot{\gamma} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (figure III-20.a). Au bas du crochet la MET montre que la restauration intervient (voir paragraphe suivant). En prenant alors une loi rhéologique du type  $\dot{\gamma} = A \cdot \sigma^n \exp - \frac{Q}{kT}$ , on obtient à  $\dot{\gamma} = \text{cte.}$   $\sigma = \sigma_0 \exp \frac{Q}{n kT}$ . Nous avons vérifié que  $\sigma_d(T)$  suit bien une telle loi. De la figure III-20.b on déduit une énergie d'activation apparente  $\frac{Q}{n} = 0,62 \pm 0,2 \text{ eV}$ . Malheureusement nous n'avons pas pu déterminer la variation de  $\sigma_d$  avec  $\dot{\gamma}$  (sur un intervalle suffisamment large de  $\dot{\gamma}$ ), de sorte qu'il ne nous est pas possible de donner une valeur de  $Q$ .

De même, il n'a pas été possible d'obtenir des volumes de relaxations cohérents en divers points d'une courbe  $\sigma(\gamma)$ . Nous n'avons que des valeurs isolées qui semblent indiquer des volumes très faibles. Ainsi pour un essai effectué à 670°C nous obtenons juste avant le sommet du crochet un volume apparent de  $330\text{Å}^3$ , soit  $2,8|\bar{a}|^3$ .

### III - 3.2.2. Observations en MET des échantillons déformés.

Ces observations vont nous permettre d'éclairer les points suivants

- coexistence des glissements  $\bar{a}(0001)$  et  $\bar{c}(11\bar{2}0)$
- évolution de la sous-structure au cours de la déformation
- apparition de configuration de montée même à basse température.

Le caractère multiplex de la déformation est clairement mis en évidence sur les clichés de la figure III-21. Il s'agit d'un échantillon déformé de 5 % à 512°C et à  $\dot{\gamma} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Sur III-21.a, avec  $\bar{g} = (1\bar{1}0\bar{1})$  apparaissent des dislocations dans le plan de la lame mince  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  et d'autres hors

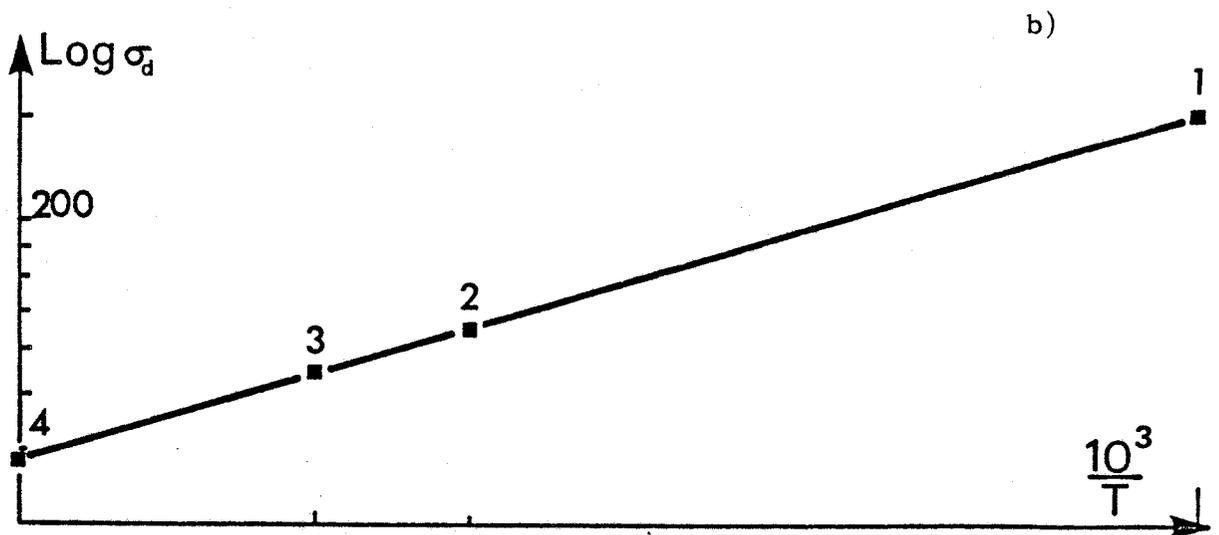
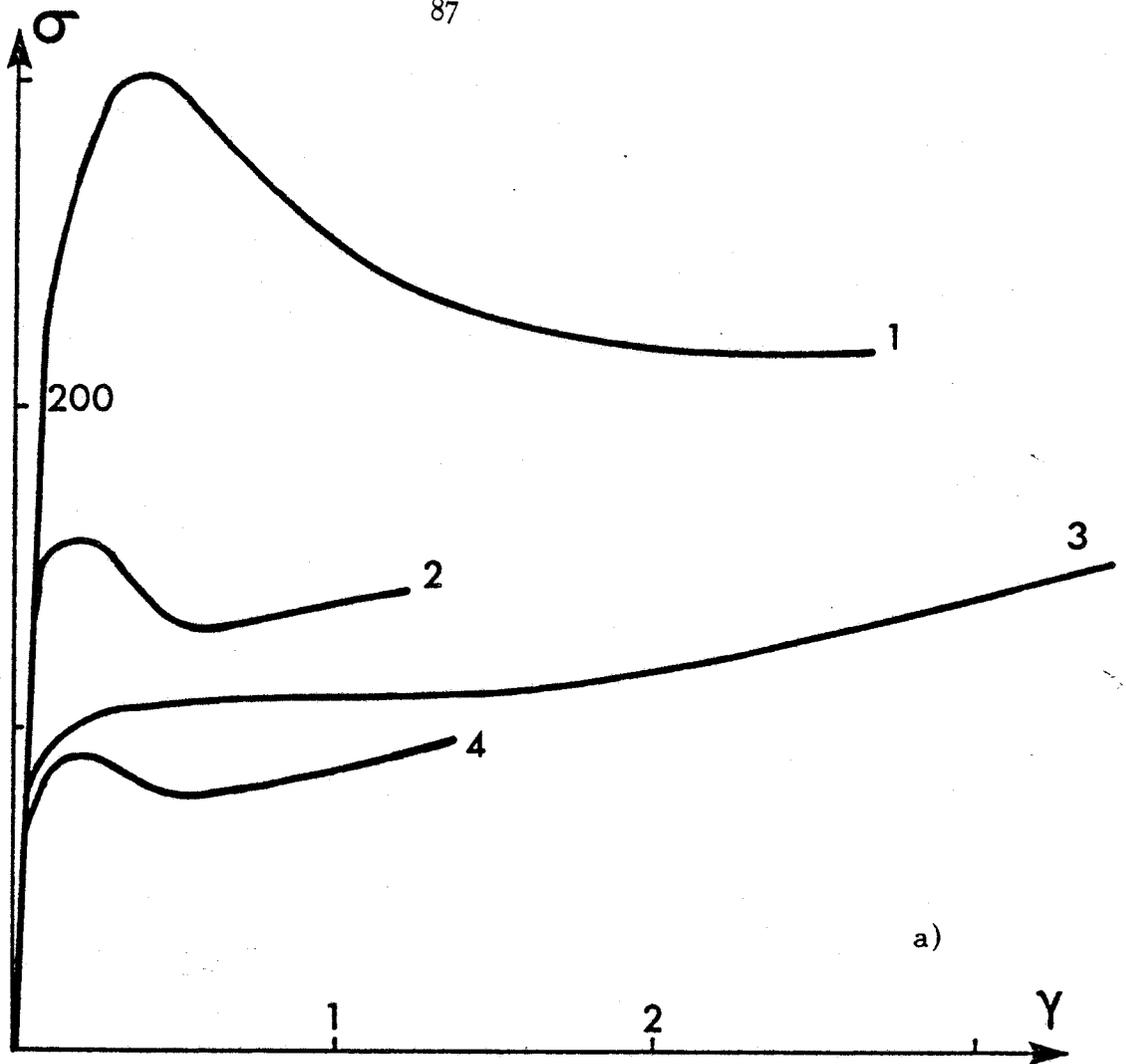


Figure III-20. Orientation 2.

a) Courbes  $\sigma(\gamma)$  à différentes températures.

1. 493°C    2. 566°C    3. 583°C    4. 618°C.

b) Représentation  $\text{Log } \sigma_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour les courbes de la figure III-20 a.

de ce plan en contraste zig-zag. Sur III-21.b avec  $g = (1\bar{1}00)$  les dislocations du plan de la lame sont hors contraste (il s'agit donc de dislocations  $\bar{c}$ ), alors que les autres sont toujours en contraste. Parmi celles-ci, certaines sont dans la plan de base (notons toutefois qu'avec la réflexion utilisée le système basal le plus sollicité est hors contraste. Les trois systèmes basaux sont donc activés), d'autres dans des plans rhomboédriques. Plusieurs systèmes de glissement contribuent donc à la déformation dans cette orientation.

Les densités (évaluées séparément sur les systèmes  $\bar{c}(2\bar{1}\bar{1}0)$  et  $\langle\bar{a}\rangle(0001)$ ) sont de  $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , mais l'hétérogénéité est grande. Sur une autre plage de la même lame mince, la densité atteint  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (figure III-22).

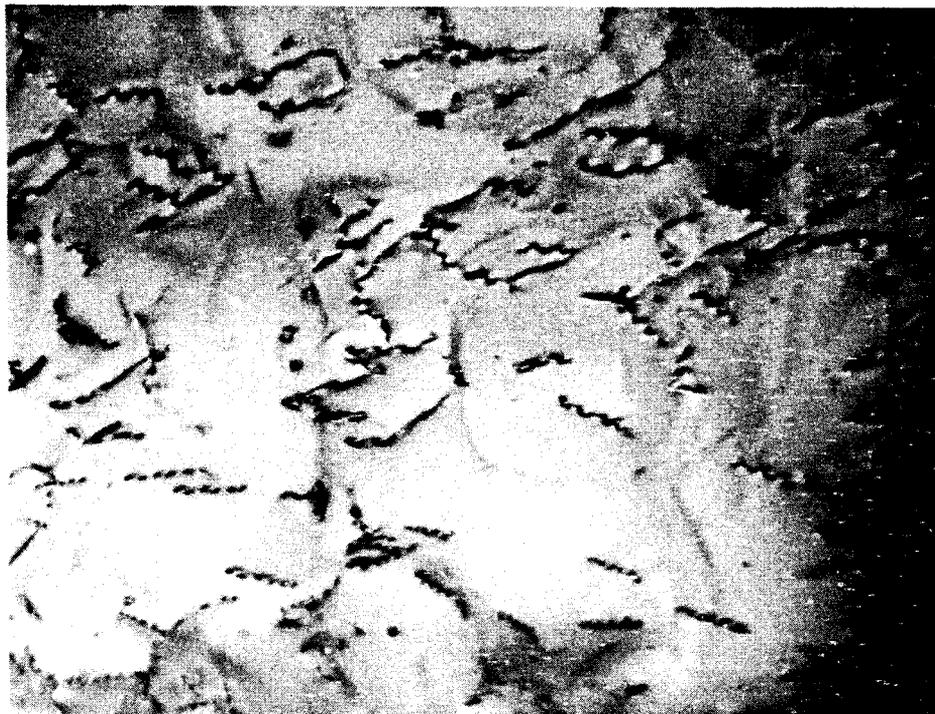
Avant de décrire l'évolution de la sous-structure au cours de la déformation, résumons rapidement les sous-structures observées après déformation à haute température.

La figure III-23 est typique de ce régime. Le fait marquant est l'apparition de bulles sphériques provenant de la précipitation de l'eau. La densité de ces bulles est de l'ordre de  $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  soit un pourcentage volumique de 0,060%. Les dislocations, dont certains segments appartiennent au plan de la lame, sont fortement épinglées sur les bulles et présentent des configurations de montée ce qui interdit une mesure prise de la densité. Il n'y a évidemment pas de directions préférentielles. Les vecteurs de Burgers  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  sont toujours présents.

Pour comprendre l'origine du crochet nous avons observé les sous-structures de dislocations correspondant aux divers points de la courbe  $\sigma(\gamma)$ . Ces observations portent sur un échantillon déformé à  $493^\circ\text{C}$  et à  $\dot{\gamma} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Les sous-structures sont très dépendantes de la quantité de déformation.



a

1  $\mu\text{m}$  $\bar{1}\bar{1}0\bar{1}$ 

b

 $\bar{1}\bar{1}00$ 

Figure III-21. a) et b). Orientation 2.  $512^\circ\text{C}$   $\dot{\gamma} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$   $\gamma = 5\%$   
 Lamelle  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ . Sur 21.a. avec  $\bar{g} = (1\ \bar{1}\ 0\ \bar{1})$  les deux familles  $\bar{c}(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$  et  $\bar{a}(0\ 0\ 0\ 1)$  sont en contraste.  
 Sur 21.b. avec  $\bar{g} = (1\ \bar{1}\ 0\ 0)$ , les dislocations  $\bar{c}$  dans le plan de la lamelle sont éteintes.

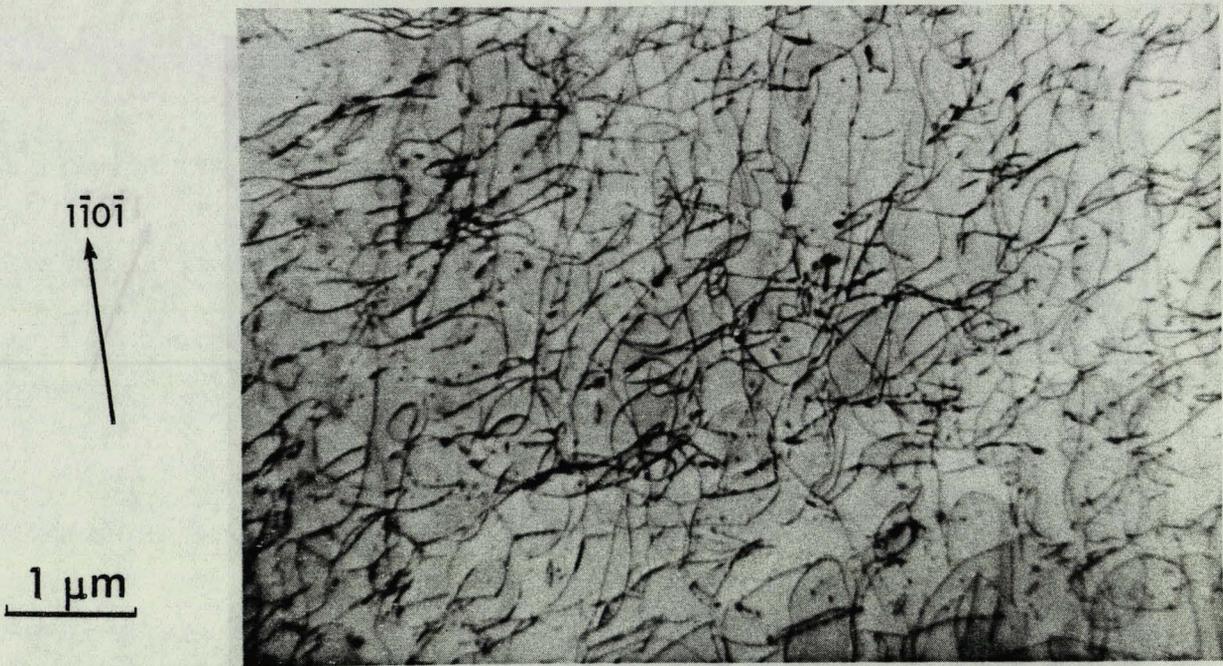


Figure III-22. Orientation 2. Même échantillon que figure 21 sur une page voisine. La densité est sensiblement plus grande. Lame (11 $\bar{2}$ 0)



Figure III-23. Orientation 2.  $T = 670^{\circ}\text{C}$   $\dot{\gamma} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   $\gamma = 1,1 \%$  Lame (11 $\bar{2}$ 0)

Avant le sommet du crochet (à  $\gamma = 0,25 \%$ ) la densité de dislocation est très hétérogène et peut être estimée à environ  $4.10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Les systèmes  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  sont déjà activés. Il n'y a pas encore de directions préférentielles. La sous-structure typique est représentée sur la figure III-24.

Au sommet du crochet (à  $\gamma = 0,4 \%$ ) les dislocations des systèmes  $\bar{c}(2\bar{1}\bar{1}0)$  (figure III-25) et  $\bar{a}_1(0001)$  (le plus sollicité par la contrainte, figure III-26) présentent des directions préférentielles très marquées. Le glissement est alors contrôlé par friction de réseau. Sur la figure III-25, apparaissent des dislocations de vecteur de Burgers  $\bar{c}$  et de directions préférentielles à  $\pm 38^\circ$  du vecteur de Burgers. Ce sont les directions  $2\bar{c}+\bar{a}'$ , intersections du plan de glissement avec les plans rhomboédriques  $(10\bar{1}1)$  et  $(10\bar{1}\bar{1})$  (ces directions sont bien visualisées dans le modèle des sphères non liantes (voir figure II-8.b)). Les densités sont très variables. Sur une dizaine de  $\mu\text{m}$  elles peuvent passer de  $6,5.10^8$  à  $3.10^9 \text{ cm}^{-2}$  (figure III-27). Pour le glissement  $\bar{a}_1(0001)$  (le plus sollicité), les dislocations sont constituées de segments vis et à  $60^\circ$  du vecteur de Burgers. Les deux autres systèmes  $\bar{a}(0001)$  sont présents mais ne présentent pas de directions préférentielles.

Après le sommet du crochet (mais avant le bas), les dislocations ne sont plus dans les vallées de Peierls. La figure III-28 représente la forme très arrondie des dislocations du glissement  $\bar{c}$ .

Enfin, au bas du crochet l'hétérogénéité est très grande. Les figures III-29 montrent des images sur des plages voisines. Sur III-29.a, apparaissent de longues dislocations contenues dans le plan de la lame  $(2\bar{1}\bar{1}0)$ . Sur III-29.b, la forte densité interdit toute caractérisation.

Dans la zone de durcissement une sous-structure de sous-joints commence à s'instaurer (figure III-30.a). On met en évidence des sous-joints de dislocations  $\bar{a}$  vis et  $\bar{c}$  vis (figure III-30.b, délimitant des cellules de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . (sur les sous-joints, voir l'annexe 7).

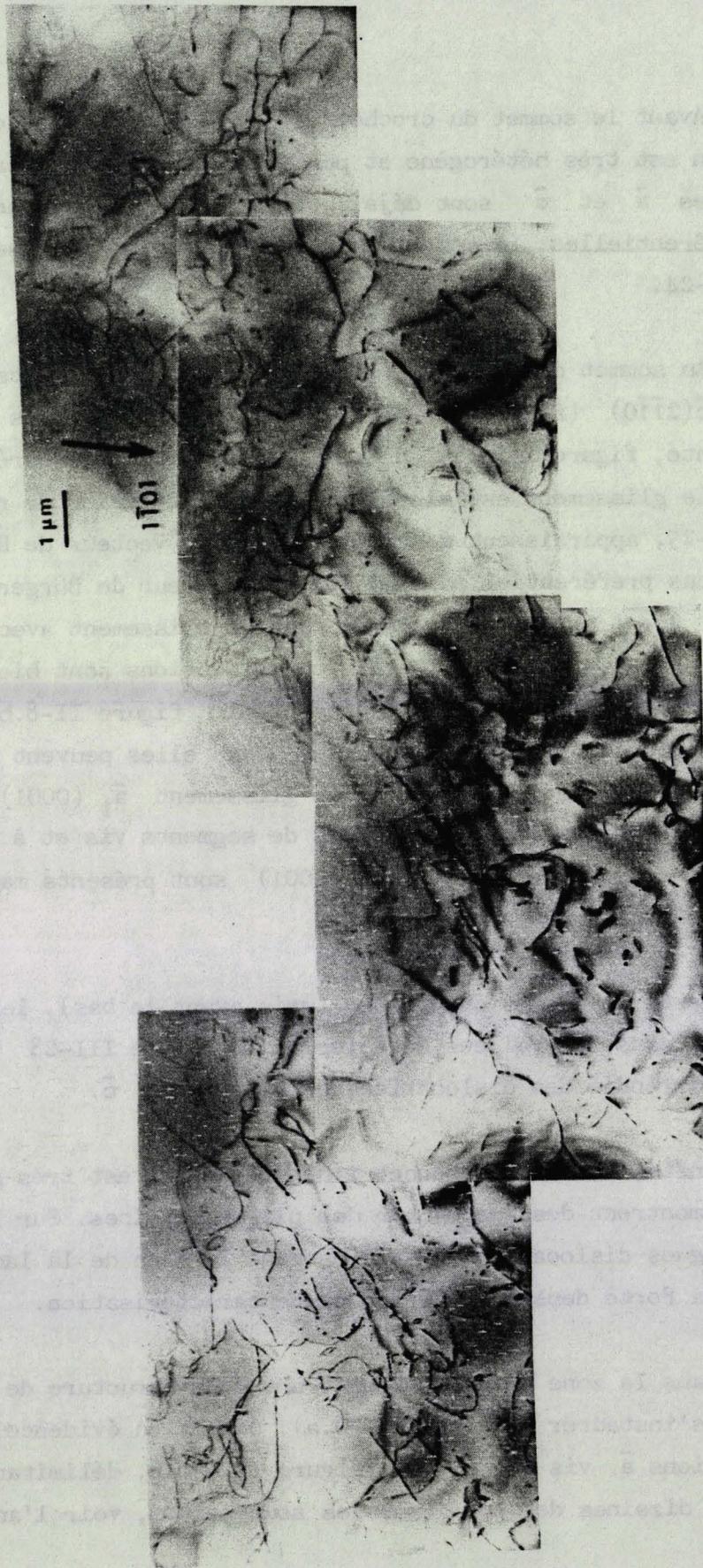


Figure III-24. Orientation 2.  $T = 493^{\circ}\text{C}$   $\dot{\gamma} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   $\gamma = 0,25 \%$ . Lamelle  $(11\bar{2}0)$ . Sous-structure avant le sommet du crochet.

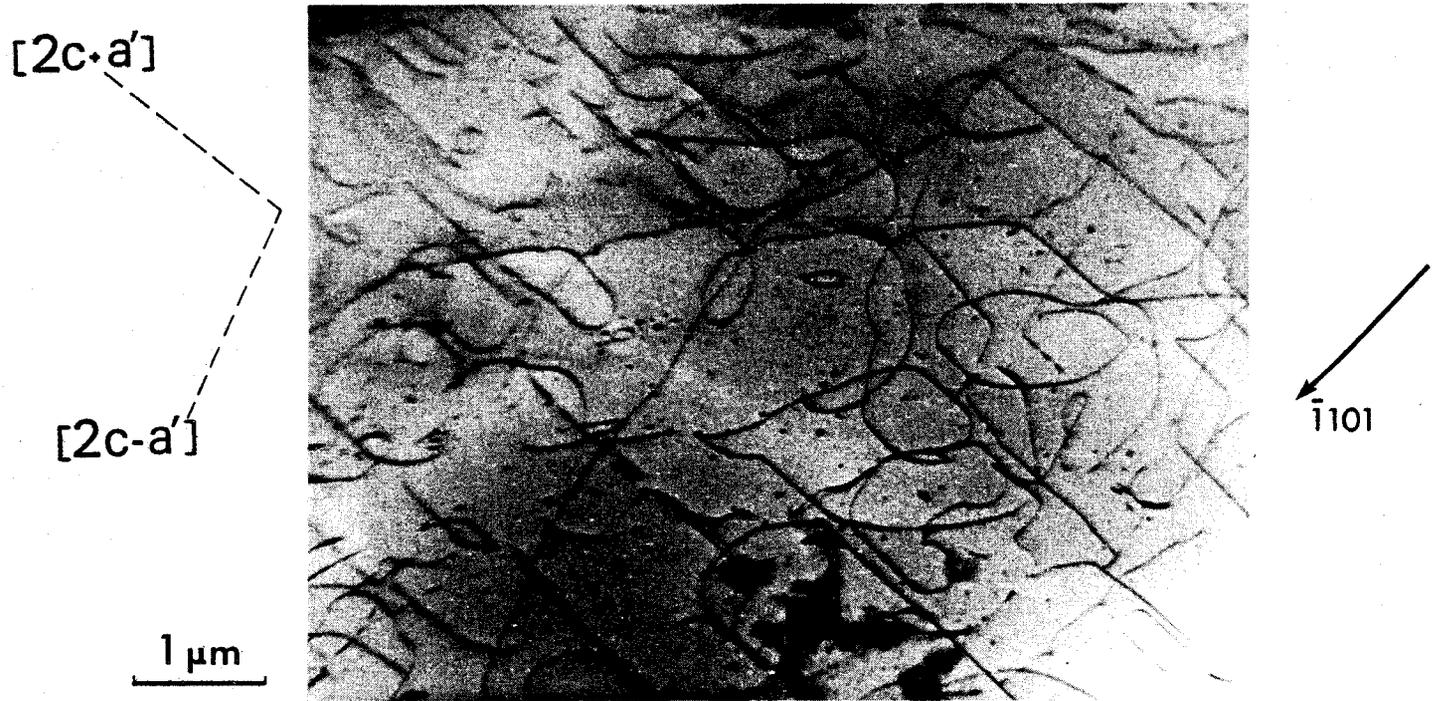


Figure III-25. Orientation 2.  $T = 493^{\circ}\text{C}$   $\dot{\gamma} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$   $\gamma = 0,4 \%$ .  
Lame  $(11\bar{2}0)$ . Sous structure au sommet du crochet.  
Sur cette plage seul le glissement  $\bar{c}$  est présent.

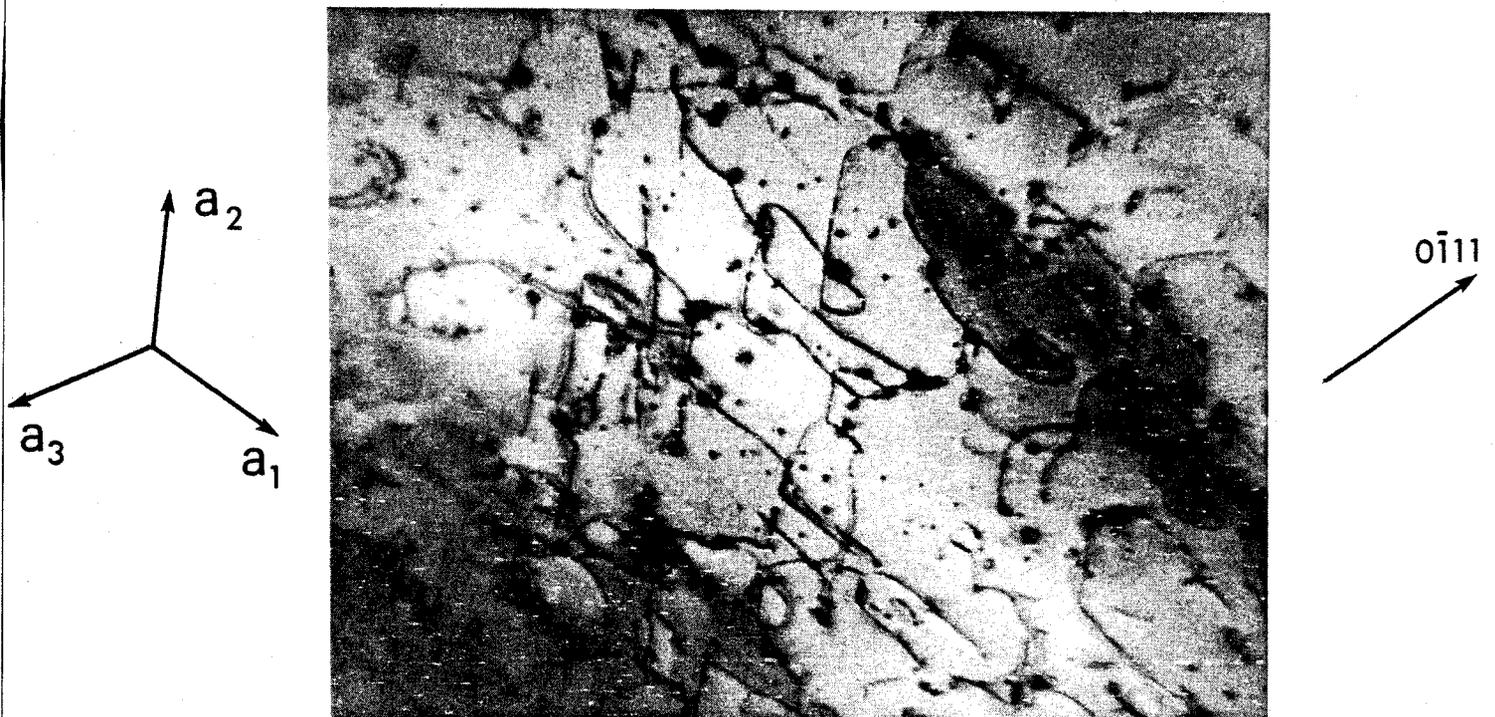


Figure III-26. Orientation 2.  $T = 493^{\circ}\text{C}$   $\dot{\gamma} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$   $\gamma = 0,4 \%$ .  
Lame  $(0001)$ . Sous-structure au sommet du crochet.  
Le système  $\bar{a}_1(0001)$  le plus sollicité présente des directions préférentielles.

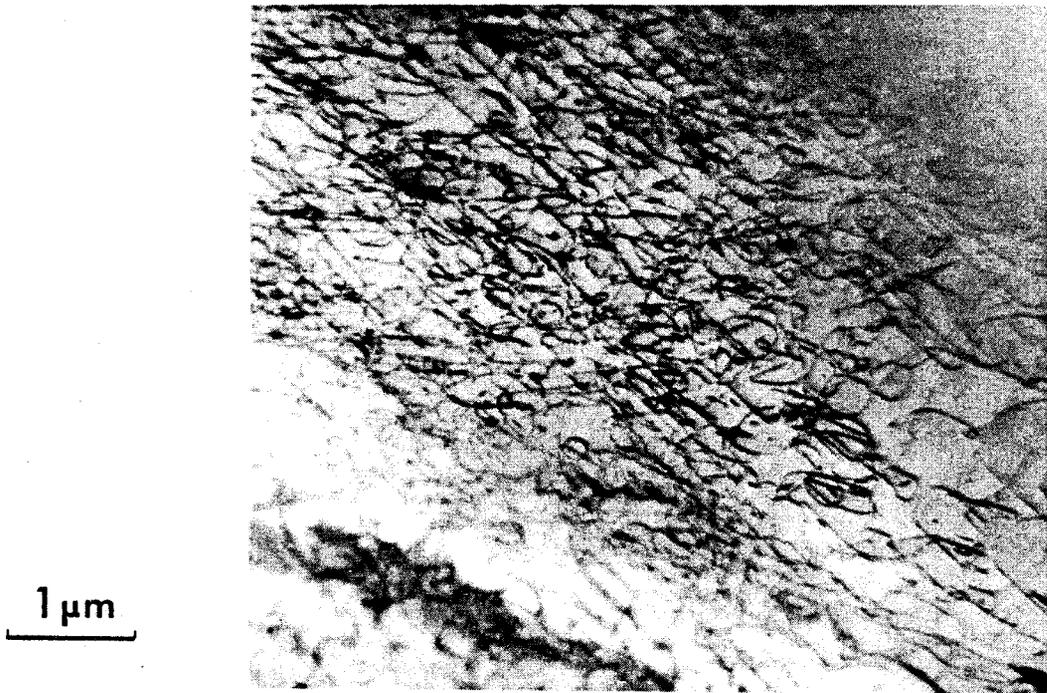


Figure III-27. Même échantillon que Figure 25. La densité est très variable sur cette plage.

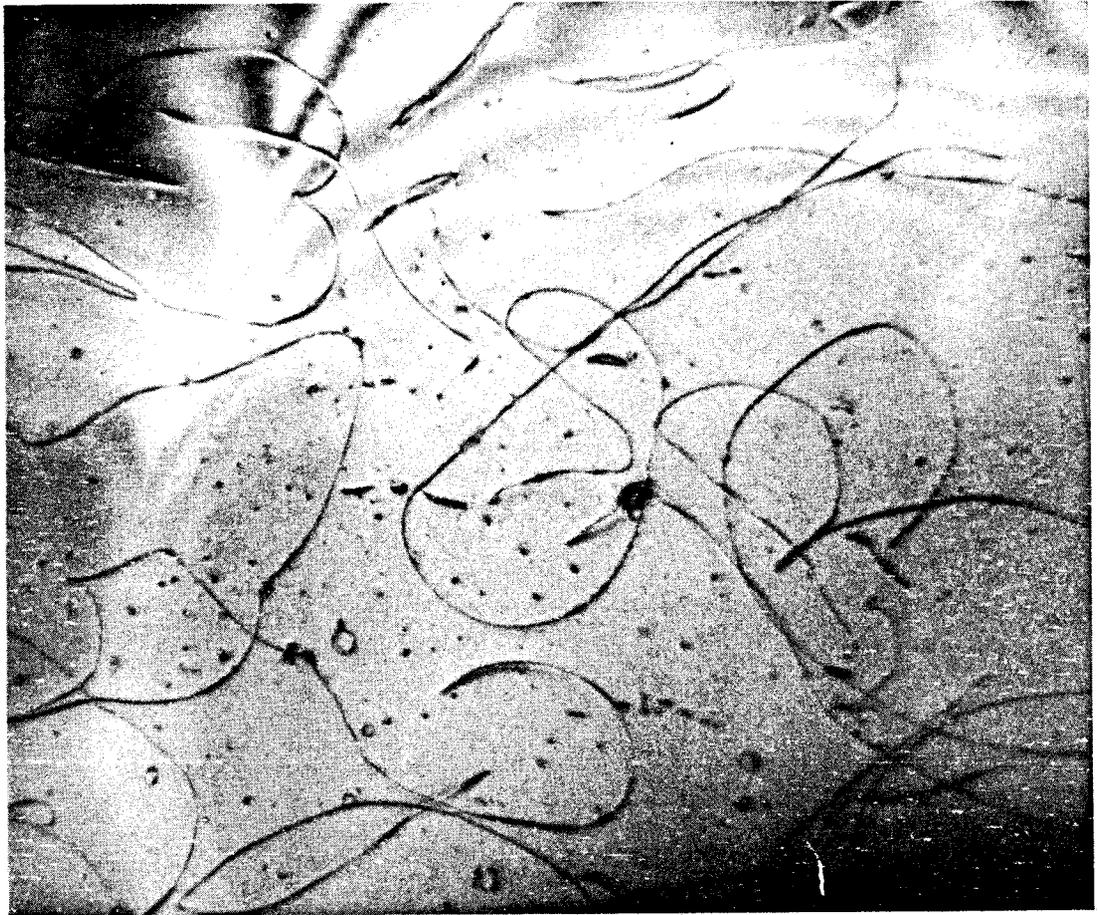


Figure III-28. Orientation 2.  $\dot{\gamma} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   $T = 493^\circ\text{C}$   $\gamma = 1,5 \%$ .  
Les dislocations ont perdu leurs directions préférentielles  
Lame  $(11\bar{2}0)$   $g = 1\bar{1}01$ .



a

1 μm



b

Figure III-29. a) et b) - Orientation 2  $T = 493^{\circ}\text{C}$   $\dot{\gamma} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   $\gamma = 2,5 \%$ .  
Lame  $(11\bar{2}0)$ . Sous-structures au bas du crochet. Sur 29.a apparaissent de longues dislocations sans direction préférentielles. Sur 29.b, très forte densité et macles du Dauphiné.

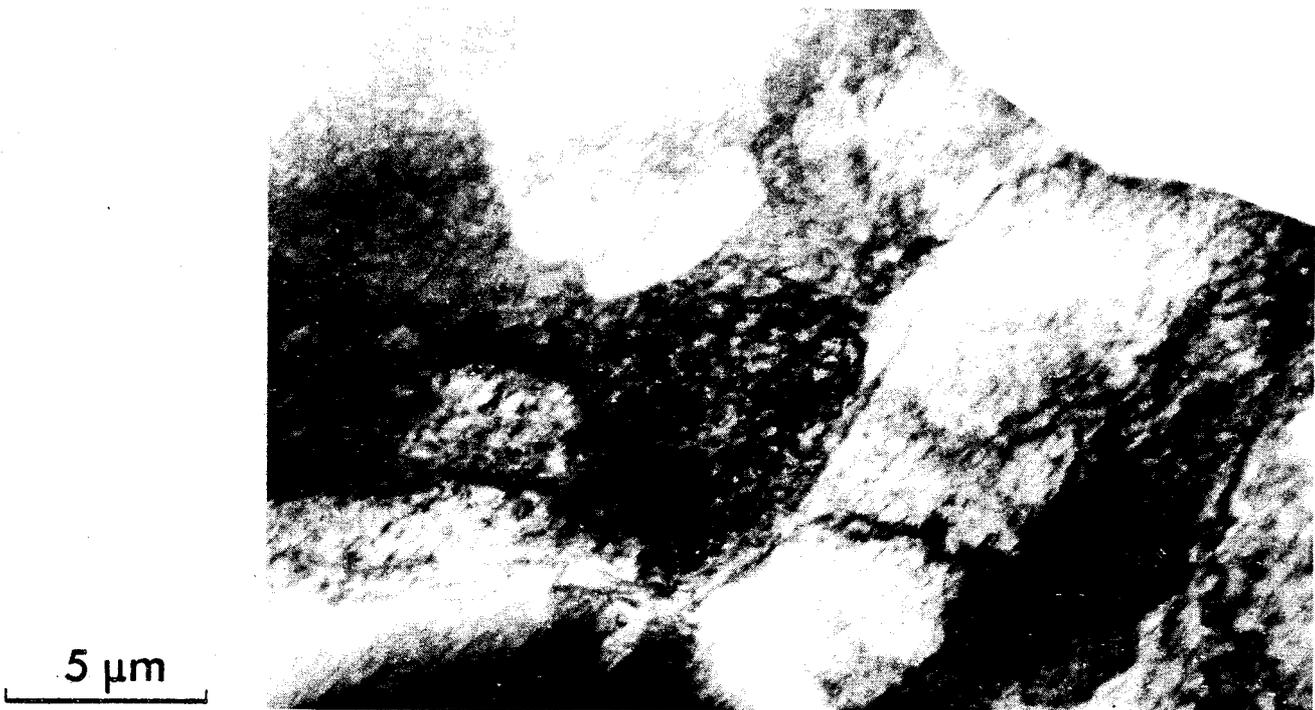


Figure III-30.a. Orientation 2.  $T = 583^{\circ}\text{C}$   $\dot{\gamma} = 10^{-5} \text{s}^{-1}$   $\gamma = 5\%$ .  
Image à faible grossissement montrant la taille des cellules.

