

N° d'ordre : 302

50376  
1989  
7



50376  
1989  
7

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour l'obtention d'un

**DOCTORAT**

**Spécialité : Science des Matériaux**

par

**Patrick CORDIER**

**SOLUBILITE DE L'EAU DANS LE QUARTZ  
INFLUENCE SUR LA DEFORMATION PLASTIQUE**

Soutenu le 27 Janvier 1989

Membres du jury :

M.	P.	PERROT
M.	R.	JONES
M.	J.P.	POIRIER
M.	J.C.	DOUKHAN
M.	A.	BOURRET
M.	O.	JAOUL
M.	J.F.	PETROFF

Président

Rapporteurs  
Directeur de Thèse

Examineurs

**à ma Mère,**

**à tous les miens,**

**à Catherine**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois dans le Laboratoire de Structures et Propriétés de l'Etat Solide (URA CNRS n°234).

M. le Professeur J.C. DOUKHAN, Directeur du laboratoire, a initié, orienté et conseillé cette étude avec compétence et avec une grande disponibilité malgré ses responsabilités. J'ai beaucoup appris à son contact et je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son amitié et son soutien.

M. le Professeur P. PERROT (Laboratoire de Métallurgie Physique de l'USTLFA) a accepté la présidence du jury de cette thèse. Je le remercie pour la sympathie qu'il me témoigne ainsi.

M. le Professeur R. JONES (Université d'Exeter (GB)) et M. J.P. POIRIER (Institut de Physique du Globe - Paris) ont bien voulu juger ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'examen attentif auquel ils ont soumis mon manuscrit et pour leurs précieuses remarques.

M. A. BOURRET (Centre d'Etudes Nucléaires - Grenoble), M.M. les Professeurs O. JAOUJ (Université Paris XI) et J.F. PETROFF (Université Pierre et Marie Curie - Paris) ont accepté d'examiner cette étude. Je suis sensible au grand honneur qu'ils me font et leur exprime mes plus vifs remerciements.

Enfin, il est évident que rien de cette étude n'est le fruit d'un travail solitaire. J'ai bénéficié au cours de ces trois années de l'aide efficace et amicale de très nombreuses personnes du laboratoire et de l'extérieur. Que B. BOULOGNE, X. COQUERET, E. DEPRAETERE, J.F. DHENIN, J. DI PERSIO, P. FRANCOIS, J. GERRETSEN, J. INGRIN, A. LEFEBVRE, G. VANDERSCHAEVE, D. VIGNAUD soient ici chaleureusement remerciés.

# SOMMAIRE

\* \* \*

CHAPITRE I - INTRODUCTION	1
I-1 Revue des travaux antérieurs	3
I-2 Les modèles d'adoucissement hydrolytique	5
I-2-a Modèle de Frank et Griggs	6
I-2-b Modèle de McLaren-Retchford	7
I-2-c Modèle de Hirsch	7
I-3 Présentation de l'étude	8
CHAPITRE II - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	11
II-1 Cristallographie	13
II-1-a Données cristallographiques pour le quartz $\alpha$	14
II-1-b Données cristallographiques pour le quartz $\beta$	15
II-1-c Description du réseau réciproque	16
II-2 Les macles du quartz	18
II-2-a Macle du Dauphiné	18
II-2-b Macle du Brésil	20
II-3 La berlinite $\text{AlPO}_4$ : un analogue structural du quartz	21
CHAPITRE III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	25
III-1 Microscopie Electronique en Transmission (MET)	25
III-1-a Caractérisation des dislocations	25
III-1-a- $\alpha$ Détermination du vecteur de Burgers	25
III-1-a- $\beta$ Détermination de l'orientation des lignes de dislocations	29

III-1-b	Contraste des précipités	31
III-1-c	Détermination de l'épaisseur des lames	35
III-1-d	Préparation des échantillons	35
III-1-e	Données cristallographiques relatives au quartz	37
III-2	Spectroscopie d'absorption infrarouge	43
III-2-a	Spectroscopie d'absorption infrarouge	43
III-2-b	Spectroscopie d'absorption proche infrarouge	45
III-3	Déformation plastique sous pression de confinement	52
III-3-a	Système hydraulique	53
III-3-b	Système de déformation	54
III-3-c	Cellule haute pression	55
III-3-d	Circuit de refroidissement	55
III-3-e	Assemblage haute pression	55
III-3-f	Déroulement de l'essai	58
III-3-g	Recuit sous pression de confinement	59
III-3-h	Calibration de la pression	60
III-3-i	Dépouillement des courbes expérimentales	68
CHAPITRE IV	PRECIPITATION - DIFFUSIVITE	71
IV-1	Evolution lors d'un recuit d'un quartz contenant de l'eau	73
IV-1-a	Rappel des études et résultats antérieurs	73
IV-1-b	Méthode expérimentale	74
IV-1-c	Observations microscopiques	75
IV-1-d	Origine des boucles de dislocations	83
IV-2	Modèles théoriques d'évolution de l'eau lors d'un recuit	87
IV-2-a	Processus de nucléation-croissance	87
IV-2-b	Coalescence	90
IV-2-c	Discussion	95
IV-3	Diffusivité	96

<b>CHAPITRE V - SOLUBILITE DE L'EAU DANS LE QUARTZ</b>	<b>101</b>
V-1 Revue des données publiées sur la solubilité de l'eau dans le quartz	103
V-1-a Données expérimentales	103
V-1-b Données calculées	104
V-2 Méthode expérimentale	106
V-3 Observations en MET	107
V-4 Résultats - Discussion	112
 <b>CHAPITRE VI - DEFORMATION PLASTIQUE</b>	 <b>117</b>
VI-1 Les essais de déformation	119
VI-2 Observations en MET	122
VI-2-a Echantillon 229	122
VI-2-b Echantillon 140	133
VI-3 Discussion des observations microscopiques et de la déformation	136
VI-3-a La montée des dislocations dans les échantillons sursaturés (140)	136
VI-3-a- $\alpha$ Multiplication initiale des dislocations	138
VI-3-a- $\beta$ Durcissement	138
VI-3-b Le glissement des dislocations dans les échantillons saturés (229)	139
VI-3-b- $\alpha$ Structure de cœur des dislocations	140
VI-3-b- $\beta$ Dissociation	142
VI-3-b- $\gamma$ Allure des courbes contrainte-déformation	143
 <b>CHAPITRE VII - LES DEFAUTS LIES A L'EAU</b>	 <b>147</b>
VII-1 Eau moléculaire ou défauts ponctuels ?	149
VII-1-a Quartz Bell	149

VII-1-b Influence des impuretés	150
VII-1-c Quartz synthétique SICN dit "Lannion"	157
VII-1-d Monocristaux synthétiques 140 et 229	157
VII-1-e Conclusion	157
VII-2 Etude en spectroscopie infrarouge de la précipitation de l'eau	158
VII-2-a Observations	158
VII-2-a- $\alpha$ Recuits à pression atmosphérique	158
VII-2-a- $\beta$ Recuits sous pression de confinement	160
VII-2-a- $\gamma$ Suivi en proche infrarouge de la précipitation Comparaison avec la berlinite	161
VII-2-b Discussion	163
VII-3 Etude proche infrarouge en lumière polarisée	167
VII-4 Note sur les défauts ponctuels liés à l'eau	171
VII-4-a Revue	171
VII-4-b Discussion	174
CHAPITRE VIII - CONCLUSION	177
ANNEXE I - Caractéristiques des cristaux utilisés	183
A.I-1 Quartz Bell	185
A.I-2 Quartz SICN 140	187
A.I-3 Quartz SICN 229	189
A.I-4 Quartz SICN "Lannion"	190
A.I-5 Quartz "dopés"	190
A.I-6 Améthyste du Brésil	194
ANNEXE II - A propos du quartz synthétique	197
A.II-1 Synthèse hydrothermale	199
A.II-2 Caractérisation d'un monocristal synthétique	202
A.II-3 Caractérisation de quelques défauts de croissance	204
A.II-3-a Inclusions fluides	205

A.II-3-b Inclusions solides	206
A.II-3-c "Aigrettes"	209
A.II-3-d Conclusion	211
ANNEXE III - Publications	213
REFERENCES	223

# **CHAPITRE I**

## **INTRODUCTION**

Le quartz est un des constituants principaux de l'écorce terrestre. De nombreuses études ont de ce fait été consacrées à ce minéral et notamment concernant son comportement rhéologique. Ces études sont d'autant plus nombreuses que les chercheurs ont été très tôt confrontés au paradoxe apparent suivant. Les premières études expérimentales de déformation de monocristaux de quartz naturels ont montré que, du moins dans les conditions de température et de pression similaires à celles régnant dans l'écorce terrestre ( $T < 700^{\circ}\text{C}$ ,  $P < 1000 \text{ MPa}$ ), ce minéral est un des corps naturels les plus durs (de fait, Bridgman a même essayé d'utiliser du quartz pour réaliser des pistons destinés à l'application de hautes pressions; cette tentative a ensuite été abandonnée du fait d'une reproductibilité médiocre).

En contradiction avec ces faits expérimentaux, l'observation microscopique de nombreuses roches (contenant du quartz) déformées dans l'écorce terrestre montre que ce sont les grains de quartz qui ont accomodé la déformation. Le quartz est alors manifestement plus mou que d'autres minéraux présents dans les mêmes roches comme les feldspaths. Ce paradoxe entre le caractère indéformable du quartz au laboratoire et son apparente ductilité dans la nature a donné lieu depuis plusieurs dizaines d'années à une abondante littérature.

Dans un premier paragraphe, nous rappelons les travaux effectués sur la plasticité du quartz et surtout sur l'influence de l'eau sur la ductilité. Les différents modèles concernant cet adoucissement hydrolytique sont présentés dans le deuxième paragraphe. Enfin, dans le troisième et dernier paragraphe nous présentons les idées qui ont guidé la réalisation de ce travail.

### I-1 REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

On admet généralement que les cristaux de quartz naturels ont poussé très lentement et qu'ils sont très secs comme le montrent leurs spectres infrarouges. Ils sont également extrêmement durs. A température ambiante, ils sont même indéformables et cassent par rupture fragile pour des contraintes de l'ordre de 4000 à 5000 MPa malgré l'application

d'une pression de confinement de 2700 MPa (Christie et al. (1964)). Cette contrainte de rupture correspond à peu près au dixième du module de cisaillement  $\mu$  du quartz, c'est à dire à la limite élastique théorique du cristal. Les premiers indices de plasticité ne sont apparus que lors d'essais sous pression de confinement et à haute température (Griggs et Blacic (1964)). Le seuil de plasticité est alors très élevé: 1600 MPa à 700°C (contrainte résolue correspondant au système de glissement le plus facile: (0001) $\langle$ 1120 $\rangle$ ). Une telle contrainte déviatorique est trop élevée pour exister sur une large échelle dans l'écorce terrestre.

Les premiers indices de ductilité à plus basses contraintes ont été mis en évidence par Griggs et Blacic (1964) dans des cristaux naturels recuits plusieurs heures sous pression de confinement en présence d'eau provenant de la deshydratation du milieu de confinement solide (talc) ainsi que dans des monocristaux synthétiques riches en eau (Griggs et Blacic (1965)).

Baeta et Ashbee (1967, 1969, 1970) sont les premiers à avoir réussi à déformer du quartz humide sans pression de confinement. Puis ont suivi les travaux de Trépied et Doukhan (1985). Kirby et McCormick (1979), Linker et Kirby (1981), Linker et al. (1984) ont réalisé des expériences de fluage, toujours à pression atmosphérique. L'avantage de tels essais, outre qu'ils sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre, est qu'ils conduisent à des résultats beaucoup plus précis que les essais dans les machines à pression de confinement solide (dont les frictions sont toujours très difficiles à évaluer). Ces travaux ont permis de mieux connaître de nombreux paramètres sur la déformation plastique du quartz humide comme les systèmes de glissement ou les courbes contrainte-déformation. Il faut reconnaître cependant que les résultats de ces essais ne convergent pas vers une loi rhéologique. Le comportement du quartz humide apparaît à la lumière de ces essais assez pathologique. Il ramollit d'abord lorsque la température augmente puis durcit à nouveau. Il semble se déformer par montée à relativement basse température alors que ce serait plutôt le glissement qui contrôlerait sa déformation à plus haute température. Les expériences sous pression de confinement gazeuse (Morrison-Smith et al. (1976) et Kekulawala et al.

(1978, 1981)) qui fournissent des courbes  $\sigma(\epsilon)$  précises conduisent à des résultats essentiellement semblables. Ce comportement surprenant est donc reproductible. On sait maintenant que les essais antérieurs étaient entachés d'une erreur systématique. Ils ne représentaient pas des régimes stationnaires car un paramètre n'était pas du tout contrôlé: l'état de l'eau qui évoluait continuellement au cours des essais. C'est en effet seulement si tous les paramètres sont maintenus à une valeur constante, comme c'est le cas par exemple de la pression et de la température, que l'on peut réaliser des essais de déformation pouvant conduire à des régimes de déformation stationnaires, seuls cas utiles pour déduire une loi de comportement rhéologique.

Les travaux auxquels nous venons de faire allusion se rangent en deux catégories: ceux portant sur la déformation de quartz naturels secs et ceux relatifs à la déformation de quartz synthétiques humides. Il convient de distinguer une troisième catégorie de travaux qui sont ceux faisant suite aux expériences de Griggs et Blacic (1964) dans lesquelles des cristaux de quartz naturels secs sont déformés relativement facilement dans un milieu humide (deshydratation du talc utilisé comme milieu de confinement) sous une pression de confinement de 1500 MPa et vers 900°C. Des observations similaires ont été rapportées par Hobbs et Tullis (1979) et par Ord et Hobbs (1986). Ces derniers auteurs ont de plus souligné l'importance de la fugacité d'oxygène sur l'effet d'adoucissement. En revanche, aucun effet d'adoucissement de ce genre n'a pu être mis en évidence dans un appareil de déformation sous pression de confinement gazeuse (jusqu'à 500 MPa) par Paterson et Kekulawala (1979). Il apparaît à la lumière d'études plus récentes que cet effet d'adoucissement en présence d'un milieu de confinement solide ne serait dû qu'à l'introduction d'eau par le biais de microfissures (Kronenberg et al. (1986)). Aucun ramollissement n'est en effet observé lorsque l'apparition de fissures est soigneusement évité.

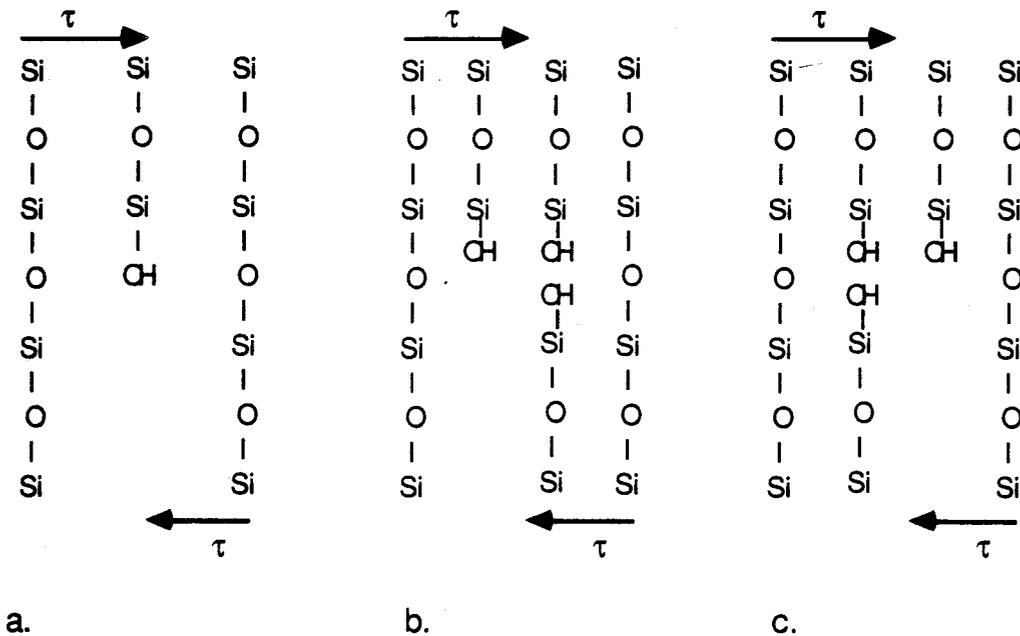
## I-2 LES MODELES D'ADOUCCISSEMENT HYDROLYTIQUE

Malgré le nombre important d'études expérimentales déjà réalisées, les mécanismes responsables du ramollissement du quartz en présence d'eau ne sont pas encore identifiés avec

certitude et aucun des modèles que nous présentons ci-dessous n'emporte à l'heure actuelle l'adhésion de l'ensemble de la communauté scientifique.

I-2-a Modèle de Frank et Griggs

Le modèle de Frank et Griggs est basé sur l'hypothèse que, les dislocations glissant par nucléation et propagation de décrochements, ce mécanisme est facilité si des liaisons Si-O-Si du cœur des dislocations sont hydrolysées (Griggs (1967)) par une molécule d'eau. Ce modèle a été adapté par Doukhan et Trépiéd (1985) au cas des défauts  $(4H)_{Si}$ . Ces auteurs montrent que ces défauts  $(4H)_{Si}$  interagissent fortement avec les dislocations et facilitent la nucléation et la propagation de doubles décrochements (Doukhan et Trépiéd (1985), Heggie et Jones (1986)).



**FIGURE I-1:** Modèle de Frank-Griggs

- a) Dislocation coin dont le cœur est hydrolysé
- b) Une molécule H<sub>2</sub>O migre vers le cœur et hydrolyse une liaison voisine
- c) La dislocation se propage par échange de la liaison hydrogène

### I-2-b Modèle de McLaren-Retchford

McLaren et Retchford (1969) suggèrent que la restauration joue un rôle essentiel dans l'adoucissement hydrolytique. La vitesse de déformation serait donc contrôlée par la montée des dislocations plutôt que par leur glissement. La diffusion des défauts ponctuels liés à l'eau vers les cœurs de dislocations joue encore un rôle prépondérant dans ce modèle, mais c'est alors la création de crans de montée (jog) et non plus de décrochements (kink) qui est assistée par la présence d'eau.

### I-2-c Modèle de Hirsch

Dans les modèles présentés ci-dessus, l'eau a toujours un rôle "localisé" vis à vis des dislocations. L'efficacité du processus dépend de la diffusion de l'eau vers les cœurs des dislocations. Hirsch (1981) et Hobbs (1981, 1984, 1985) proposent un schéma tout à fait différent dans lequel, l'eau dissoute dans le réseau du quartz a une action délocalisée analogue à celle des impuretés électriquement actives (dopant) dans les semiconducteurs. Hirsch (1981) suggère que, dans le cas d'une déformation contrôlée par le glissement, la présence d'eau en tant que dopant déplace le niveau de Fermi dans la bande interdite et ainsi augmente à la fois la concentration et la mobilité des décrochements chargés. Hobbs a élargi le cadre de ce modèle en considérant que la présence de dopant (eau) peut affecter également la concentration d'équilibre des défauts ponctuels chargés, lacunes et interstitiels, ce qui aurait pour conséquence de modifier les coefficients de diffusion des espèces contrôlant la déformation que ce soit en glissement ou en montée. D'autre part, la présence de dopant doit influencer la mobilité des dislocations (en glissement ou en montée) en modifiant la concentration d'équilibre des décrochements ou des crans chargés. Enfin dans ce cadre conceptuel, des dopants autres que l'eau devraient conduire à un adoucissement. Jaoul (1984) a ainsi mis en évidence un effet d'adoucissement par du sodium dans une quartzite.

### I-3 PRESENTATION DE L'ETUDE

La présente étude se trouve dans la lignée de celle de Doukhan et Trépied (1985). Le but en est l'étude de la rhéologie des quartz contenant de l'eau et des mécanismes de l'adoucissement hydrolytique.

La constatation la plus importante issue des expériences de déformation plastique de cristaux de quartz humides est qu'elles se déroulent toujours hors d'équilibre puisque l'état de dispersion de l'impureté adoucissante (l'eau) évolue tout au long de l'essai. Ce caractère hors équilibre a toujours empêché l'obtention d'un régime stationnaire de déformation et par conséquent l'obtention des données rhéologiques intrinsèques du quartz humide. La seule démarche conséquente consiste donc à déterminer d'abord le domaine de solubilité de l'eau dans le quartz dans le but de réaliser ensuite des expériences de déformation sur des cristaux présentant un contenu en eau appartenant à ce domaine de solubilité. Ce n'est qu'à partir de ce genre d'essais que l'on peut espérer obtenir les paramètres intrinsèques de la déformation de quartz humides.

Nous avons choisi lors de cette étude d'aller du plus simple vers le plus complet en commençant par étudier l'évolution de la microstructure d'un quartz humide lors d'un simple recuit (avec ou sans pression de confinement) hors de tout essai de déformation (Chapitre IV). La Microscopie Electronique en Transmission (MET) constitue notre moyen d'investigation privilégié pour ce travail. Nous avons également profité de ces expériences de recuits d'échantillons de quartz humides pour essayer de déterminer une valeur de la diffusivité de l'eau dans le quartz à partir de la mesure de la distance moyenne entre précipités (Chapitre IV). Cette donnée est en effet de première importance si l'on se place dans le cadre des modèles dans lesquels l'eau a une action localisée vis à vis des dislocations. L'étape suivante consiste à déterminer une valeur de la solubilité de l'eau dans le quartz en fonction de la pression et à une température donnée. Nous suivons pour cela l'évolution de l'état de dispersion de l'eau après un recuit à P

et T (Chapitre V) à l'aide de la MET mais aussi de la spectroscopie infrarouge. Il est alors possible de réaliser des essais de déformation plastique dans le domaine de solubilité ainsi déterminé (Chapitre VI). La microstructure de déformation est étudiée en MET. Enfin, dans le Chapitre VII, nous confrontons les divers modèles de structures de défauts liés à l'eau à nos diverses observations. Nous proposons alors un type de défaut avant de conclure au Chapitre VIII. Auparavant, deux Chapitres (II et III) seront consacrés respectivement aux données cristallographiques du quartz  $\alpha$  et à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.



**CHAPITRE II**

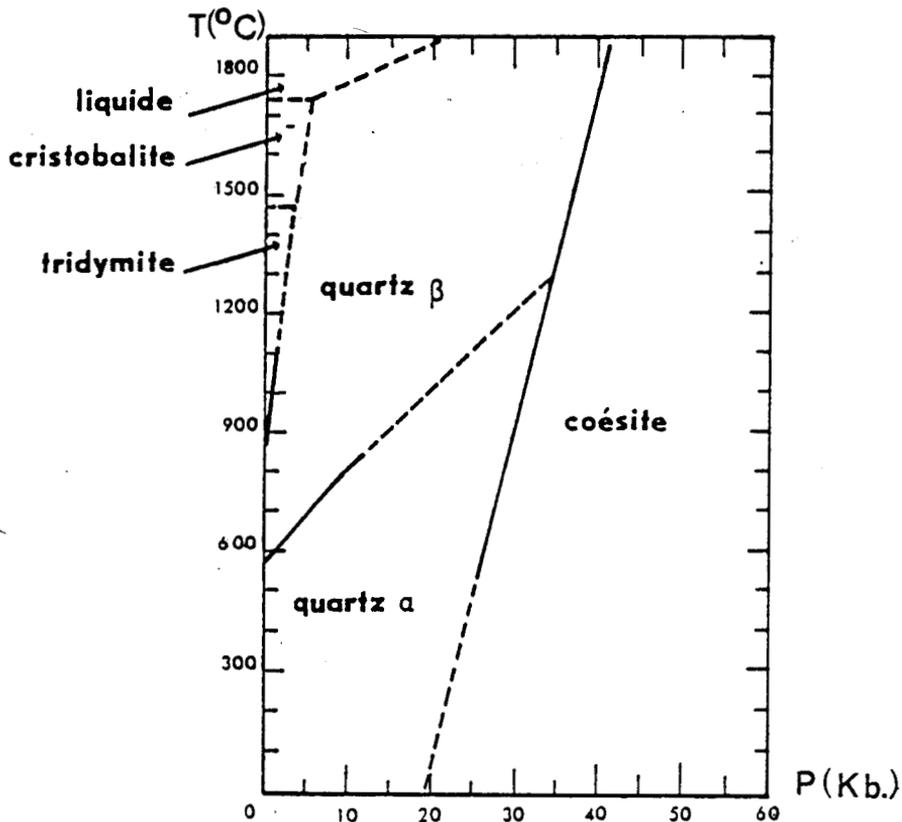
**DONNEES**  
**CRISTALLOGRAPHIQUES**



Ce chapitre a pour but de présenter brièvement quelques données cristallographiques relatives au quartz. Pour une description plus détaillée, on pourra se reporter à Trépiéd (1984) ou Frondel (1962). Nous décrivons dans une deuxième partie la cristallographie des macles les plus fréquemment rencontrées dans le quartz qui sont les macles du Dauphiné et du Brésil. La dernière partie est consacrée à la berlinite  $AlPO_4$  qui est un analogue structural du quartz dont les propriétés seront souvent comparées à celles du quartz au cours de ce mémoire.

## II-1 CRISTALLOGRAPHIE

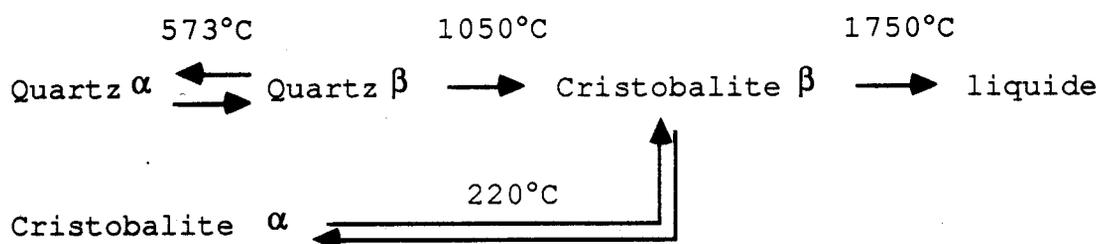
La silice cristallisée existe sous de nombreuses phases:



**Figure II-1:** Diagramme de phase des différents polymorphes de  $SiO_2$ . D'après Frondel (1962)

Les phases les plus fréquentes sont le quartz, la cristobalite, la tridymite et la coésite. Les transformations entre ces phases sont reconstructives. Mise à part la coésite, toutes ces phases possèdent une variété haute température (dite  $\beta$ ) et une variété basse température (dite  $\alpha$ ). Les transformations  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  sont très rapides et displacives.

La tridymite, dont l'existence serait liée à la présence d'impuretés (minéralisateurs), n'est pas réellement une forme stable de la silice pure (Trépied (1984)). Les seules phases stables à pression ambiante sont donc le quartz et la cristobalite avec la séquence suivante:



**Figure II-2:** Séquence de transformation des polymorphes de SiO<sub>2</sub> stables à pression ambiante

#### II-1-a Données cristallographiques pour le quartz $\alpha$

Le quartz  $\alpha$  représente la forme la plus répandue de la silice cristallisée; c'est un constituant majeur de l'écorce terrestre.

Le quartz  $\alpha$  a la symétrie rhomboédrique et appartient à la classe énantiomorphe 32 (groupe spatial P3<sub>1</sub>21 ou P3<sub>2</sub>21 pour les variétés droite et gauche). Le réseau de Bravais est hexagonal. Les éléments de symétrie sont: un axe d'ordre 3 (**c**) et trois axes d'ordre 2 (**a<sub>1</sub>**, **a<sub>2</sub>** et **a<sub>3</sub>**) perpendiculaires à l'axe d'ordre trois et faisant entre eux des angles de 120°. Il n'y a ni plan, ni centre de symétrie. Le quartz  $\alpha$  est donc piezoélectrique, propriété physique qui a reçu des applications bien connues (résonateurs, filtres, transducteurs). La maille

contient trois atomes de silicium et six atomes d'oxygène. Les valeurs des paramètres de la maille sont aux conditions ambiantes  $a = 4,912 \text{ \AA}$  et  $c = 5,404 \text{ \AA}$ . En prenant comme axes de référence deux axes d'ordre deux ( $a_1$  et  $a_2$ ) et l'axe d'ordre trois ( $c$ ), les atomes de la maille ont les positions suivantes:

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

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

**Table II-1:** Position des atomes de silicium et d'oxygène dans la maille du quartz  $\alpha$  d'après Frondel (1962)

II-1-b Données cristallographiques pour le quartz  $\beta$

Le quartz  $\beta$  a la symétrie hexagonale et appartient à la classe énantiomorphe 62. Le groupe spatial est  $P6_222$  pour la variété droite et  $P6_422$  pour la variété gauche. La maille qui contient trois atomes de silicium et six atomes d'oxygène, a pour paramètres  $a = 4,996 \text{ \AA}$  et  $c = 5,456 \text{ \AA}$  à  $579^\circ\text{C}$ . En prenant comme axes de référence deux axes d'ordre deux et l'axe d'ordre six, les positions des atomes dans la maille sont pour la variété gauche:

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 $\bar{x}$ , 2 $\bar{x}$ , 1/2	$\bar{x}$ , x, 5/6 2x, x, 1/6	x, 2x, 1/2 2 $\bar{x}$ , $\bar{x}$ , 1/6

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

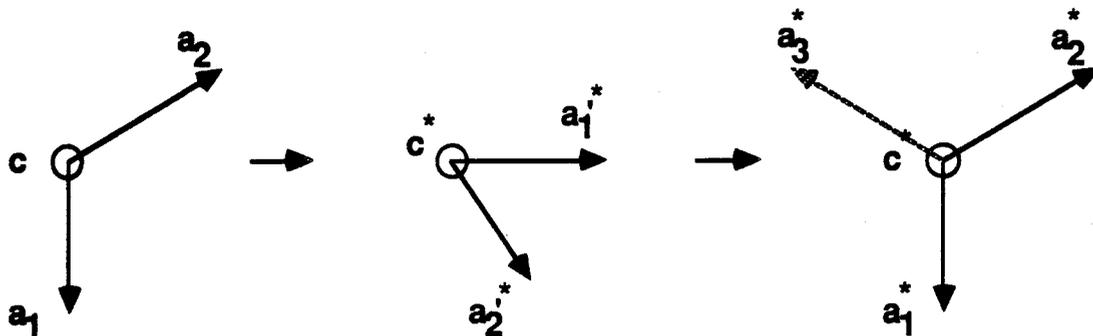
**Table II-2:** Position des atomes de silicium et d'oxygène dans la maille du quartz  $\beta$ , variété gauche, d'après Frondel (1962)

II-1-c Description du réseau réciproque

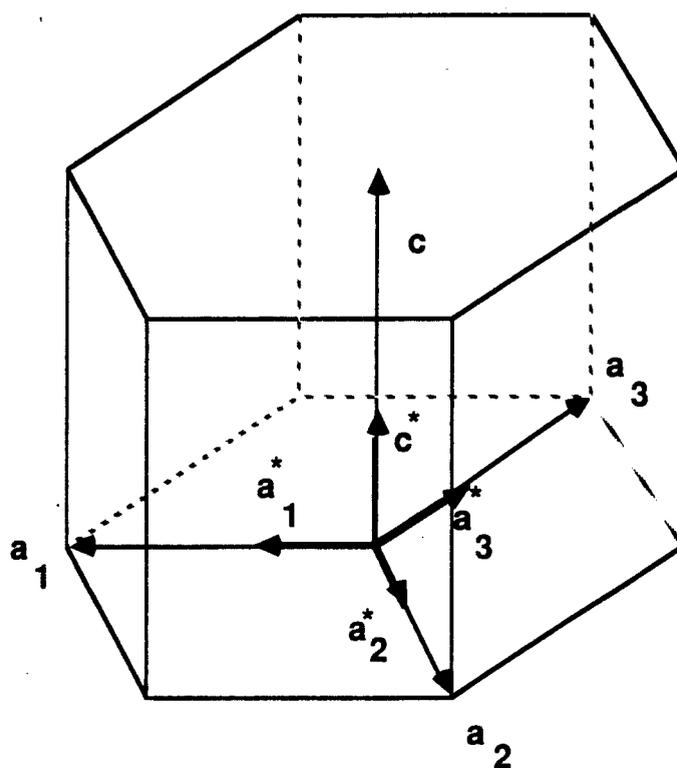
Nous utilisons, comme système de représentation, le système à quatre indices de Miller-Bravais développé par Frank (1965). La présence d'un quatrième indice rend délicate la définition du réseau réciproque. Nous utilisons la définition du réseau réciproque proposée par Doukhan (1971) dans le cas du tellure de même groupe spatial que le quartz, déjà appliquée au cas du quartz par Trépied (1984).

Définir les coordonnées d'un plan dans un système à quatre axes ne pose pas de problèmes particuliers alors que pour une direction, il est plus délicat de définir une décomposition sur ces quatre axes qui ne soit pas équivoque. On part donc d'un réseau direct repéré par quatre axes  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  et  $\mathbf{c}$  dans lesquels nous sommes capable de définir l'expression analytique d'un plan. Le réseau réciproque sera défini classiquement à partir du réseau direct repéré par  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{c}$  (figure II-3), le réseau réciproque ainsi défini est alors repéré par  $\mathbf{a}'_1^*$ ,  $\mathbf{a}'_2^*$  et  $\mathbf{c}^*$ . Nous choisissons de faire un changement de repère dans le réseau réciproque pour l'exprimer dans le repère  $\mathbf{a}_1^*$ ,  $\mathbf{a}_2^*$  et  $\mathbf{c}^*$  auquel nous ajoutons un quatrième vecteur  $\mathbf{a}_3^*$  (figure II-3). Nous avons donc défini un réseau direct et un réseau réciproque repérés dans les systèmes d'axes définis par  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{c})$  et  $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*, \mathbf{c})$  respectivement (les

différents systèmes d'axes sont illustrés figure II-4). De plus, nous sommes capables d'exprimer dans ces deux réseaux l'expression d'un plan quelconque. L'expression d'une direction du réseau direct  $[uvwz]$  sera maintenant définie sans ambiguïté comme la normale du plan  $(uvwz)^*$  du réseau réciproque. De même, une direction  $[u'v'w'z']^*$  du réseau réciproque sera définie comme la normale du plan  $(u'v'w'z')$  du réseau direct.



**Figure II-3:** Présentation des différents changements de repères introduits pour définir le réseau réciproque



**Figure II-4:** Systèmes d'axes du réseau direct et du réseau réciproque

L'avantage de cette notation est que des directions et des plans équivalents auront la même forme analytique, par exemple  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$  s'écrivent  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  et  $[\bar{1}\bar{1}20]$ . Il faut prendre garde avec cette notation au fait qu'une direction et un plan de mêmes indices ne sont pas perpendiculaires dans un même réseau sauf pour les exceptions suivantes:  $[0001]$  et  $(0001)$  et pour  $l = 0$  ( $[hki0]$  est perpendiculaire à  $(hki0)$ ).

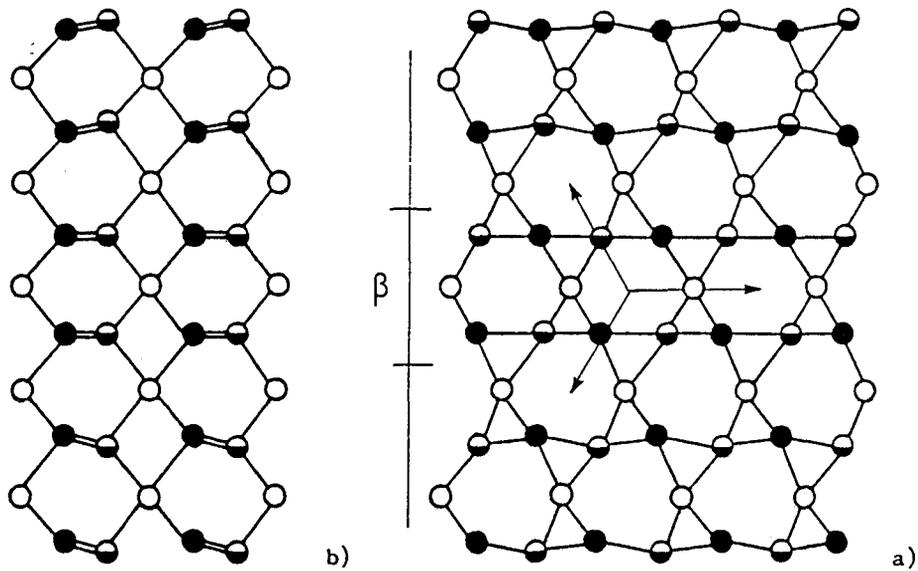
Le produit scalaire de vecteurs du réseau direct avec des vecteurs du réseau réciproque a une forme analytique analogue à celle des vecteurs de  $E_3$  repérés par un référentiel orthonormé. Ainsi le produit scalaire de  $\mathbf{b} = [hkil]$  et  $\mathbf{b}^* = [h'k'i'l']$  est  $\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = hh' + kk' + ii' + ll'$ . La condition nécessaire et suffisante pour que ces deux vecteurs soient orthogonaux est donc  $hh' + kk' + ii' + ll' = 0$ .

## II-2 LES MACLES DU QUARTZ

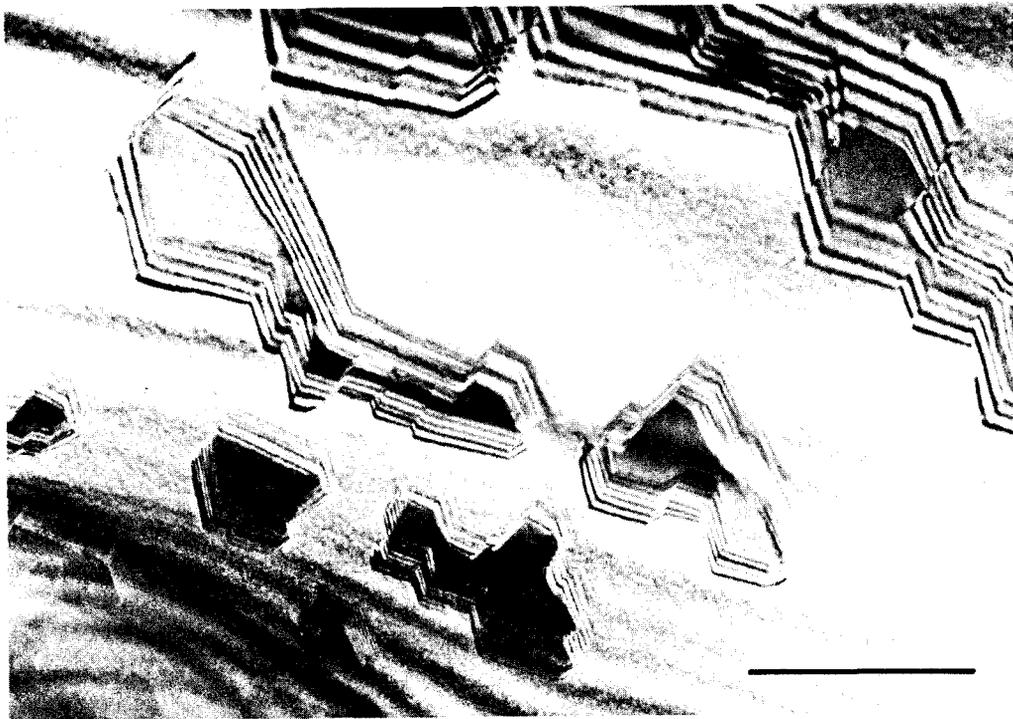
Le quartz  $\alpha$  présente de nombreuses variétés de macles (macles du Dauphiné, du Brésil, du Japon, ...). Nous ne décrivons la structure que des macles du Dauphiné et du Brésil qui sont de très loin les plus fréquemment rencontrées.

### II-2-a Macle du Dauphiné

Soit  $\alpha_1$  la variété  $\alpha$  correspondant aux positions  $u\mathbf{a}_1$ ,  $u\mathbf{a}_2 + \mathbf{c}/3$  et  $u\mathbf{a}_3 + 2\mathbf{c}/3$  pour le silicium (voir table II-1). La variété  $\alpha_2$  est obtenue en changeant  $u$  en  $1-u$  (ce qui ne nécessite la rupture d'aucune liaison). La coexistence de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  constitue la macle du Dauphiné qui laisse le réseau de Bravais inchangé. Cette macle est dite "pénétrative", c'est à dire que le plan de macle est en principe quelconque. En fait, on observe une préférence très marquée pour les plans de type  $\{10\bar{1}0\}$  (figure II-5). En phase  $\beta$ ,  $u = 0.5$ , de sorte que le changement de  $u$  en  $1-u$  ne déplace aucun atome. La macle du Dauphiné ne peut donc exister en phase  $\beta$ , mais les deux variantes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  séparées par la paroi de macle du Dauphiné pourront apparaître au refroidissement à partir de la phase  $\beta$  (figure II-6), des domaines  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  se nucléant, en principe, de façon aléatoire dans le cristal (mais en réalité souvent sur des défauts).



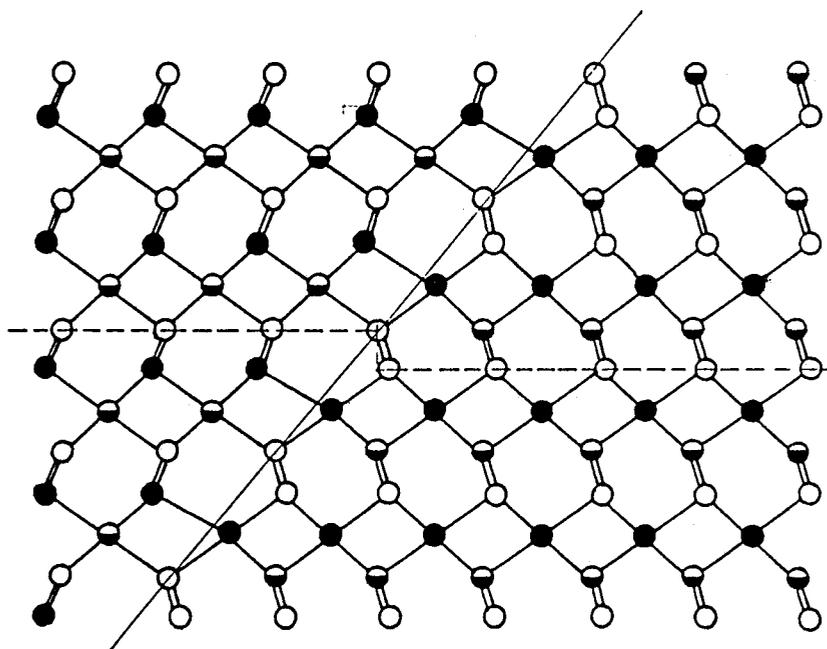
**Figure II-5:** Macle du Dauphiné vue en projection sur a) (0001)  
... b) (2110)



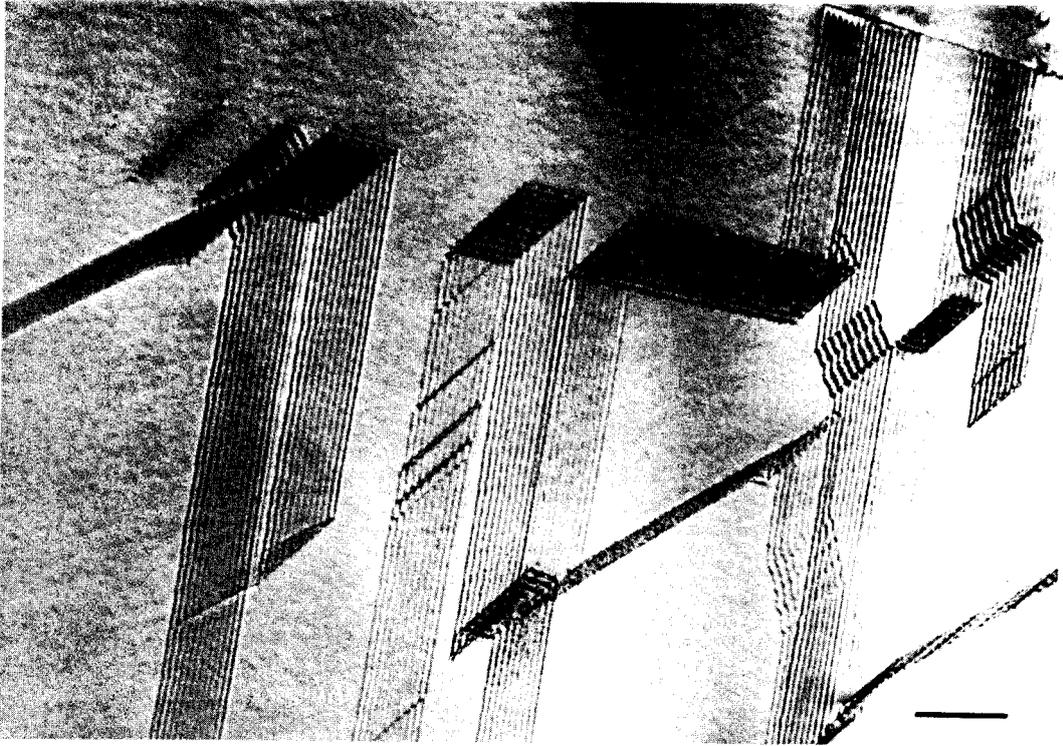
**Figure II-6:** Macles du Dauphiné observées dans une lame de quartz chauffée à 700°C c'est à dire au dessus de la transition  $\alpha$ - $\beta$ . Les macles se sont nucléées au refroidissement -  $g = 10\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

## II-2-b Macle du Brésil

L'existence de cette loi de macle est directement liée à l'énantiomorphisme. Si la matrice est droite, la macle est gauche et vice versa, de sorte qu'elles se correspondent dans un miroir de plan  $\{11\bar{2}0\}$ . Dans ce cas encore, le réseau de Bravais n'est pas affecté par la macle, mais il faut rompre des liaisons pour la réaliser. Ce type de macle existe aussi bien en phase  $\alpha$  qu'en phase  $\beta$ . La figure II-7 représente une macle du Brésil de plan d'accolement  $\{10\bar{1}1\}$ .



**Figure II-7:** Macle du Brésil. Le plan d'accolement est du type  $\{10\bar{1}1\}$ , plan de figure  $\{11\bar{2}0\}$



**Figure II-8:** Macles du Brésil dans un cristal de quartz naturel  
 $g = 0111$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

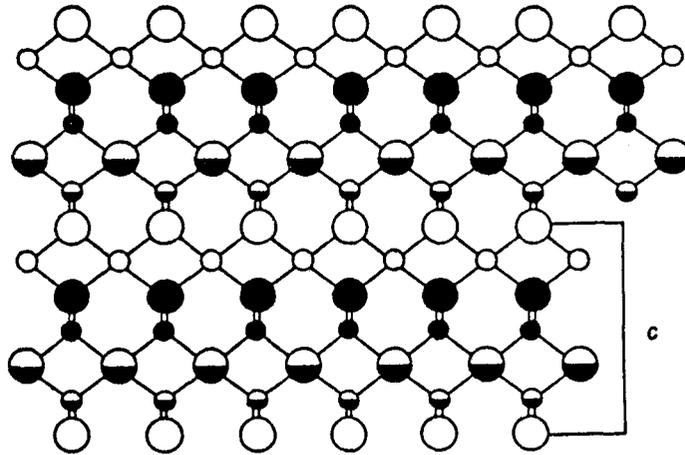
### II-3 LA BERLINITE $\text{AlPO}_4$ : UN ANALOGUE STRUCTURAL DU QUARTZ

La berlinite peut être considérée comme le composé III-V du quartz. Pour passer du quartz à la berlinite, il suffit de substituer 50 % des Si par des Al et les autres 50 % par des P. Ces Al et P sont arrangés en couches parallèles successives Al et P selon l'axe  $c$ . La structure cristalline de la berlinite  $\alpha$  est semblable à celle du quartz  $\alpha$ : même réseau cristallin, même groupe ponctuel, mêmes éléments de symétrie... Les paramètres cristallins sont très proches de ceux du quartz, excepté pour le paramètre  $c$  qui est le double de celui du quartz puisque la structure présente une séquence Al-O-P-O-Al-O-P. On a en effet aux conditions ambiantes:

$$a_{\text{AlPO}_4} = 4,943 \text{ \AA} \quad \text{\AA \textit{a} comparer \AA} \quad a_{\text{SiO}_2} = 4,914 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{AlPO}_4} = 10,947 \text{ \AA} \quad \text{\AA \textit{a} comparer \AA} \quad 2c_{\text{SiO}_2} = 10,808 \text{ \AA}$$

La figure II-9 représente une vue simplifiée de la structure de la berlinite  $\alpha$  montrant l'alternance Al-P.



**Figure II-9:** Projection de la structure  $\text{AlPO}_4$  suivant  $[1120]$   
(les petits cercles représentent les atomes d'aluminium, les plus grands  
représentent les atomes de phosphore)

Comme le quartz, la berlinite est élaborée par voie hydrothermale. Cette technique est néanmoins plus difficile à mettre en œuvre dans le cas de la berlinite du fait de sa grande inertie chimique, et de sa solubilité inverse dans la plupart des solvants. Il faut alors recourir à des solutions acides concentrées, ce qui a nécessité une adaptation des méthodes de croissance utilisées pour le quartz. Tout comme dans le cas du quartz il y a vingt ans, d'importantes quantités d'eau peuvent être incorporées au cours de la croissance. Ce n'est que très récemment que l'on a su élaborer des cristaux de berlinite assez secs (Philipot et al. (1988)) c'est à dire contenant moins de 100 ppm d'eau. La berlinite présente de nombreuses analogies de comportement avec le quartz notamment du point de vue de la plasticité à ceci près que l'existence de liaisons faibles (Al-O) autorise la déformation plastique dans des conditions

beaucoup plus accessibles que pour le quartz (température). Un adoucissement hydrolytique a également pu être mis en évidence dans la berlinite. Quant aux défauts de réseau, ils y sont essentiellement semblables à ceux du quartz, on y trouve les mêmes macles et probablement les mêmes défauts liés à l'eau ainsi qu'un défaut du type  $(Al)_p + 2H^+$  lié à une éventuelle non-stœchiométrie. Pour plus de détails sur la berlinite, on se reportera à Boulogne (1987).



## **CHAPITRE III**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**



Le présent travail est essentiellement un travail expérimental basé sur des techniques parfois assez lourdes comme l'emploi de hautes pressions (jusqu'à 1000 MPa) où la microscopie électronique en transmission comme moyen d'investigation. Ce chapitre a pour but de regrouper les descriptions des différents matériels et des techniques expérimentales.

### III-1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique d'investigation particulièrement bien adaptée à l'étude des défauts de réseau et des mécanismes de déformation plastique. Il n'est pas dans notre propos de développer la théorie générale du contraste en microscopie électronique. Nous nous contenterons dans ce paragraphe de donner quelques précisions sur les techniques effectivement utilisées lors de cette étude c'est à dire ayant trait à la caractérisation de microstructures issues de la déformation ou de la précipitation dans des lames de quartz humide recuites.

Nous avons travaillé sur un microscope Jeol 200 CX sous une tension d'accélération de 200 kV.

#### III-1-a Caractérisation des dislocations

Les deux paramètres caractérisant une dislocation sont:

- l'orientation de la ligne de dislocation  $\mathbf{u}$
- le vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$

##### III-1-a- $\alpha$ Détermination du vecteur de Burgers

Un défaut cristallin (caractérisé par un champ de déplacement  $\mathbf{R}$ ) perturbera localement les conditions de diffraction sauf si le déplacement est parallèle à la famille de plans réflecteurs de normale  $\mathbf{g}$  ( $\mathbf{g}$  est également appelé vecteur de diffraction), c'est à dire si:

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0$$

Dans le cas d'une dislocation coin en milieu élastique isotrope, l'expression analytique du champ de déplacement comporte deux termes qu'il faut annuler simultanément pour donner lieu à une extinction totale. Il faut alors remplacer le critère d'extinction ci-dessus par deux relations:

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

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

Malgré sa structure cristalline rhomboédrique, le quartz n'est pas très anisotrope du point de vue élastique et le critère de non contraste ci-dessus (établi en toute rigueur pour des matériaux isotropes) s'applique de façon tout à fait satisfaisante.

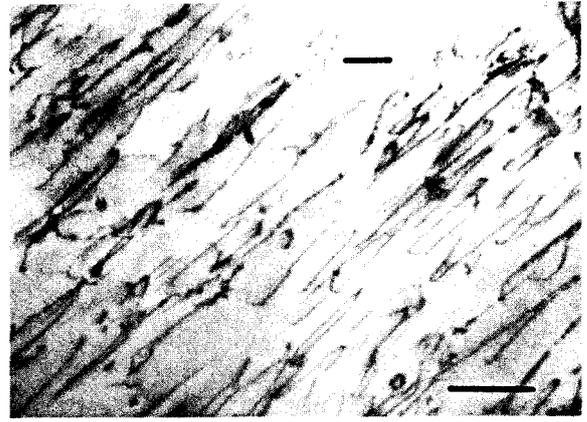
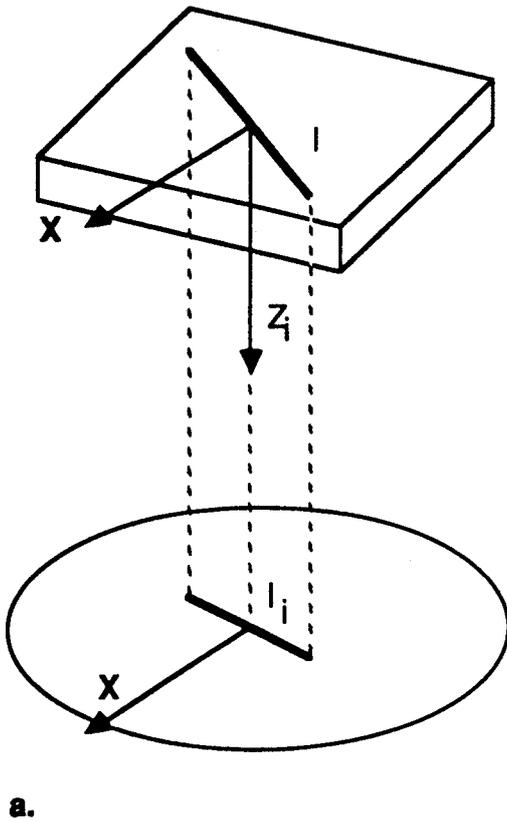
Les diffractions présentant le plus grand facteur de structure sont du type  $\{10\bar{1}1\}$ . Ce sont celles que nous avons utilisé le plus souvent pour visualiser les défauts. En outre, l'utilisation successive des conditions de diffraction  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{10\bar{1}0\}$  permet de distinguer les dislocations  $\mathbf{a}$  des  $\mathbf{c}$  (qui sont hors contraste pour  $\{10\bar{1}0\}$ ). Enfin, les divers vecteurs de Burgers  $\mathbf{a}$  peuvent être caractérisés par l'utilisation de trois réflexions du type  $\{10\bar{1}1\}$ , par exemple  $(10\bar{1}1)$ ,  $(01\bar{1}1)$  et  $(1\bar{1}01)$ . Si une dislocation est mise hors contraste par l'une de ces trois conditions de diffraction, son vecteur de Burgers ne peut être  $\mathbf{c}$ . Dans la pratique, il est extrêmement difficile d'enregistrer les micrographies correspondant à ces conditions de diffractions (et éventuellement les diffractions elles mêmes!) sans induire des dégâts d'irradiation.

L'identification des dislocations  $\mathbf{c}+\mathbf{a}$  est plus délicate, puisqu'en effet, les conditions d'extinction sont différentes pour  $\mathbf{c}+\mathbf{a}$  et pour  $\mathbf{c}-\mathbf{a}$ . Par exemple avec un vecteur de Burgers  $\mathbf{c}+\mathbf{a}_1 = 1/3 [2\bar{1}13]$ , la dislocation sera hors contraste avec  $(10\bar{1}1)$ ,  $(1\bar{1}01)$  et  $(01\bar{1}0)$  et sera en contraste avec  $(10\bar{1}0)$  et  $(1\bar{1}00)$ . Le problème consiste alors à avoir des lames orientées de telle façon que tous ces vecteurs de diffraction soient accessibles et à enregistrer les diverses micrographies sans produire trop de dégâts d'irradiation.

### III-1-a- $\beta$ Détermination de l'orientation des lignes de dislocations

La détermination de l'orientation  $u$  d'une ligne de dislocation est nécessaire pour déterminer les plans de glissement activés lors de la déformation. Cette connaissance de l'orientation est également importante pour déterminer le caractère (vis, coin, ...) de la dislocation et discuter éventuellement de sa structure de cœur et de son mécanisme de propagation.

L'image d'une ligne de dislocation sur une micrographie représente la projection parallèlement au faisceau d'électrons de la ligne de dislocation  $l$  sur le plan de l'écran. La ligne  $l$  se trouve donc dans le plan de projection défini par l'image de la ligne sur la photo et la direction de projection (faisceau électronique) normale au plan de la micrographie. Il suffit donc de réaliser plusieurs micrographies pour diverses inclinaisons de l'échantillon dans le microscope. La direction de la dislocation sera déterminée sur la projection stéréographique par l'intersection des plans de projection correspondants (figure III-1).



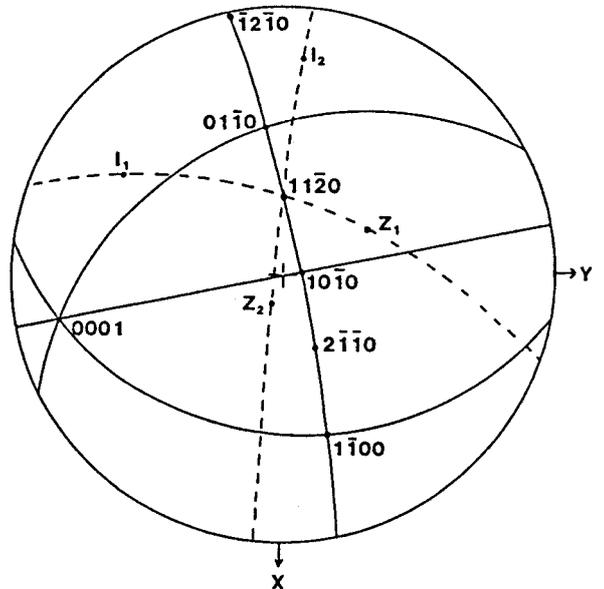
**Figure III-1**

Exemple de détermination de l'orientation d'une ligne de dislocation

a) Schéma de principe  
 b) Micrographie réalisée avec  $\tau_X = 34^\circ$  et  $\tau_Y = 20^\circ$

c) Même zone avec  $\tau_X = -7^\circ$   
 et  $\tau_Y = -12^\circ$   
 (Barres d'échelles: 1  $\mu$  m)

d) La direction de ligne repérée par le trait noir sur les micrographies est parallèle à la direction  $[11\bar{2}0]$



d.

### III-1-b Contraste des précipités

Nous avons extensivement utilisé la MET pour étudier l'évolution de la précipitation de l'eau dans le quartz. L'observation de lames correspondant à des stades avancés de la précipitation ne pose pas de problème particulier puisqu'il s'agit d'observer des dislocations, et des bulles aux dimensions parfois importantes. En revanche lorsque l'on étudie les premiers stades de la précipitation ou même des échantillons non recuits on est amené à observer et à caractériser des petits défauts. La question qui se pose alors est de savoir jusqu'à quelle taille nous serons capable de détecter ces défauts.

Précisons tout d'abord quels sont les types de défauts que nous sommes susceptibles de rencontrer. Les précipités, dans le cas qui nous intéresse, sont des petites bulles remplies d'eau. Si la pression interne est faible, une petite bulle est équivalente à une cavité vide de la structure. Un tel objet s'il est petit ne donnera lieu qu'à un faible contraste (contraste de phase voir Van Landuyt et al. (1965), Charai et Boulesteix (1983)) et ne sera que difficilement détectable. Si le fluide présent dans cette bulle est sous pression, la déformation élastique de la matrice autour de la bulle donnera lieu à un contraste (contraste de déformation de matrice) qui permettra plus facilement de détecter la bulle.