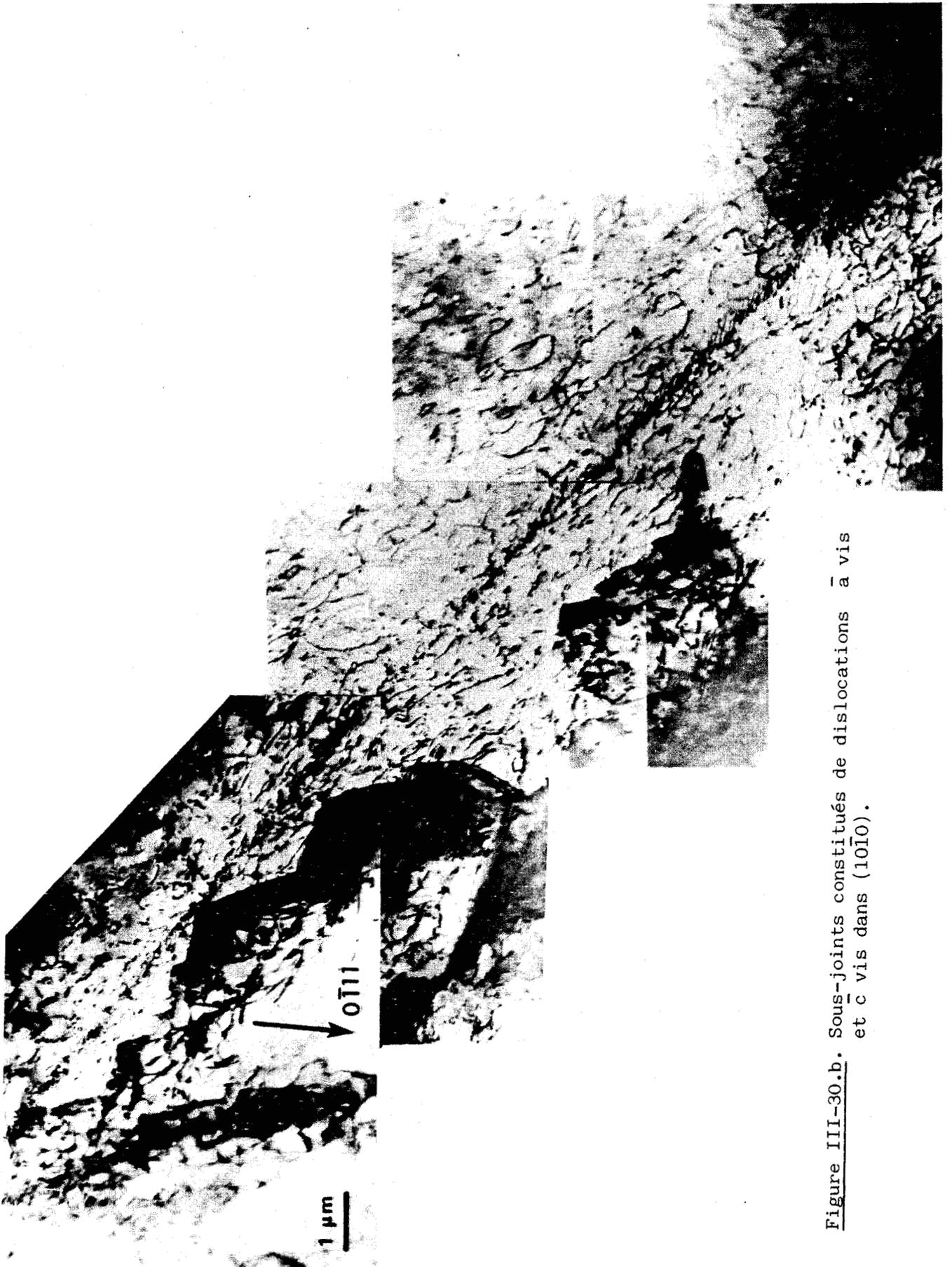


Figure III-30.b. Sous-joints constitués de dislocations  $\bar{a}$  vis et  $\bar{c}$  vis dans  $(10\bar{1}0)$ .

Cette longue description des sous-structures relatives à divers points caractéristiques de la courbe  $\sigma(\gamma)$  montre leur rapide évolution.

### Résumé.

La déformation dans l'orientation 2 peut se résumer comme suit :

- Les courbes de déformation présentent un crochet d'autant plus marqué que la température est plus basse.
- Les sous-structures de dislocations sont très hétérogènes.
- La déformation procède par glissement multiplex.
- Un régime contrôlé par la friction de réseau s'établit au sommet du crochet pour les glissements  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$ .
- Ce régime de Peierls disparaît rapidement après le crochet et est relayé par un régime complexe de glissement, précipitation d'eau et montée.

### III - 3.3. Déformation dans l'orientation 3.

La déformation dans cette orientation a fait l'objet d'interprétations contradictoires concernant l'existence des glissements  $\overline{c+a}$  et/ou la montée des dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  (voir chapitre I de revue bibliographique). Nous avons donc déformé des échantillons parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  et caractérisé avec précision en MET les vecteurs de Burgers des dislocations présentes dans le cristal.

#### III - 3.3.1. Courbes de déformation.

La déformation ne peut être activée que pour des températures supérieures à 700°C. Avec le cristal riche en eau testé, la précipitation est inévitablement très importante et ceci explique sans doute l'apparente

incohérence des courbes. Celles-ci, présentées sur la figure III-31, ont été dépouillées avec  $\sigma = F/S$  et  $\gamma = \frac{\Delta l}{l}$ . Dans les cas où nous avons pu obtenir une déformation suffisante, les courbes présentent à nouveau un crochet, mais d'amplitude beaucoup moins marquée que dans l'orientation 2. Cet ensemble de courbes ne permet pas de donner des valeurs sûres pour les paramètres de la déformation (limite élastique, paramètres d'activation).

### III - 3.3.2. Observations en MET des échantillons déformés.

Pour vérifier sans ambiguïté l'existence des glissements  $\langle \overline{c+a} \rangle$  nous avons observé des lames prises dans les plans de glissements supposés  $\{ 10\bar{1}1 \}$  et  $\{ 11\bar{2}2 \}$ .

Les figures III-32.a et b, sont bien représentatives des sous-structures observées dans ces plans. La densité est de l'ordre de  $10^8$  à  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  (cette détermination est approximative dans la mesure où de nombreux segments sont hors du plan d'observation). Ces dislocations sont fréquemment épinglées sur des bulles et changent alors de plan. Aucune direction préférentielle n'est observée. De nombreuses jonctions sont présentes ce qui montre que plusieurs plans de glissement sont activés et qu'il y a de la montée.

La caractérisation des vecteurs de Burgers est délicate et nécessite une sélection rigoureuse des conditions de diffraction. En effet, pour des compressions parallèles à l'axe  $\bar{c}$ , pas moins de 12 systèmes peuvent être sollicités simultanément. De plus, les conditions d'observation pour les dislocations  $\langle \overline{c+a} \rangle$  et  $\langle \overline{c-a} \rangle$  sont différentes. Par exemple, pour  $\bar{b} = [\overline{c+a}_2]$ , il y a extinction pour  $g = (10\bar{1}0)$ ,  $(1\bar{1}01)$ ,  $(0\bar{1}11)$  et  $(1\bar{2}12)$  (voir les projections stéréographiques de la figure III-33). Cette dislocation est en contraste pour  $\bar{g} = (1\bar{1}00)$  et  $\bar{g} = (01\bar{1}0)$ . L'utilisation systéma-



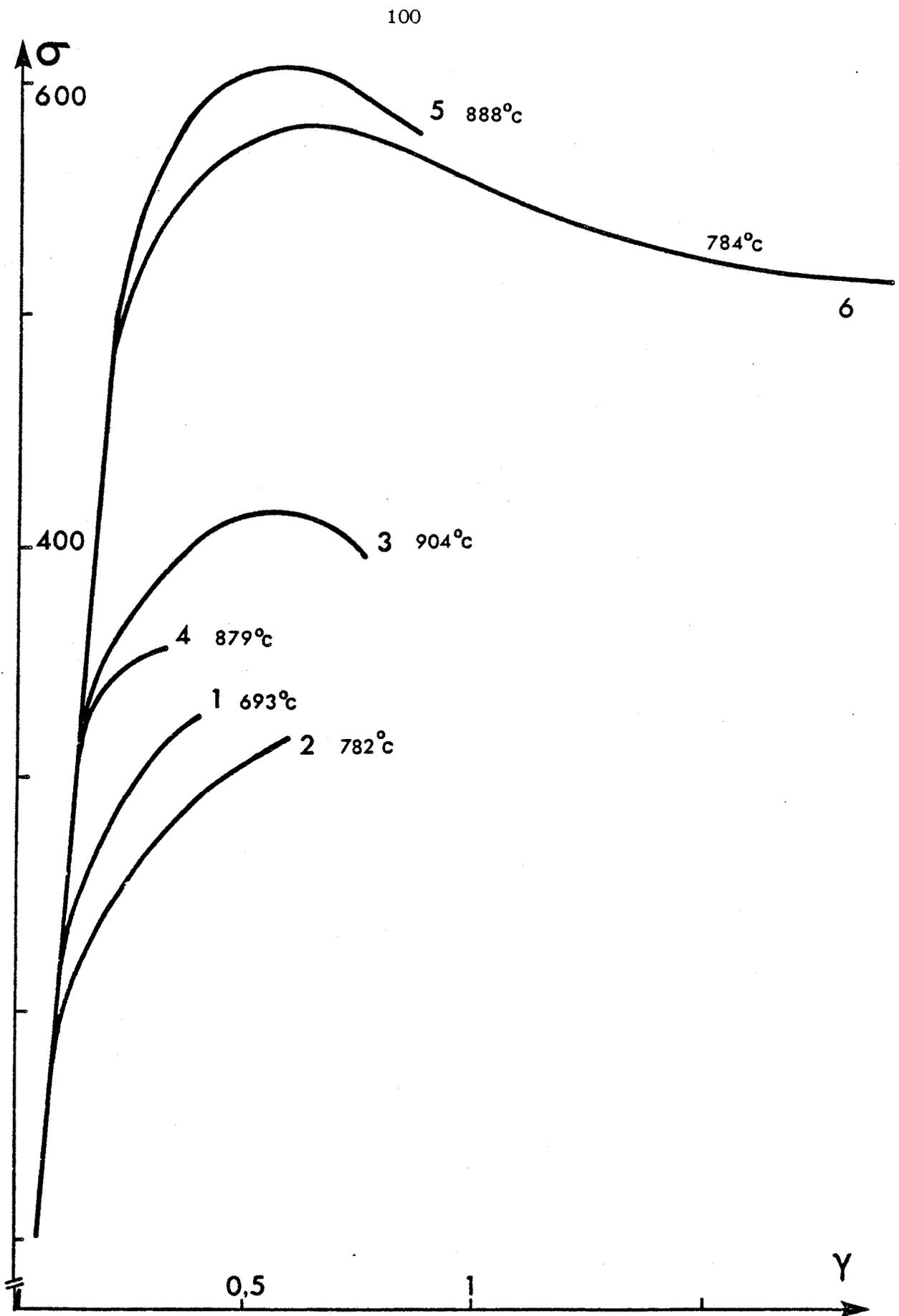


Figure III-31. Orientation 3. Courbes  $\sigma(\gamma)$  à divers T.  $\sigma$  en MPa  
 $\gamma$  en %  $\dot{\gamma} = 10^{-5} \text{s}^{-1}$ .

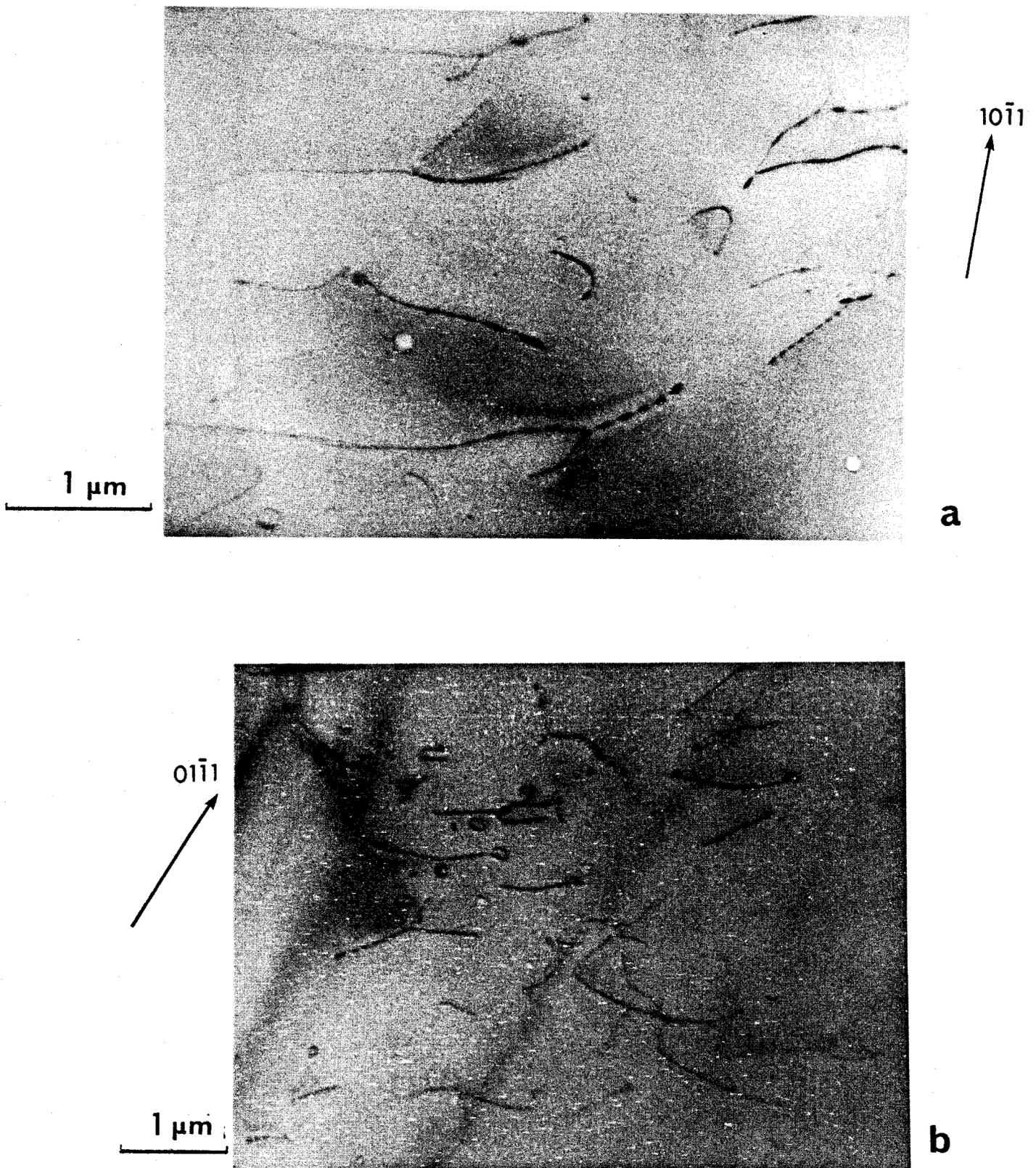


Figure III-32 a et b. Orientation 3. Configuration typique de la sous-structure après 0,5 % de déformation.  $T = 782^{\circ}\text{C}$   
 $\dot{\gamma} = 10^{-5}\text{s}^{-1}$ .

a - lame  $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$

b - lame  $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$



tique de ces réflexions permet une identification complète du vecteur de Burgers  $\bar{b} = [\overline{c+a_2}]$ . Malheureusement, outre les problèmes liés à l'inévitable irradiation après 6 clichés, dans le cas de lames  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$ , il n'est pas possible d'obtenir toutes ces réflexions. Il est donc techniquement impossible de caractériser complètement les dislocations  $\langle \overline{c+a} \rangle$  de ces plans de glissement. Par contre cette caractérisation est possible pour des dislocations n'appartenant pas au plan de la lame. Un exemple complet de caractérisation est donné sur la figure III-34. Sur III-34.a une dislocation est hors de contraste pour  $\bar{g} = (01\bar{1}1)$ . Son vecteur de Burgers est donc soit  $\bar{b}_1 = \bar{a}_1$ , soit  $\bar{b}_2 = [\overline{c-a_2}]$  soit  $\bar{b}_3 = [\overline{c+a_3}]$ . Sur III-34.b, avec  $\bar{g} = (01\bar{1}0)$  cette dislocation est en contraste. Son vecteur de Burgers est donc  $\bar{b}_2$  ou  $\bar{b}_3$  (à ce stade de la caractérisation, l'existence des dislocations  $\langle \overline{c+a} \rangle$  est prouvée). Enfin, cette dislocation étant en contraste avec  $\bar{g} = (1\bar{1}00)$  sur III-34.c, le vecteur de Burgers ne peut être que  $\bar{b}_2 = [\overline{c-a_2}]$ . La détermination stéréographique du plan concernant cette dislocation donne  $(1\bar{1}01)$  qui contient bien le vecteur de Burgers  $\bar{b}_2$ . On a donc bien une dislocation glissile.

Ce type de caractérisation a été répété sur de nombreuses dislocations et conduit à l'existence de dislocations  $\langle \overline{c+a} \rangle$  dans les plans  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$ . Il n'est toutefois pas possible de dire si l'un de ces systèmes est prépondérant par rapport aux autres et notons aussi que nous avons observé des dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  en position de montée (les lignes sont gauches ou hors des plans de glissement habituels).

On observe en outre des jonctions du type  $\overline{c+a_i} + \overline{a_j-c} + \overline{-a_k}$ . La figure III-35 illustre la caractérisation d'une jonction  $[\overline{c-a_2}] - [\overline{c+a_3}] + \bar{a}_1$

### Résumé.

Par compression parallèle à l'axe  $\bar{c}$ , les glissements  $\langle \overline{c+a} \rangle$  dans les plans  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$  sont activés. Existence aussi des dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  en configuration de montée.



1 μm

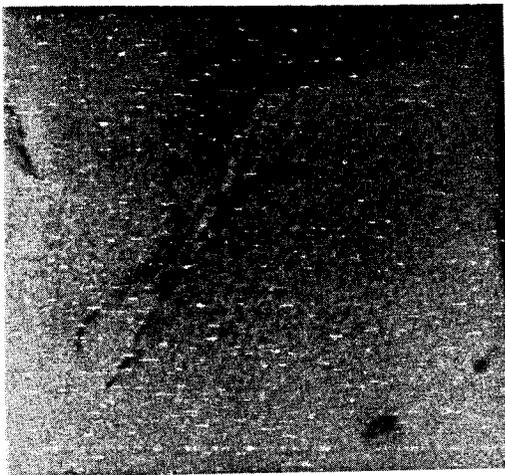
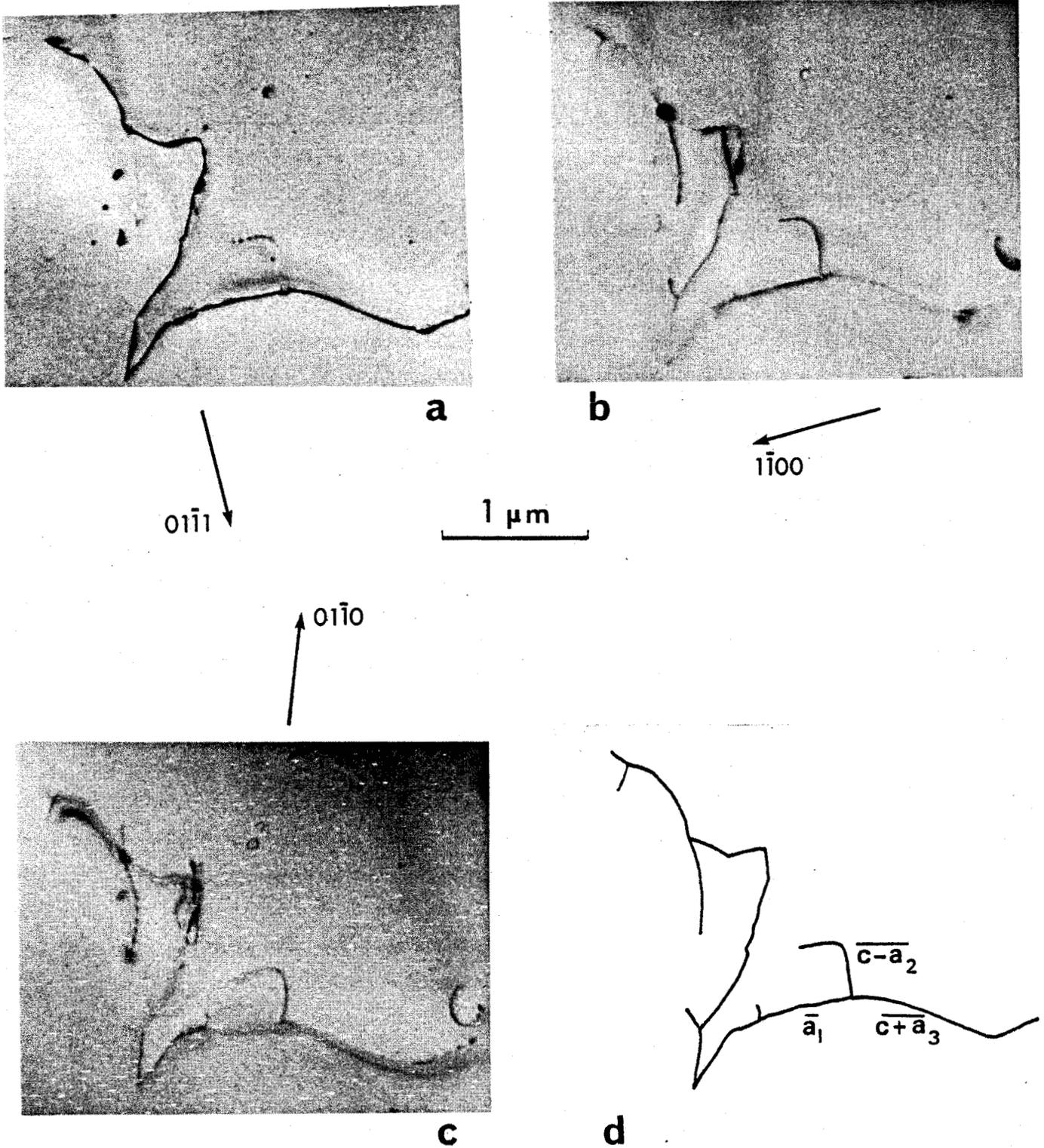
 $01\bar{1}1$ **a** $01\bar{1}0$ **b** $1\bar{1}00$ **c**

Figure III-34. Caractérisation des vecteurs de Burgers  $\langle c+a \rangle$ . Les trois images a, b et c permettent d'identifier  $b = [c-a_2]$  dans  $(\bar{1}101)$ . Lamelle  $(11\bar{2}2)$ .



**Figure III-35.** Caractérisation d'une jonction  $[\overline{c-a_2}] - [\overline{a_3+c}] + \bar{a}_1$ . La succession d'images a, b et c permet cette caractérisation. Sur le schéma d on a reporté les vecteurs de Burgers pour une telle jonction.

### III-3.4. Déformations dans les orientations 4 et 5.

Dans ces deux orientations les courbes obtenues sont très similaires à celle de l'orientation 2 (figure III-36). Elles présentent un crochet et des limites élastiques assez voisines dans des conditions expérimentales comparables. La microscopie électronique montre d'ailleurs le caractère multiplex de la déformation (présence des glissements  $\bar{a}$  (0001)  $\bar{a}$  (10 $\bar{1}$ 1) et  $\bar{c}$  (11 $\bar{2}$ 0) dans l'orientation 4. Glissement  $\bar{c}$  (10 $\bar{1}$ 0) présent dans l'orientation 5 ainsi que  $\bar{c}$  (11 $\bar{2}$ 0),  $\bar{a}$  (0001) et  $\bar{a}$  (10 $\bar{1}$ 1)). Nous pensions déduire des essais dans ces orientations des informations sur les systèmes de glissement  $\bar{a}$  (10 $\bar{1}$ 1) et  $\bar{c}$  (10 $\bar{1}$ 0). Nos observations montrent que cela est impossible dans la mesure où ces systèmes ne sont jamais sollicités individuellement.

### CONCLUSION.

L'orientation 1 est la plus favorable. Elle ne sollicite que le glissement  $\bar{a}$  prismatique. Il existe dans cette orientation des conditions de déformation pour lesquelles le glissement est contrôlé par friction de réseau. Cette situation se retrouve dans l'orientation 2 au sommet du crochet pour les systèmes  $\bar{a}$  (0001) et  $\bar{c}$  (11 $\bar{2}$ 0), mais l'activation simultanée de ces deux systèmes ne permet pas d'obtenir des renseignements pour chacun d'eux. Dans l'orientation 3, les glissements  $\langle \bar{c}+\bar{a} \rangle$  sont bien activés mais la déformation n'est pas accommodée simplement par ces glissements. Ces différents points sont discutés dans le chapitre suivant.

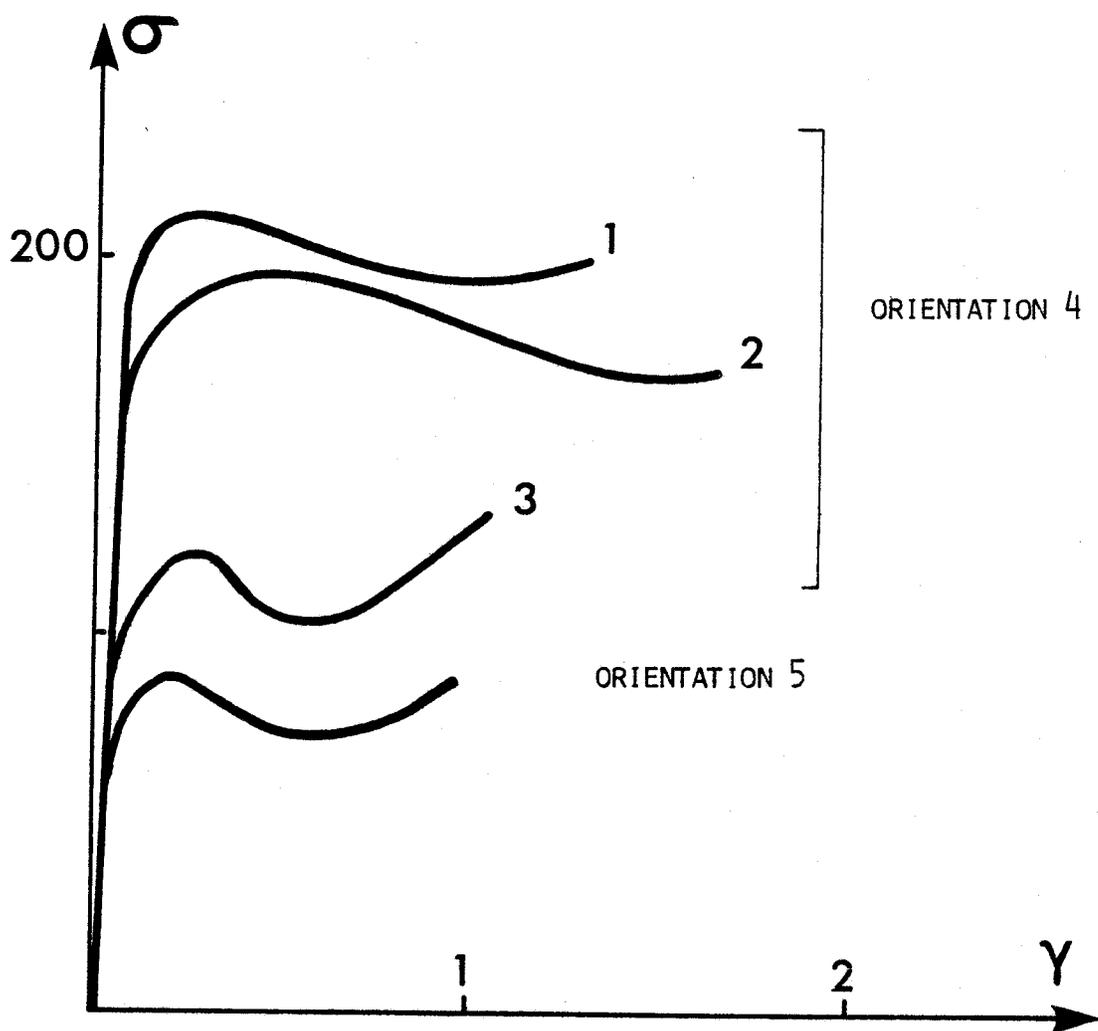
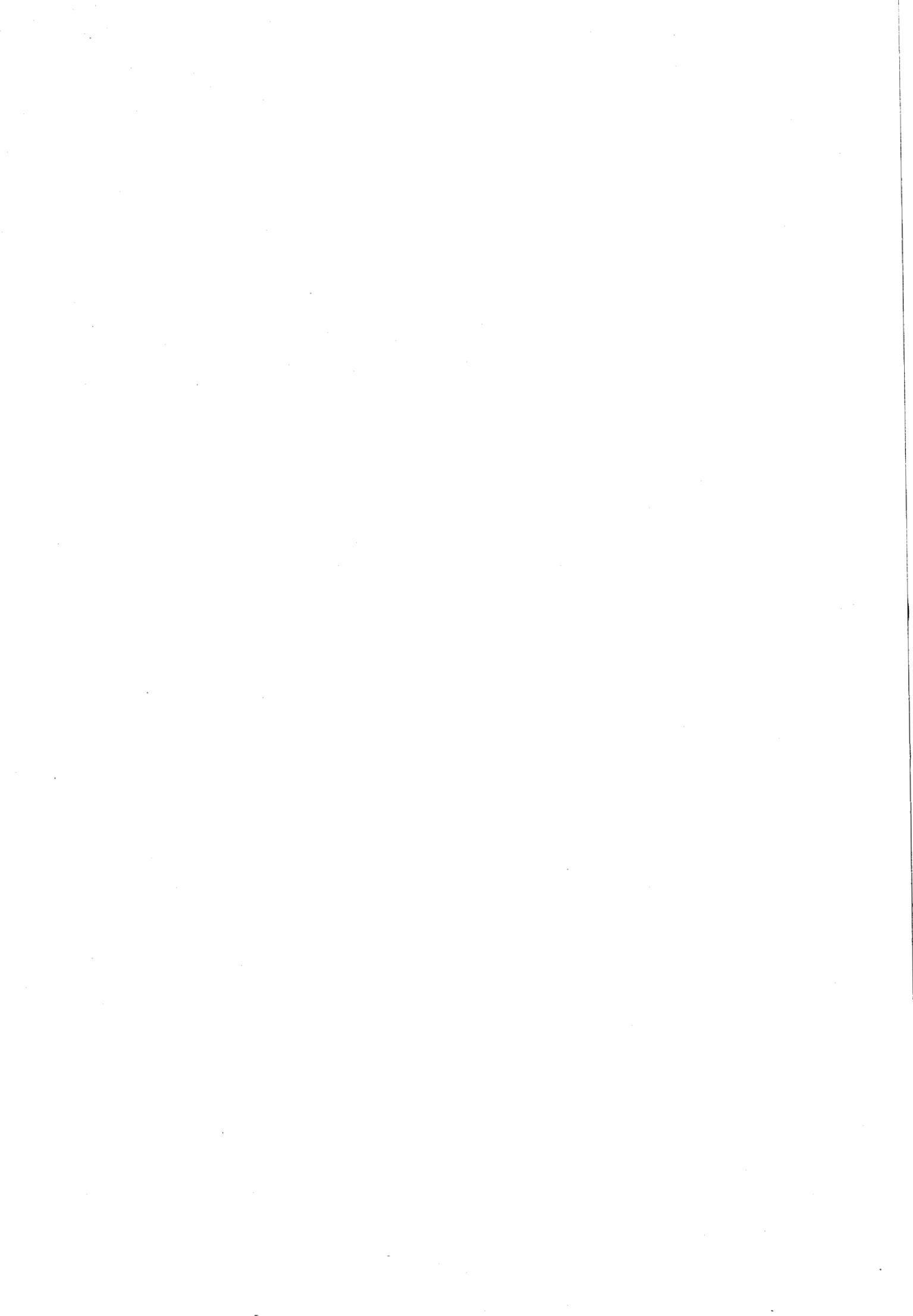


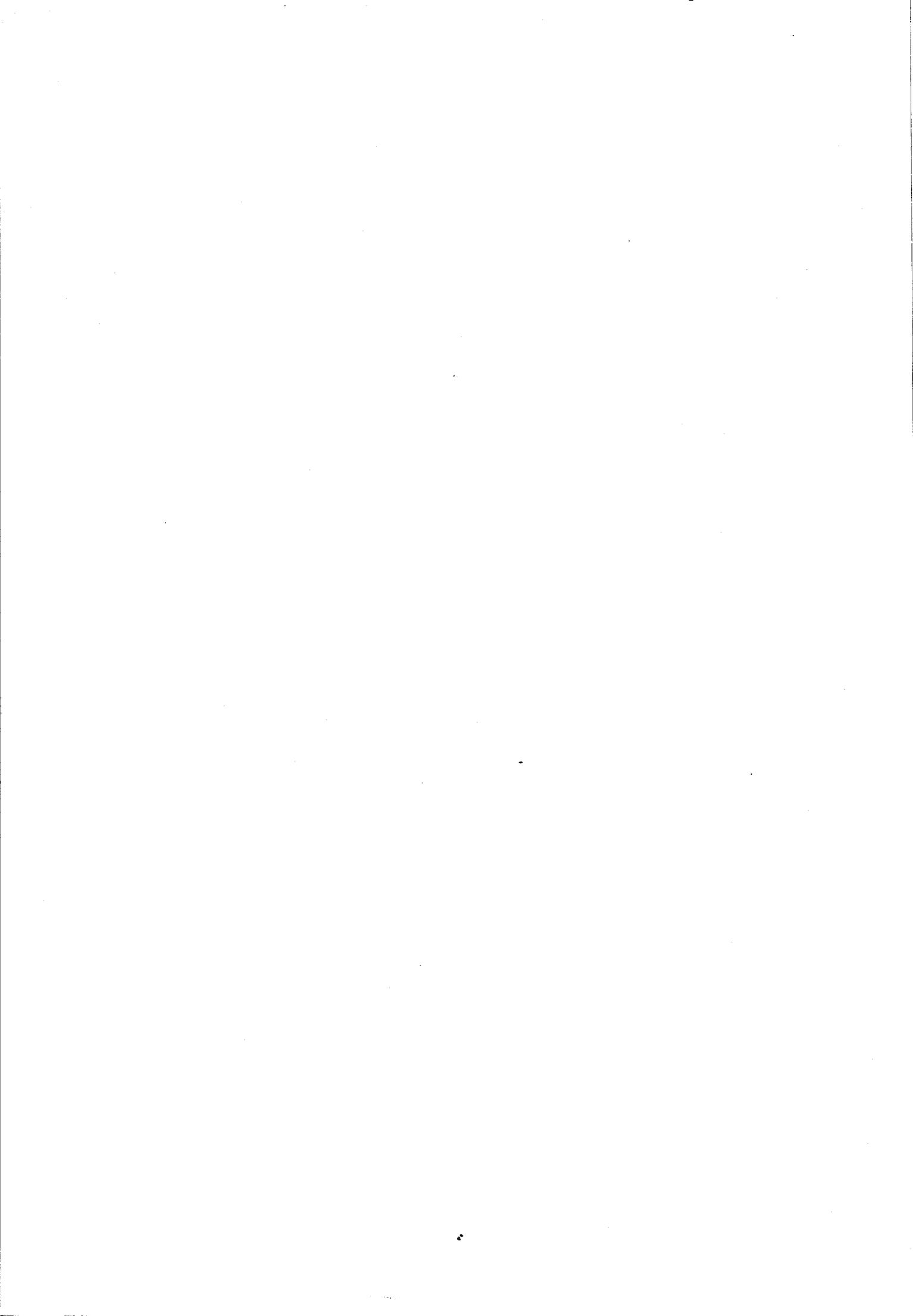
Figure III-36. Orientation 4 courbes  $\sigma(\gamma)$  à  $\dot{\gamma} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .  
 1.  $T = 536^\circ\text{C}$ , 2.  $T = 568^\circ\text{C}$ , 3.  $T = 621^\circ\text{C}$ .  
 Orientation 5.  $T = 632^\circ\text{C}$   $\dot{\gamma} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$



# CHAPITRE 4

## DÉFORMATION PLASTIQUE. DISCUSSION.

- IV - 1. Comparaison avec les résultats antérieurs.....
- IV - 2. Incorporation, solubilité et précipitation de l'eau dans le quartz.  
Approche thermodynamique.....
- IV - 3. Interprétation de la déformation.....
- IV - 4. Ebauche d'un modèle microdynamique.....