Le deuxième type de défaut que nous rencontrerons est constitué des petites boucles de dislocations sessiles. Ces défauts correspondent à l'insertion dans la matrice d'une petite lamelle de matière supplémentaire (dans le cas des boucles interstitielles, il s'agit sinon d'une accumulation de lacunes dans le cas des boucles lacunaires) qui donne également lieu à un contraste de déformation de matrice. En pratique nous détecterons donc soit les petites bulles sous pression, soit les bulles qui sont connectées à une petite boucle de dislocation (nucléée pour relaxer la pression interne justement). Nous donnons donc ci-dessous quelques précisions sur les images dues à un contraste de déformation de matrice.

Nous envisagerons tout d'abord le cas d'un centre de dilatation sphérique correspondant à une petite bulle contenant de l'eau sous pression. On peut facilement calculer le champ de

déplacement autour d'un tel objet. En utilisant les coordonnées sphériques avec l'origine au centre de la bulle, on a pour le champ de déplacement:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \quad u_r(r) &= Ar + B/r^2 \\ u_\theta &= 0 \\ u_\phi &= 0 \end{aligned}$$

Le champ de contrainte s'en déduit facilement par les lois de l'élasticité linéaire en milieu isotrope (constantes de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$ )

$$\begin{aligned} \sigma \quad \sigma_{rr}(r) &= (3\lambda+2\mu)A - 4\mu B/r^3 \\ \sigma_{\theta\theta}(r) = \sigma_{\phi\phi}(r) &= (3\lambda+2\mu)A + 2\mu B/r^3 \\ \text{les autres composantes} &\text{ sont nulles} \end{aligned}$$

A et B sont des constantes déterminées par les conditions aux limites:

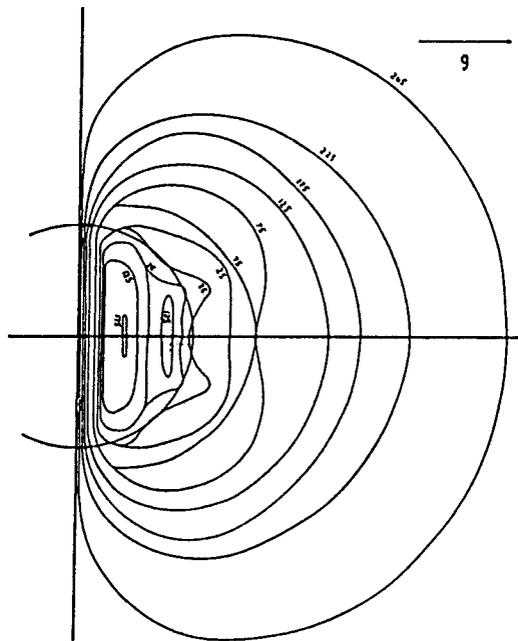
$$\sigma_{rr}(\infty) = 0 ; \sigma_{rr}(a) = -P + 2\gamma/a$$

où a est le rayon de la bulle, P est la pression interne et  $\gamma$  la tension superficielle du quartz en présence d'eau. Il vient alors  $A = 0$  et  $B = (P - 2\gamma/a) a^3 P / 4\mu$ . La tension superficielle n'est pas connue avec précision dans le quartz, nous utiliserons la valeur proposée par McLaren qui est de  $\gamma = 0,3 \text{ Jm}^{-2}$ . La composante radiale du champ de déplacement s'exprime alors:

$$u_r(r) = 3,6 \cdot 10^{-12} (aP - 0,6) (a/r)^2 \quad (\text{unités SI})$$

r étant nécessairement plus grand que a,  $u_r(r)$  est très petit, même au voisinage immédiat de la bulle sauf pour des pressions importantes. Par exemple pour une bulle de rayon  $a = 20 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  contenant de l'eau sous une pression de l'ordre de  $\mu/10$ , le déplacement est de  $u_r(r) = 0,5 \text{ \AA}$  à la surface de la bulle. De très petites bulles sous pression seront donc visibles grâce au champ de déformation qu'elles induisent dans la matrice. L'étude détaillée du contraste de ces objets a été faite par Ashby et Brown (1963 a) dans le cadre de la théorie dynamique du contraste. Ces auteurs montrent que les images obtenues sont en

forme d'ailes de papillon, symétriques, (figure III-2) si le défaut est situé au milieu de la lame. Pour des objets situés près des surfaces supérieures et inférieures de la lame, les images apparaissent asymétriques. Les images présentent une ligne dite de "non contraste" toujours perpendiculaire au vecteur de diffraction  $\mathbf{g}$ . L'extension de l'image perpendiculairement à  $\mathbf{g}$  le long de la ligne de non contraste donne une mesure précise du rayon  $a$ . La largeur de l'image (parallèlement à  $\mathbf{g}$ ) augmente avec le déplacement  $\mathbf{u}$  c'est à dire avec la pression  $P$ .



**Figure III-2:** Allure des images relatives à un centre de dilatation sphérique d'après Ashby et Brown (1963 a)

Les petites boucles de dislocations interstitielles donnent lieu à un contraste très comparable à celui d'un centre de dilatation sphérique (Ashby et Brown (1963 b)). Deux lobes sont encore séparés par une ligne de non contraste qui est maintenant indépendante de la direction de  $\mathbf{g}$ , mais qui est perpendiculaire au vecteur de Burgers ou à sa projection sur le plan perpendiculaire au faisceau. La largeur de l'image mesurée le long de la ligne de non contraste est à peu près égale au diamètre de la boucle.

La façon dont varie avec  $g$  la direction de la ligne de non contraste permet donc, en principe au moins, de distinguer une bulle (petit précipité) d'une boucle de dislocation (figure III-3) à condition de voir ces objets et de les distinguer de possibles dégâts d'irradiation.



**Figure III-3:** Précipitation dans un échantillon humide après recuit. L'absence d'une orientation unique pour les lignes de non contraste suggère que les défauts ainsi mis en évidence sont des petites boucles de dislocations -  $g = 10\bar{1}0$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

Le contraste, c'est à dire l'intensité (en champ clair ou sombre) de l'image par rapport à l'intensité du fond à coté de l'image varie avec la dimension de l'objet. Ashby et Brown considèrent qu'une variation de 5 % est détectable. Pour notre part, nous ne considèrerons que les variations de contraste qui seront appréciables de façon très manifestes à l'œil (disons 50 %). Le but de cette limitation est de ne pas confondre des objets avec d'éventuels dégâts d'irradiation. Nous considérons donc, avec cette importante marge de sécurité, que nous ne détectons pas d'objets dont la taille de l'image est inférieure à 15 nm.

Enfin, signalons ici l'intéret des observations utilisant la technique des faisceaux faiblement excités (Weak Beam) qui permettent d'obtenir des images plus fines dont la taille se rapproche de la taille de l'objet. De plus, d'éventuels dégâts d'irradiation ne seront pas visibles sur les

images en faisceaux faibles (ou ne le seront que pour des irradiations plus avancées).

### III-1-c Détermination de l'épaisseur des lames

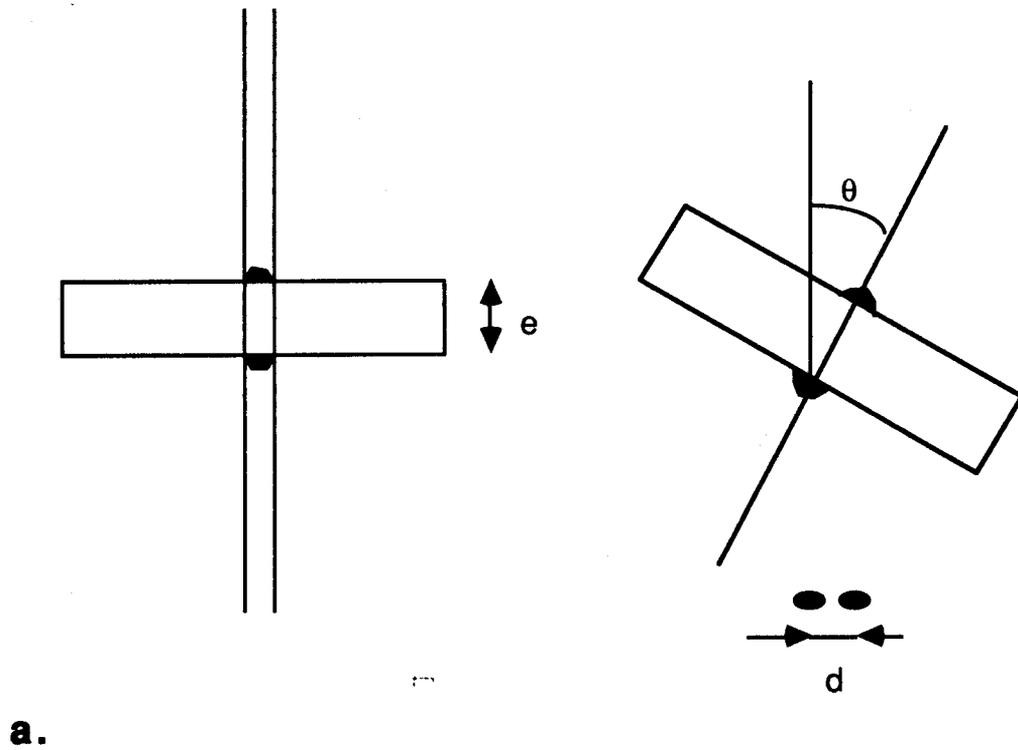
La connaissance de l'épaisseur est nécessaire pour évaluer la densité de précipités (diffusivité chapitre IV). L'importante sensibilité à l'irradiation électronique du quartz ainsi que les limitations du microscope, ne permettent pas d'utiliser la méthode des faisceaux convergents. Nous avons donc utilisé les taches de contamination. On focalise un faisceau le plus fin possible (condenseur 1 focalisé au maximum, émission poussée) sur un point de la zone étudiée, la lame étant positionnée à tilt nul. Deux petites taches de contamination se forment alors sur le trajet du faisceau, à l'entrée et à la sortie de la lame. On incline ensuite la lame d'un angle  $\theta$  connu et on mesure l'espacement des taches sur la micrographie (figure III-4). Ceci permet de remonter à l'épaisseur de la lame au point considéré:

$$e = d/\sin \theta$$

Cette méthode permet une détermination de l'épaisseur avec une précision d'autant meilleure que l'épaisseur est plus grande: pour une épaisseur typique de 2000 Å, cette précision est de l'ordre de 10 %.

### III-1-d Préparation des échantillons

La première étape consiste à orienter les échantillons. Dans notre cas, cette détermination est rendue particulièrement facile par l'emploi systématique de monocristaux synthétiques dont les faciès de croissance sont bien connus. Dans les rares cas où une confirmation s'est avérée nécessaire, nous avons utilisé la méthode de Laue en retour. Le tube à rayons X utilisé possède une anti-cathode de cuivre. Les conditions usuelles d'utilisation sont 40 kV, 25 mA, collimateur de 0.5 mm de diamètre pour un temps de pause de deux heures.



**Figure III-4:** Détermination de l'épaisseur des lames par la méthode des taches de contamination

a) principe

b) exemple de micrographie - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

Les lames sont ensuite découpées à l'aide d'une scie Buhler ISOMET utilisant des lames diamantées très fines. On peut ainsi découper des lames planes et parallèles de quelques centaines de microns. Le premier amincissement (mécanique) jusqu'à environ trente microns est réalisé à l'aide de papier abrasif au carbure de silicium (grade 1000 puis 1200 correspondant à des granulométries de 10 et 6  $\mu\text{m}$  respectivement). L'oxyde de cérium en poudre est ensuite utilisé comme abrasif pour enlever la zone écrouie et donner à la lame un poli miroir. Cet abrasif est particulièrement bien adapté au cas du quartz. Les lames sont ensuite collées sur de fines grilles de cuivre pour pouvoir les manipuler plus aisément.

L'amincissement final est réalisé par bombardement ionique de la surface par un faisceau d'argon accéléré sous une tension de 4.5 à 5 kV. Cette tension élevée est rendue nécessaire par l'emploi d'un angle d'attaque très faible: 15°. Le courant ionique est de l'ordre de 0.5 mA. L'amincissement est lent: respectivement 1 et 2  $\mu\text{m}$  par heure et par face pour les deux appareils Commonwealth IMMI IV et GATAN utilisés dans le laboratoire.

Le quartz est un isolant électrique. Nous déposons un film de 500 Å environ de carbone sur les échantillons pour éviter les problèmes de charges dans le microscope. Ce film est déposé par évaporation sous vide grâce à un arc électrique entre deux électrodes de carbone extrêmement pur (carbone pour spectroscopie).

### III-1-e Données cristallographiques relatives au quartz

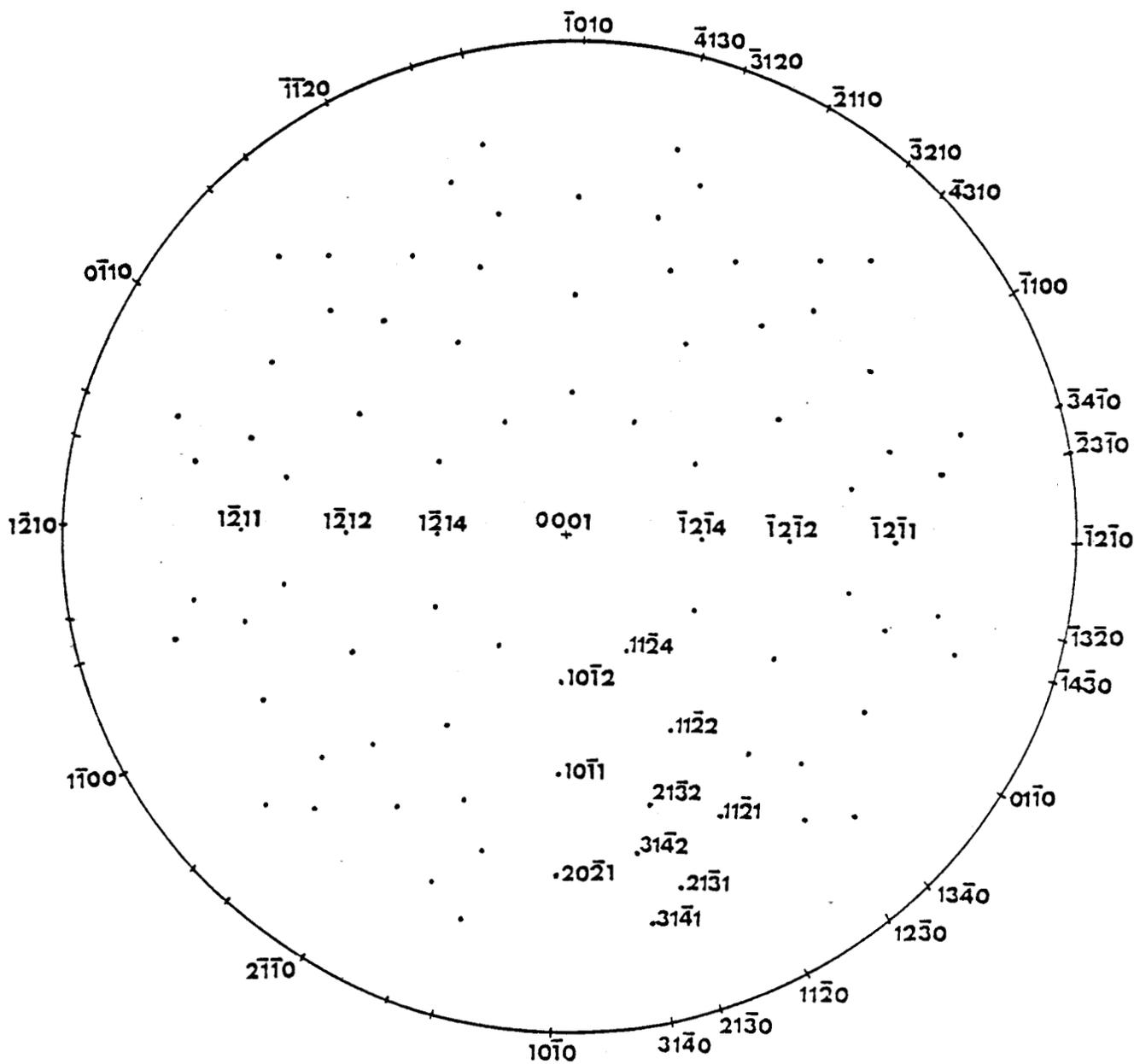
La détermination des conditions de diffraction ou la caractérisation des vecteurs de Burgers nécessitent la connaissance de certaines données cristallographiques comme les angles entre les plans, les facteurs de structures, ... Ces données sont reportées dans les tableaux III-1 et III-2. On trouvera également figure III-5 deux projections stéréographiques relatives au quartz  $\alpha$ .

$h_1 k_1 i_1 l_1$	$h_2 k_2 i_2 l_2$	$\theta$	
0001	20 $\bar{2}$ 1	68,51	
	30 $\bar{3}$ 2	62,30	
	10 $\bar{1}$ 1	51,78	
	20 $\bar{2}$ 3	40,25	
	10 $\bar{1}$ 2	32,42	
	10 $\bar{1}$ 3	22,94	
	10 $\bar{1}$ 4	17,62	
	11 $\bar{2}$ 1	65,55	
	11 $\bar{2}$ 2	47,72	
	11 $\bar{2}$ 3	36,25	
	11 $\bar{2}$ 4	28,81	
	10 $\bar{1}$ 0	11 $\bar{2}$ 0	30
		12 $\bar{3}$ 0	40,89
		13 $\bar{4}$ 0	46,10
01 $\bar{1}$ 0		60,00	

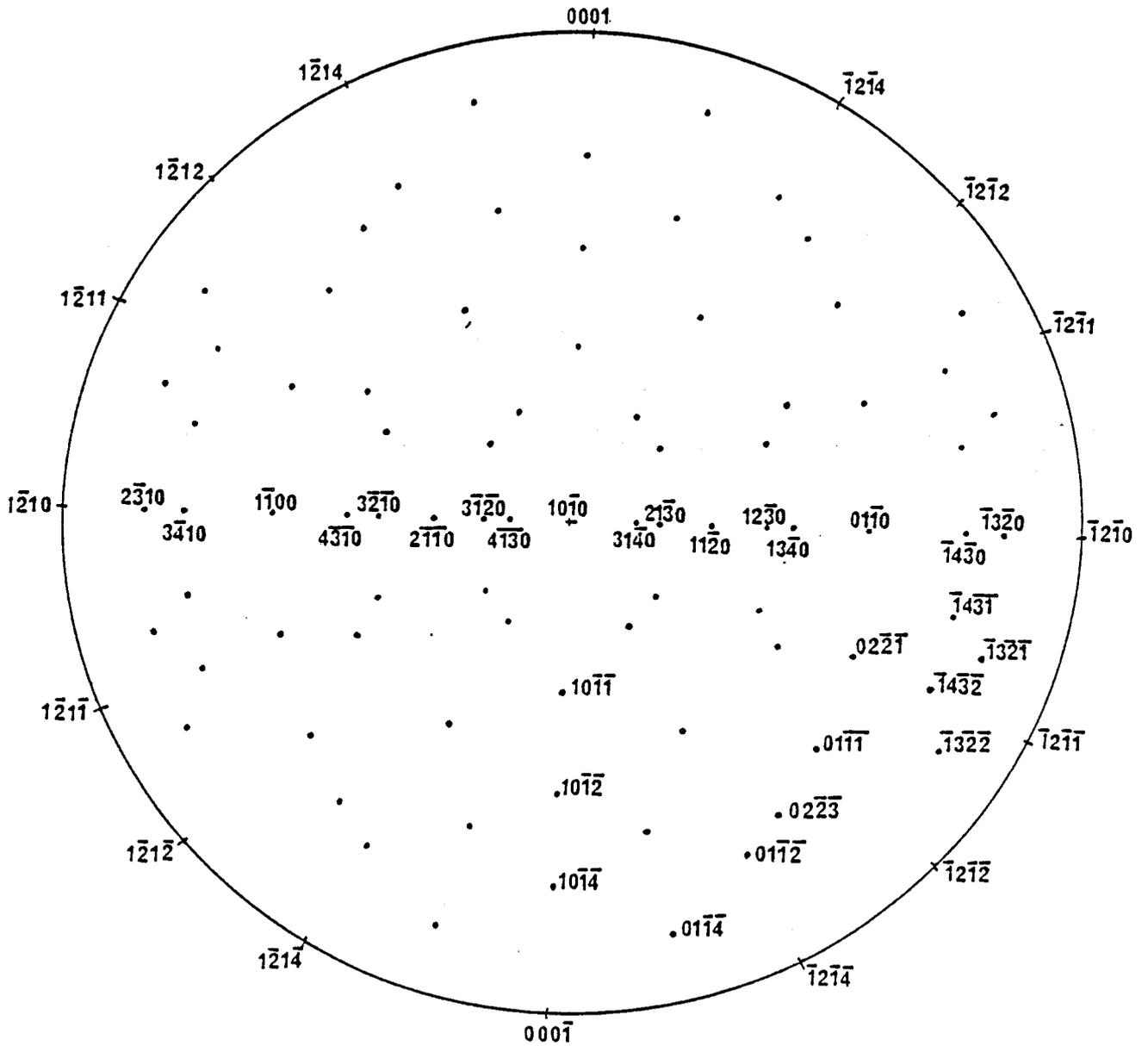
**Tableau III-1:** Angles entre les plans  $(h_1 k_1 i_1 l_1)$  et  $(h_2 k_2 i_2 l_2)$

$g = \{hkl\}^*$	$1/d \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	$d \text{ (\AA)}$	$F_g^2$	$\xi_g \text{ (\AA)}$
{0001}	0.185	5.405	0	
{0002}	0.370	2.703	0	
{0003}	0.555	1.802	0.833	15500
{0004}	0.740	1.351	0	
{0005}	0.925	1.081	0	
{0006}	1.110	0.901	2.060	9800
{10 $\bar{1}$ 0}	0.235	4.255	26.659	2750
{10 $\bar{1}$ 1}	0.299	3.343	56.601	1900
			134.647	1200
{10 $\bar{1}$ 2}	0.438	2.281	20.842	3100
			4.702	6500
{10 $\bar{1}$ 3}	0.603	1.659	1.116	13500
			8.869	4750
{10 $\bar{1}$ 4}	0.776	1.288	15.124	3650
			0.809	15800
{11 $\bar{2}$ 0}	0.407	2.457	21.766	3050
{11 $\bar{2}$ 1}	0.477	2.236	6.267	5650
{11 $\bar{2}$ 2}	0.550	1.818	28.355	2660
{11 $\bar{2}$ 3}	0.688	1.453	6.971	5350
{11 $\bar{2}$ 4}	0.845	1.184	12.103	4100

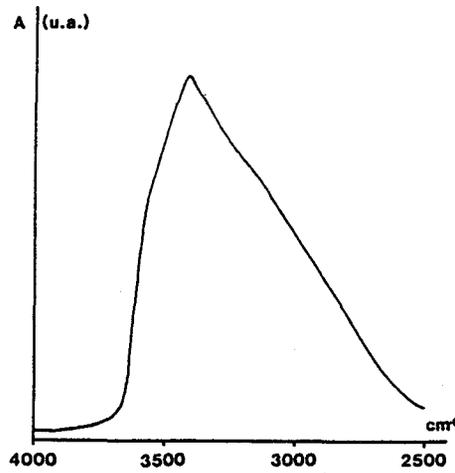
**Tableau III-2:** Valeur de  $1/d$ ,  $d$ ,  $F_g^2$ ,  $\xi_g$  pour quelques  $\{hkl\}$



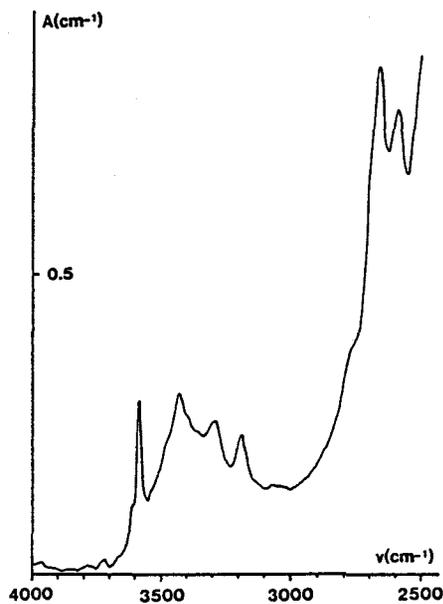
**Figure III-5.a:** Projection stéréographique du quartz, pôle (0001)  
(demi sphère supérieure)



**Figure III-5.b:** Projection stéréographique du quartz, pôle  $(1010)$   
(demi sphère supérieure)



**Figure III-6:** Large bande d'absorption infrarouge due à l'eau dans le quartz dans le quartz Bell - Ce spectre est obtenu par soustraction de deux spectres enregistrés dans deux régions voisines ayant des contenus en eau légèrement différents



**Figure III-7:** Exemple de spectre d'absorption infrarouge d'un quartz humide - quartz synthétique élaboré par Bell.

### III-2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE

Les modes de vibration des groupements OH<sup>-</sup> se situent vers 3000 cm<sup>-1</sup> pour les vibrations d'élongation. L'eau sous toutes ses formes (vapeur, liquide ou incluse dans les solides) absorbe donc la lumière infrarouge ce qui fait de la spectroscopie d'absorption dans ce domaine de longueur d'onde le moyen de caractérisation privilégié de l'eau dans le quartz. Nous distinguerons dans ce travail:

- la spectroscopie infrarouge entre 4000 et 2500 cm<sup>-1</sup>
- la spectroscopie proche infrarouge entre 5500 et 4000 cm<sup>-1</sup>

Cette distinction est apparemment arbitraire. Elle correspond en fait à deux types d'investigations n'utilisant pas les mêmes appareils, ne présentant pas les mêmes difficultés expérimentales et n'apportant pas les mêmes informations. Nous détaillons successivement ces deux méthodes.

#### III-2-a Spectroscopie d'absorption infrarouge

C'est la technique la plus ancienne et la plus utilisée pour caractériser l'eau, ou les groupements hydroxyls OH, dans le quartz (Wood (1960), Kats et Haven (1960), Brunner et al. (1961), Kats (1962), Dodd et Fraser (1965, 1967), Chakraborty et Lehmann (1976, 1978), Brice et Cole (1979), Iwasaki (1980)) et plus généralement dans les minéraux (Aines et Rossman (1984)).

Le domaine de longueur d'onde concerné se trouve dans la bande dite des 3 μm. En pratique nous nous plaçons entre 4000 et 2500 cm<sup>-1</sup>. L'absorption de l'eau dans le quartz se présente sous la forme d'une large bande d'absorption ("broad band" voir figure III-6) qui s'étend de 3000 à 3800 cm<sup>-1</sup>. A cette bande se superposent éventuellement des pics plus étroits qui sont généralement attribués à des complexes OH au voisinage d'une impureté (Kats (1962)). Un exemple de spectre est représenté figure III-7.

L'intérêt principal de cette technique est qu'elle permet d'accéder à la mesure de la quantité d'eau présente dans un cristal. La première calibration que nous décrirons est surtout utilisée dans le domaine de la microélectronique (Brice et Cole (1979)). La quantité d'eau est reliée au rapport des

absorptions à deux longueurs d'ondes différentes:  $3500 \text{ cm}^{-1}$  où l'eau absorbe et  $3900 \text{ cm}^{-1}$  où elle n'absorbe pas.

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{A_{3900 \text{ cm}^{-1}}}{A_{3500 \text{ cm}^{-1}}}$$

Cette mesure n'utilise cependant pas toutes les informations contenues dans le spectre. C'est ce qui en constitue la principale limitation.

Une autre technique plutôt utilisée parmi les minéralogistes intègre toutes les informations entre  $4000$  et  $2500 \text{ cm}^{-1}$  (voir la calibration correspondante dans Paterson (1982)). On retranche au spectre du quartz humide un spectre de quartz sec et on évalue l'intégrale d'absorption.

$$c_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (ppm)} = \int_{2500 \text{ cm}^{-1}}^{4000 \text{ cm}^{-1}} \frac{A(\nu)}{e} d\nu - \int_{2500 \text{ cm}^{-1}}^{4000 \text{ cm}^{-1}} \frac{A_0(\nu)}{e_0} d\nu$$

où  $A$  est l'absorption et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon. La deuxième intégrale représente la contribution du réseau à l'absorption; elle est déterminée à partir d'un échantillon témoin le plus sec possible dont le choix est particulièrement important. Nous utilisons finalement un cristal très sec de la SICN<sup>1</sup> pour lequel:

$$\int_{2500 \text{ cm}^{-1}}^{4000 \text{ cm}^{-1}} \frac{A_0(\nu)}{e_0} d\nu = 240 \text{ cm}^{-2}$$

Cette calibration correspond à des spectres enregistrés en lumière non polarisée sur des lames plan de base (donc isotropes).

---

<sup>1</sup> Société Industrielle du Combustible Nucléaire Anancy

Tous nos spectres ont été enregistrés à température ambiante et en lumière non polarisée à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 882 du laboratoire de Chimie Macromoléculaire<sup>2</sup>. La résolution choisie est de  $2,4 \text{ cm}^{-1}$ . Ce spectromètre est à double faisceau ce qui permet de s'affranchir convenablement de l'absorption due à l'eau atmosphérique, en effet le faisceau de référence parcourt (à quelques millimètres près) le même trajet dans l'air que le faisceau servant à la mesure. On découpe dans les échantillons convenablement orientés une lame à faces parallèles. Cette lame est polie optiquement à l'oxyde de cérium. Les échantillons ont généralement une épaisseur comprise entre 0.2 et 1 cm. Les spectres n'étant pas numérisés à la sortie du spectromètre, l'intégrale d'absorption est évaluée en planimétrant la courbe.

### III-2-b Spectroscopie d'absorption proche infrarouge

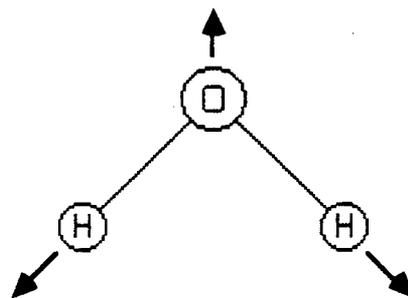
L'absorption infrarouge présente l'inconvénient de ne fournir que très peu d'information sur la nature des défauts liés à l'eau. Aines et Rossmann (1984) ont montré que d'autres modes de vibration des groupes hydroxyls dans le proche infrarouge permettaient de séparer la contribution de l'eau moléculaire de celle des défauts ponctuels. Cette méthode était utilisée dans le cas des verres (Bartholomew et al. (1980), Stone et Walrafen (1982), Stolper (1982)) ou dans d'autres variétés de la silice comme l'opale (Langer et Flörke (1974)) ou la calcédoine (Flörke et al. (1982)). Ces corps peuvent en effet contenir des teneurs en eau importantes ce qui rend la méthode plus facile à mettre en œuvre car sa sensibilité est nettement plus faible que celle de la spectroscopie infrarouge conventionnelle.

Les modes fondamentaux des vibrations liées à la molécule d'eau sont au nombre de trois (Hunt et Salisbury (1970)):

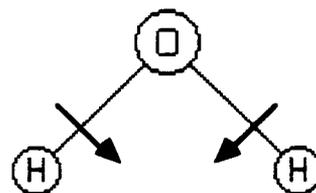
---

<sup>2</sup> Nous remercions C. Loucheux et X. Coqueret pour l'accès au spectromètre

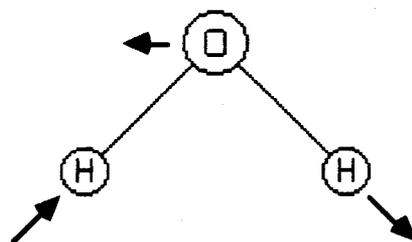
$\nu_1$  due à l'élongation symétrique des OH



$\nu_2$  due à la flexion de la molécule H-O-H



$\nu_3$  due à l'élongation asymétrique des OH



$\nu_2$  est spécifique de la molécule d'eau tandis qu'une vibration d'élongation du radical OH ou Si-OH doit présenter une fréquence proche de  $\nu_1$ .

Les fréquences correspondant à ces trois modes dans les différents états de l'eau sont reportées dans le tableau III-3.

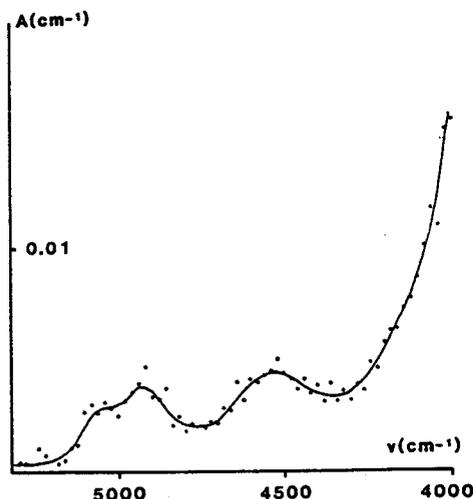
L'eau dans les minéraux et en particulier dans le quartz se traduit en proche infrarouge par des bandes d'absorption à 7000, 5200, 4500 et 3950  $\text{cm}^{-1}$  (voir tableau III-4). Les bandes à 5250 et 4500  $\text{cm}^{-1}$  traduisent les contributions respectives de l'eau moléculaire (flexion de H-O-H) et des liaisons Si-OH en élongation (Stolper (1982)). Les bandes situés à 7000 et 3950  $\text{cm}^{-1}$  intègrent les contributions des deux types de défaut. Il est donc possible en principe à partir d'un spectre s'étendant de 4000 à 5500  $\text{cm}^{-1}$  d'évaluer les quantités respectives d'eau moléculaire et d'hydroxyls (voir un exemple de spectre figure III-8).

	vapeur cm <sup>-1</sup>	liquide cm <sup>-1</sup>	glace cm <sup>-1</sup>
v <sub>1</sub>	3651.7	3219	3220
v <sub>2</sub>	1595	1645	1630-50
v <sub>3</sub>	3755.8	3445	3400

**Tableau III-3:** Valeurs des fréquences des trois modes de vibration de la molécule H<sub>2</sub>O dans les différents états de l'eau (d'après Hunt et Salisbury (1970))

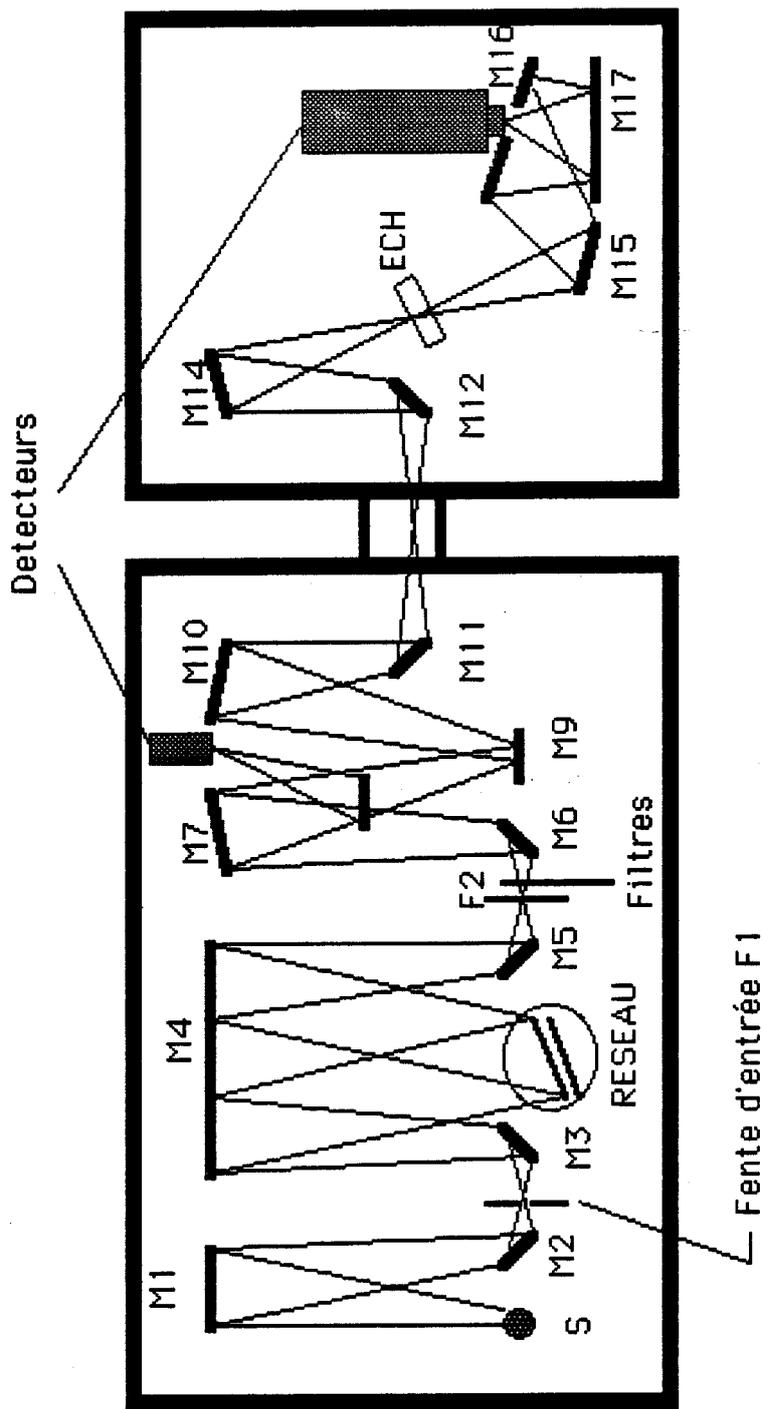
Position des pics	Espèce	Mode de vibration
7000 cm <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O et OH	1 <sup>ère</sup> harmonique de l'élongation (3500 cm <sup>-1</sup> )
5200 cm <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O	Elongation (3500 cm <sup>-1</sup> ) + flexion (1650 cm <sup>-1</sup> )
4500 cm <sup>-1</sup>	X-OH, (X≠H)	Elongation (3500 cm <sup>-1</sup> ) + flexion (e. g. Al-O-H à environ 950 cm <sup>-1</sup> )
4000 cm <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O et OH	Elongation (3500 cm <sup>-1</sup> ) + mode de réseau à environ 500 cm <sup>-1</sup>

**Tableau III-4:** Bandes d'absorption proche infrarouge dues à l'eau dans les minéraux d'après Aines et al. (1984)



**Figure III-8:** Exemple de spectre proche infrarouge - Quartz Bell. Noter les deux bandes d'absorption dues à l'eau moléculaire et aux défauts ponctuels

Nous avons enregistré nos spectres à l'aide d'un spectromètre réalisé au laboratoire pour des expériences de photoconductivité et d'absorption optique sur des semiconducteurs entre 0,7 et 2,8  $\mu\text{m}$  mais il était aisément adaptable à notre problème à condition de travailler à température ambiante. Ce spectromètre possède un faisceau unique ce qui nécessite l'enregistrement, préalablement à chaque spectre, d'un spectre étalon qui sera retranché ensuite à la mesure. La contribution de l'eau atmosphérique est ainsi éliminée. Deux détecteurs mesurent pour chaque valeur la différence entre le flux incident et le flux à la sortie de l'échantillon ce qui permet de s'affranchir de l'erreur due aux fluctuations de l'intensité de la lampe. On peut également enregistrer des spectres en lumière polarisée en utilisant un filtre (Cambridge IGP 228) constitué d'un réseau de fils d'aluminium espacés de 0,12  $\mu\text{m}$  déposé sur un support de  $\text{BaF}_2$  transparent dans le proche infrarouge. La possibilité de travailler sous vide ou à basse température (jusqu'à l'hélium liquide) est réservée aux cristaux de petites tailles, donc pas au quartz! Les expériences réalisées sur la berlinite (Boulogne et al. (1988)) ont de toute façon montré le peu d'intérêt d'études NIR à basse température.



**Figure III-9:** Schéma du monochromateur utilisé pour enregistrer les spectres proches infrarouges

Les spectres couvrant la gamme de 5500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  sont enregistrés avec un pas de 20  $\text{cm}^{-1}$ . La résolution est donnée par la relation suivante:

$$\frac{d\lambda}{dr} = 110 \cos \Theta \quad (\text{\AA}/\text{mm})$$

où  $dr$  représente la largeur des fentes et  $\Theta$  l'angle repérant la position du réseau. Soit pour une largeur de fentes de 1,3 mm une résolution comprise entre 35 et 15  $\text{cm}^{-1}$ . L'enregistrement d'un spectre dure 2 heures.

Les spectres couvrant l'intervalle plus restreint compris entre 4760 et 4255  $\text{cm}^{-1}$  (pour l'étude plus fine du pic lié aux défauts ponctuels) sont enregistrés avec un pas de 10  $\text{cm}^{-1}$ . La largeur de fente étant toujours de 1,3 mm la résolution sera comprise entre 25 et 18  $\text{cm}^{-1}$ . L'enregistrement d'un spectre dure 4 heures.

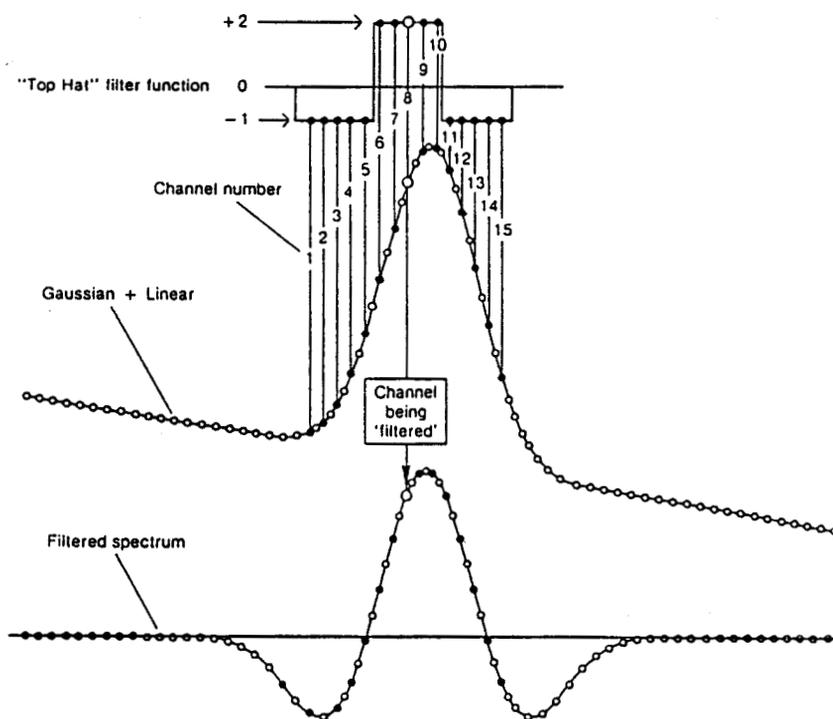
Le choix d'un pas inférieur à la résolution est motivé par la nécessité d'avoir un nombre de points minimum pour pouvoir traiter numériquement le spectre (lissage...). Quant à la valeur de la largeur de fentes elle pouvait difficilement être diminuée (pour augmenter la résolution) du fait de la faible intensité du signal. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, chaque point résulte de l'accumulation de 200 mesures.

Les spectres sont ensuite transférés du commodore CBM (attaché au spectromètre) à un Apricot où ils sont traités. La première étape du traitement correspond à un lissage. On décompose pour cela le spectre en série de Fourier puis on ne le reconstitue qu'avec les  $n$  premiers termes du développement (généralement  $n$  est compris entre 15 et 30). Le bruit correspondant aux fréquences élevées est ainsi éliminé.

Dans le cas des spectres enregistrés entre 4760 et 4255  $\text{cm}^{-1}$  où l'on étudie le pic relatif aux OH, l'étape suivante consiste à soustraire la ligne de base. Cette ligne de base constituée du pied du pic situé à 3400  $\text{cm}^{-1}$  varie d'un échantillon à l'autre et doit être soustraite pour pouvoir comparer deux spectres entre eux. La technique convenable

consiste à déterminer la gaussienne passant par les trois points situés à 7400, 5900 et 3850  $\text{cm}^{-1}$  où l'eau n'absorbe pas (Aines et al. (1984)). Nous ne pouvons pour des raisons de temps évidentes enregistrer des spectres sur un intervalle aussi large. Nous nous sommes donc contentés de soustraire une ligne de base linéaire entre 4760 et 4255  $\text{cm}^{-1}$ .

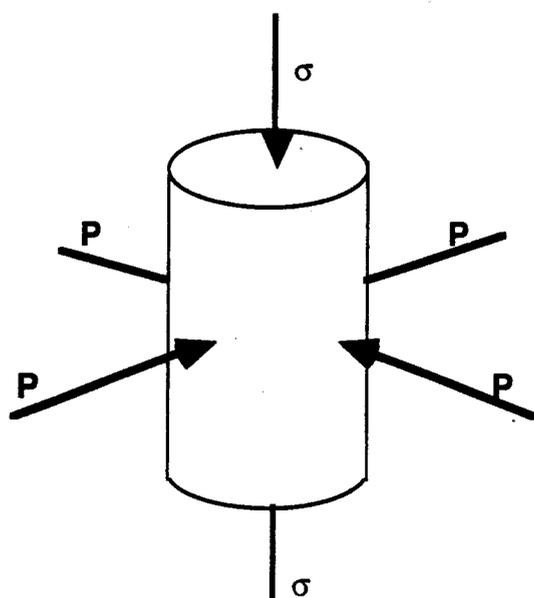
La première étape de la déconvolution du pic des OH en gaussiennes passe par l'application d'un filtre numérique qui permet de déterminer la position des pics. Cette opération remplace chaque point par une combinaison linéaire du point en question et de ses 14 premiers voisins affectés d'un coefficient égal à -1 pour les plus éloignés et +2 pour le point concerné et ses 4 premiers voisins (McCarthy et Schamber (1981)). Ce principe est illustré figure III-10. La suite de la déconvolution se fait en générant des gaussiennes aux positions ainsi déterminées et en comparant à l'écran la courbe calculée avec la courbe expérimentale.



**Figure III-10:** Description du filtre numérique nommé "Top Hat"

### III-3 DEFORMATION PLASTIQUE SOUS PRESSION DE CONFINEMENT

Le quartz est un matériau très dur qui ne peut être déformé expérimentalement que s'il contient de l'eau et si la température de l'essai est assez élevée. Dans le cas contraire, il explose par rupture fragile dans le domaine élastique. Il est possible d'étendre le domaine plastique en appliquant radialement une pression de confinement qui préviendra le développement et la propagation des fractures et permettra ainsi de déformer plastiquement sous fortes contraintes.



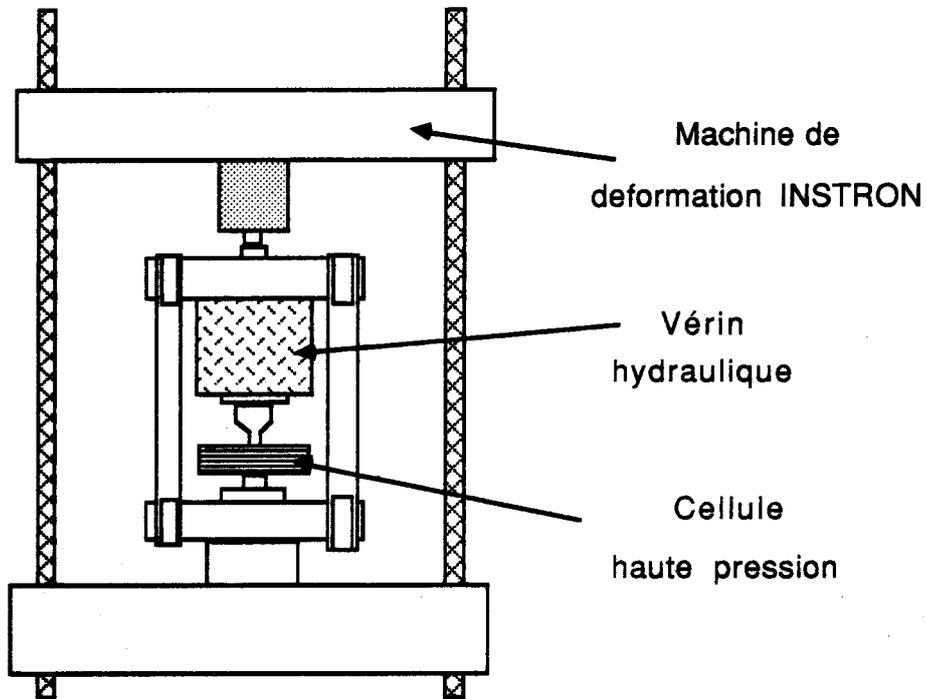
**Figure III-11:** Déformation plastique sous l'effet d'un déviateur  $\sigma$  sous une pression de confinement  $P$

Dans cette étude, la pression joue également le rôle d'une variable thermodynamique à part entière. Elle sera choisie de manière à ce que la déformation plastique se fasse dans le domaine de solubilité de l'eau dans le quartz.

Le principe consiste donc à comprimer par l'action du déviateur  $\sigma$  un échantillon entouré d'un milieu plastique (lui-même comprimé par le piston de pression de confinement) qui lui transmet une pression radiale ( $P$ ). Un four interne au milieu de confinement permet de travailler à des températures élevées. Le

montage comporte :

- un système hydraulique
- un système d'application de la contrainte
- une cellule haute pression



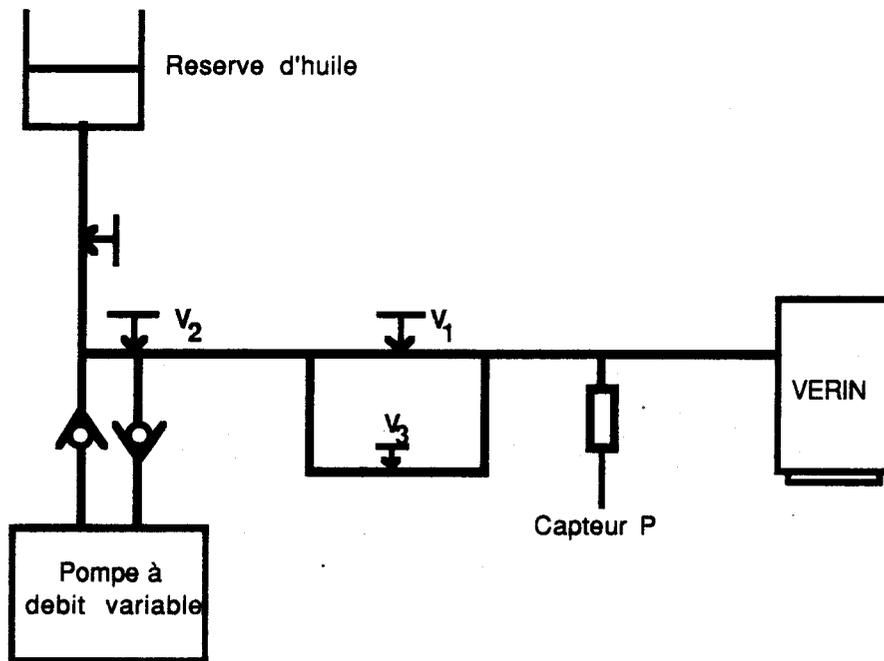
**Figure III-12:** Montage de déformation sous pression de confinement  
Schéma général

Nous décrivons ci-dessous les différents éléments de ce montage.

### III-3-a Système hydraulique

Il sert à alimenter un vérin hydraulique Enerpac de 93 tonnes. Le piston de grand diamètre de ce vérin appuie sur le piston de pression de confinement. Le rapport des diamètres extrêmes de ces pistons constitue l'amplificateur de pression. La pression d'huile maximale de 70 MPa correspond à une pression limite théorique de 2200 MPa dans la cellule. La pression affichée est mesurée à l'aide d'un capteur dans le circuit hydraulique.

Le vérin est alimenté par une pompe à débit variable qui permet de contrôler la vitesse de descente du piston. Le circuit hydraulique comporte deux vannes principales permettant respectivement d'isoler le vérin de la pompe ( $V_1$ ) et d'ouvrir le circuit vers le réservoir d'huile ( $V_2$ ) pour faire remonter le vérin et faire chuter la pression. Une microvanne supplémentaire  $V_3$  montée en parallèle sur  $V_2$  permet de dépressuriser de façon lente et contrôlée.



**Figure III-13:** Schéma du circuit hydraulique

### III-3-b Système de déformation

Le déviateur est transmis à l'échantillon grâce à un piston qui traverse le système de pressurisation (vérin, piston de pression de confinement, milieu de confinement). La force est appliquée sur ce piston à l'aide d'une machine de déformation Instron à vis dans laquelle se trouve le montage (figure III-12).

La cellule de force utilisée permet d'appliquer des forces jusqu'à 10000 kgf. Les vitesses de déplacement de la traverse mobile peuvent être très lentes: jusqu'à 5  $\mu$ /mn. Le

déplacement est déterminé à l'aide d'un capteur LVDT qui mesure la variation de longueur entre le haut des pistons de force et la partie inférieure du bâti.

### III-3-c Cellule haute pression

La cellule haute pression est constituée d'un anneau en acier maraging à haute limite élastique (nuance Marval 18<sup>3</sup>) contenant une âme précontrainte par frettage. La pression de confinement admissible par cette cellule est théoriquement limitée à 2000 MPa.

### III-3-d Circuit de refroidissement

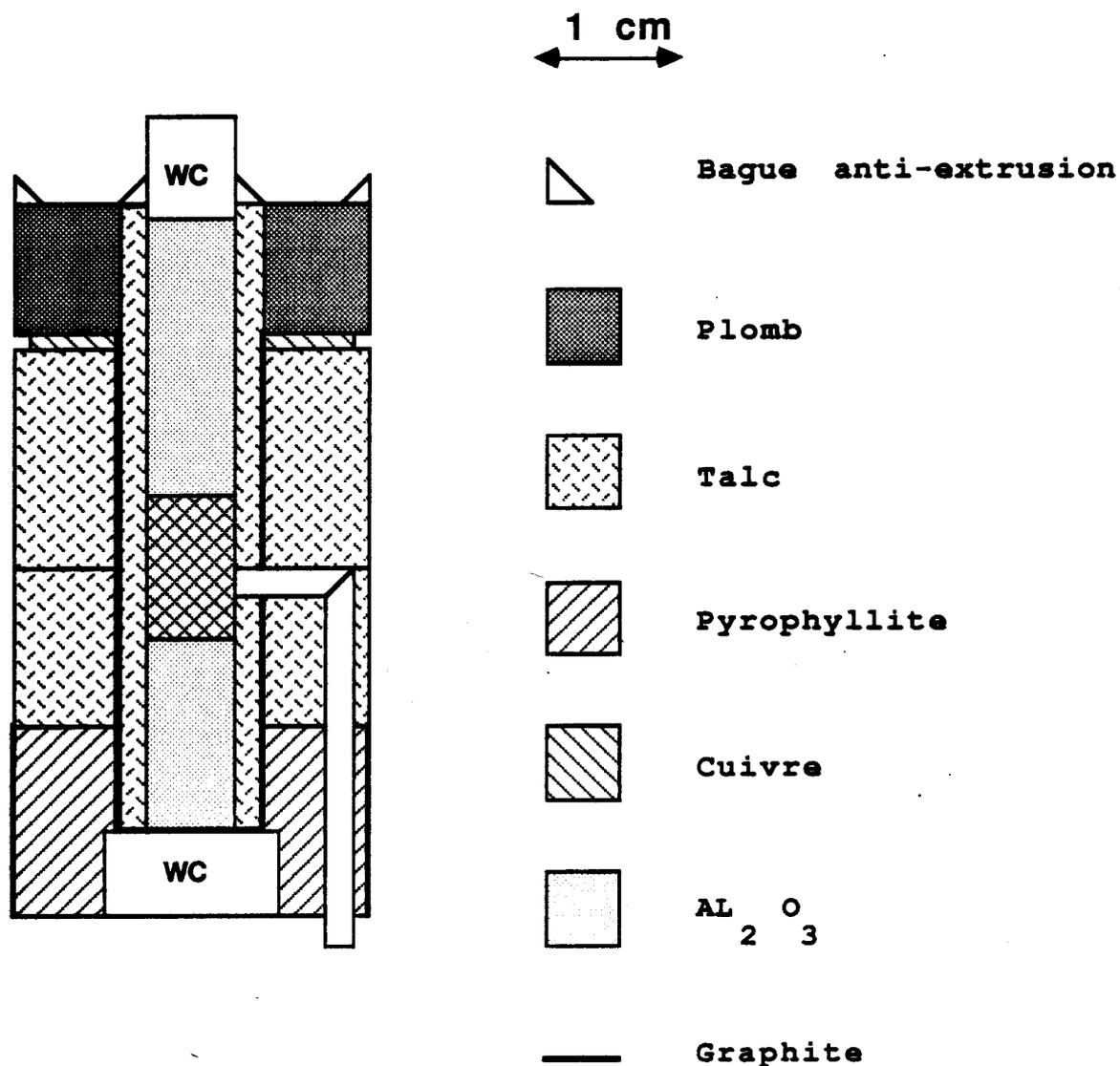
Les températures élevées souhaitées dans l'assemblage nécessitent un refroidissement énergique du montage. La partie la plus importante de ce circuit est constituée d'une chemise en laiton qui enveloppe la cellule haute pression et dans laquelle circule de l'eau froide. Deux bagues de laiton (refroidies à l'eau) sont également intercalées sous la base et entre le vérin et le piston de pression de confinement pour éviter de transmettre la chaleur au vérin et au bâti.

### III-3-e Assemblage haute pression

C'est la partie du système qui se trouve dans la cellule haute pression et qui contient l'échantillon. Le cahier des charges de ce type d'assemblage comporte les points suivants:

- il doit être constitué d'un matériau qui transmet bien la pression
- il doit induire le minimum de friction sur le piston qui applique la force
- il ne doit réagir chimiquement ni avec l'échantillon ni avec la cellule (même à haute température)
- il doit contenir un système interne de chauffage
- il doit laisser passer un thermocouple pour contrôler la température au voisinage de l'échantillon
- enfin il doit être raisonnablement facile à réaliser !

La figure III-14 représente l'assemblage que nous avons utilisé.



**Figure III-14:** Assemblage haute pression utilisé pour les expériences de déformation plastique

Cet assemblage comporte deux gaines concentriques réalisées en talc qui constitue donc le milieu transmetteur de pression. Le talc est un matériau couramment utilisé pour ce genre d'application qui a l'avantage de bien transmettre la pression et de n'induire que peu de friction. Il a

l'inconvénient de libérer de l'eau à relativement basse température et de se transformer progressivement en eau + enstatite + quartz à partir de 700°C ce qui limite son emploi à plus haute température. C'est donc un milieu de confinement "humide" dont l'influence sur la déformation est à considérer. Nous avons utilisé du matériau provenant des carrières de Luzenac (Ariège) dans lequel les gaines ont été carottées puis tournées.

Le four interne est constitué d'une feuille de graphite souple ("Papyex" de Carbone Loraine) de 0,2 mm d'épaisseur. Ce type de four, de réalisation facile, à une durée de vie qui dépend beaucoup de la température d'utilisation. Celle-ci est seulement de quelques heures à 800°C, ce qui est suffisant pour nos expériences.

La température est contrôlée au voisinage immédiat de l'échantillon grâce à un thermocouple Platine/Platine - 10% Rhodium. Le thermocouple est inséré dans une fine gaine d'alumine qui évite tout contact entre les fils eux mêmes et entre les fils et l'extérieur. Ces thermocouples sont bien sûr assez fragiles et leur rupture constitue la source principale d'échec des essais.

Notons encore que, dans le but de diminuer le plus possible les frictions, nous avons intercalé une fine feuille de Papyex entre le piston supérieur d'alumine (qui transmet la force uniaxiale) et la gaine intérieure de talc. De même, une feuille de Papyex entoure la partie inférieure de l'assemblage qui est en pyrophyllite (matériau moins lubrifiant que le talc). Enfin, avant d'être placé dans la cellule, l'assemblage est recouvert à l'extérieur d'une fine pellicule de graisse lubrifiante au sulfure de molybdène.

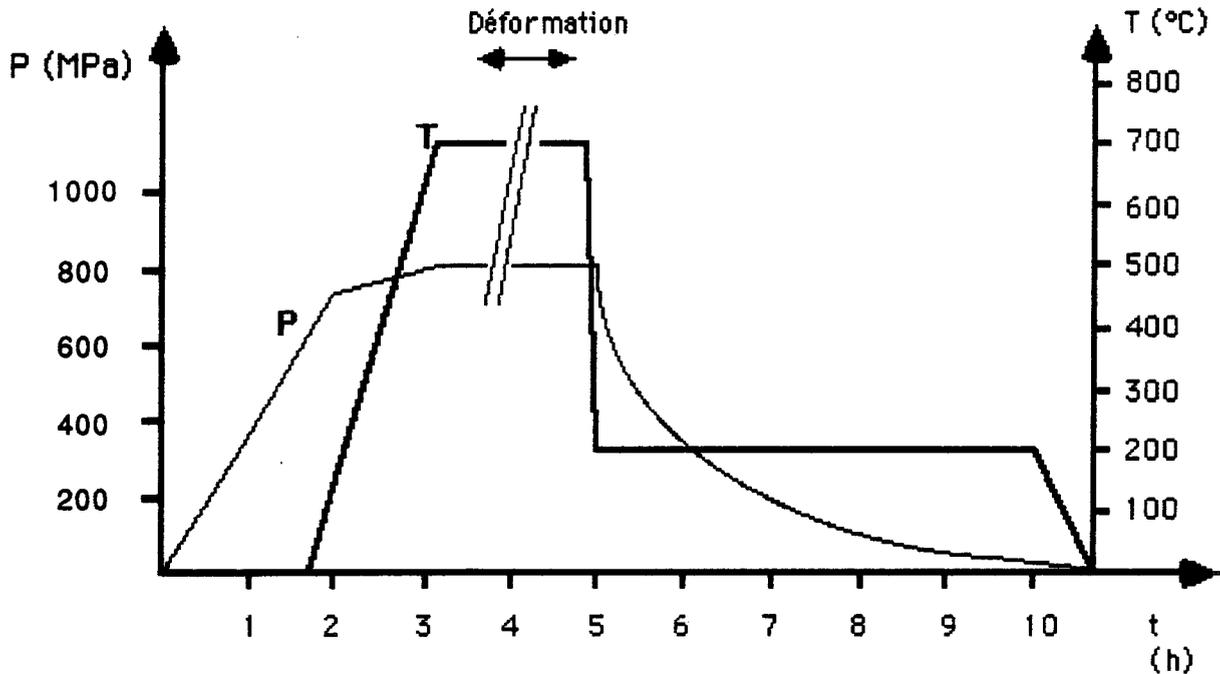
L'échantillon est serti dans une gaine de cuivre de diamètre extérieur 6 mm comportant en son centre un trou de section carrée de 4x4 mm<sup>2</sup>. Cette gaine est réalisée par électrodéposition sur une matrice de section 4x4 mm<sup>2</sup> en aluminium qui est ensuite dissoute chimiquement dans de la soude. Pour terminer, la gaine est ajustée aux cotes finales.

### III-3-f Déroulement de l'essai

La phase préliminaire de l'essai consiste à amener l'échantillon dans les conditions pression-température voulues. Elever d'abord la température permet d'appliquer la pression sur un système (milieu transmetteur de pression) plus "mou". On espère généralement éviter ainsi les risques de fracture. Dans notre cas, la pression a pour rôle d'empêcher la précipitation de l'eau. Le chauffage préalable à la pressurisation aurait des conséquences catastrophiques en faisant évoluer l'état de dispersion de l'eau avant la déformation. Nous avons donc choisi d'élever d'abord la pression jusqu'à une valeur légèrement inférieure à celle de l'essai (environ 750 MPa). Cette phase dure environ trois heures. Pendant cette mise sous pression, on abaisse la traverse de l'Instron de manière à équilibrer la contrainte verticale avec la pression radiale (déviateur nul correspondant à une pression hydrostatique).

La montée en température jusqu'à 700°C dure entre 30 et 45 mn. La dilatation de l'assemblage qui en résulte contribue à élever la pression jusqu'à la valeur finale souhaitée. Il faut veiller à conserver un déviateur nul pendant le chauffage. Les conditions thermodynamiques de l'essai sont alors établies: la déformation peut commencer.

Sitôt le taux de déformation souhaité atteint, on arrête la traverse et on abaisse rapidement (en quelques minutes) la température (sous pression) jusqu'à 200°C pour tremper la microstructure. Cette trempe entraîne une diminution de la pression et de la contrainte. La contrainte est ensuite ramenée à une valeur correspondant à l'application d'un déviateur de 100 MPa. Commence alors la lente baisse en pression (4 ou 5 heures) sous 100 MPa de déviateur apparent et à 200°C. Le chauffage n'est finalement coupé qu'à pression ambiante

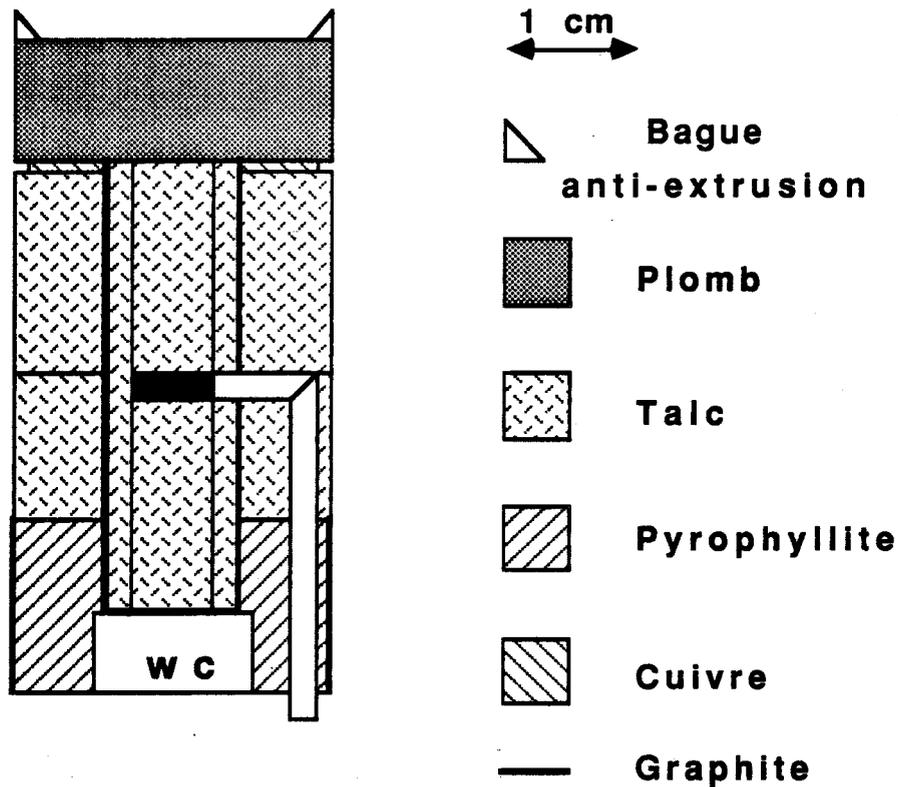


**Figure III-15:** Déroulement d'un essai

Nous avons réalisé au préalable des cycles d'essai sans déformation pour vérifier que la mise en pression et température de l'échantillon n'induisait aucun raccourcissement parasite. C'est bien ce que nous avons observé, en revanche, les échantillons sont systématiquement fissurés à l'échelle millimétrique. Ces fissures sont perpendiculaires à la direction de compression. Elles sont généralement attribuées à la décompression.

### III-3-g Recuit sous pression de confinement

Les expériences de recuit sous pression de confinement utilisent un montage dérivé de la machine de déformation de Griggs. Les modifications concernent le piston de pression de confinement qui est plein (c'est à dire sans le trou prévu pour laisser passer le piston de déformation) et l'assemblage. Cet assemblage (représenté figure III-16) comporte du talc tout autour de l'échantillon qui est plus petit pour mieux contrôler la température.

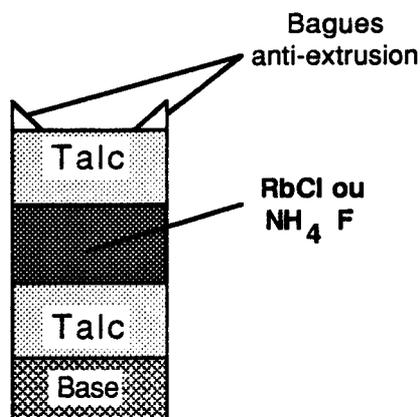


**Figure III-16:** Assemblage haute pression utilisé pour les expériences de recuit sous pression de confinement

### III-3-h Calibration de la pression

La valeur de la pression affichée au cours de l'essai correspond à la pression dans le circuit d'huile multipliée par le facteur d'amplification de pression (égal au rapport des diamètres extrêmes des pistons). Cette valeur ne correspond pas à la pression effectivement appliquée sur l'échantillon présent dans l'assemblage. La différence entre la pression affichée (correspondant à la pression appliquée par l'huile en amont du vérin) et la pression réellement subie par l'échantillon provient des diverses frictions inhérentes à l'appareillage et à l'assemblage. Les principales sources de frictions se trouvent au niveau du vérin, de la bague anti-extrusion et de l'assemblage. Une calibration de la pression de confinement est donc nécessaire et doit être réalisée dans des conditions aussi proches de celles de l'essai que possible.

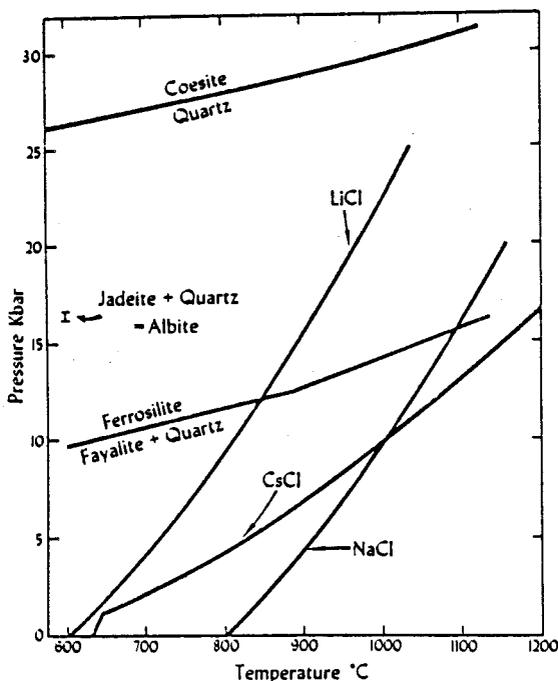
On utilise généralement pour réaliser ce genre de calibration des corps présentant des transitions de phases qui sont fonction de la pression. Ces transitions de phase doivent affecter un paramètre physique accessible dans les conditions de l'expérience; il s'agit souvent de la variation de volume mais d'autres paramètres peuvent être utilisés comme par exemple la résistivité électrique. A température ambiante, les transitions accessibles dans notre domaine de pression sont celles de  $\text{NH}_4\text{F}$  qui subit la transition I  $\rightarrow$  II à 360 MPa avec une variation de volume de -24% et la transition II  $\rightarrow$  III à 1150 MPa avec une variation de volume de -9.5% (Kaneda et al. (1968)), et de  $\text{RbCl}$  qui subit une transition de phase  $\text{Fm}3\text{m} \rightarrow \text{Pm}3\text{m}$  à 520 MPa associée à une variation de volume de  $6 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (Peyronneau et Lacam (1978)). Il est nécessaire, pour que la variation de volume au passage de la transition de phase soit détectable, de disposer d'un rapport volume d'échantillon / volume de l'assemblage suffisamment important. Il n'est donc pas possible de calibrer en configuration d'essai et l'assemblage comporte une part la plus importante possible de sel (voir figure III-17).



**Figure III-17:** Configuration de l'assemblage utilisé pour la calibration basée sur les transitions des sels  $\text{RbCl}$  et  $\text{NH}_4\text{F}$

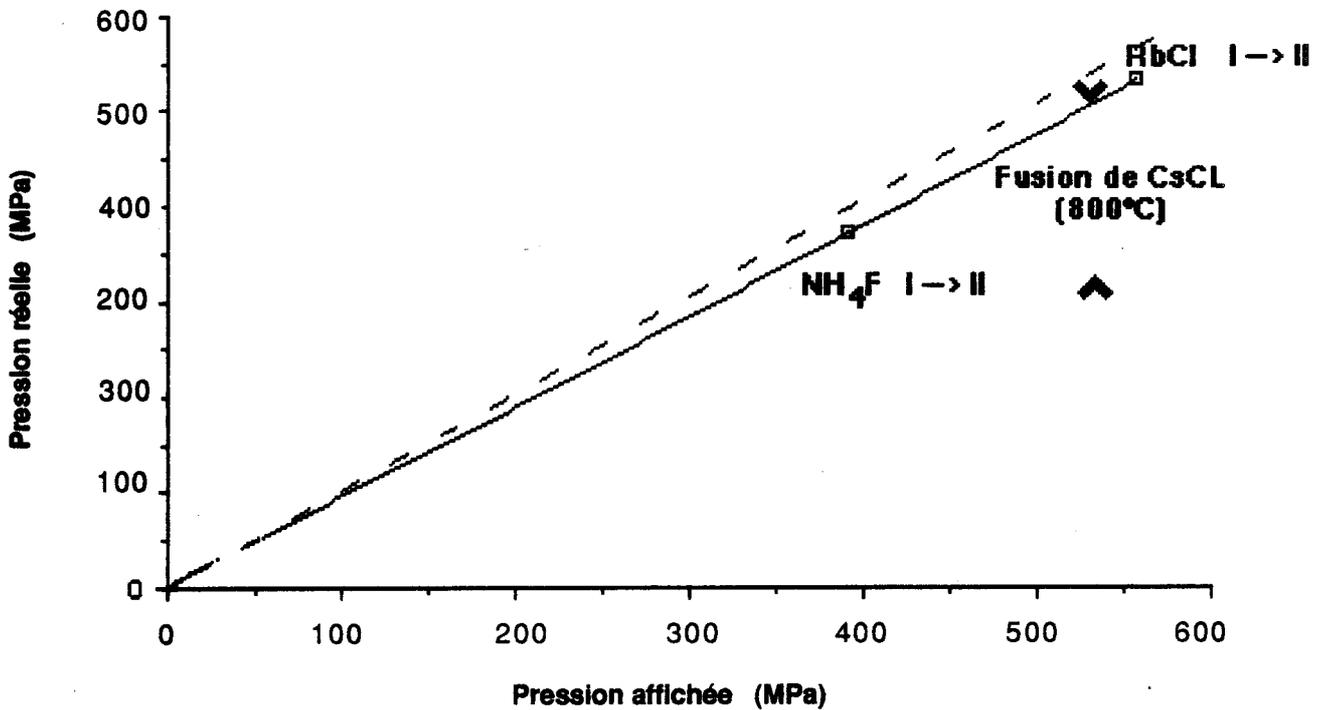
A plus haute température, on utilise généralement la fusion de sels comme  $\text{CsCl}$ ,  $\text{LiCl}$  ou  $\text{NaCl}$  (figure III-18). Ces courbes présentent l'inconvénient d'avoir une pente assez

importante en fonction de la température. L'incertitude sur la température se répercute alors sur la détermination de la pression. La réaction ferrosilite  $\leftrightarrow$  fayalite + quartz est moins sensible à la température. La réaction jadéite + quartz  $\leftrightarrow$  albite a été très bien calibrée lors d'une étude regroupant de nombreux laboratoire de hautes pressions (Johannes et al. (1971)) et représenterait de ce fait une possibilité très intéressante si elle ne se situait à la limite des possibilités de notre montage.



**Figure III-18:** Calibration de la pression - Quelques transitions utilisables d'après Bohlen (1984)

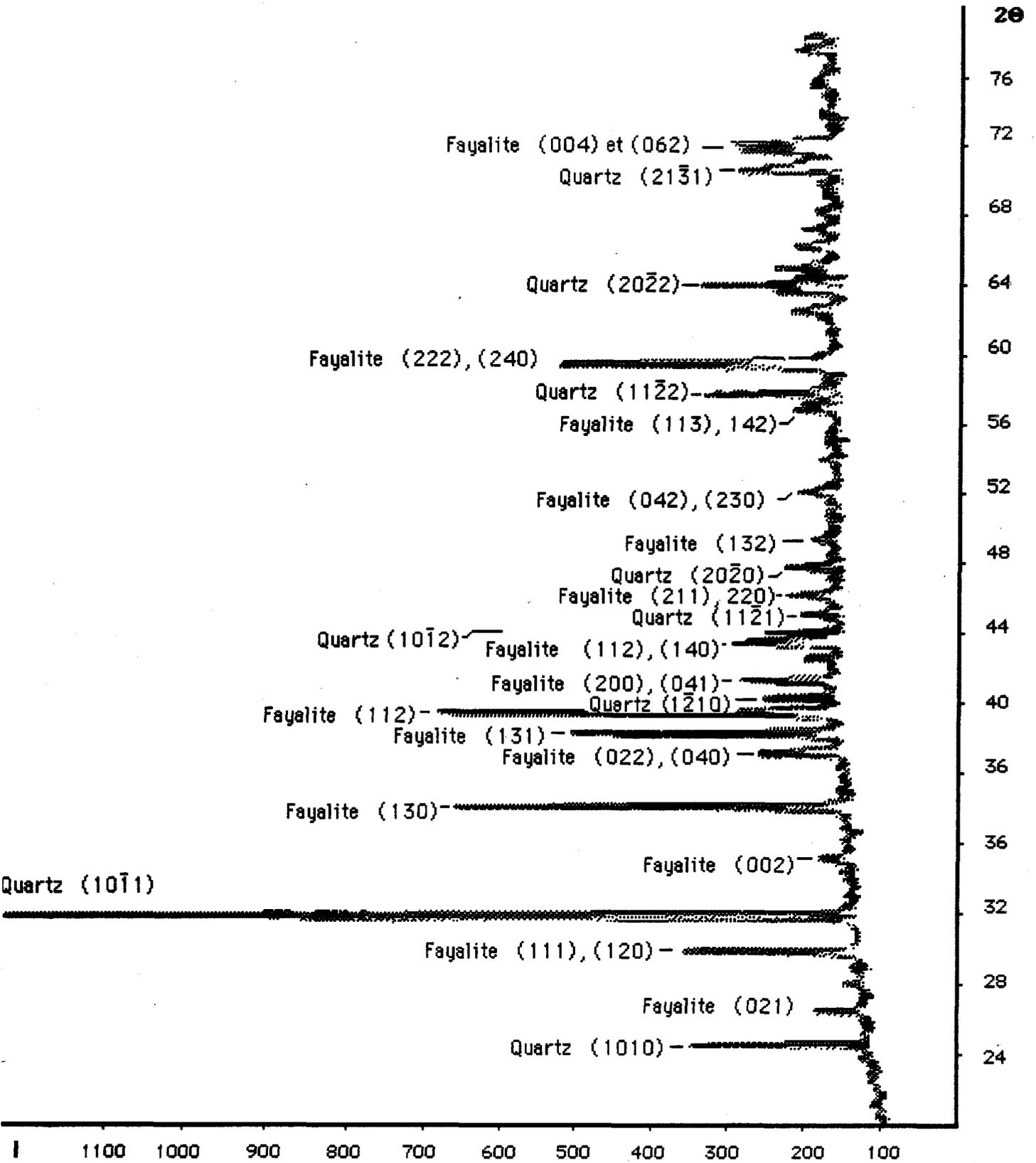
La calibration de la pression a déjà été réalisée dans notre laboratoire par J. Ingrin jusqu'à 600 MPa. Ses résultats sont présentés figure III-19.



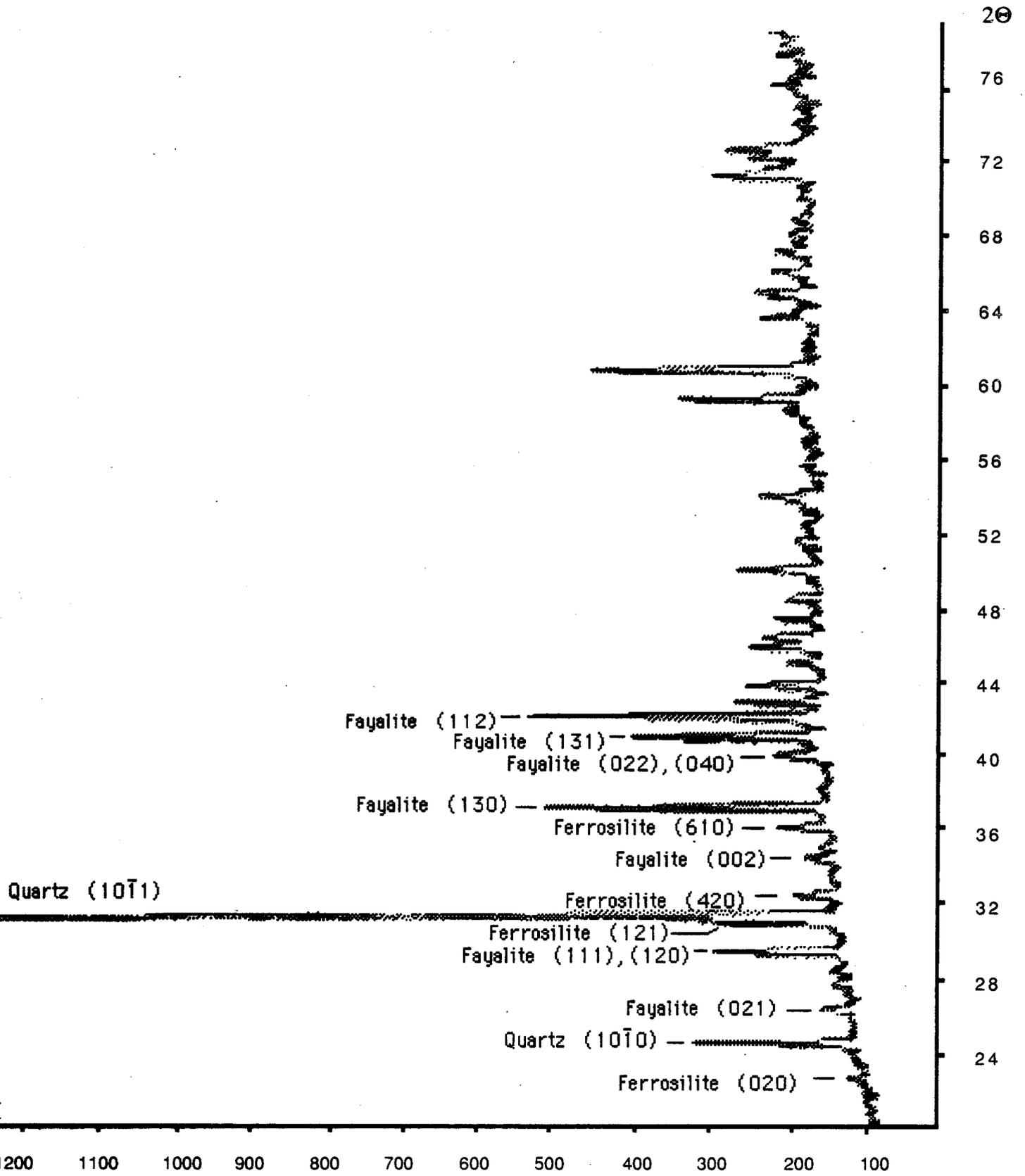
**Figure III-19:** Calibration de la pression jusqu'à 600 MPa d'après J. Ingrin

Cette calibration se base sur les transitions de  $\text{NH}_4\text{F}$  et  $\text{RbCl}$  déjà mentionnées ainsi que sur la fusion de  $\text{CsCl}$  à  $800^\circ\text{C}$ . La calibration utilisant la fusion de  $\text{CsCl}$  est réalisée en recuisant, à  $800^\circ\text{C}$  et sous différentes pressions de confinement, des capsules d'argent contenant du  $\text{CsCl}$  et une petite bille métallique placée au milieu du sel. Lorsque le sel fond, la petite bille tombe au fond de la capsule témoignant qu'il y a eu fusion. La pression maximale pour laquelle il y a fusion se trouve alors encadrée; c'est cet encadrement qui est représenté figure III-19. On constate que l'écart à la pression nominale reste faible dans cette gamme de pression (de l'ordre de 50 MPa à 520 MPa).

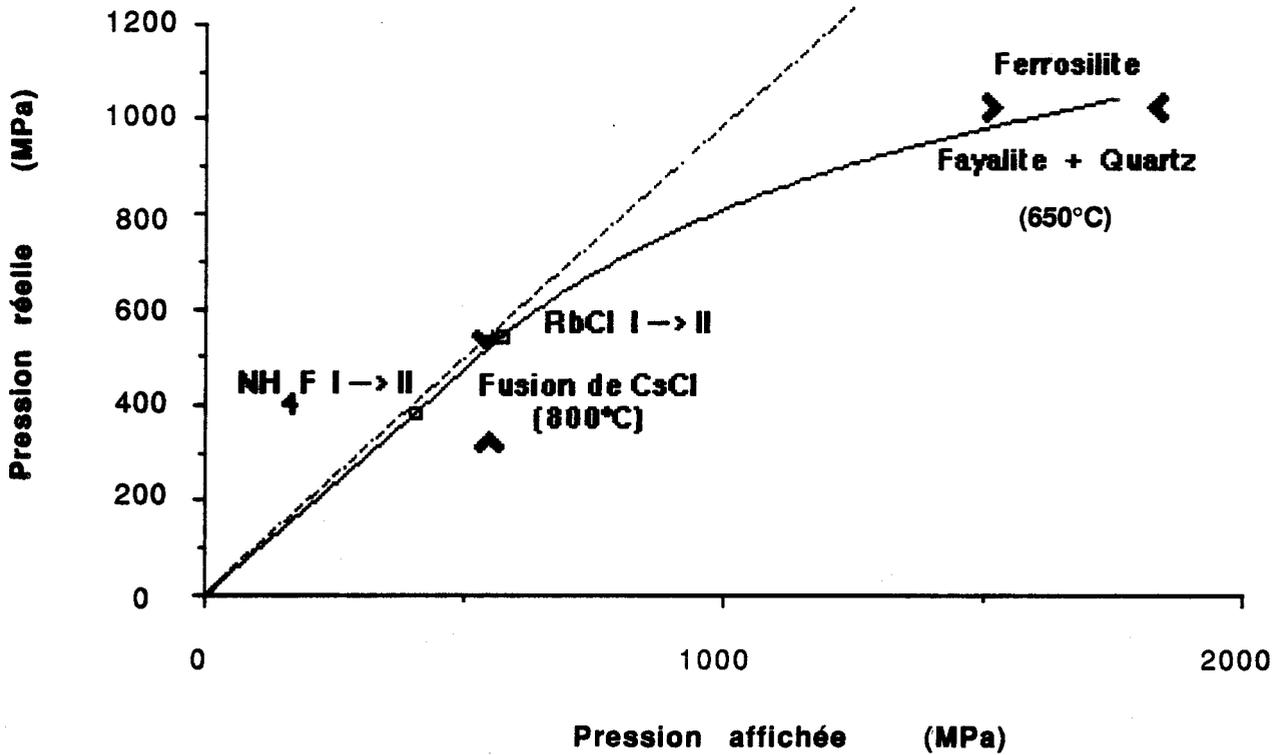
Nous avons étendu cette calibration à plus haute pression en utilisant la réaction ferrosilite  $\leftrightarrow$  fayalite + quartz (Figure III-18). On utilise un mélange de départ riche en silice qui donne fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) + quartz à basse pression et orthoferrosilite ( $\text{FeSiO}_3$ ) + quartz à haute pression. Ce mélange de départ est constitué de quartz (6), de fer métallique (1,33) et d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,33). Les proportions de Fe et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont choisies pour former FeO selon  $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ . Le mélange est encapsulé dans un tube scellé en argent de 6mm de diamètre et de quelques millimètres de hauteur. Il se place donc dans l'assemblage haute pression à la place qu'occuperait un échantillon. Des recuits sont ensuite effectués à  $650^\circ\text{C}$  et à des pressions (nominales) croissantes. Après recuit, la nature des phases obtenues est contrôlée par diffraction des rayons X. Jusqu'à 1500 MPa, on ne synthétise que de la fayalite après deux heures de recuit (figure III-20). A 1800 MPa apparaissent enfin les raies caractéristiques de la ferrosilite (figure III-21) témoignant que la pression de transition (égale à 1000 MPa) est dépassée. Nous pouvons donc tracer (figure III-22) la courbe de calibration qui reprend les résultats de J. Ingrin et les notres.



**Figure III-20:** Identification par diffraction des rayons X des phases obtenues après deux heures de recuit à 650°C sous une pression nominale de 1500 MPa



**Figure III-21:** Identification par diffraction des rayons X des phases obtenues après deux heures de recuit à 650°C sous une pression nominale de 1800 MPa



**Figure III-22:** Calibration de la pression jusqu'à 1000 MPa

On constate qu'au delà de 600 MPa, la pression effectivement transmise à l'échantillon s'écarte notablement de sa valeur nominale. Nous suspectons la bague anti-extrusion d'être responsable de cette "perte" de pression. Nous avons reporté dans le tableau III-5 la correspondance entre les pressions nominales des principaux essais auxquels il sera fait référence et les pressions réelles déterminées à partir de la courbe de calibration présentée ci-dessus.

Dans la suite de ce mémoire, les valeurs exprimées des pressions correspondent aux valeurs "réelles" issues de la présente calibration.

Pression nominale (MPa)	Pression réelle (MPa)
300	275
700	640
1000	800
1100	840
1400	940

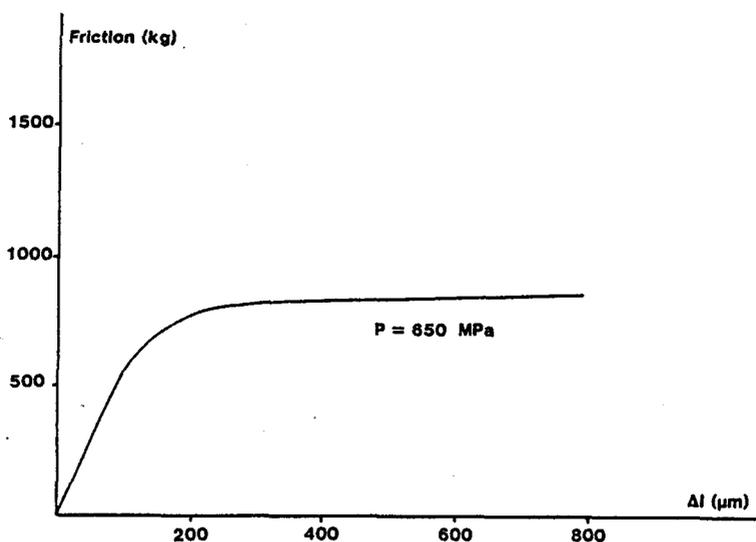
**Tableau III-5:** Correspondances entre pressions réelles et pressions nominales d'après la courbe de calibration de la figure III-22

III-3-i Dépouillement des courbes expérimentales

Les courbes contrainte-déformation sont déterminées à partir de l'enregistrement de la force appliquée sur le piston de compression et du déplacement du capteur LVDT. La première étape consiste à comparer le raccourcissement effectif de l'échantillon avec la déformation plastique enregistrée à partir du capteur. On vérifie ainsi la cohérence de la mesure. La pression de confinement étant connue et enregistrée par ailleurs, on soustrait à la force enregistrée la valeur correspondant à l'équilibre hydrostatique. On a alors la courbe représentant la force déviatorique en fonction du déplacement. La première correction que l'on fera sur cette courbe consiste à soustraire le déplacement dû à la chaîne de mesure (pistons d'alumine, piston de carbure de tungstène, bâti et traverse de l'Instron). Cette déformation de la chaîne de mesure est évaluée en remplaçant l'échantillon par un piston d'alumine et en enregistrant un essai de déformation dans les mêmes conditions expérimentales<sup>4</sup>. Cette correction correspond à  $1,0 \cdot 10^{-2} \pm 0,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}/\text{N}$ . Il faut ensuite retrancher les frictions (sur l'échantillon, sur les pistons de compression déviatorique) à la courbe. Ces frictions sont évaluées en enregistrant (toujours

<sup>4</sup> Toutes les calibrations relatives à la déformation sous pression de confinement reportées dans ce paragraphe ont été réalisées par J. Ingrin.

dans les conditions  $P_{conf}$ ,  $T$  de l'essai) la déformation d'un monocrystal de NaCl. La contrainte d'écoulement plastique de NaCl est tellement faible devant les frictions qu'elle peut être négligée. La courbe enregistrée dans ces conditions ne représente donc que les frictions (la courbe que nous avons utilisé est présentée figure III-23). Il ne reste plus qu'à représenter la courbe en terme de contrainte et de déformation pour terminer le dépouillement.



**Figure III-23:** Courbe de calibration de la friction obtenue en déformant un monocrystal de NaCl



## **CHAPITRE IV**

# **PRECIPITATION DE L'EAU DANS LE QUARTZ**

-

## **DIFFUSIVITE**



Le recuit de cristaux de quartz humides induit la formation de petites bulles d'eau. Il y a donc au cours du recuit évolution de l'état de dispersion de l'eau. Comment ces petites bulles se forment elles? Quelles sont les conséquences d'une telle évolution sur le déroulement d'un essai de déformation plastique d'une part et sur l'interprétation des résultats d'autre part? Le présent chapitre est consacré au suivi en microscopie électronique de l'évolution de l'état structural d'un quartz contenant de l'eau lors d'un recuit. Après description de la méthode expérimentale, nous décrivons l'évolution du système au cours du recuit. Nous nous intéressons plus particulièrement au début de la précipitation qui est moins bien connue. Cela nous amène à discuter des mécanismes responsables de la nucléation de boucles de dislocations. Nous développons dans une deuxième partie deux modèles théoriques d'évolution d'un système quartz-eau. Ces deux modèles sont basés sur deux hypothèses diamétralement opposées sur l'état initial de dispersion de l'eau dans le quartz. Les évolutions prévues par ces modèles sont ensuite comparées aux observations microscopiques. Dans la dernière partie, nous utilisons ces expériences de précipitation pour déterminer expérimentalement une valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans le quartz à partir de la mesure de la distance moyenne entre précipités.

#### IV-1 EVOLUTION D'UN QUARTZ CONTENANT DE L'EAU LORS D'UN RECUIT

##### IV-1-a Rappel des études et résultats antérieurs

Après un recuit au dessus de 550°C, certains échantillons de quartz, mais aussi d'améthystes et de citrines (deux variétés naturelles de quartz riches en fer) deviennent laiteux c'est à dire diffusent la lumière. Les hypothèses les plus variées ont été proposées à ce sujet: précipitation de silicates d'aluminium alcalins (Cohen et Hodge (1958) ...); accumulation locale de lacunes d'oxygène comme dans les spinelles (Arnold (1960)); inclusions liquides microscopiques (Brown et al. (1962)).

L'observation en MET de petites bulles dans ces échantillons recuits (McLaren et Phakey (1966)) et la corrélation entre le profil de diffusion de la lumière à  $30300 \text{ cm}^{-1}$  et celui d'absorption infrarouge à  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (Bambauer et al. (1969)) a permis de montrer que la formation de petites bulles d'eau était responsable de cette diffusion de la lumière. M.E. Jones (1978) a montré que l'application d'une pression hydrostatique de 1000 MPa n'empêche pas la formation par recuit de ces bulles dans des échantillons il est vrai fort riches en eau ( $\text{H/Si} = 1000 \text{ ppm}$  !). Un mécanisme de précipitation a été proposé en 1983 par McLaren et al. qui ont montré que des boucles de dislocations sont nucléées sur les bulles pour relaxer leur pression interne (nous reviendrons en détail sur ce point). La présente étude se situe dans la lignée directe de ce travail.

#### IV-2-b Méthode expérimentale

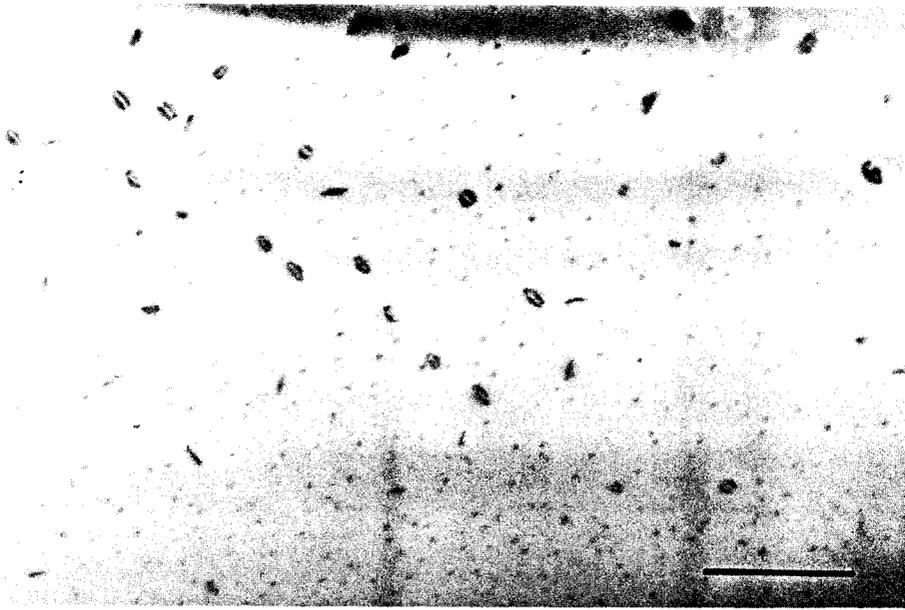
La grande majorité des expériences décrites ci-dessous a été réalisée sur des échantillons provenant du monocristal synthétique élaboré vers 1960 par la Bell Tel. dans une zone du cristal contenant environ 600 ppm (voir Annexe I). De fines feuilles de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  et d'une épaisseur d'environ  $30 \mu\text{m}$  (poli optique sur les deux faces) sont recuites sous air dans un creuset en platine pour éviter toute contamination. La faible masse de ces échantillons évite tout risque de choc thermique et permet de mieux contrôler les conditions de recuit (surtout le temps) en évitant les montées et descentes lentes en température qu'impose un objet massif de quartz. Cela est particulièrement appréciable pour des temps de recuit très courts à haute température ( $1000^\circ\text{C}$ ). Notre objectif initial étant de caractériser les premiers stades de la précipitation, il était nécessaire, pour chaque expérience, de déterminer empiriquement le temps du recuit correspondant à l'état d'avancement souhaité du phénomène. Les hétérogénéités de concentration en eau du cristal ont rendu cette recherche particulièrement laborieuse !

Pour éviter cette hétérogénéité et surtout la non reproductibilité qui en découle nous avons découpé nos échantillons, pour chaque série d'expériences, dans une lame plan de base en zone Z (voir Annexe II). Une telle lame correspond à un front de croissance, donc à l'hétérogénéité la plus faible.

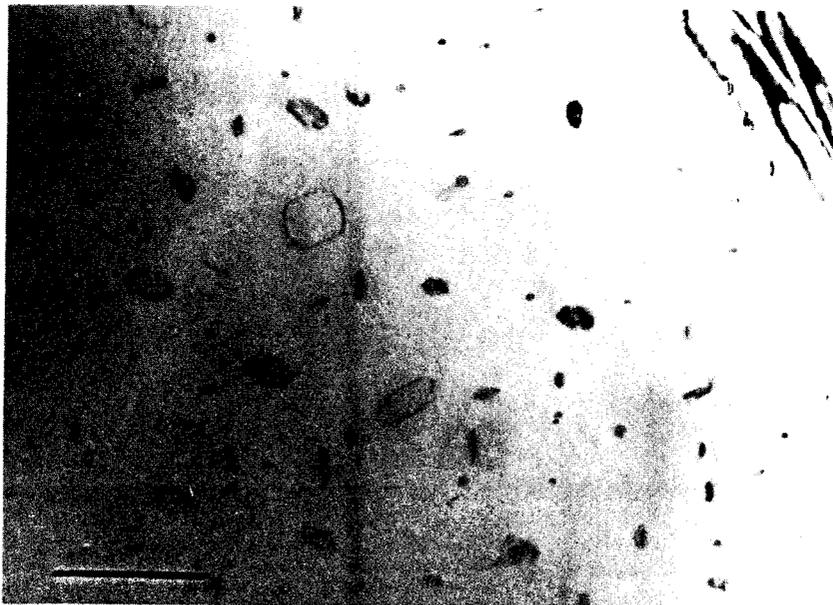
#### IV-1-c Observations microscopiques

L'examen en MET d'une lame recuite fait apparaître de nombreuses petites boucles de dislocations isolées (figure IV-1). Si le recuit se poursuit, ces boucles se développent et certaines, situées dans un même plan vont se rencontrer et fusionner (figure IV-2). Dans le cas de recuits très avancés, on ne voit plus dans la lame mince que des segments de dislocations connectés à des bulles maintenant bien visibles (figure IV-3) qui, pour les plus grosses, présentent des formes géométriques (en cristaux "négatifs") correspondant aux plans cristallographiques les plus denses. Nous avons examiné attentivement le début de la précipitation; on appelle ainsi le stade où les précipités sont visibles grâce aux petites boucles de dislocations qui leur sont associées mais ces boucles de dislocations sont suffisamment petites pour ne pas se rencontrer. On voit apparaître, en utilisant la technique des faisceaux faiblement excités, un système de franges à l'intérieur de la boucle de dislocation. Un tel système de franges est caractéristique d'une faute d'empilement. La boucle de dislocation qui délimite cette surface fautée est donc une dislocation partielle (figure IV-4).

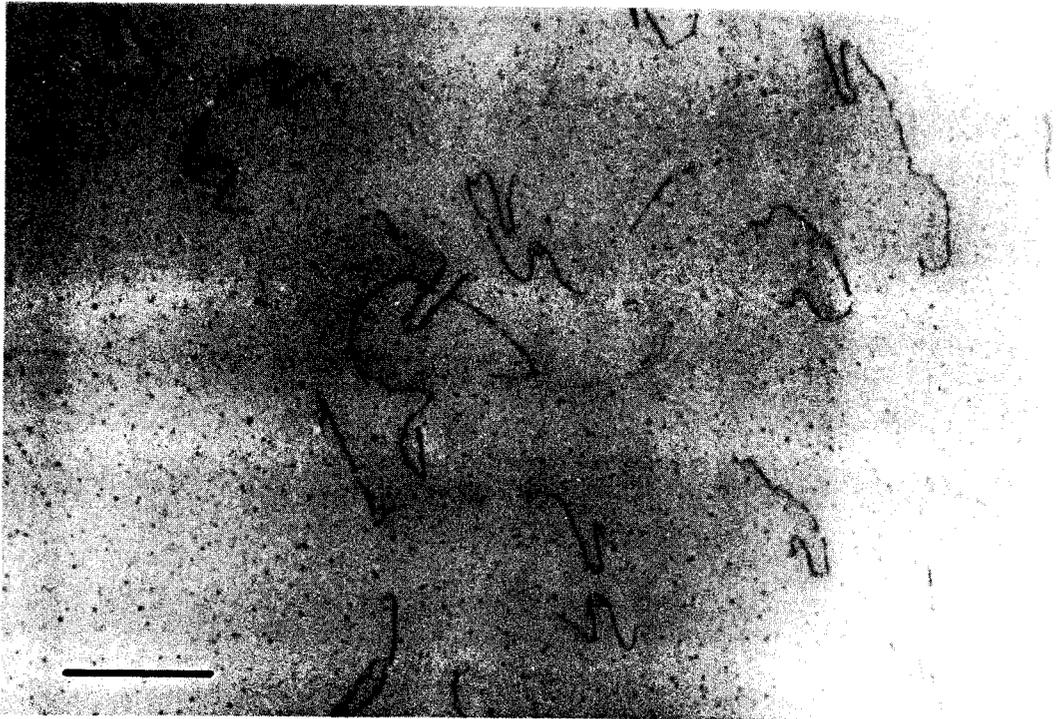
Des recuits similaires ont été effectués dans un cristal d'améthyste humide. La répartition de la précipitation montre l'hétérogénéité du cristal qui apparaît zoné. La mesure infrarouge faite sur un tel cristal n'est qu'une moyenne très grossière du contenu en eau. Les précipités apparaissent préférentiellement dans le voisinage des nombreuses macles du Brésil présentes dans cette améthyste (du Brésil !) (voir figure IV-5). Comme dans le cas précédent, on observe de nombreuses boucles de dislocations partielles entourant une surface fautée qui se trouve dans des plans  $\{10\bar{1}1\}$  qui est également le plan de la macle du Brésil. On remarque même parfois des fautes qui changent de plans (figure IV-6).



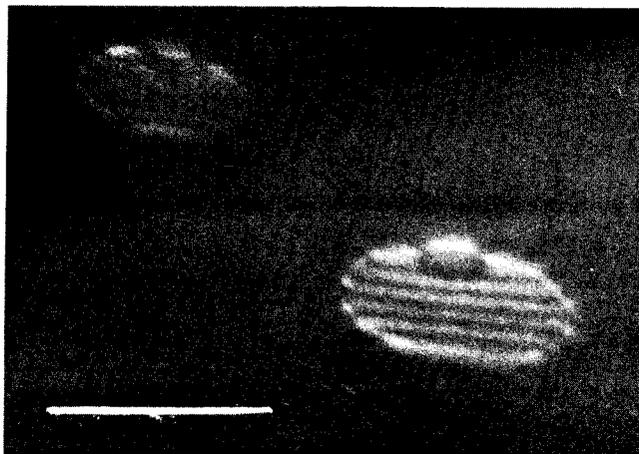
**Figure IV-1:** Echantillon de quartz humide (600 ppm) après un recuit de 2 heures à 550°C - lame (0001) -  $g = 01\bar{1}0$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure IV-2:** Echantillon de quartz humide (600 ppm) après un recuit de 24 heures à 550°C - lame (0001) -  $g = 10\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure IV-3:** Echantillon de quartz humide (600ppm) après un recuit d'une heure à 806°C -  $g = 01\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure IV-4:** Echantillon de quartz humide (600 ppm) recuit une heure à 552°C -  
Lame (0001) -  $g = (01\bar{1}1)$  Weak Beam - Barre d'échelle: 200 nm



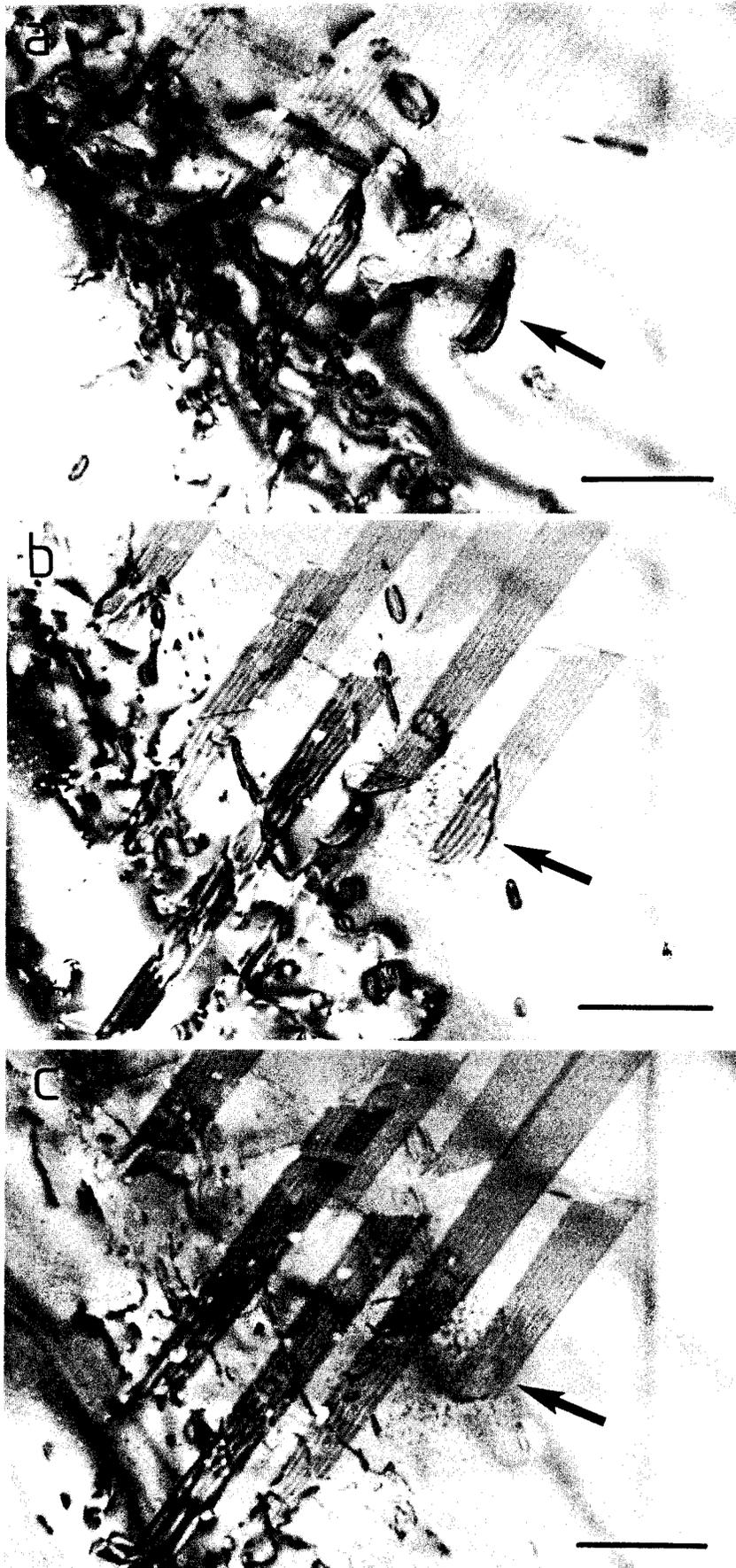
**Figure IV-5:** Lamelle d'améthyste naturelle du Brésil recuite deux heures à 500 °C  
g = 1100 - Barre d'échelle: 1  $\mu$ m



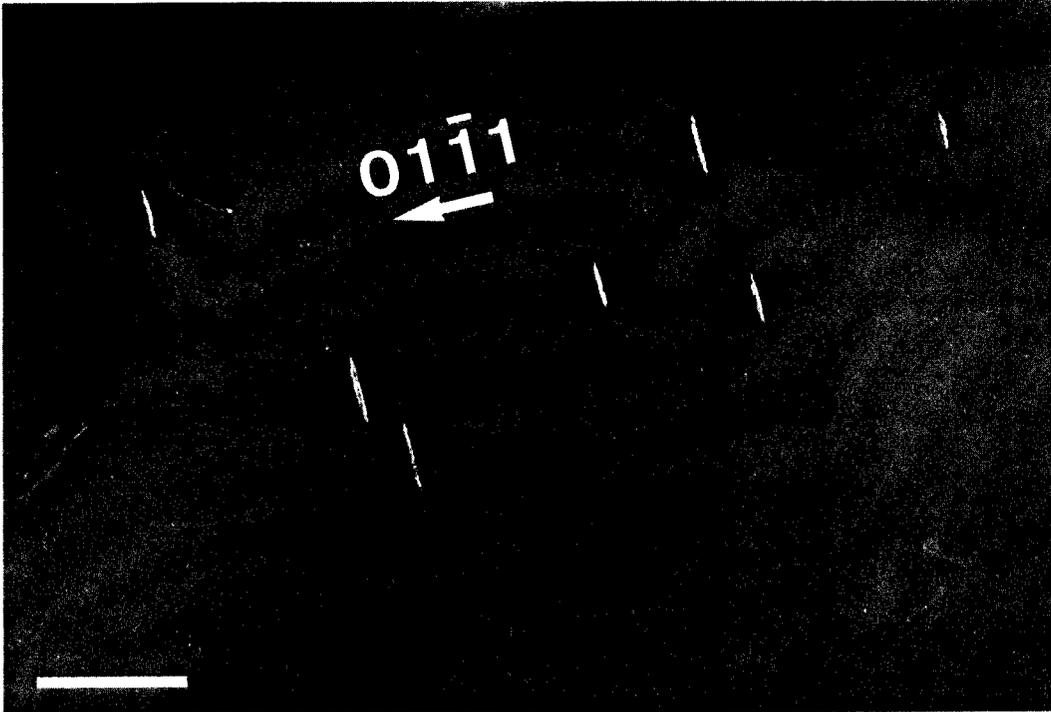
**Figure IV-6:** Améthyste naturelle du Brésil recuite une heure à 550°C - g = 0111  
Weak Beam - Barre d'échelle: 500 nm

La caractérisation des vecteurs de Burgers n'a pas été faite "en routine" sur toutes les lames observées du fait de l'extrême sensibilité à l'irradiation du quartz qui rend cette opération assez délicate. Néanmoins, toutes les boucles de dislocations que nous avons caractérisées dans des lames recuites (dans l'améthyste comme dans le quartz synthétique), ont un vecteur de Burgers  $\mathbf{a} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$  (figure IV-7). Dans tous les cas où nous avons caractérisé le plan contenant ces boucles de dislocation, nous avons trouvé des plans du type  $\{10\bar{1}1\}$  (figure IV-8).

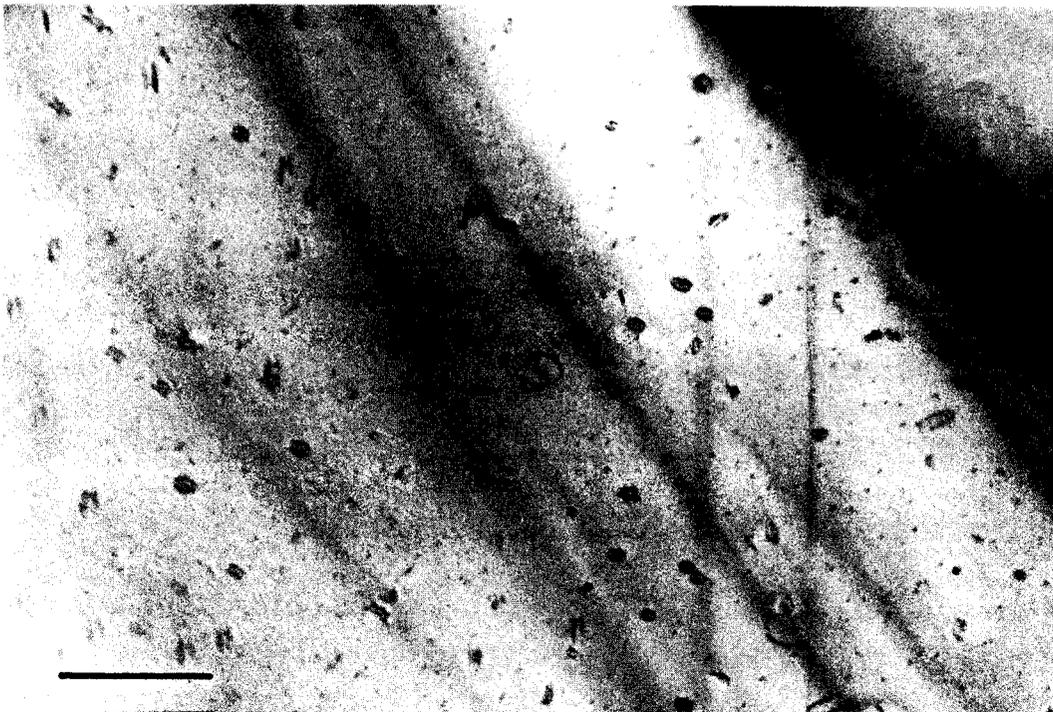
Il est intéressant de remarquer que dans les lames du cristal de Bell Tel recuites à pression ambiante les précipités n'ont pas tous la même taille. La figure IV-9 représente un histogramme des tailles des précipités lors d'un recuit d'une heure à 550°C effectué sur ce matériau. Les précipités se rangent en trois classes de taille. Les plus petits qui sont de loin les plus nombreux se présentent sous forme de petits points noirs sur les micrographies. La boucle de dislocation des précipités de taille "intermédiaire" est résolue aux grossissements utilisés (généralement x10000). Quant aux précipités les plus gros, ils résultent de la rencontre et de la fusion de deux boucles de dislocations dans le même plan. Au contraire, dans des lames issues du même matériau mais recuites sous pression de confinement (figure IV-10) la précipitation apparaît très homogène du point de vue de la taille des précipités. La situation est tout à fait équivalente dans le cas des lames recuites provenant du monocristal synthétique dit "Lannion" de la SICN (figure IV-11).