## CHAPITRE IV

## DÉFORMATION PLASTIQUE - DISCUSSION

Ce chapitre a pour objet la discussion des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent. Il est cependant utile, avant d'aborder cette discussion, de comparer nos résultats de déformation plastique et de microscopie électronique aux résultats déjà publiés par d'autres auteurs. De plus, la plasticité du quartz étant étroitement liée au rôle de l'eau, nous nous arrêtons longuement sur les problèmes relatifs à l'incorporation, à la solubilité et à la précipitation de l'impureté "eau".

IV-1. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS ANTERIEURS.

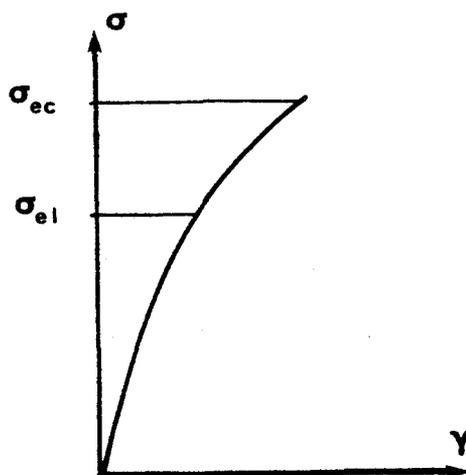
En ce qui concerne le quartz sec, le travail le plus important est dû à l'école américaine de Griggs. De leur essais de déformation (à vitesse constante sous pression de confinement transmise par un milieu solide) il ressort que les échantillons présentent une grande densité de fissures. Si ces fissures ne se produisent pas lors de la décompression, alors une partie de la déformation enregistrée est d'origine fragile. Le comportement ductile (s'il peut être activé) aurait donc requis de plus hautes températures et/ou de plus faibles vitesses de déformation. Les observations de microscopie électronique (J.M. Christie, résultats non publiés) confirment ce comportement fragile, que nous avons pour notre part observé sur l'échantillon anhydre déformé sous 3 kb de confinement à 1300°C à Canberra.

Ces observations en MET sont assez similaires à celles faites sur du quartz indented à température ambiante. Tous ces résultats montrent bien l'extrême dureté du quartz sec et l'absence de montée même à des températures atteignant  $0,8 T_F$ . Quelques valeurs de limite élastique et contrainte d'écoulement mesurées par Griggs et son équipe entre 1960 et 1980 sont

reportées dans le tableau ci-dessous (valeurs non publiées, communiquées par J.M. Christie). Elles ne font pas apparaître de variation significative de  $\sigma_{el}$  ou  $\sigma_{ec}$  avec la température.

$\dot{\epsilon} \text{ s}^{-1}$	$P_c \text{ MPa}$	$T^\circ\text{C}$	$(\sigma_1 - \sigma_3)_{el} \text{ MPa}$	$(\sigma_1 - \sigma_3)_{ec} \text{ MPa}$
$7,8 \cdot 10^{-6}$	1450	300	4450	4860
$7,7 \cdot 10^{-6}$	1470	400	4260	4500
$1,0 \cdot 10^{-5}$	1580	500	3530	3680
$7,7 \cdot 10^{-6}$	1400	570	3750	4040
$7,8 \cdot 10^{-6}$	1450	600	3770	4320
$7,7 \cdot 10^{-6}$	1520	630	3520	3830
$7,7 \cdot 10^{-6}$	1550	680	3280	3600
$7,7 \cdot 10^{-6}$	1510	740	3370	4200
$1,1 \cdot 10^{-5}$	1500	800	3180	3500
$0,91 \cdot 10^{-5}$	1490	900	2740	2910
$1,0 \cdot 10^{-5}$	1450	1000	3020	3070
$1,0 \cdot 10^{-5}$	1450	1100	2030	2140

Tableau IV-1. Variations de  $\sigma_{el}$  et  $\sigma_{ec}$  avec T.  
Orientation 2. (d'après J.M. Christie, résultats non publiés).



Toutes les autres expériences de déformation ont été réalisées sur des cristaux plus ou moins humides. Les résultats en sont reportés dans le tableau IV-2. Nous avons tracé sur les figures IV-1 et IV-2 quelques courbes extraites de ces travaux. Elles sont en principe comparables, c'est à dire qu'elles se rapportent à une même orientation et correspondent à des vitesses de déformation voisines.

Ces résultats appellent quelques remarques.

1. Les estimations de concentration en eau ont été pour la plupart évaluées il y a assez longtemps et avec des étalonnages différents. Certaines mesures sont à l'évidence surévaluées. Il est en effet plus ou moins admis aujourd'hui que le cristal le plus riche en eau contient environ 3000 ppm. Ceci explique sans doute quelques incohérences montrées par la comparaison (figures IV-1 et 2).

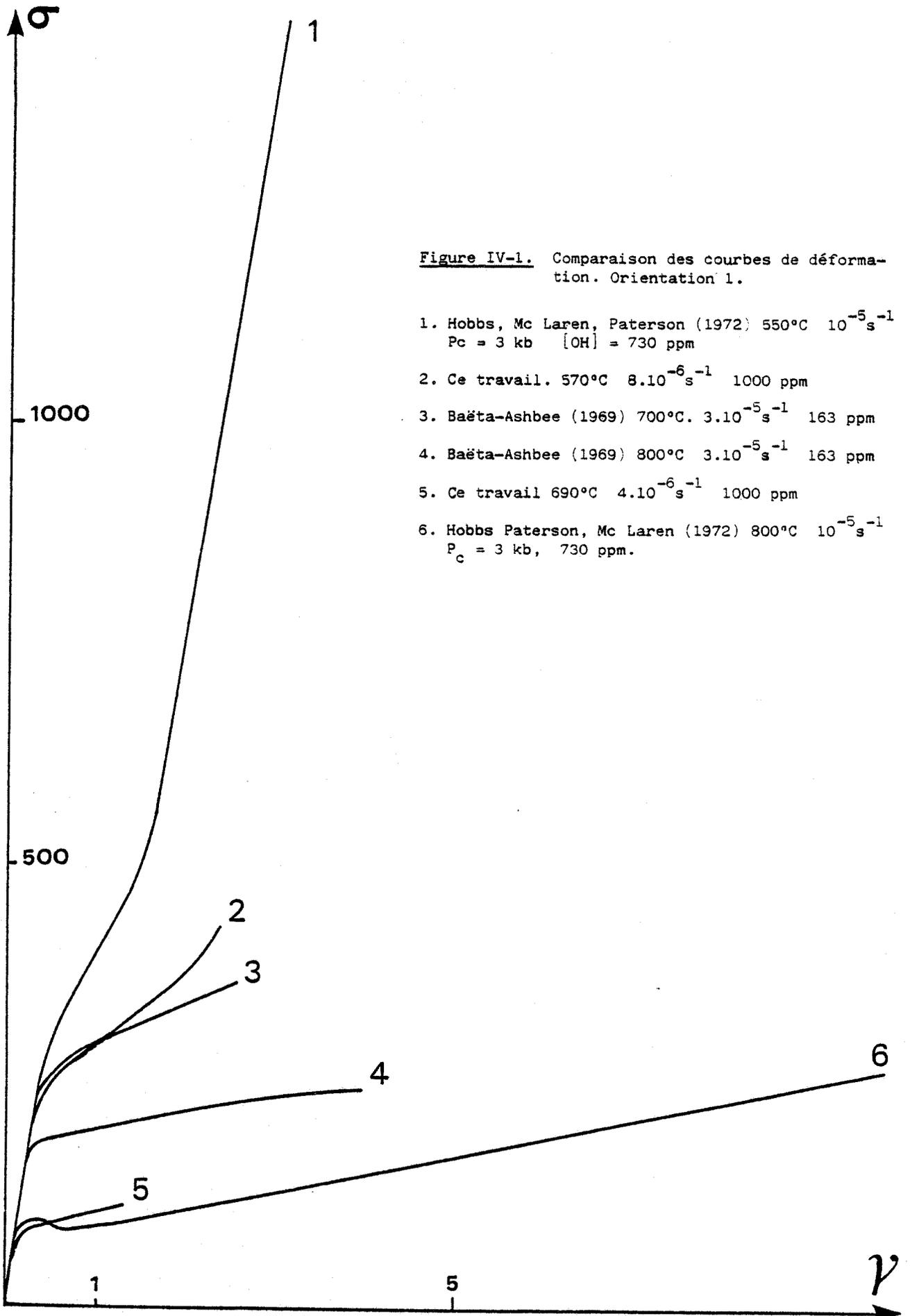
2. Malgré cette imprécision, l'allure générale des courbes est similaire d'une expérience à l'autre. On retrouve toujours aux plus basses températures un très fort durcissement faisant suite à la partie élastique. Ce durcissement décroît lorsque la température croît. La limite élastique et la contrainte d'écoulement décroissent avec la température pour les expériences sous pression de confinement. En l'absence de confinement,  $\sigma_{el}$  et  $\sigma_{ec}$  commencent par décroître avec  $T$ , puis augmentent lorsque la température continue d'augmenter.

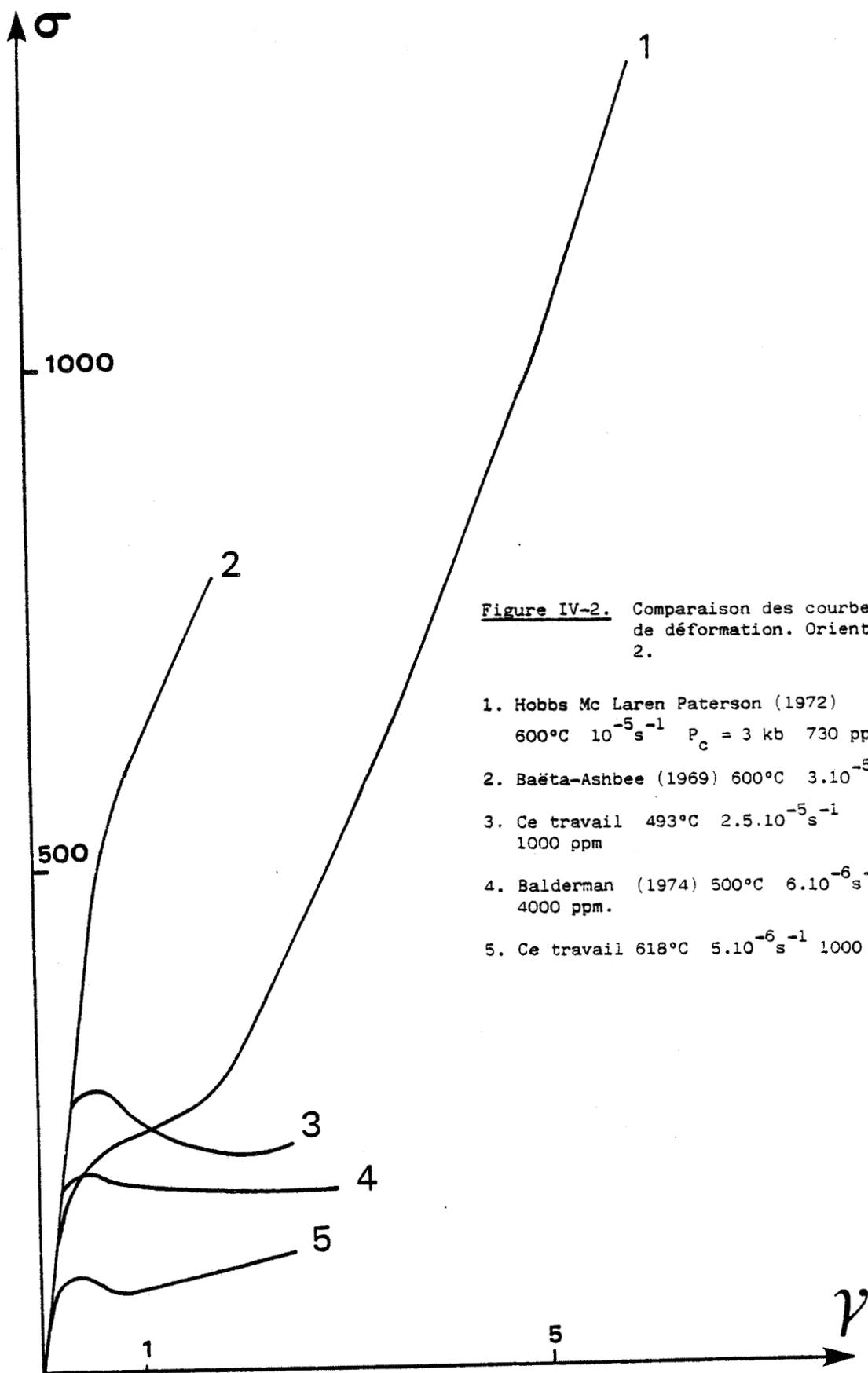
3. Les systèmes de glissement activés, lorsqu'ils sont caractérisés (lignes de glissement et MET) sont les mêmes et sont ceux qui sont les plus sollicités par la contrainte (les caractérisations révèlent toutefois des glissements multiplex).

4. Les essais de fluage de Kirby [15] [32] sont les expériences qui (par l'allure des courbes et les ordres de grandeurs de  $T$ ,  $\sigma$  et  $\dot{\gamma}$ ) se comparent le mieux avec nos propres résultats. Le régime sigmoïdal de fluage en début de déformation est systématique pour l'orientation 2 (et toujours absent pour l'orientation 1). Il correspond au crochet que nous observons

Expériences	orientation	P <sub>conf</sub> kb	T°C	[OH] <sub>ppm</sub>
Bäeta-Ashbee 1969-1970 [10][30]	1'. 2. 3. 4. $\dot{\gamma} = c^{te}$	0	400 à 1000	163
Hobbs Paterson Mc Laren 1972 [16]	1'. 2. 3. 4. $\dot{\gamma} = c^{te}$	3	400 à 900	730 à 6100
Balderman 1974 [36]	2. $\dot{\gamma} = c^{te}$	0 à 5	250 à 500	8615
Morrisson- Smith Paterson Hobbs 1976 [14]	1' et 4 $\dot{\gamma} = c^{te}$	3	475 - 900	800
Ayenshu Ashbee 1977 [77]	sollicitation complexe	0	550 à 850	50
Kirby Mc Cormick 1979 [15]	2 fluage	0	400 à 800	50 à 4000
Linker-Kirby 1981 [32]	1' et 2 fluage	0	400 à 800	370
Kekulawala Paterson 1981 [29]	1' et 4 $\dot{\gamma} = c^{te}$	3	800 et 900	200 à 800
ce travail	1 à 5	0	430 à 900	500 à 1000

Tableau IV-2. Résumé des principaux travaux de déformation plastique sur des quartz humides. (l'orientation 1' est parallèle à  $[10\bar{1}0]$  Elle sollicite du glissement à prismatique duplex).





systématiquement dans cette même orientation.

5. Les grandeurs thermodynamiques caractéristiques (volumes et énergies d'activation) ont été déterminées dans quelques cas et associées à différents modèles de déformation. Elles présentent une large dispersion (ainsi les énergies d'activation mesurées varient de 15 à 60 kcal/mole selon les auteurs. Elles sont d'ailleurs mesurées en des points différents des courbes  $\sigma(\epsilon)$  : sommet ou bas du crochet, zone de durcissement...).

#### IV - 2. INCORPORATION, SOLUBILITE ET PRECIPITATION DE L'EAU DANS LE QUARTZ. APPROCHE THERMODYNAMIQUE.

L'effet adoucissant de l'eau dans le quartz est maintenant bien reconnu mais peu d'études portent sur les modes d'incorporation de l'eau et pratiquement aucune ne traitent de sa solubilité. Ces concentrations d'équilibre sont mal connues. Les seules données publiées sont celles de Kekulawala et al. [29]. (ces auteurs proposent une valeur comprise entre 200 et 400 ppm ( $\frac{H}{Si}$ ) à 900°C et 3 kb de confinement) et celles de Mackwell et Paterson<sup>i</sup> [78] qui donnent 700 ppm à 900°C et 15 kb.

Nous présentons ci-dessous une approche thermodynamique de ces problèmes qui conduit à des expressions simples des concentrations d'équilibre dans les cas expérimentaux usuels (cristal initialement sec, cristal initialement sursaturé).

##### IV-2.1. Défauts ponctuels associés à l'eau dans le quartz.

L'eau dissoute dans le quartz forme des défauts ponctuels. D'un point de vue formel, on forme un défaut ponctuel respectant la neutralité électrique et la composition chimique en réalisant les deux opérations suivantes :

- retirer  $a$  molécules de  $\text{SiO}_2$  que l'on place en surface
- mettre à la place  $b$  molécules d'eau qui peuvent accessoirement se dissocier en  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  et/ou se lier chimiquement aux atomes voisins.

Pour  $a = 0$  et  $b = 1$  on obtient le modèle interstitiel de Brunner et al. [22], l'eau hydrolisant les liaisons Si-O. C'est ce modèle que Griggs a utilisé pour expliquer le ramollissement par l'eau [8]. Ce défaut de type interstitiel n'est pas satisfaisant pour au moins deux raisons :

i) un tel défaut conduirait en absorption infrarouge à un pic très étroit. Or l'expérience montre que cette absorption s'étend sur un large domaine de fréquences (voir figure III-1.b).

ii) ce modèle n'est pas très réaliste d'un point de vue structural. La description du quartz par les rayons atomiques non liants (voir chapitre II-1.4) suggère qu'il est difficile d'incorporer des atomes hétérointerstitiels dans la structure.

Pour  $a = 1$  et  $b = 1$  on obtient un défaut de type substitutionnel avec une lacune d'oxygène et des liaisons non saturées. L'énergie correspondante doit donc être élevée et ce modèle est par conséquent peu réaliste.

Pour  $a = 1$  et  $b = 2$  on obtient un défaut de type substitutionnel sans liaison non saturée. C'est le modèle le plus satisfaisant qui est maintenant admis par la plupart des auteurs. Ce sont d'ailleurs les expériences de résonance paramagnétique électronique de Nutall et Weil [80] qui ont montré le caractère lacunaire du défaut associé à l'eau et Mac Laren et al. [79] notent ce défaut  $(4\text{H})_{\text{Si}}$ . Quatre atomes d'hydrogène sont substitués à un atome de silicium (ce qui préserve la neutralité électrique) conformément au schéma de la figure IV-3.a ; lorsque deux tels défauts sont adjacents une molécule d'eau est reconstituée. (figure IV-3.b). Notons que ce défaut peut tout aussi bien être noté  $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$ .

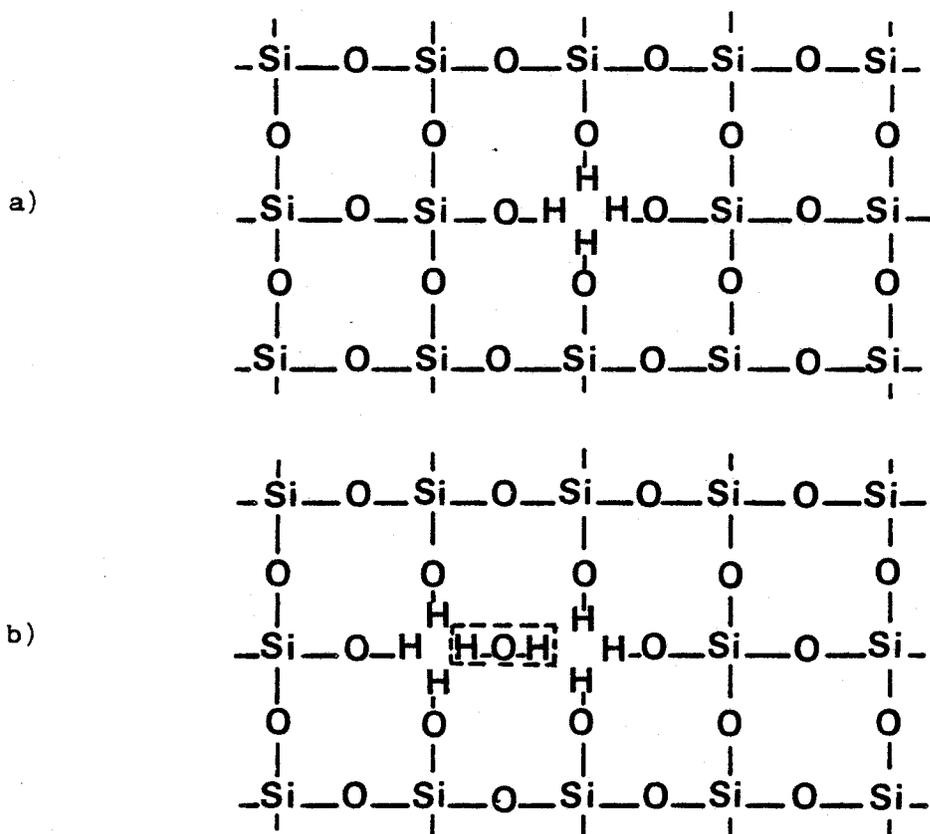


Figure IV-3. a) défaut  $(4H)_{Si}$  représenté dans un schéma structural plan.  
 b) deux tels défauts adjacents conduisent à la constitution d'une molécule d'eau.

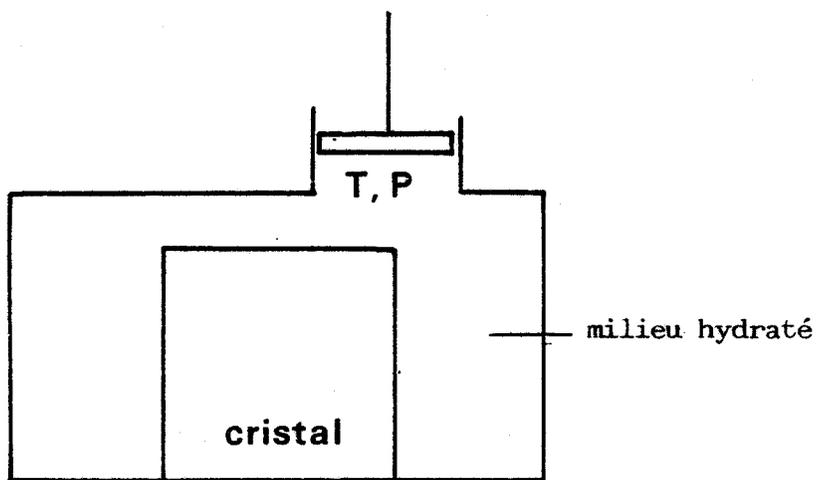


Figure IV-4. Système thermodynamique pour la détermination de la concentration d'équilibre d'eau dans le cristal.

#### IV - 2.2. Détermination des concentrations d'équilibre.

Créer un défaut  $(2H_2O)_{SiO_2}$  consiste donc à prendre deux molécules d'eau dans un "réservoir" où règnent la pression  $p$  et la température  $T$  et à les mettre à la place d'une molécule de  $SiO_2$  (que l'on placera à la surface du cristal). Ces deux opérations changent les volumes du cristal et du réservoir. Le cristal sera supposé être à la même température  $T$  que le réservoir mais pas forcément à la même pression  $p$ . En effet, il convient pratiquement de distinguer deux problèmes de nature différente :

i) partant d'un cristal initialement anhydre, il est possible de faire diffuser de l'eau dans le cristal à partir d'un milieu environnant hydraté. C'est le cas des expériences de Griggs [8] où le cristal et le milieu de confinement hydraté sont à la même pression  $p$  et à la même température  $T$ . La concentration d'équilibre  $c_0$  dépend évidemment de  $T$  et  $p$ .

ii) les cristaux synthétiques sursaturés montrent à l'observation en MET des défauts à fort champ de déformation [79]. Ces défauts correspondent à des bulles d'eau formées lors de la croissance du monocristal. Dans ces bulles règnent, dans les conditions normales la pression  $p_1$ . Par recuit dans les conditions  $T$  et  $p$ , il y a rééquilibrage entre l'eau contenu dans ces bulles (à la température  $T$  la pression dans les bulles devient  $p'$ ) et l'eau dissoute dans le réseau. Les bulles jouent alors le rôle de puits ou de sources et les conditions de pression dans les réservoirs (bulles) et le cristal ne sont plus identiques. De plus ces conditions évoluent au cours du recuit. Ce cas de figure correspond aux conditions des expériences de Mac Laren et al. [79] et de Kekulawala et al. [29]. On constate de surcroît que, selon les conditions de recuit, la précipitation d'eau dans les bulles s'accompagne ou non de la nucléation de boucles de dislocations sessiles.

Nous envisageons ci-dessous ces différents problèmes.

IV - 2.2.1. Détermination de la concentration d'équilibre dans le cas  
d'un cristal initialement sec immergé dans l'eau.

Considérons le système constitué par un cristal de quartz dans un environnement hydraté à la température  $T$  et à la pression  $p$  (figure IV-4). Pour simplifier le problème, nous supposerons que dans ces conditions la solubilité du quartz dans l'eau est négligeable (cette solubilité dépend fortement de  $T$  et  $p$ . Elle est de l'ordre de 10 000 ppm à 5 kb et 600°C [81]).

L'équilibre stable de ce système correspond au minimum de son enthalpie libre. Soit  $N$  le nombre de molécules  $\text{SiO}_2$  du cristal et supposons que  $n$  défauts  $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$  sont introduits dans le cristal à l'équilibre. L'enthalpie libre de l'eau dans le milieu environnant diminue de  $2ng_{T,p}$  où  $g_{T,p}$  est l'enthalpie libre moléculaire de l'eau aux conditions  $T$  et  $p$ , et l'entropie de mélange correspondant à l'arrangement de ces  $n$  défauts dans les  $N+n$  sites est  $S_m = k \ln \frac{(N+n)!}{N! n!}$ .

Si  $G_f$  est l'enthalpie libre de formation du défaut  $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$ , la variation d'enthalpie libre du système (entre l'état initial où le cristal est sec et l'état final où  $2n$  molécules d'eau sont dissoutes dans le cristal) peut s'écrire :

$$\Delta G = n G_f - 2ng_{T,p} - kT \ln \frac{(N+n)!}{N! n!}$$

A l'équilibre  $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$  ce qui conduit (moyennant l'approximation de Stirling) à :

$$c_o(T,p) = \frac{n}{N+n} = \exp - \frac{G_f - 2g_{T,p}}{kT} \quad (1)$$

Remarque 1. En calculant l'entropie de configuration on a considéré le cas  $a = 1$  et  $b = 2$  (défaut  $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$ ). Pour d'autres valeurs de  $a$  et  $b$  il y aurait (ou il pourrait y avoir) un facteur préexponentiel compris entre

1 et 4 dû au fait que le défaut pourrait occuper diverses configurations équivalentes en un site donné.

Remarque 2. L'expression 1 donne la concentration des défauts  $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$ . La concentration habituellement mesurée par spectroscopie infrarouge est celle des oscillateurs O-H. Il y a donc un facteur 4 entre la concentration calculée obtenue par (1) et la concentration mesurée.

Remarque 3. La concentration d'équilibre  $C_o(T,p)$  étant physiquement mesurable, il est de même de la quantité  $G_f - 2g_{T,p}$ . Il convient de bien noter que seule cette quantité a un sens physique strict. On ne peut pas parler de l'enthalpie libre de formation d'un défaut  $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$  sans préciser les conditions dans lesquelles se trouvent initialement les molécules d'eau à insérer dans le cristal.

Remarque 4. Lorsque les conditions  $(T,p)$  de formation des défauts varient  $G_f - 2g_{T,p}$  change.  $G_f$  dépend de  $T$  et  $p$  mais cette dépendance doit être faible. On a en effet :  $G_f = H_f - TS_f$ .  $H_f$  dépend de  $p$  et l'on peut écrire (au premier ordre) :

$$H_f = H_f^{\circ} + \beta p \quad \text{et} \quad G_f = H_f^{\circ} + \beta p - TS_f = H_f^{\circ} + \alpha T + \beta p$$

avec  $H_f^{\circ}$  = enthalpie de formation à  $p = 0$ ,  $\alpha = -S_f$  entropie de formation et  $\beta = \frac{\partial H_f}{\partial p}$ . Les constantes  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent être déterminées expérimentalement.

La variation de  $g_{T,p}$  avec  $T$  et  $p$  est obtenue à partir des tables thermodynamiques et des isothermes  $v = v(p)$  de l'eau [82] [83].

Ainsi dans les conditions  $T'$  et  $p'$  on aura :

$$g_{T',p'} = g_{T,p} - \left( \int_1^{p'} v dp \right)_T + (\Delta g_T^{T'})_{1\text{bar}} + \left( \int_1^{p'} v dp \right)_{T'}$$

On obtient ainsi :

$$c_o(T',p') = (c_o(T,p))^{\frac{T}{T'}} \exp \frac{\alpha(T'-T)+\beta(p'-p)}{kT'} \exp \frac{-2\left(\int_1^p v dp\right)_T}{kT'} \times$$

$$\exp \frac{2(\Delta \frac{T'}{gT})_{1\text{bar}}}{kT'} \exp \frac{2\left(\int_1^{p'} v dp\right)_{T'}}{kT'}$$

(2)

Nous avons tracé sur la figure IV-5 la variation de l'enthalpie libre moléculaire de l'eau avec  $T$  (à 1 bar, d'après [82]) donnant  $(\Delta g)_T^T$  à 1 bar et sur la figure IV-6 les termes  $\int_1^p v dp$  à diverses températures, obtenues par intégration graphique des isothermes  $v = v(p)$  de l'eau, (d'après [83]).

Valeurs numériques. La seule valeur publiée de concentration d'équilibre dans ce cas est donnée par Mackwell et Paterson [78].

$\left[\frac{H}{S_i}\right] = 700 \cdot 10^{-6}$  à  $900^\circ\text{C}$  et 15 kb. En supposant alors que :

$500 \cdot 10^{-6} < \left[\frac{H}{S_i}\right] < 1000 \cdot 10^{-6}$  on obtient  $0,84 < G_F - 2g_{900,15} < 0,9$  eV.

Avec cette valeur, il est possible de calculer  $c_o(T',p')$  dans d'autres conditions.  $c_o$  dépend fortement de  $T$  et  $p$ . Ainsi, par exemple on trouve  $c_o(900, 10\text{kb}) \simeq 1$  ppm  $\left(\frac{H}{S_i}\right)$  et  $c_o(950, 15) \simeq 100$  ppm  $\left(\frac{H}{S_i}\right)$ . Nous avons tracé sur la figure IV-7 les courbes isoconcentration déduites de (2) dans le plan  $(T,p)$  et sur les figures IV-8.a et IV-8.b les variations de  $c_o$  avec  $p$  à  $T$  constant et avec  $T$  à  $p$  constant. Ces courbes montrent bien l'extrême dépendance de  $C_o$  avec  $T$  et  $p$  et confirment le résultat expérimental selon lequel le ramollissement par l'eau du quartz ne peut intervenir que dans des conditions très précises. Compte tenu de  $T$  et  $p$ , il convient de distinguer les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous avons tracé ces courbes en supposant qu'il y a continuité au changement de phase. Ce point sera discuté ci-dessous.

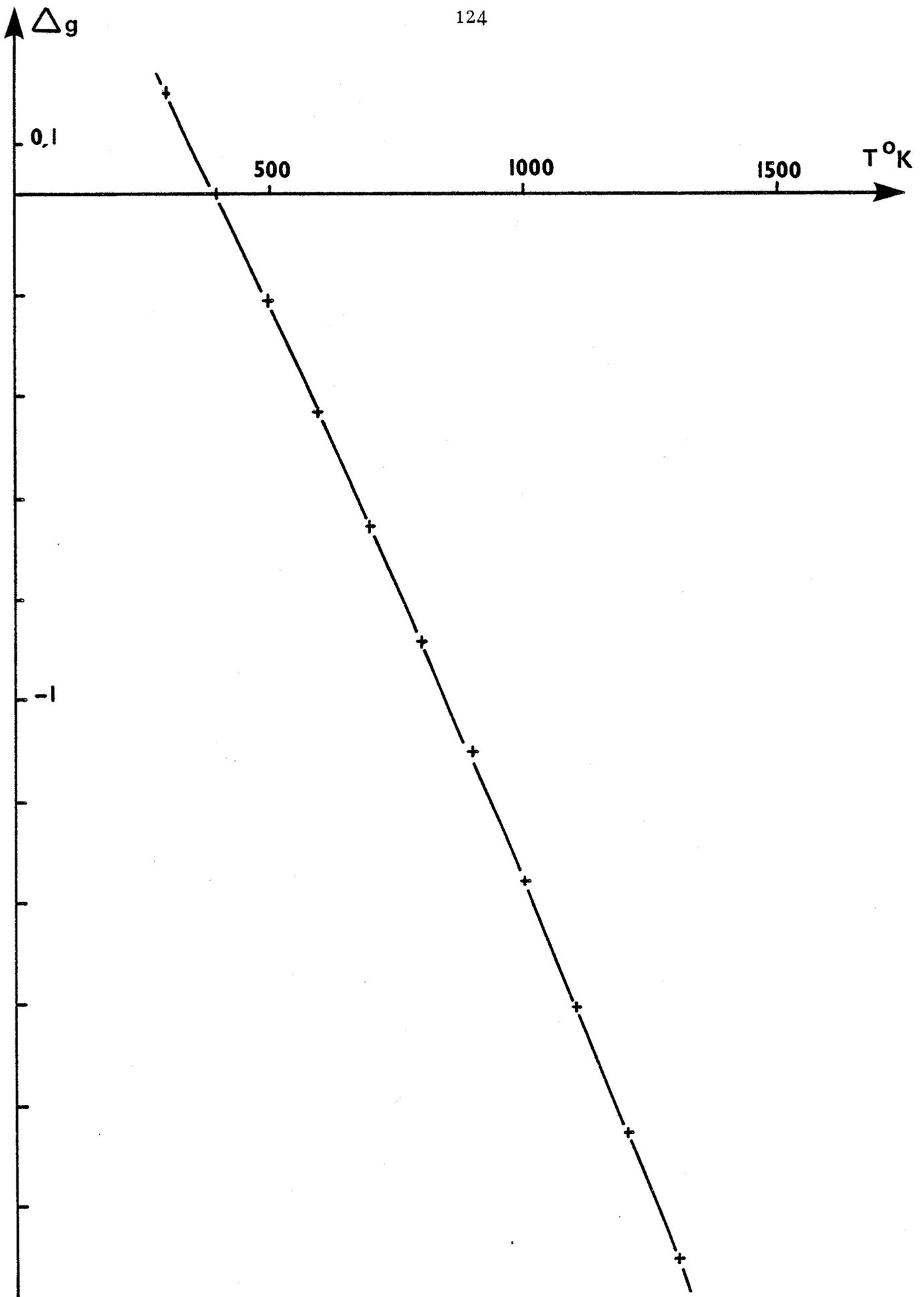


Figure IV-5. Variation de l'enthalpie libre moléculaire de l'eau en fonction de  $T$  à 1 bar. ( $\Delta g$  en eV). D'après [82] (origine arbitraire).

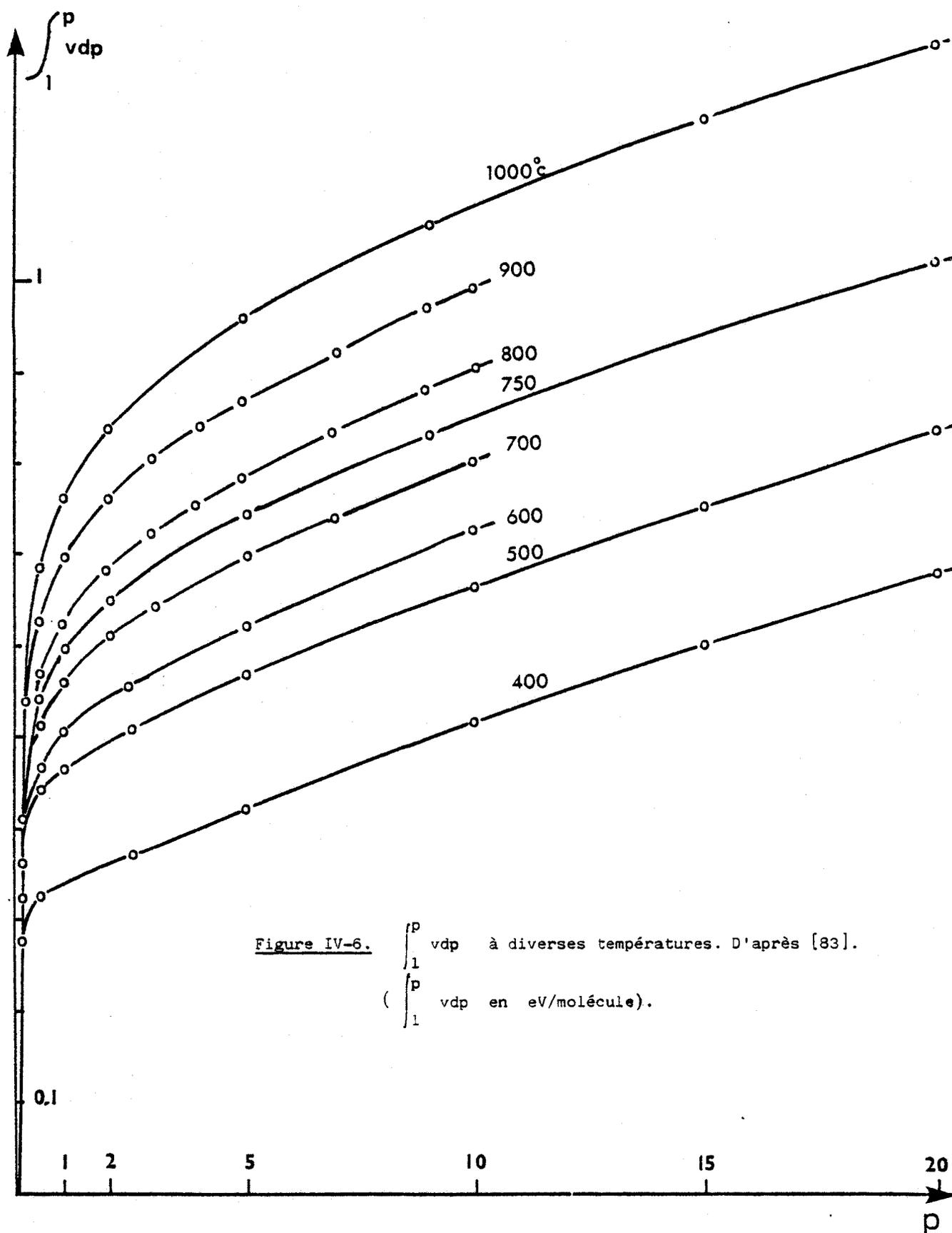


Figure IV-6.  $\int_1^p v dp$  à diverses températures. D'après [83].  
 ( $\int_1^p v dp$  en eV/molécule).

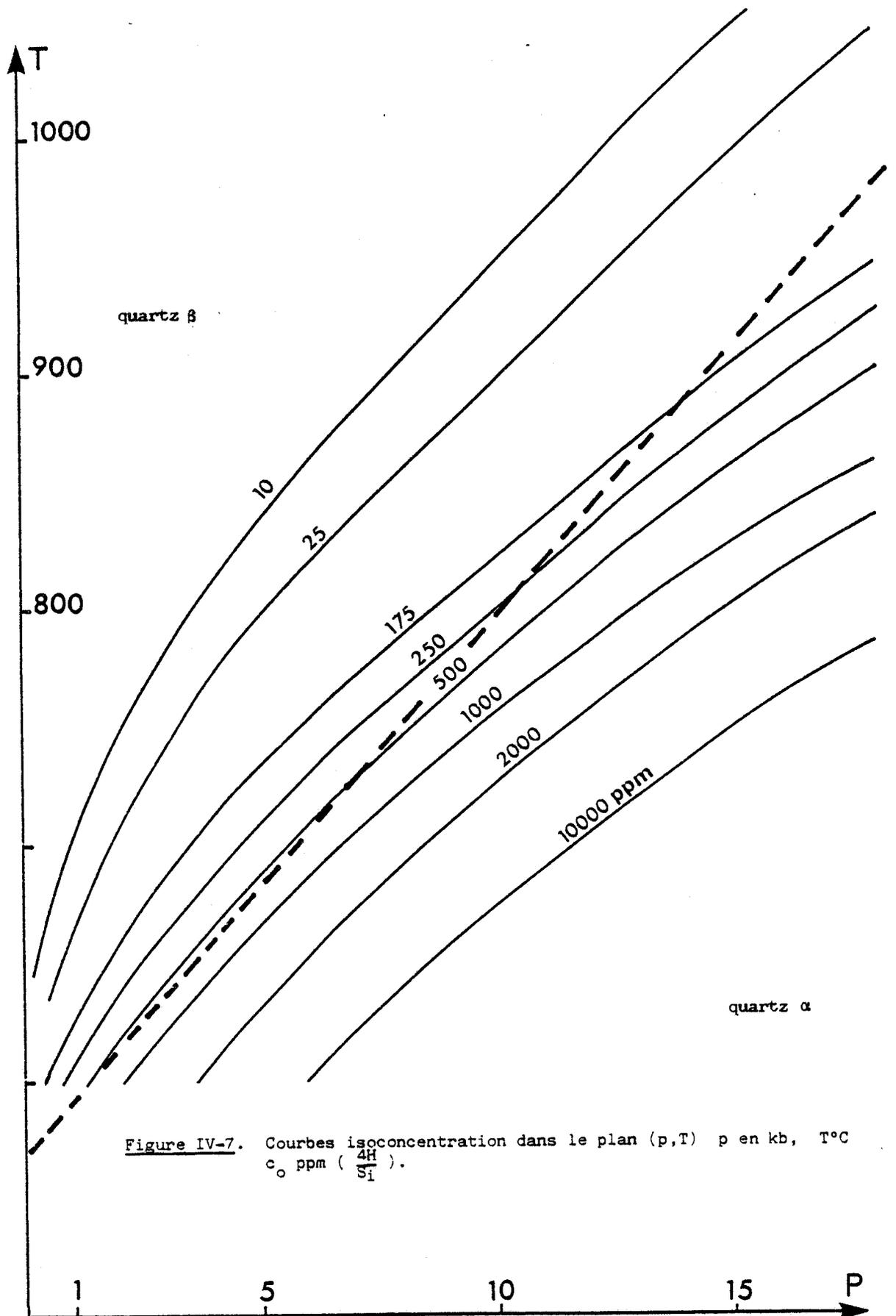


Figure IV-7. Courbes isoconcentration dans le plan (p,T) p en kb,  $T^{\circ}C$   
 $c_0$  ppm ( $\frac{4H}{Si}$ ).

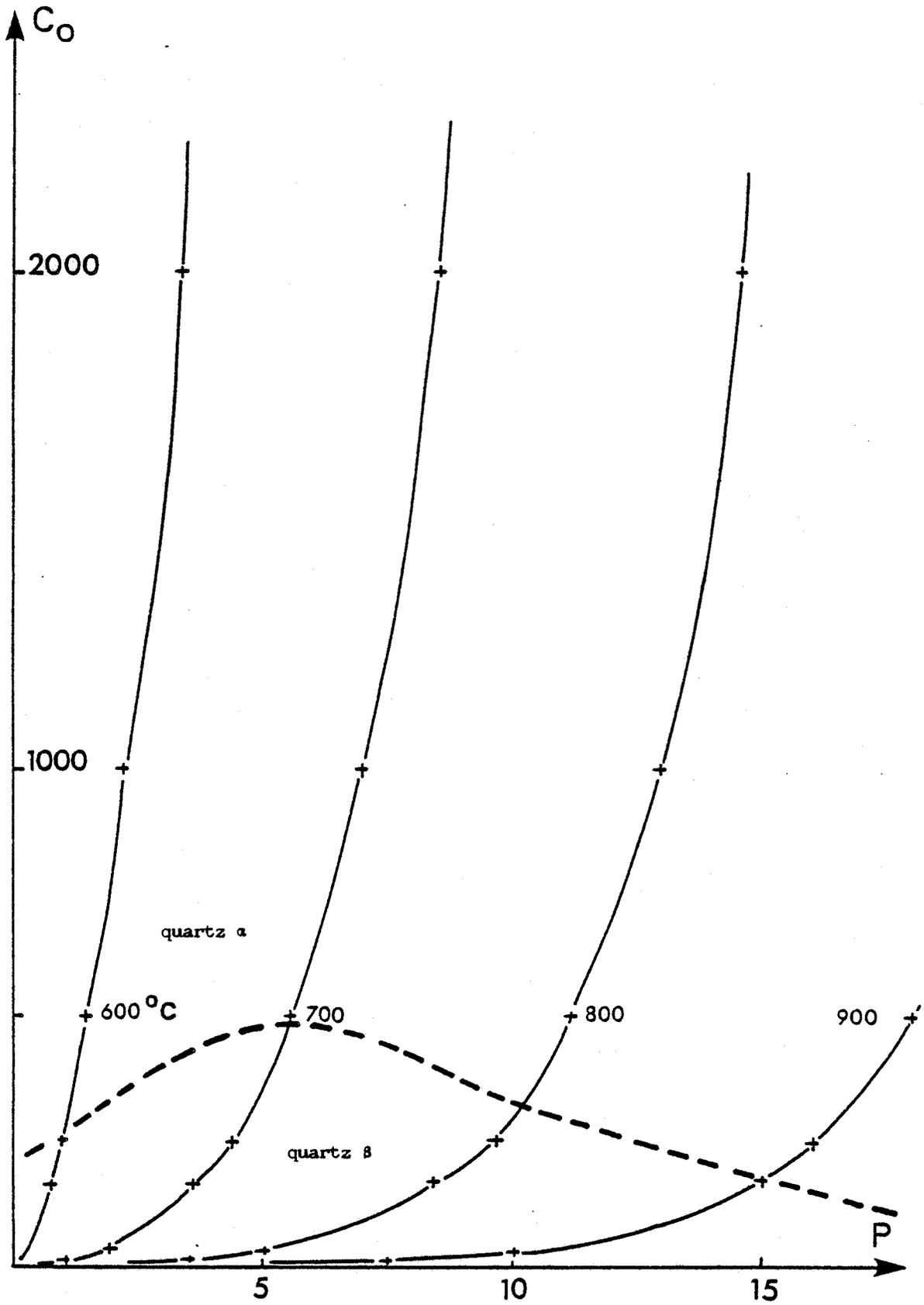


Figure IV-8.a. Variations de  $c_o$  avec  $p$  à  $T$  constant.  $P$  en kb  
 $c_o$  en ppm ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{Si}}$ )

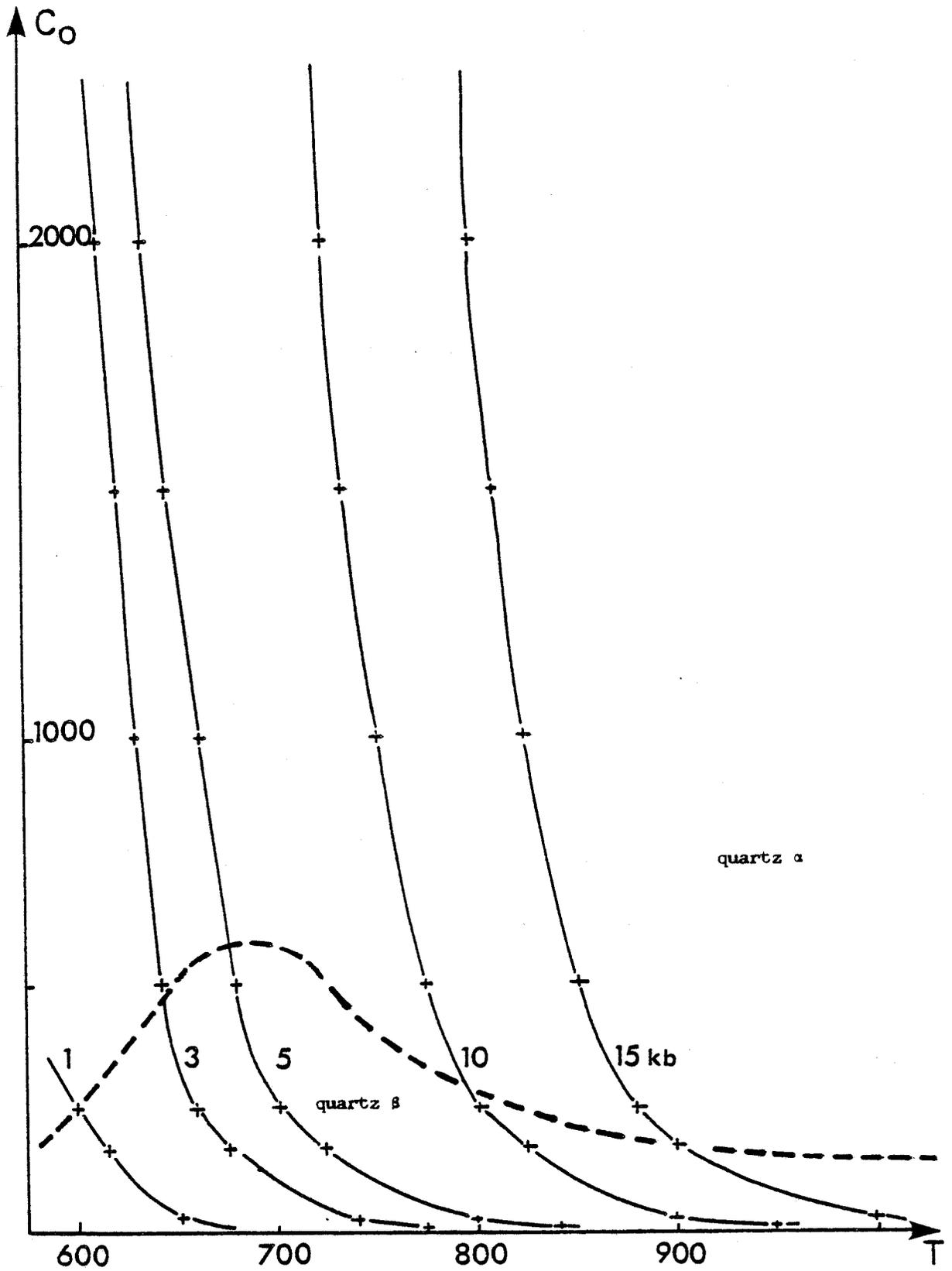


Figure IV-8.b. Variations de  $c_o$  avec  $T$  à  $p$  constant.  $T^{\circ}\text{C}$ ,  
 $c_o$  en ppm ( $\frac{4H}{S_1}$ ).

IV - 2.2.2. Concentration d'équilibre après précipitation dans un cristal initialement sursaturé.

Considérons maintenant le cas d'un cristal initialement humide dans lequel se trouvent des bulles d'eau de rayon  $r$  (et volume  $v$ ). Un recuit de ce cristal dans les conditions  $(T, p_0)$  a pour effet de faire précipiter des molécules d'eau dans les bulles qui voient donc leur taille et la pression qui y règne varier. La recherche de la concentration d'équilibre par minimisation de  $\Delta G$  prend en compte les termes précédents ( $G_f$  et  $g_{T,p}$ ) auxquels il convient d'ajouter un terme provenant de la variation d'énergie élastique du cristal (puisque volume et pression dans la bulle varient) ainsi qu'un terme enthalpique correspondant au changement de conditions dans la bulle.

Nous traiterons ce problème en supposant une géométrie sphérique. Le cristal sera donc assimilé à une sphère de rayon  $R$  à l'extérieur de laquelle règne éventuellement la pression  $p_0$  et portée à la température  $T$ . La bulle (de rayon  $r$ ) est au centre de cette matrice sphérique. Notons enfin  $P = p_0 + \frac{2\gamma}{p} + p$  la pression à l'intérieur de la bulle ( $\gamma =$  énergie de surface).

Lorsqu'un défaut  $(2H_{2O})SiO_2$  supplémentaire précipite, le système constitué par le cristal et la bulle voit son enthalpie libre varier de :

- $G_f - T \Delta S_{mel}$	puisque l'on enlève un défaut dans le cristal
+ $2f_{TP}$	puisque l'on ajoute deux molécules d'eau dans la bulle
+ $\Delta W$	terme enthalpique correspondant au changement de conditions dans la bulle
+ $\Delta E_{el}$	puisque l'énergie élastique de la matrice varie.

En écrivant que autour de l'équilibre  $\Delta G = 0$ , on obtient une nouvelle équation donnant alors la concentration  $c_0(T, p)$ .

soit :

$$- G_f - T \Delta S_{mel} + 2g_{TP} + \Delta W + \Delta E_{el} = 0$$

(3)

Evaluons les nouveaux termes  $\Delta S_{mel}$ ,  $\Delta W$  et  $\Delta E_{el}$ .

1. Evaluation de  $\Delta S_{mel}$ . S'il y avait  $n$  défauts dans le cristal à l'équilibre, la précipitation d'un défaut supplémentaire fait donc passer ce nombre de  $n$  à  $n-1$ , d'où  $\Delta S_{mel} = S_{mel}(n-1) - S_{mel}(n)$ , soit :

$$\Delta S_{mel} = k \ln \frac{(N+n-1)!}{N!(n-1)!} - k \ln \frac{(N+n)!}{N! n!} = k \ln c_o$$

2. Evaluation de  $\Delta E_{el}$ . Un calcul élastique élémentaire permet de mettre ce terme sous la forme suivante :

$$\Delta E_{el} = \pi r^3 \left[ p \frac{\Delta P}{\mu} + \frac{3\Delta r}{r} \left( \frac{p^2}{2\mu} - \frac{2 p_o^2}{3\lambda + 2\mu} \right) \right] \lambda \text{ et } \mu \text{ coefficient}$$

de Lamé du cristal supposé isotrope.

3. Evaluation de  $W$ . On peut évaluer ce terme sur n'importe quel chemin allant des conditions initiales dans la bulle ( $v, p$ ) aux conditions finales ( $v', p'$ ). On peut procéder par exemple, à pression constante  $p$ , à une variation de volume, puis, à nombre de molécules d'eau constant (qui passe de  $M$  à  $M+2$ ) à une transformation conduisant à ( $v', p'$ ).  $\Delta W$  se met finalement sous la forme  $\Delta W = 2p v_{H_2O} - m(M+2) \int_p^{p'} v dp$  ( $v_{H_2O}$  = volume moléculaire de l'eau à  $T$  et  $p$ .  $m$  = masse moléculaire de l'eau).  $\int_p^{p'} v dp$  est évalué par intégration des isothermes  $v(p)$ . Toutefois, pour  $T$  élevé et  $p$  modéré l'eau est approximativement un gaz parfait. Dans ce cas  $\int_p^{p'} v dp = p_o v_o \ln \frac{p'}{p}$  et  $\Delta W = 2p v_{H_2O} - m(M+2) p_o v_o \ln \frac{p'}{p}$ .

L'expression (3) conduit alors à :

$$c_o(T,P) = \exp - \frac{G_f - 2g_{TP} - \Delta E_{el} - \Delta W}{kT} \quad (4)$$

Remarque 1. Dans cette expression la pression P qui intervient est celle régnant dans la bulle à l'équilibre.

Remarque 2. Cette expression se différencie de l'expression (1) par les termes  $\Delta E_{el}$  et  $\Delta W$ . Il est donc utile d'évaluer numériquement ces termes pour les comparer à  $G_f - 2g_{TP}$ .

a) évaluation numérique de  $\Delta W$ . Ce terme dépend beaucoup de la taille de la bulle et de la pression qui y règne. Prenons quelques cas typiques :

r \ T,p	900°C, 3 kb	900°C, 4 kb	900°C, 15 kb
300 Å	$\Delta W = 0,144$ eV	0,148 eV	0,161 eV
$10^5$ Å	0,064 eV	0,069 eV	0,062 eV

b) évaluation numérique de  $\Delta E_{el}$ . Là encore considérons quelques cas typiques. 1.  $r = 300$  Å  $T = 900^\circ\text{C}$   $P_o = 3$  kb alors  $\Delta E_{el} \simeq 3,2 \cdot 10^{-4}$  eV  
2.  $r = 10^5$  Å  $T = 450^\circ\text{C}$   $P_o = 3$  kb alors  $\Delta E_{el} = 3 \cdot 10^{-4}$  eV.

Il apparait donc que le terme d'énergie élastique est toujours négligeable devant  $\Delta W$  et a fortiori devant  $G_f - 2g_{TP}$ . Par contre  $\Delta W$  n'est en général pas négligeable devant  $G_f - 2g_{TP}$ .

Nous retiendrons donc comme expression de  $C_o$  :

$$C_o(T,P) = \exp - \frac{G_f - 2g_{TP} - \Delta W}{kT} \quad (5)$$

#### IV - 2.3. Nucléation de boucles de dislocation durant la précipitation.

Dans le cas des cristaux initialement sursaturés, la précipitation d'eau par recuit s'accompagne (ou non), selon les valeurs de  $T$  et  $p_0$ , de la nucléation de boucles de dislocation. Ainsi Mc Laren et al. [79], après recuit à la pression atmosphérique ont mis en évidence par MET des boucles sessiles de vecteurs de Burgers  $\langle \bar{a} \rangle$ .

Par contre, dans les expériences de Kekulawala et al. [29] ( $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $p_0 = 3 \text{ kb}$ ), la précipitation n'est pas accompagnée de la nucléation des dislocations.

Nous allons établir, en nous appuyant sur les résultats précédents, que le gain d'enthalpie libre dû à la précipitation d'un défaut  $(2\text{H}_{20})\text{SiO}_2$  peut dans certains cas être suffisant pour permettre cette nucléation.

Considérons une boucle sessile que l'on supposera circulaire, de vecteur de Burgers  $\bar{b}$  et de rayon  $R = bx$ . Son énergie de ligne est (dans l'approximation de l'isotropie) :

$$E = \frac{\mu b^3}{2(1-\nu)} x(\text{Ln } 2x-1) = \frac{\mu(\lambda+\mu)}{\lambda+2\mu} b^3 x (\text{Ln } 2x-1) \quad [84]$$

Lorsque  $x$  varie de  $\delta x$ ,  $E$  varie de  $\delta E$  tel que :

$$\delta E = \frac{\mu(\lambda+\mu)}{\lambda+2\mu} b^3 \text{Ln } 2x \cdot \delta x$$

La dislocation sessile représente une tranche interstitielle d'épaisseur  $b$  et comprenant  $\pi x^2$  mailles élémentaires. Ce nombre de mailles augmente de une unité lorsque la surface de la boucle augmente de  $2\pi x \delta x$  (3 molécules  $\text{SiO}_2$  supplémentaires sont venues s'insérer dans la boucle). Dans ce cas  $2\pi x \delta x = 1$ , soit  $\delta x = \frac{1}{2\pi x}$ .

L'augmentation d'énergie de ligne de la dislocation lorsqu'une molécule  $\text{SiO}_2$  supplémentaire est ajoutée dans la tranche interstitielle est donc :

$$\delta E = \frac{\mu(\lambda+\mu)}{12(\lambda+2\mu)\pi} b^3 \frac{\text{Ln } 2x}{x}$$

Avec  $b^3 = 117 \text{ \AA}^3$ ,  $\mu = 400 \text{ kb}$ ,  $3\lambda + 2\mu = 1000 \text{ kb}$  on obtient ainsi numériquement  $\delta E = 0,84 \frac{\ln 2x}{x} \text{ eV/molécule SiO}_2$ .

$\delta E$  est donc d'autant plus grand que la boucle est plus petite et même  $\delta E \rightarrow \infty$  quand  $x \rightarrow 0$ . Cependant ces calculs perdent leur sens pour des boucles de dislocations infinitésimales. En prenant  $x = 2$  comme limite raisonnable, on voit que  $\delta E$  est toujours inférieure à 0,6 eV. Cette énergie doit être trouvée dans le gain d'enthalpie libre lié à la précipitation. Un défaut  $(2\text{H}_2\text{O})\text{SiO}_2$  qui précipite fournit l'enthalpie libre  $kT \ln \frac{c}{c_0}$ . A 900°C on obtient ainsi  $0,101 \ln \frac{c}{c_0} \text{ eV}$  et à 600°C  $0,075 \ln \frac{c}{c_0} \text{ eV}$ . La nucléation de boucles de dislocation dépend donc de  $\frac{c}{c_0}$ , donc de  $c_0$  et par conséquent des conditions de recuit.

Dans les expériences de Kekulawala et al. [29] (900°C, 3 kb)  $c_0$  est compris entre 50 et 100 ppm. Avec une concentration initiale 3 à 4 fois plus grande, le gain d'enthalpie libre fourni par la précipitation d'un défaut est donc au plus égal à  $0,101 \ln 4 = 0,14 \text{ eV}$ . La nucléation puis l'expansion de la boucle de dislocation nécessite donc au début la précipitation de cinq défauts  $(2\text{H}_2\text{O})\text{SiO}_2$  par molécule  $\text{SiO}_2$  mise dans la boucle sessile. La pression dans la bulle deviendrait alors très grande, bien qu'elle puisse être en partie compensée par le terme  $\frac{2\gamma}{r}$  qui vaut  $\approx 5 \text{ kb}$  pour  $r = 30 \text{ \AA}$ . En fait, les observations de microscopie électronique montrent que la nucléation de boucles n'a pas lieu et que la précipitation se poursuit par création de nouvelles bulles.

Dans le cas des expériences de Mc Laren et al. [79] par contre,  $c_0$  est beaucoup plus petit, le terme  $\frac{c}{c_0}$  peut être pris raisonnablement égal à 100, de telle sorte que la précipitation de deux défauts  $(2\text{H}_2\text{O})\text{SiO}_2$  suffit à alimenter une petite boucle de dislocation. Cette précipitation - nucléation est effectivement observée expérimentalement.

IV - 2.4. Calculs annexes.IV-2.4.1. Dépendance de  $G_f$  avec  $p$ .

Nous avons indiqué ci-dessus l'éventuelle dépendance de  $G_f$  avec  $T$  et  $p$ . Nous supposons que  $\alpha = 0$ , c'est à dire que  $G_f$  est indépendant de  $T$ . Par contre, étant donné les très grandes pressions mises en jeu, la dépendance de  $G_f$  avec  $P$  ne peut être a priori négligée. On dispose des deux mesures de concentration d'équilibre données dans [29] et [79]. Des valeurs données dans [29] ( $c_o [\frac{4H}{Si}]$  entre 50 et 100 ppm à 900° et 3 kb de confinement et une pression d'équilibre dans les bulles de 3,7 kb pour  $r = 200 \text{ \AA}$ ) on déduit que  $G_f(3,7) - 2g(900, 3,7)$  est compris entre 1,07 et 1,14 eV. Avec la valeur donnée dans [79] ( $c_o (\frac{4H}{Si})$  compris entre 100 et 250 ppm à 900°C et 15 kb de confinement - cristal initialement sec) on tire  $G_f(15) - 2g(900, 15)$  compris entre 0,84 et 0,93 eV.

Ces deux valeurs donnent  $\beta = 0,03 \pm 0,006$  eV par kb. La sensibilité de  $G_f$  avec  $p$  est donc faible, mais non négligeable en particulier sur les valeurs de  $c_o$  calculées.

Il est maintenant possible de tester la validité du modèle proposé en évaluant la concentration d'équilibre correspondant aux conditions des expériences de Griggs [8] pour lesquelles le ramollissement par l'eau a lieu à  $T = 950^\circ\text{C}$   $p = 15$  kb. Nous trouvons alors que  $c_o(950, 15)$  est compris entre 35 et 125 ppm ( $\frac{4H}{Si}$ ). Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec l'allure des courbes de déformation obtenues par Griggs et prouvent la cohérence du modèle proposé.

IV - 2.4.2. Influence de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  sur la valeur de  $G_f$ .

Dans tous les calculs précédents nous ne nous sommes pas intéressé à la phase ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) du quartz en présence (bien que toutes les applications numériques proposées concernent la variété  $\beta$ ). En admettant que dans les conditions de croissance industrielle (typiquement 360°C et 1,5 kb) les

concentrations d'équilibre sont très faibles (de l'ordre de 1 ppm), il est possible d'évaluer la variation de  $G_f$  au passage de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$ . Soit  $\Delta G_{f_\alpha}^\beta$  ce terme. En reprenant à nouveau la valeur de  $c_o$  donnée par Kekulawala et al. [29] on peut écrire :

$$G_f^\alpha(1,5) - 2g(360,15) = G_f^\beta(3,7) - 2g(900, 3,7) - 2,28 + \Delta G_{f_\alpha}^\beta + 2g(900, 3,7) - 2g(360, 15).$$

on obtient alors  $\Delta G_{f_\alpha}^\beta = 0,422 \pm 0,083 - 0,055 \ln c_o(360, 1,5)$ .

avec  $c_o(360, 1,5) \simeq 1 \text{ ppm}$  on obtient  $\Delta G_{f_\alpha}^\beta \simeq 1,2 \text{ eV}$ .

Ce terme est donc appréciable, bien qu'il soit donné avec une grande incertitude. En tout cas, cette première approximation interdit d'extrapoler sans précaution des valeurs obtenues en phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$ .

#### IV - 2.4.3. Estimation de la diffusivité de l'eau.

La diffusivité de l'eau dans le quartz a été évaluée directement ou indirectement à partir d'expériences de déformation plastique et de modèles couplant les deux phénomènes. Ces estimations reflètent de grandes incertitudes et surtout sont très elliptiques sur la nature de l'espèce diffusante. Les données publiées sont reportées dans le tableau ci-dessous où l'on a indiqué, lorsqu'ils sont mesurés,  $D_o$  et  $Q$ . ( $D(T) = D_o \exp \left[ -\frac{Q}{kT} \right]$ ).

Les valeurs les plus fiables nous semblent être les deux dernières. Mackwell et Paterson [78] ont procédé à des mesures systématiques de concentration par spectroscopie infrarouge dans des couches successives d'un échantillon et Mc Laren et al. [79] ont déduit  $D$  de la cinétique de croissance des boucles de dislocations sessiles.

Réf.	Espèce dif- fusante proposée	T (°C)	D $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_0$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Q kcal/mole
[8]	H, OH ou $\text{H}_2\text{O}$	400 - 1000			18
[77]	OH	550 - 850			18
[32]	OH	400 - 800			$Q_{\alpha Ic} = 50$ $Q_{\beta Ic} = 38$ $Q_{\alpha/c} = 22$ $Q_{\beta/c} = 20$
[85]	$\text{H}^+$	T < 620 T > 700		$5 \cdot 10^{-4}$	$Q_{\alpha} = 19$ $Q_{\beta} = 42$
[86]	$3\text{H}^+$			$7 \cdot 10^{-11}$	$Q_{\alpha} = 28$ $Q_{\beta} = 24$
[87]	"eau"	720 - 850			22 à 26
[88]	$\text{OH}^-$	400 - 500			15
[78]	$\text{H}^+$	900	$10^{-12}$		
[79]	$(4\text{H})_{\text{Si}}$	600	$2,3 \cdot 10^{-19} < D$ $< 3,6 \cdot 10^{-18}$		

Avec ces deux valeurs de D il est possible de déduire  $D_0$  et Q et l'on trouve  $8 \cdot 10^3 < D_0 < 2 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $Q = 4,1 \pm 0,4 \text{ eV}$ .

Le terme préexponentiel traditionnellement associé à une entropie de migration est étonnamment grand pour le défaut  $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$ . Il est cependant très difficile de commenter cette valeur dans l'ignorance où nous sommes

actuellement du mécanisme de diffusion de ce défaut complexe. Nous pouvons simplement remarquer que soit il diffuse via des lacunes de silicium, soit il s'échange avec un silicium en rompant et reconstruisant des liaisons Si-O. Il semble alors qu'il peut y avoir un grand nombre de voies possibles et équivalentes pour un éventuel échange  $(2H_{20})_{Si} \rightleftharpoons Si_{Si}$ , ce qui justifierait l'apparition d'une grande entropie de migration. En tout cas la compréhension de la déformation plastique du quartz en présence d'eau passe par une meilleure connaissance de ce problème de concentration d'équilibre et de mobilité des défauts ponctuels (et des réactions chimiques possibles entre eux).

Conclusion sur cette étude de la solubilité et de la précipitation de l'eau dans le quartz.

On ne peut parler de concentration d'équilibre des défauts  $(2H_{20})_{SiO_2}$  que pour un système comprenant un cristal de quartz et un "réservoir" d'eau. Les paramètres déterminant alors  $c_0$  sont :

- la température qui joue sur l'enthalpie libre moléculaire de l'eau et sur le terme d'entropie de mélange.
- la pression de confinement à laquelle est soumis le système qui joue sur  $G_f$  et sur la pression à l'intérieur des bulles.
- la pression dans le "réservoir", éventuellement différente de la pression de confinement.

Les résultats numériques obtenus sont en très bon accord avec un large domaine de données expérimentales.

### IV - 3. INTERPRETATION DE LA DEFORMATION.

#### IV - 3.1. Allure des courbes $\sigma(\epsilon)$ .

##### IV - 3.1.1. Cas de l'orientation 1.

Dans cette orientation, nous n'avons pas pu mettre en évidence de la déformation plastique pour des températures inférieures à 580°C.

Au delà de 580°C et jusque vers 700°C, les courbes  $\sigma(\gamma)$  présentent un premier stade parabolique puis un domaine d'écoulement plastique aisé plus ou moins étendu suivant la température (ou  $\dot{\gamma}$ ) et enfin une zone de durcissement conduisant à la rupture. Il n'y a jamais de crochet.

La microscopie électronique révèle une très forte dépendance de la densité de dislocation avec la température (de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à 580°C à  $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  à 700°C). Jusqu'à 700°C, les dislocations présentent des directions préférentielles très marquées.

Les dislocations se multiplient très fortement et très rapidement, des densités de l'ordre de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  sont atteintes alors que la déformation plastique est à peine décelable sur les courbes  $\sigma(\gamma)$ . Si cette multiplication s'effectue à partir des rares dislocations initiales ou des sources de surface, on conçoit que ce processus requiert une forte contrainte, mais il est étonnant que cette multiplication se produise si rapidement dans tout le cristal et que ce stade ne soit pas suivi d'une décroissance de la contrainte (crochet). L'hypothèse de multiplication à partir des rares sources initiales ne peut donc être retenue et il faut chercher un autre mécanisme. La nucléation des boucles sessiles accompagnant la précipitation est sans aucun doute un mécanisme qui peut conduire à la multiplication des dislocations mobiles. Ceci explique en outre que la déformation plastique ne peut se produire que lorsque l'eau précipite, soit pour une température de l'ordre de 550 à 600°C en l'absence de pression de confinement. Les segments de ces boucles sessiles contenus dans le plan  $(10\bar{1}0)$  sollicité peuvent dévier et glisser suivant le schéma de la figure IV-9 et activer ainsi des sources de Frank-Read.

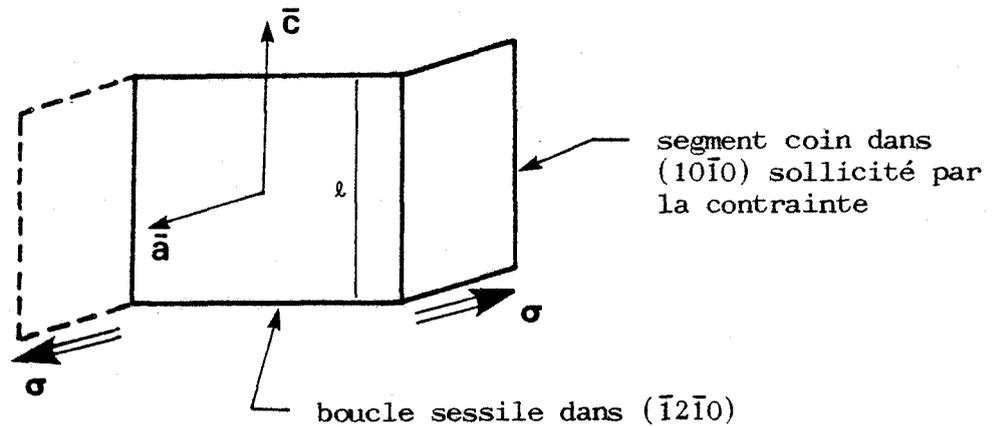


Figure IV-9. Nucléation de boucles glissiles dans les plans sollicités à partir des boucles de précipitation.

La multiplication par sources de Frank-Read sera effective lorsque la contrainte aura atteint la valeur critique  $\sigma_c = \frac{2T}{\ell b}$  [72] (avec  $T =$  tension de ligne  $\simeq \frac{1}{2} \mu b^2$ ,  $\ell$  distance entre points d'ancrage,  $b =$  vecteur de Burgers). Avec une taille moyenne de boucles sessiles de  $2500 \text{ \AA}$  on obtient  $\sigma_c = \frac{\mu b}{\ell} \simeq$  de 1 à 3 kb. Cette valeur correspond bien aux ordres de grandeur des contraintes d'écoulement dans la partie des courbes  $\sigma(\gamma)$  à faible taux de durcissement. Ce mécanisme est valable à haute température ou forte concentration en eau, lorsque la contrainte de Peierls est négligeable. On s'attendrait alors à une baisse de la contrainte d'écoulement, puisque l'on active des sources à  $\ell$  de plus en plus grand, mais l'eau précipite continûment durant l'essai de déformation et les dislocations se propagent dans un cristal de plus en plus sec. La contrainte de Peierls redevient alors prépondérante et cela conduit à la zone de durcissement. Il est donc impossible, dans ce genre d'essai sur des cristaux humides, d'obtenir un régime stationnaire. Les différents points de la courbe  $\sigma(\gamma)$  correspondent donc à des conditions radicalement différentes, ce qui limite sérieusement la signification des paramètres mesurés (volumes et énergies d'activation). L'origine des disparités relevées dans les comparaisons avec d'autres travaux réside donc dans le fait que la précipitation de l'eau n'est pas contrôlée.

#### IV - 3.1.2. Cas de l'orientation 2.

Cette orientation sollicite les glissements  $\bar{a}$  (0001) et  $\bar{c}$  (11 $\bar{2}$ 0). Le premier point que nos expériences font ressortir c'est la similitude de comportement avec l'orientation 1 au début de la déformation. Celle-ci commence par un régime contrôlé par la friction de réseau qui est bien mis en évidence par les sous-structures au sommet du crochet : longues dislocations à orientations préférentielles pour les glissements  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$ . Par contre, dans l'orientation 2, les courbes présentent un crochet, d'autant plus marqué que la température est plus basse. Ce crochet disparaît presque complètement à partir de 600°C.

A basse température, la multiplication des dislocations doit se produire à partir de la densité initiale faible ( $\approx 10^3 \text{ cm}^{-2}$ ) ce qui conduit alors au crochet comme dans la plupart des cas où on a à la fois un régime de Peierls et une faible densité initiale. Ce crochet disparaît d'ailleurs pour des échantillons préchargés et pour des échantillons ayant subi un recuit préalable à une température supérieure à environ 600°C.

A plus haute température (à partir de 560 - 600°C) les boucles de dislocation associées à la précipitation vont jouer le rôle de source. On se retrouve alors dans un cas similaire à l'orientation 1 : le premier stade parabolique correspond à la multiplication des segments des boucles de précipitation dans les plans de glissement. Le stade à faible taux de durcissement correspond à la multiplication de ces dislocations par mécanisme de Frank-Read. La baisse continue de la concentration en eau du cristal (par précipitation) au cours de la déformation conduit à l'apparition du durcissement et finalement à la rupture.

#### IV - 3.1.3. Cas de l'orientation 3.

Pour les deux orientations précédentes, la précipitation continue de l'eau ne permet pas l'obtention d'un régime stationnaire. Toutefois, pour des températures inférieures à 700°C on obtient un réseau de courbes cohérent. Dans le cas de l'orientation 3 cette cohérence disparaît (figure III-31).