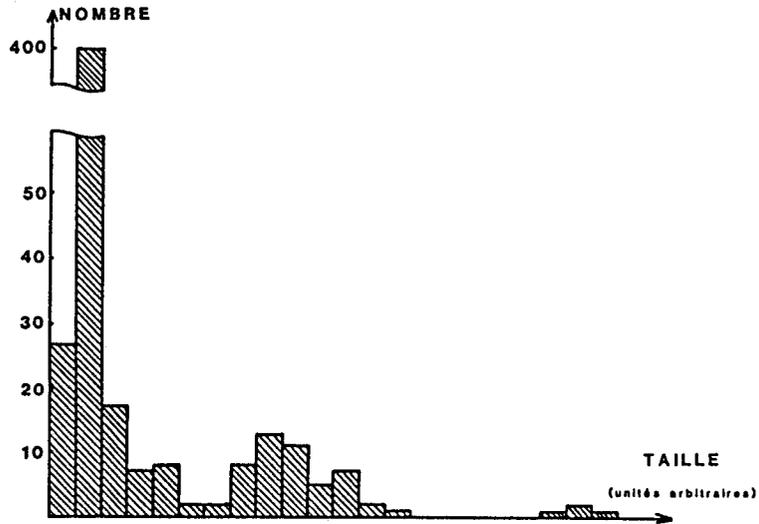
**Figure IV-7:** Caractérisation d'une boucle de dislocation dans une améthyste naturelle recuite deux heures à 500 °C. a)  $g = 10\bar{1}0$ . b)  $g = 01\bar{1}0$ . c)  $g = 1\bar{1}00$  - L'extinction avec  $1\bar{1}00$  est compatible avec un vecteur de Burgers  $b = 1/3 [11\bar{2}0]$ , le plan de faute est sans doute le même que celui de la macle c'est à dire  $(10\bar{1}1)$  -  
Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



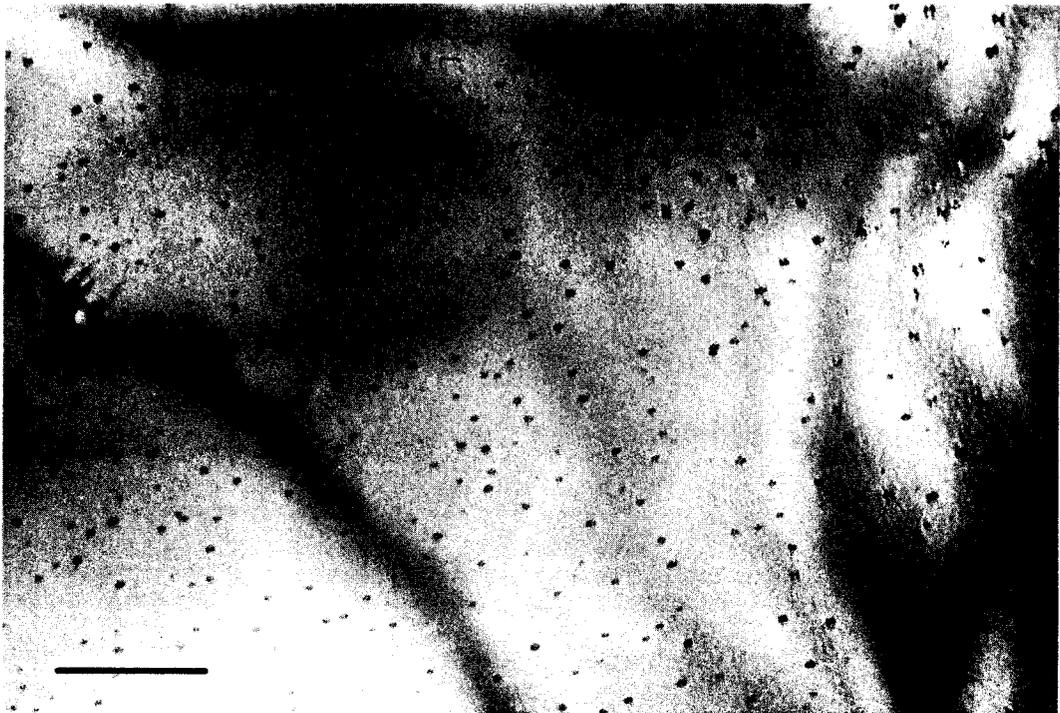
**Figure IV-8:** Quartz Synthétique humide (SICN "Lannion") recuit 15 heures à 500 °C  
g =  $01\bar{1}1$  Weak Beam - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



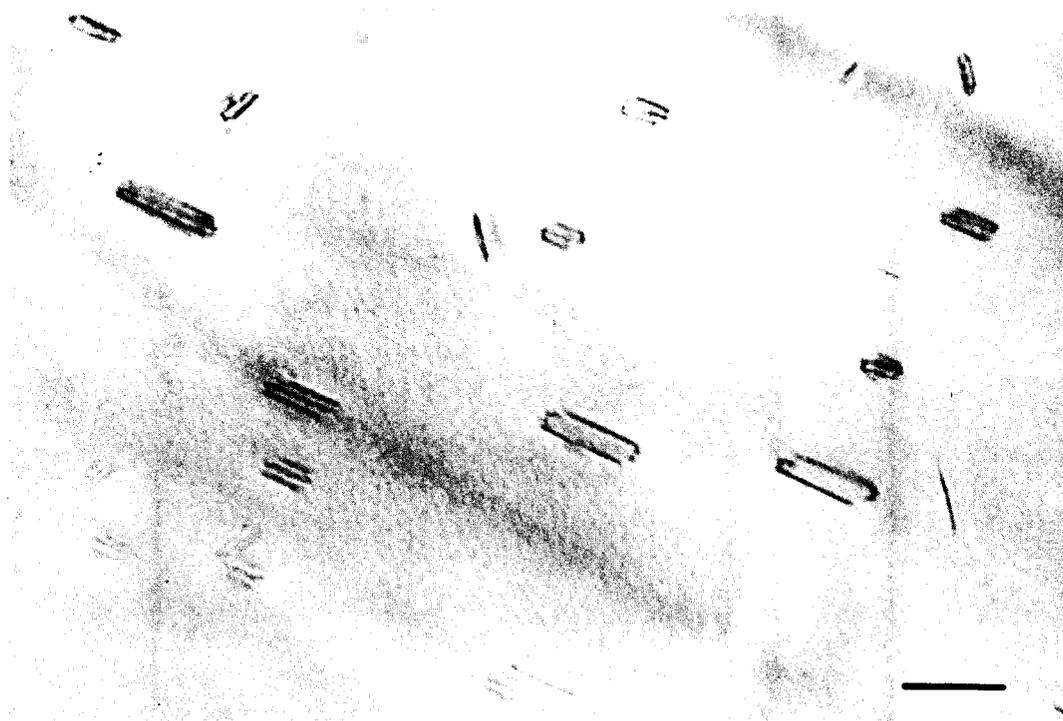
**Figure IV-9.a:** Echantillon de quartz humide (600 ppm) recuit une heure à 550 °C  
g =  $01\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure IV-9.b:** Histogramme des tailles des défauts correspondant à la micrographie IV-9.a



**Figure IV-10:** Echantillon de quartz humide (600 ppm) recuit deux heures à 550°C sous pression d'argon (700 MPa) - g = 10<sub>11</sub> - Barre d'échelle: 1 μm

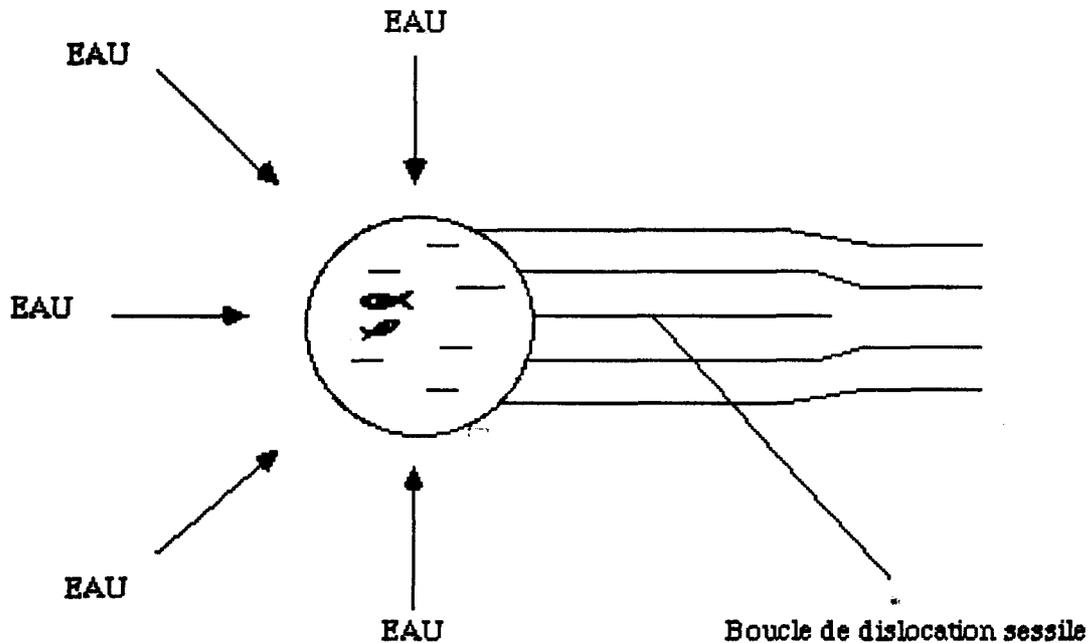


**Figure IV-11:** Quartz SiCN "Lannion" recuit 15 heures à 500°C  
g = 0111 - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

#### IV-1-d Origine des boucles de dislocation

L'origine de la nucléation d'une boucle de dislocation associée à la formation d'une bulle d'eau a été proposée par McLaren et al. (1983). Il s'agit de relaxer la pression dans la bulle d'eau. En effet, si nous considérons une cavité dans laquelle l'eau précipite, chaque molécule d'eau qui précipite dans cette cavité "apporte" avec elle un volume égal à celui du défaut qui lui est associé. Si l'on considère à titre d'exemple le cas du défaut substitutionnel  $(4\text{H})_{\text{Si}}$  encore noté  $(2\text{H}_2\text{O})\text{SiO}_2$  (les différents modèles de défaut seront discutés Chapitre VII), chaque molécule apporte avec elle  $1/2 \times 38 \text{ \AA}^3$  ( $38 \text{ \AA}^3$  correspondant au volume d'une unité élémentaire  $\text{SiO}_2$ ). Ce volume est inférieur à celui d'une molécule  $\text{H}_2\text{O}$  dans la phase fluide à P, V et T (ceci peut être calculé à partir des isothermes de l'eau voir Burnham et al. (1969)). La pression va très vite

augmenter dans la bulle. Pour relaxer cette pression et permettre aux défauts de continuer à précipiter dans cette bulle, il faut "creuser" c'est à dire enlever de la matière  $\text{SiO}_2$  que l'on va mettre à coté de la bulle nucléant ainsi une petite boucle de dislocation sessile de type interstitiel (fig IV-12).



**Figure IV-12:** Nucléation d'une boucle de dislocation sessile pour relaxer la pression d'une bulle d'eau dans laquelle des défauts "eau" précipitent

On peut calculer le coût énergétique que représente l'addition d'une molécule  $\text{SiO}_2$  dans la boucle de dislocation. Considérons une boucle de dislocation sessile de vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  que l'on supposera circulaire de rayon  $r = bx$ . L'énergie de ligne d'une telle boucle de dislocation est, dans l'approximation de l'élasticité isotrope (Hirth et Lothe (1968)) :

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

Lorsque la boucle se développe,  $x$  varie de  $\delta x$  et  $E$  varie de  $\delta E$  tel que:

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

Une telle dislocation sessile représente une tranche de matière interstitielle d'épaisseur  $b$  et comptant  $\pi x^2$  mailles élémentaires. Ce nombre de mailles augmente d'une unité lorsque la surface de la boucle augmente de  $2\pi x \delta x$  (cela correspond à l'insertion de trois molécules  $\text{SiO}_2$  supplémentaires dans la boucle). Dans ce cas  $2\pi x \delta x = 1$ , soit  $\delta x = 1/2\pi x$ .

L'accroissement d'énergie de ligne de la boucle correspondant à l'insertion d'une molécule  $\text{SiO}_2$  supplémentaire est donc:

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

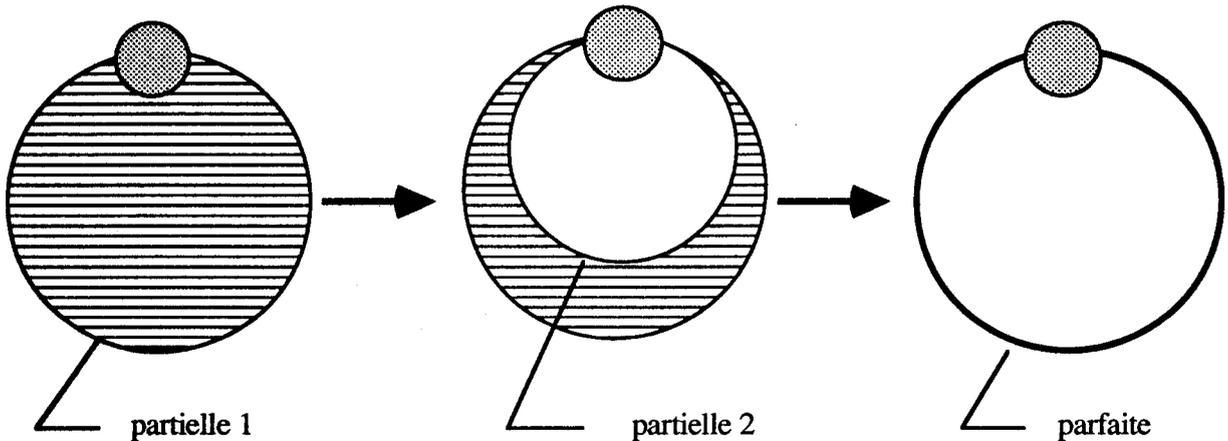
Avec  $b^3 = 117 \text{ \AA}^3$ ,  $\mu = 40000 \text{ MPa}$ ,  $3\lambda+2\mu = 100000 \text{ MPa}$  on obtient numériquement:

$$\delta E = 0,84 \frac{\text{Ln}(2x)}{x} \text{ eV/molécule SiO}_2$$

$\delta E$  est d'autant plus grand que la boucle est petite. Même si ces calculs perdent leur sens pour des boucles de dislocations infinitésimales (c'est à dire en fait lorsque  $x \rightarrow 0$ ) ils montrent que la nucléation est l'étape critique.

C'est la raison pour laquelle, il semble préférable au départ de nucléer une boucle de dislocation partielle de vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = \mathbf{a}/2$ . Cette étape nécessite en effet une énergie quatre fois plus faible puisque l'énergie varie comme le carré du vecteur de Burgers. Cette boucle de dislocation partielle délimite une faute d'empilement dont l'énergie va constituer une part de plus en plus importante de l'enthalpie libre du système au fur et à mesure de la croissance de la boucle. Il sera

favorable après un certain temps de nucléer dans le même plan une seconde partielle ayant un vecteur de Burgers complémentaire qui va rejoindre la première pour former une boucle de dislocation parfaite et éliminer la faute d'empilement (figure IV-13).



**Figure IV-13:** Pour diminuer le coût énergétique de l'étape de nucléation, le premier stade consiste à nucléer une première dislocation partielle qui sera ensuite rejointe par une seconde partielle complémentaire

Cette étape est probablement assez rapide puisqu'elle n'a été observée qu'exceptionnellement (figure IV-14).



**Figure IV-14:** Echantillon de quartz humide (600 ppm) recuit 24 heures à 550°C - g =  $1\bar{1}01$  Weak Beam - Barre d'échelle: 200 nm

## IV-2 MODELES THEORIQUES D'EVOLUTION DE L'EAU LORS D'UN RECUIT

Nous développons dans ce chapitre deux modèles théoriques correspondant à deux hypothèses extrêmes sur l'état initial du système quartz-eau avant recuit. Dans le premier cas, on suppose que toute l'eau est incorporée dans le cristal sous la forme de défauts ponctuels dissouts dans le réseau. Cette solution solide est en sursaturation et va précipiter lors d'un recuit favorisant la diffusion. Un tel phénomène nécessite une étape préalable de nucléation de germes ayant une taille critique. La croissance de ces germes se fera ensuite au dépens de la matrice sursaturée. Dans le deuxième cas de figure, on suppose que toute l'eau se trouve dans des petites bulles. Dans la matrice, la concentration en eau est égale à la concentration d'équilibre dans les conditions de croissance c'est à dire à peu près négligeable. Ces petites bulles sont réparties aléatoirement dans la matrice. Lors d'un recuit, un tel système va évoluer par diffusion inter-bulles de défauts ponctuels: les plus grosses bulles croissant au dépens des plus petites qui progressivement se redissolvent dans la matrice.

Ces deux configurations extrêmes vont donner lieu à deux types d'évolution différentes du système que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre. Les conclusions seront alors confrontées aux résultats expérimentaux.

### IV-2-a Processus de nucléation-croissance

L'eau forme dans ce cas une solution sursaturée de défauts ponctuels dans le réseau du quartz. La densité initiale de défauts de réseau étendus (dislocations, macles,...) étant extrêmement faible, il est raisonnable de considérer que la nucléation de germes de précipitation se fait de façon homogène. Le modèle développé ci-dessous est adapté de celui de Volmer, Becker et Döring sur la condensation du gaz en sursaturation (voir une revue détaillée de ces modèles dans Christian (1981)). Ce modèle suppose que les atomes de soluté A sont capables de se déplacer librement dans la matrice B tout comme les molécules

d'un gaz. Ils peuvent donc se rencontrer et former des germes de précipitation. On considèrera pour simplifier que ces germes sont sphériques et peuvent être considérés comme une phase macroscopique. Posons  $g^l$  et  $g^v$  les enthalpies libres respectives des phases "condensées" et "gazeuses". La nucléation d'un germe de rayon  $r$  contenant  $n$  molécules de l'espèce A entraîne une variation de l'enthalpie libre totale du système (constitué de la matrice B contenant les atomes de A) dans des conditions données de température et pression:

$$\Delta G(n) = n(g^l - g^v) + 4\pi r^2 \gamma = n\Delta g + \gamma \eta^{2/3}$$

$$\text{où } \Delta g = g^l - g^v \quad \text{et} \quad \eta = 4\pi \left( \frac{3 v^l}{4\pi} \right)^{2/3}$$

$\gamma$  est la densité d'énergie superficielle du contact matrice-précipité (c'est à dire quartz-eau),  $v^l = 4\pi r^3/3n$  est le volume d'une molécule dans la phase condensée. On négligera l'énergie de déformation élastique de la matrice autour d'un précipité. Dans le cas considéré d'un système sursaturé,  $\Delta g < 0$ ,  $\Delta G(n)$  atteint une valeur maximale pour un nombre critique  $n^*$  tel que:

$$\frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n} = 0 \quad \text{pour } n = n^*$$

Les caractéristiques de l'embryon critique s'en déduisent:

$$n^* = \left( \frac{2\eta\gamma}{3\Delta g} \right)^3 ; \quad r^* = \frac{\gamma \eta^{3/2}}{3\sqrt{\pi \Delta g}} ; \quad \Delta G^* = \Delta G(n^*) = - \frac{2\gamma \eta^{3/2}}{\Delta g^2}$$

Ce modèle peut être aisément transposé au cas du quartz. Les molécules A de la phase gazeuse correspondent aux défauts ponctuels liés à l'eau. Posons  $C_0$  et  $C$  la concentration initiale et la concentration d'équilibre dans les conditions du recuit respectivement. On a alors:

$$\Delta g = kT \ln C/C_0$$

Dans l'hypothèse des défauts substitutionnels  $(4H)_{Si}$ ,  $v^1$  correspond à un tiers du volume de la maille du quartz soit:

$$v^1 = \frac{1}{3} a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2} = 38.10^{-30} \text{ m}^3$$

Nous considèrerons un précipité comme étant formé d'eau sous forme d'un fluide supercritique aux conditions régnant dans la bulle lors du recuit. Dans ce cas un gramme d'eau représentant 1/18 mole occupe un volume qui quelle que soit la pression ( $1-10^5$  bar) vaut  $1 \text{ cm}^3 \pm 20 \%$ . On a donc pour deux molécules d'eau  $v^1 \approx 60 \text{ \AA}^3$  ( $\pm 20 \%$ ). La mauvaise connaissance de l'énergie de surface  $\gamma$  est toujours source d'incertitude. Nous prendrons la valeur  $\gamma = 0,3 \text{ Jm}^{-2}$  habituellement utilisée. On obtient alors  $\eta = 75.10^{-20} \text{ m}^2$  (à 20% près toujours).

La solubilité de l'eau dans le quartz n'est pas connue avec précision. Compte tenu néanmoins de notre détermination expérimentale (voir chapitre suivant) et des courbes théoriques de Paterson (1987) il paraît raisonnable de prendre une valeur de  $C_0/C$  de l'ordre de 1000 ( $C_0 = 600 \text{ ppm}$ ,  $C = 0,6 \text{ ppm}$ ). Ce qui conduit à un rayon critique des embryons inférieur à  $20 \text{ \AA}$ . Etant donné que ce rapport  $C_0/C$  n'intervient que par son logarithme dans  $r^*$ , une variation appréciable de ce rapport n'entraîne que de faibles variations de  $r^*$  qui reste très petit.

La théorie classique de la nucléation homogène prévoit que les germes se nucléent de façon continue au cours du temps. Le rayon critique augmente progressivement du fait de la décroissance de la sursaturation au cours de la précipitation. Le taux de nucléation  $R$  va alors décroître. Ce taux de nucléation peut être calculé, il varie comme  $\exp -\Delta G^*/kT = \exp -2\gamma^3\eta^3/kT\Delta g^2$ . Il est probablement vain d'essayer de calculer numériquement  $R$  du fait de l'incertitude sur  $\gamma$  qui apparaît au cube dans l'exponentielle. Il est néanmoins possible de déduire quelques informations qualitatives. Le point le plus important (qui sera examiné dans la discussion) est que ce genre de modèle doit conduire à une distribution continue de la taille des précipités observables en MET.

#### IV-2-b Coalescence

Nous considérons dans cette section la deuxième hypothèse selon laquelle toute l'eau se trouve initialement sous forme de petites bulles (ou plutôt de petits agrégats). La concentration de défauts ponctuels dans la matrice correspond alors à la concentration d'équilibre aux conditions de croissance (qui est très faible). Suivant les conditions du recuit, on peut s'attendre à ce que la concentration dans la matrice soit sur ou sous saturée. Une légère rééquilibration entre la matrice et les bulles peut donc avoir lieu mais ce phénomène n'aura qu'une importance limitée. L'évolution du système va maintenant se faire par interaction entre bulles. Cette interaction peut être gouvernée par l'un des deux mécanismes suivants. Le premier est gouverné par l'énergie d'interaction élastique entre deux bulles voisines. Les plus petites se déplaçant vers les plus grosses par un mécanisme de dissolution-recristallisation au sein de la bulle elle même. L'interaction est d'autant plus forte que la distance qui sépare les bulles est faible. Le second mécanisme est gouverné par la minimisation de l'énergie de surface totale du système et notamment de celle des bulles. Les plus petites vont alors se dissoudre au profit des plus grosses qui vont croître.

Le premier mécanisme faisant intervenir le déplacement des bulles est dû au fait que deux bulles sphériques en surpression s'attirent toujours élastiquement (Eshelby (1958), Lidiard et Nelson (1968), Willis et Bullough (1969), Wood et al. (1982)). Une expression simplifiée de l'énergie d'interaction élastique a été calculée par Eshelby (1958):

$$E^{int}(d) = -\frac{15 \pi a^3 a'^3}{16\mu d^6} \left\{ \left( p - \frac{2\gamma}{a} \right)^2 a^3 + \left( p' - \frac{2\gamma}{a'} \right)^2 a'^3 \right\} = -\frac{K}{d^6}$$

a et a' sont les rayons des deux bulles en interaction; p et p' sont leurs pressions internes;  $\mu$  est le module de cisaillement et d est la distance entre les deux bulles (figure IV-15). Si l'on suppose qu'au sein de la petite bulle (de rayon a')

quelques molécules  $\text{SiO}_2$  sont dissoutes du coté droit et redéposées du coté gauche, il en résulte un léger déplacement de la petite bulle vers la plus grosse. Ce déplacement vaut  $\delta d = v^1/\pi a'^2$  pour chaque molécule  $\text{SiO}_2$  dissoute et redéposée. L'énergie d'interaction varie alors de la quantité  $\delta E^{\text{int}} = 6K\delta d/d^7$ .

Pour évaluer l'efficacité d'un tel mécanisme il paraît utile de déterminer les ordres de grandeur de cette interaction en utilisant les valeurs numériques jugées réalistes suivantes:  $a = 50 \cdot 10^{-10}$  m;  $a' = 10 \cdot 10^{-10}$  m;  $p = 500$  MPa;  $p' = 1000$  MPa et  $d = 10^{-7}$  m. Cela conduit à une variation extrêmement faible de l'énergie d'interaction  $\delta E^{\text{int}} < 10^{-28}$  J soit environ  $10^{-9}$  eV. La force  $\delta E^{\text{int}}/\delta d$  qui en dérive est tout à fait négligeable. Ce mécanisme ne sera actif que dans le cas de bulles très proches les unes des autres (par exemple  $d < 10^{-8}$  m). Un tel mécanisme doit conduire à la fusion rapide des quelques bulles qui se trouvent éventuellement dans cette situation puis il perd toute efficacité. Il en résulte une distribution spatiale plus homogène des bulles d'eau.

Le deuxième mécanisme fait intervenir la diffusion de défauts ponctuels entre bulles. La force motrice est alors due à la minimisation de l'énergie de surface totale du système. Ce système est constitué d'une matrice contenant des défauts ponctuels à la concentration d'équilibre et de nombreuses bulles d'eau présentant une distribution continue de taille. La concentration d'équilibre près d'une bulle n'est pas identique à celle de la matrice sans bulle. On supposera que dans le voisinage immédiat d'une bulle de rayon  $a$ , le profil de concentration est égal à celui autour d'une bulle de même taille isolée dans une matrice infinie c'est à dire:

$$C(a) = C \exp\left(\frac{2\gamma^1}{akT}\right) \approx C \left(1 + \frac{2\gamma^1}{akT}\right)$$

Le flux  $J$  de défauts ponctuels vers une bulle de rayon  $a$  à travers une surface  $4\pi r^2$  (centrée sur la bulle) nous est donné

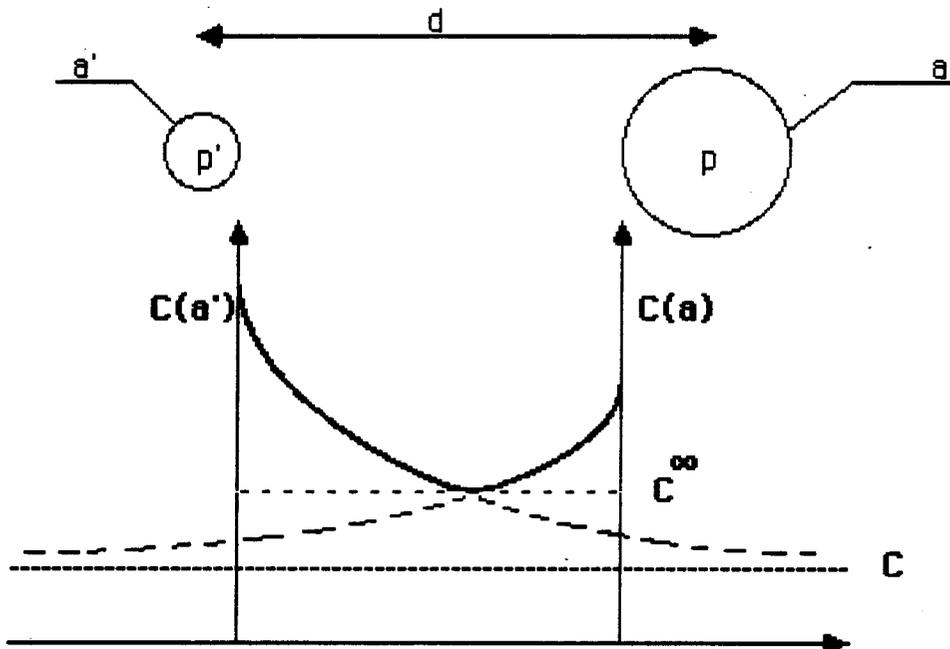
par la première loi de Fick. Ce flux s'accompagne d'une augmentation de volume par unité de temps:

$$4\pi a^2 \frac{da}{dt} = 4\pi r^2 J v^l = 4\pi r^2 D \cdot \frac{dC(r)}{dr}$$

$C(r)$  est la concentration atomique d'équilibre à la distance  $r$  et  $C(r)/v^l$  est la concentration volumique correspondante qui intervient dans la loi de Fick. On peut intégrer cette dernière relation à chaque instant entre la distance  $r$  (correspondant au voisinage immédiat de la bulle) et une distance plus grande correspondant à peu près à la demi distance moyenne entre bulles voisines; Par souci de simplicité nous noterons  $\infty$  cette dernière distance et  $C^\infty$  la concentration d'équilibre correspondante (figure IV-15). Il vient alors:

$$\int_r^\infty \frac{a^2}{D} \frac{da}{dt} \frac{dr}{r^2} = \int_{C(r)}^{C^\infty} dC \quad \text{soit} \quad C(r) - C^\infty = - \frac{a^2}{D} \frac{da}{dt} \frac{1}{r}$$

On ramène de cette façon un problème "à plusieurs bulles" en un problème à une seule bulle. La dernière relation nous donne le profil de concentration autour de chaque bulle. Rappelons que nous avons introduit trois notations différentes pour les concentrations à l'équilibre des défauts ponctuels liés à l'eau.  $C$  est la concentration à l'équilibre dans une matrice sans bulle (c'est la solubilité intrinsèque) elle ne dépend que des conditions thermodynamiques  $P$  et  $T$  et ne varie pas spatialement. S'il n'y avait qu'une bulle dans une matrice infinie, la concentration varierait comme  $C(a)$  dans le voisinage de la bulle en décroissant jusqu'à  $C$  en s'en éloignant. Du fait du grand nombre de bulles, cette concentration ne décroît pas jusqu'à  $C$  mais seulement jusqu'à  $C^\infty$  entre les bulles (figure IV-15). La solubilité réelle d'une telle matrice contenant un grand nombre de bulles est donc supérieure à la solubilité intrinsèque d'une matrice sans bulle.



**Figure IV-15:** Profil de concentration en eau entre deux bulles d'eau de rayon  $a$  et  $a'$ , la solubilité effective  $c^\infty$  est supérieure à la solubilité de la matrice sans bulle  $c$

Le volume des bulles va évoluer au cours du temps, mais la quantité totale d'eau dans le cristal reste constante. Il faut donc faire intervenir une équation de conservation. Nous avons supposé que l'eau se trouve presque entièrement dans les bulles. Dans les conditions du recuit, cette eau peut être considérée comme un fluide supercritique dont la masse spécifique est très proche de celle de l'eau liquide aux conditions standard (voir par exemple les isothermes de l'eau dans Kennedy et Holser (1966); Burnham et al. (1969)). Nous exprimerons la loi de conservation en posant que le volume total des bulles reste constant (cette approximation n'est plus acceptable dès que les boucles de dislocation sont nucléées). Cela permet de se ramener à un problème plus simple qui a déjà été abordé par Greenwood (1956) dans le cas de la précipitation dans les métaux. La loi de conservation de volume peut s'écrire de la façon suivante:

$$0 = \sum_i 4\pi a_i^2 \frac{da_i}{dt} = \sum_i 4\pi D a_i \left[ C^\infty - C(a_i) \right] \approx 4\pi D \sum_i a_i \left[ C^\infty - C \left( 1 + \frac{2\gamma'}{a_i kT} \right) \right]$$

que l'on peut mettre sous la forme:

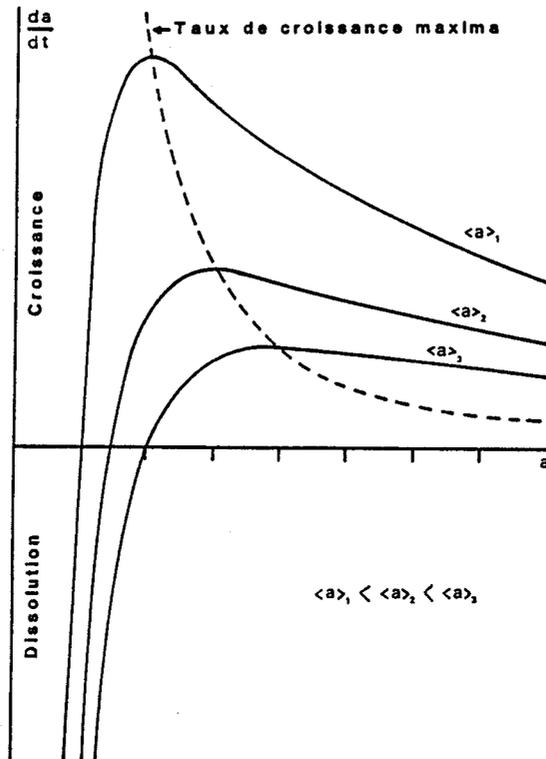
$$\frac{C^\infty - C}{C} = \Delta C = \frac{2\gamma'}{kT \langle a \rangle} \quad \text{avec} \quad \langle a \rangle = \frac{\sum_i a_i}{n}$$

où n est le nombre total de bulles dans le cristal à un instant donné et  $\langle a \rangle$  est le rayon moyen des bulles au même instant. Par exemple, à  $T = 400^\circ\text{C}$ , et pour  $\langle a \rangle = 15 \text{ \AA}$ , on trouve  $\Delta C/C = 2$  c'est à dire  $C^\infty = 3C$ . La solubilité effective est alors plus de trois fois supérieure à la solubilité intrinsèque.

On peut alors déterminer le taux de croissance d'une bulle donnée qui vaut:

$$\frac{da}{dt} = \frac{A}{d} \left( \frac{1}{\langle a \rangle} - \frac{1}{a} \right) \quad \text{avec} \quad A = \frac{2\gamma' DC}{kT}$$

Cette relation montre que les bulles ayant un rayon supérieur au rayon moyen  $\langle a \rangle$  vont croître avec un taux de croissance maximum pour  $a = 2\langle a \rangle$ . Les autres vont se dissoudre dans la matrice d'autant plus vite qu'elles sont petites (figure IV-16). Au cours d'un recuit, le nombre total de bulles va diminuer alors que leurs tailles moyennes vont croître. Pour des faibles valeurs de  $\langle a \rangle$ , le taux de croissance ne sera important que dans un faible intervalle centré autour de  $2\langle a \rangle$ . On doit donc aboutir à une population de bulles ayant à la fois une taille homogène et une répartition homogène au sein du cristal. La vitesse  $da/dt$  de croissance dépend de la solubilité intrinsèque C qui augmente à peu près exponentiellement avec la pression à température donnée.



**Figure IV-16** Taux de croissance des bulles d'eau en fonction de leurs rayons  $a$  pour trois populations caractérisées par leurs rayons moyens  $\langle a \rangle_i$

#### IV-2-c Discussion

Le dernier modèle développé faisant intervenir la coalescence des bulles prévoit une distribution spatiale et une distribution des tailles de précipités très homogènes. Ces prédictions ne sont vérifiées dans le cas du cristal de la Bell que pour des recuits effectués sous une pression de confinement au moins égale à 640 MPa. En revanche, les recuits effectués à pression atmosphérique sur le cristal synthétique humide dit "Lannion" de la SICN (Figure IV-11) sont parfaitement décrits par ce modèle. Il est donc raisonnable d'appliquer à ce dernier cristal l'hypothèse faite dans ce modèle sur l'incorporation de l'eau. Toute l'eau y serait contenue sous forme de petites bulles d'eau.

Le premier modèle de précipitation par nucléation homogène ne permet pas non plus de décrire les expériences réalisées sur le cristal de la Bell (distribution continue des tailles de précipités). La seule façon de réconcilier expériences et théorie consiste à considérer une configuration intermédiaire. L'eau serait incorporée dans ce cristal à la fois sous forme de petites bulles d'eau et sous forme d'une solution sursaturée de défauts ponctuels.

Remarquons enfin que ces conclusions sur le mode d'incorporation de l'eau dans les quartz SICN "Lannion" et Bell. sont en plein accord avec les caractérisations de ces cristaux dans le proche infrarouge (voir Chapitre VII).

#### IV-3 DIFFUSIVITE

Nous avons essayé d'estimer la diffusivité des défauts liés à l'eau à partir de ces expériences de recuit. Nous avons pour cela déterminé pour chaque recuit la distance moyenne  $X$  entre précipités. On suppose que la moitié de cette quantité  $X/2$  est représentative de la distance parcourue par un défaut qui va précipiter dans la bulle (c'en est au moins un majorant). Cette distance  $X$  est reliée au coefficient de diffusion par la relation

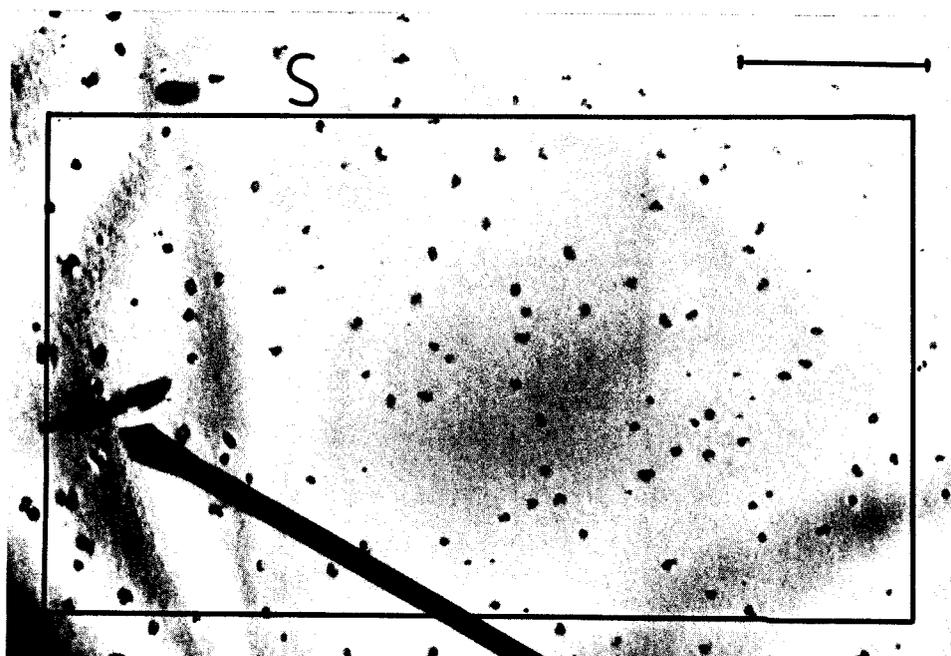
$$X/2 = \sqrt{2D(T)t}$$

correspondant à une diffusion au hasard ( $T$  et  $t$  représentent respectivement la température et la durée du recuit). Cette méthode de détermination de la diffusivité présente l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance de la concentration en eau qui peut varier d'un échantillon à l'autre ou d'un endroit à l'autre du même échantillon.

En fait la précipitation de l'eau dans une bulle (quel que soit le modèle retenu) peut être considéré comme la succession de deux phénomènes de diffusion distincts. Il y a premièrement la diffusion des défauts ponctuels vers la bulle, puis, pour relaxer la pression dans cette bulle, la diffusion hors de la bulle via le cœur de la boucle de dislocation des espèces Si et

O. La diffusion la plus lente sera celle qui gouvernera le processus. Généralement, la diffusion d'espèces dans les courts-circuits de diffusion que sont les cœurs de dislocations (appelée "pipe diffusion") est un phénomène plus rapide que la diffusion d'espèces en volume. C'est la raison pour laquelle nous faisons l'hypothèse que c'est la diffusion en volume de défauts ponctuels liés à l'eau qui limite la cinétique de précipitation et que c'est donc ce phénomène que nous mesurons.

Nous avons suivi la procédure expérimentale suivante. Les recuits sont effectués sur des fines lames de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La très faible masse de ces échantillons (<0,5 mg) permet d'éviter les lentes montées et descentes en température que requiert généralement le quartz et qui sont source d'incertitude sur le temps de recuit (surtout dans le cas des températures élevées qui correspondent à des temps de recuit courts). L'échantillon est ensuite observé en MET. On détermine le nombre de précipités par unité de surface  $N_s$  à partir d'une micrographie comme celle représentée à titre d'exemple figure IV-17 en comptant le nombre d'objet présent dans le cadre de surface  $S$  choisie (Le comptage est en réalité effectué sur un agrandissement !). Le nombre de particules par unité de volume  $N_v$  est ensuite calculé de la façon la plus simple possible,  $N_v = N_s / e$  ( $e$  est l'épaisseur de la lame mesurée à partir de la technique des taches de contamination décrite au paragraphe II.1.f) c'est à dire en négligeant tout effet de troncation (la taille caractéristique des objets, ou plutôt celle de leurs images qui est effectivement mesurée étant négligeable devant l'épaisseur de la lame (pour un développement de ces notions voir par exemple Underwood (1969))). On en déduit que chaque précipité occupe en moyenne un volume  $V$  que l'on pose égal à  $X^3$ ,  $X$  représente alors la distance moyenne entre précipités recherchée. Cette opération est réalisée en plusieurs endroits de la lame. Plusieurs mesures ont été réalisées pour chaque température. Les températures considérées s'échelonnent entre 350°C et 1000°C.



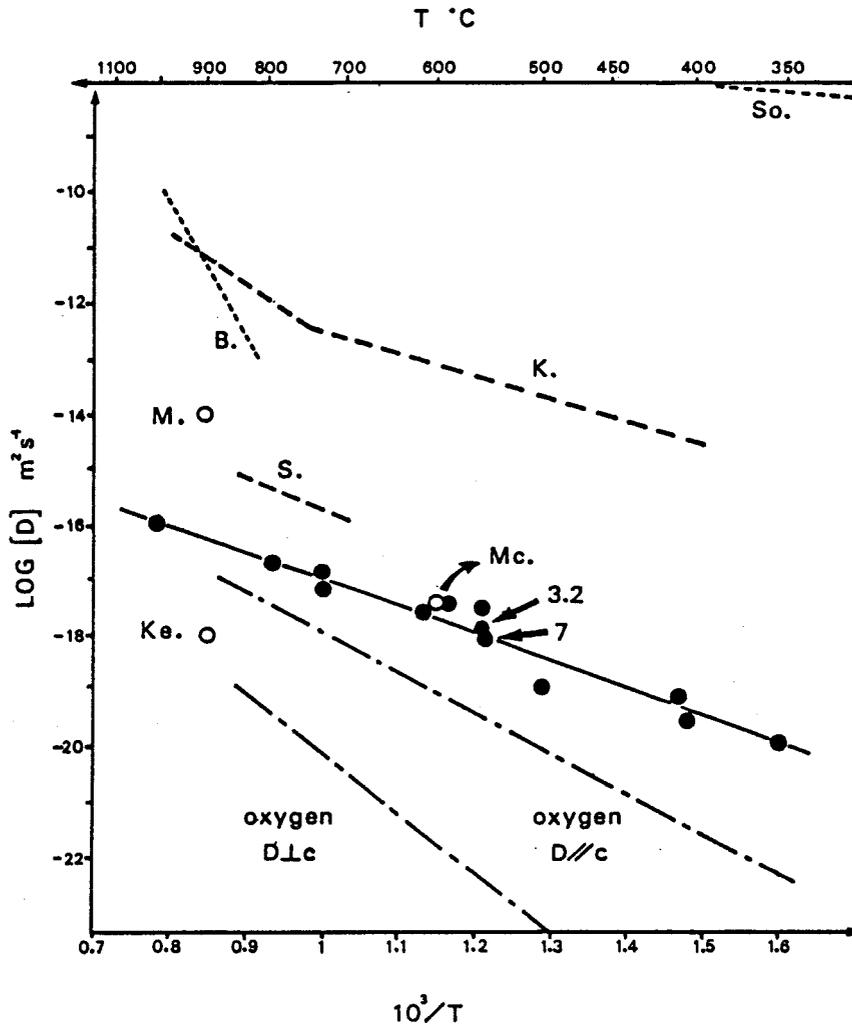
**Figure IV-17:** Exemple de détermination de la distance moyenne entre précipités  
On dénombre les précipités présents dans la surface S, et on en déduit la densité volumique à partir de la mesure de l'épaisseur réalisée sur la plage à l'aide des taches de contamination - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

Les résultats dans un diagramme  $\text{Log } D = f(1/T)$  sont reportés figure IV-18. Chaque point présenté est entaché d'une erreur qui est estimée à partir la dispersion des mesures expérimentales. L'amplitude de cette incertitude est circonscrite au diamètre des points utilisés sur la représentation de la figure IV-18, aucune barre d'erreur ne figure donc. Les résultats s'alignent correctement sur une droite qui n'est pas affectée par la transition  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . Nous en déduisons la loi de diffusion suivante:

$$D = D_0 \exp -E/RT \quad \text{avec} \quad D_0 = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad \text{et} \quad E = 95 \text{ kJ mole}^{-1}$$

La difficulté liée à cette méthode qui est en fait à notre avis la principale source d'incertitude réside dans le fait que les conditions du recuit doivent être déterminées (empiriquement par essais et erreurs) pour chaque expérience c'est à dire pour chaque température. Le temps doit être suffisamment long pour que les précipités soient observables en MET (c'est en fait la boucle de dislocation connectée à chaque petite bulle qui sera détectée). Il doit être suffisamment court pour que les boucles de dislocation ne prennent pas trop d'importance et surtout ne se rencontrent pas. En effet, dans ce cas, une partie importante de l'eau collectée par la bulle serait acheminée par "pipe diffusion" le long du cœur de la dislocation qui joue alors le rôle de court-circuit de diffusion. La mesure de la cinétique est alors faussée. On définit donc une "bonne" configuration de précipitation devant conduire à une "bonne" mesure de la diffusivité. Cette bonne configuration est constituée de petits précipités bien individualisés sans interaction les uns avec les autres (la figure IV-17 représente une telle configuration jugée convenable).

L'autodiffusion dans le quartz est très anisotrope, la direction **c** correspondant à la diffusion la plus rapide. Toutes nos observations et nos comptages ont été effectués dans des lames de plan (0001). Notre détermination correspond donc à la diffusion la plus lente. Nous avons également reporté figure IV-17 les principales données publiées sur le sujet. La comparaison avec nos résultats est rendue extrêmement délicate par la grande dispersion des valeurs proposées.



**Figure IV-18:** Variation de Ln D en fonction de 1/T

Les mesures correspondant aux recuits sous pression de confinement sont indiquées par la valeur de P en  $10^8$  Pa. Les mesures précédentes sont également indiquées (cercles vides). les significations des initiales sont B. pour Blacic (1981), K. pour Kats et al. (1962), Ke. pour Kekulawala et al. (1981), Mc. pour MacLaren et al. (1983), M. pour Mackwell et Paterson (1985), S. pour Schaffer et al. (1974) et So. pour Sosin (1975). Les valeurs de Dennis (1984) concernant l'oxygène sont reportées pour comparaison



**CHAPITRE V**

**SOLUBILITE DE L'EAU DANS LE  
QUARTZ**



La solubilité, c'est à dire la concentration de défauts ponctuels "eau" que le réseau du quartz accepte de dissoudre, est un paramètre clé dans l'étude de l'adoucissement hydrolytique. C'est ce paramètre qui va gouverner la concentration de défauts susceptibles d'interagir avec les dislocations au cours de la déformation. Paradoxalement, il existe fort peu de données expérimentales à ce sujet. Cela tient sans doute au fait qu'il est très difficile de caractériser l'état de dispersion de l'eau dans un cristal de quartz; la méthode la plus appropriée étant la spectroscopie proche infrarouge qui est fort peu sensible et requiert de gros échantillons homogènes. Nous décrivons ci-dessous une détermination expérimentale, à 700°C, de la solubilité de l'eau dans le quartz en fonction de la pression. Cette détermination est basée sur l'observation en MET de lames humides de quartz recuites sous pression.

#### V-1 REVUE DES DONNEES PUBLIEES SUR LA SOLUBILITE DE L'EAU DANS LE QUARTZ

##### V-1-a Données expérimentales

Les premières valeurs expérimentales publiées de la solubilité sont 300 ppm à 300 MPa, 900°C (Kekulawala et al. (1981)) et 1000 ppm à 1500 MPa, 900°C (Mackwell et Paterson (1985)). La première valeur est déduite d'observations en MET qualifiées par les auteurs eux mêmes de "subjectives" sur l'évolution de la précipitation de l'eau au cours d'un recuit. La deuxième est déterminée à partir du profil de diffusion de l'eau dans un échantillon ayant subi un recuit hydrothermal. Ces deux valeurs sont actuellement contestées par leurs auteurs qui les considèrent comme très surévaluées (Paterson (1988)). Rovetta et al. (1986) et Kronenberg et al. (1986) ont essayé d'introduire par recuit (à 1500 MPa, 900°C) de l'eau dans un quartz initialement sec; ils proposent pour la solubilité les valeurs  $49 \pm 11$  et  $83 \pm 10$  ppm respectivement. Des recuits similaires ont été conduits indépendamment par Gerretsen et al. (1987) dans un nouvel assemblage destiné à prévenir la formation de microfissures. Ces auteurs n'ont pas pu détecter la moindre incorporation d'eau après recuit. Ces expériences montrent que

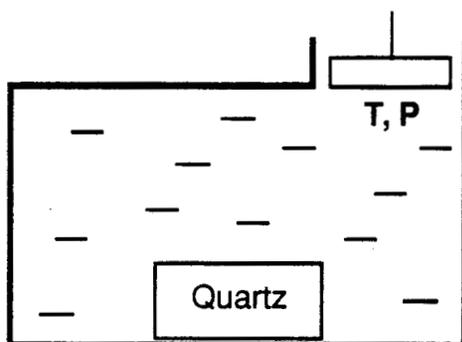
soit la solubilité, soit la diffusivité de l'eau dans le quartz est très faible (à moins que ce ne soient les deux!). Enfin, le fait qu'il soit actuellement possible de synthétiser des quartz très secs ( $Q > 2 \cdot 10^6$  soit sans doute moins de 0,1 ppm) est certainement le signe d'une très faible solubilité, tout au moins aux conditions de croissance qui sont typiquement 160 MPa, 360°C.

#### V-1-b Données calculées

Le problème de la thermodynamique de l'eau dans le quartz a été abordé ces dernières années d'un point de vue théorique. La première approche (Doukhan et Trépiéd (1985), Doukhan et Paterson (1986)) est basée sur un bilan énergétique du système constitué d'un cristal de quartz contenant des défauts  $(4H)_Si$  plongé dans de l'eau (voir la description du système figure V-1). La minimisation de l'énergie de ce système fournit une expression théorique de la solubilité de l'eau:

$$c(T,P) = \exp - \frac{G_f - 2g(T,P)}{kT}$$

dans laquelle  $G_f$  représente l'énergie libre de formation d'un défaut  $(4H)_Si$  et  $g(T,P)$  est l'énergie libre d'une molécule d'eau dans le réservoir à P et T. Cette loi doit être calibrée à l'aide de deux valeurs expérimentales de la solubilité dans des conditions distinctes de pression et de température. La faible crédibilité des données expérimentales publiées constitue la limitation importante de cette méthode.

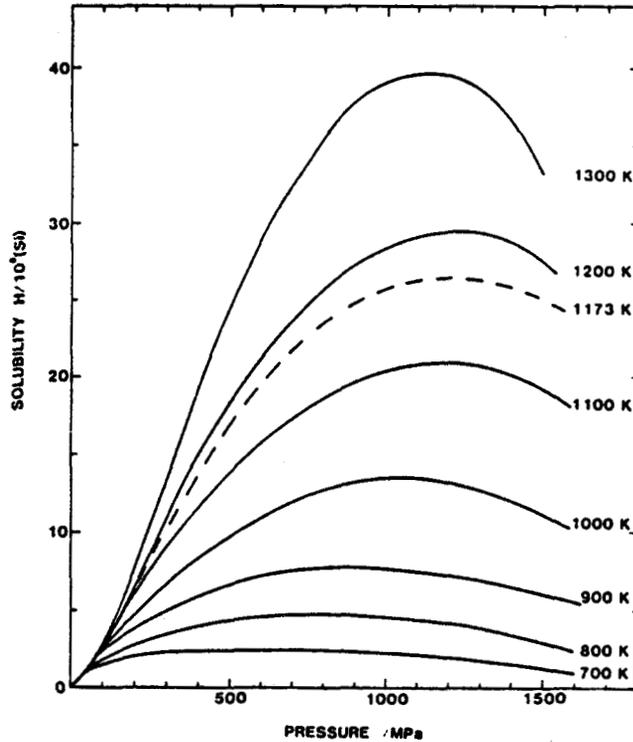


**Figure V-1:** Description du système thermodynamique

La deuxième approche a été développée par Paterson (1986). La solubilité est déterminée à partir d'un système à l'équilibre constitué d'un cristal de quartz contenant des défauts  $(4H)_{Si}$  baignant dans un mélange gazeux  $H_2$ ,  $O_2$ . L'équilibre considéré peut donc s'écrire:  $2H_2$  (gaz) +  $O_2$  (gaz)  $\rightleftharpoons H_4O_4$ . Une variable thermodynamique supplémentaire est ainsi introduite: la fugacité d'oxygène. La solubilité est exprimée par la relation:

$$x_{4H} = (f_{H_2}/f^0)^2 (f_{O_2}/f^0) \exp \{-\Delta G_{H_4O_4}^f / RT\}$$

dans laquelle  $f$  sont les fugacités et  $f^0$  sont les fugacités dans l'état standard. Le terme exponentiel est déterminé à partir des données thermodynamiques des hydrogrenats dans lesquels une quantité importante de Si peut être remplacée par quatre H (Cohen-Addad et al. (1967), Aines et Rossman (1984a)). Dans ce cas aucune calibration préalable n'est requise. La variation de la solubilité en fonction de la température et de la pression prédite par ce modèle est reportée figure V-2. On remarque que la solubilité est surtout sensible à la pression. A température fixée, la solubilité doit augmenter avec la pression, atteindre un maximum avant de redécroître. Les ordres de grandeurs de la solubilité prévue restent très faibles (<10 ppm).



**Figure V-2:** Evolution théorique de la solubilité de l'eau dans le quartz en fonction de la pression d'après Paterson (1986)

#### V-2 METHODE EXPERIMENTALE

Cette méthode est basée sur l'observation (ou non) de précipitation après recuit. Les cristaux utilisés sont le monocristal synthétique de la Bell Tel. dans sa zone la plus sèche (150 ppm) et deux monocristaux provenant des lots 140 et 229 de la SICN contenant respectivement 180 et 100 ppm d'eau. Dans le cristal de la Bell Tel., l'eau se trouve à la fois sous la forme d'agrégats et sous la forme de défauts ponctuels tandis que les deux cristaux SICN ne contiennent que des défauts ponctuels (voir Annexe I).

Nous avons donc recuit des petits échantillons contenant une quantité d'eau connue (mesurée par infrarouge) à 700°C et sous différentes pressions de confinement allant de la pression atmosphérique jusqu'à 940 MPa. Après recuit, ces échantillons sont observés en MET pour vérifier si:

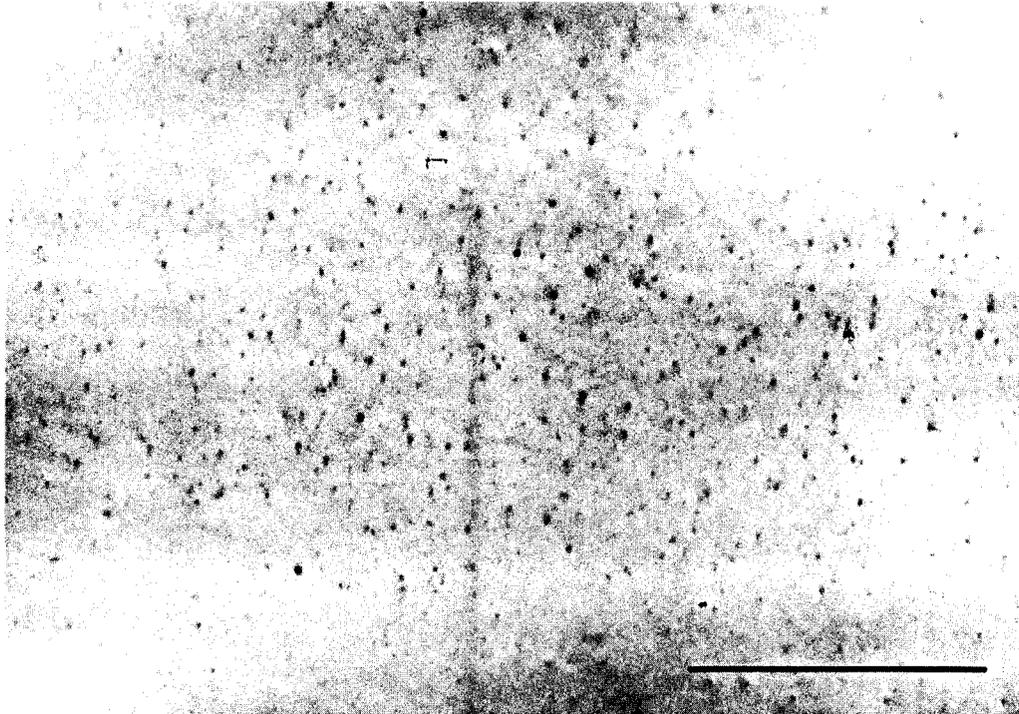
- i) dans le cristal contenant initialement des microbulles d'eau, ces dernières se sont redissoutes ou non.
- ii) dans les cristaux ne contenant que des défauts ponctuels, on observe des indices de précipitation.

Nous avons effectué ces recuits dans la machine de déformation sous pression de confinement après modifications visant à neutraliser le système d'application de la contrainte déviatorique. Les détails concernant cet appareillage ont été décrits dans le Chapitre III. Rappelons seulement que les échantillons de sections carrées ( $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ ) sont encapsulés dans du cuivre. La fugacité d'oxygène est contrôlée par un tampon Cu-Cu<sub>2</sub>O. Ce couple entraîne une fugacité d'oxygène relativement importante ( $\text{Log } f_{\text{O}_2} = 6,34 - 17093/T(K) + 0,098((P(\text{atm})-1)/T(K))$  d'après Huebner (1971) soit environ  $10^{-10}$  atm à 700°C et 800 MPa), donc une solubilité importante (Paterson (1986)). Le milieu de confinement est constitué de talc. Nous avons vérifié que le recuit sous pression n'entraînait pas de déformation parasite, en revanche les échantillons sont systématiquement fissurés (à l'échelle millimétrique) après expérience. Il a néanmoins toujours été possible de réaliser des lames minces observables en MET et les zones étudiées ont été systématiquement choisies loin des fissures.

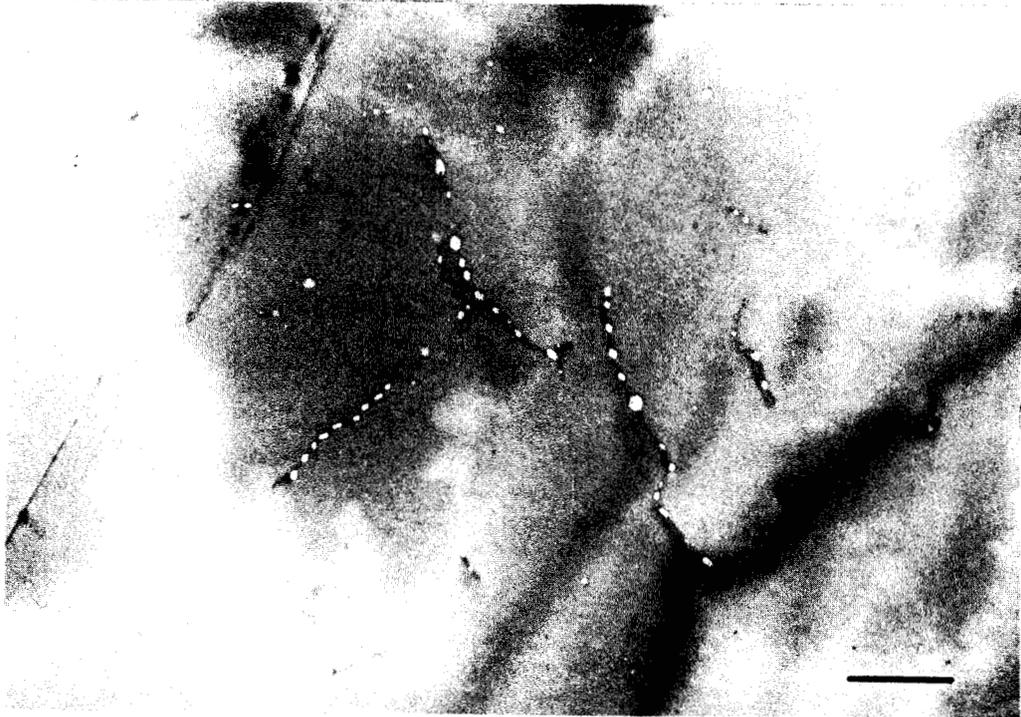
### V-3 OBSERVATIONS EN MET

Les échantillons recuits à 700°C, 275 MPa présentent des configurations tout à fait comparables à celles des échantillons recuits à pression atmosphérique. Dans le cas du cristal de la Bell, on observe des chapelets de bulles connectées à des segments de dislocations. La seule différence entre ces deux recuits réside dans la taille des bulles qui semble plus faible dans le cas des échantillons recuits sous pression. A pression plus élevée, de l'ordre de 650 MPa, on observe des densités de bulles et de dislocations sensiblement plus faibles et ce même pour des recuits relativement longs (4 heures). La taille moyenne des bulles est notablement plus faible. Une telle configuration serait obtenue à pression atmosphérique après seulement 10 minutes. Les observations sont assez similaires à 800 et 875 MPa. On ne trouve dans les lames que peu de

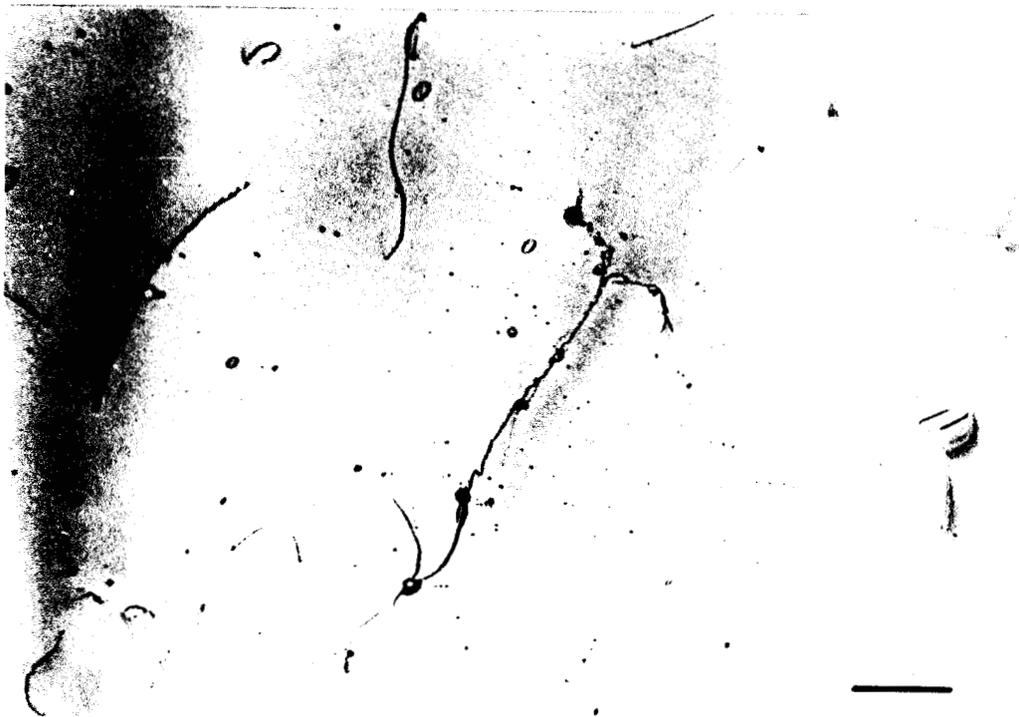
dislocations réparties de façon sporadique et des petits précipités avec une densité nettement plus faible que dans le matériau d'origine. Cela témoigne d'une redissolution notable des microbulles. Dans le cas des cristaux SICN, et notamment celui contenant 100 ppm, on observe à la fois des zones vierges et des zones contenant de très petits précipités difficilement détectables et ce après des recuits plus longs: six heures. A plus haute pression encore, 940 MPa, la précipitation est de nouveau très abondante avec de nombreuses dislocations reliées à de grosses bulles. Les micrographies caractéristiques de ces expériences sont reportées figure V-3.