Nos expériences révèlent toutefois l'existence de dislocations  $\langle \bar{c+a} \rangle$  dans les plans les plus sollicités ( $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$ ) ainsi que des dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  en position de montée. D'autre part ces essais correspondent à de hautes températures de sorte qu'une grande partie de l'eau a précipité. C'est là sans doute une des causes des fortes limites élastiques observées dans cette orientation.

L'incohérence entre les courbes pourrait provenir de la compétition entre deux mécanismes de déformation : nucléation directe de dislocation  $\langle \bar{c+a} \rangle$  (autour des précipités d'eau ?) au cours de la montée en température ou formation de ces dislocations par jonction de dislocations  $\langle \bar{a} \rangle$  et  $[\bar{c}]$ . Dans ce dernier cas la déformation commencerait par montée pure des dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$ . Un tel mécanisme a été observé dans le magnésium [89] [90]. Ces deux éventualités pourraient rendre compte de la forme des courbes  $\sigma(\gamma)$  (crochet) mais aucun indice ne permet actuellement de trancher en faveur de l'un d'eux.

#### IV - 3.2. Influence du défaut $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$ sur la nucléation des doubles décrochements.

A basse température ou faible concentration en eau, la contrainte de Peierls est supérieure à la contrainte critique d'activation des sources de Frank-Read. Dans ce cas ce n'est plus la multiplication mais la propagation des dislocations qui contrôle la déformation plastique. La microscopie électronique montre clairement que les dislocations sont alors fortement alignées suivant des vallées de Peierls, mais il est bien établi que les contraintes d'écoulement sont très inférieures à celles que l'on obtient dans le cas de quartz sec.

Nous avons rappelé dans le chapitre d'introduction bibliographique que le ramollissement par l'eau peut être envisagé de deux façons différentes : une approche électronique délocalisée comme dans le cas des semi-conducteurs

dopés ou une approche localisée comme dans le modèle de Griggs. Il n'est pas possible actuellement de choisir un modèle plutôt que l'autre. Toutefois nous allons compléter le modèle de Griggs (dans lequel le glissement des dislocations est accéléré par hydrolyse des liaisons Si-O-Si) en établissant que le défaut  $(2H_{2O})_{SiO_2}$  (plus réaliste que le défaut interstitiel H du modèle de Griggs) crée un site privilégié de nucléation de doubles décrochements sur une ligne de dislocation.

Dans ce but le modèle cristallographique simplifié développé dans le chapitre II s'avère insuffisant. Il convient en effet d'introduire dans les dessins de la structure les atomes d'oxygène. Nous traiterons ci-dessous le cas des dislocations  $\langle \bar{a} \rangle \{10\bar{1}0\}$  mais les résultats obtenus se généralisent facilement au cas des autres dislocations. Pour une telle dislocation  $\langle \bar{a} \rangle \{10\bar{1}0\}$  plusieurs structures de coeur sont possibles suivant le niveau de la coupure. Les différents niveaux sont reportés sur la figure IV-10 où l'on a représenté, vue suivant le plan de base, la structure complète du quartz  $\beta$ . Les diverses couches d'atomes parallèles à  $(10\bar{1}0)$  sont notés 1, 2, ... 12. Il apparait que la densité de liaison à couper pour propager une dislocation dépend du niveau considéré. Ainsi, si la coupure a lieu entre les plans 1-2 (ou 6-7 ou 7-8) il faut rompre quatre liaisons Si-O par longueurs  $|\bar{a}|$  de coupure. Entre tous les autres plans, ce nombre est réduit à deux. La dislocation n'a donc pas une position quelconque. Une étude plus détaillée, montre en outre des structures de coeur différentes selon les niveaux. Ainsi, si la coupure a lieu entre les plans 2 et 3 les deux liaisons pendantes du coeur (par unité de longueur de ligne) seront issues de deux atomes d'oxygène (structure Si-O- et Si-O- structures identiques entre 4-5, 8-9 et 10-11). Entre 3 et 4 les deux liaisons pendantes sont issues du même atome de silicium (structure Si- structure identique entre 9-10). Enfin si la coupure a lieu entre 5-6 (ou 11-12) les deux liaisons pendantes proviennent de deux atomes de silicium différents (structure Si- et Si-). Dans tous ces cas, les liaisons pendantes sont issues d'atomes de même nature et la répulsion électrostatique doit être très forte. De plus la reconstruction de coeur (qui diminue fortement l'énergie de coeur)

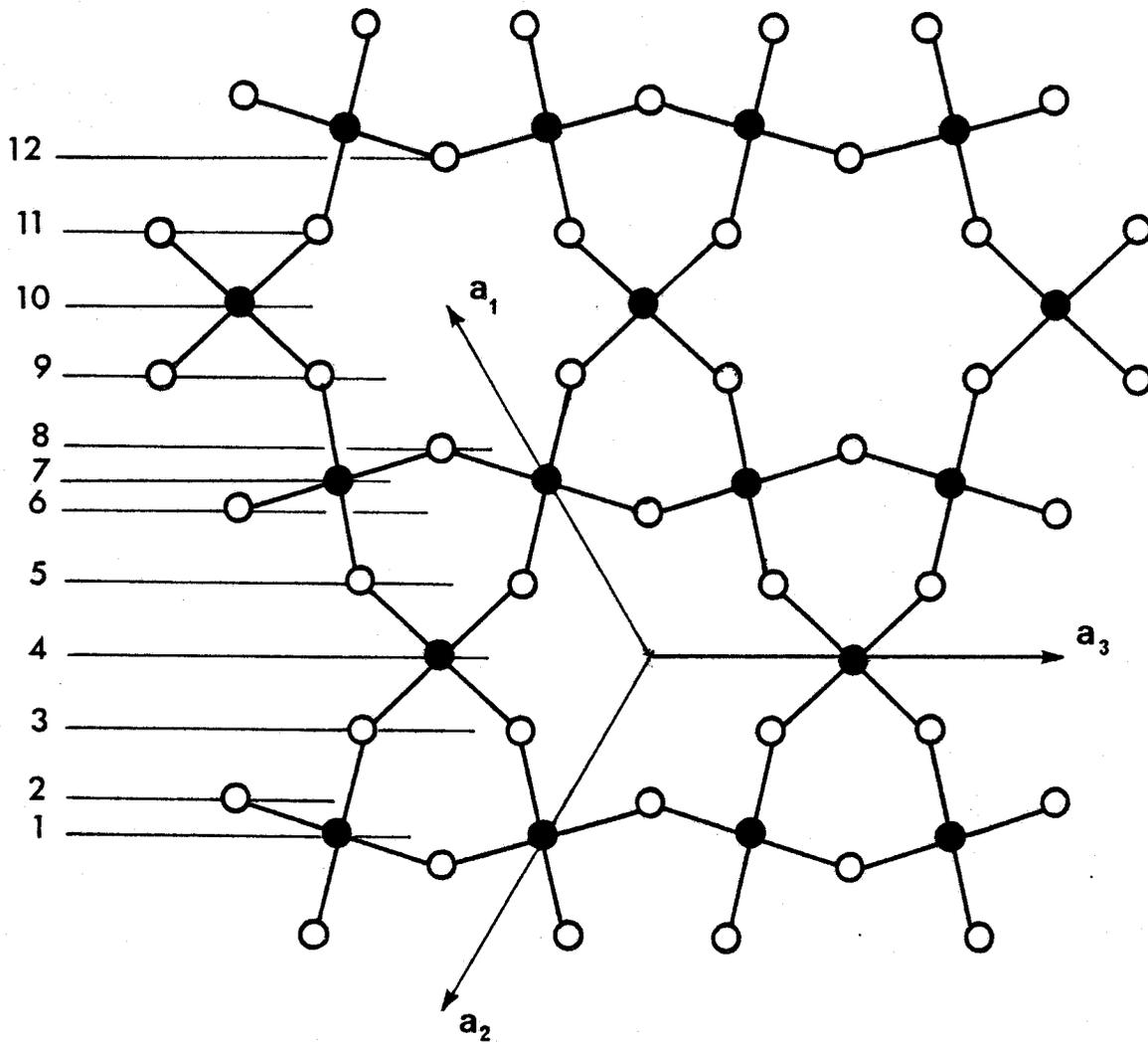


Figure IV-10. Structure du quartz  $\beta$  vue suivant le plan de base ● atomes de Silicium  
○ atomes d'oxygène.

est peu probable dans ce cas. Ces différentes structures sont donc peu réalistes et il est préférable de prendre une surface de glissement ondulée. Dans ce cas, les liaisons pendantes sont issues alternativement d'atomes de silicium et d'oxygène ce qui assure la neutralité électrique. Enfin, l'examen détaillé de la structure indique que si la coupure ondule entre les plans 4 et 5 on obtient une structure (Si- et Si-o) se prêtant bien à la reconstruction de coeur. Nous choisirons donc de choisir ce type de dislocation comme correspondant au minimum d'énergie de coeur.

Pour représenter de façon claire un double décrochement, il convient de dessiner cette dislocation dans son plan de glissement. On obtient ainsi la figure IV-11. Pour simplifier la représentation nous n'avons représenté que deux plans de silicium adjacents. Comme dans le modèle simplifié, les liaisons entre silicium se font via des oxygènes non représentés. Les traits pleins représentent des liaisons entre atomes de plans différents et les traits pointillés des liaisons entre atomes appartenant au même plan. Dans le coeur nous avons représenté conventionnellement une liaison pendante issue d'un atome de silicium Si- par O- et une liaison pendante issue d'un atome d'oxygène Si- O- par O-o- ; cette même dislocation est représentée sur la figure IV-12 avec un double décrochement. La propagation de ce double décrochement nécessite la rupture de quatre liaisons Si-o- (2 par décrochement) ce qui rend compte des fortes limites élastiques rencontrées dans les cristaux secs.

La présence d'un défaut  $(2H_{20})SiO_2$  au voisinage du coeur crée alors un site privilégié de nucléation pour un double décrochement. Ce processus est représenté sur la figure IV-13. Sur IV-13.a un défaut a migré au voisinage de la ligne (nous n'avons représenté que deux atomes d'hydrogène. Les deux autres saturent des liaisons dans des plans non représentés). Par migration de ces atomes d'hydrogène vers les liaisons pendantes de la ligne, un double décrochement est spontanément constitué selon la figure IV-13.b. On conçoit donc que l'énergie de nucléation d'un double décrochement est ainsi fortement diminuée par rapport au cas anhydre.

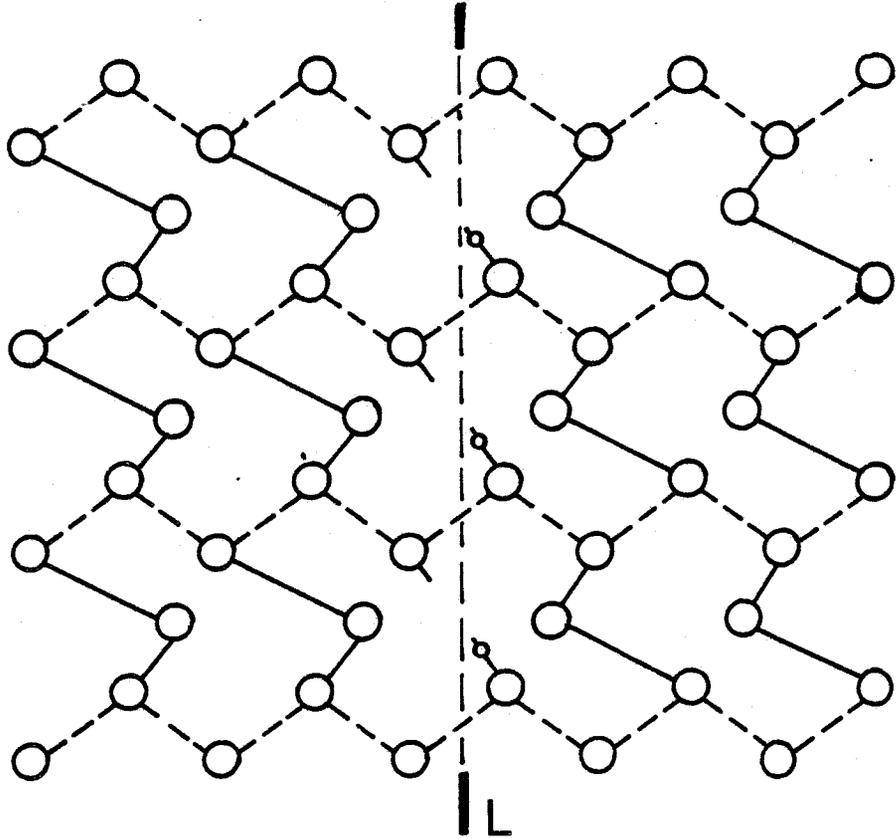


Figure IV-11. Dislocation  $\bar{a}$  ( $10\bar{1}0$ ) vue dans son plan de glissement.  
 O- liaison pendante issue d'un atome de silicium.  
 O-o- liaison pendante issue d'un atome d'oxygène.

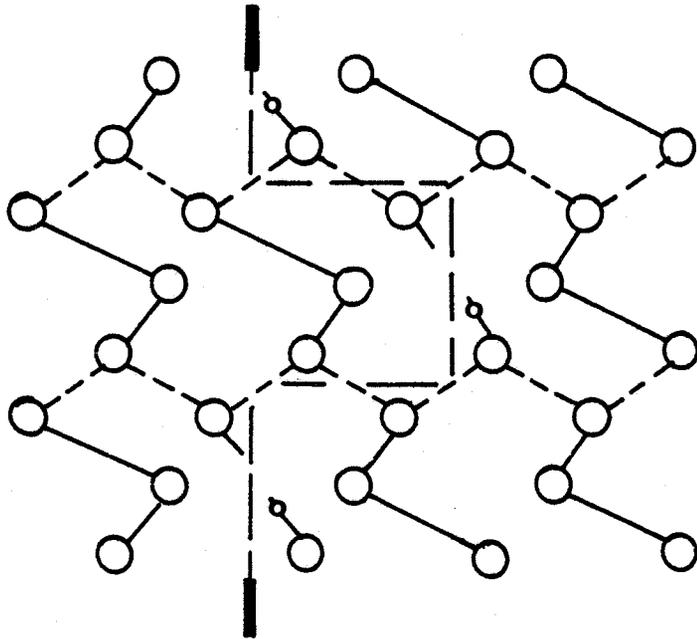


Figure IV-12. Dislocation de la figure IV-11 avec un double décrochement.

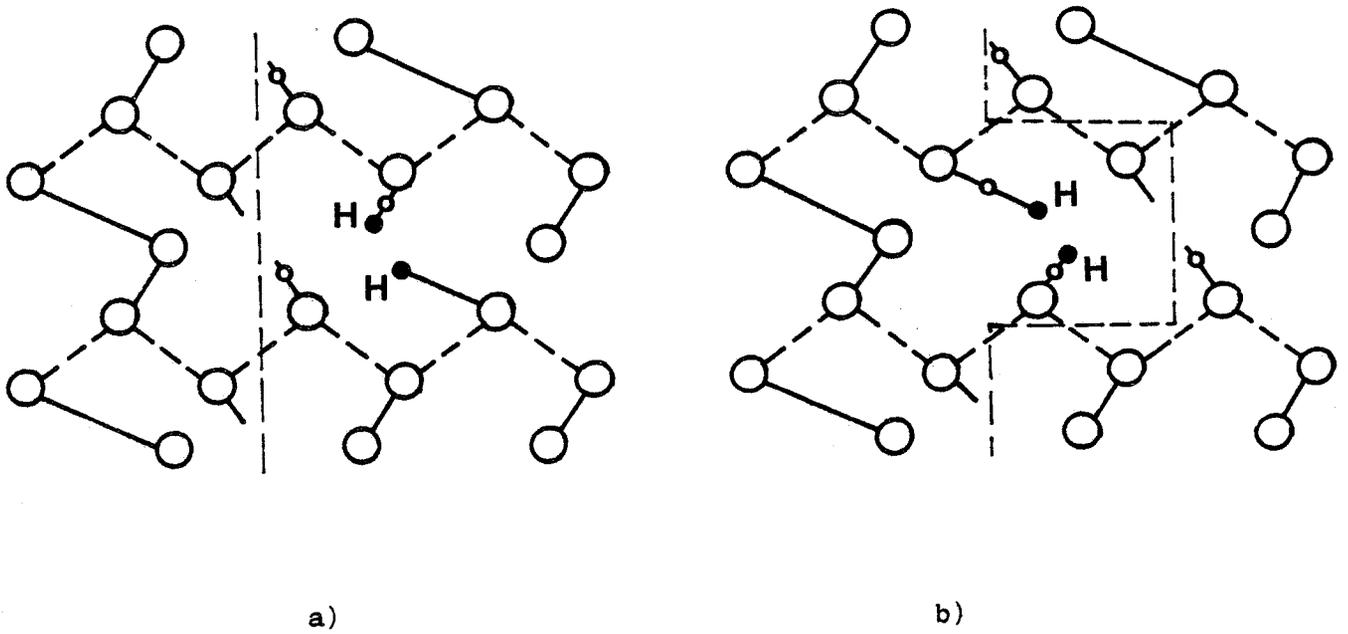


Figure IV-13. Nucléation d'un double décrochement par l'intermédiaire d'un défaut  $(2H_{20})SiO_2$ .

a) avant nucléation b) après nucléation.

Notons que seule cette structure de coeur (coupure ondulée entre les plans 4 et 5) permet une telle nucléation. Pour les autres cas il faudrait faire intervenir un grand nombre de défauts ( $2H_{20}SiO_2$ ) ce qui est peu réaliste. Il est donc possible d'étendre au cas du quartz le modèle du "glide set" et du "shuffle set" des semi-conducteurs.

#### IV - 4. PROBLEMES LIES AU DEVELOPPEMENT D'UNE THEORIE MICRO-DYNAMIQUE.

A l'exception de la tentative de Griggs (1974), il n'y a pas de théorie microdynamique de la déformation plastique du quartz en présence ou non d'eau. Ceci est dû sans doute au fait qu'il n'y a pas encore assez de résultats expérimentaux bien reproductibles. Par exemple, pour le quartz humide dans des conditions standards de déformation ( $500 < T < 700^{\circ}C$ ,  $10^{-6} < \dot{\gamma} < 10^{-5} s^{-1}$ ) les observations ont été longtemps contradictoires (glissement et/ou montée des dislocations).

Nos propres expériences apportent quelques informations supplémentaires, mais elles ne permettent pas encore de développer un modèle microdynamique pour le cas compliqué du quartz. Nous pouvons cependant essayer d'énoncer et de classer les problèmes qui restent à résoudre.

1. Les cas du quartz sec et du quartz humide sont probablement distincts. Il n'est pas sûr que les mêmes mécanismes opèrent dans les deux cas et que le quartz sec puisse se traiter comme cas limite du quartz humide en faisant tendre la concentration vers 0.

2. Dans le quartz humide sursaturé en eau un modèle microdynamique doit inclure l'aspect cinétique de la précipitation de l'eau.

3. Dans le quartz sec, nos observations montrent qu'il n'y a pas du tout de montée même à  $0,8 T_F$ . L'étude de la plasticité de ce matériau pur doit être abordée par la mobilité en glissement des dislocations c'est à dire par la nucléation et la propagation des doubles décrochements.

4. La compréhension de la plasticité du quartz humide passe par la connaissance du ou des défauts ponctuels associés à l'eau. Nous croyons actuellement que ce sont majoritairement les défauts  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$ . Ceci demande cependant à être établi définitivement.

Nous proposons ci-dessous quelques hypothèses sur le glissement des dislocations dans les quartz sec et humide respectivement.

#### IV - 4.1. Cas du quartz sec.

Dans toutes les expériences réalisées à ce jour il n'a pas été possible d'induire une plasticité généralisée. C'est seulement en tête des fissures où règnent des contraintes très élevées que l'on peut créer des dislocations glissant sur des petites distances de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ . Ces configurations se retrouvent aussi bien par indentation à température ambiante que par "déformation" à  $0,8 T_F$ . On peut supposer a priori que ce glissement se produit par nucléation et propagation de décrochements.

##### IV - 4.1.1. Concentration d'équilibre des doubles décrochements.

A la température  $T$  et sous la contrainte  $\sigma$ , la concentration d'équilibre des doubles décrochements est donnée par :

$$C_S(T, \sigma) = \exp - \frac{G_{\text{DDS}} - \sigma b^3}{kT}$$

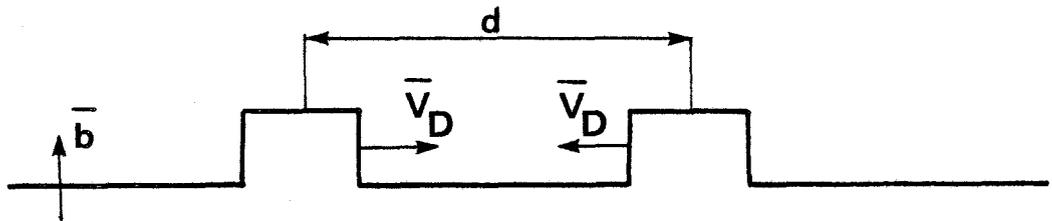
avec  $G_{\text{DDS}}$  = énergie de formation des doubles décrochements. Près des têtes des fissures les dislocations sont en forte densité et ne présentent pas de directions préférentielles. La densité des doubles décrochements est donc élevée et peut être évaluée à  $0,1 < C_S < 0,3$ . En prenant près des têtes des fissures un facteur de concentration de contrainte de 5 (soit  $\sigma \simeq 25 \text{ kb}$  et  $\sigma b^3 \simeq 2 \text{ eV}$ ), on en déduit alors  $G_{\text{DDS}} = 2,2 \pm 0,1 \text{ eV}$ .

##### IV - 4.1.2. Vitesse des dislocations.

Pour le glissement des dislocations trois mécanismes sont envisageables.

1 - Les doubles décrochements sont nucléés mais ils ne se propagent pas en raison de la valeur élevée de l'énergie de la liaison Si-O. Le glissement des dislocations résulte de nucléations successives de doubles décrochements. Les dislocations n'ont pas de directions préférentielles. Ce mécanisme suppose une très grande concentration de doubles décrochements qui devient proche de la valeur maximale 0,5. Ce cas peut correspondre aux configurations observées près des têtes des fissures (figures III-6 et III-8).

2 - Les décrochements se propagent et s'annihilent lorsqu'ils se rencontrent.

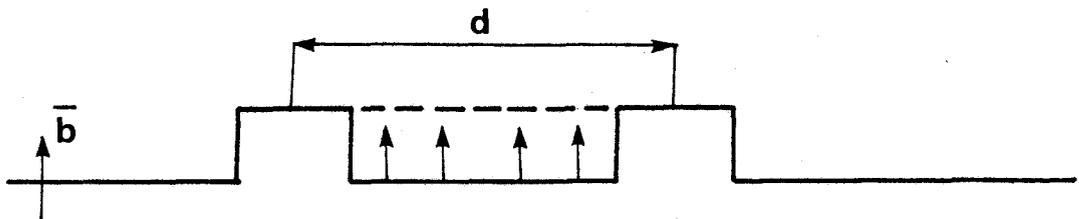


Leur mouvement est thermiquement activé et si  $E$  est l'énergie d'une liaison Si-O, la vitesse du décrochement est :

$$v_D = b v_D \exp - \frac{2E - \sigma b^3}{kT} \quad (v_D = \text{fréquence de Debye } \approx 10^{13} \text{ s}^{-1})$$

Ce mécanisme doit conduire à des dislocations rectilignes, telles celles observées à quelques  $\mu\text{m}$  des têtes de fissures (figure III-6 et III-8).

3 - On peut aussi imaginer un mouvement d'ensemble de tout un segment de ligne compris entre deux décrochements opposés.



Ceci requiert une énergie  $2E \frac{d}{b}$  pour rompre les liaisons Si-O.

Cette énergie est en partie fournie par le travail de la contrainte (égal à  $\sigma b^2 d$ ) et en partie par le gain d'énergie de ligne puisque la ligne raccourcit de  $2b$ .

On peut essayer de comparer les vitesses des dislocations résultant de ces deux derniers modèles. Supposons pour cela que la déformation locale (près des têtes) soit  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  et qu'elle soit produite par une densité de dislocation  $\rho = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . La vitesse de la dislocation est donc  $v_d = \frac{\dot{\gamma}}{\rho b} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$ .

Dans le mécanisme de mouvement des décrochements (chaque décrochement parcourant la distance  $\frac{b}{2}$ ), cette vitesse a la forme :

$$v_d = 2 v_D^C = 2 b v_D \exp - \frac{2E + G_{\text{DDS}} - 2 \sigma b^3}{kT}$$

Avec  $\sigma b^3 = 2 \text{ eV}$  et  $G_{\text{DDS}} = 2,2 \text{ eV}$ , ce mécanisme est possible si  $E \leq 3,5 \text{ eV}$ .

Dans le mécanisme du mouvement d'ensemble d'un segment de ligne, la vitesse de la dislocation peut s'écrire :

$$v_d^i = b \left( v_D \frac{b}{d} \right) \exp - \frac{2E \frac{d}{b} - \alpha \mu b^3 - \sigma b^2 d}{kT}$$

$$= b v_D \exp - \frac{\frac{2E}{C_S} + G_{\text{DDS}} - \alpha \mu b^3 - \sigma b^3 \left( \frac{1}{C_S} + 1 \right)}{kT}$$

$\alpha \mu b^3$  représentant le gain d'énergie de ligne ; la détermination du facteur  $\alpha$  n'est pas aisée mais l'on peut raisonnablement l'estimer à 0,1 ou 0,2. Avec par ailleurs les mêmes valeurs numériques que précédemment, cela conduit à  $(2,5 + 20 \alpha) C_S + 1 = E \text{ (eV)}$ . Avec  $\alpha = C_S = 0,2$  il faudrait que  $E$  soit  $< 2,3 \text{ eV}$ . Avec  $\alpha = C_S = 0,1$ ,  $E < 1,5 \text{ eV}$  et avec  $\alpha = 0,1$   $C_S = 0,2$ ,  $E < 2,2 \text{ eV}$ .

Si les valeurs ainsi proposées de  $\alpha$  et  $c$  sont raisonnables, alors ce mécanisme conduit à une valeur de la vitesse plus lente que le mécanisme

précédent. (Notons qu'une valeur de  $E$  de l'ordre de 4 eV est acceptable comme énergie de la liaison Si-O dans le coeur des dislocations).

#### IV - 4.2. Cas du quartz humide.

Nous avons vu au paragraphe précédent que les défauts  $(2H_2O)_{SiO_2}$  créent un site privilégié de nucléation des doubles décrochements et abaissent leur énergie de formation. Pour le mouvement des dislocations nous pouvons à nouveau envisager deux cas : 1) les défauts  $(2H_2O)_{SiO_2}$  sont fixes 2) les défauts sont mobiles.

##### IV - 4.2.1. Défauts $(2H_2O)_{SiO_2}$ fixes.

Soit une ligne de dislocation avec en moyenne un défaut  $(2H_2O)_{SiO_2}$  toutes les distances  $d$ . Certains de ces défauts sont des sites de nucléation des doubles décrochements dont la concentration est donnée par :

$$C_h(T, \sigma) = \frac{b}{d} \exp - \frac{G_{DDh} - \sigma b^3}{kT}$$

où  $G_{DDh}$  est l'enthalpie de formation d'un double décrochement en présence d'un défaut  $(2H_2O)_{SiO_2}$ . Ce terme doit être nettement plus petit que son homologue  $G_{DDS}$  dans le quartz sec.

Si  $G_{DDh}$  est suffisamment petit (et  $\sigma$  relativement important)  $G_{DDh} - \sigma b^3$  est voisin de 0 et alors  $c_h \approx \frac{b}{d}$ .  $\frac{b}{d}$  est sans doute très inférieur à la concentration linéaire en défaut  $(2H_2O)_{SiO_2}$  du cristal, soit  $\frac{b}{d} \ll \sqrt[3]{[C(2H_2O)_{SiO_2}]} = 0,06$  pour une concentration de 800 ppm ( $\frac{H}{Si}$ ).

Les doubles décrochements sont donc très éloignés et le mouvement corrélé d'un segment de ligne (entre deux décrochements) n'est pas possible. Le mouvement de la dislocation se produit par propagation des décrochements et l'on a :

$$v_d = 2b \left( \frac{b}{d} v_D \right) \exp - \frac{2E - \sigma b^3}{kT}$$

$$\dot{\gamma} = \rho b v_d = \frac{2b^3 v_D}{kT} \rho \exp - \frac{2E - \sigma b^3}{kT}$$

En prenant  $\dot{\gamma} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $\rho = 10^9 \text{ cm}^{-2}$   $\sigma = 2,5 \text{ kb}$ ,  
 $kT = 0,07 \text{ eV}$  ( $T \simeq 600^\circ\text{C}$ ), on obtient  $E = 1 \text{ eV}$  ce qui est beaucoup trop  
 faible. La valeur plus réaliste de  $E = 4 \text{ eV}$  donnerait  $\dot{\gamma} = 10^{-45} \text{ s}^{-1}$  !  
 les défauts  $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$  ne sont donc pas fixes.

#### IV - 4.2.2. Défauts $(2\text{H}_2\text{O})_{\text{SiO}_2}$ mobiles.

Dans ce cas la densité de défauts sur une ligne de dislocation va dépendre de l'énergie d'interaction défaut-dislocation, de la diffusivité de ces défauts et de la concentration initiale. L'énergie d'interaction étant inconnue, il est impossible d'évaluer la concentration des doubles décrochements. On peut simplement supposer qu'elle peut être beaucoup plus élevée que la valeur estimée au paragraphe précédent (on peut prendre  $d = 2$  à  $4b$  par exemple). Trois cas sont alors à considérer pour le glissement des dislocation

1. Le glissement serait dû à la propagation des décrochements l'un vers l'autre jusqu'à l'annihilation. On obtient alors :

$$\dot{\gamma} = \frac{2b^3 v_D}{d} \rho \exp - \frac{2E - \sigma b^3}{kT}$$

soit une vitesse de déformation plastique au plus égale à  $10^{-44} \text{ s}^{-1}$  pour  $d = 2b$ ,  $E = 4 \text{ eV}$  et les valeurs expérimentales précédentes.

2. On considère le mouvement corrélé des segments de dislocations compris entre deux décrochements opposés. Cela conduit à :

$$\dot{\gamma} = \frac{b^3 v_D}{d} \rho \exp - \frac{2E \frac{d}{b} - \sigma b^2 d - \alpha \mu b^3}{kT}$$

qui avec les valeurs précédentes donne  $\dot{\gamma} \simeq 10^{-70} \text{ s}^{-1}$  !

Ce mécanisme n'est donc pas non plus réaliste.

3. Le coeur de la dislocation est entièrement saturé par l'eau et alors l'énergie des liaisons à couper pour propager les décrochements est très inférieure au 4 eV envisagé précédemment.

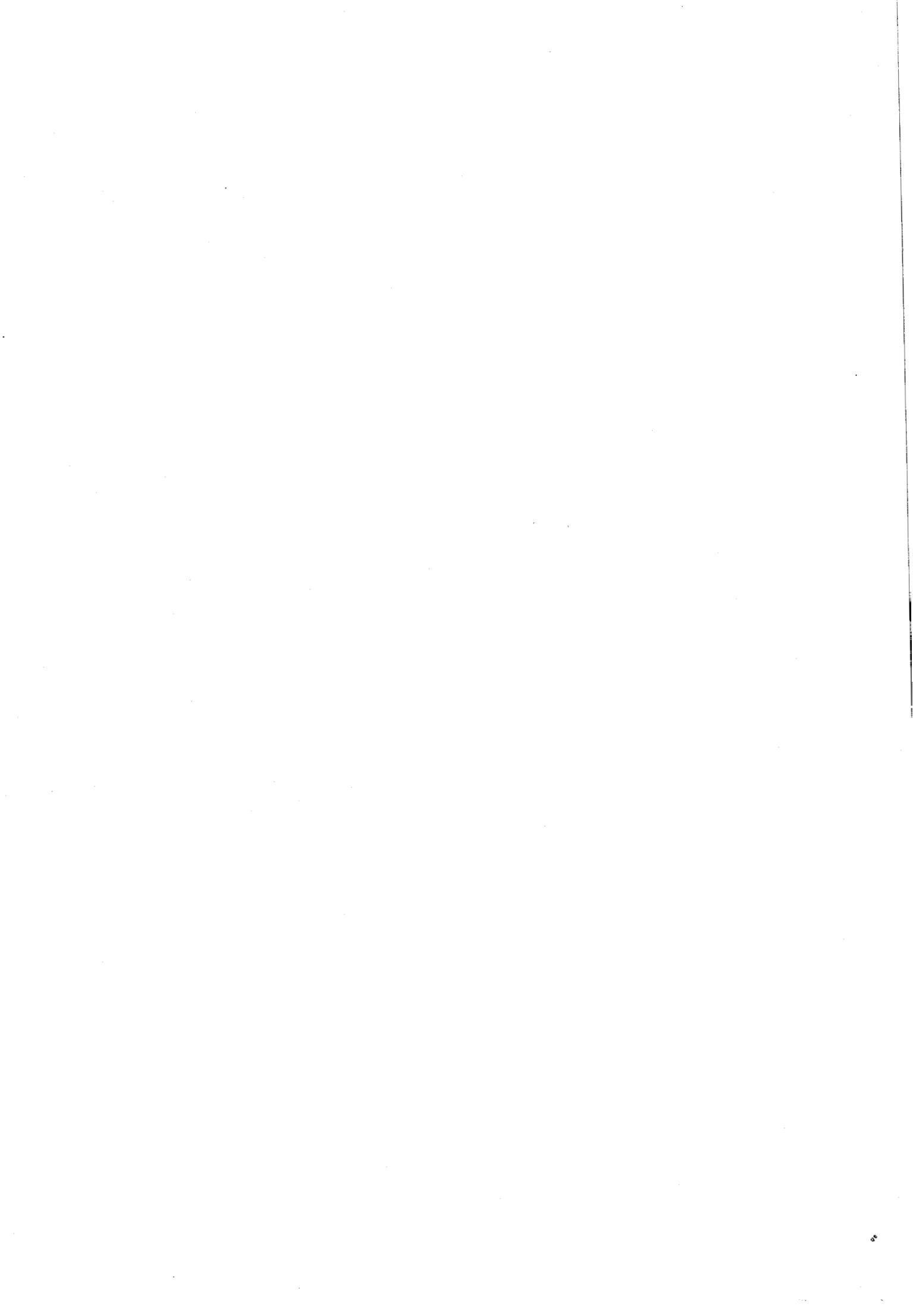
La vitesse de déformation est alors :

$$\dot{\gamma} = \frac{2b^3}{d} v \rho \exp - \frac{2E' - \sigma b^3}{kT}$$

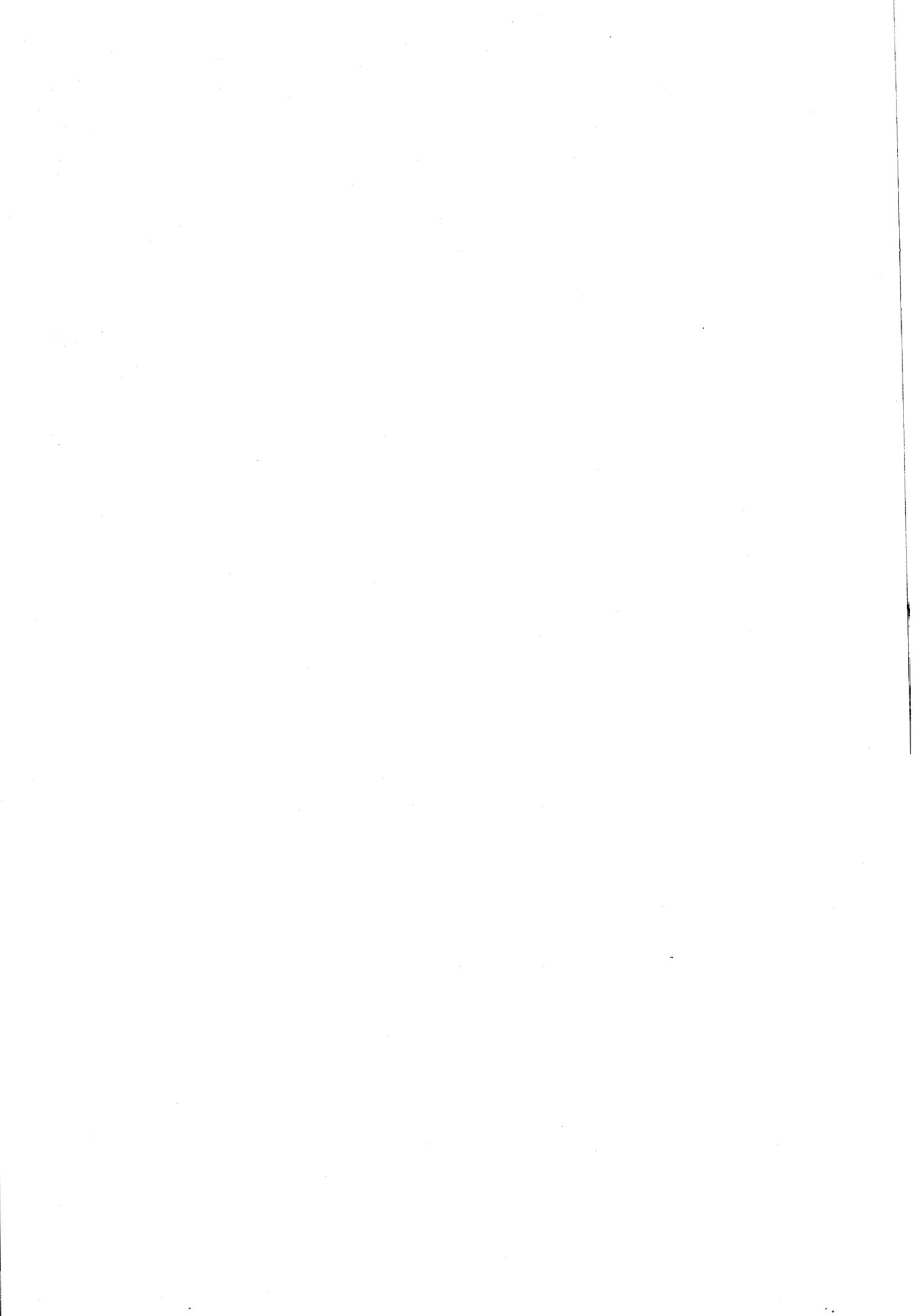
Avec les valeurs expérimentales précédentes  $E' \simeq 1,1$  eV. La présence d'eau dans le coeur devrait donc avoir pour effet de diviser par un facteur 4 l'énergie de la liaison Si-O.

#### Conclusion.

Ces tentatives d'élaboration de modèles microdynamiques montrent les difficultés que l'on rencontre dans la compréhension de la plasticité du quartz. Dans le quartz sec, en l'absence de données expérimentales fiables concernant la ductilité, il est actuellement vain de proposer un modèle microdynamique satisfaisant. Dans le quartz humide, il semble que les résultats de déformation plastique sont insuffisants pour l'obtention d'un modèle sûr. De nouveaux travaux sur la nature du défaut ponctuel associé à l'eau, sur sa diffusivité, sur la cinétique de précipitation sont indispensables pour aller plus avant.



# CONCLUSION



## CONCLUSION

Lorsque ce travail a débuté, il était communément admis que la connaissance des propriétés de déformation plastique du monocristal synthétique était de première importance pour comprendre la déformation des quartz naturels. Devant les grandes difficultés à déformer des quartz synthétiques anhydres, il était aussi généralement admis que la déformation expérimentale de quartz synthétiques humides devait permettre l'obtention de lois rhéologiques extrapolables aux conditions des déformations géologiques.

Ce travail met en lumière les limitations de telles extensions des résultats expérimentaux aux quartz naturels. En effet, si les quartz synthétiques humides présentent l'avantage de simplifier considérablement le travail expérimental, ils ont en revanche la propriété gênante de se déformer essentiellement dans des conditions hors d'équilibre.

L'évolution continue du contenu en eau de ces cristaux au cours de la déformation ne permet pas d'obtenir des régimes de déformation stationnaire et par conséquent interdit une connaissance des propriétés intrinsèques de déformation plastique du quartz. De plus, dans ces conditions, la simultanéité de nombreux phénomènes (glissement-montée-précipitation...) ne permet pas des interprétations fiables des données quantitatives. Tout ceci rend compte des grandes disparités des valeurs numériques proposées par les différents auteurs qui ont travaillé dans ce domaine.

Mais l'intérêt de ce travail ne réside pas uniquement dans cette conclusion négative (cependant riche d'enseignements).

Nous avons, grâce à des observations minutieuses de microscopie électronique, caractérisé les systèmes de glissement (plans de glissement et vecteurs de Bürgers). Ce travail n'avait jamais été mené à son terme en

raison des difficultés d'observation du quartz en microscopie électronique.

Nous avons montré de plus que ces glissements sont en général multiplex. Enfin, nous avons pu préciser les points particuliers suivants :

1 - La solubilité de l'eau dans le quartz est très fortement dépendante des conditions de température et de pression.

2 - Dans certaines conditions ( $T$ ,  $\dot{\gamma}$ ,  $[OH]$ ,  $p_c$ ) la déformation plastique est contrôlée par la friction de réseau. C'est en particulier le cas pour les faibles déformations. L'eau présente sous forme du défaut ponctuel  $(2H_2O)_{SiO_2}$  crée un site privilégié de nucléation de double décrochement sur une ligne de dislocation. Ce modèle complète le modèle initial localisé de Griggs.

3 - Sous l'effet de la précipitation inévitable de l'eau au cours de la déformation (en l'absence de pression de confinement), les mécanismes de la déformation plastique évoluent. Le régime de Peierls est relayé par un régime où la restauration devient prépondérante, même à basse température.

4 - La baisse du contenu en eau du cristal conduit à un régime de fort durcissement conduisant à la rupture, les dislocations ne se propageant plus dans un quartz de plus en plus sec.

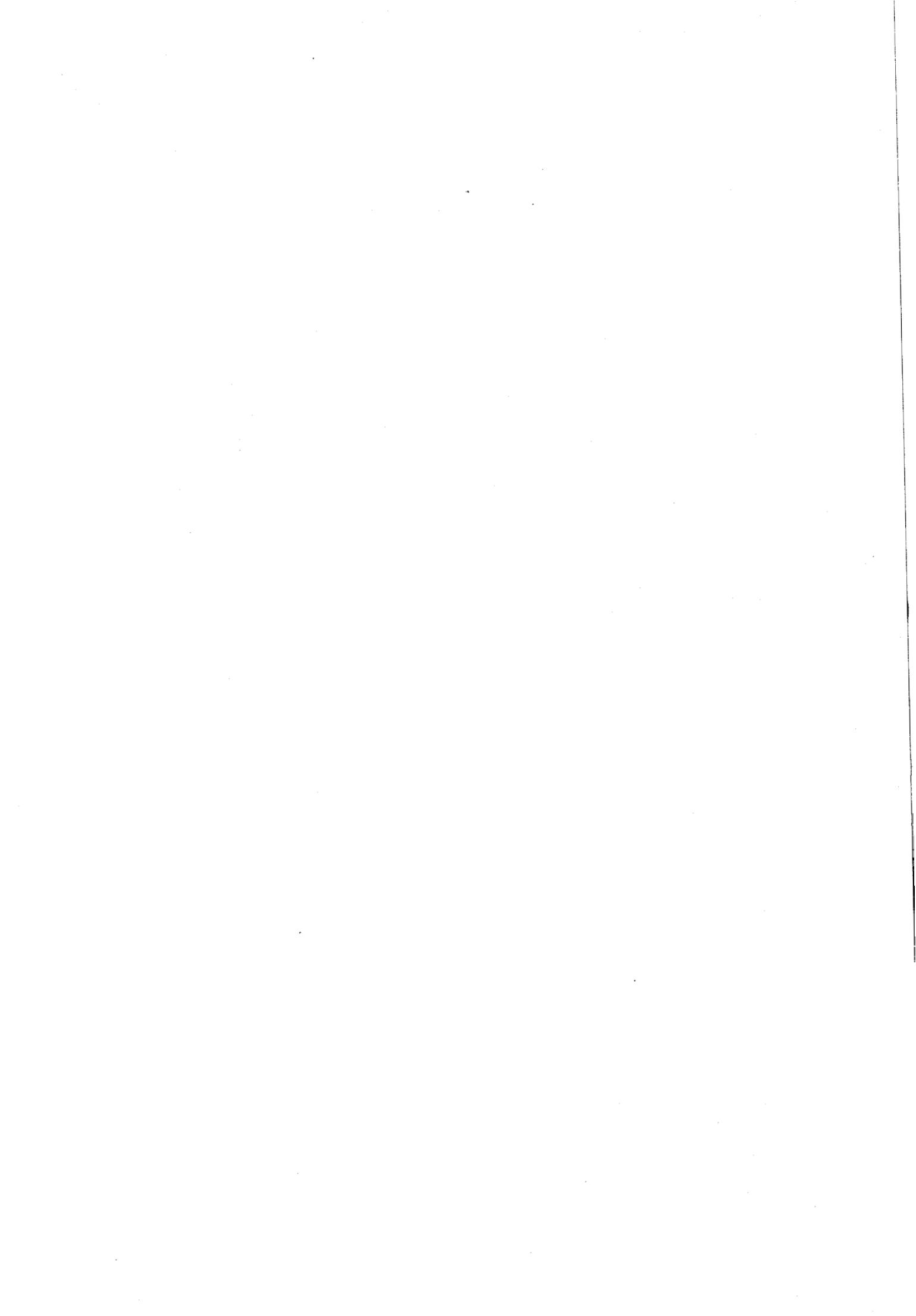
Ce travail ouvre la voie à de nouvelles recherches. Il semble utile de poursuivre l'étude du quartz sec. Ceci nécessite des expériences de déformation à très hautes températures ( $> 1300^\circ C$ ) sous pression de confinement. Ce domaine est actuellement à peu près inexploré.

Le travail sur le ramollissement par l'eau, ne peut se poursuivre de façon fructueuse que dans des conditions d'équilibre, c'est à dire, là encore, par des expériences sous pression de confinement. De façon plus ponctuelle enfin, deux domaines doivent être abordés concernant le rôle de l'eau

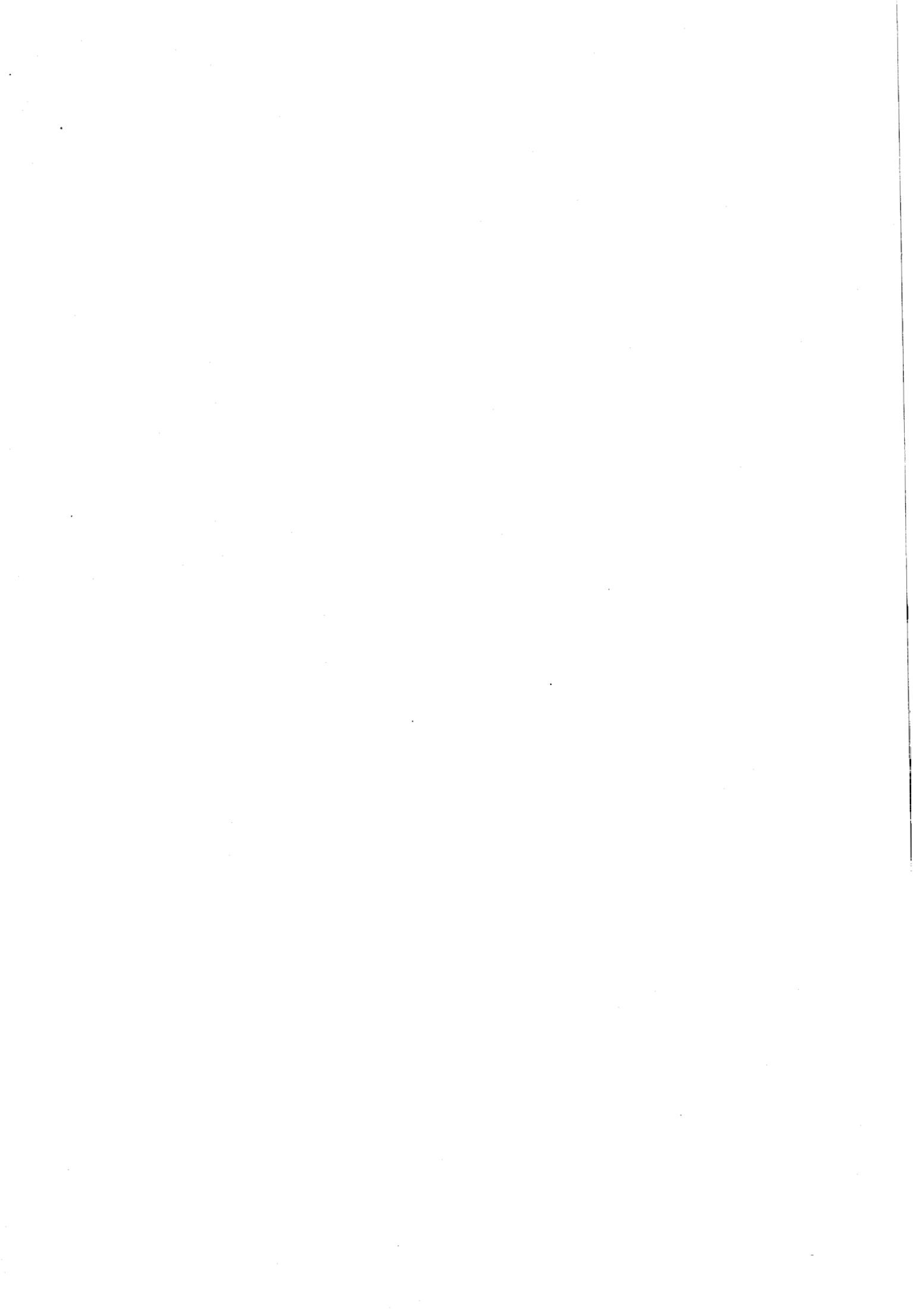
1) le rôle de l'eau sur la montée des dislocations que nous n'avons fait qu'entrevoir. Une connaissance rigoureuse de ce phénomène permettra d'aborder le problème des déformations géologiques. 2) Enfil il conviendra de cerner plus précisément le rôle de l'eau dans son aspect localisé ou délocalisé. Sur ce point, un intéressant travail théorique est à poursuivre.

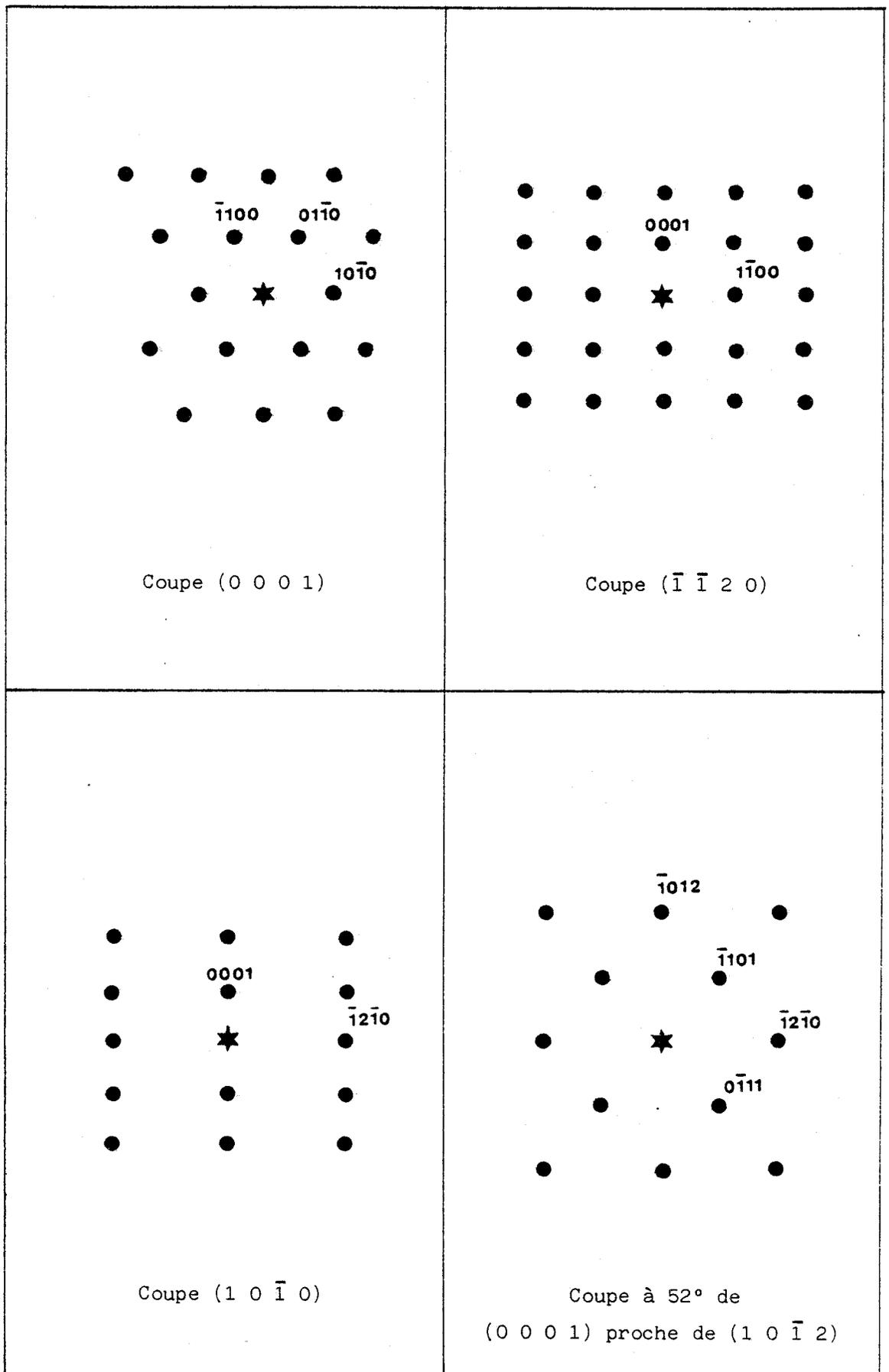
Cette étude ouvre donc la voie à des prolongements intéressants tout aussi bien le mécanicien, le spécialiste des matériaux et le physicien du solide.

.....



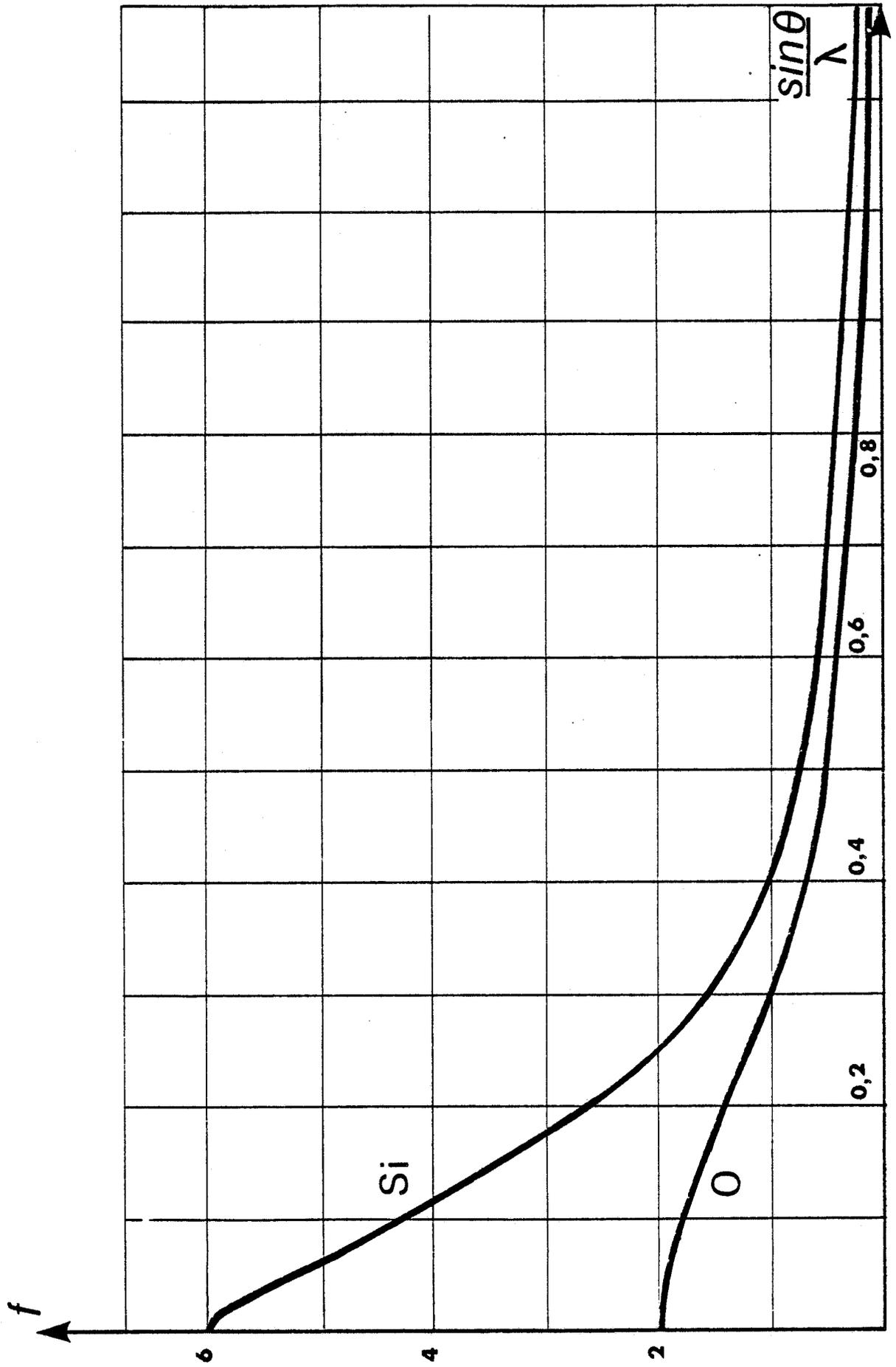
ANNEXES





Annexe 1. Quelques coupes du réseau réciproque.

Annexe 2. Facteurs de diffusion atomique  $f_{Si}$  et  $f_O$  en fonction de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

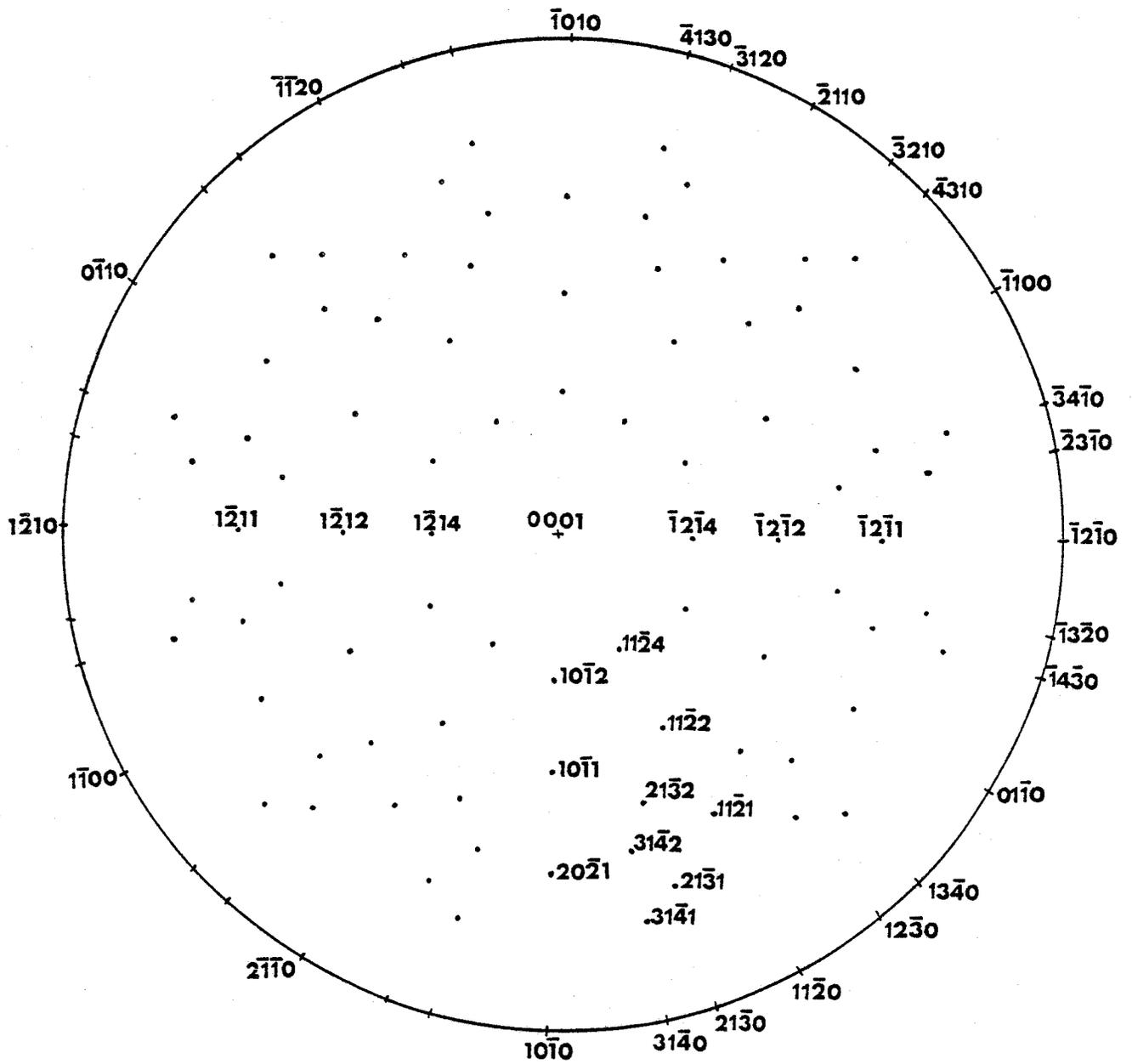


$h_1k_1i_1l_1$	$h_2k_2i_2l_2$	$\theta_0$	$h_1k_1i_1l_1$	$h_2k_2i_2l_2$	$\theta_0$
0001	20 $\bar{2}$ 1	68,51	10 $\bar{1}$ 0	31 $\bar{4}$ 0	13,89
	30 $\bar{3}$ 2	62,30		21 $\bar{3}$ 0	19,10
	10 $\bar{1}$ 1	51,78		11 $\bar{2}$ 0	30,00
	20 $\bar{2}$ 3	40,25		12 $\bar{3}$ 0	40,89
	10 $\bar{1}$ 2	32,42		13 $\bar{4}$ 0	46,10
	10 $\bar{1}$ 3	22,94		01 $\bar{1}$ 0	60,00
	10 $\bar{1}$ 4	17,62		$\bar{1}$ 4 $\bar{3}$ 0	73,89
	10 $\bar{1}$ 5	14,25		$\bar{1}$ 3 $\bar{2}$ 0	79,10
	10 $\bar{1}$ 6	11,95		$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0	90,00
	11 $\bar{2}$ 1	65,55			
	11 $\bar{2}$ 2	47,72			
	11 $\bar{2}$ 3	36,25			
	11 $\bar{2}$ 4	28,81			
	11 $\bar{2}$ 5	23,75			
	11 $\bar{2}$ 6	20,13			
	21 $\bar{3}$ 1	73,42			
	21 $\bar{3}$ 2	59,24			
	21 $\bar{3}$ 3	48,24			
	21 $\bar{3}$ 4	40,05			
	21 $\bar{3}$ 5	33,90			
	21 $\bar{3}$ 6	29,26			
	31 $\bar{4}$ 1	77,68			
	31 $\bar{4}$ 2	66,41			
	31 $\bar{4}$ 3	56,77			
	31 $\bar{4}$ 4	48,86			
	31 $\bar{4}$ 5	42,48			
	31 $\bar{4}$ 6	37,35			

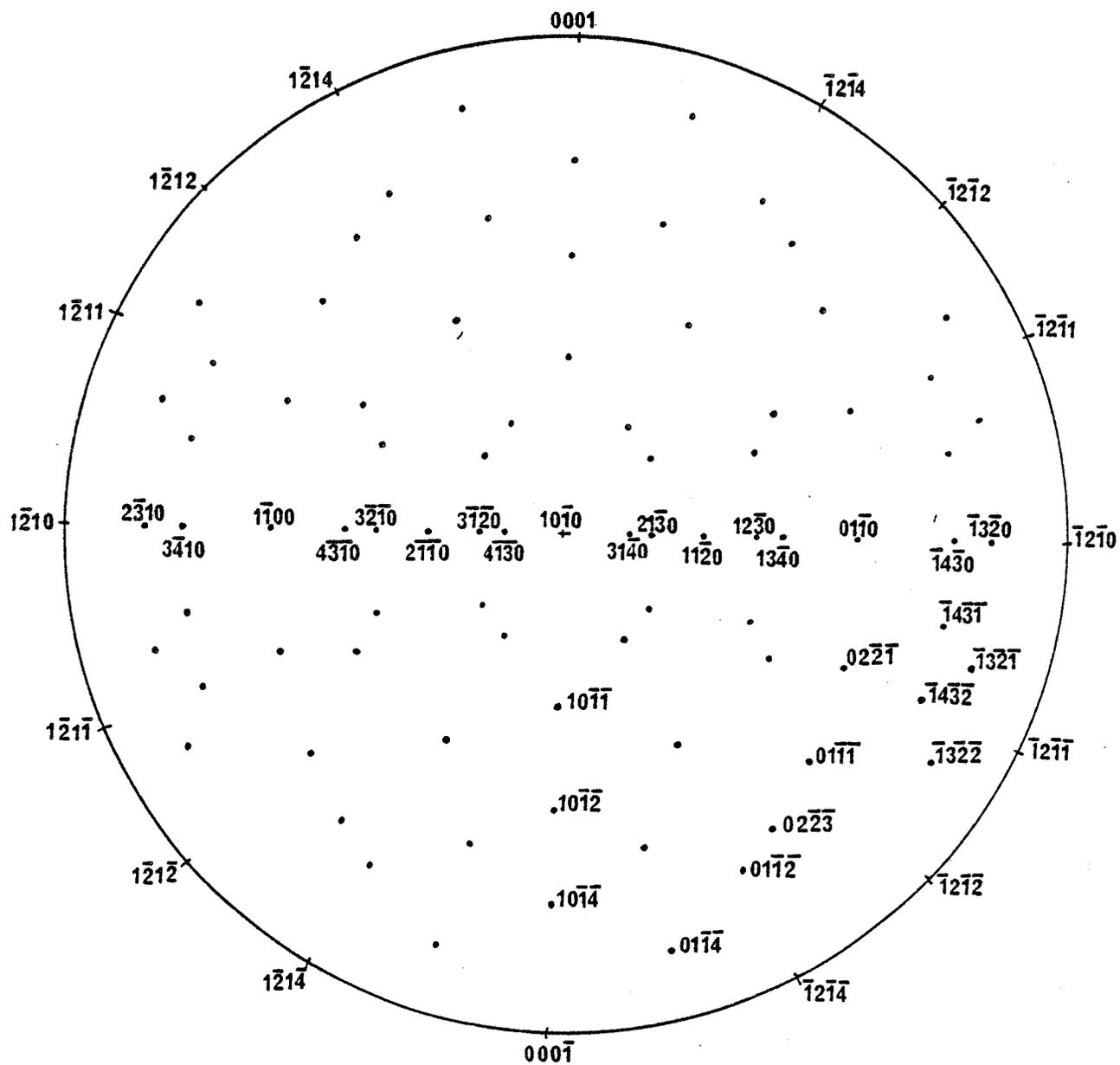
Annexe 3.1. Angles entre les plans  $(h_1k_1i_1l_1)$  et  $(h_2k_2i_2l_2)$ .

$g = \{hkl\}^*$	$\frac{1}{d} \text{ \AA}^{-1}$	$d \text{ \AA}$	$ Fg ^2$	$\xi g$	$g$	$\frac{1}{d}$	$d$	$ Fg ^2$	$\xi g$
{0001}	0,185	5,405	0		{12 $\bar{3}$ 0}	0,622	1,608	1,959	6850
{0002}	0,370	2,703	0		{12 $\bar{3}$ 1}	0,649	1,541	16,567	2350
{0003}	0,555	1,802	0,833	10500				8,544	3280
{0004}	0,740	1,351	0		{12 $\bar{3}$ 2}	0,724	1,382	12,667	2700
{0005}	0,925	1,081	0					4,632	4460
{0006}	1,110	0,901	2,060	6680	{12 $\bar{3}$ 3}	0,834	1,200	2,852	5970
								15,832	2410
{10 $\bar{1}$ 0}	0,235	4,255	26,659	1860	{12 $\bar{3}$ 4}	0,967	1,035	1,127	9040
{10 $\bar{1}$ 1}	0,299	3,343	56,601	1280				4,785	4390
			134,647	827	{12 $\bar{3}$ 5}	1,115	0,897	2,506	6060
{10 $\bar{1}$ 2}	0,438	2,281	20,842	2100				1,062	9310
			4,702	4420	{12 $\bar{3}$ 6}	1,272	0,786	3,841	4890
{10 $\bar{1}$ 3}	0,603	1,659	1,116	9080				0,536	13100
			8,869	3220					
{10 $\bar{1}$ 4}	0,776	1,288	15,124	2470	{13 $\bar{4}$ 0}	0,847	1,180	15,254	2460
			0,809	10700	{13 $\bar{4}$ 1}	0,867	1,153	7,372	3530
{10 $\bar{1}$ 5}	0,954	1,048	1,143	8390				0,194	21800
			14,775	2500	{13 $\bar{4}$ 2}	0,925	1,081	11,676	2810
{10 $\bar{1}$ 6}	1,135	0,881	2,71	5830				5,432	4120
			0,321	16900	{13 $\bar{4}$ 3}	1,013	0,987	0,406	15000
								0,451	14300
{11 $\bar{2}$ 0}	0,407	2,457	21,766	2060	{13 $\bar{4}$ 4}	1,125	0,889	0,564	12800
{11 $\bar{2}$ 1}	0,477	2,236	6,267	3830				2,408	6130
{11 $\bar{2}$ 2}	0,550	1,818	28,355	1800	{13 $\bar{4}$ 5}	1,255	0,797	1,038	9410
{11 $\bar{2}$ 3}	0,688	1,453	6,971	3630				0,301	17500
{11 $\bar{2}$ 4}	0,845	1,184	12,103	2760	{13 $\bar{4}$ 6}	1,397	0,716	0,486	13800
{11 $\bar{2}$ 5}	1,011	0,989	3,944	4830				0,825	10600
{11 $\bar{2}$ 6}	1,182	0,846	0,782	10800					

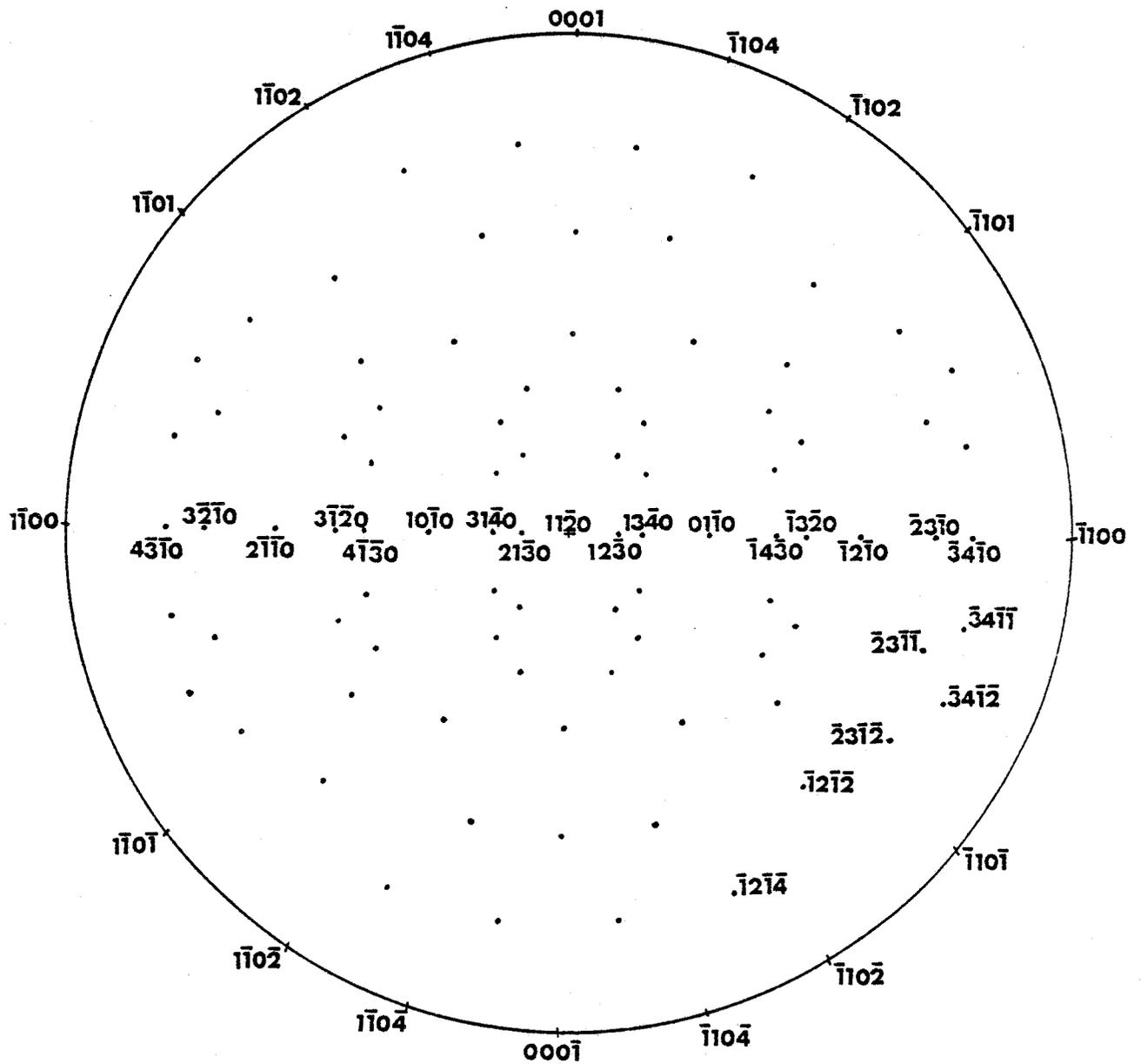
Annexe 3.2. Valeurs de  $\frac{1}{d}$ ,  $d$ ,  $|Fg|^2$ ,  $\xi g$  pour quelques  $(hkl)$ .