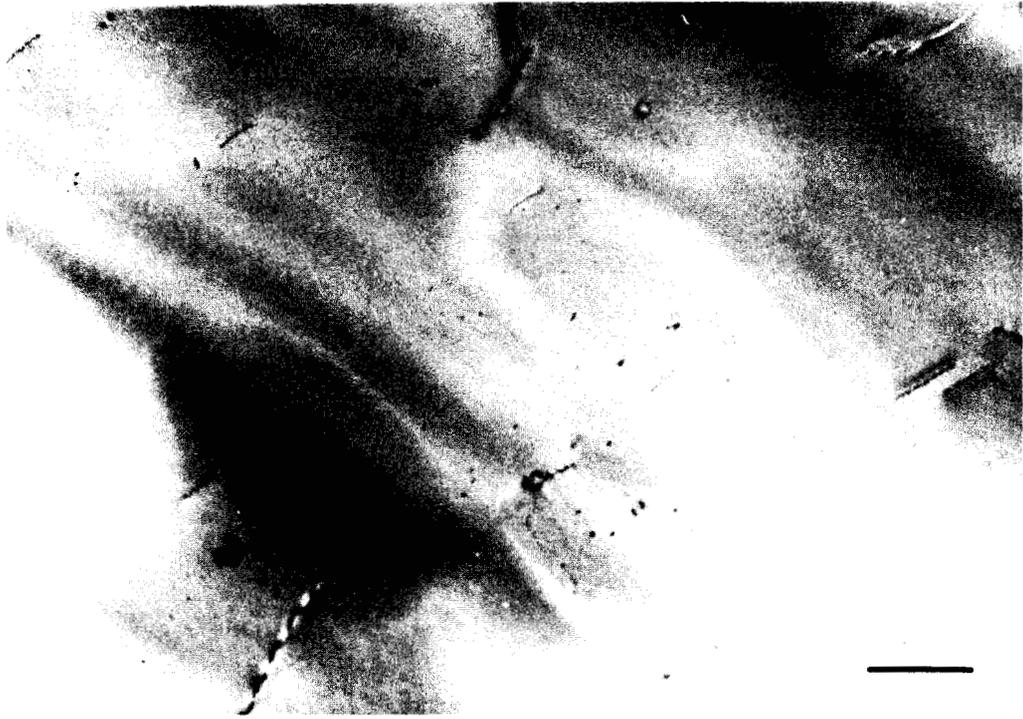
**Figure V-3.a:** Microstructure du cristal Bell avant recuit, on note la présence de nombreuses petites microbulles d'eau dans cette région du cristal contenant environ 150 ppm -  $g = 10\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure V-3.b:** Même cristal après un recuit d'une heure et demi à 700°C sous pression atmosphérique -  $g = 10\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



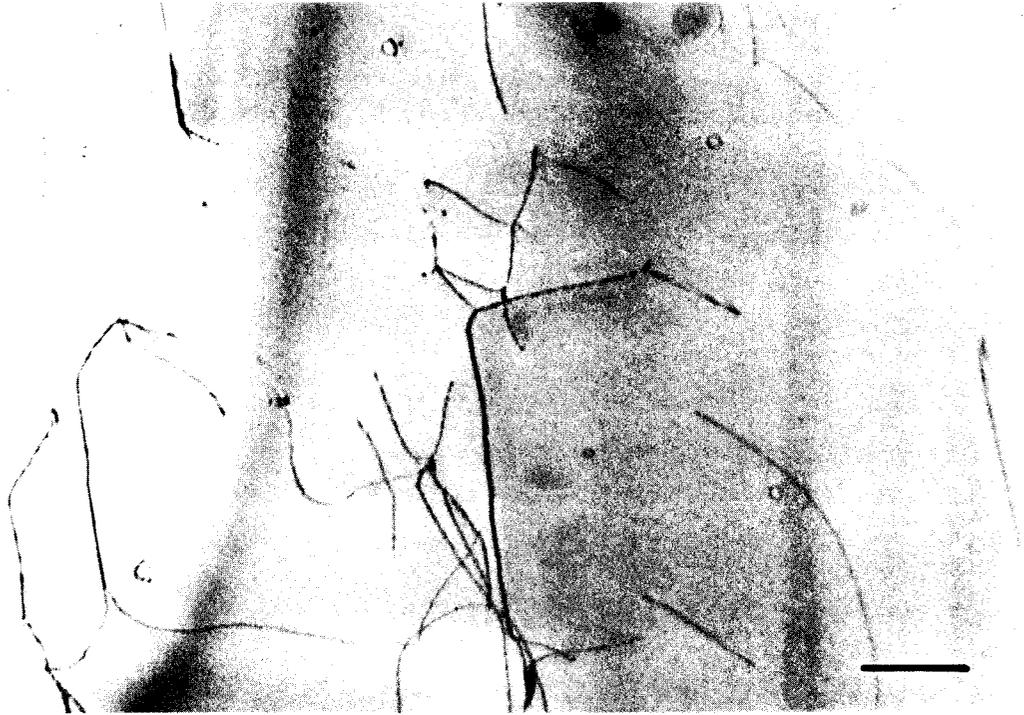
**Figure V-3.c:** Même cristal après un recuit de quatre heures à 700°C sous 275 MPa  $g = 01\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



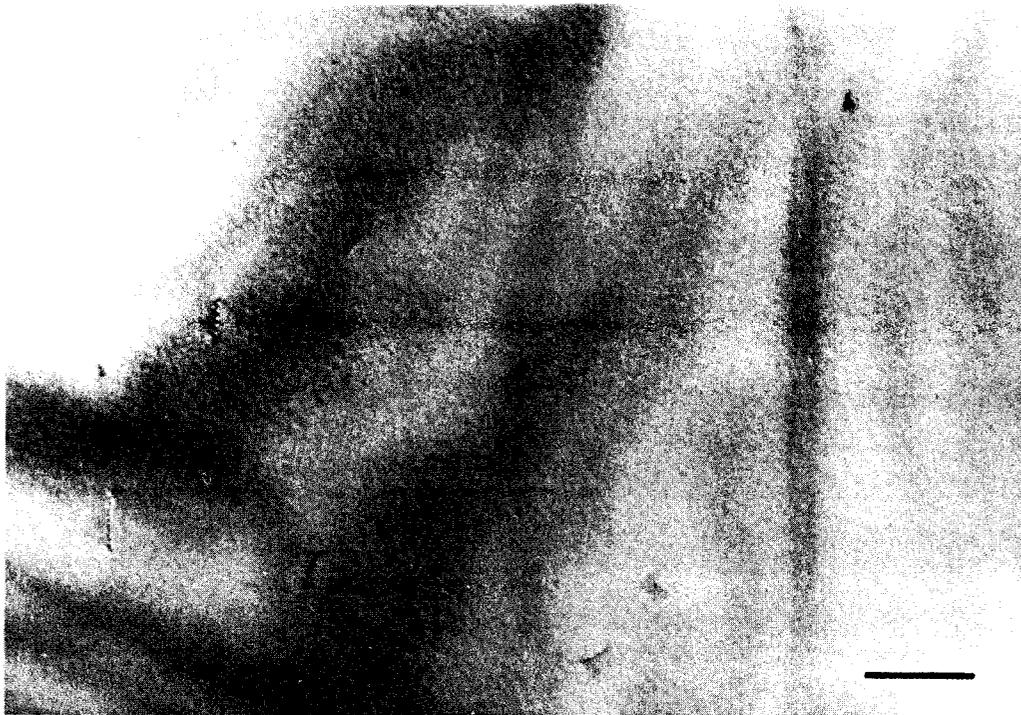
**Figure V-3.d:** Même cristal après un recuit de quatre heures à 700°C sous 650 MPa  
 $g = 01\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure V-3.e:** Même cristal après un recuit de quatre heures à 700°C sous 800 MPa  
 $g = 10\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure V-3.f:** Même cristal après un recuit de quatre heures à 700°C sous 940 MPa  
 $g = 01\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure V-3.g:** Cristal SICN 229 après un recuit de six heures un quart à 700°C sous  
800 MPa -  $g = 10\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

#### V-4 RESULTATS - DISCUSSION

Des observations reportées ci-dessus, nous pouvons tirer directement les informations suivantes:

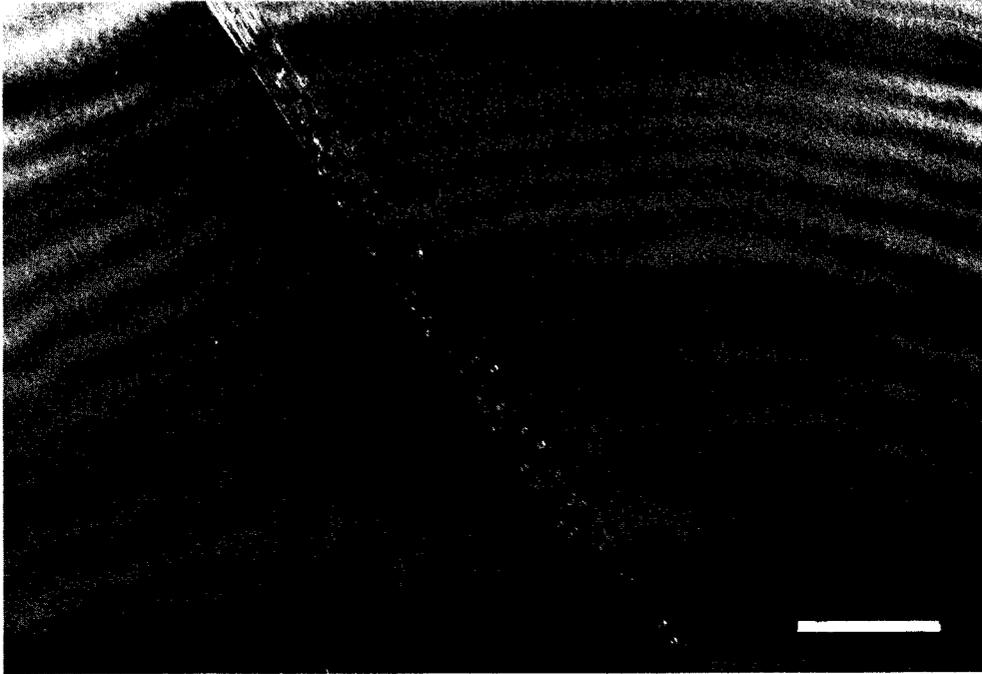
- i) L'observation systématique de précipités (bulles) dans le cristal de la Bell montre que la solubilité à 700°C est toujours inférieure à 150 ppm pour des pressions allant jusqu'à environ 1000 MPa. On constate une augmentation de la solubilité avec la pression qui culmine pour 800 à 875 MPa avant de redécroître. La redissolution partielle constatée à 800-875 MPa suggère que nous sommes alors assez proches du domaine de solubilité.
- ii) Les cristaux SICN ne sont pas homogènes à l'échelle microscopique du point de vue de leur contenu en eau.
- iii) L'absence d'indice de précipitation localement constatée dans le cristal 229 semble indiquer que la concentration locale peut être inférieure à la solubilité à 700°C, 800 ou 875 MPa. Les zones les plus humides étant alors légèrement sursaturées. Dans ces cristaux ne contenant que des défauts ponctuels, la précipitation requiert une étape de nucléation qui retarde sensiblement le phénomène.

La présence quasi-systématique d'eau dans des microbulles observées à la suite de nos essais indique que nous n'avons pas déterminé la solubilité de façon stricte. Néanmoins, les résultats obtenus sur le cristal Bell ajoutés à ceux issus de l'hétérogénéité du cristal SICN indiquent que nous sommes proches du domaine de solubilité à 700°C, 800-875 MPa.

Nous suggérons donc une valeur de la solubilité comprise entre 50 et 100 ppm à 700°C, entre 800 et 875 MPa.

Nous avons essayé de confirmer cette donnée en effectuant des recuits sous pression similaires sur un cristal de la SICN contenant 50 ppm d'eau. Ce cristal devait nous permettre d'atteindre sans ambiguïté le domaine de solubilité. Malheureusement, l'observation en MET a montré que dans ce cristal, l'eau n'est pas distribuée de façon homogène; elle est associée aux nombreuses macles du Brésil présentes (figure V-4).

Il n'a pas été possible de trouver des échantillons contenant à la fois de l'eau en si faible quantité et convenablement répartie dans le cristal (c'est à dire sous forme d'une solution de défauts ponctuels dont la concentration reste assez homogène spatialement).



**Figure V-4:** Quartz synthétique contenant 45 ppm d'eau après six heures de recuit à 700 °C sous 550 MPa. Les seuls indices de précipitation observables sont associés aux nombreuses macles du Brésil -  $g = 10\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

L'ordre de grandeur de la solubilité que nous proposons est tout à fait compatible avec les prédictions théoriques de Paterson (1986). De plus, l'évolution constatée de la solubilité en fonction de la pression: augmentation, existence d'un maximum vers 800-875 MPa puis décroissance est en parfait accord avec les courbes théoriques. Cette bonne adéquation entre les prévisions théoriques et la réalité expérimentale confirme fortement l'hypothèse émise plus haut selon laquelle les défauts "eau" sont de type substitutionnels  $(4\text{H})_{\text{Si}}$ .

Il peut être intéressant de reporter notre valeur expérimentale de la solubilité dans la formule analytique de Doukhan-Trépied-Paterson et de comparer avec l'expérience. La concentration d'équilibre est donnée (Doukhan et Trépied (1985), Doukhan et Paterson (1986)) par la relation:

$$c(T,P) = \exp - \frac{G_f - 2g(T,P)}{kT}$$

dans laquelle  $G_f$  représente l'énergie libre de formation d'un défaut  $(4H)_{Si}$  et  $g(T,P)$  est l'énergie libre d'une molécule d'eau dans le réservoir à  $P$  et  $T$ . En posant  $G_f = H_f - TS_f$ , cette relation peut encore s'écrire:

$$c(T,P) = A \exp \frac{2g(T,P) - B}{kT}$$

où  $g(T,P)$  est déterminé à partir des tables de Burnham et al. (1969) et  $A$  et  $B$  sont deux constantes qui doivent être déterminées à partir de deux valeurs expérimentales (calibration) de la solubilité. Nous choisissons les deux valeurs suivantes:

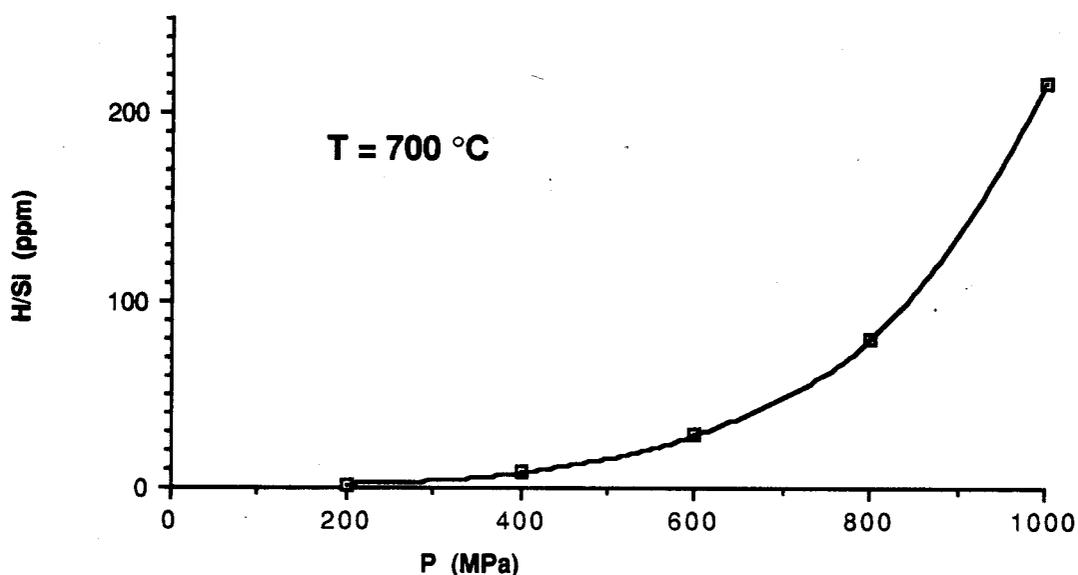
$$T = 973 \text{ K} - P = 800 \text{ MPa} - c = 80 \text{ ppm}$$

$$T = 633 \text{ K} - P = 160 \text{ MPa} - c = 0,1 \text{ ppm}$$

La première calibration provient de notre détermination expérimentale; la deuxième est beaucoup plus spéculative, elle exprime le fait que la solubilité aux conditions de croissance des quartz synthétiques est extrêmement faible. Nous avons traduit cette notion qualitative par la valeur arbitraire de 0,1 ppm pour la solubilité. L'expression numérique de la concentration d'équilibre basée sur ces calibrations est la suivante:

$$H/Si = 3,14 \cdot 10^{13} \exp \frac{2g(T,P) - 1,7169}{0,8625 \cdot 10^{-4} T(K)}$$

Nous avons souligné le fait que cette expression repose sur de nombreuses approximations et nous ne la discuterons donc pas d'un point de vue quantitatif. Nous nous contenterons de regarder l'allure de la solubilité prévue par cette relation en fonction de la pression (représentée à titre d'exemple à 700°C figure V-5).



**Figure V-5:** Evolution à 700°C de la solubilité en fonction de la pression prévue par les calculs de Doukhan et Paterson (1986) calibrés à partir de notre détermination de la solubilité à 700°C, 800 MPa

Nous constatons que cette relation prévoit, à température donnée, que la solubilité doit croître de façon continue avec la pression. Ce comportement est en désaccord avec les prédictions théoriques de Paterson (1986) mais surtout avec le fait que nous avons observé une précipitation importante à 940 MPa, témoignant d'une diminution de la solubilité après 900 MPa.

En fait, si l'on examine l'expression de la concentration d'équilibre que nous avons utilisé, on constate que la pression n'intervient dans cette expression que dans  $g(T,P)$ . En particulier, le terme  $G_f$  est supposé ne dépendre que de la température ( $G_f = H_f - TS_f$ ). Cette hypothèse simplificatrice peut être responsable de l'écart entre l'allure prévue et l'expérience. Doukhan et Trépied (1985) ont montré que l'on pouvait faire intervenir la dépendance en pression de  $G_f$  en écrivant que  $G_f = H_f - TS_f = H_f^{\circ} + \alpha P - TS_f$ . Malheureusement, le fait d'introduire cette dépendance en pression nécessite une troisième valeur de la solubilité dont nous ne disposons pas pour calibrer l'expression de  $c(T,P)$ . Nous ne développerons donc pas plus avant cette approche.



## **CHAPITRE VI**

# **DEFORMATION PLASTIQUE**



Les essais de déformation plastique d'échantillons humides de quartz ont toujours été réalisés dans des conditions telles qu'ils sont accompagnés d'une évolution du contenu en eau. Les dislocations se propagent alors dans une matrice contenant de moins en moins d'eau dissoute et des bulles dont l'état de dispersion évolue sans cesse. Cette évolution du système au cours de l'essai rend bien sûr difficile pour ne pas dire impossible l'interprétation des données de l'essai ainsi que l'identification des mécanismes de déformation. Le but de cette étude est donc de réaliser des expériences de déformation plastique dans le domaine de solubilité de l'impureté "eau". On espère ainsi accéder aux véritables données rhéologiques du quartz humide.

#### VI-1 LES ESSAIS DE DEFORMATION

Les conditions expérimentales sont déterminées à partir des conclusions du chapitre V sur la solubilité. La température est bien sûr fixée à 700°C. La pression de confinement choisie est de 800 MPa qui est la valeur inférieure du domaine de solubilité déterminé au chapitre précédent. La déformation est effectuée à vitesse constante de la traverse (5  $\mu$ /mn) ce qui donne une vitesse de déformation totale  $\dot{\epsilon} = 4.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Les échantillons proviennent des lots 140 et 229 de la SICN. Ces cristaux ne contiennent que des défauts ponctuels et pas d'eau sous forme moléculaire. Leur contenu moyen en eau, mesuré par spectroscopie infrarouge, est tel que l'un d'entre eux (229) sera dans le domaine de solubilité dans les conditions de déformation choisies alors que l'autre (140) sera légèrement sursaturé.

Les échantillons parallélépipédiques de 4x4x10 mm<sup>3</sup> sont découpés pour être déformés suivant l'orientation O<sup>+</sup> (voir triangle standard figure VI-1) à 45° de **a** et **c**.

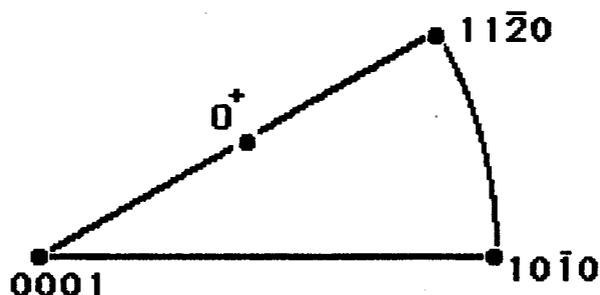
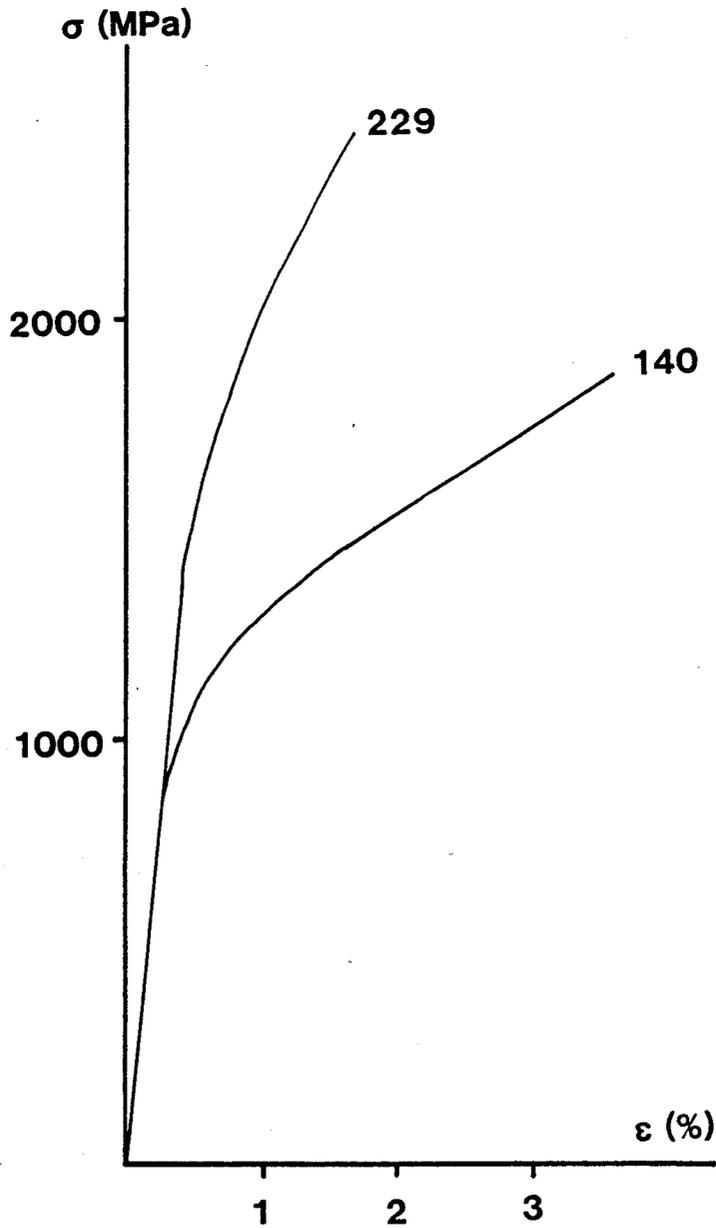


Figure VI-1: Direction de compression  $O^+$  représentée dans le triangle standard

Cette orientation favorise (facteur de Schmid maximum = 0,50) le glissement **a** dans le plan de base et le glissement **c** dans le plan prismatique:  $(11\bar{2}0)$ . D'autres systèmes comme le glissement **c** dans d'autres plans prismatiques  $\{10\bar{1}0\}$  ou du glissement **a** dans les plans rhomboédriques possèdent des facteurs de Schmid non nuls. Les détails concernant la machine de déformation sous pression de confinement ont été développés au Chapitre III. Nous avons vérifié que les cycles de montée et descente en pression et température n'induisent pas de déformation parasite: les échantillons ne sont effectivement pas déformés mais ils sont systématiquement fissurés à une échelle millimétrique. Les fissures sont horizontales (perpendiculaires à la direction de compression) et régulièrement réparties dans les échantillons. Ceux ci restent néanmoins manipulables et des lames minces pour l'observation en MET sont aisément découpables. Ces fissures sont généralement supposées se propager lors de l'étape de décompression.

Les courbes contrainte-déformation sont reportées figure VI-2. Comme dans toutes les expériences sous pression de confinement, ces courbes ne sont pas très précises et ne permettent pas d'obtenir tous les paramètres de la déformation comme l'énergie et le volume d'activation par exemple. Il apparaît cependant clairement que l'échantillon le plus sec est le plus dur avec à la fois une limite élastique et un taux de durcissement plus élevés. Cette limite élastique est de façon significative plus faible que celle d'un quartz très sec (Griggs et al. (1965), Paterson dans Doukhan et Trépiéd (1985)).



**Figure VI-2:** Courbes contrainte - déformation des échantillons SICN 140 et 229

Chaque courbe correspond à deux essais réalisés à des taux de déformation différents en vue d'étudier l'évolution de la microstructure au cours de la déformation. Les deux courbes se recouvrent de façon satisfaisante compte tenu des incertitudes inhérentes à ce type d'essai (incertitudes sur la friction notamment). Un des essais (déformation de 1.4 % de l'échantillon 229) a été suivi d'une relaxation de contrainte en arrêtant la traverse à la fin de l'essai. Une telle opération correspond à une décroissance de la vitesse de déformation jusqu'à des

vitesse très lentes. Durant cette étape, les dislocations cessent en principe de se multiplier tandis que la mobilité des dislocations préexistantes décroît doucement. Les dislocations doivent donc atteindre leurs configurations les plus stables du point de vue de l'orientation et de la structure de cœur. On espère pouvoir ainsi étudier plus facilement ces configurations d'équilibre.

## VI-2 OBSERVATIONS EN MET

La première constatation importante issue des observations de microscopie électronique concerne la valeur de la solubilité qui reste valable en présence de dislocations. L'eau précipite clairement de façon importante dans l'échantillon le plus humide (140) alors que dans l'échantillon le plus sec, seules quelques régions plus humides du cristal témoignent d'une précipitation limitée. Nous décrivons successivement les observations en MET relatives à l'échantillon saturé et à l'échantillon sursaturé.

### VI-2-a Echantillon 229

Au début de la déformation (déformation plastique  $\approx 0.7$  %), la densité de dislocations est très hétérogène. Certaines zones ne sont absolument pas déformées (pas de dislocation) alors que d'autres contiennent une densité de dislocations importante.

Dans les zones non déformées, on observe parfois une fissure avec un paquet très dense de dislocations en tête (figure VI-3). Il s'agit sans doute d'une zone assez sèche du cristal dans laquelle les dislocations n'ont pu être nucléées que près des fissures grâce à la concentration de contrainte en tête de fissure. Ces dislocations n'ont pas participé à la déformation et sont restées accumulées dans le voisinage immédiat des fissures.

Dans les régions plus ductiles on observe de nombreuses bandes de déformation (figure VI-4) dans lesquelles les dislocations apparaissent rectilignes, alignées suivant des directions cristallographiques préférentielles. Ces régions sont

sans doute plus humides que les précédentes, on remarque en effet entre les bandes de glissement des très petits précipités (sous la forme de petits points noirs) qui témoignent d'un tout début de précipitation.



**Figure VI-3.a:** Echantillon 229 déformé à 0.7%. Dislocations amassées autour de fissures, ces dislocations sont restées dans le voisinage immédiat des fissures et n'ont pas participé à la déformation - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



Figure VI-3.b: Echantillon SICN 229 déformé à 0.7%  
Même configuration que ci-dessus - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

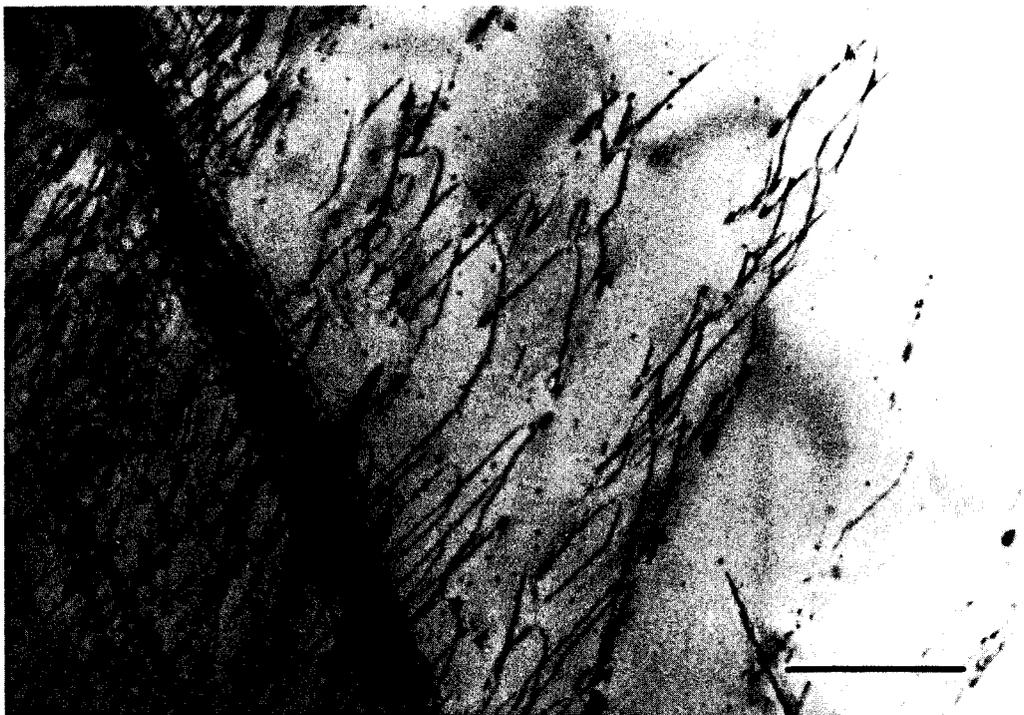
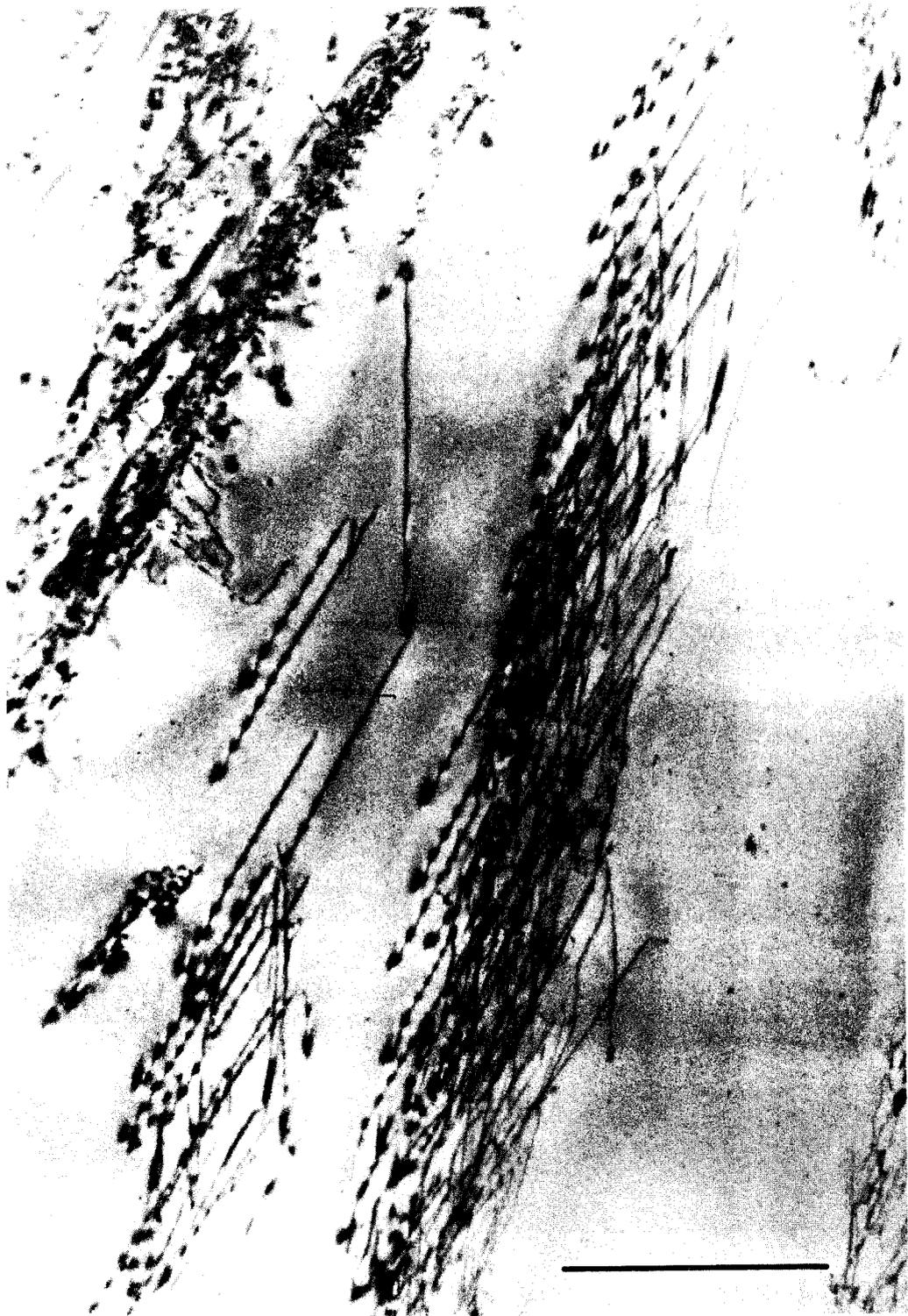


Figure VI-4.a: Echantillon SICN 229 déformé à 0.7%  
Bande de glissement et dislocations rectilignes - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure VI-4.b:** Echantillon SICN 229 déformé à 0.7%  
Bandes de glissement - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure VI-4.c:** Echantillon SICN 229 déformé à 0.7% - Dislocations rectilignes dans une bande de glissement - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

Ces directions ont été déterminées par la méthode d'analyse stéréographique standard décrite au chapitre III. Ces directions sont celles classiquement observées dans le quartz: **a**, **c** et **c1a**. Les vecteurs de Burgers ont également été caractérisés à l'aide des critères classiques de non contraste  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$  et  $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{u}) = 0$ . Nous avons donc pu caractériser plusieurs systèmes de glissement. Les dislocations **a** sont de loin les plus nombreuses, dans le plan de base, mais aussi dans certains plans rhomboédriques  $\{10\bar{1}1\}$  moins sollicités. Des résultats similaires ont déjà été observés dans des quartz naturels secs (Doukhan et Trépiéd (1985)).

Une autre observation très intéressante vient des zones les plus humides du cristal. L'eau y est en légère sursaturation, suffisamment pour qu'une précipitation limitée mais observable apparaisse pendant la durée de l'essai (Il ne faut pas négliger l'aspect cinétique du problème: le temps de nucléation des germes critiques joue en notre faveur dans le cas présent: en effet, même si l'on n'est pas tout à fait dans le domaine de solubilité, le temps de nucléation retarde d'autant plus l'apparition de la précipitation que l'on est proche de la limite de solubilité et l'essai de déformation se poursuit dans un système qui n'évolue presque pas). La précipitation a induit la nucléation de petites boucles de dislocations (figure VI-5) dont certains segments passent par glissement dévié dans des plans de glissement et peuvent jouer le rôle de sources de Frank et Read. On observe aussi la présence de larges fautes d'empilement (figure VI-6). Dans ces zones humides, la nucléation homogène de dislocations entraîne une densité beaucoup plus homogène de ces dislocations.

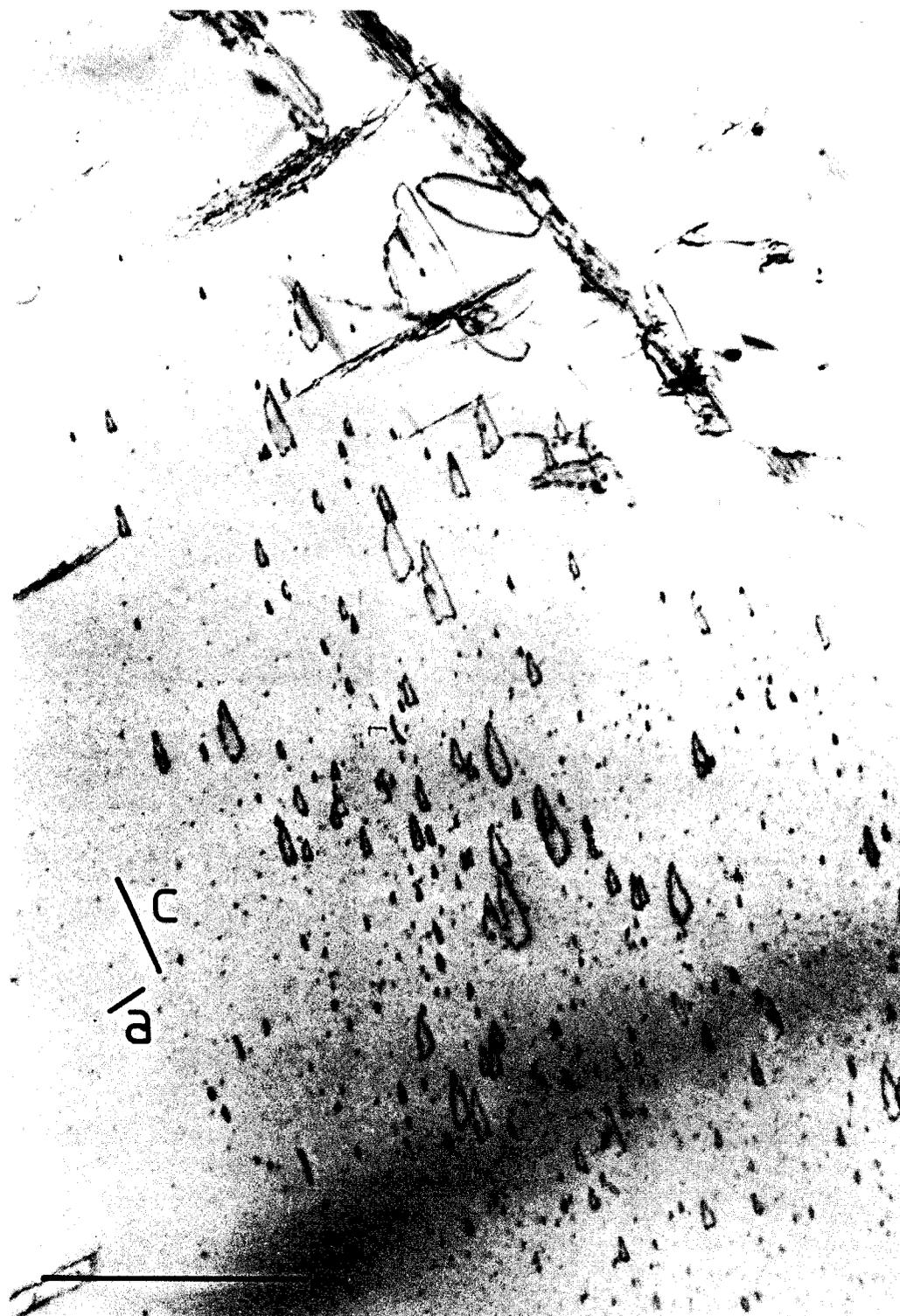


Figure VI-5: Echantillon SICN 229 déformé à 0.7%

Dans cette zone légèrement sursaturée du cristal, l'eau a commencé à précipiter, nucléant des petites boucles de dislocation sessiles. Certains segments de ces boucles ont changé de plan et sont devenu glissiles -  $g = 1101$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

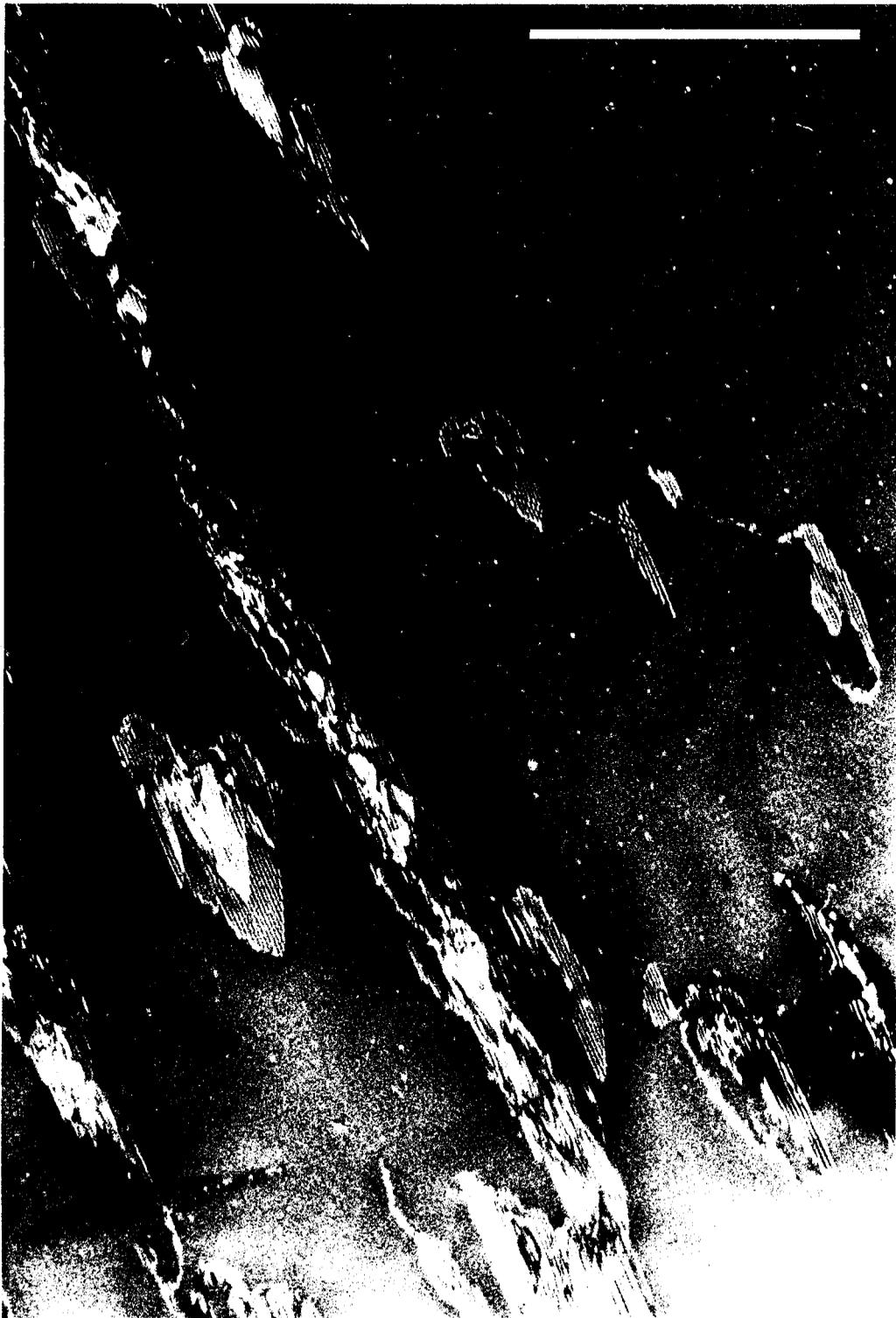


Figure VI-6: Echantillon SICN 229 déformé à 0.7%  
Zone voisine de la précédente dans laquelle on observe de larges fautes  
d'empilement - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

Pour des taux de déformation plus importants (déformation plastique totale: 1.4 %) on trouve encore des zones non déformées, mais de manière générale, la densité de dislocations est plus importante. Elle peut être suffisamment importante pour qu'il soit difficile dans certaines zones de discerner les dislocations individuelles. L'analyse stéréographique conduit aux mêmes résultats que précédemment: seul le glissement des dislocations est observé. Plusieurs systèmes de glissement ont été activés simultanément mais encore une fois, les dislocations de vecteur de Burgers **a** sont en grande majorité. On peut observer sur de nombreuses micrographies des rubans fautés présentant un système de franges, la densité de ces défauts est supérieure à celle correspondant au taux de déformation le plus faible (figure VI-7). Ces rubans sont dans les plans  $\{10\bar{1}1\}$ . Nous avons également observé des dislocations manifestement dissociées. Les distances de dissociations apparaissent très variées et sont parfois suffisamment importantes pour être observées sans ambiguïté en champ clair (figure VI-8). On ne met donc pas en évidence une quelconque largeur d'équilibre de dissociation à moins que celle-ci ne soit très grande (vis à vis de l'épaisseur de la lame bien sûr). Nous n'avons pas observé de dislocations en configuration de montée à l'exception d'une seule zone (plus riche en eau) dans une seule de toutes les lames observées (figure VI-9).



Figure VI-8: Echantillon SiCN déformé à 1.4%  
Nonbreuses dislocations dissociées -  $g = 10\bar{1}1$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

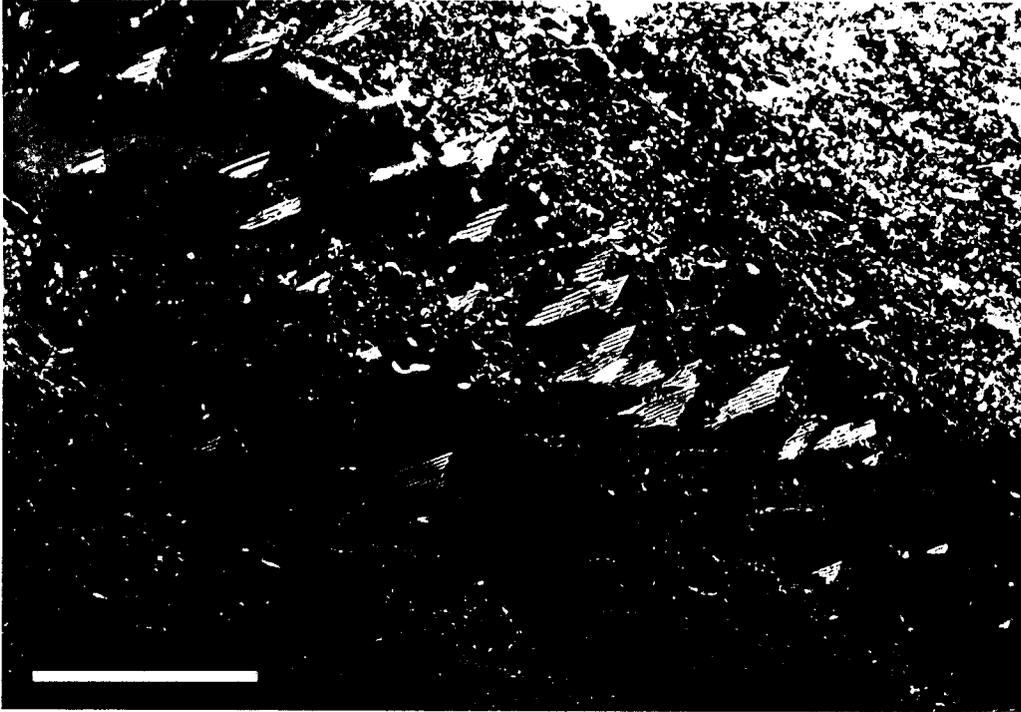


Figure VI-7: Echantillon SICN 229 déformé à 1.4%  
Nombreux rubans fautés -  $g = 01\bar{1}1$  Weak Beam - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



Figure VI-9: Echantillon SICN 229 déformé à 1.4%  
Région sursaturée du cristal, précipitation et dislocations courbes  
Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

VI-2-b Echantillon 140

L'eau se trouve initialement dans cet échantillon sous la forme d'une solution solide de défauts ponctuels qui n'est que légèrement sursaturée (environ 100 ppm de sursaturation pour un contenu total de 180 ppm) dans les conditions de l'essai.

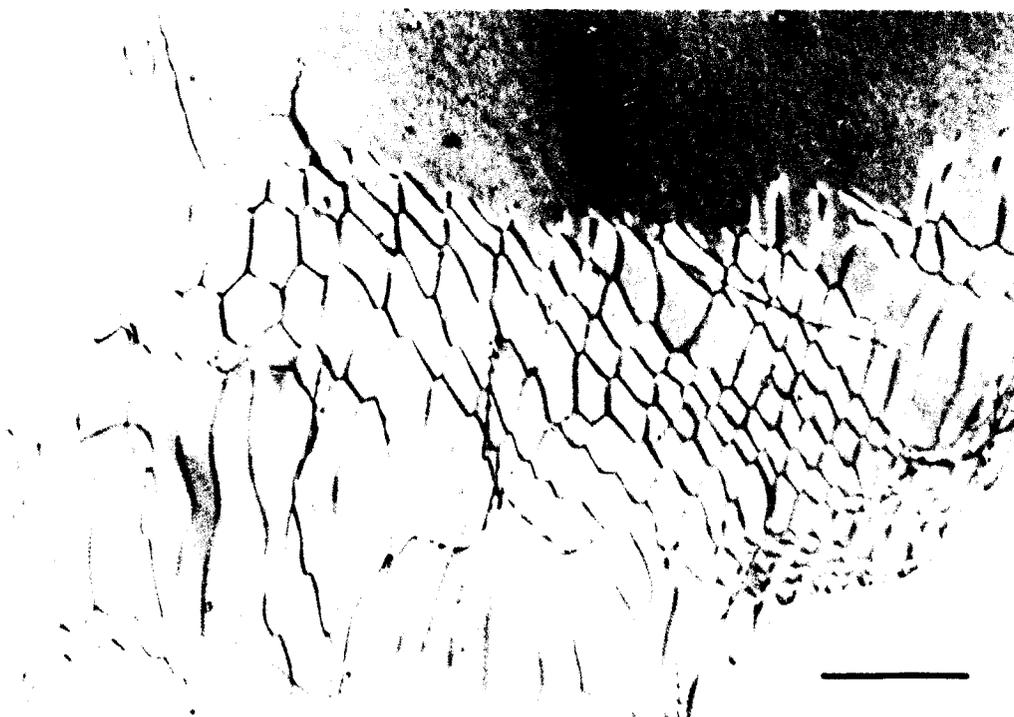
Deux essais ont été réalisés à 1 et 3,5 % de déformation respectivement. Les courbes contrainte-déformation indiquent une limite élastique d'environ 800 MPa, nettement plus faible que celle de l'échantillon 229 (1300 MPa). Le taux de durcissement est également plus faible.

L'observation en MET de la microstructure de dislocations révèle tout d'abord une plus grande homogénéité au sein de l'échantillon. Le second fait important est l'apparition d'indices omniprésents de montée même après de faibles taux de déformation. On observe de nombreux sous-joints (figure VI-10) et une densité de dislocations libres relativement faible (1 à  $2 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$  voir figure VI-11). Ces dislocations libres n'ont plus de directions préférentielles. Elles ne sont plus confinées dans leurs plans de glissement. On remarque enfin de nombreuses jonctions obéissant à la relation  $\sum \mathbf{a}_i = 0$  sur les vecteurs de Burgers. Ce paysage est typique d'une montée efficace.

Entre les dislocations, la présence de petites bulles parfois reliées à des boucles de dislocation témoigne de la précipitation de l'eau.

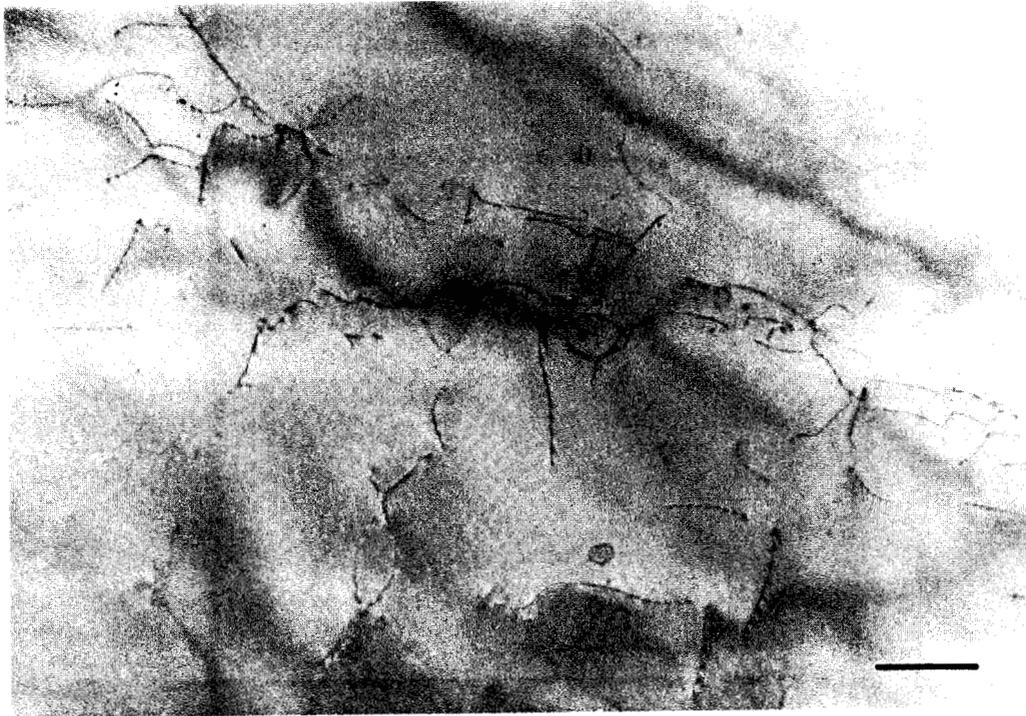


a.



b.

Figure VI-10: Echantillon SICN 140  
Sous joints -  $g = 0111$  - Barre d'échelle:  $1 \mu\text{m}$



a.



b.

**Figure VI-11:** Echantillon SiCN 140 - Dislocations en configuration de montée  
 $g = 1101$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

### VI-3 DISCUSSION DES OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES ET DE LA DEFORMATION

On est frappé dès les premières observations microscopiques de constater que les essais de déformation sur les quartz 140 et 229 qui ne diffèrent que par le contenu en eau des échantillons (seulement 80 ppm de différence) conduisent à des microstructures si radicalement dissemblables.

Si dans les conditions thermodynamiques T et P de l'essai, la concentration en eau est inférieure ou égale à la concentration d'équilibre, seul le glissement est activé et de nombreux indices indiquent qu'il s'agit d'un glissement thermiquement activé. De plus, dans la mesure où la contrainte d'écoulement est manifestement plus faible que dans un quartz anhydre, on peut dire que le glissement des dislocations est assisté par la présence d'eau dissoute. Au contraire, si le contenu en eau dépasse, même légèrement, le seuil de solubilité, la montée devient prépondérante.

Cette discussion s'articulera donc sur la dualité entre le glissement et la montée. Nous nous intéresserons tout d'abord au cas de la montée c'est à dire à l'échantillon sursaturé. Nous étudierons les mécanismes qui sont à l'origine de cette montée des dislocations, puis nous discuterons l'allure des courbes contrainte-déformation en relation avec la microstructure. Dans une deuxième partie, nous aborderons le glissement des dislocations dans l'échantillon 229. Après de brefs rappels sur le régime de Peierls, nous discuterons de la structure de cœur des dislocations dans le quartz. Cela nous amènera à aborder le problème de la dissociation éventuelle de ces dislocations. Enfin après examen des courbes contrainte-déformation, nous verrons s'il est possible d'en déterminer une loi de comportement rhéologique du quartz humide.

#### VI-3-a La montée des dislocations dans les échantillons sursaturés (140)

Pour qu'il y ait montée, c'est à dire pour que des dislocations quittent leurs plans de glissement, il faut qu'il y ait diffusion d'espèces Si et O vers les cœurs des dislocations.

C'est la raison pour laquelle ce mécanisme n'est généralement actif qu'à haute température (dans les métaux, on considère que la montée est active à partir de  $T > 0,5 T_f$ ). Dans le cas du quartz, les quelques essais de déformation réalisés à haute température (plus de  $0,8 T_f$ ) sur des quartz très secs (voir par l'exemple Blacic et Christie (1984) et Doukhan et Trépiéd (1985)) n'ont pas révélé le moindre indice de montée. Au contraire, dans des échantillons humides déformés à des températures relativement basses (dés  $400^\circ\text{C}$  voir Doukhan et Trépiéd (1985)) les indices de montée sont omniprésents. Cela illustre bien que la montée des dislocations dans le quartz (c'est à dire en fait la diffusion des espèces Si et O entre cœurs de dislocations) est activée de façon beaucoup plus efficace par la présence d'eau en sursaturation que par la température.

Nous proposons, pour expliquer l'activation de la montée, le scénario suivant; au tout début de la déformation dans ces échantillons sursaturés, les dislocations sont nucléées et glissent. Cette étape est fortement aidée par la présence d'eau dissoute. Mais très vite (d'autant plus vite que l'on est au delà de la limite de solubilité) l'eau commence à précipiter. Nous avons vu (Chapitre IV) que la précipitation de l'eau en petites bulles est accompagnée par la nucléation et la croissance de boucles de dislocation sessiles. Cette croissance produit un flux de matière  $\text{SiO}_2$ , les boucles de dislocations sessiles en sont la source et les dislocations générées par la déformation en sont les puits. En absorbant ces atomes supplémentaires, ces dernières dislocations passent en configuration de montée. Ce mouvement de montée semble particulièrement efficace et conduit très rapidement à des configurations d'énergie minimum comme les sous joints observés.

Dans des cristaux comme ceux utilisés, la sursaturation est assez faible et la précipitation s'arrêtera assez vite. Le phénomène de montée des dislocations persistera néanmoins; en effet la coalescence des nombreuses petites bulles va prendre le relai de la précipitation. Les plus petits précipités vont disparaître au profit des plus gros. La diffusion résultante des espèces Si et O d'une bulle à l'autre utilisera préférentiellement le réseau de dislocations précédemment formé qui jouera le rôle de court circuit de diffusion. On comprend ainsi comment le mécanisme de montée peut être entretenu dans un

système apparemment à l'équilibre où toute l'eau (en sursaturation) est précipitée.

Le fait que les échantillons sursaturés aient à la fois une limite élastique et un taux de durcissement plus faibles montre clairement que la montée constitue dans ce cas un mode de déformation plus facile que le glissement.