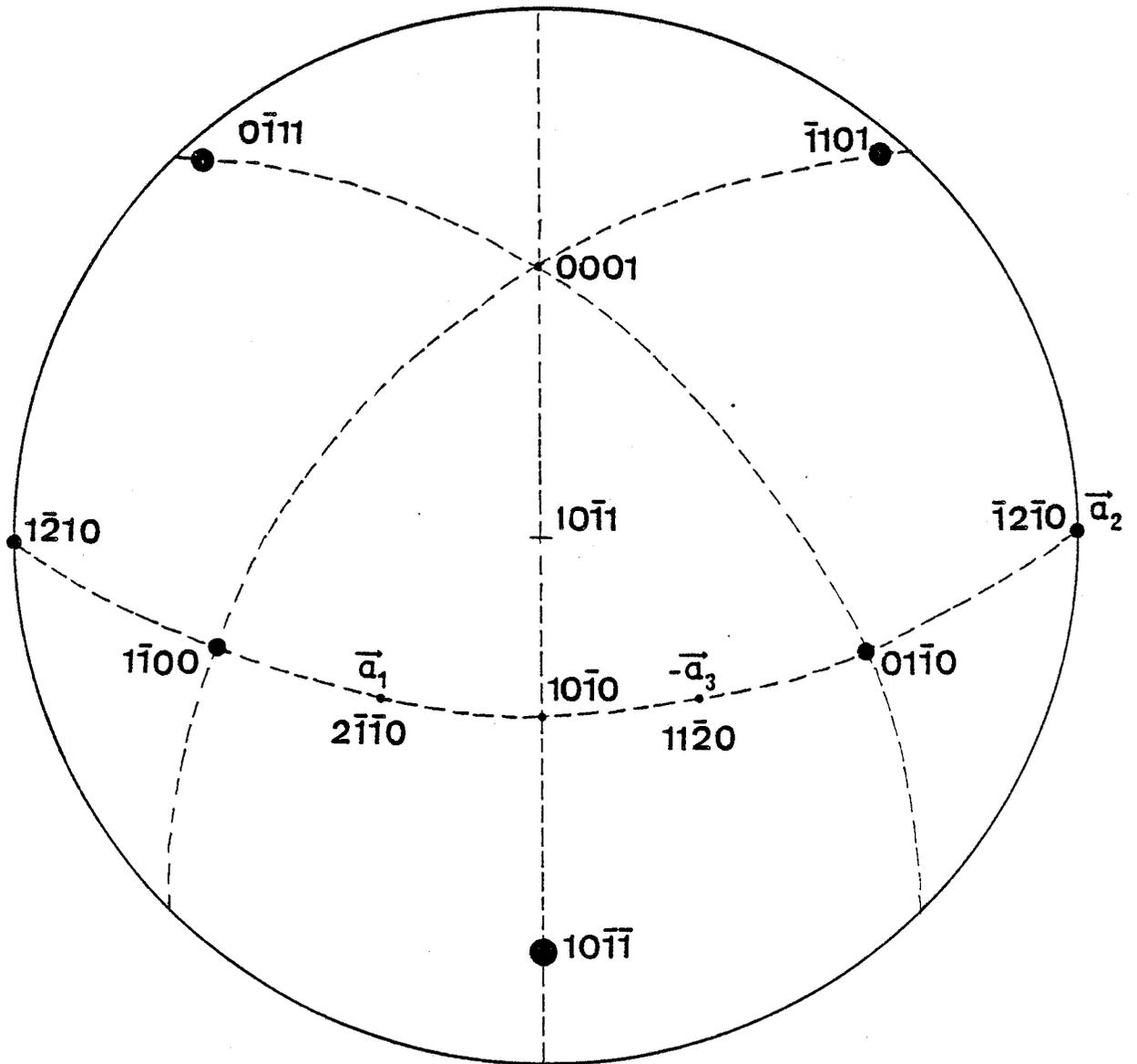
Annexe 4.1. Projection stéréographique du quartz, pôle (0 0 0 1)  
(demi-sphère supérieure).



Annexe 4.2. Projection stéréographique du quartz, pôle  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ .  
(demi-sphère supérieure).



Annexe 4.3. Projection stéréographique du quartz, pôle  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$   
(demi-sphère supérieure).

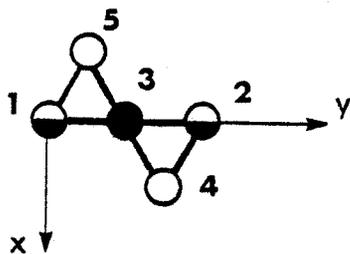
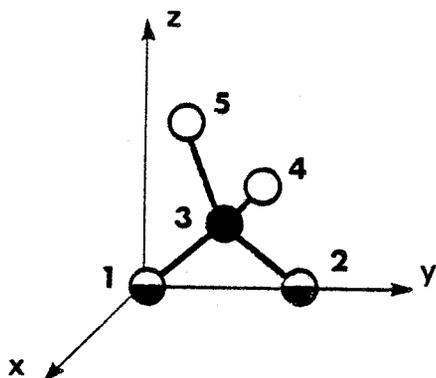


Annexe 4.4. Projection stéréographique du quartz, pôle (1 0 1̄ 1).  
(demi-sphère supérieure).

## Annexe 5.

Angles et distances entre atomes de siliciumQuartz  $\beta$ .

Considérons 5 atomes de silicium selon le schéma de la figure. Nous choisissons un système d'axe de façon à simplifier les calculs.

1. Angles entre atomes et silicium.

Soient 1, 2, ... 5 les atomes.  
Dans les axes choisis, ils ont pour coordonnées.

$$\begin{array}{ll} 1(0,0,0) & 3(0, \frac{a}{2}, \frac{c}{3}) \\ 2(0,a,0) & 4(\frac{a\sqrt{3}}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{2c}{3}) \\ & 5(\frac{-a\sqrt{3}}{4}, \frac{a}{4}, \frac{2c}{3}) \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \theta = (\vec{31}, \vec{32}) & \text{avec } \lambda = \frac{c}{a} & , \cos \theta = \frac{4\lambda^2 - 9}{4\lambda^2 + 9} & \theta = 108^\circ \\ \theta' = (\vec{34}, \vec{35}) & " & , \cos \theta' = \frac{4\lambda^2 - 9}{4\lambda^2 + 9} & \theta = \theta' = 108^\circ \\ \theta'' = (\vec{31}, \vec{35}) & " & , \cos \theta'' = \frac{9 - 8\lambda^2}{2(9 + 4\lambda^2)} & \theta'' = 91^\circ \\ \theta''' = (\vec{32}, \vec{34}) & " & , \cos \theta''' = \frac{9 - 8\lambda^2}{2(9 + 4\lambda^2)} & \theta''' = \theta'' = 91^\circ \\ \theta'''' = (\vec{31}, \vec{34}) & " & , \cos \theta'''' = \frac{-9 - 8\lambda^2}{2(9 + 4\lambda^2)} & \theta'''' = 132^\circ \\ \theta^{(5)} = (\vec{32}, \vec{35}) & " & , \cos \theta^{(5)} = \frac{-9 - 8\lambda^2}{2(9 + 4\lambda^2)} & \theta'''' = \theta^{(5)} = 132^\circ \end{array}$$

Valeurs à comparer avec la valeur  $\theta = 109^\circ$  des angles des liaisons dans l'hybridation  $sp^3$

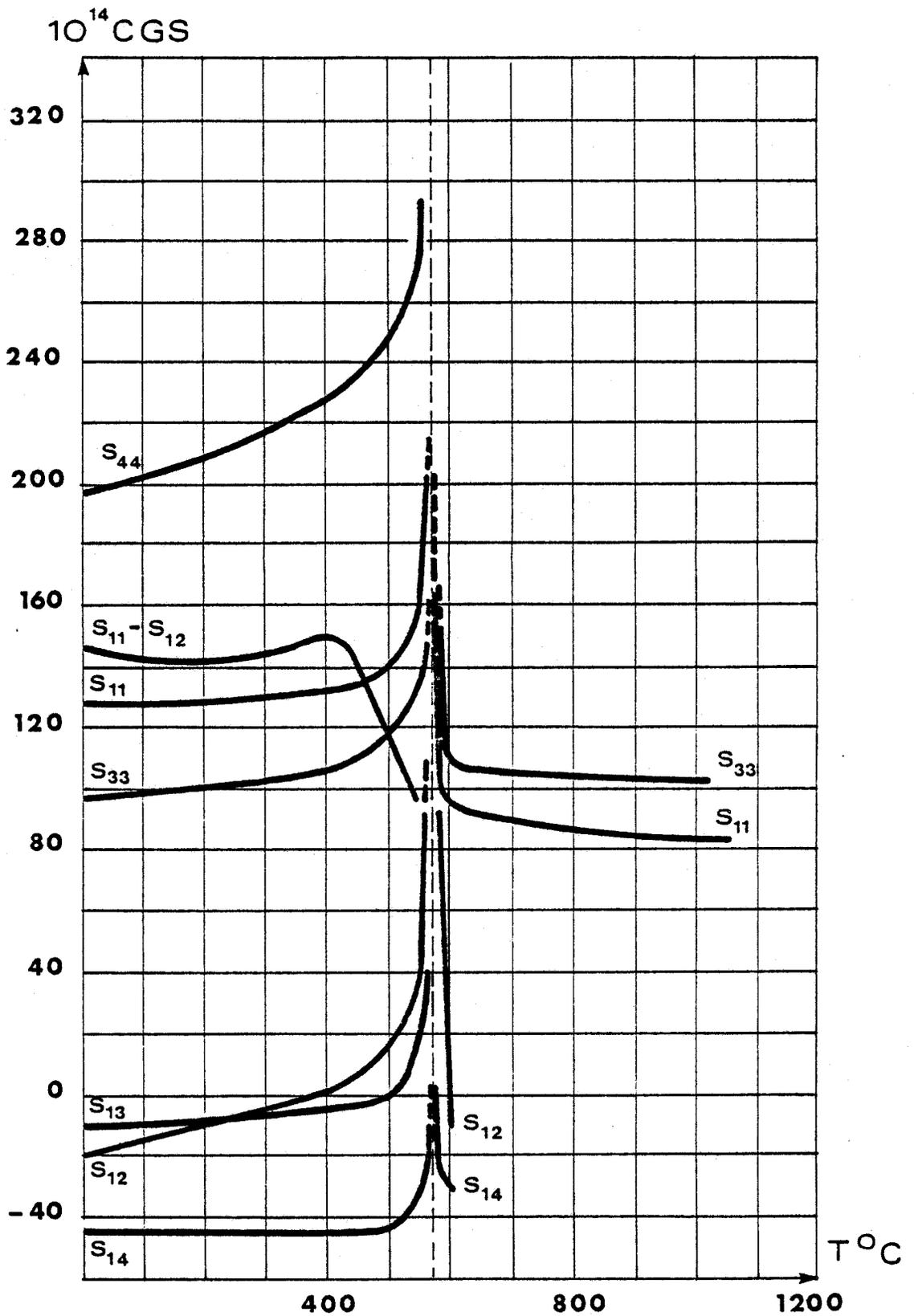
2. Distances entre atomes de silicium.

$$|\vec{13}|^2 = |\vec{32}|^2 = |\vec{35}|^2 = |\vec{34}|^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{c^2}{9} = (3.089)^2 \text{ \AA}^2 \text{ à } 573^\circ\text{C}$$

$$|\vec{14}|^2 = |\vec{25}|^2 = \frac{3a^2}{4} + \frac{4c^2}{9} = (5.652)^2 \text{ \AA}^2 \text{ à } 573^\circ\text{C}$$

$$|\vec{15}|^2 = |\vec{24}|^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{4c^2}{9} = (5.482)^2 \text{ \AA}^2$$

Dans la faute associée à la macle du Brésil, ces angles gardent les mêmes valeurs, l'ordre des atomes étant seulement modifié. (Ainsi  $(\vec{34}, \vec{35})$  devient  $91^\circ$  et  $(\vec{34}, \vec{32})$  devient  $132^\circ$ )



Annexe 6. Variation des compliances en fonction de la température à la pression normale. Compilation non publiée due à J.M. Christie (U.C.L.A.).

Annexe 7.Etude des sous-joints.

Compte tenu du grand nombre de systèmes de glissement du quartz (de vecteurs de Burgers  $\bar{a}$ ,  $\bar{c}$  et  $\langle \bar{c}+\bar{a} \rangle$ ) de très nombreux sous-joints peuvent être construits, tous déduits de la formule de Frank  $\Sigma \bar{b}_i = (\bar{r} \wedge \bar{u})\theta$  (voir par exemple [91]).

L'étude détaillée de ces sous-joints dans le cas du quartz (en se limitant aux glissements de vecteurs de Burgers  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$ ) a été abordée dans [92]. Il en ressort que, partant de dislocations de glissement (la montée étant toutefois nécessaire pour permettre une bonne organisation de la sous-structure), il est possible de construire des sous-joints à : (1) une famille de dislocations. On a alors des parois de flexion. (2) deux familles de dislocations parallèles (on a alors des parois de flexion) ou sécantes (on a alors des parois de torsion. Dans ce cas la normale au plan du sous-joint n'est pas déterminée de façon univoque comme dans les cas précédents. Ces sous-joints sont dits "flexibles"). (3) trois famille de dislocations. Le seul cas possible est constitué par les trois familles de dislocations  $\bar{a}$  vis constituant une paroi de torsion dans (0001).

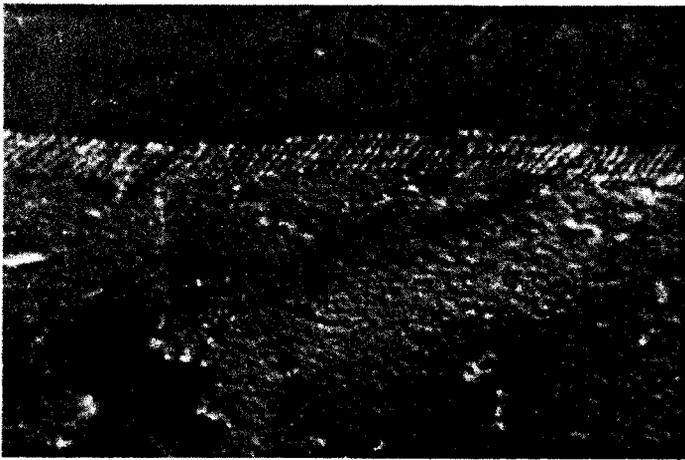
Ces différents sous-joints sont résumés avec leurs grandeurs caractéristiques dans le tableau A-7.

L'observation de lames minces issues de quartz naturels déformés confirme l'existence de ces sous-joints prévus théoriquement par la formule de Frank. La figure A-7 représente quelques uns de ces sous-joints issus de roches. a b et c : quartz de St Paul la Roche, d quartzite de Galice - Espagne.

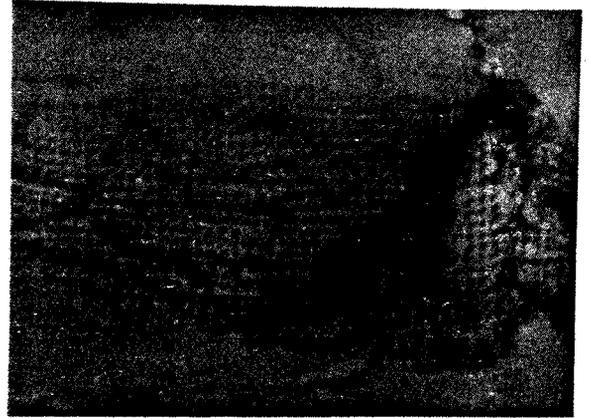
$\vec{v}$ / $\vec{u}$						
[0001]	$\vec{\ell}_1 // \vec{b}_1 = \vec{a}_1, \vec{\ell}_2 // \vec{b}_2 = \vec{a}_2$ $\vec{\ell}_3 // \vec{b}_3 = \vec{a}_3, \rho_1 = \frac{\theta}{3a}$					
[2110]	$\vec{b} = \vec{a}_1, \vec{n} // [0110]$ $\rho = \theta/a$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}0]$ près de l (0112)	$\vec{b} = \vec{a}_1, \vec{n}_1 // [0111]$ $\rho = \theta/a$	$\vec{b}_1 = \vec{a}_1, \vec{n}_1 // [0111]$ $\vec{b}_2 = \vec{a}_3, \vec{n}_2 // [1\bar{1}01]$ $\rho_1 = \rho_2 = \theta/\sqrt{3} a$	quelconque dans (0001)	$\vec{b} = \vec{a}_1, \vec{n} // [0001]$ $\rho = \theta/a$
[ $\vec{u}$ dans (0001)]	$\vec{b}_1 = \vec{a}_1, \vec{n}_1 // [0110]$ $\vec{b}_2 = \vec{a}_2, \vec{n}_2 // [1010]$ $\rho_1 = \frac{2\theta}{\sqrt{3}a} \sin(\vec{v}, \vec{b}_j)$			$\vec{b}_1 = \vec{a}_1, \vec{n}_1 // [0111]$ $\vec{b}_2 = \vec{c}, \vec{n}_2 // [1210]$ $\rho_1 = \frac{\theta}{b_1} \cos(\vec{v}, \vec{b}_1)$ $\rho_a/\rho_c = 0.8$	$\vec{b}_1 = \vec{a}_1, \vec{b}_2 = \vec{a}_2$ $\vec{n}_1 = \vec{n}_2 // [0001]$ $\rho_1 = \frac{2\theta}{\sqrt{3}a} \sin(\vec{v}, \vec{b}_j)$	
[0110]						
[ $\vec{u}$ dans (0110)]						
[ $\vec{\ell}_1$ dans (0001)]						
[ $\vec{\ell}_2$ dans (2110)]						

TABLEAU A.7. Caractéristiques des sous-joints formés de dislocations  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . Lorsque les lignes de dislocations sont parallèles,  $\vec{a} // \vec{u}$ . Dans le cas contraire  $\vec{\ell}_i$  est indiqué.

$\vec{v}$  = normale au plan du sous-joint  $\vec{u}$  = axe de rotation  
 $\vec{\ell}_i$  = direction des lignes de la ième famille.  $\vec{n}_i$  = normale au plan de glissement de la ième famille  $\rho_i$  = densité.

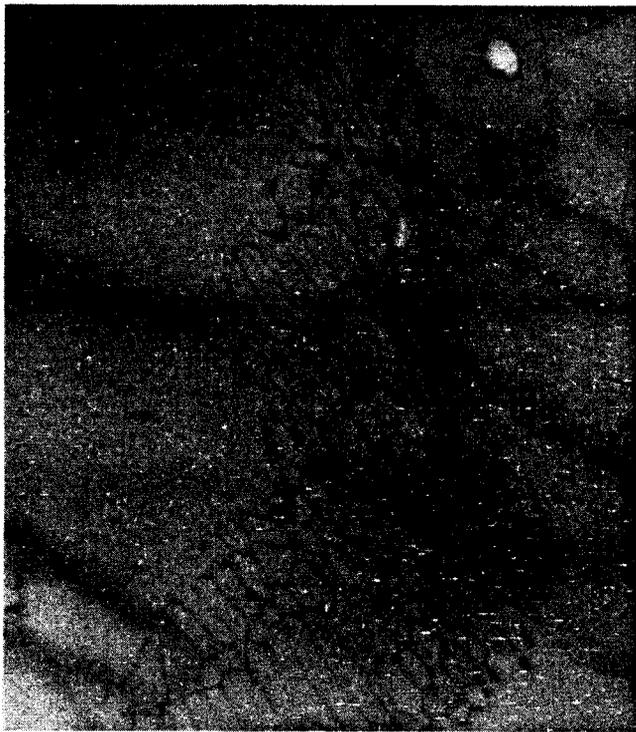


a



b

c



d



Figure A-7. Sous-joints de dislocations a) à une famille, b) à 2 familles c) à 3 familles de dislocation. (a- b- c- lames minces issues du quartz de St Paul La Roche - Périgord). d) exemple de sous-joint flexible (quartzite de Galice).

Annexe 8.Energie élastique des dislocations.1. Généralités.

Du point de vue de la mécanique des milieux continus une dislocation est une singularité linéaire de longueur infinie à laquelle correspond un champ de déplacement  $\bar{u}$  et par conséquent des champs de contraintes  $\bar{\sigma}$  et de déformation  $\bar{\epsilon}$ . Il lui est donc associée une énergie élastique  $W = \frac{1}{2} \int_V \bar{\sigma} \cdot \bar{\epsilon} dV$ ,  $V$  représentant le volume du cristal. Nous avons déterminé les variations de cette énergie en fonction de l'angle  $\theta$  que fait la ligne de dislocation avec le vecteur de Burgers. L'existence de minima très marqués sur les courbes  $W(\theta)$ , des énergies prohibitives ou des instabilités peuvent donner des indications sur les directions préférentielles. Nous avons tenu compte dans ces calculs des effets piezoélectriques et des charges de coeur éventuelles. Ces deux contributions sont tout à fait négligeables devant la partie purement élastique, les résultats présentés ci-dessous se réfèrent donc uniquement au terme élastique. La méthode de calcul employée est identique à celle développée par Eshelby et al. [93] et généralisée au cas des cristaux piezoélectriques par Kosewich et Pastour [94] et Faivre et Saada [95].

Ces énergies ont été calculées pour les dislocations de vecteur de Burgers  $\bar{a}$ ,  $\bar{c}$  et  $\overline{a+c}$  glissant respectivement dans  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  pour les  $\bar{a}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$  et  $\{11\bar{2}0\}$  pour les  $\bar{c}$  et  $\{10\bar{1}0\}$  et  $\{11\bar{2}2\}$  pour les  $\overline{c+a}$ . Les constantes élastiques (ainsi que les autres propriétés physiques) subissent une forte discontinuité au voisinage de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  (voir annexe 6 les variations des compliances élastiques avec  $T$ ). Il était donc intéressant de voir l'influence de la température sur ces énergies. Nous avons donc fait des calculs correspondant aux températures  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $572^\circ\text{C}$ ,  $580^\circ\text{C}$  et  $627^\circ\text{C}$ . Cette étude complète donc celle de Heinisch et al. [96]. Les valeurs des constantes élastiques utilisées sont les suivantes (en MPa) :

	25°C	527°C	580°C	627°C
$C_{11}$	85400	75500	65000	120000
$C_{33}$	105700	8600	76000	113000
$C_{44}$	57100	43000	35000	20000
$C_{12}$	7300	- 18000	- 35000	20000
$C_{13}$	14400	0	- 8000	35000
$C_{14}$	16900	- 15000	0	0

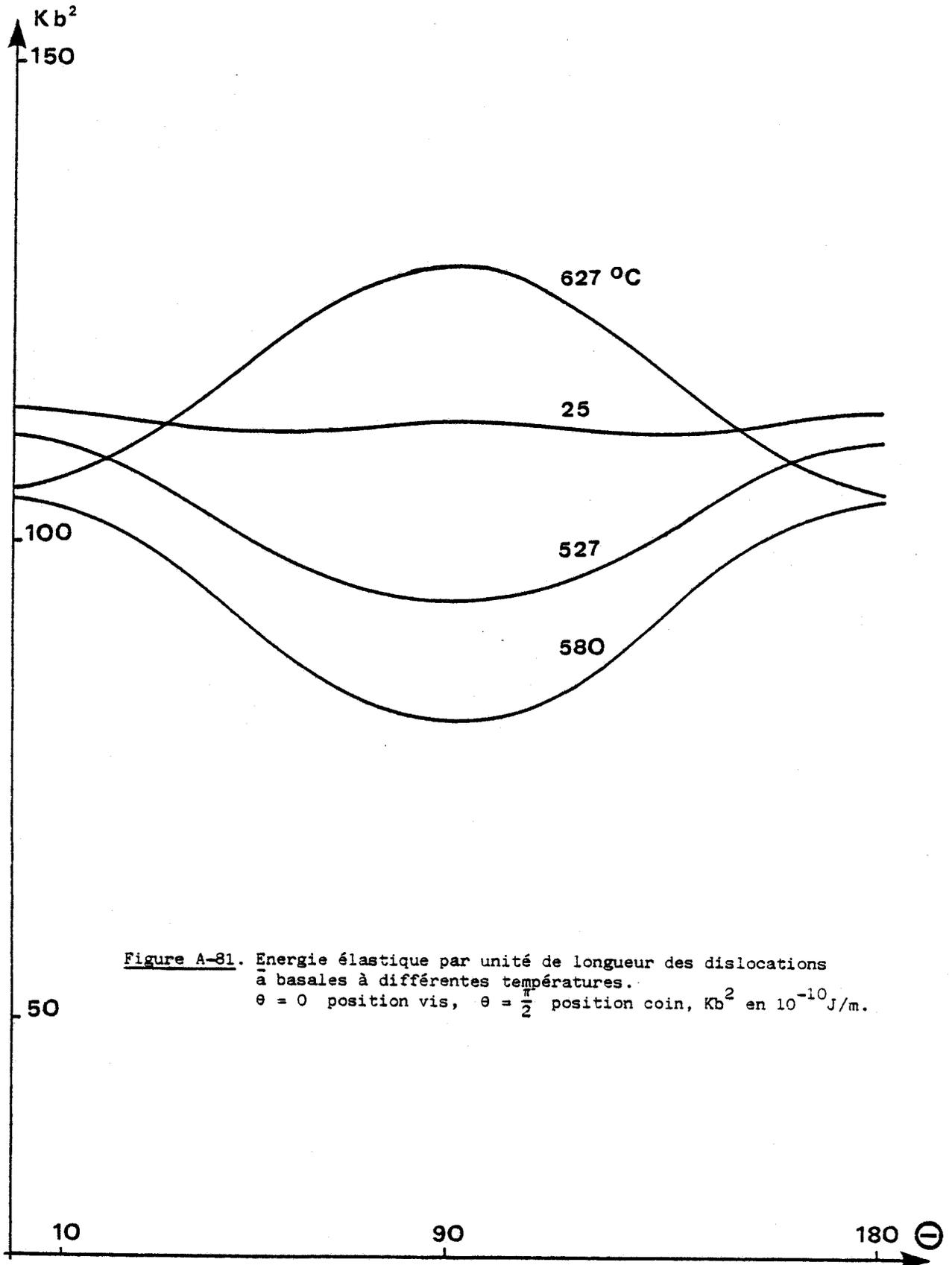
## 2. Résultats.

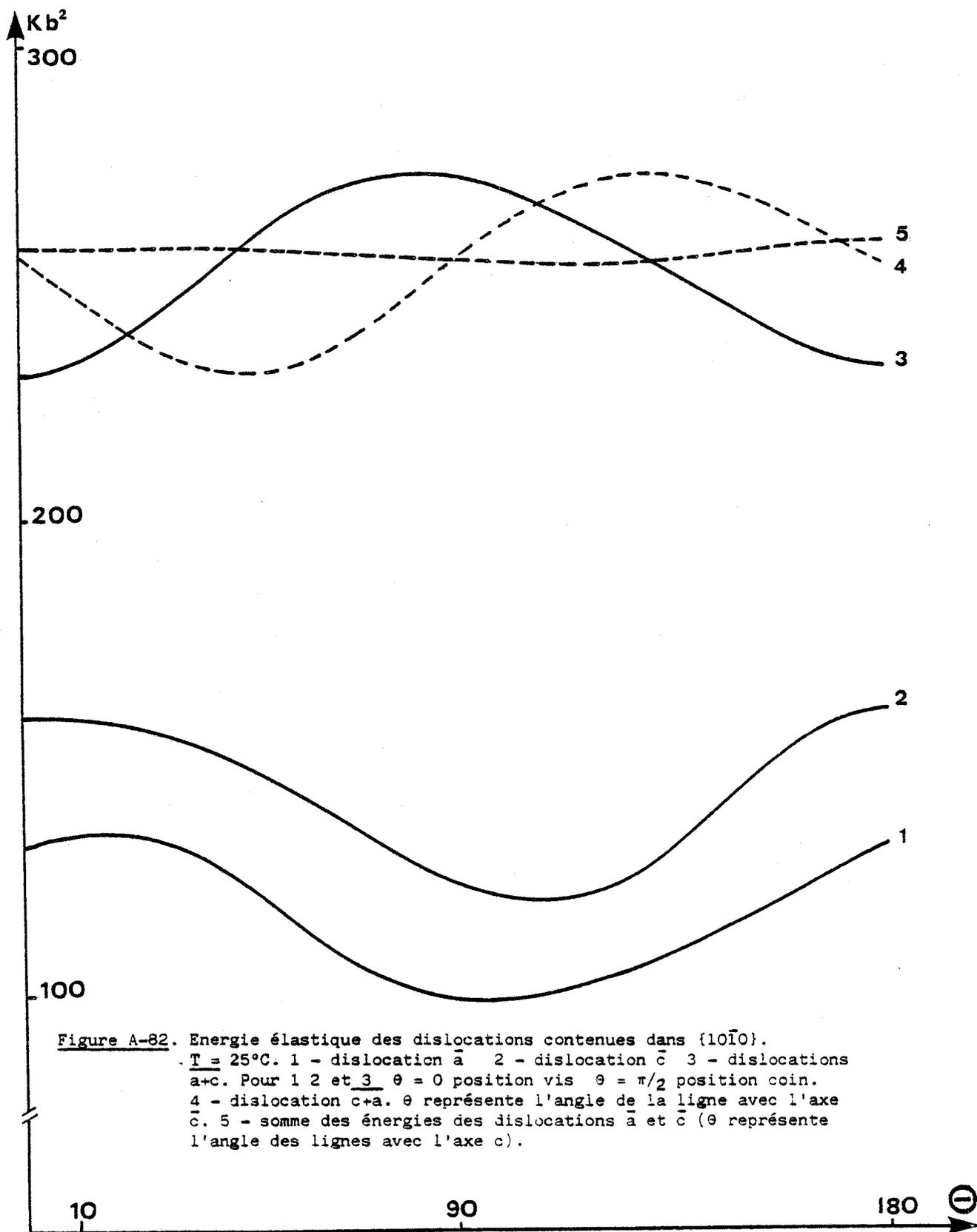
### 1. Dislocations $\bar{a}$ (0001).

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure A-81. A l'ambiante, l'énergie est quasiment indépendante de l'orientation de la ligne. Lorsque la température croît, la position vis garde une énergie visiblement constante. Par contre, un minimum apparaît à haute température pour l'orientation coin. Ce minimum décroît jusque vers 600°C, puis sous l'effet des changements de signe de  $c_{12}$  et  $c_{13}$ , ce minimum devient un maximum. L'écart entre extrema, à une température donnée est au plus égal à 30 %. Ces premiers résultats n'indiquent aucun argument laissant prévoir les directions préférentielles à 60° du vecteur de Burgers observées en MET. Leur existence est donc liée à des configurations de coeur.

### 2. Dislocations contenues dans les plans $\{10\bar{1}0\}$ .

On a tracé sur la figure A-82 le terme  $kb^2(\theta)$  pour les dislocations  $\bar{a}$  (courbe 1),  $\bar{c}$  (courbe 2) et  $\overline{a+c}$  (courbe 3), contenues dans  $\{10\bar{1}0\}$ . Les énergies des dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  sont voisines. L'énergie des  $\bar{c}$  est environ 25 % supérieure à celle des  $\bar{a}$  et pour chacune d'elles les effets d'orientation ne dépassent pas 20 %. L'énergie des  $\overline{a+c}$  est par contre beau-





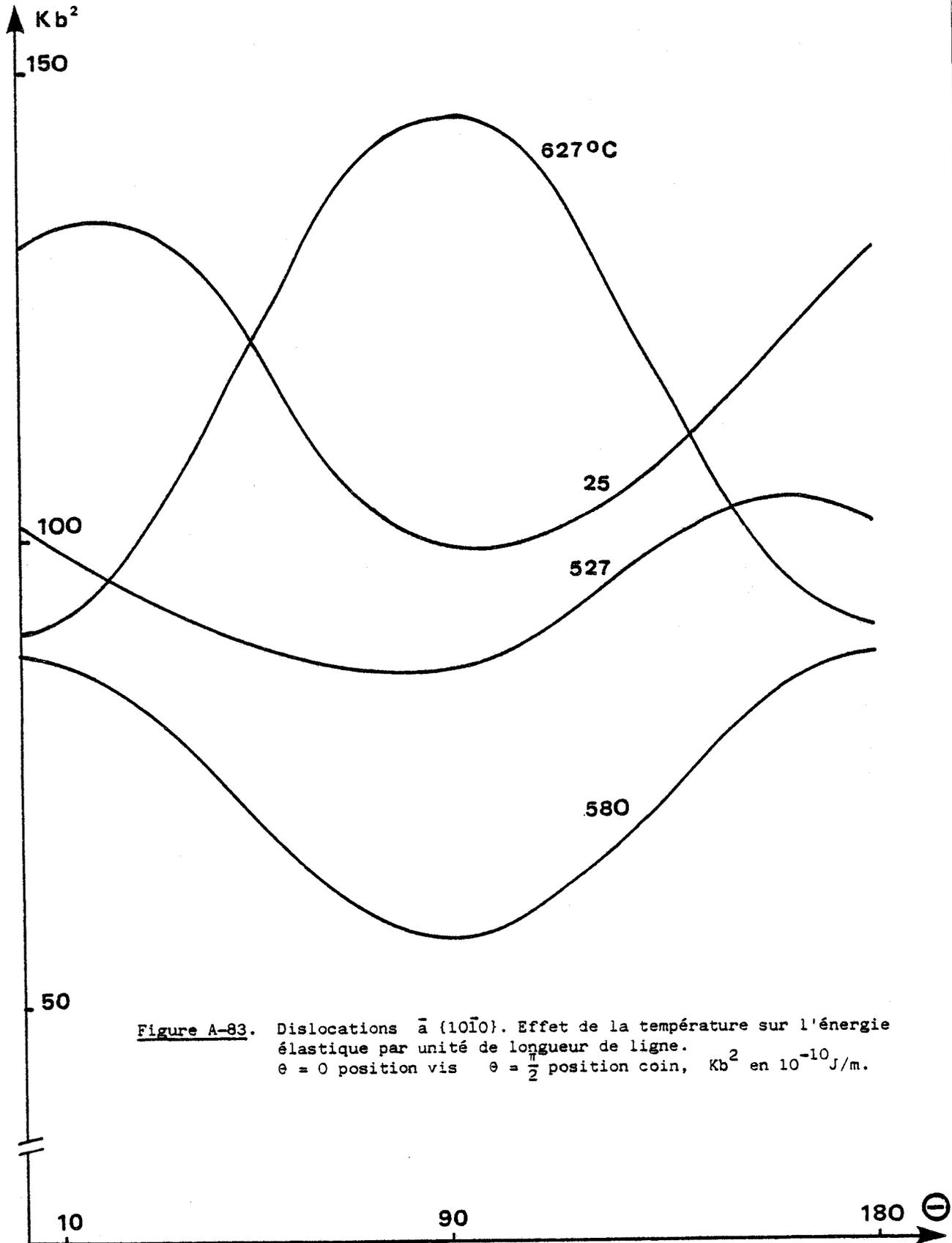
coup plus élevée, environ deux fois plus grande, pour un vecteur de Burgers 1,5 fois plus important. Pour les  $\bar{a}$  et pour les  $\bar{c}$  la position coin est énergétiquement favorable, alors que pour les  $\bar{c+a}$  c'est l'orientation vis. La microscopie électronique révèle effectivement des  $\bar{a}$  coin, mais les  $\bar{c}$  sont à l'intersection avec les plans pyramidaux (à  $48^\circ$  du vecteur de Burgers) [14, 33]. Quant aux  $\bar{c+a}$ , nous n'avons aucune évidence de telles dislocations dans ces plans.

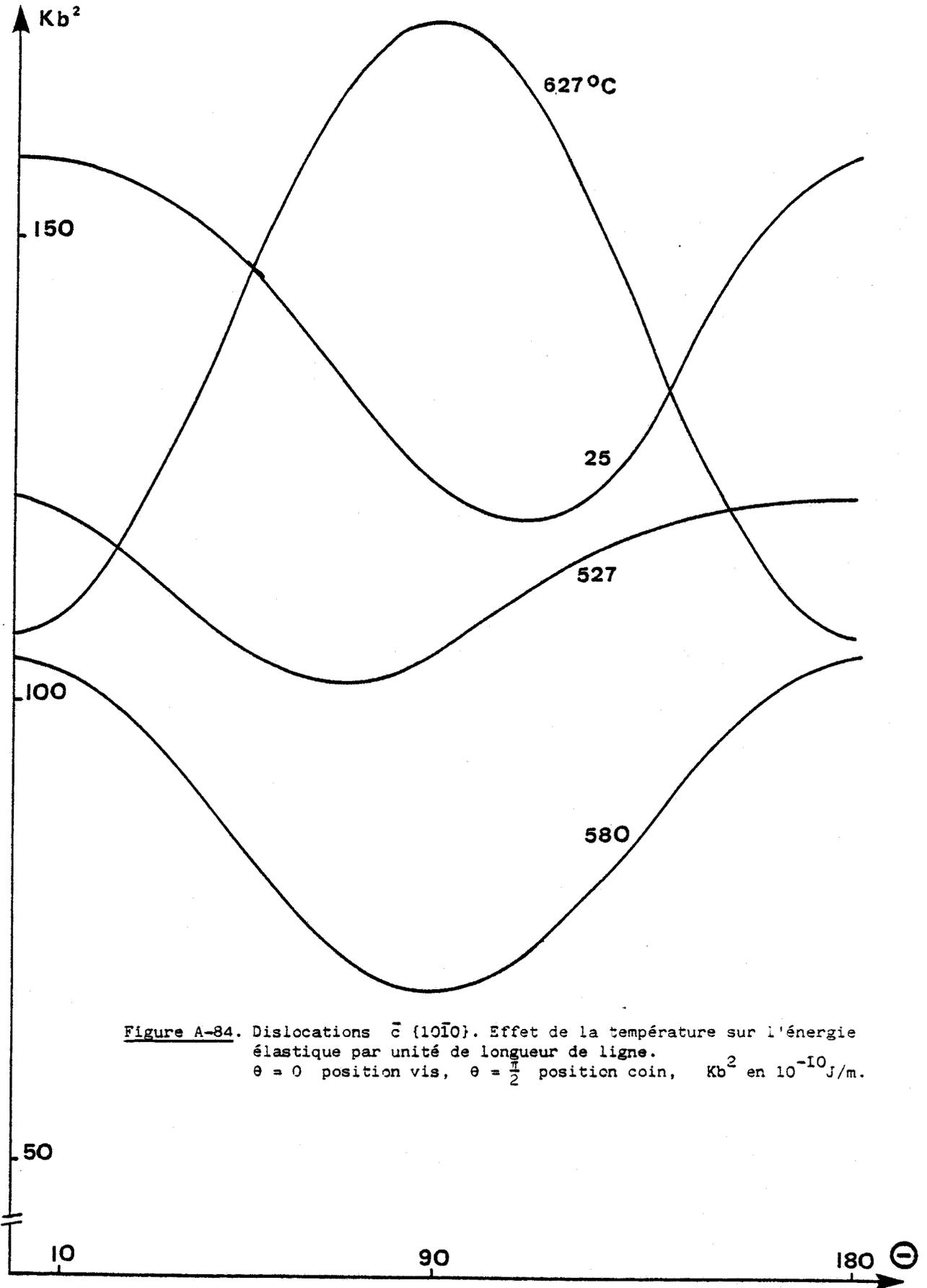
En faisant la somme des énergies des dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  parallèles on obtient la courbe 5 (l'angle  $\theta$  est alors l'angle entre la ligne et l'axe  $\bar{c}$ ). En comparant cette courbe avec la courbe 4 (identique à 3 mais décalée de  $48^\circ$ ) on voit que pour des angles compris entre  $90^\circ$  et  $180^\circ$  la décomposition d'une dislocation  $\bar{c+a}$  en deux dislocations parallèles  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  doit se produire spontanément. Pour un angle de la ligne avec l'axe  $\bar{c}$  inférieur à  $90^\circ$ , la recombinaison d'une  $\bar{a}$  et d'une  $\bar{c}$  en une  $\bar{c+a}$  est au contraire favorable. Ce résultat théorique n'a reçu aucune vérification expérimentale.

Pour les dislocations  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  les effets de température conduisent aux mêmes conclusions que pour les dislocations  $\bar{a}$  basales. L'énergie des vis subit toutefois de plus fortes variations et les écarts entre vis et coin sont plus marqués (figures A-83 et A-84). Lorsque le glissement n'est plus contrôlé par la friction de réseau, la très forte augmentation de l'énergie de ligne entre  $580^\circ\text{C}$  et  $627^\circ\text{C}$  devrait induire une augmentation de la contrainte d'écoulement. Ce dernier effet que nous avons jusque là associé à la précipitation de l'eau pourrait donc être en partie dû à des effets élastiques.

### 3. Dislocations contenues dans les plans $\{11\bar{2}0\}$ .

Ce sont pour ces dislocations que les effets de températures sont les moins marqués, (figure A-85), mais les courbes obtenues ne rendent pas compte des directions préférentielles à  $\pm 38^\circ$  du vecteur de Burgers observées en MET (figure III-25, paragraphe III-3.2.2). En comparant ces courbes





**Figure A-84.** Dislocations  $\bar{c}$   $\{10\bar{1}0\}$ . Effet de la température sur l'énergie élastique par unité de longueur de ligne.  
 $\theta = 0$  position vis,  $\theta = \frac{\pi}{2}$  position coin,  $Kb^2$  en  $10^{-10}$  J/m.

à celles de la figure A-81 pour les dislocations  $\bar{a}$  basales, on voit que l'énergie des  $\bar{a}$  est toujours plus faible que celles des  $\bar{c}$ . On s'attendrait donc que dans l'orientation d'éprouvettes de déformation sollicitant également les glissements  $\bar{a}$  basal et  $\bar{c}$  ( $11\bar{2}0$ ) (orientation 2) la nucléation de boucles  $\bar{a}$  soit plus faible que celle des  $\bar{c}$ . On constate cependant en MET que ces deux systèmes de glissement sont présents quelle que soit la température.

#### 4. Dislocations contenues dans les plans $\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ .

Le calcul montre que les dislocations  $\bar{a}$   $\{10\bar{1}1\}$  et  $\langle \bar{a+c} \rangle$   $\{11\bar{2}2\}$  sont les plus sensibles aux effets d'orientation (figure A-86). Les différences entre extréma sont de l'ordre de 50 %. Toutefois, nous n'avons pas observé de directions préférentielles pour ces dislocations. Nous ne pouvons donc pas donner de justifications expérimentales à ces résultats de calcul.

Les directions préférentielles observées ne correspondent à des minima d'énergie de ligne que dans le cas des dislocations  $\bar{a}$  prismatiques. Les orientations préférentielles sont donc plus probablement associées à des configurations particulières de coeur. Il pourrait alors s'agir de dissociations hors du plan de glissement ou de reconstruction de coeur comme dans le cas du silicium [99].

En ce qui concerne les dissociations hors des plans de glissement, nous ne sommes pas parvenu à trouver des fautes de faibles énergies ce qui rend ce mécanisme très peu probable. La reconstruction de coeur est donc finalement le processus le plus réaliste. Le gain d'énergie associé aux recouvrements des orbitales des liaisons pendantes minimise de façon très significative l'énergie de ligne (M. Lannoo, Communication personnelle). Ce point doit toutefois être exploré plus profondément pour obtenir une réponse définitive.

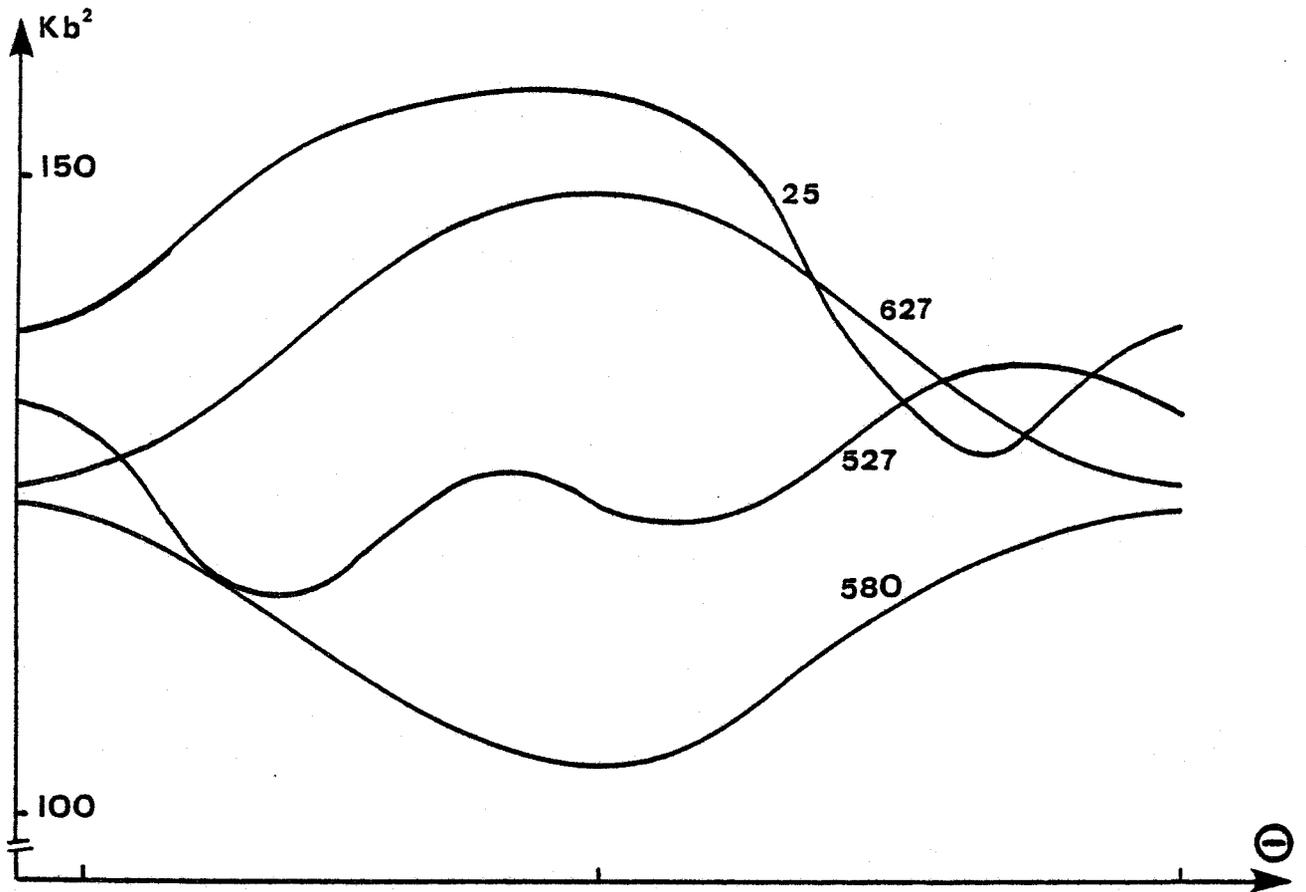


Figure A-85. Dislocations  $\bar{c}$  ( $11\bar{2}0$ ). Effet de la température.  $Kb^2$  en  $10^{-10} \text{J/m}$ .  
 $\theta = 0$  position vis,  $\theta = \frac{\pi}{2}$  position coin.

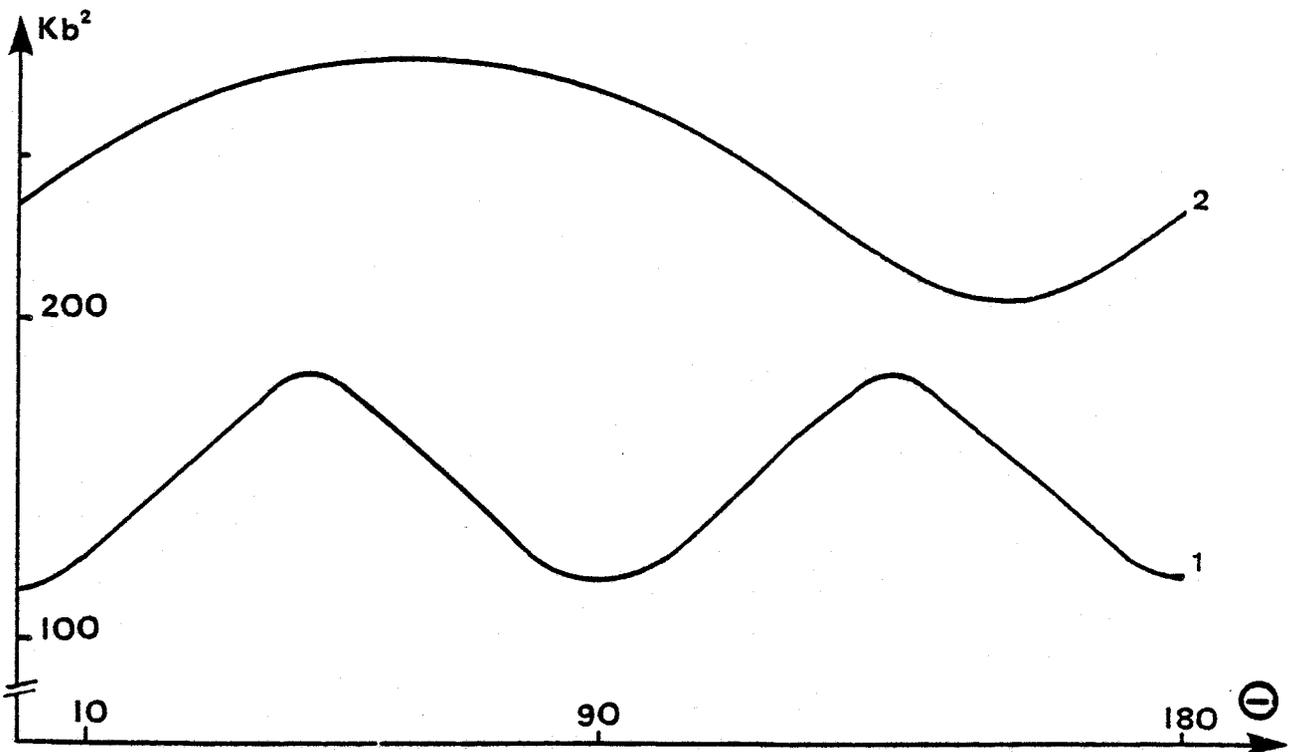


Figure A-86. Energie élastique des dislocations  $\bar{a}$   $\{10\bar{1}0\}$  (courbe 1) et  $\langle \bar{c}+a \rangle$   $\{11\bar{2}2\}$  (courbe 2)  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Kb^2$  en  $10^{-10} \text{J/m}$ .

Annexe 9.Observation des dissociations.

Nous avons proposé dans le chapitre II des structures de coeur possibles pour les dislocations dissociées. Ces dissociations, si elles existent, se produisent dans les plans de glissement supposés, c'est à dire que ce sont des dissociations glissiles. Pour certaines directions des lignes (coin pour les  $\bar{a}$  prismatiques, à caractère  $60^\circ$  pour les dislocations basales) la dissociation en deux partielles colinéaires conduit à des fautes supposées de faible énergie.

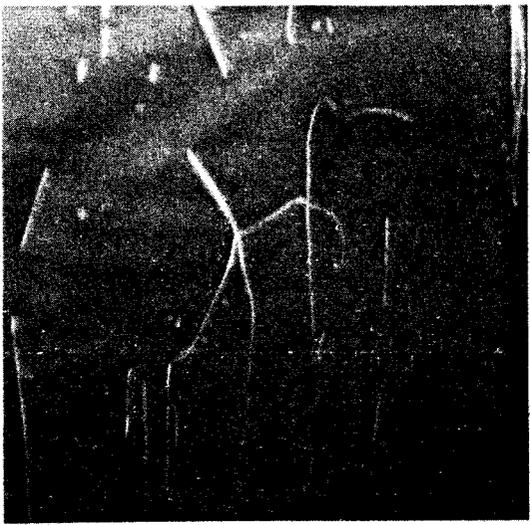
L'observation directe en MET de ces dissociations est rendue très difficile du fait de l'irradiation et a donné lieu à controverse. Nous allons discuter brièvement ces problèmes d'observation des dissociations.

Nos observations de microscopie électronique révèlent de nombreux contrastes doubles pour les dislocations (voir figure II-26). Ces contrastes doubles apparaissent après quelques minutes d'exposition sous le faisceau. L'irradiation élargit ce dédoublement du contraste mais finit par rendre les clichés inexploitable. Pour obtenir des images satisfaisantes nous avons dû utiliser un porte-objet chauffant, ce qui minimise les dégâts d'irradiation par recombinaison des paires de Frenkel créées sous le faisceau.

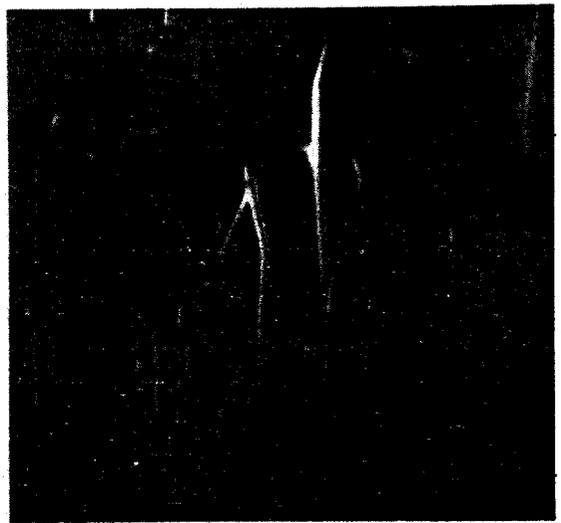
Nous avons interprété les images doubles observées comme résultant de la dissociation des dislocations selon le modèle rappelé ci-dessus. Ce point de vue a été contesté par plusieurs auteurs, (Cherns et al. [97]. Carter et Kohlstedt [98]). Par image directe du réseau pour les premiers ou par méthode classique en faisceau faible pour les seconds, ces auteurs concluent à la présence d'un cylindre amorphe entourant la ligne de dislocation et ils associent le contraste double au champ élastique créé par cette zone amorphe (dans ce cas, le contraste double devrait persister avec les conditions d'extinction  $\bar{g} \cdot \bar{b} = 0$ ).

Nous avons donc été amené à une observation plus minutieuse de ces images doubles. Nous avons observé des dislocations dans leur plan de glissement et dans un plan perpendiculaire à celui-ci. Dans l'hypothèse d'existence d'un cylindre amorphe, le même contraste double devrait exister dans ces deux types d'observations. Les images obtenues sont reportées sur les figures A-91 et A-92. La succession d'images de la figure A-91 correspondant au plan de glissement, montre l'écartement progressif des deux pics de contraste sous l'effet de l'irradiation et finalement l'apparition d'une zone amorphe à l'endroit des dislocations. Par contre, une séquence identique d'irradiation sur une lame perpendiculaire au plan de glissement conduit à un contraste différent. Nous n'observons jamais deux pics de contraste et ne mettons pas en évidence de zone amorphe comme dans le plan précédent. Le contraste est évanescent, ce que nous interprétons par le glissement des "dislocations" jusqu'à leur sortie de la lame (figure A-92).

Cette expérience ne permet pas de prouver la dissociation des dislocations. Les deux pics de contraste observés ne correspondent probablement pas aux deux partielles de vecteurs de Burgers  $\frac{a}{2}$ , mais par contre il ne semble pas que l'hypothèse du cylindre amorphe entourant la ligne puisse être retenu. Le problème des dissociations des dislocations du quartz reste donc ouvert et une caractérisation complète des partielles, si elles existent, est fortement compromise par l'irradiation sous le faisceau électronique.



a



b



c

Figure A-91. Succession d'images montrant l'élargissement du ruban sous le faisceau électronique et l'apparition d'une zone amorphe à l'endroit des dislocations. Lamelle  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ . Plan de glissement.

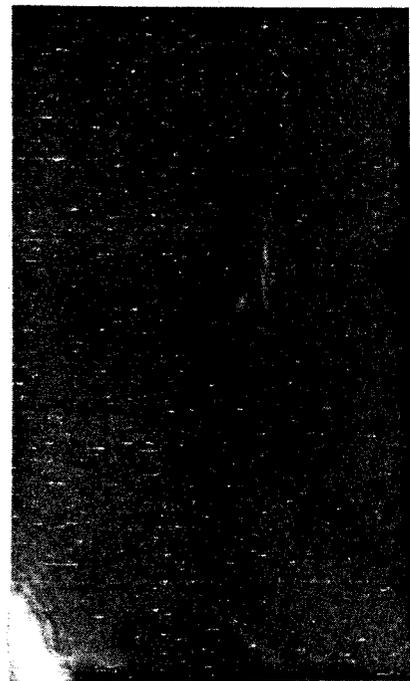
1  $\mu$ m



a



b

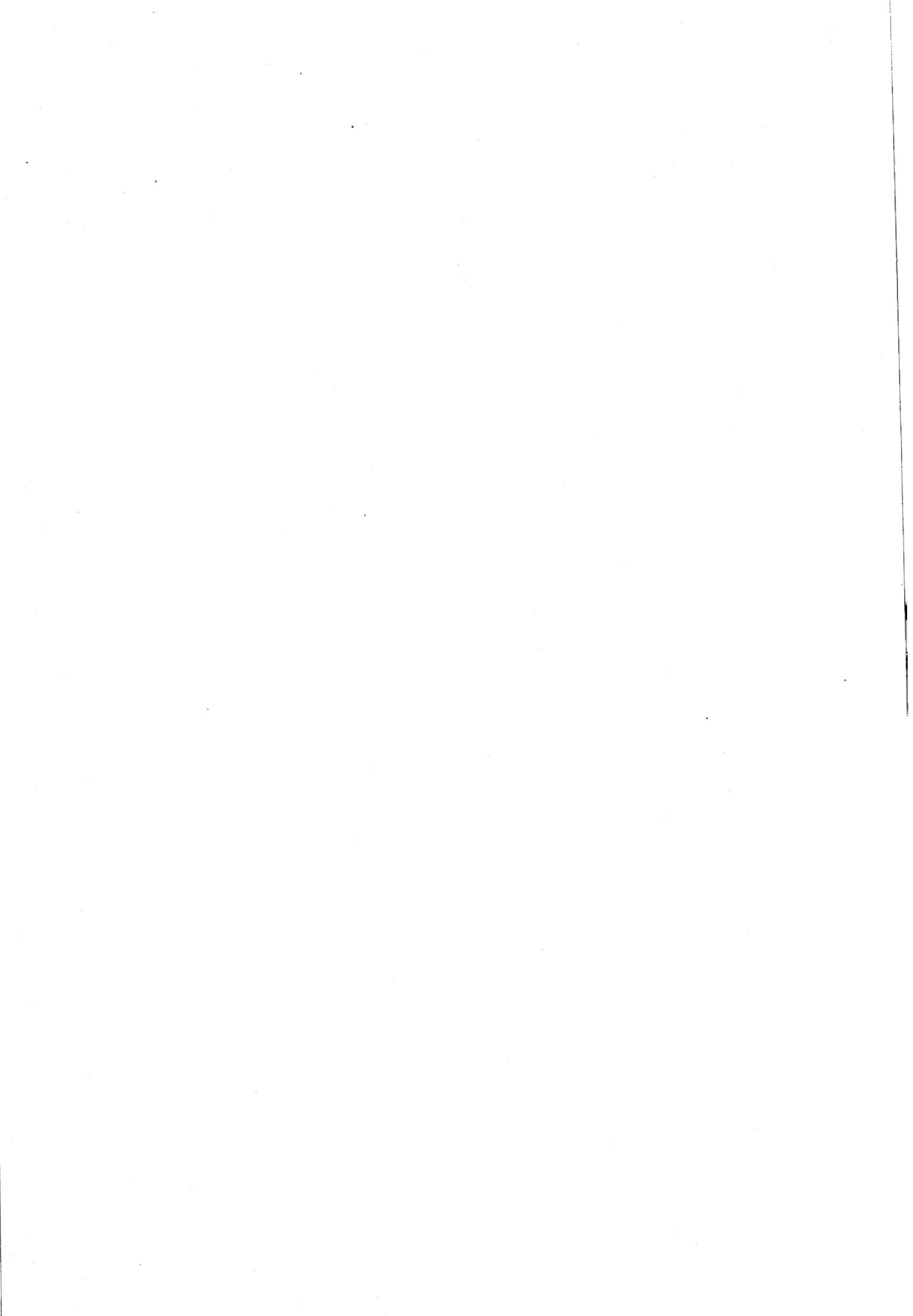


c

Figure A-92. Succession d'images sous irradiation croissante vue perpendiculairement au plan de glissement. Aucun contraste double. Pas de zone amorphe. Les dislocations sortent de la lame. Lamelle  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ .

# BIBLIOGRAPHIE

---



## B I B L I O G R A P H I E

\*\*\*\*\*

- [1] NICOLAS A., POIRIER J.P., "Crystalline Plasticity and Solid state Flow in Metamorphic Rocks", J. Wiley ed. London, New-York, Sidney Toronto (1976).
- [2] TULLIS J.A., Rev. Geophys. Space Phys. 17, 1137-1154 (1979).
- [3] BÖHM A., Tschermak. Mitt. 5, 204 (1882)
- [4] BECKE F., Tschermak. Mitt. 13, 447 (1883)
- [5] MUGGE D., N. Jb. Min. 10, 766 (1896)
- [6] HOLMQUIST A., Geol. Fören, Förhandl. 48, 410 (1926).
- [7] CHRISTIE J.M., GRIGGS D.T., CARTER N.L., J. Geol. 72, 734-756 (1964)
- [8] GRIGGS D.T., Geophys. J. Roy. Astron. Soc. 14, 19-31 (1967)
- [9] Mc LAREN A.C., RETCHFORD J.A., Phys. Stat. Sol. 33, 657-668 (1969)
- [10] BAËTA R.D., ASHBEE K.H.G., Amer. Mineral. 54, 1551-1573 (1969)
- [11] BAËTA R.D., ASHBEE K.H.G. Phys. Stat. Sol. a 18, 155-170 (1973)
- [12] GRIGGS D.T., BLACIC R.D., E.O.S. Trans. A.G.U. 45, 102-103 (1964)
- [13] CHRISTIE J.M., GREEN H.W., E.O.S. Trans. A.G.U. 45, 102 (1964)
- [14] MORRISON-SMITH D.J., PATERSON M.S., HOBBS B.E., Tectonophysics 33, 43-79 (1976)
- [15] KIRBY S.H., Mc CORMICK J.W., Bull. Mineral. 102, 124-137 (1979)

- [16] HOBBS B.E., Mc LAREN A.C., PATERSON M.S., "Flow and Fracture of Rocks". The Griggs Volume. Geophys. Monogr. 16. A.G.U. Washington D.C. p. 29-53 (1972)
- [17] Mc LAREN A.C., PHAKEY P.P., J. Appl. Phys. 36, 3244-3246 (1965)
- [18] BALL A., GLOVER G., Bull. Mineral. 102, 188-194 (1979)
- [19] ARDELL A.J., CHRISTIE J.M., Mc CORMICK J.W., Phil. Mag. 29 1399-1411 (1974).
- [20] Mc CORMICK J.W., in "Electron. Microscopy in Mineralogy" Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, p. 113-122 (1976)
- [21] NABARRO F.N., Phil. Mag. 16, 231-237 (1967)
- [22] BRUNNER G.O., WONDRATSCHEK H., LAVES F., Z. Elektrochem., 65, 735-750 (1961)
- [23] GRIGGS D.T., J. Geophys. Res. 79, 1653-1661 (1974).
- [24] HIRSCH P.B., J. Physique. Colloque C3, 42, (suppl. 6), 149-160 (1981)
- [25] HOBBS B.E., Tectonophysics 78, 335-383 (1981)
- [26] HIRSCH P.B., J. Physique Colloque C6 40, 117-121 (1979)
- [27] JAOU L O. (à paraître dans J. Geophys. Res. (1984))
- [28] KEKULAWALA K.R.S.S., PATERSON M.S., BOLAND J.N., Tectonophysics 46, T1 - T6 (1976)
- [29] KEKULAWALA K.R.S.S., PATERSON M.S., BOLAND J.N. in "Mechanical Behaviour of Crustal Rocks". Geophys. Monogr. 24. A.G.U. p. 49-60 (1981)

- [30] BAËTA R.D., ASHBEE K.H.G., *Phil. Mag.* 22, 601-623 (1970)
- [31] BAËTA R.D., ASHBEE K.H.G., *Phil. Mag.* 22, 625-635 (1970)
- [32] LINKER M.F., KIRBY S.H., in "Mechanical Behaviour of Crustal Rocks".  
*Geophys. monogr.* 24, A.G.U. p.29-48 (1981)
- [33] MORRISSON-SMITH D.J., Ph. D. Thesis A.N.U. Canberra - Australie (1977)
- [34] Mc CORMICK J.W., Ph. D. Thesis. UCLA (1977)
- [35] ALEXANDER H., HAASEN P., *Solid. State Phys.* 22, 27-158 (1968)
- [36] BALDERMAN M.A., *J. Geophys. Res.* 79, 1647-1652 (1974)
- [37] REGRENY A., Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Paris (1973)
- [38] HOSAKA M., TAKI S., *J. Cryst. Growth* 51, 640-642 (1981)
- [39] FRONDEL C., "Dana's. The System of mineralogy", Vol III, J. Wiley  
New-York, London ed., p. 18 (1962).
- [40] PASCAL P. "Nouveau Traité de Chimie Minérale". Tome VIII, 2ème fas-  
sicule, Masson et Cie ed. p. 22 (1965)
- [41] DONNAY J.D.H., LE PAGE Y., *Acta Cryst.* A34, 584-594 (1978)
- [42] JORGENSEN J.D., *J. Appl. Phys.* 49, 5473-5478 (1978)
- [43] O'KEEFFE M., HYDE B.G., *Acta Cryst.* B32, 2923-2936 (1976)
- [44] O'KEEFFE M., HYDE B.G., in "Structure and Bonding in Crystals",  
Vol. I, ed. by O'Keefe M. and Navrotsky A., Academic Press New-York,  
London, Toronto, Sidney, San Francisco, p. 227-254 (1981)

- [45] MENARD D., DOUKHAN J.C., PAQUET J., J. Mat. Res. Bull. 12, 637 (1977)
- [46] POIRIER J.P., MADON M., E.O.S. 60, 370 (1979)
- [47] BUERGER M.J., Amer. Mineral. 30, 600-614 (1954)
- [48] FRANCK F.C., Acta Cryst. 18, 862-866 (1965)
- [49] DOUKHAN J.C., Thèse d'Etat U.S.T.L. (1971)
- [50] VAN TENDELOO G., VAN LANDUYT J., AMELINCKX S., Phys. Stat. Sol. a33, 723-735 (1976)
- [51] GANDAIS M., WILLAIME C., J. Phys. 39, C2, 110-113 (1978)
- [52] KLASSEN-NEKLYUDOVA M.V., "Mechanical Twinning of Crystals". Consultant Bureau, New-York (1964)
- [53] Mc LAREN A.C., PHAKEY P.P., Phys. Stat. Sol. 31, 723-737 (1969)
- [54] VAN GOETHEM L., VAN LANDUYT J., AMELINCKX S., Phys. Stat. Sol. a41 129-137 (1977)
- [55] Mc LARFN A.C., PHAKEY P.P., Phys. Stat. Sol. a13, 413-422 (1966)
- [56] Mc LAREN A.C., RETCHFORD J.A., GRIGGS D.T., CHRISTIE J.M., Phys. Stat. Sol. 19, 631-644 (1967)
- [57] TREPIED L., DOUKHAN J.C., Phys. Stat. Sol. a50, K37-K41 (1978)
- [58] SCHLOSSIN H.H., LANG A.R., Phil. Mag. 12, 283-296 (1965)
- [59] KRONBERG M.L., Acta Met. 9, 970-972 (1961)

- [60] AMELINCKX S., J. Phys. 35, C7, 1-33 (1974)
- [61] COCKAYNE D.J.H., Z. Natur. 27.a, 452 (1972)
- [62] BLACIC J.D., Tectonophysics 27, 271-294 (1975)
- [63] DUCLOS R., Thèse d'Etat, U.S.T.L. (1980)
- [64] "The Science of Hardness Testing and its Research Applications", Westbrook J.H. and Conrad H. ed. A.S.M., Metals Park, Ohio (1973)
- [65] WESTBROOK J.F., J. Amer. Ceram. Soc. 41, 433-440 (1958)
- [66] BRACE W.F., J. Geol. 71, 581-595 (1963)
- [67] NADEAU J.S., J. Amer. Ceram. Soc. 53, 568-573 (1970)
- [68] HARTLEY N.E.W., WILSHAW T.R., J. Mat. Science 8, 265-278 (1973)
- [69] TREPIED L., DOUKHAN J.C., J. Phys. Lettres. 43, L77-L81 (1982)
- [70] DOUKHAN N., J. Phys. Lettres 40, L 603-L606 (1979)
- [71] TULLIS J., TULLIS T., in "Flow and Fracture of Rocks". Geophys. monogr. 16 A.G.U., Washington D.C., p. 67-82 (1972)
- [72] FRIEDEL J. "Dislocations", Pergamon Press, p. 230 (1964)
- [73] PATERSON M.S., Bull. Mineral. 105, 20-29 (1982)
- [74] GAGNON M. dans "Dislocations et Déformation Plastique"-Yrivals 1979 - Les Editions de Physique. p.53-66 (1979)
- [75] HAM R.K., Phil. Mag. 6, 1183 (1961)

- [76] LANG A.R., MIUSCOV V.F., J. Appl. Phys. 38, 2477-2483 (1967)
- [77] AYENSU A., ASHBEE K.H.G., Phil. Mag. 36, 713-723 (1977)
- [78] MACKWELL S.J., PATERSON M.S., A.N.U. Research School of Earth Science. Annual Report 1982, p. 138-140 (1982)
- [79] Mc LAREN A.C., COOK R.F., HYDE S.T., TOBIN R.C. Phys. Chem. Minerals 9, 79-84 (1983)
- [80] NUTALL R.H.D., WEIL J.A., Solid State Commun. 33, 99-102 (1980)
- [81] WALTHER J.V., HEGELSON H.C., Amer. J. Science 277, 1315-1351 (1977)
- [82] BARIN I., KNACKE O in "Thermochemical Properties of Inorganic Substances". Springer Verlag Berlin Heidelberg New-York ed. p. 322-323 (1973)
- [83] KENNEDY G., HOLSER W., in "Handbook of Physical Constants" Pressure Volume and Phase Relations of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> ed. by Clark S., Geol. Soc. Amer. 97, 371 (1966).
- [84] HIRTH J.P., LOTHE J. "Theory of Dislocations". Mc Graw Hill Book Company (1968)
- [85] KATS, HAVENS, STEVELS, Phys. Chem. Glasses 3, 69 (1962)
- [86] HWANG, PH. D. Thesis. Case Western Reserve University (1975)
- [87] SHAFFER. in "Geochemical Transport and Kinetics". Hoffman et al. ed. (1977)
- [88] WHITE S., Nature Phys. Sci. 230, 192 (1971)
- [89] STOHR J.F., POIRIER J.P., Phil. Mag. 25, 1313-1329 (1972)
- [90] EDELIN G., POIRIER J.P., Phil. Mag. 28, 1203-1210 (1973).

- [91] AMELINCKX S., DEKEYSER W., Solid State Phys. 8, 325-499 (1959)
- [92] TREPIED L., DOUKHAN J.C., PAQUET J., Phys. Chem. Minerals 5, 201-218 (1981)
- [93] ESHELBY J.D., READ W.T., SCHOKLEY W., Acta Met. 1, 251 (1953)
- [94] KOSEWICH A.M., PASTOUR A.P., Kristallografiya 12, 115 (1967)
- [95] FAIVRE G., SAADA G., Phys. Stat. Sol. b52, 127-140 (1972)
- [96] HEINISCH L., SINES Jr G., GOODMAN J.W., KIRBY S.H., J. Geophys. Res. 80, 1885-1896 (1975)
- [97] CHERNS D., HIRSCH P.B., HUTCHINSON J.L., JENKINS M.L., WHITE S., in EUREM 80, Electron. Microscopy, Vol. 1, p. 374, Brederoo et Van Landuyt ed.
- [98] CARTER C.B., KOHLSTEDT D.L., Phys. Chem. Minerals 7, 110-116 (1981)
- [99] JONES R., Phil. Mag. B42, 213-219 (1981)

LISTE DES PUBLICATIONS SE RAPPORTANT A CE TRAVAIL

L. TREPIED, J.C. DOUKHAN, F. MEILLIEZ, J. PAQUET Sous-structures de dislocations de quartz paléodéformés. Bull. Soc. Géol. France (7) t. XVIII n°6, 1395-1402 (1976)

L. TREPIED, J.C. DOUKHAN - Dissociated " $\bar{a}$ " dislocations in quartz- J. Mat Science 13 , 492-498 (1978)

L. TREPIED, J.C. DOUKHAN - Some precisions on the Brazil twins in quartz Phys. Stat. Sol. a, 50, K37-K41 (1978)

L. TREPIED, Energie élastique des dislocations du quartz - J. Physique Lettres 39, L 433 - L 436 (1978)

L. TREPIED, J.C. DOUKHAN - Plasticity of quartz : cristallographic models and TEM observations. Bull. Mineral. 102, 138-147 (1979)

L. TREPIED, J.C. DOUKHAN, J. PAQUET - Subgrain boundaries in quartz - Theoretical analysis and microscopic observations. Phys. Chem. Minerals 5, 201 - 218 (1980)

L. TREPIED, J.C. DOUKHAN. TEM Study of quartz single crystals deformed at room temperature and atmospheric pressure by indentation J. Physique - Lettres 43, L77 - L81 (1982)

L. TREPIED, J.C. DOUKHAN - Evidence of  $\langle c+a \rangle$  dislocations in synthetic quartz single crystals compressed along the  $\bar{c}$  axis - Bull. Mineral. 105, 176 - 180 (1982)

J.L. BOUCHEZ, D. MAINPRICE, L. TREPIED, J.C. DOUKHAN. Secondary lineation in a high T quartzite (Galicia - Spain) - An explanation for an abnormal fabric. à paraître dans Journal of Structural geology.

L. TREPIED, J.C. DOUKHAN - Plastic deformation of quartz single crystals - influence of water I - Experimental results  
II - Theoretical analysis.

En préparation.



## RESUME

La déformation plastique de monocristaux de quartz synthétiques est intimement liée à la présence d'eau dans le réseau. Ce travail a pour but de comparer expérimentalement les propriétés rhéologiques de cristaux secs et humides. Il en résulte que pour les cristaux anhydres le régime de ductilité n'est pas atteint même à  $T \approx 0,8 T_p$  et sous des contraintes déviatoriques de l'ordre de 10 kb.

Pour les cristaux humides, au contraire, la plasticité est obtenue, selon l'orientation cristallographique des éprouvettes, dès 450° et sous contraintes modérées (de l'ordre du kb). L'observation en MET de lamelles minces issues des échantillons déformés montrent que : 1) dans le cas anhydre on a des nucléi de fortes densités de dislocations glissiles en tête de fissures, là où la contrainte est très supérieure à la contrainte nominale. Aucune trace de montée n'est décelable, 2) dans le cas humide, la sous-structure est fortement dépendante de la température et du taux de déformation. La déformation commence par un régime de glissement contrôlé par la friction de réseau et sous l'effet de la précipitation d'eau en cours de déformation ces configurations de montée apparaissent même à basse température.

Parallèlement à cette étude expérimentale on propose des modèles microdynamiques. Le fait majeur est que la propagation des décrochements est empêchée par la forte résistance du réseau. On substitue donc au modèle classique de mouvement des décrochements un déplacement d'ensemble d'un segment de ligne de dislocation compris entre deux décrochements. Enfin on propose une étude thermodynamique sur la solubilité de l'eau et l'on montre que le défaut associé crée un site privilégié de nucléation de doubles décrochements conduisant à la déformation plastique aisée des cristaux humides.

MOTS CLES : Quartz - plasticité - dislocation - microscopie électronique.