#### VI-3-a- $\alpha$ Multiplication initiale des dislocations

Les monocristaux synthétiques que nous utilisons possèdent une densité initiale de dislocations assez faible: de l'ordre de  $10^6$  à  $10^7$   $m^{-2}$  et parfois moins. Dès les premiers stades de la déformation, cette densité atteint environ  $10^{13}$   $m^{-2}$ ; cela pose le problème des mécanismes de multiplication qui doivent être fort efficaces. Dans le cas de ces échantillons sursaturés, la réponse à ce problème est encore apportée par la présence de précipitation qui est certainement à l'origine de la création de nombreuses sources de Frank et Read. Nous avons vu en effet que la précipitation de l'eau s'accompagne de la nucléation de petites boucles de dislocations sessiles. Certains segments de ces boucles convenablement orientés vont pouvoir se développer par glissement dévié dans des plans de glissement fortement sollicités et donner naissance à ces sources. Les précipités étant répartis de façon homogène (nucléation homogène) dans le cristal, les sources le seront aussi. C'est effectivement ce que l'on observe dans les quelques zones légèrement sursaturées de l'échantillon 229 (seules ces zones peuvent nous permettre d'appréhender les mécanismes actifs dans les premiers instants de la déformation des échantillons sursaturés).

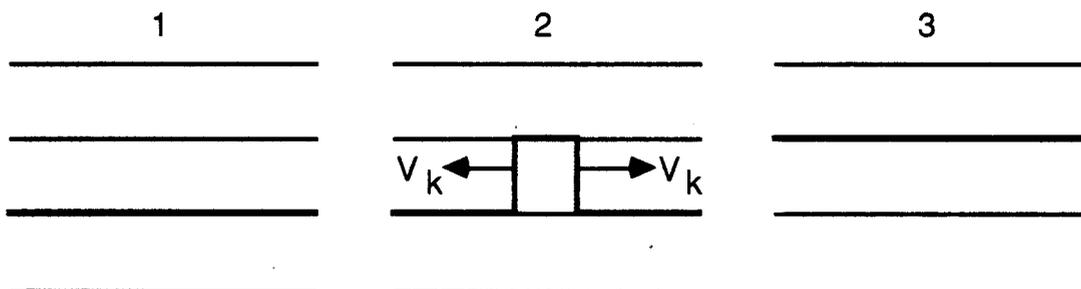
#### VI-3-a- $\beta$ Durcissement

Le dernier point que nous discuterons concerne le durcissement observé sur les courbes de déformation des échantillons sursaturés (140). Nous avons vu que dans un premier temps, la précipitation de l'eau est en fait le moteur de la montée des dislocations mais que, du fait de la faible sursaturation (80 ppm), la coalescence des bulles prend assez

vite le relai. La coalescence est un processus qui, dans le but de minimiser l'énergie de surface, favorise la croissance des grosses bulles au dépens des petites. Les bulles seront donc en moyenne au cours du temps de plus en plus grosses et de moins en moins nombreuses. Elles seront également de plus en plus éloignées les unes des autres. Les conséquences de cette évolution de la microstructure sur la déformation seront les suivantes: les sources d'atomes Si et O que représentent les bulles étant de moins en moins nombreuses et de plus en plus éloignées, la montée des dislocations sera de moins en moins assistée. La mobilité (en montée) de ces dislocations va décroître et un surcroît de contrainte sera nécessaire pour poursuivre la déformation.

VI-3-b Le glissement des dislocations dans les échantillons saturés (229)

Nous avons vu que dans le cas de l'échantillon saturé, les dislocations mobiles sont alignées selon des directions cristallographiques particulières. Ces directions correspondent aux vallées de Peierls, c'est à dire aux positions pour lesquelles l'énergie de cœur est minimale. Le glissement activé thermiquement se fait alors par passage des dislocations d'une vallée de Peierls à une autre. Le franchissement de la barrière de potentiel qui sépare deux vallées de Peierls se fait en nucléant un double décrochement qui ensuite va se développer (figure VI-12). La mobilité est donc contrôlée par le frottement de réseau qui découle lui même de la structure du cœur des dislocations.



**Figure VI-12:** Glissement d'une dislocation en régime de Peierls. La dislocation passe d'une vallée de basse énergie de cœur à la suivante par nucléation et propagation d'un double décrochement

### VI-3-b- $\alpha$ Structure de cœur des dislocations.

Nous allons passer en revue les différents modèles de cœurs de dislocations en portant une attention toute particulière sur l'influence des défauts liés à l'eau sur ces cœurs.

Le problème de la structure de cœur des dislocations dans le quartz a été abordé d'un point de vue théorique par Heggie et Nysten (1984, 1985) qui ont calculé numériquement l'énergie de cœur correspondant à certaines configurations (vecteurs de Burgers, directions de ligne) de dislocations déjà observées. Parmi celles envisagées, les dislocations les plus stables, c'est à dire ayant l'énergie de cœur la plus faible correspondent à :

$$\mathbf{b} = \mathbf{a}_1 ; \mathbf{l} = -\mathbf{a}_2$$

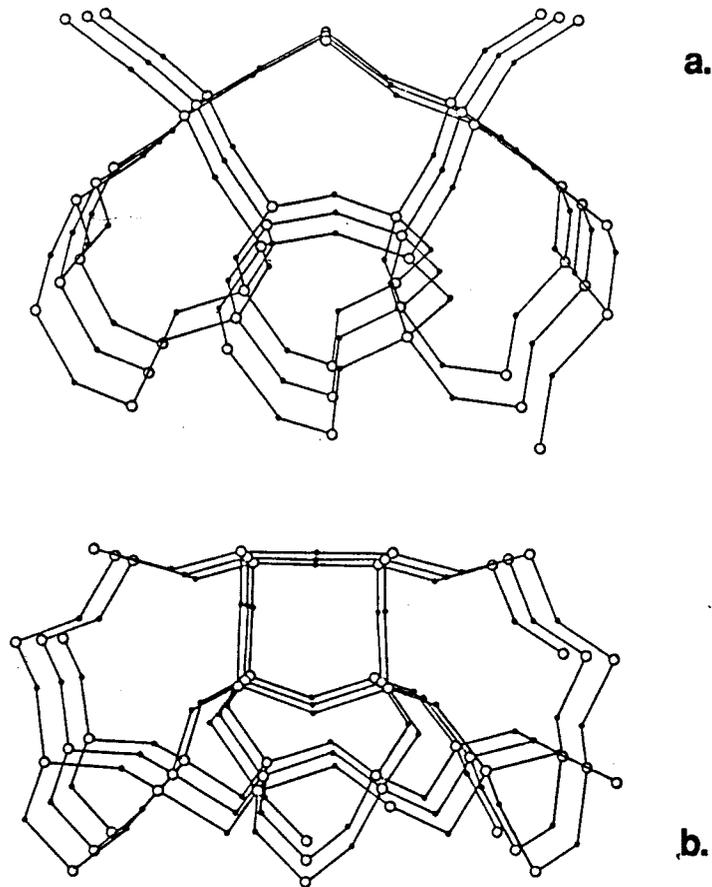
$$\mathbf{b} = \mathbf{a}_1 ; \mathbf{l} = \mathbf{c}$$

avec respectivement 1,9 et 2,7 eV/u (u: unité de répétition le long de la ligne de dislocation) comme énergie de cœur (figure VI-13).

Ces calculs sont basés sur l'hypothèse d'une dissociation nulle, aucune investigation similaire sur la structure de cœur d'éventuelles dislocations partielles n'a été entreprise puisque l'existence même de ces partielles était très controversée.

L'accent à ensuite été mis sur l'influence de l'eau sur ces cœurs. Doukhan et Trépiéd (1985) ont déduit de leurs observations les énergies de formation d'un double décrochement et de migration d'un décrochement. Dans un quartz sec ces valeurs sont  $3 \pm 1$  eV et  $\sim 6$  eV respectivement. En présence d'eau, elles tombent à  $\sim 0,3$  eV et  $\sim 1,4$  eV respectivement. Heggie et Jones (1986) ont confirmé ces résultats par le calcul. Ils ont montré que le fait d'hydrolyser une liaison Si-O-Si dans le cœur d'une dislocation rectiligne permet de diminuer son énergie de 1,7 eV. L'énergie de nucléation d'un double décrochement est alors abaissée de  $\sim 2,3$  eV. Dans le cas d'un défaut  $(4H)_{Si}$ , mettre un tel défaut dans le cœur d'une dislocation diminue son

énergie de 1,5 eV, l'énergie de nucléation d'un double décrochement étant alors abaissée de 2,9 eV.



**Figure VI-13:** Structure de cœur des dislocations (d'après Heggie et Nylén) :

a)  $b = a_1$  ;  $l = -a_2$     b)  $b = a_1$  ;  $l = c$

Ces développements théoriques sont en parfait accord avec nos observations microscopiques dans l'échantillon 229. Les orientations préférentielles des dislocations que nous observons s'expliquent par l'anisotropie très importante de l'énergie de cœur suivant les directions de ligne (jusqu'à 23 eV/u pour les cas envisagés (Heggie et Nylén (1984)) qui étaient pourtant jugés expérimentalement crédibles!). Les configurations dont les énergies calculées sont les plus basses sont parmi celles qui sont les plus fréquemment observées dans nos échantillons (vecteurs de Burgers **a**, directions de lignes **a** et **c**).

Ces modèles nous permettent également d'expliquer les différentes microstructures de déformation illustrées figures VI-3 et VI-4. Dans les régions sèches du cristal les dislocations peuvent être nucléées localement, notamment dans des zones de fortes contraintes (en tête de fissure par exemple), mais ces dislocations resteront immobiles du fait de l'énergie importante de nucléation de doubles décrochement nécessaire au glissement en régime de Peierls. En revanche, dans des régions plus humides les dislocations sont capables grâce à la présence d'eau de se déplacer donnant lieu aux bandes de glissement observées. Cette distinction entre zone sèche et zone humide, outre le fait qu'elle permet d'expliquer nos observations dans le cadre du modèle décrit plus haut, est fondée sur deux observations. Il s'agit d'une part de l'analogie entre la microstructure présentée figure VI-3 et celle observée dans des échantillons secs déformés expérimentalement (voir par exemple Doukhan et trépiéd (1985)) et d'autre part de l'observations de petites taches noires entre les bandes de glissement (témoignant d'une très faible précipitation) alors que les zones non déformées en sont vierges.

#### VI-3-b- $\beta$ Dissociation

Nous avons signalé dans l'échantillon 229 déformé la présence de rubans présentant le contraste caractéristique de fautes d'empilement. Dans l'échantillon déformé de 1,4 % (et relaxé) on observe (même à faible grandissement) la présence de dislocations dissociées, et ce en champ clair et en prenant bien soin de ne pas irradier.

De telles fautes d'empilement ont déjà été observées dans des échantillons de quartz naturel (sec) déformés expérimentalement sous très fortes contraintes (McLaren et al. (1967)). Elles ont été interprétées comme résultant de la propagation de dislocations partielles de vecteurs de Burgers environ  $a/2$  (la dissociation correspondant exactement à  $a/2$  n'étant possible que dans le quartz  $\beta$ ). Trépiéd et Doukhan (1978) ont suggéré l'existence d'une dissociation des dislocations mobiles sur la base d'observations de contrastes doubles en microscopie électronique. Cette hypothèse a été contestée par Cherns et al. (1980) qui suggèrent, après

observation en haute résolution de cœurs de dislocations, que ces contrastes doubles auraient pour origine la formation sous le faisceau électronique d'une zone amorphe dans les cœurs de dislocations. Nos observations de lamelles fautées relancent donc un débat déjà ancien.

Il est clair de toute façon que si les dislocations sont, au moins dans certaines circonstances, dissociées, on ne sait rien de la distance d'équilibre de dissociation. On ignore également l'influence des conditions thermodynamiques  $P_{\text{conf}}$ ,  $T$ , contrainte appliquée ou même de la présence d'impuretés comme l'eau sur cette largeur de dissociation. Les dislocations se déplacent-elles de façon corrélée ou pas? Autant de questions qui restent actuellement sans réponse! Faute de posséder plus de données, la suite de la discussion ne prendra en compte que des dislocations mobiles parfaites.

#### VI-3-b- $\gamma$ Allure des courbes contrainte-déformation

Nous remarquons tout d'abord l'absence de crochet au début de la déformation. Généralement, dans les essais de déformation de cristaux possédant un faible taux initial de dislocations comme par exemple les semiconducteurs covalents (Alexander et Haasen (1968) ou plus récemment Heggie et al. (1985)) on observe au début de la courbe de déformation un crochet avec une limite élastique supérieure  $\sigma_{UY}$  et inférieure  $\sigma_{LY}$ . L'existence de cette limite élastique supérieure est interprétée comme la conséquence de l'étape de multiplication des dislocations. Nos expériences ne font apparaître aucun crochet de déformation. Ce comportement inattendu peut, peut être, trouver son interprétation dans les hypothèses suivantes:

i) Le crochet s'il existe peut être masqué par les frictions importantes inhérentes aux essais sous pression de confinement et au fait que l'Instron utilisée est une machine relativement "molle". L'absence constatée de crochet (non visibilité) sur les courbes ne serait alors que la conséquence des imperfections de l'appareillage.

ii) Il est également possible que le durcissement soit si important qu'il se superpose à la baisse de contrainte due au crochet et la masque.

Cette remarque pose à nouveau le problème de la multiplication des dislocations. En l'absence de précipitation, la multiplication doit se faire à partir d'une densité assez faible de segments répartis aléatoirement dans le cristal. Ces segments peuvent être soit des dislocations de croissance, soit des dislocations, situées sur les surfaces externes, créées lors de la découpe des échantillons. Si la multiplication est difficile et le glissement assez facile, une source donnera naissance à une bande de glissement. Au fur et à mesure de l'activation de nouvelles sources, de nouvelles bandes apparaîtront.

La poursuite de la discussion est rendue délicate par le fait suivant. Les taux de déformation très faibles que nous avons réalisés (0,7 et 1,4 %) rendent difficile l'interprétation de l'allure des courbes qui peuvent être extrapolées de plusieurs façons (durcissement linéaire, stade parabolique).

Il semble que le stade plastique observé soit le début d'une phase de fort durcissement. Deux hypothèses peuvent expliquer la présence d'un tel durcissement.

La première hypothèse peut être décrite comme suit. Dans ces échantillons saturés, la déformation se fait de façon hétérogène dans des bandes de glissement. Les premières dislocations qui glissent dans ces bandes ramassent l'eau qui se trouve sur leurs chemins. Cette eau les aide à glisser et va sortir du cristal en même temps que les dislocations dont elles assistent le glissement. Les dislocations suivantes devront pour glisser trouver de l'eau dans le voisinage immédiat de la bande de glissement. Au fur et à mesure que la déformation se poursuit, l'eau doit parcourir un trajet de plus en plus long pour atteindre le cœur des dislocations. Ce relatif épuisement de l'eau dans le voisinage immédiat de chaque bande sera alors la cause du durcissement observé.

Une explication alternative peut être recherchée dans les conditions expérimentales. Au tout début de la déformation, une partie importante de la déformation enregistrée est d'origine élastique. Le taux de déformation plastique réel est donc certainement bien inférieur au taux nominal déduit de

la vitesse de la traverse mobile de l'Instron (peut être dans un rapport 10). Plus tard lorsque les dislocations se sont multipliées et glissent, une part plus importante du déplacement de la traverse est convertie en déformation plastique qui devient alors la contribution prépondérante du raccourcissement de l'échantillon. Mais en même temps, la vitesse de déformation effective a augmenté progressivement conduisant à une contrainte d'écoulement croissante. Nos expériences correspondant à de faibles déformations ne correspondraient pas réellement à des essais de déformation à vitesse constante. Le taux de durcissement constaté ne serait alors qu'un artéfact, conséquence de ces imperfections. Les contraintes et les imperfections relatives aux essais sous pression de confinement en machine de Griggs ne nous ont pas permis de contrôler ces importants paramètres de façon plus précise pour le moment (il faudrait asservir la vitesse de la traverse sur la mesure vraie de la déformation).

Le point important est que nous n'avons pas atteint de régime stationnaire et qu'il n'est pas possible de déterminer une loi rhéologique du quartz humide à partir de ces seuls essais.



## **CHAPITRE VII**

### **LES DEFAUTS LIES A L'EAU**



Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'il est souvent nécessaire pour interpréter nos résultats de faire des hypothèses sur le mode d'incorporation de l'eau dans le quartz. Ce chapitre commence donc par une étude en proche infrarouge qui vise à déterminer la part respective de l'eau moléculaire et des défauts ponctuels dans le quartz synthétique. Dans une deuxième partie, nous décrivons l'évolution de l'absorption infrarouge lorsque l'on recuit un échantillon de quartz humide. On espère de la comparaison de ces observations avec celles réalisées en MET une meilleure compréhension des spectres d'absorption infrarouge de l'eau dans le quartz. Nous caractérisons ensuite de façon précise la bande d'absorption des OH en lumière polarisée dans le but de déterminer la position des hydroxyls dans le réseau du quartz. Enfin dans la dernière partie après une revue des différents modèles proposés pour la nature des défauts liés à l'eau, nous confrontons ces modèles avec nos différents résultats expérimentaux (précipitation, diffusion, solubilité, adoucissement hydrolytique). Cette confrontation nous amène à sélectionner et donc à proposer un type de défaut.

#### VII-1 EAU MOLECULAIRE OU DEFAUTS PONCTUELS ?

La façon dont l'eau est incorporée dans un cristal de quartz reste un problème débattu. Sans entrer tout de suite dans le détail des modèles de défauts ponctuels liés à l'eau, il s'agit déjà de savoir si l'eau va se dissoudre dans le cristal ou rester sous forme moléculaire dans des petites bulles.

Nous avons vu que la spectroscopie d'absorption dans le proche infrarouge (entre 4000 et 7000  $\text{cm}^{-1}$ ) permettait de distinguer les défauts ponctuels de l'eau moléculaire. Nous avons donc appliqué cette technique à nos cristaux.

##### VII-1-a Quartz Bell

L'état de dispersion de l'eau dans ce cristal est particulièrement important pour nous. Il a en effet été très utilisé dans les études sur la précipitation. L'analyse des modèles de précipitation (nucléation homogène ou coalescence)

ayant conduit à des hypothèses sur cette répartition de l'eau (voir chapitre IV-2-c).

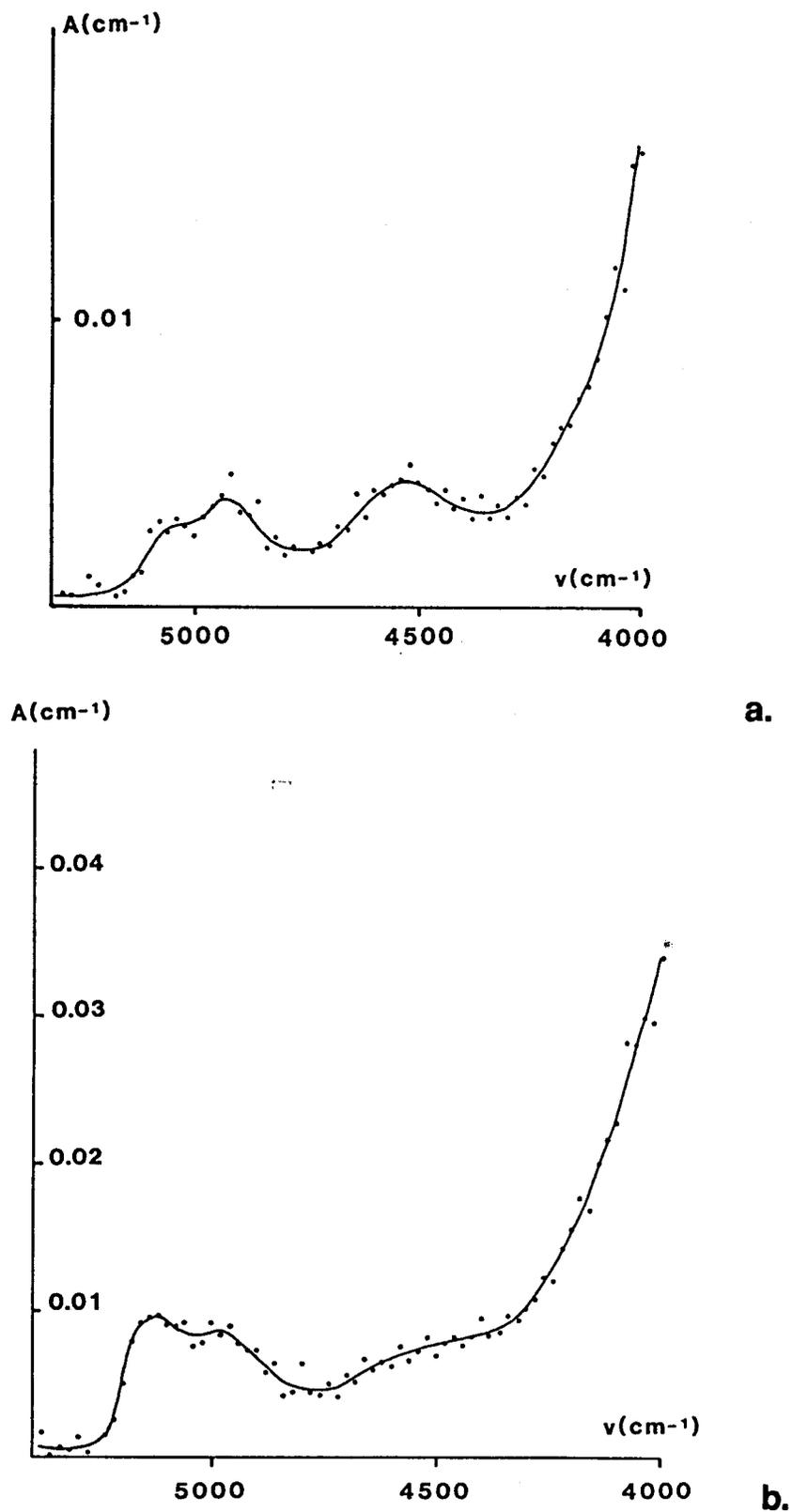
Ce cristal possède un contenu en eau compris entre ~1000 ppm près du germe et 150 ppm en fin de croissance (voir profil précis en Annexe I). La figure VII-1 présente deux spectres proche infrarouge enregistrés en deux endroits différents du cristal. L'un en fin de croissance (150 ppm), et l'autre dans une zone intermédiaire contenant environ 600 ppm. Le profil infrarouge avait montré que ce cristal avait incorporé de moins en moins d'eau au cours de sa croissance (Annexe I). On constate maintenant que c'est l'eau moléculaire qui rentre de moins en moins au cours de la croissance alors que les défauts ponctuels (toujours en moindre quantité) semblent de plus en plus nombreux. Une telle évolution est en parfait accord avec les profils présentés par Aines et al. (1984) sur des cristaux de même origine. Les petites bulles d'eau sont détectables en MET. La figure VII-2 montre deux micrographies correspondant aux deux zones étudiées. Malgré la différence de contenu en eau, la densité de bulles semble comparable. En revanche le contraste de déformation de matrice, correspondant à la pression interne, semble plus marqué dans le cas de l'échantillon le plus humide.

Cette présence simultanée d'eau sous forme de bulles et de défauts ponctuels est en bon accord avec les hypothèses faites à partir de l'étude des mécanismes de précipitation.

#### VII-1-b Influence des impuretés

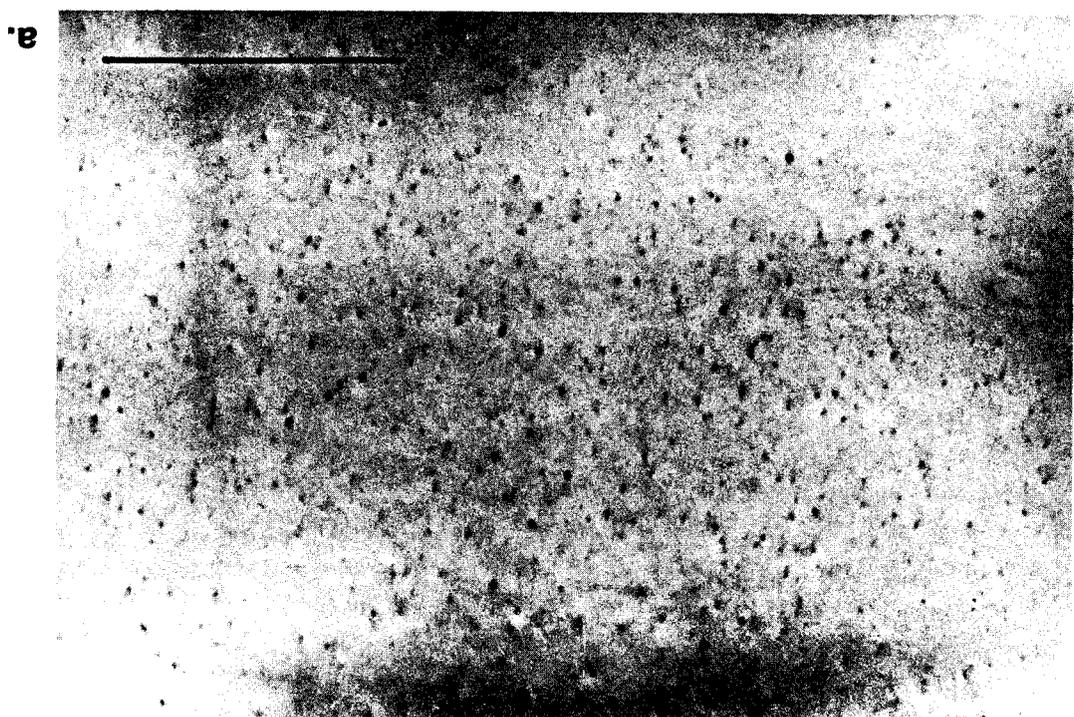
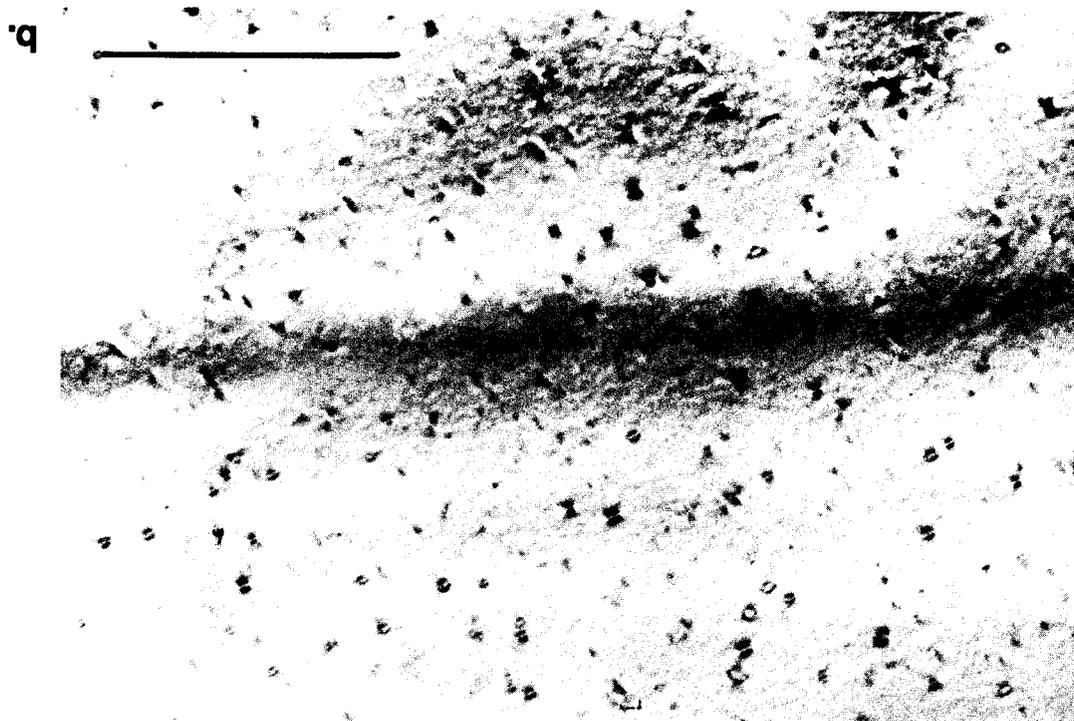
La figure VII-3 représente trois spectres proche infrarouge enregistrés sur des cristaux volontairement dopés lors de la croissance avec du phosphore, de l'aluminium et du titane.

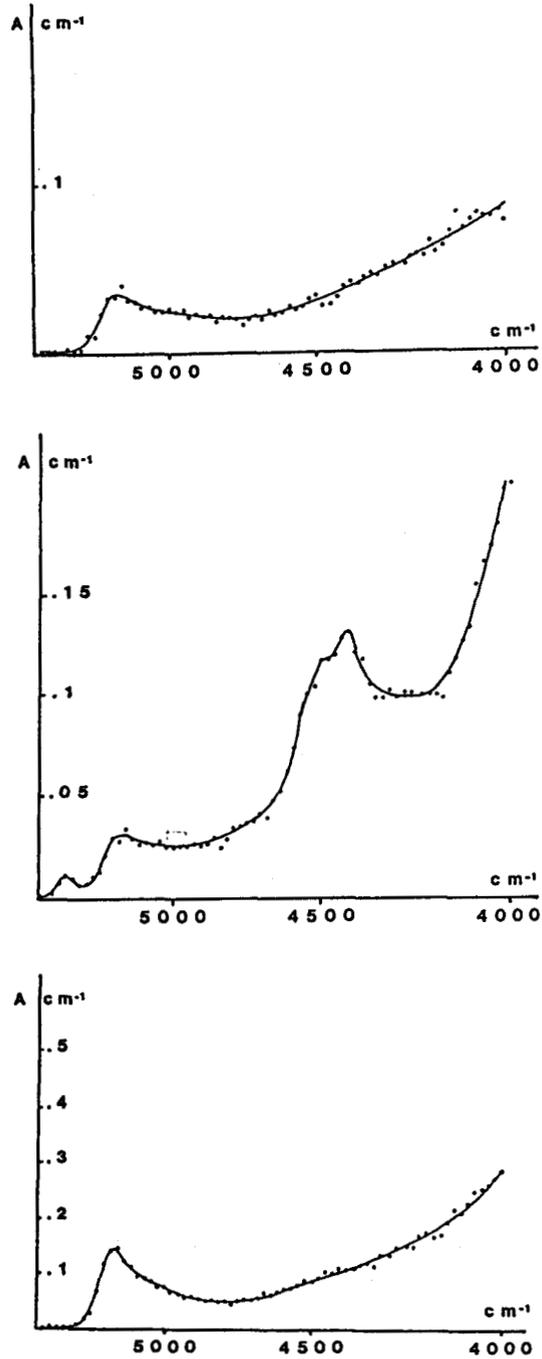
La première constatation issue de l'étude infrarouge est leur importante richesse en eau, soit respectivement 1400, 2400 et 500 ppm. Il semble d'après ces échantillons et d'autres similaires contenant du calcium ou du germanium (voir Annexe I) que lorsque l'on souhaite incorporer des impuretés dans le quartz pendant la croissance en ajoutant des sels à la solution de croissance, on incorpore surtout de l'eau! Une explication



**Figure VII-1:** Quartz Bell - Spectres proche infrarouge enregistrés dans des zones contenant: a) 150 ppm. b) 600 ppm  
Epaisseur de l'échantillon: 2.5 cm

**Figure VII-2:** Quartz Bell - Micrographies électroniques correspondants aux spectres proche infrarouge de la figure VII-1 dans les zones contenant a) 150 ppm et b) 600 ppm - g = 1011 - Barre d'échelle: 1  $\mu$ m



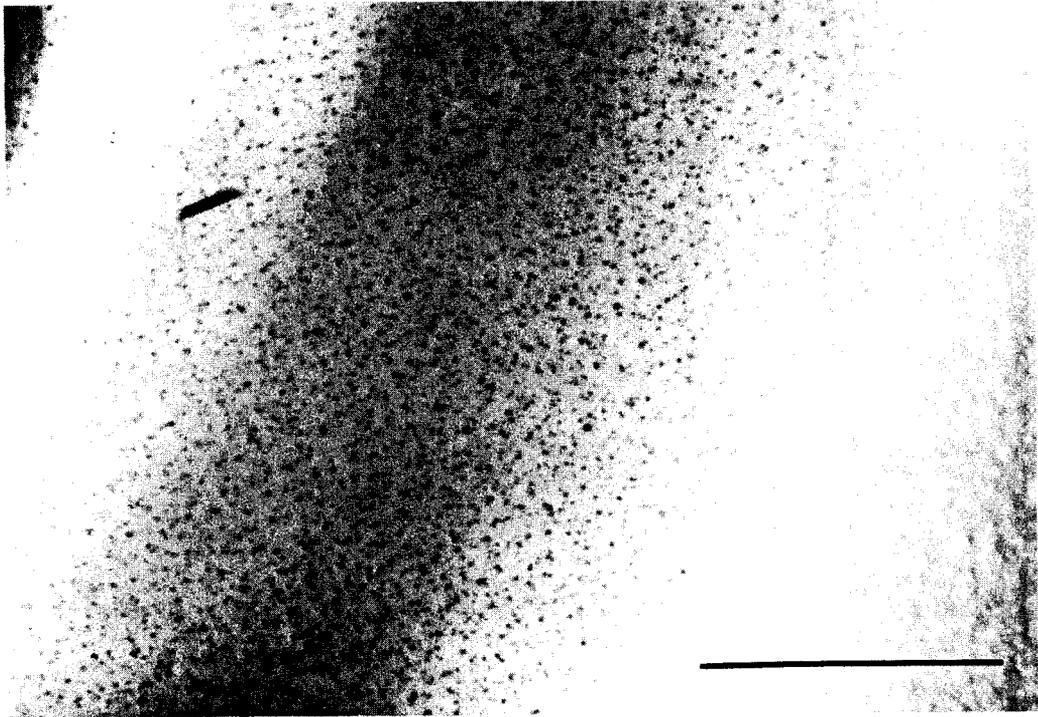


**Figure VII-3:** Spectres proche infrarouge de cristaux dopés

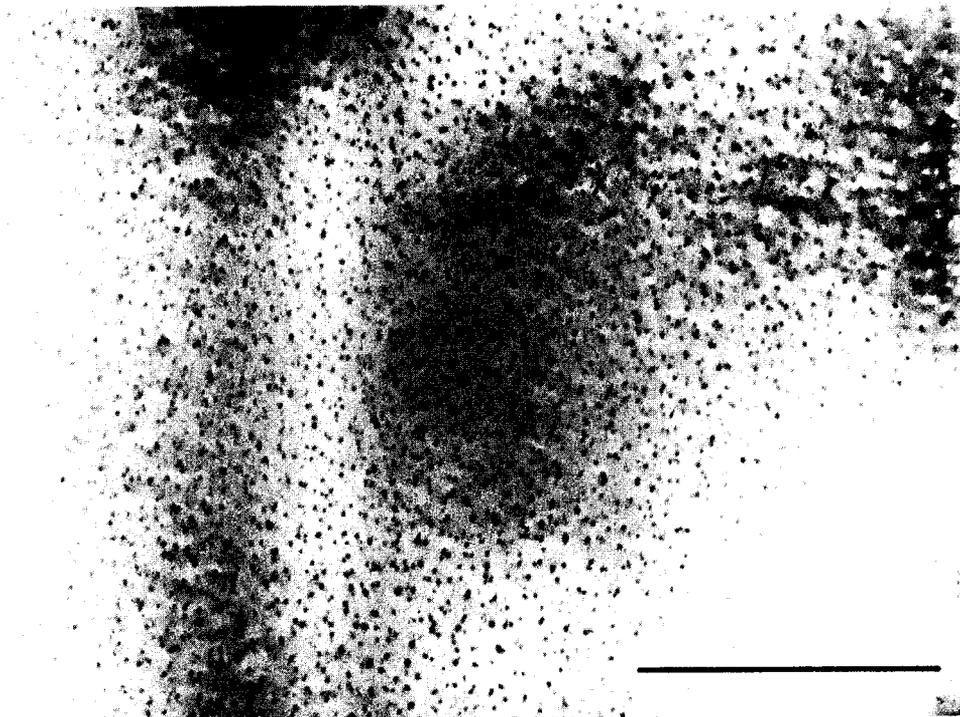
a) Phosphore -  $c = 500$  ppm -  $e = 0.62$  cm

b) Aluminium -  $c = 2400$  ppm -  $e = 0.6$  cm

c) Titane -  $c = 1400$  ppm -  $e = 0.52$  cm



a.



b.

**Figure VII-4:** Microbulles d'eau dans les échantillons dopés

a) Dopé titane -  $g = 10_{10}$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

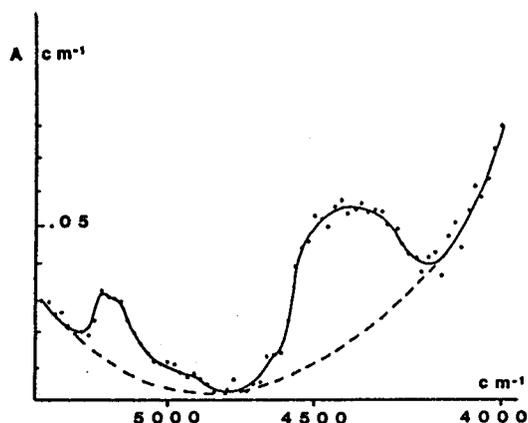
b) Dopé Phosphore -  $g = 10_{11}$  - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$

possible est que la présence d'impuretés dans la solution de croissance hydrothermale influe sur le degré de polymérisation de la silice en solution. Les chaînes plus longues et hydratées se déposant sur la surface de croissance incorporent alors plus d'eau et la réorganisation de ces chaînes dans le solide (cristallisation) laisse de petites bulles d'eau.

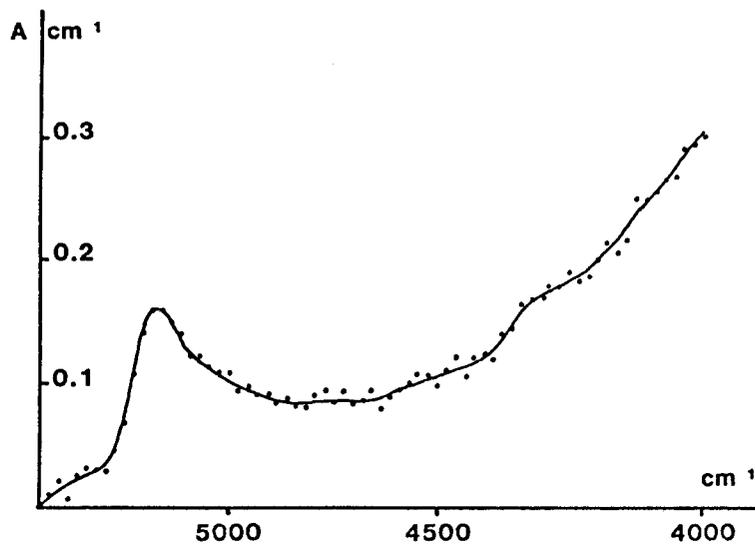
Les échantillons dopés au phosphore et au titane ne contiennent à peu près que des bulles d'eau. Aucun pic associé aux défauts ponctuels n'est détecté. En revanche, le quartz contenant de l'aluminium présente un pic important associé aux défauts ponctuels. L'origine de ce pic est probablement à chercher sous la forme d'ions  $H^+$  compensant le déficit de charge de l'aluminium  $Al^{3+}$  en substitution du silicium  $Si^{4+}$  (Kats (1962), Weil (1975)).

Les bulles sont encore une fois dans le cas de ces échantillons visibles en microscopie électronique (voir figure VII-4).

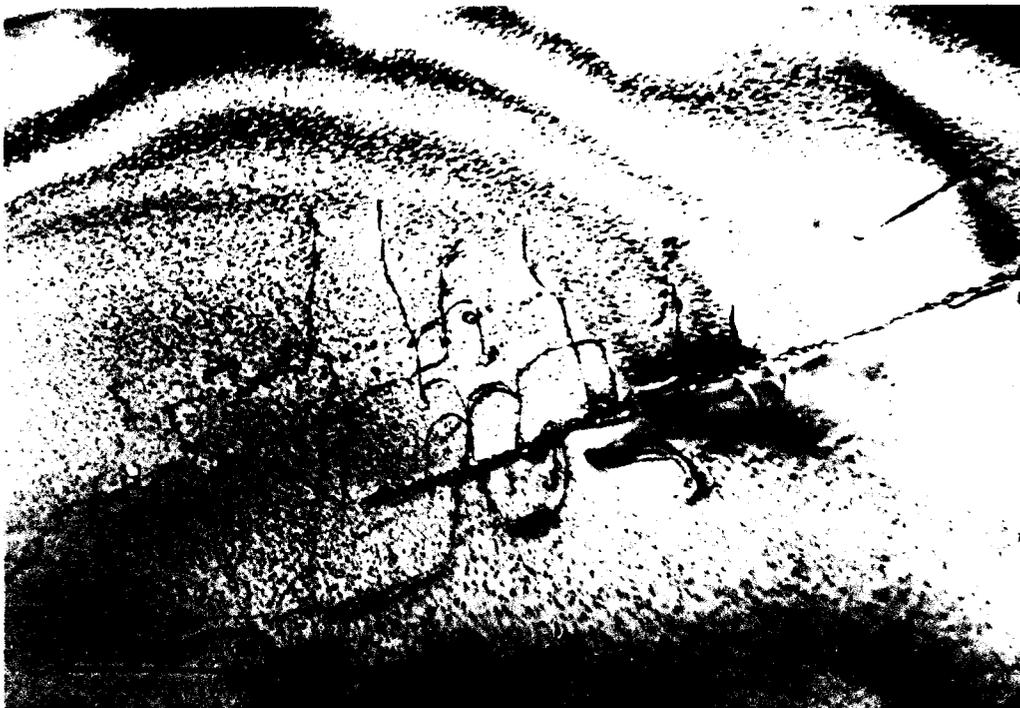
On trouve des résultats comparables (beaucoup de défauts ponctuels) dans l'améthyste qui est généralement assez riche en aluminium (figure VII-5).



**Figure VII-5:** Spectre proche infrarouge d'une améthyste naturelle Epaisseur de l'échantillon: 0.8 cm



**Figure VII-6:** Spectre proche infrarouge du quartz "Lannion"  
Epaisseur de l'échantillon: 0.38 cm



**Figure VII-7:** Quartz synthétique SICN: mince bande humide correspondant à une perturbation des conditions de croissance - Barre d'échelle: 1 μm

VII-1-c Quartz synthétique SICN dit "Lannion"

Il s'agit d'un monocristal synthétique élaboré à la SICN avec une vitesse de croissance importante (gradient de température important dans l'autoclave) pour incorporer volontairement de l'eau.

Le spectre en proche infrarouge de ce cristal ne montre que la présence d'eau moléculaire (figure VII-6).

On peut comparer cette donnée avec l'observation de certains défauts de croissance dans des monocristaux synthétiques par ailleurs de bonne qualité. Un "accident" lors de la croissance (saut de température...) peut conduire à la formation d'une zone qui incorpore de l'eau dans un cristal sec. Une telle zone perturbée (de quelques microns d'extension seulement) est représentée sur la micrographie de la figure VII-7.

VII-1-d Monocristaux synthétiques 140 et 229

Ces cristaux élaborés par la SICN ont été rejetés de la production à cause de leur mauvais facteur de qualité (cette quantité est reliée à la teneur en eau mesurée par infrarouge). Ils contiennent respectivement 180 et 100 ppm d'eau sous forme d'une solution de défauts ponctuels.

La solubilité de l'eau aux conditions de croissance telle que l'on peut l'extrapoler de nos mesures et des travaux de Paterson (1986) est très faible (quelques ppm au maximum). Elle est de toute façon bien inférieure au contenu en eau de ces cristaux qui ont donc poussé sursaturés!

VII-1-e Conclusion

Dans le cas des cristaux très riches en eau (plusieurs centaines de ppm) l'eau se trouve principalement sous forme moléculaire dans des microbulles. Ce résultat est classique et a déjà été rapporté (Aines et al. (1984)). Il a été néanmoins parfois un peu trop hâtivement généralisé. On trouve des résultats similaires dans les cristaux de berlinite humides élaborés ces dernières années où les microbulles de croissance étaient aisément visibles en MET (Boulogne (1987)).

L'étude de cristaux plus secs conduit à nuancer cette opinion. En effet, suivant des conditions de croissances difficiles à préciser (les paramètres contrôlables, vitesse moyenne de croissance, gradient de température étant beaucoup trop "macroscopiques") et pour des teneurs parfois comparables, on peut aboutir soit à de l'eau moléculaire, soit à une solution sursaturée (même aux conditions de croissance) de défauts ponctuels.

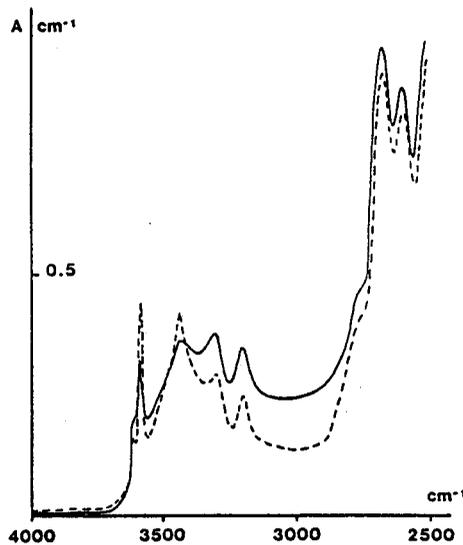
## VII-2 ETUDE EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE LA PRECIPITATION DE L'EAU

Les observations reportées ici ont été effectuées dans le but initial de caractériser les échantillons que l'on voulait recuire sous pression lors de l'étude de la solubilité. Ces expériences sont basées sur l'observation éventuelle en MET de précipitation dans des lames recuites sous pression. La réalisation de lames minces de microscopie demande du temps auquel se rajoute le délai d'accès au microscope. Nous avons donc cherché à savoir s'il était possible de caractériser la "signature" infrarouge de la précipitation. On peut également espérer mieux comprendre la structure du spectre d'absorption infrarouge.

### VII-2-a Observations

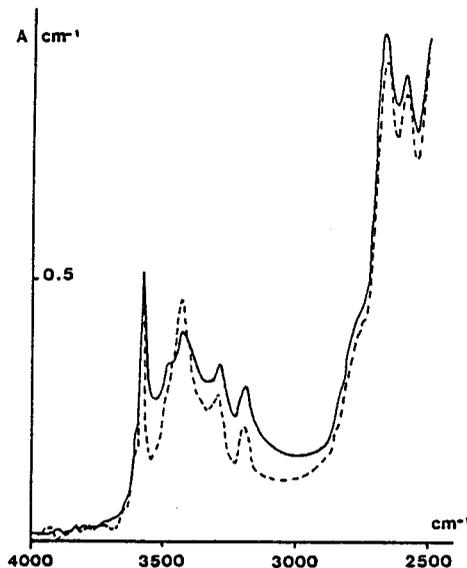
#### VII-2-a- $\alpha$ Recuits à pression atmosphérique

La figure VII-8 présente les spectres avant et après recuit d'un échantillon découpé dans une zone du cristal de la Bell contenant environ 200 ppm d'eau. On constate après recuit un accroissement de l'absorption à  $3580\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'à  $3430\text{ cm}^{-1}$ . En revanche, la zone comprise entre  $2900$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$  absorbe moins. On ne constate pas de différences significatives dans l'évolution lorsque la durée du recuit augmente (jusqu'à 4 heures).



**Figure VII-8:** Quartz Bell - Spectres infrarouges avant (trait continu) et après (trait discontinu) recuit pendant une heure trente à 700 °C, pression atmosphérique  
c = 200 ppm

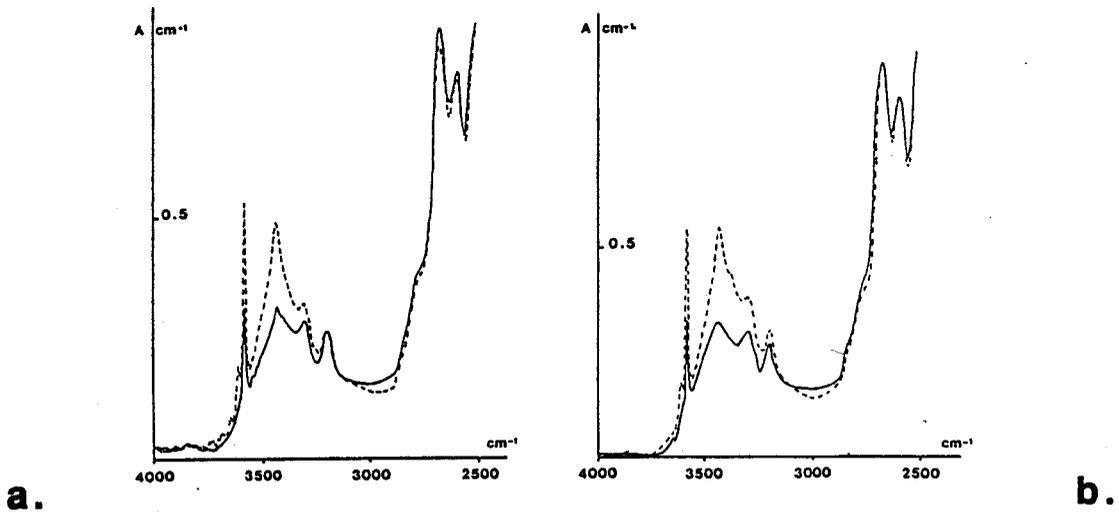
Dans le cas d'un échantillon SICN du lot 229 l'évolution au cours du recuit est assez similaire (creusement de la zone 2900-3400  $\text{cm}^{-1}$ ) à l'exception du pic à 3600  $\text{cm}^{-1}$  qui semble décroître (figure VII-9). Notons que contrairement au cas précédent, ces deux spectres ont été enregistrés sur la même lame et non sur des lames provenant de zones voisines.



**Figure VII-9:** Quartz SICN 229 - Spectres infrarouges avant (trait continu) et après (trait discontinu) recuit pendant deux heures à 700°C, pression atmosphérique

VII-2-a- $\beta$  Recuits sous pression de confinement

La figure VII-10 représente deux spectres caractéristiques de recuits sous pression de confinement effectués sur le cristal Bell. Les évolutions sont similaires à celles observées lors des recuits à pression atmosphérique. L'augmentation des pics à 3580 et 3430  $\text{cm}^{-1}$  apparaît plus marquée.

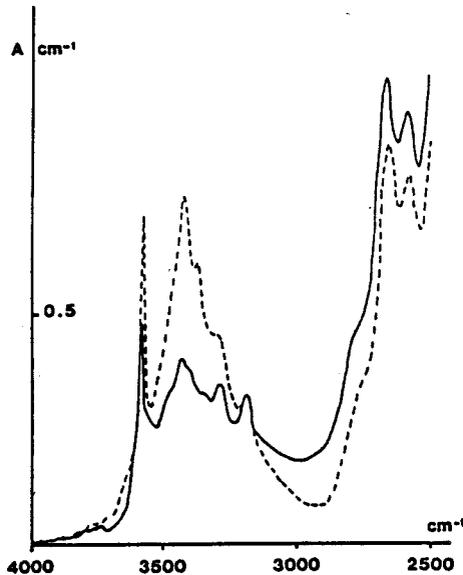


**Figure VII-10:** Quartz Bell - spectres infrarouges avant (trait continu) et après (trait discontinu) recuits sous pression de confinement

a) Quatre heures à 700°C sous 800 MPa

b) Quatre heures à 700°C sous 550 MPa

On retrouve le même type d'évolution dans le cas d'un cristal issu du lot SICN 140 recuit 6 heures à 700°C et 800 MPa (figure VII-11).



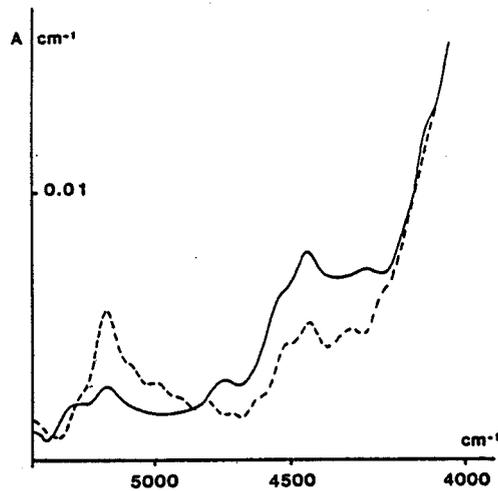
**Figure VII-11:** Quartz SICN 140 - Spectres infrarouges avant (trait continu) et après (trait discontinu) recuit pendant six heures à 700 °C sous 800 MPa

VII-2-a- $\gamma$  Suivi en proche infrarouge de la précipitation - Comparaison avec la berlinite.

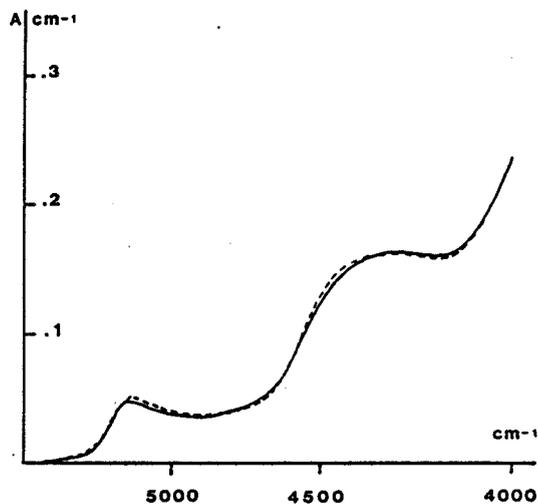
La figure VII-12 présente deux spectres proche infrarouges réalisés avant et après recuit sur un cristal SICN 140. Ce cristal a été recuit sous champ électrique (l'opération de recuit à 550°C sous un fort champ électrique (2000 V/cm), encore appelée "sweeping", a pour but d'éliminer du cristal les impuretés interstitielles comme Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> qui sont responsables de pertes acoustiques dans les résonateurs ainsi que de leur dérive en fréquence sous irradiation (applications spatiales)). Le caractère laiteux très marqué dû à la diffusion de la lumière par des microbulles d'eau témoigne de la précipitation dans l'échantillon recuit. On constate de façon très logique une diminution de l'absorption due aux défauts ponctuels et une augmentation de la signature de l'eau moléculaire après recuit.

Cette expérience est à rapprocher de celle, similaire, réalisée sur la berlinite (figure VII-13). Après un recuit prolongé (poussé en fait jusqu'à ce que le cristal devienne complètement laiteux et de ce fait impropre à l'enregistrement de nouveaux spectres) on n'observe pas de

modification sensible de la répartition de l'eau entre les pics correspondant à l'eau moléculaire et aux défauts ponctuels.



**Figure VII-12:** Quartz SICN 140 - Spectres proche infrarouges avant (trait continu) et après (trait discontinu) recuit à 500°C sous champ électrique



**Figure VII-13:** Berlinite - Spectres proche infrarouge avant (trait continu) et après (trait discontinu) recuit pendant quatorze heures à 315°C

Nous suggérons comme explication possible le fait que l'eau est sans doute incorporée dans ces cristaux de berlinite sous la forme de défauts ponctuels différents de ceux du quartz, par exemple liés à une non stœchiométrie du cristal, et que ces défauts (du fait d'une plus grande solubilité) ne précipitent pas. La seule modification subie lors du recuit et

qui donne lieu à l'aspect laiteux est due à la coalescence des microbulles de croissance observées en MET et non à un phénomène de précipitation à proprement parler.

#### VII-2-b Discussion

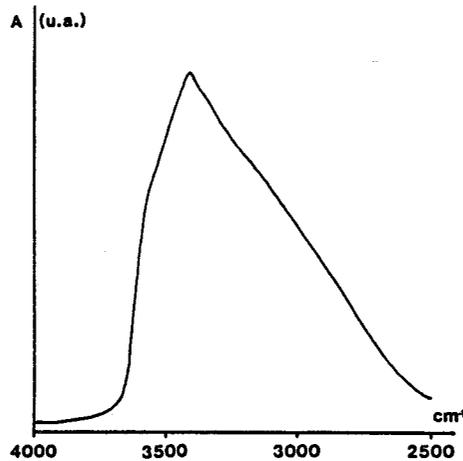
Nous commencerons par discuter l'augmentation de l'absorption à  $3580 \text{ cm}^{-1}$  après recuit. C'est en effet l'observation la plus surprenante: généralement, les pics étroits observés en spectroscopie infrarouge sont attribués à des hydroxyls associés à des impuretés (Kats (1962)). Il paraît donc assez étonnant de voir la concentration d'un tel défaut augmenter après un recuit (surtout lors d'un recuit sous air).

Cette augmentation du pic à  $3580 \text{ cm}^{-1}$  a déjà été observée par Rovetta et Holloway (1986) après recuit hydrothermal (à  $900^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$  sous 1000-1200 MPa). Elle n'est observée que lorsque des microfissures sont présentes dans le faisceau du spectromètre. De fait, ces auteurs observent en microscopie optique de petites inclusions fluides piégées entre les lèvres resoudées des fissures.

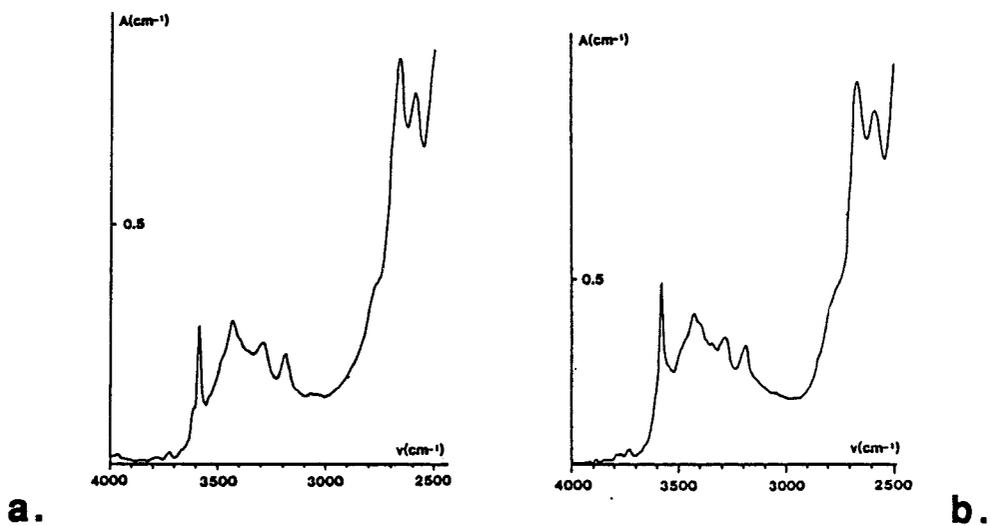
Cette hypothèse peut expliquer nos observations faites sur les échantillons recuits sous pression. En effet, dans ce cas, les échantillons sont systématiquement fissurés à l'échelle millimétrique si bien qu'il est difficile d'enregistrer des spectres à partir de zones vierges de fissures. De plus, ces recuits ont lieu dans le talc qui est un milieu humide et on peut imaginer que de l'eau s'infiltré jusqu'à l'échantillon malgré la barrière du cuivre qui l'encapsule.

En revanche cette hypothèse s'accorde mal avec nos observations faites sur des lames recuites à pression atmosphérique. En effet, s'il est vrai que l'on observe parfois des microfissures dans ces lames recuites (les échantillons destinées à l'infrarouge ont une épaisseur de 2 mm qui les rendent sensibles aux chocs thermiques) l'augmentation de l'absorption à  $3580 \text{ cm}^{-1}$  est, elle, systématique. De plus, il semble peu probable que de l'eau soit incorporée dans d'éventuelles fissures alors que les recuits ont lieu à  $700^\circ\text{C}$  dans l'air! Rappelons pour terminer que ce pic est présent dans nos cristaux avant recuit qui ne présentent alors pas de fissures et qu'il a déjà été signalé par différents auteurs

(Kats (1962) et Dodd et Fraser (1965)). Ces observations nous conduisent à mettre en doute l'attribution du pic à  $3580\text{ cm}^{-1}$  à de l'eau présente dans des microfissures sans toutefois pouvoir proposer une hypothèse de remplacement.



**Figure VII:** Large bande d'absorption infrarouge due à l'eau dans le quartz dans le quartz Bell - Ce spectre est obtenu par soustraction de deux spectres enregistrés dans deux régions voisines ayant des contenus en eau légèrement différents



**Figure VII-15:** Spectres infrarouges de deux quartz synthétiques

a) Bell

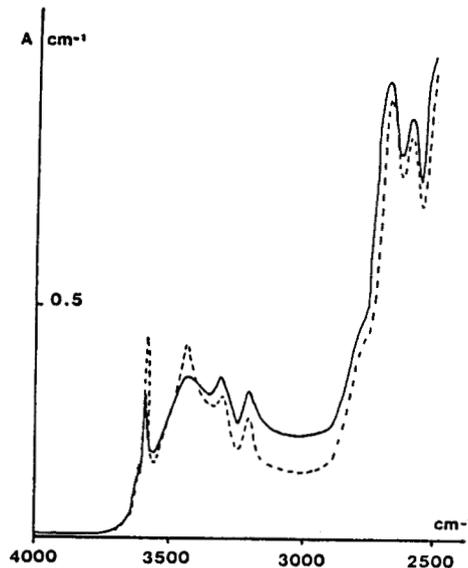
b) SICN 140

La deuxième caractéristique des spectres de quartz humides recuits est l'augmentation de l'absorption vers  $3430\text{ cm}^{-1}$  conjointement à la baisse entre  $2900$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Cette évolution constitue contrairement au cas précédent une modification de la large bande d'absorption qui caractérise la signature infrarouge de l'eau dans le quartz. L'aspect de cette bande (figure VII-14) est identique que l'eau soit sous forme de défauts ponctuels en solution ou sous forme de microbulles sous pression (comparer figure VII-15 les deux spectres IR des quartz Bell et SICN 140). Après recuit, l'état de dispersion de l'eau sera modifié. Quelle que soit la situation initiale, on va aboutir à une population de petites bulles dans lesquelles la pression est relaxée par la formation de petites boucles de dislocations. Cette situation est manifestement caractérisée en spectroscopie infrarouge par un pic (ou une bande plus étroite que la large bande initiale) centré sur  $3430\text{ cm}^{-1}$  similaire à celui observé par Mackwell et Paterson (1985).

Il semble intéressant de comparer nos résultats avec les quelques spectres d'échantillons recuits publiés dans la littérature. Nous avons déjà fait mention des résultats de Rovetta et Holloway (1986) et discuté leur interprétation du pic à  $3580\text{ cm}^{-1}$ . L'évolution de leurs spectres est, par ailleurs, tout à fait comparable à la nôtre bien que leur matériau de départ soit naturel; de même pour les spectres présentés par Mackwell et Paterson (1985) sur des échantillons naturels (N2) et synthétiques (W4) après recuit hydrothermal à  $900^\circ\text{C}$ ,  $1500\text{ MPa}$ . Les spectres reportés par Kekulawala et al. (1981) sont difficilement comparables avec les nôtres puisqu'ils sont enregistrés à  $4\text{ K}$ ; l'absorption infrarouge augmente alors vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  après recuit à  $900^\circ\text{C}$ . On peut supposer que les bulles issues de leur recuit sont assez grosses pour que l'eau contenue à l'intérieur forme une phase liquide capable de geler pendant l'enregistrement du spectre. La bande intense à  $3200\text{ cm}^{-1}$  est en effet fort comparable à celle de la glace enregistrée à  $78\text{ K}$  et présentée par Aines et Rossman (1984).

Il convient néanmoins de faire une remarque sur ces différents résultats. La plupart des spectres publiés auxquels nous avons fait référence ont été enregistrés lors d'expériences visant à déterminer soit la solubilité soit la diffusivité de l'eau dans le quartz. Des échantillons contenant une quantité

d'eau caractérisée par infrarouge sont recuits en présence d'eau. Le spectre après recuit est alors destiné à déterminer la quantité d'eau introduite dans l'échantillon (Rovetta et al. (1986), Kronenberg et al. (1986)) et ce de façon parfois très précise puisque Kronenberg et al. mesurent ainsi une incorporation de  $48 \pm 10$  ppm après recuit. Or, nous avons vu que de simples recuits sous air faisaient évoluer le spectre infrarouge traduisant ainsi l'évolution de la microstructure. La mesure du contenu en eau issue de la mesure de la surface sous la courbe d'absorption IR va donc être perturbée alors que ce contenu reste inchangé. Par exemple dans le cas de la figure VII-16, la quantité d'eau mesurée vaut 190 ppm avant recuit et 140 ppm après soit une différence de 50 ppm lors d'un recuit effectué à pression atmosphérique. Il faut se souvenir que la mesure de l'eau dans le quartz n'est que le résultat d'une calibration effectuée dans des conditions expérimentales données: température, orientation cristallographique, auxquelles il convient de rajouter l'état de dispersion de l'eau. Si l'eau se trouve dans l'échantillon sous forme de "grosses" bulles, il faut utiliser une autre calibration. Cette incertitude physique sur les mesures doit être considérée lors du suivi infrarouge de la précipitation de l'eau et ne permet pas de déterminer des quantités d'eau avec une incertitude aussi faible que  $\pm 10$  ppm.

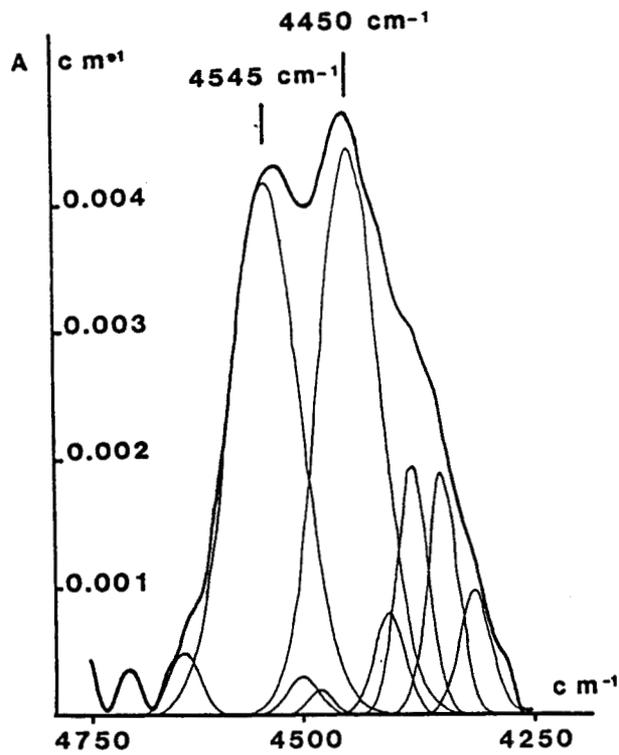


**Figure VII-16:** Quartz Bell - Spectres infrarouges avant (trait continu) et après (trait discontinu) recuit pendant trois heures à 700°C, pression atmosphérique - Teneur en eau mesurée avant recuit: 190 ppm, après recuit: 140 ppm.

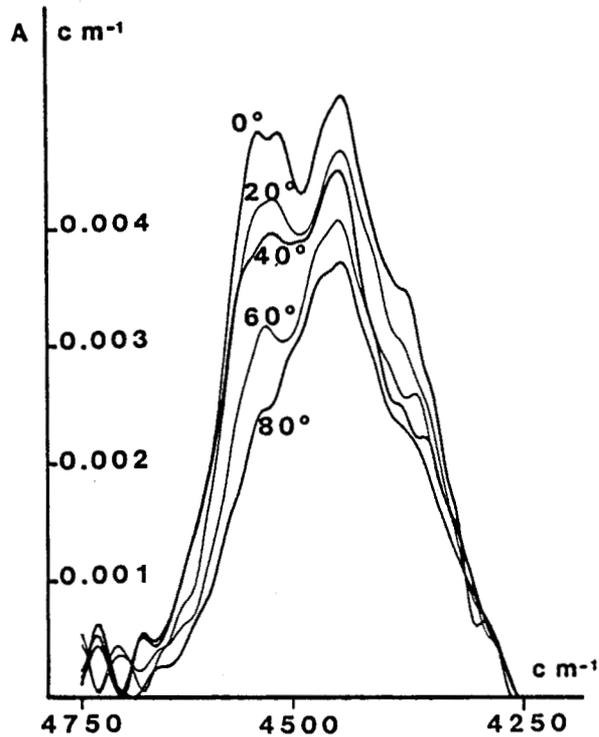
### VII-3 ETUDE PROCHE INFRAROUGE EN LUMIERE POLARISEE

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la spectroscopie infrarouge fournit peu d'informations structurales sur les défauts liés à l'eau dans le quartz. Une des raisons en est que l'on ne sait pas, dans un spectre infrarouge, isoler la contribution des défauts ponctuels. En revanche la bande des OH dans le proche infrarouge est individualisée et se prête à l'investigation. Quelles sont les informations sur la structure des défauts qui nous sont accessibles en spectroscopie infrarouge? On sait que l'absorption infrarouge d'une liaison (en l'occurrence la liaison OH) est maximale lorsque le vecteur champ électrique  $\mathbf{E}$  du rayonnement utilisé est parallèle à la direction de vibration de la liaison OH. Si on enregistre, en lumière polarisée, des spectres dans une direction perpendiculaire à un plan  $\pi$  contenant la liaison, et que l'on fait tourner le vecteur  $\mathbf{E}$  dans ce plan, l'absorption sera nulle lorsque  $\mathbf{E}$  est perpendiculaire à OH et maximale lorsque  $\mathbf{E}$  est parallèle à OH. Cette technique a déjà été appliquée avec succès à l'étude des défauts liés à l'eau dans des minéraux comme l'olivine, la labradorite et la danburite (Beran et Putnis (1983), Beran (1987)).

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode à l'étude des liaisons OH détectées dans le proche infrarouge. Le choix de l'orientation selon laquelle sont enregistrés les spectres est primordial. En effet pour une interprétation sans ambiguïté des résultats, il est préférable d'utiliser un faisceau perpendiculaire à un plan contenant la liaison OH. Malheureusement, dans notre cas, l'orientation de travail est imposée par les conditions expérimentales. En effet, comme nous l'avons signalé précédemment, l'absorption de l'eau dans le proche infrarouge se caractérise par une sensibilité environ cent fois plus faible que dans l'infrarouge. Une étude aussi précise de la bande des OH requiert des spectres présentant un bon rapport signal sur bruit et une résolution suffisamment fine. Les conditions expérimentales (détaillées au paragraphe III-2-b) ont été optimisées dans cette optique (200 accumulations par mesure, choix de la largeur de fente). Malgré cela, des épaisseurs importantes d'échantillon sont nécessaires



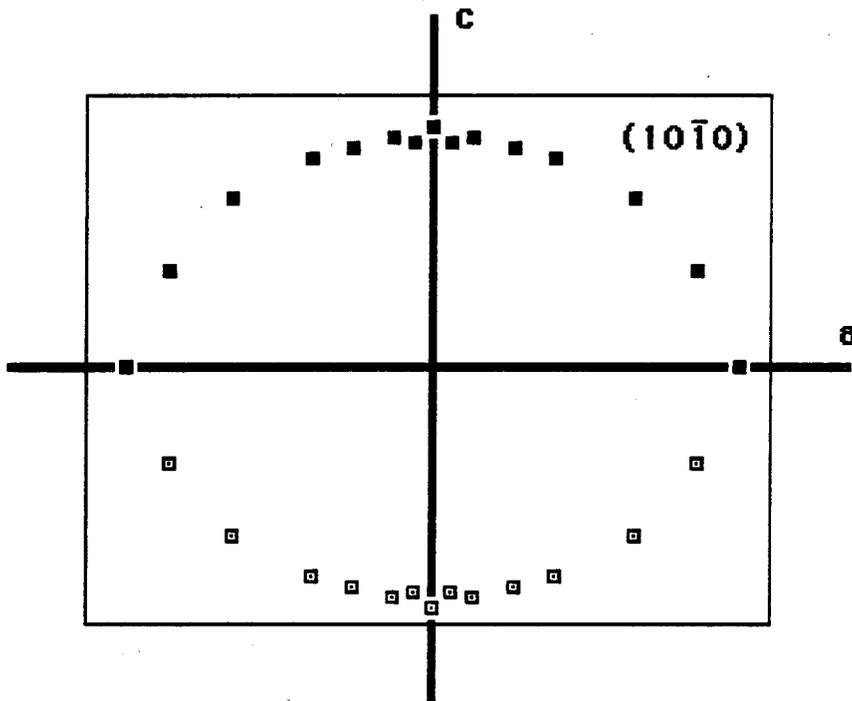
**Figure VII-17:** Quartz SICN 140 - Bande d'absorption proche infrarouge des OH  
Déconvolution en gaussiennes



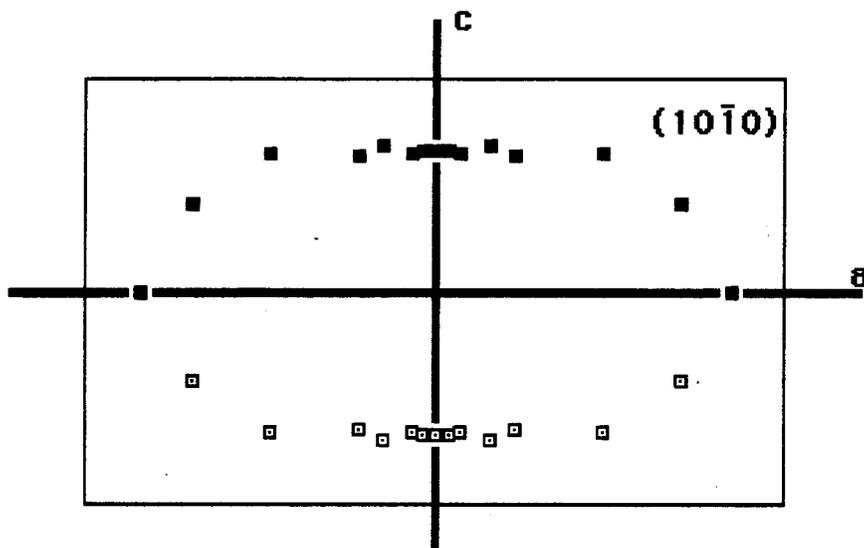
**Figure VII-18:** Evolution de la bande d'absorption proche infrarouge des OH en fonction de la direction de polarisation - Les angles entre le vecteur de polarisation et la direction a figurent en regard de chaque courbe

pour obtenir des spectres exploitables avec des cristaux ne contenant que 180 ppm d'eau (nous avons en effet choisi le cristal SICN 140 pour cette étude car c'est le cristal le plus riche en eau que nous ayons parmi ceux ne contenant que des défauts ponctuels). Nous avons donc utilisé deux barreaux (longs d'environ 9 cm chacun) du même cristal mis bout à bout dans le sens de leur plus grande dimension qui est selon  $[10\bar{1}0]$  (voir la forme d'un monocristal synthétique en annexe A.II). On obtient ainsi un échantillon d'environ 18 cm d'épaisseur dans le faisceau du spectromètre. Nous avons ensuite fait varier la direction de polarisation dans le plan  $(10\bar{1}0)$  du cristal.

Le spectre résolu de ce pic relatif aux défauts ponctuels en lumière non polarisée présente une structure assez complexe (voir la déconvolution en gaussiennes figure VII-17). Deux pics plus intenses situés à 4545 et 4450  $\text{cm}^{-1}$  constituent néanmoins la contribution majeure à cette bande d'absorption et seront seuls considérés par la suite. La figure VII-18 représente l'évolution de cette bande lorsque l'on fait tourner le vecteur de polarisation dans le plan  $(10\bar{1}0)$ . On constate une diminution globale de l'absorption lorsque **E** se déplace de **a** vers **c**. Il est plus explicite de représenter l'évolution de l'intensité des deux pics à 4545 et 4450  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la direction de polarisation c'est ce que nous avons fait figures VII-19 et VII-20.



**Figure VII-19:** Evolution de l'intensité du pic situé à  $4450\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la direction de polarisation



**Figure VII-20:** Evolution de l'intensité du pic situé à  $4545\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la direction de polarisation

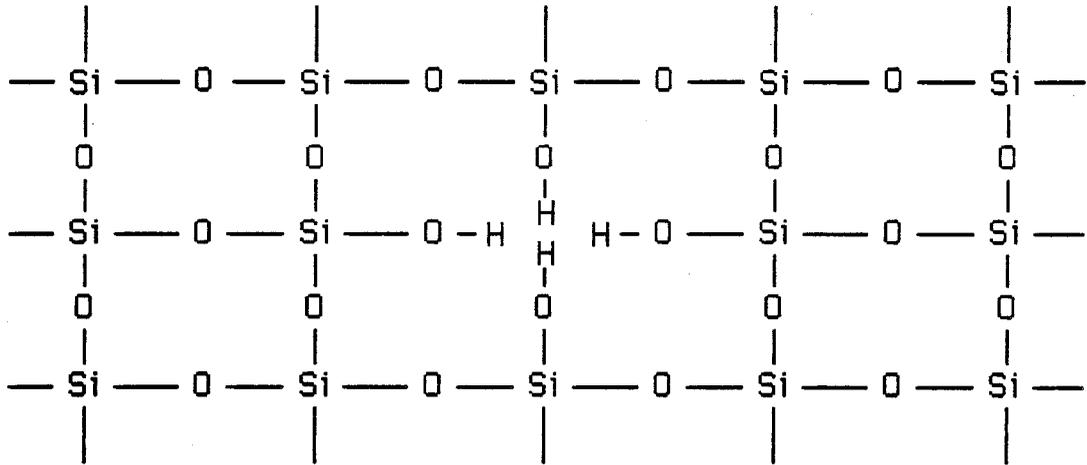
On constate une légère (mais néanmoins significative) différence d'absorption lorsque l'on fait tourner le vecteur de polarisation dans le plan (10 $\bar{1}$ 0) puisque les figures VII-19 et VII-20 présentent une forme à peu près elliptique avec un rapport d'absorption maximal égal à 0,75 dans le cas du pic situé à 4450 cm<sup>-1</sup> et 0,5 dans le cas du pic situé à 4545 cm<sup>-1</sup>. Le point important est que l'on ne trouve pas, dans ce plan, de direction de polarisation telle que l'absorption soit nulle. Cela signifie que les projections sur (10 $\bar{1}$ 0) des directions des OH sont distribuées de façon quasi-isotropes dans ce plan. On ne peut en toute rigueur généraliser cette idée et dire que notre observation reflète une distribution quasi-isotrope des OH dans l'espace sans faire d'autres mesures dans d'autres directions (mais nous avons déjà signalé les contraintes expérimentales qui nous ont empêché de procéder ainsi). Il n'est donc pas possible de déduire de façon univoque un modèle de défaut de ces expériences, nous nous contenterons lors de la discussion (paragraphe suivant) de vérifier si ces observations sont compatibles ou non avec le ou les modèles de défaut retenus.

#### VII-4 NOTE SUR LES DEFAUTS PONCTUELS LIES A L'EAU

##### VII-4-a Revue

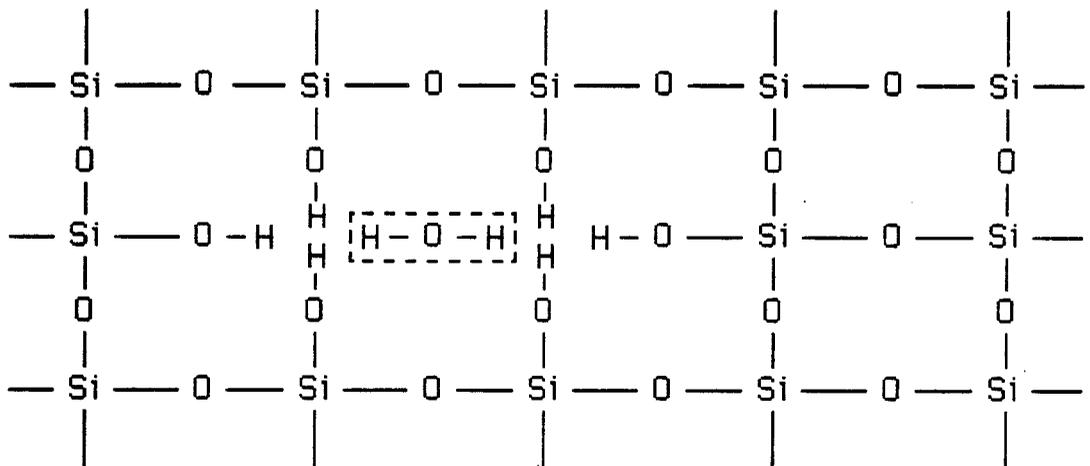
De nombreuses hypothèses ont été proposées à propos de la nature des défauts ponctuels liés à l'eau. La présente revue ne se veut pas exhaustive mais cherche seulement à présenter les hypothèses les plus soutenues à l'heure actuelle.

Nous considèrerons tout d'abord le cas du défaut substitutionnel noté (4H)<sub>Si</sub> ou (2H<sub>2</sub>O)<sub>SiO<sub>2</sub></sub> (figure VII-21). Il consiste à remplacer un atome de silicium par quatre atomes d'hydrogène formant ainsi un tétraèdre H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> comme dans les hydrogrenats (Cohen-addad et al. (1967), Aines et Rossman (1984a)). Ce défaut a été identifié par RPE dans certains cristaux (Weil (1984)) et a servi d'hypothèse de base à de nombreux auteurs (McLaren et al. (1983), Doukhan et Trépied (1985), Paterson (1986)). On forme ce défaut en remplaçant un SiO<sub>2</sub> (que l'on met sur la surface) par deux molécules H<sub>2</sub>O.



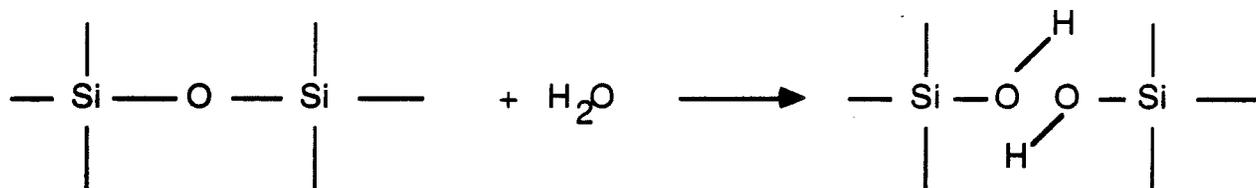
**Figure VII-21:** Défaut substitutionnel (4H)Si

La rencontre de deux défauts (4H)Si conduit à la "précipitation" d'une molécule d'eau:



**Figure VII-22:** Précipitation d'une molécule d'eau lors de la rencontre de deux défauts (4H)Si

Le second modèle correspond à un défaut interstitiel noté  $(\text{H}_2\text{O})_i$ . Une liaison Si-O-Si est alors hydrolysée par une molécule d'eau.

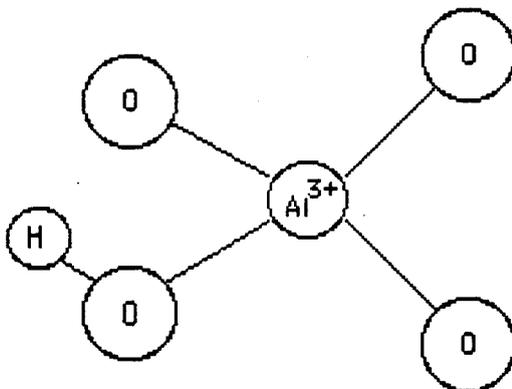


**Figure VII-23:** Défaut interstitiel  $(\text{H}_2\text{O})_i$  hydrolysant une liaison Si-O-Si

C'est ce modèle, suggéré par Brunner et al. (1961), qui a été proposé à l'origine par Frank et Griggs pour expliquer l'adoucissement hydrolytique.

Plutôt que d'hydrolyser des liaisons du réseau, on peut imaginer que l'eau se place préférentiellement sur des sites perturbés du cristal, c'est à dire sur des défauts de réseau. Paterson (1988) suggère comme défaut responsable des pics observés à 77 K à 3585, 3440 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  (Kats (1962)), l'association de composés liés à l'eau (comme  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) avec des défauts comme par exemple les lacunes d'oxygène (centres E). Des défauts étendus comme les parois de macles ou les dislocations sont également des sites possibles.

Enfin, certains défauts ponctuels "eau" peuvent être associés à la présence d'impuretés comme l'aluminium substitutionnel (figure VII-24). En effet un aluminium  $\text{Al}^{3+}$  en substitution sur un site de silicium  $\text{Si}^{4+}$  nécessite la présence d'une charge compensatrice. Généralement, cette charge est apportée par une impureté monovalente:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $\text{K}^+$ , mais dans certaines conditions un atome d'hydrogène peut jouer ce rôle (Brown et Kahan (1975), Weil (1984), Mombourquette et Weil (1985)).



**Figure VII-24:** OH en compensation d'un aluminium substitutionnel

Enfin, signalons comme dernière possibilité l'existence de molécules H<sub>2</sub>O isolées situées par exemple dans les canaux de la structure parallèles à **c**. Cette hypothèse avancée par Kats (1962) a été reprise récemment par Hagon et al. (1987). Ces auteurs ont montré que mettre une molécule d'eau dans un canal parallèle à **c** coûte 2 eV, en revanche, ces molécules seraient très mobiles dans ces canaux (énergie de migration de l'ordre de 0,2 eV). Hagon et al. affirment également que de telles molécules ne doivent pas réagir avec la matrice (en l'absence de défauts de réseau) et restent donc sous forme moléculaire.

Nous ne discuterons pas ici le rôle possible d'espèces chimisorbées sur des surfaces. En effet, ces espèces nous concernent moins puisqu'elles ne doivent pas interagir avec les dislocations. En revanche elles peuvent être la source d'une absorption infrarouge dont il nous faudra tenir compte.

#### VII-4-b Discussion

Nous reprenons dans ce paragraphe les différents modèles d'incorporation de l'eau dans le quartz et nous les confrontons à nos résultats expérimentaux.

Nous discuterons en premier le cas des défauts associés à la présence d'aluminium. Bien que le contenu en aluminium n'ait pas fait l'objet d'analyse dans les cristaux les plus utilisés dans cette étude (Bell., SICN 140 et 229), nous savons qu'il est généralement très faible dans les monocristaux

synthétiques (<10 ppm) surtout dans le secteur de croissance Z dans lequel nous avons coupé nos échantillons. De plus, ces défauts donnent lieu à des pics d'absorbance infrarouge bien identifiés à 3370 et 3310  $\text{cm}^{-1}$  (positions repérées à 77 K) que nous n'avons pas observés. Nous ne retiendrons donc pas plus avant ce type de défaut.

En ce qui concerne l'eau contenue dans des défauts étendus comme les parois de macle, nous avons effectivement observé ce cas de figure dans l'améthyste (souvent riche en macles de Brésil de croissance) et dans un cristal contenant 45 ppm d'eau. La mise en évidence se fait par observation en microscopie électronique des précipités dans les parois de macle après recuit du cristal. Néanmoins la très faible densité (voire l'absence) de macles dans la plupart des cristaux synthétiques et notamment ceux que nous avons utilisés pour cette étude nous conduit à ne pas retenir ce mode d'incorporation. Nous avons vu que le cœur des dislocations représente également un site favorable pour les défauts liés à l'eau avec une énergie de liaison de l'ordre de 1,5 eV (Heggie et Jones (1986)). Cependant, 1 ppm d'eau suffit à saturer le cœur de  $10^{12} \text{ m}^{-2}$ , ce mode d'incorporation ne peut apporter qu'une contribution négligeable dans le cas d'échantillons non déformés.

le cas des molécules isolées situées dans les canaux libres de la structure a déjà été discuté par Aines et al. (1983) qui repoussent cette hypothèse en considérant que ce type de défaut doit avoir comme signature infrarouge un pic étroit vers 5300  $\text{cm}^{-1}$  (correspondant au mode de flexion  $\nu_2$ ) présentant un fort dichroïsme qui n'est pas observé expérimentalement par Aines et al. Nos observations abondent dans ce sens: dans l'échantillon Bell, on détecte bien un pic dû aux molécules d'eau vers 5300  $\text{cm}^{-1}$  mais la MET montre que cette eau se trouve dans des microbulles sous pression. Quant aux échantillons SICN 140 et 229, ils n'absorbent pas vers 5300  $\text{cm}^{-1}$ . Un autre argument nous amène à rejeter cette hypothèse. La détermination expérimentale de la diffusivité présentée dans ce travail conduit à une énergie d'activation de 95  $\text{kJ mole}^{-1}$  soit environ 1 eV. Cette valeur est bien supérieure à celle proposée par Hagon et al. (1987) qui n'est que de 0,2 eV. Il faut néanmoins émettre la réserve suivante: notre détermination de la diffusivité est basée sur l'hypothèse que la diffusion en volume

des défauts "eau" vers la bulle est le processus lent qui gouverne la précipitation et non la diffusion (via le cœur des dislocations) des espèces Si et O hors de la bulle. Si cette hypothèse n'est pas vérifiée, notre objection tombe d'elle même!

Deux types de défauts restent maintenant envisageables, il s'agit du défaut interstitiel  $(\text{H}_2\text{O})_i$  et du défaut substitutionnel  $(4\text{H})_{\text{Si}}$ . Rappelons que ces défauts doivent être responsables de l'assistance au glissement des dislocations et donner lieu à l'absorbance dans le proche infrarouge vers  $4500 \text{ cm}^{-1}$ . En ce qui concerne l'assistance au glissement, nous avons vu que ces deux défauts diminuent de façon comparable l'énergie de formation de doubles décrochements (2,9 eV dans le cas d'un défaut  $(4\text{H})_{\text{Si}}$  et 2,3 eV dans le cas d'un défaut  $(\text{H}_2\text{O})_i$  (Heggie et Jones (1986))). Les résultats de l'étude en lumière polarisée de la bande d'absorption à  $4500 \text{ cm}^{-1}$  sont compatibles avec ces deux types de défauts, ils ne permettent donc pas de lever l'indétermination. En effet, dans le cas des défauts  $(4\text{H})_{\text{Si}}$  les liaisons OH se trouvent dans de nombreuses directions différentes: il y a par symétrie par rapport à  $c$  trois sites différents pour le silicium; si l'on place un  $(4\text{H})_{\text{Si}}$  (c'est à dire quatre groupements OH) sur chaque site, cela donne douze configurations équivalentes. On conçoit qu'une telle situation conduise statistiquement à une absorption quasi-isotrope. L'absorption que l'on peut attendre d'un ensemble de défauts  $(4\text{H})_{\text{Si}}$  est donc compatible avec nos observations. Il en est de même dans le cas des défauts  $(\text{H}_2\text{O})_i$  car dans ce cas, il y a deux fois plus d'orientations pour les hydroxyls qu'il y en a pour les liaisons du réseau qui sont hydrolysées.

La bonne adéquation entre nos résultats expérimentaux concernant la solubilité et le modèle théorique élaboré par Paterson (1986) à partir de l'hypothèse d'une solution de défauts  $(4\text{H})_{\text{Si}}$  constitue un argument en faveur de ce modèle. En effet l'introduction de défauts  $(\text{H}_2\text{O})_i$  dans le calcul de la solubilité développé par Paterson (1986) conduit à une valeur de cette solubilité plus faible que celle issue du calcul faisant intervenir les  $(4\text{H})_{\text{Si}}$  (elle même inférieure à la valeur expérimentalement trouvée) et à une dépendance moins abrupte en fonction de la pression. Le modèle des défauts  $(4\text{H})_{\text{Si}}$  nous apparaît donc comme le plus probable et c'est celui que nous retiendrons.



## **CHAPITRE VIII**

## **CONCLUSION**



Cette étude visait tout d'abord à une meilleure connaissance du système quartz - eau. Nous avons donc commencé par préciser les mécanismes de précipitation de l'eau dans le quartz lors d'un recuit. La nucléation de boucles de dislocations au cours de ces recuits est un phénomène dont les conséquences sont très importantes sur la déformation plastique de quartz humides (sursaturés) comme l'a montré l'étude de la déformation.

Nous avons ensuite déduit de ces expériences de recuits la loi de diffusivité de l'eau dans le quartz. Cette détermination repose sur quelques hypothèses qui, si nous les estimons fort vraisemblables, n'en demeurent pas moins sujettes à caution. La principale question est de savoir quel est le phénomène qui limite la précipitation dans une bulle: s'agit il de la diffusion des défauts liés à l'eau vers la bulle ou de la diffusion des espèces Si et O hors de la bulle ? Quoiqu'il en soit, nous considérons que l'énergie d'activation de  $95 \text{ kJ mole}^{-1}$  mesurée représente bien la valeur qui intervient dans l'analyse des essais de déformation.

Le point suivant concerne la solubilité de l'eau dans le quartz en fonction de la température et de la pression. Notre étude confirme les opinions récemment exprimées sur le sujet qui prédisent une faible solubilité. Nous trouvons que, à température donnée ( $700^\circ\text{C}$ ), la solubilité augmente avec la pression puis atteint un maximum avant de redécroître. Nous proposons une valeur de la solubilité comprise entre 50 et 100 ppm à 800 MPa,  $700^\circ\text{C}$ .

La connaissance d'une valeur de la solubilité (et le fait de disposer de cristaux contenant la quantité d'eau adéquate sous la forme de défauts ponctuels et non de petites inclusions) nous a permis de réaliser des essais de déformation de part et d'autre de la limite de solubilité. Nous avons ainsi montré que le fait d'être dans le domaine de solubilité ou bien légèrement sursaturé conduit à des mécanismes de déformation radicalement différents. Lorsque l'eau reste soluble, seul le glissement des dislocations est observé alors qu'une montée efficace de ces dislocations est activée par l'apparition de précipitation.

Le but ultime de cette étude était de déterminer la loi rhéologique du quartz humide. Ce but n'a pas été complètement

atteint pour la raison suivante. La valeur de la solubilité que nous avons trouvée est faible et le cristal (SICN 229) que nous avons utilisé est à la limite du domaine de solubilité. De plus le contenu en eau de ce cristal n'est pas complètement homogène et certaines régions sont en sursaturation. Ces raisons nous ont obligé à ne pas dépasser des taux de déformations très faible sous peine de voir évoluer l'état de dispersion de l'eau de façon significative dans certaines régions du cristal. La conséquence directe est que nous n'avons pas atteint de régime stationnaire de déformation, seul cas de figure permettant de déterminer une loi rhéologique. La suite du travail apparaît dès lors clairement: il faut réaliser des essais de déformation avec des cristaux qui se trouvent sans ambiguïté dans le domaine de solubilité. La marge de sécurité peut être recherchée de deux façons différentes. Une première méthode consiste à utiliser des cristaux plus secs mais nous avons déjà souligné la difficulté d'obtention de tels cristaux. Une deuxième approche consiste à étendre le domaine de solubilité en augmentant la température et c'est celle que nous proposerons. Cependant, l'utilisation de températures supérieures ou égales à 900°C nécessite la mise au point d'un nouvel assemblage haute pression puisque le talc se décompose au delà de 800°C.

Parmi les problèmes soulevés par ce travail et non éclaircis, signalons encore la présence de dislocations dissociées. La dissociation est peut être favorisée par la contrainte ou la pression ou encore par la concentration en défauts ponctuels "eau". Ceci devra faire l'objet d'une étude plus approfondie tant du point de vue expérimental (observations microscopiques) que du point de vue théorique (structures de cœurs, influence de l'eau sur la dissociation...).

Nous terminerons ce survol des perspectives possibles en évoquant le problème du mode d'incorporation de l'eau dans le quartz. L'étude expérimentale réalisée lors de cette thèse par spectroscopie infrarouge à permis de mieux comprendre comment se distribue l'eau entre défauts ponctuels et eau moléculaire dans des bulles. En revanche, malgré l'utilisation de conditions expérimentales extrêmes (enregistrement de spectres proches infrarouge en lumière polarisée sur des cristaux relativement secs donc très épais!) nous n'avons pu préciser la nature des défauts liés à l'eau. De plus ces caractérisations ne portent

que sur des gros échantillons bruts de croissance et donc jamais sur des échantillons après recuit ou déformation. En effet, nous ne sommes pas sûr que les défauts ponctuels présents à l'origine dans nos cristaux sont stables et que ce sont ceux qui interagissent effectivement avec les dislocations. Il nous semble donc nécessaire pour éclaircir ce point crucial d'utiliser d'autres méthodes de caractérisation comme la RPE qui a déjà été utilisée pour caractériser des défauts dans le quartz ou peut être la RMN qui présenterait l'avantage vis à vis de la RPE de ne pas induire de perturbation dans l'échantillon (irradiation) avant l'enregistrement d'un spectre.



# **ANNEXE I**

## **CARACTERISATION DES CRISTAUX UTILISES**



Cette annexe rassemble les données, parfois assez diverses que nous possédons sur les différents cristaux utilisés au cours de cette étude. Ces données peuvent être relatives à l'origine de ces cristaux ou même, lorsque nous les connaissons à leurs conditions de croissance. Bien entendu, la majeure partie des informations portent sur le contenu en eau qui est le paramètre qui nous importe le plus.

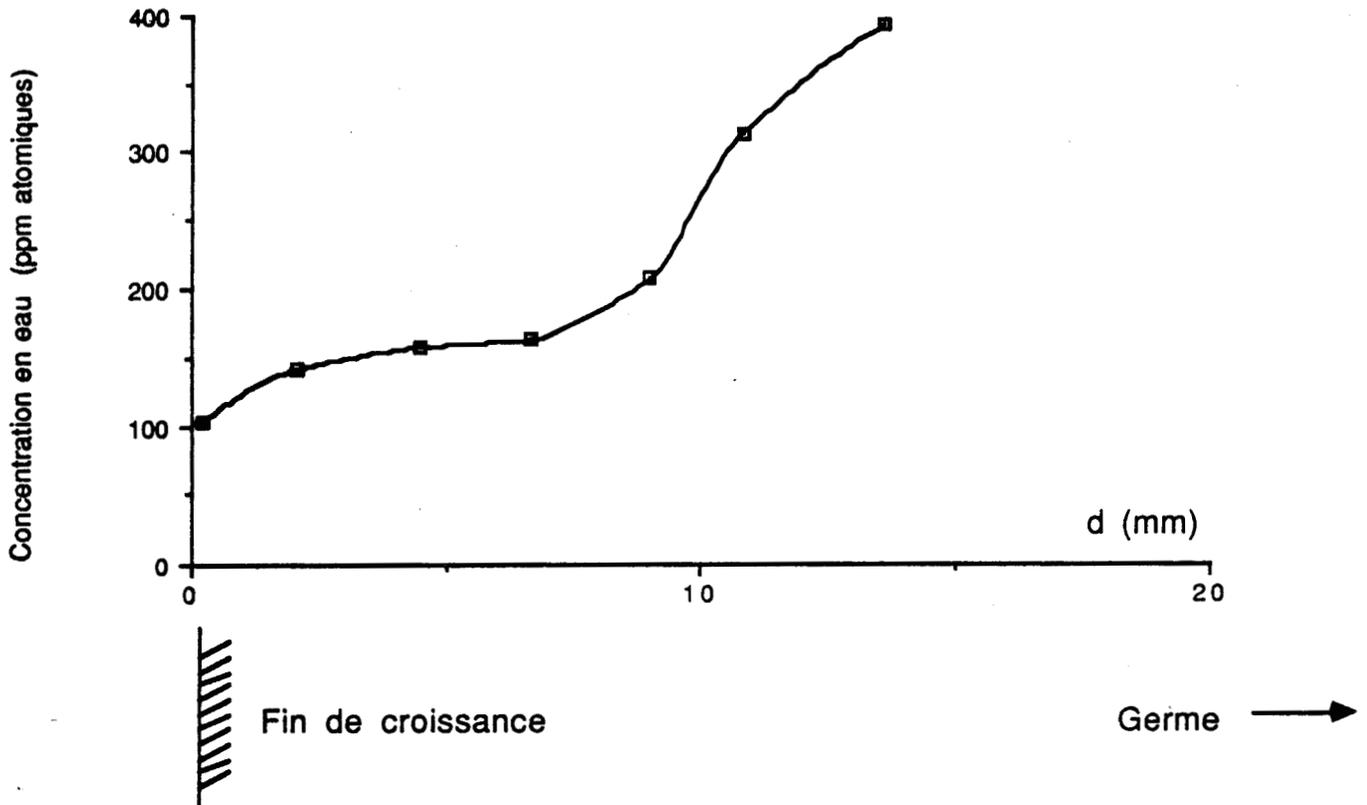
#### A.I-1 QUARTZ BELL

Ce cristal a été élaboré dans les années soixante dans les laboratoires de la Bell Lab. Il nous a été donné par le Professeur Chaklader<sup>1</sup> que nous remercions. La figure A.I-1 représente le profil suivant Z de concentration en eau en zone Z du cristal (voir annexe II pour les conventions). Ce profil a été réalisé en découpant des lames plan de base donc perpendiculaires au front de croissance dont le contenu moyen en eau est mesuré en infrarouge. Les abscisses sont repérées de façon un peu inhabituelle par rapport à la fin de la croissance car le morceau dont nous disposons ne possédait plus sa partie la plus proche du germe. Cette partie proche du germe, utilisée par Trépied contenait entre 600 et 1000 ppm (Trépied (1984)).

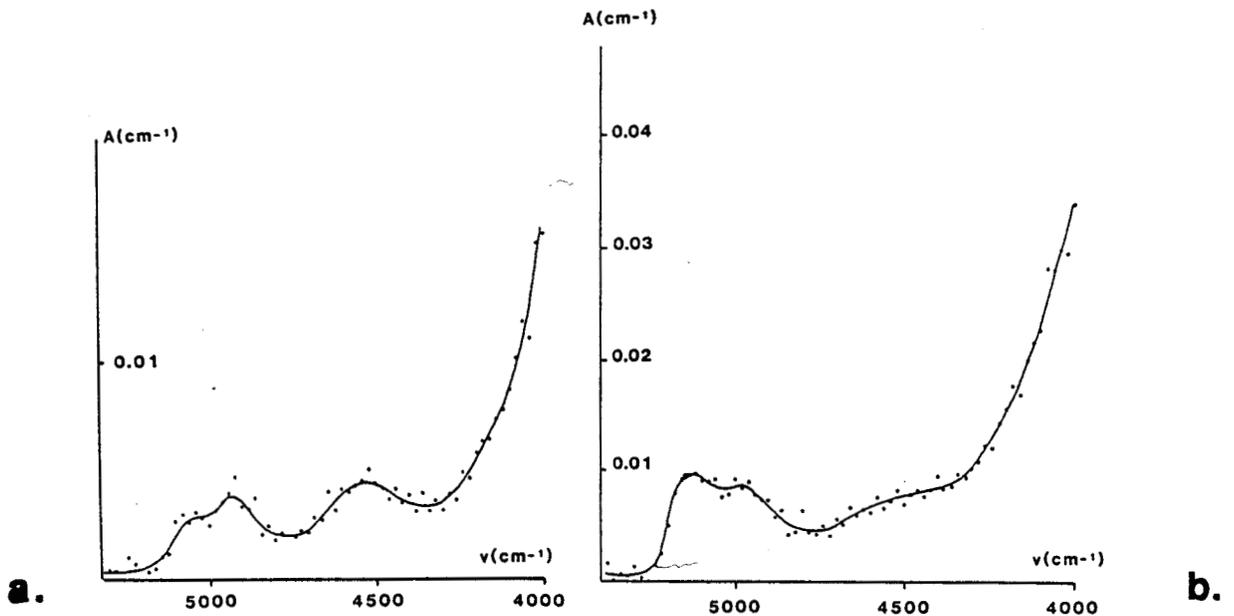
La figure A.I-2 représente deux spectres d'absorption proche infrarouge enregistrés dans deux zones du cristal contenant respectivement 350 et 150 ppm d'eau. On remarque la présence simultanée d'eau moléculaire et de défauts ponctuels. L'eau moléculaire se trouve sous la forme de microbulles détectables en microscopie électronique grâce à leur pression interne (voir figure A.I-3)

---

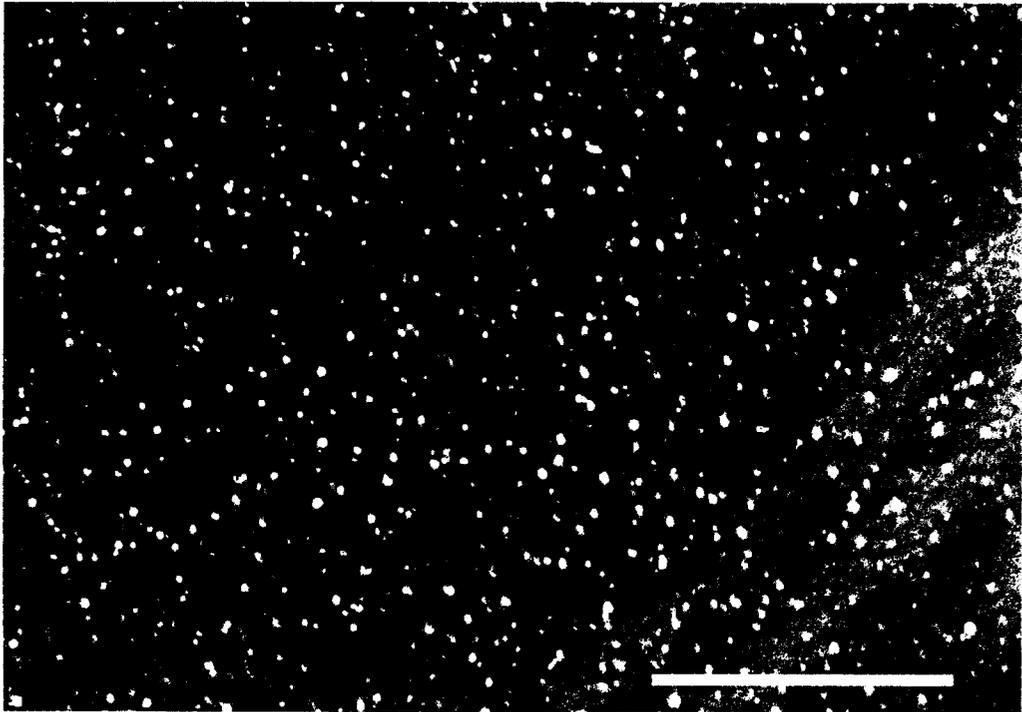
<sup>1</sup>Université de Vancouver



**Figure A.I-1:** Profil de la teneur en eau suivant Z



**Figure A.I-2:** Quartz Bell - Spectres proche infrarouges enregistrés dans deux régions contenant: a) 150 ppm b) 350 ppm



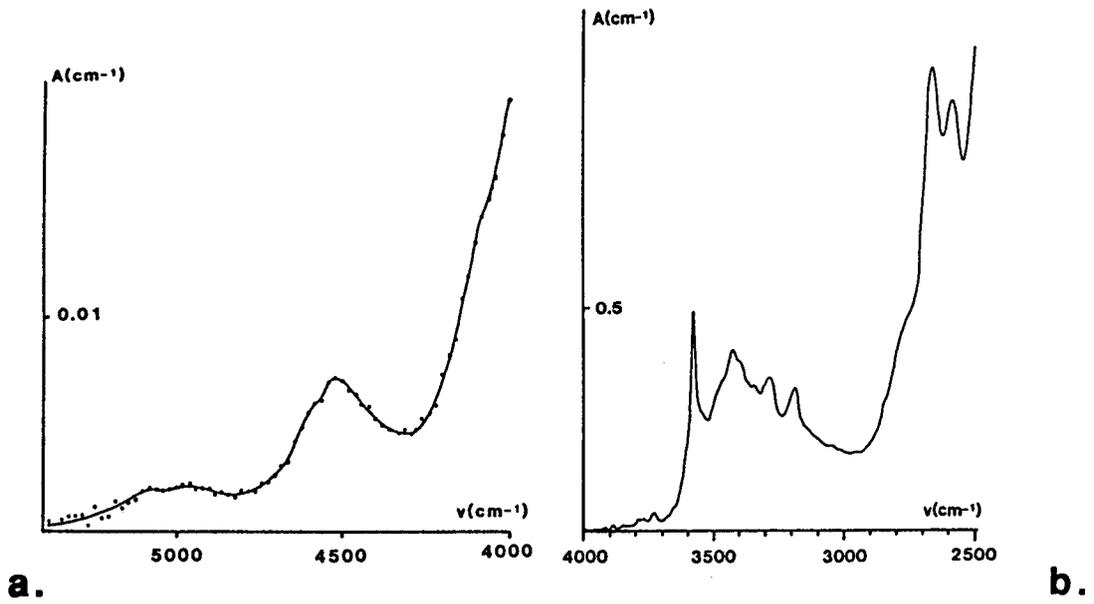
**Figure A.I-3:** Micobulles d'eau dans le quartz Bell brut de croissance  
 $g = 1011$  - Barre d'échelle:  $1 \mu\text{m}$

A.I-2 QUARTZ SICN 140

Ce cristal élaboré par la Société Industrielle de Combustible Nucléaire <sup>2</sup>. Il fait partie du lot n° 140. La vitesse de croissance est  $v_z = 0,56 \text{ mm/jour/face}$ . Coefficient de surtension:  $1.10^6$ . Les figures A.I-4.a et A.I-4.b représentent respectivement les spectres d'absorption proche infrarouge et infrarouge de ce cristal dans une zone contenant 180 ppm. Le profil de concentration selon la direction Z de la figure A.I-5 est mesuré en zone Z sur une lame Y en déplaçant une fenêtre suivant Z. Ce genre de profil ne donne toutefois qu'une idée assez grossière de la répartition de l'eau. En effet, les observations en MET réalisées sur ce cristal ont montré qu'il présentait des fluctuations importantes de concentration en eau à l'échelle microscopique.

---

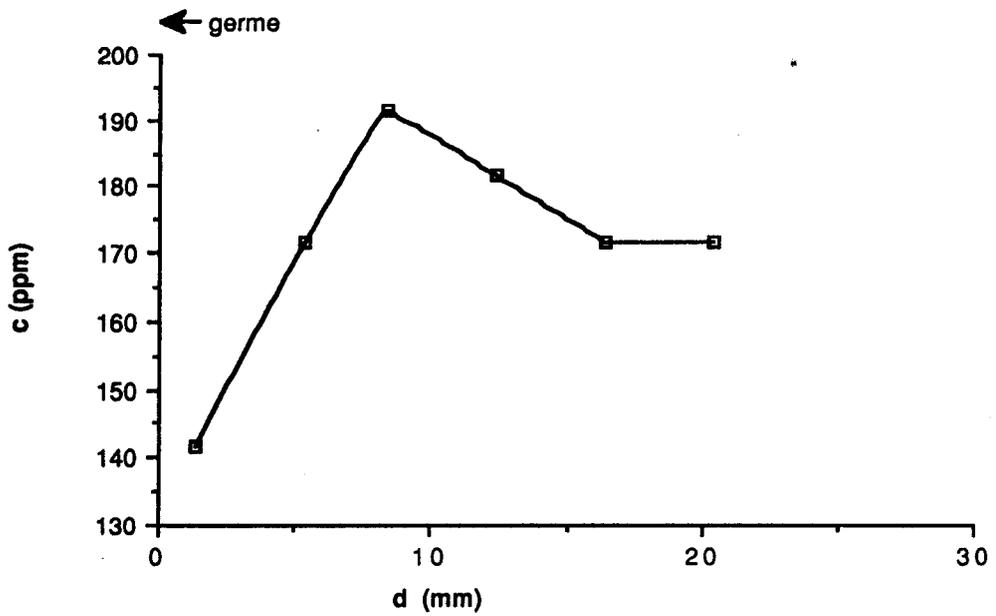
<sup>2</sup>SICN Anancy France



**Figure A.I-4:** Quartz SICN 140 - Spectres d'absorption

a) Proche infrarouge - e = 9 cm

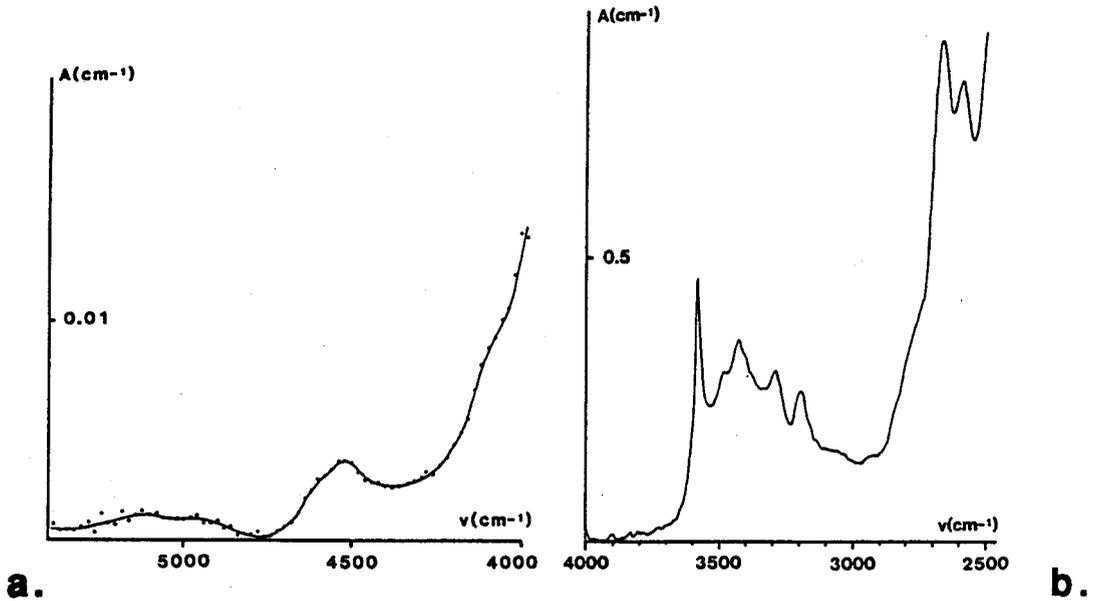
b) Infrarouge - e = 0,2 cm



**Figure A.I-5:** Profil de la teneur en eau suivant Z

A.I-3 QUARTZ SICN 229

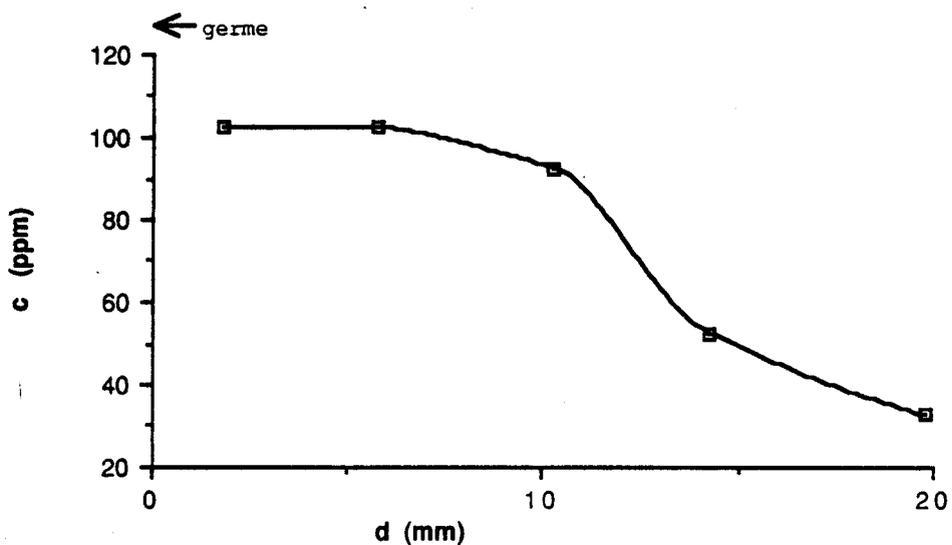
Ce cristal fait partie du lot 229 de la SICN. Sa vitesse de croissance était  $v_z = 0,47$  mm/jour/face. Son coefficient de surtension est de  $1,4 \cdot 10^6$ . Les figures A.I-6.a et A.I-6.b représentent les spectres d'absorption infrarouge et proche infrarouge en zone Z. Le profil de concentration selon Z mesuré comme pour le cristal précédent est reporté figure A.I-7.



**Figure A.I-6:** Quartz SICN 229 - Spectres d'absorption

a) Proche infrarouge -  $e = 13$  cm

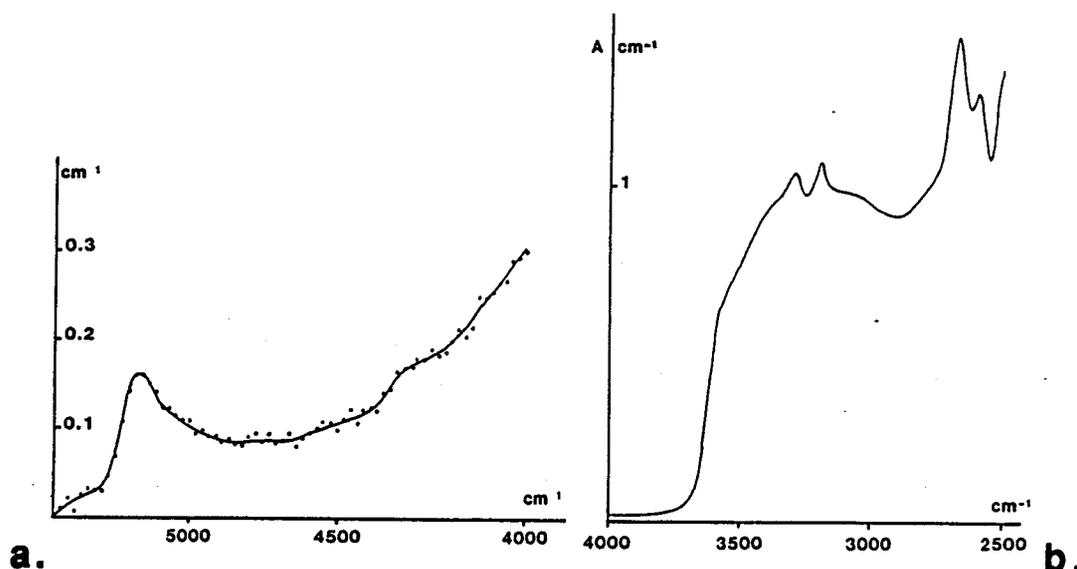
b) Infrarouge -  $e = 0,2$  cm



**Figure A.I-7:** Profil de la teneur en eau suivant Z

A.I-4 QUARTZ SICN "LANNION"

Ce cristal a été élaboré par la SICN dans un petit autoclave expérimental dit "Lannion". La vitesse de croissance a été choisie volontairement élevée ( $v_z = 0,5$  mm/jour/face) pour incorporer de l'eau dans le cristal. De fait, ces cristaux sont très humides: ~1000 ppm près du germe et ~550 ppm en fin de croissance (voir un spectre IR figure A.I-8.a). Le spectre proche infrarouge de la figure A.I-8.b montre que l'eau est incorporée sous forme moléculaire dans ce cristal.



**Figure A.I-8:** Quartz SICN "Lannion" - Spectres d'absorption:

a) Proche infrarouge -  $e = 0,4$  cm

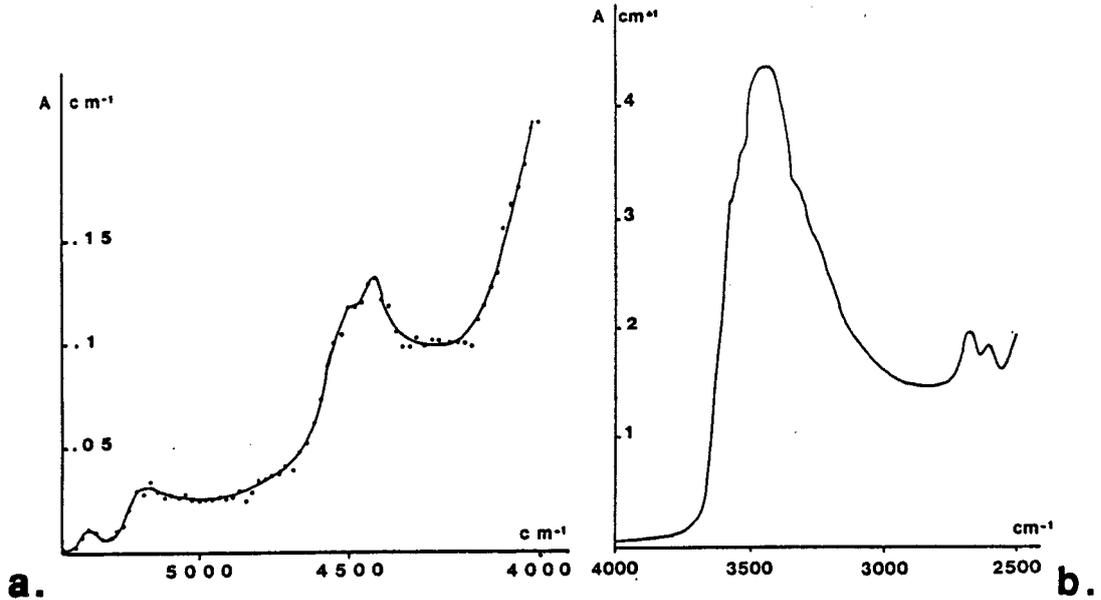
b) Infrarouge -  $e = 0,1$  cm

A.I-5 QUARTZ "DOPES"

Ces cristaux ont été réalisés par HIRST sur la demande du groupe d'Oxford (Prof. Hirsh)<sup>3</sup>. Ils sont dopés à l'aluminium, au phosphore, au titane, au germanium et au calcium par l'adjonction d'oxydes convenables à la solution de croissance. Les spectres IR et NIR de ces cristaux sont reportés figures A.I-9, A.I-10, A.I-11, A.I-12 et A.I-13. Les données en notre

<sup>3</sup>Nous remercions le D<sup>r</sup> Vanessa CHEEL de nous avoir procuré quelques échantillons provenant de ces cristaux

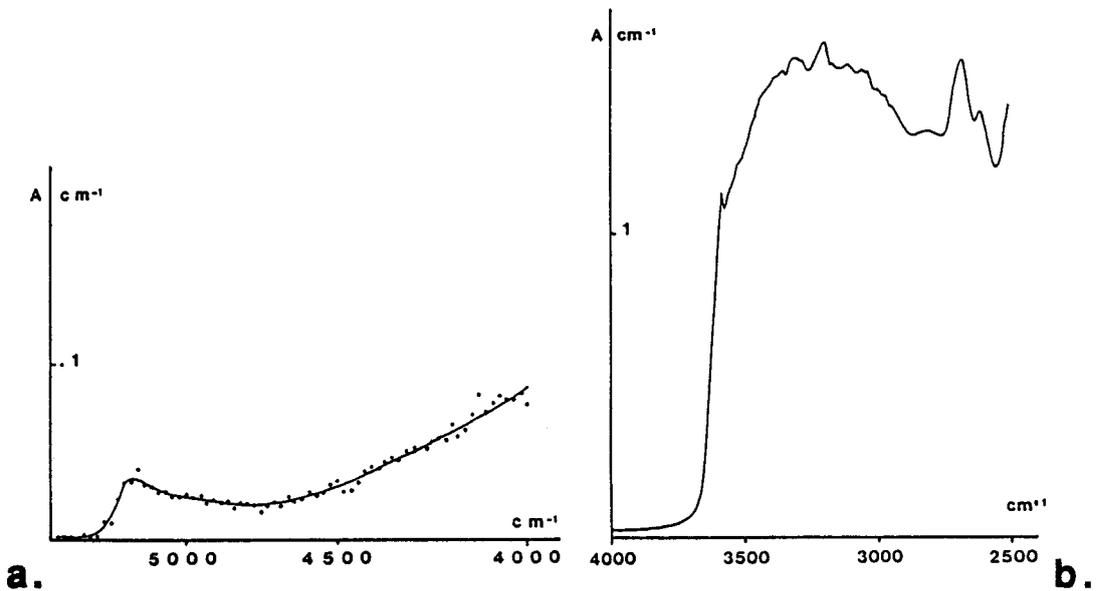
possession sur les conditions de croissance de ces cristaux figurent dans le Tableau A.I-I.



**Figure A.I-9:** Quartz dopé aluminium - Spectres d'absorption:

a) Proche infrarouge -  $e = 0,6$  cm

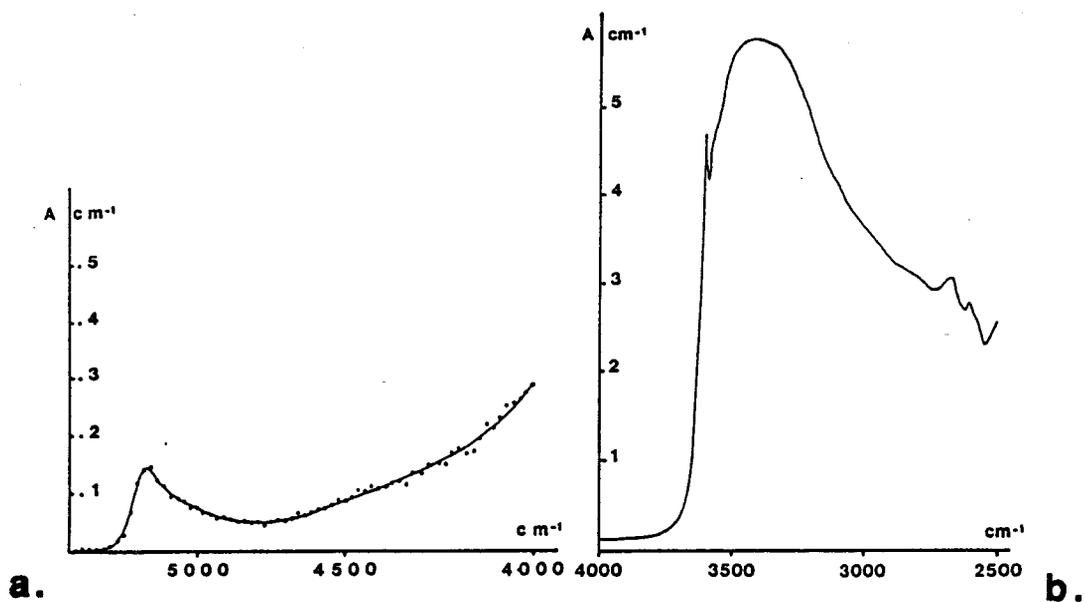
b) Infrarouge -  $e = 0,6$  cm



**Figure A.I-10:** Quartz dopé phosphore - Spectres d'absorption:

a) Proche infrarouge -  $e = 0,62$  cm

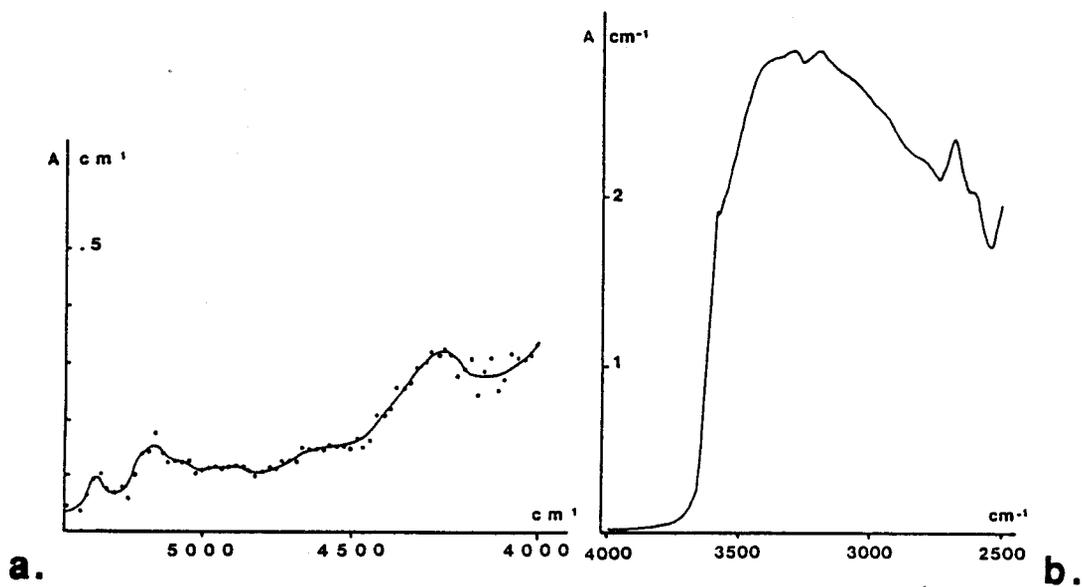
b) Infrarouge -  $e = 0,62$  cm



**Figure A.I-11:** Quartz dopé titane - Spectres d'absorption:

a) Proche infrarouge -  $e = 0,52$  cm

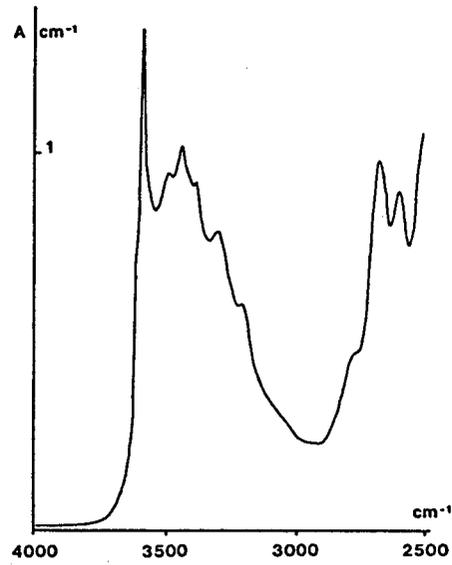
b) Infrarouge -  $e = 0,52$  cm



**Figure A.I-12:** Quartz dopé germanium - Spectres d'absorption:

a) Proche infrarouge -  $e = 0,12$  cm

b) Infrarouge -  $e = 0,12$  cm



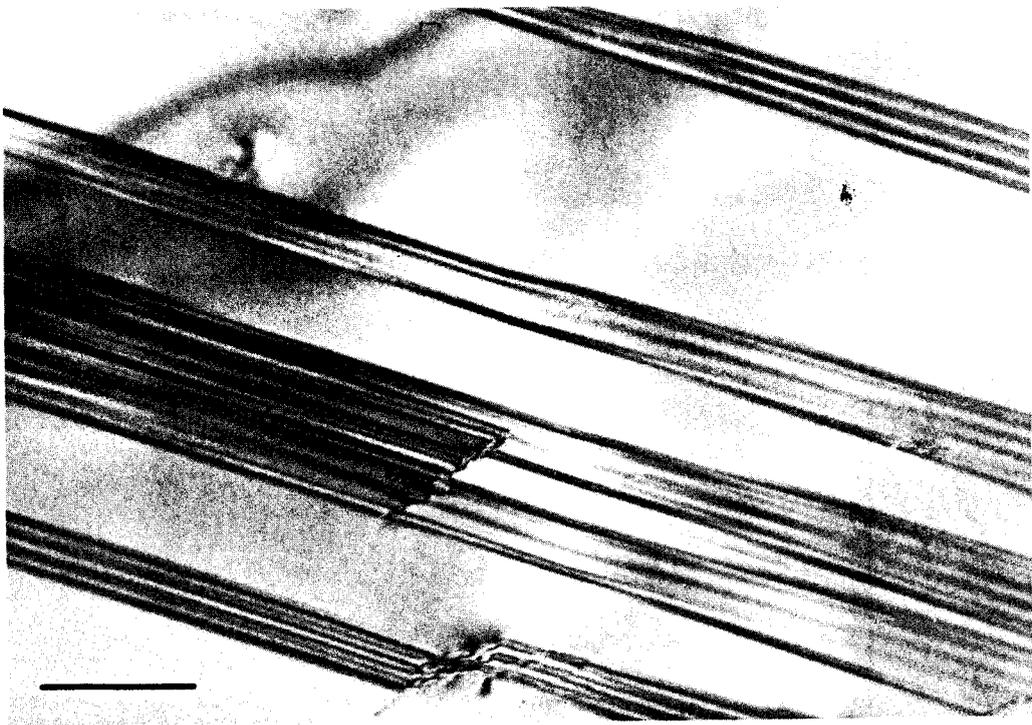
**Figure A.I-13:** Quartz dopé calcium - Spectre d'absorption infrarouge -  $e = 0,25 \text{ cm}$

Cristal	Dopant	Temp. (°C)	Pression (bar)	Solution	Vitesse de croissance (mm/j/face)
Al	$\text{Na}_3\text{AlO}_3$	400	1500	1,25 M NaOH	0,2
P	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	400	1500	1,25 M NaOH	0,25
Ti	$\text{TiO}_2$	400	1500	1,25 M NaOH	0,27
Ge	$\text{GeO}_2$	400	1500	1,25 M NaOH	0,59
Ca	$\text{Ca(OH)}_2$	400	1500	1,25 M NaOH	0,16

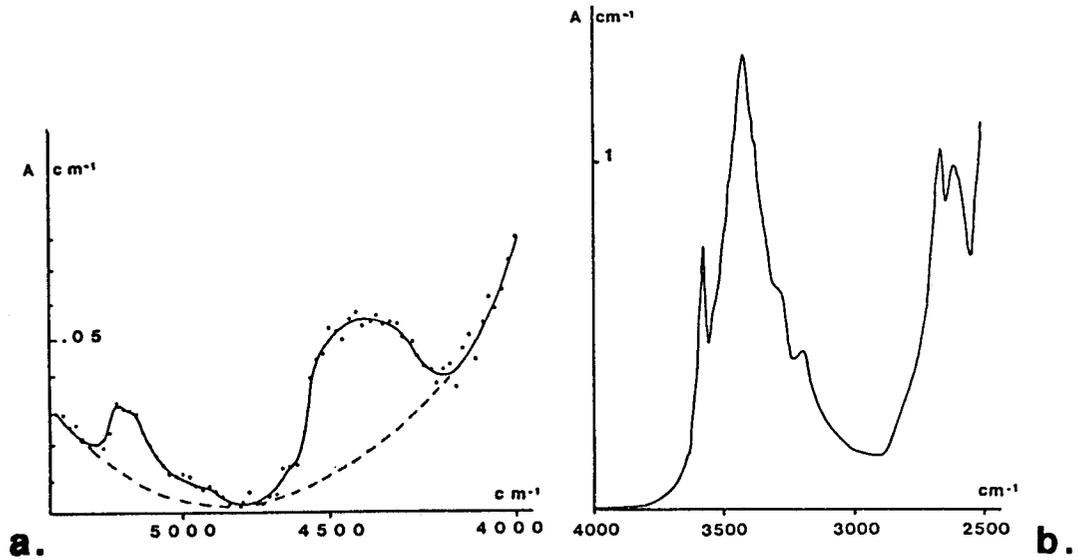
**Tableau A.I-I:** Données relatives à la croissance des cristaux dopés

A.I-6 Améthyste du Brésil

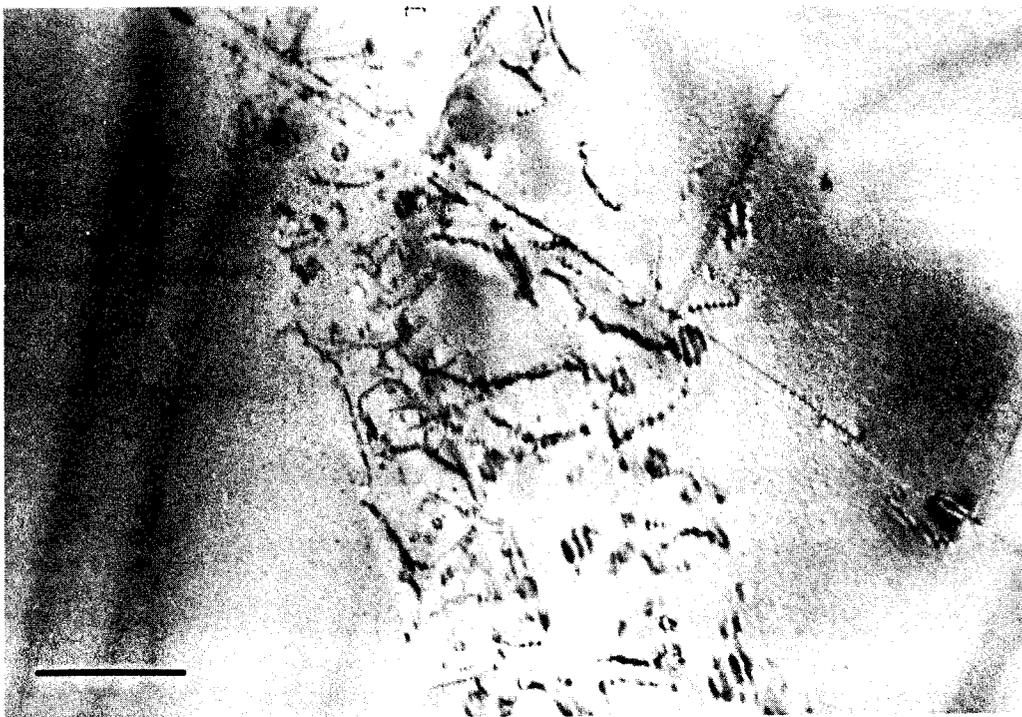
Il s'agit d'un cristal naturel. Les améthystes sont des cristaux de quartz contenant du fer qui sont de coloration violette. Ce cristal contient de nombreuses macles de brésil de croissance (figure A.I-14). Les spectres IR et NIR sont reportés figure A.I-15; la remontée de la ligne de base dans le proche infrarouge vers les grands nombre d'onde est généralement attribuée à une bande d'absorption due à  $Fe^{3+}$  (Stolper (1982)). On remarque que l'eau est principalement incorporée sous forme de groupements hydroxyls. L'observation en MET de lames recuites montre que la répartition en eau est très hétérogène (figure A.I-16); en particulier, on remarque que l'eau se trouve souvent associée aux macles de croissance.



**Figure A.I-14:** Macles du Brésil de croissance dans une améthyste naturelle -  $g = 0110$  - Barre d'échelle: 1  $\mu m$



**Figure A.I-15:** Améthyste du Brésil - Spectres d'absorption:  
a) Proche infrarouge -  $e = 0,8$  cm  
b) Infrarouge -  $e = 0,2$  cm



**Figure A.I-16:** Améthyste du Brésil  
Etroite bande "humide" dans un cristal plus sec  
 $g = 1101$  - Barre d'échelle:  $1 \mu\text{m}$



## **ANNEXE II**

# **A PROPOS DU QUARTZ SYNTHETIQUE**



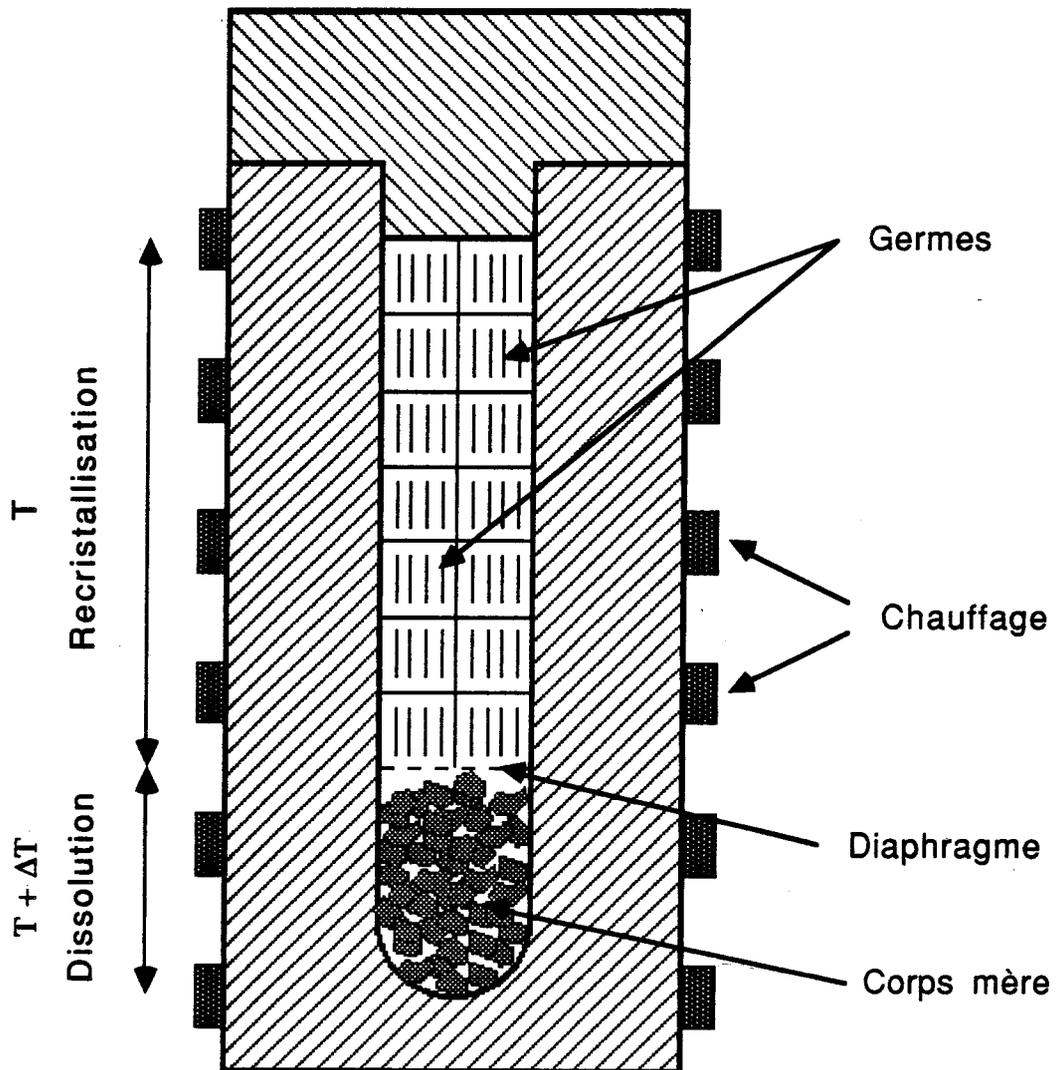
Comme la plupart des études expérimentales effectuées sur le quartz ces dernières années, le présent travail a été réalisé à partir d'échantillons de synthèse. Cette annexe a pour but de présenter ce qu'est un monocristal synthétique de quartz, comment on l'obtient, et quelles sont ses principales caractéristiques. La dernière partie sera consacrée à la caractérisation que nous avons réalisée pour la SICN (qui élabore le matériau synthétique en France) de quelques défauts qui peuvent apparaître lors d'une mauvaise croissance et conduisent alors au rejet des cristaux.

#### A.II-1 SYNTHÈSE HYDROTHERMALE



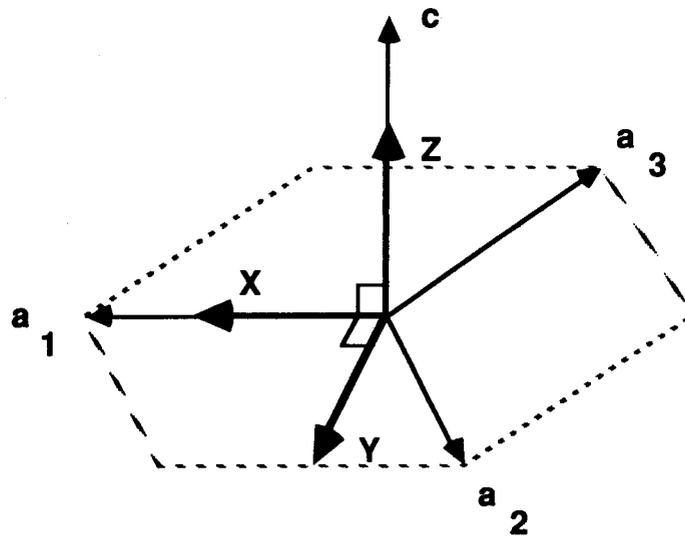
Le silice cristallisée existe sous différentes phases et de nombreuses transitions de phases (voir chapitre II) apparaissent entre la température de fusion et la température ambiante. Il n'est donc pas envisageable de faire pousser les monocristaux de quartz  $\alpha$  à partir du bain fondu: une telle démarche ne conduirait qu'à l'obtention d'un verre. Heureusement, comme la plupart des corps, la silice est soluble dans l'eau à pression et température élevées. Il est donc possible d'élaborer les cristaux par voie hydrothermale dans un autoclave comme celui schématisé figure A.II-1.

Le corps mère (c'est à dire le plus souvent des morceaux de quartz naturel) est dissout dans la partie inférieure (plus chaude). Le fluide saturé monte par convection dans la partie supérieure de l'autoclave (plus froide) où il devient sursaturé, la silice se dépose alors sur les germes. On utilise comme fluide une solution de soude (NaOH) 0,5 M à laquelle on ajoute parfois des minéralisateurs. Les conditions de pression et température sont respectivement 360°C et 160 MPa avec un gradient entre le haut et le bas de l'autoclave de l'ordre de 25°C. La pression dans l'autoclave est due à la dilatation du fluide et sera donc déterminée par le taux de remplissage. Un cycle de croissance dure environ trois mois.



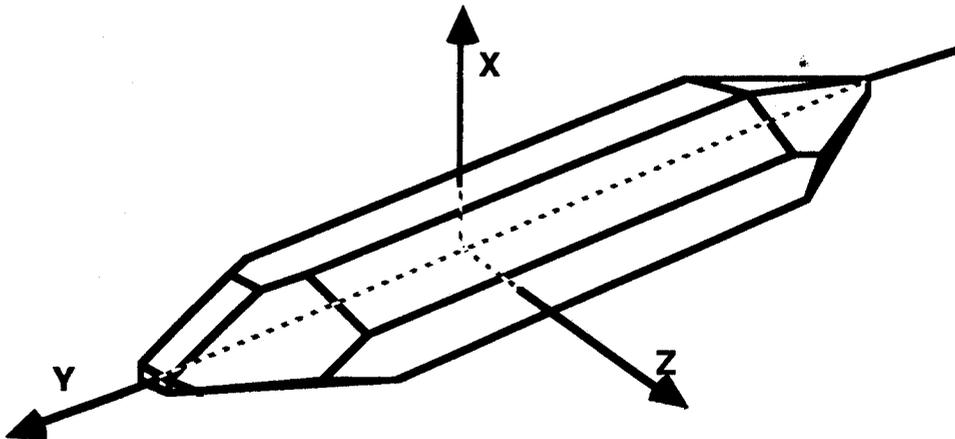
**Figure A.II-1:** Synthèse hydrothermale du quartz

Avant de discuter l'aspect des cristaux obtenus, il convient d'introduire le repère utilisé en microélectronique pour repérer les directions cristallographiques dans le quartz. Il s'agit d'un trièdre X,Y,Z correspondant aux directions  $\langle 21\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  et  $\langle 0001 \rangle$ .



**Figure A.II-2:** Conventions d'orientation utilisées en microélectronique

Les germes sont des lames plan de base allongées dans la direction **Y**. Les cristaux obtenus présentent l'aspect suivant:

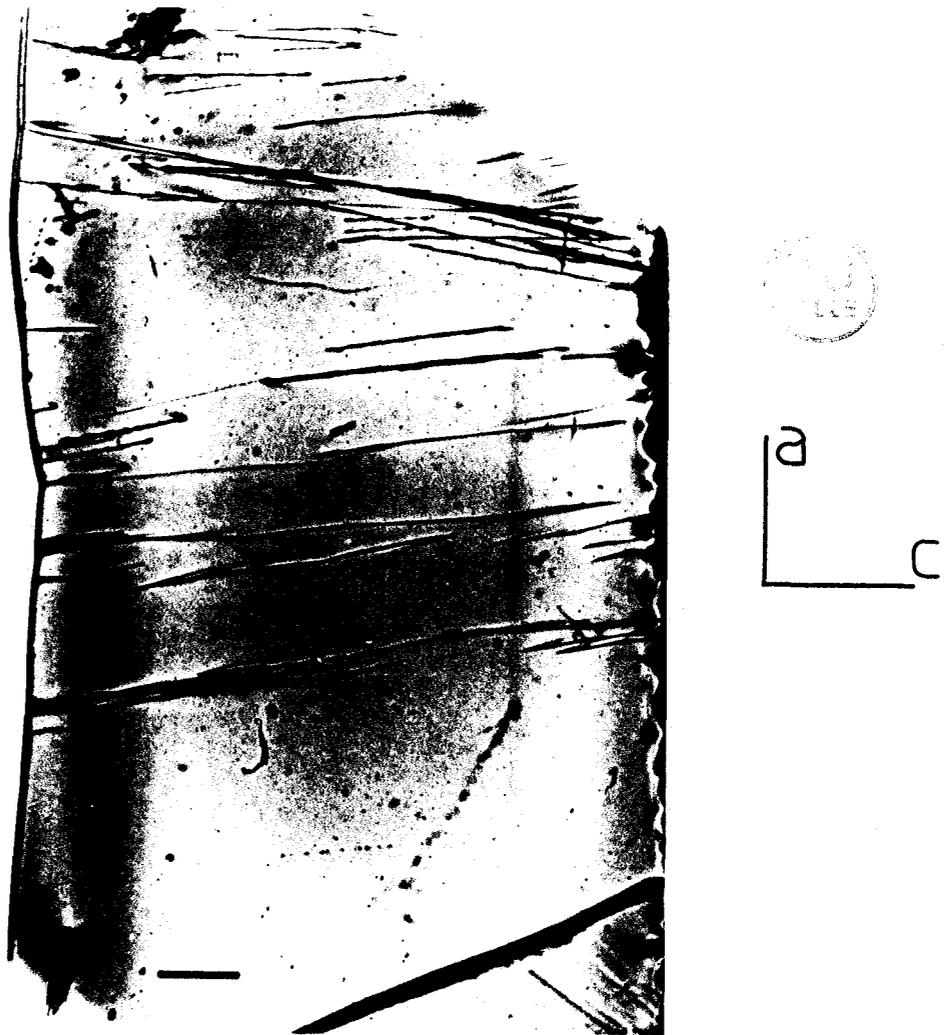


**Figure A.II-3:** Aspect extérieur des monocristaux synthétiques

Les principales faces de croissance sont habituellement notées  $z$ ,  $y$ ,  $m$ ,  $X^+$ ,  $X^-$  et  $Z$  ce qui correspond à  $(1011)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}0)$ ,  $(2\bar{1}10)$ ,  $(21\bar{1}0)$  et  $(0001)$ . Les vitesses de croissance ne sont pas les mêmes pour toutes les faces. On a en effet  $V_Z > V_X$  et  $V_Y = 0$  d'où le choix de l'orientation des germes.

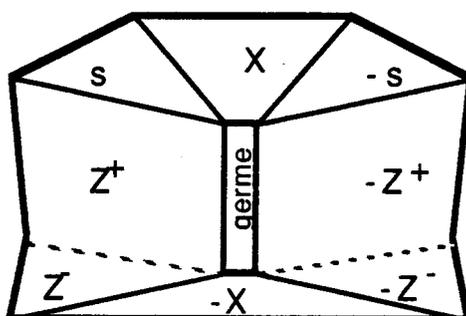
A.II-2 CARACTERISATION D'UN MONOCRISTAL SYNTHETIQUE

Depuis vingt ans, de nombreuses études ont été publiées sur la caractérisation des défauts dans les quartz de synthèse (on peut consulter à ce propos une revue récente dans Brice (1985)). Parmi ces défauts, les mieux caractérisés sont probablement les dislocations qui sont couramment visualisées par Topographie de Lang (Lang et Miuskov (1967)) comme l'illustre la figure A.II-4. Leurs vecteurs de Burgers sont le plus souvent **a** et **c** et leurs lignes sont à peu près normales aux surfaces de croissance. La densité de dislocations des monocristaux de synthèse dépend beaucoup de la qualité des germes utilisés (Zarka et al. (1981)). En effet toute dislocation présente dans le germe se prolonge obligatoirement dans le cristal. Des densités de dislocation inférieures à  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  sont couramment obtenues, mais dans certains cas (avec des germes parfaits) cette densité peut descendre jusqu'à  $1 \text{ cm}^{-2}$  (Barns et al. (1978), Croxall et al. (1982), Armington et al. (1985)).



**Figure A.II-4:** Monocristal synthétique SICN - Topographie de Lang sur une lame Y en secteur Z - Barre d'échelle: 1 mm

La Topographie de Lang sur des sections perpendiculaires au germe montre qu'il faut distinguer dans ces cristaux différents secteurs de croissance (Yoshimura et Kohra (1976)). Ces secteurs sont schématisés figure A.II-5.



**Figure A.II-5:** Secteurs de croissance révélés par la topographie de Lang sur une lame Y

Les principaux secteurs de croissance sont X et -X, Z et -Z, et s et -s. Dans certains cristaux, on distingue un contraste dans la zone Z qui conduit à distinguer entre  $Z^+$  et  $Z^-$ . Ces différents secteurs ne présentent pas les mêmes caractéristiques. Le secteur Z est celui qui contient le plus de dislocations et le moins d'impuretés alors que le secteur X est le plus impur et contient moins de dislocations. Seuls les secteurs Z sont utilisés comme matière première pour fabriquer les résonateurs, les autres étant rejetés (de même toutes les expériences réalisées au cours du présent travail utilisent du matériau découpé en zone Z). Après les défauts liés à l'eau que nous n'aborderons pas ici, l'aluminium représente l'impureté majeure des monocristaux synthétiques. Il rentre sous forme  $Al^{3+}$  en substitution de  $Si^{4+}$  dans le réseau cristallin du quartz et le déficit de charge doit alors être compensé par la proximité d'une autre impureté monovalente comme  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , ... Le tableau A.II-I donne des ordres de grandeurs caractéristiques des concentrations d'impuretés du matériau de synthèse (d'après Brice (1985))

Impureté	Concentration (ppm)
Al	1-30
Na	0,1-15
Li	0,5-35
Ca	0,1-2
K	0,03-2
Fe	0,01-1
Ge	<0,1
Mg	<0,6

**Tableau A.II-I:** Concentrations typiques d'impuretés dans les monocristaux synthétiques

Signalons enfin que la présence de macles (du Brésil ou du Dauphiné qui sont les plus fréquentes) n'est que très rarement observée.

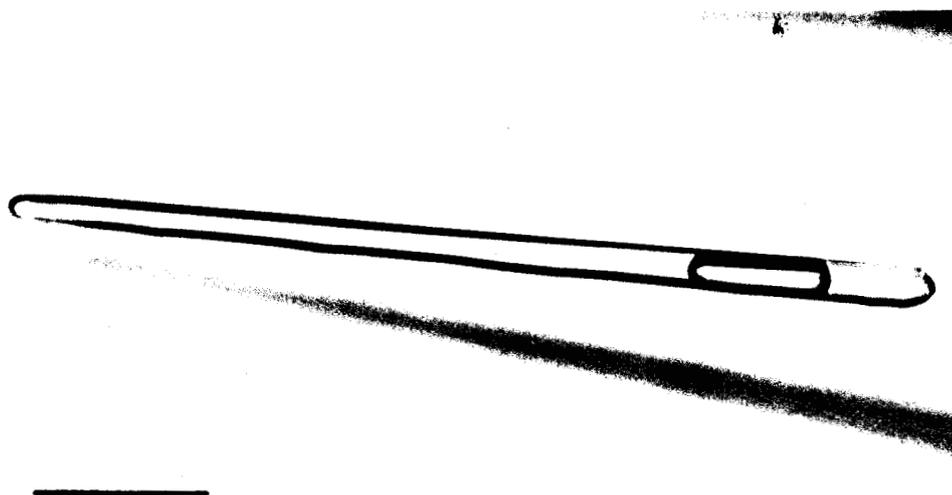
#### A.II-3 CARACTERISATION DE QUELQUES DEFAUTS DE CROISSANCE

Le chapitre précédent décrit les caractéristiques des cristaux dont la croissance a été réussie, mais il arrive qu'un ou plusieurs accidents surviennent pendant la croissance. Les cristaux présentent alors des défauts d'aspect qui entraîneront leur élimination. De tels rejets augmentent les coûts de production et doivent être limités au maximum. C'est la raison pour laquelle la SICN nous a confié des cristaux présentant de tels défauts pour caractérisation. Le but de cette étude est de mieux cerner les conditions de formation de ces défauts pour éviter leur apparition.

Le simple examen visuel des cristaux permet de distinguer trois classes de défauts macroscopiques: les inclusions fluides, les inclusions solides et des "canaux" débouchant à la surface appelés "aigrettes". Nous décrivons ci-dessous ces différents défauts qui ont été caractérisés à l'aide de la microscopie électronique analytique et optique, et de la topographie de Lang au rayons X.

A.II-3-a Inclusions fluides

Les inclusions fluides sont le plus souvent observées soit à l'interface germe-cristal, soit à l'intérieur même du germe. Elles présentent des formes plus ou moins allongées et sont généralement alignées suivant la direction **Z** (figure A.II-6). Leur origine est attribuée à la dissolution préférentielle au début de la croissance du cœur des dislocations présentes dans le germe (Iwasaki (1977)). Ces défauts ne se prolongent pas dans le cristal qui croît et n'affectent donc pas la qualité du matériau obtenu. Au contraire la formation de telles inclusions fluides correspond à la création de surfaces libres sur lesquelles les dislocations s'arrêtent ce qui contribue à diminuer la densité de dislocations dans le cristal puisque nous avons vu que ces dislocations de croissance ont leur origine dans les germes.



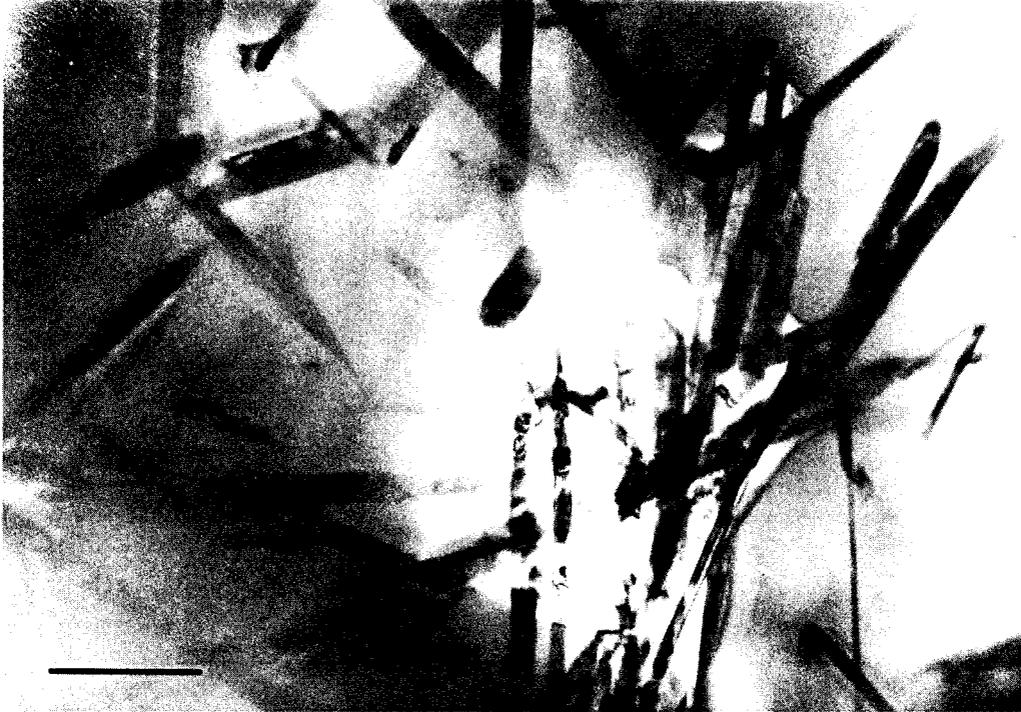
**Figure A.II-6:** Exemple d'inclusion fluide présente à l'interface germe-cristal -  
Micrographie optique - Barre d'échelle: 20  $\mu\text{m}$

### A.II-3-b Inclusions solides

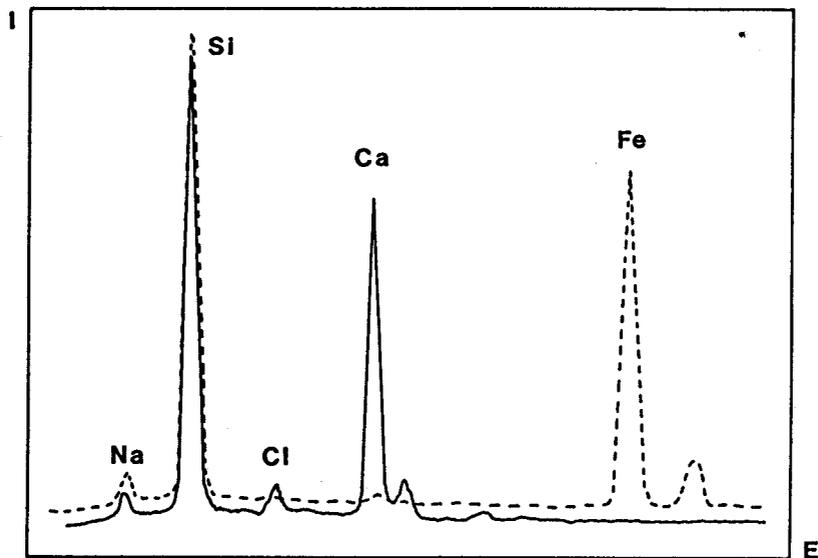
Certains cristaux contiennent de petites inclusions solides qui peuvent être réparties dans tout le cristal ou être confinées dans des zones correspondant à un ou des fronts de croissance. Ces inclusions peuvent être détectées à l'œil nu en plaçant le cristal dans un faisceau lumineux intense et en observant les centres diffuseurs. La présence d'inclusions est généralement interprétée de la façon suivante. L'acier de l'autoclave est lentement corrodé par la solution de soude dans les conditions de pression et de température de la croissance. De petits cristaux résultant de cette corrosion se forment alors sur les parois de l'autoclave qui doit être nettoyé régulièrement. Certains de ces petits cristaux peuvent au cours de la croissance quitter la paroi de l'autoclave pour se déposer sur une surface de croissance, ils seront alors incorporés. L'acmite, clinopyroxène de formule chimique  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ , est le composé le plus souvent identifié parmi les produits de corrosion de l'autoclave. Un tel mécanisme devrait conduire à la présence systématique de ces inclusions aléatoirement dispersées dans les cristaux. En fait, suivant les cycles de croissance, certains cristaux seront vierges d'inclusions alors que d'autres n'en contiendront que dans une bande étroite correspondant à un accident de croissance.

L'observation en microscopie électronique en transmission de ces inclusions montre qu'elles sont en fait constituées d'un amas de petits cristaux aciculaires longs de quelques microns et ayant une section d'environ  $0,05 \mu\text{m}^2$  (figure A.II-7). La microanalyse X à dispersion d'énergie réalisée sur différentes inclusions montre que si certaines sont bien des silicates de fer et de sodium en accord avec l'hypothèse de l'acmite développée ci-dessus, d'autres sont en fait des silicates de calcium (figure A.II-8). Ces inclusions se sont nécessairement formées à partir d'impuretés présentes soit dans le corps mère, soit dans le bain. Le problème de la pureté des produits de départ est donc de toute évidence un problème important même s'il est difficile à maîtriser en milieu industriel. De plus, bien que la paroi de l'autoclave soit un site préférentiel de nucléation pour des silicates de fer et de sodium, ils peuvent également se former par nucléation homogène dans le bain. Le modèle proposé pour la formation de ces inclusions n'est sans doute pas le seul mécanisme actif et il

nous faut bien constater que l'origine de ces inclusions reste aujourd'hui mal connue.



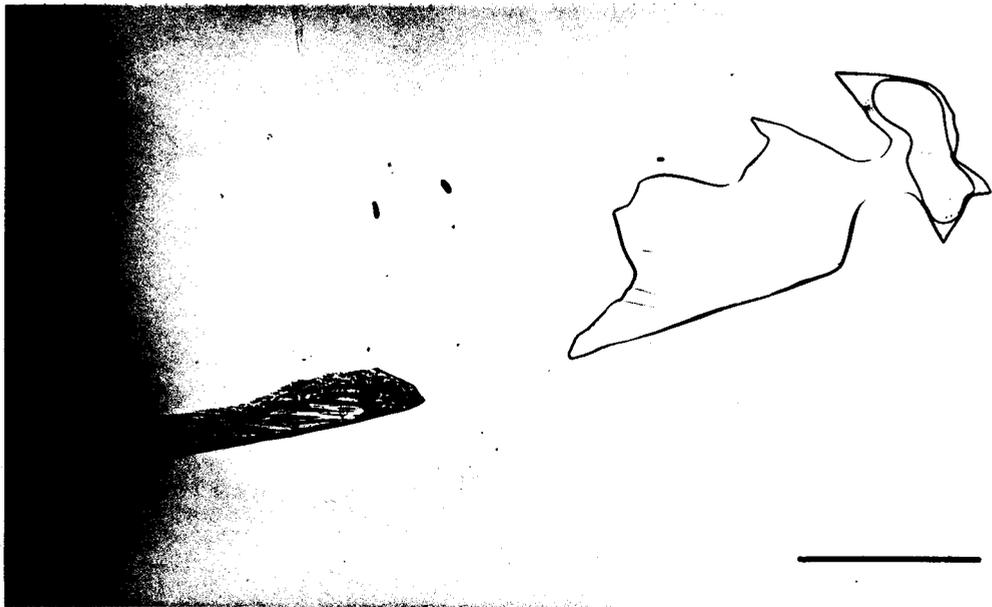
**Figure A.II-7:** Les inclusions solides visibles à l'œil nu sont en fait des amas de petits cristaux microscopiques - Micrographie électronique - Barre d'échelle: 1  $\mu\text{m}$



**Figure A.II-8:** Microanalyse X à dispersion d'énergie réalisée sur les inclusions solides



a.

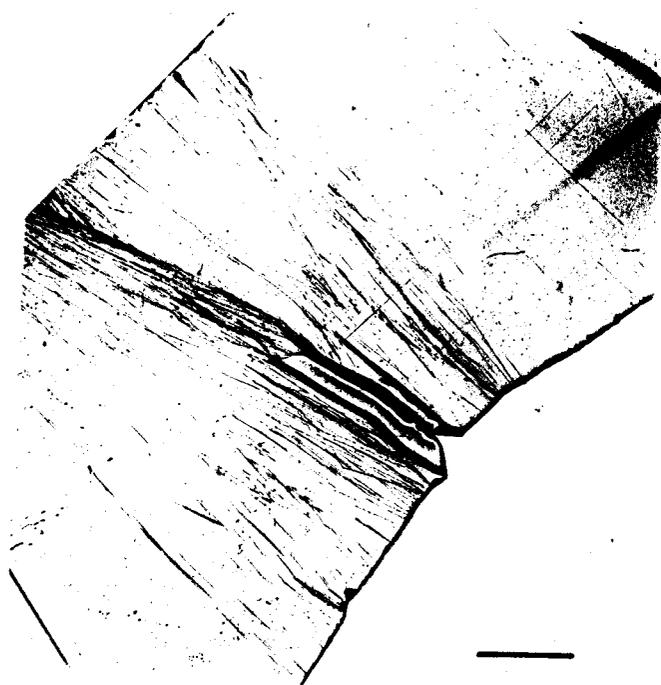


b.

**Figure A.II-9:** Deux exemples d'aigrettes - Micrographies optiques  
Barre d'échelle: 500  $\mu\text{m}$

A.II-3-c "Aigrettes"

Cette appellation recouvre des défauts macroscopiques ayant des formes assez variées (figure A.II-9). Ces défauts se présentent comme des canaux débouchant en surface au milieu des secteurs Z au fond d'un sillon (allongé suivant Y) qui parcourt cette face de croissance. Une topographie de Lang réalisée dans cette zone précise (figure A.II-10) montre que ce sillon résulte de l'émergence en surface de la frontière séparant les sous secteurs  $Z^+$  et  $Z^-$ . On constate également que cette frontière présente un très fort contraste (inhabituel) qui témoigne d'une importante distorsion entre les deux sous secteurs. Ces distorsions sont généralement attribuées à une ségrégation d'impuretés entre les différents secteurs de croissance (Iwasaki et Kurashige (1978)). De même, Homma et Iwata (1973) ont montré que nombre d'irrégularités de surface (notamment la structure cellulaire des faces Z) révèlent en fait une ségrégation d'impuretés (aluminium et fer). On peut donc imaginer et proposer le mécanisme suivant pour la formation de ces défauts.



**Figure A.II-10:** Topographie de Lang - Noter le fort contraste correspondant à la zone dans laquelle on observe des aigrettes dans ce cristal -

Barre d'échelle: 2  $\mu\text{m}$

Pour une raison inconnue liée aux mécanismes de croissance, l'impureté aluminium se concentre préférentiellement à la frontière entre deux secteurs de croissance. Le paramètre du réseau est légèrement perturbé par la présence de ces atomes étrangers donnant naissance à des contraintes internes entre la zone riche en aluminium et la zone pure. La vitesse de croissance est localement affectée par ces contraintes et il en résulte l'angle rentrant observé dans ce cristal au milieu de la face Z. A la fin de la croissance, quand l'ensemble est refroidi lentement, cette région impure et contrainte sera redissoute préférentiellement donnant naissance aux canaux observés. Cette attaque selective va permettre de relaxer les contraintes et une cicatrisation partielle du canal pourra avoir lieu donnant naissance aux défauts observés. Pour vérifier cette hypothèse de ségrégation d'aluminium, nous avons irradié (rayonnement  $\gamma$ ) un échantillon provenant de cette zone perturbée. L'irradiation  $\gamma$  crée dans un cristal de quartz des centres colorés (coloration fumée) liés à l'aluminium qui absorbent dans le visible (Lipson (1986)) ce qui permet de mettre en évidence la répartition de l'aluminium. Il apparaît tout d'abord à l'examen de la figure A.II-11 que la teneur en aluminium est bien plus importante en zone s qu'en zone Z. On remarque ensuite, à l'endroit même où la topographie de Lang révèle une distorsion, une ségrégation d'aluminium qui confirme notre hypothèse.



**Figure A.II-11:** Cristal contenant les aigrettes - lame Y après irradiation  $\gamma$  (1Mrad) -  
Micrographie optique - Barre d'échelle: 1 cm

A.II-3-d Conclusion

La caractérisation de ces défauts met en avant l'importance de la pureté des produits de départ. La présence d'impuretés chimiques peut donner lieu à des cristaux moins purs et donc incompatibles avec certaines applications de technologie de pointe (spatial, ...). Mais si ces impuretés au lieu de se répartir aléatoirement, viennent, pour des raisons mal connues, à se concentrer en certains endroits du cristal, des défauts macroscopiques se formeront et les cristaux seront rejetés. Il importe donc de mieux contrôler à la fois la pureté des produits de départ et les conditions de croissance.



**ANNEXE III**

**PUBLICATIONS**



Les différentes communications et publications rassemblées dans cette annexe sont bien sûr relatives au travail présenté dans ce mémoire, mais aussi à des études réalisées sur deux autres matériaux que sont la berlinite et le tantalate de lithium. Comme nous l'avons fait brièvement remarquer, le quartz est, outre son importance en géophysique, un matériau piézo-électrique très utilisé pour réaliser des résonateurs. Cette application est rendue possible car le quartz fait partie des quelques matériaux piézoélectriques thermiquement compensés. C'est à dire que, pour certaines orientations cristallographiques au moins, la fréquence de résonance sera insensible à de petites variations de température. Deux autres matériaux présentent cette intéressante propriété: la berlinite  $\text{AlPO}_4$  qui est un analogue structural du quartz et le tantalate de lithium  $\text{LiTaO}_3$ . C'est ce qui nous a amené à nous intéresser à ces deux matériaux.

## ARTICLES

DOUKHAN J.C., BOULOGNE B., CORDIER P., PHILIPPOT E., JUMAS J.C. et TOUDIC Y. (1987) A transmission electron microscope study of lattice defects and water precipitation in  $\alpha$  berlinite  $\text{AlPO}_4$  - J. Cryst. Growth 84 167-179

BOULOGNE B., FRANCOIS P., CORDIER P., DOUKHAN J.C. (1988) Plastic deformation of synthetic wet  $\alpha$  berlinite  $\text{AlPO}_4$  - Philos. Mag. 57(3) 411-430

CORDIER P., BOULOGNE B., DOUKHAN J.C. (1988) Water precipitation and diffusion in wet quartz and wet berlinite  $\text{AlPO}_4$  - Bull. Minéral. 111 113-137

BOULOGNE B., CORDIER P., DOUKHAN J.C. (1988) Defects and hydrolytic weakening in a berlinite  $\text{AlPO}_4$  a structural analog of quartz - Phys Chem Minerals 16 250-261

CORDIER P., DOUKHAN J.C. (1989) Water in quartz; solubility and influence on ductility - European Journal of Mineralogy (soumis)

CORDIER P., BOULOGNE B., DOUKHAN N. DOUKHAN J.C. (1989) Lattice defects in lithium tantalate - Phys Stat Sol b (soumis)

### COMMUNICATIONS PUBLIEES

BOULOGNE B., CORDIER P., DOUKHAN J.C. (1987) Defects in synthetic a berlinite: lattice defects and water intake; comparison with quartz - 1<sup>er</sup> Forum Européen Fréquence et Temps, Besançon, Mars 1987 - Actes 209-214

CORDIER P., DOUKHAN J.C., BIGNON J., BUISSON X. (1988) Growth defects in cultured quartz: a microscopic investigation - 2<sup>ème</sup> Forum Européen Fréquence et Temps, Neuchatel, Mars 1988 - Actes 921-936

CORDIER P., BOULOGNE B., DOUKHAN N., DOUKHAN J.C., FRAGNEAU M., AUBRY J.P. (1988) Lattice defects in lithium tantalate - 2<sup>ème</sup> Forum Européen Fréquence et Temps, Neuchatel, Mars 1988 - Actes 851-872

### COMMUNICATIONS NON PUBLIEES

#### COMMUNICATIONS ORALES

CORDIER P., DOUKHAN J.C. (1988) Mechanical behavior of wet quartz in T,P conditions such that the water content does not evolve during strain - Second International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry; Bochum, Avril 1988

CORDIER P., DOUKHAN J.C. (1988) Approche expérimentale de la solubilité de l'eau dans le quartz; conséquences sur la déformation plastique - 12<sup>e</sup> Réunion des Sciences de la Terre, Villeneuve d'Ascq, Avril 1988

CORDIER P., DOUKHAN J.C. (1988) Water in quartz, point defects, solubility, diffusivity and influence on ductility - International Congress of Geochemistry and Cosmochemistry, Paris, Aout 1988

POSTERS

CORDIER P., DOUKHAN J.C. (1988) Approche expérimentale de la solubilité de l'eau dans le quartz; conséquences sur la déformation plastique - Colloque des Sociétés Française et Belge de Microscopie Electronique, Villeneuve d'Ascq, Mai 1988

CORDIER P., DOUKHAN J.C. (1989) Solubilité de l'eau dans le quartz; influence sur les propriétés de plasticité - Colloque Matériaux: Science et Industrie - Cité des Sciences et de l'Industrie, La Villette, Paris, Janvier 1989

## A TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE STUDY OF LATTICE DEFECTS AND WATER PRECIPITATION IN $\alpha$ -BERLINITE $\text{AlPO}_4$

J.C. DOUKHAN, B. BOULOGNE and P. CORDIER

*Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (associé au CNRS, No. 234), Université de Lille - Flandres - Artois, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France*

E. PHILIPPOT and J.C. JUMAS

*Laboratoire de Chimie Minérale (associé au CNRS, No. 407), Université des Sciences et Techniques du Languedoc, F-34060 Montpellier Cédex, France*

and

Y. TOUDIC

*Laboratoire ICM, CNET, F-22301 Lannion, France*

Received 23 May 1986; manuscript received in final form 17 March 1987

Lattice defects in  $\alpha$ -berlinite  $\text{AlPO}_4$  are investigated by TEM. Dislocations induced by scratches at room temperature belong to the (0001)  $1/3 \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  glide systems. As-grown twins are Dauphiné and Brazil twins. These defects are identical to the ones observed in  $\alpha$ -quartz which is isostructural with  $\alpha$ -berlinite. Furthermore, in strong similarity with  $\alpha$  quartz, hydrothermally grown  $\alpha$ -berlinite is wet, i.e. it contains a certain amount of water in its lattice. During annealing treatments at atmospheric pressure and at temperature above  $\approx 350^\circ\text{C}$  this water precipitates in tiny bubbles. By comparing with the case of  $\alpha$ -quartz which is better known, we have tried to evaluate the equilibrium concentration of water in berlinite as a function of temperature and pressure. Such a calculation is very crude but it allows the prediction of growth conditions ( $T$  and  $P$ ) leading to drier crystals. Growth experiments at higher temperature confirm these predictions.

### 1. Introduction

$\alpha$ -Berlinite is the stable form in standard conditions of aluminium phosphate  $\text{AlPO}_4$ . It is a structural analog of  $\alpha$ -quartz with almost identical lattice parameters except that  $c$  is twice as large because of the sequence  $-\text{Al}-\text{P}-\text{Al}-$  along this direction [1-3]. Chemical bonds are rather similar in both structures although Al-O is less covalent than P-O and Si-O.  $\text{AlPO}_4$  can thus be defined as a derivative structure of  $\alpha$ -quartz [4]. Many physical properties and especially the mechanical ones (i.e. dislocation properties) should be similar in both materials. Furthermore  $\alpha$ - $\text{AlPO}_4$  is with  $\alpha$ -quartz one of the rare materials which can provide piezoelectric resonators having very low frequency-temperature coefficients (see ref. [5] for a re-

cent review). However, industrial applications of  $\alpha$ - $\text{AlPO}_4$  are not yet developed for two main reasons:

- (i) A first difficulty arises in preparing large synthetic single crystals because of the negative temperature coefficient of solubility of  $\text{AlPO}_4$  in its usual solvents [6-11]. This puts drastic limits on the possible variations of the usual growth parameters. However, recently, single crystals with a rather good purity and an appreciable size (up to 10 cm) have been grown [12,13].
- (ii) Although these synthetic crystals exhibit a low dislocation density and no twins [14], their piezoelectric performances are rather poor and an irreversible behaviour has been observed when resonators are heated [15].

We show below that this latter phenomenon is

PHILOSOPHICAL MAGAZINE A, 1988, VOL. 57, NO. 3, 411-430

## Plastic deformation of synthetic wet $\alpha$ -berlinite $\text{AlPO}_4$

By B. BOULOGNE, P. FRANCOIS, P. CORDIER, J. C. DOUKHAN

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (associé au C.N.R.S. 234),  
Université de Lille 1, 59655 Villeneuve D'Ascq Cédex, France

E. PHILIPPOT and J. C. JUMAS

Laboratoire de Chimie Minérale (associé au C.N.R.S. 407),  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,  
34060 Montpellier Cédex, France

[Received 26 February 1987 and accepted 30 June 1987]

### ABSTRACT

Two types of compression test have been performed on wet berlinite single crystals: deformation at atmospheric pressure in the temperature range 250–500°C; deformation at room temperature under a confining pressure of 600 MPa. Transmission electron microscopy observations of the induced dislocation configuration show, in the first case, dislocations in a climb configuration, whatever the deformation temperature, and a large density of tiny bubbles which results from precipitation of the supersaturated water. The dislocations in a climb configuration at deformation temperatures between  $T_m/4$  and  $T_m/3$  (where  $T_m$  is the melting temperature in kelvin) are interpreted as an artefact of water precipitation.

Deformation at room temperature allows the easy-glide systems to be determined. They correspond to the glide direction (the Burgers vector)  $a$  which is the shortest lattice period and to glide planes such that only the weaker bonds Al–O are cut by gliding dislocations. These are the basal plane (easiest-glide plane) and the rhombohedral planes.

In the basal plane the  $a$  dislocations presents preferential directions at  $\pm 60^\circ$  to the Burgers vector. We discuss the possibility of reconstructed cores for these preferred orientations. We also discuss the possible weakening effect of the water incorporated in these crystals. Comparison with quartz is a useful guide because quartz is isostructural to berlinite and its plastic behaviour is better known.

---

### §1. INTRODUCTION

$\alpha$ -berlinite is the stable form in standard conditions of the aluminium phosphate  $\text{AlPO}_4$ . It is a structural analogue of  $\alpha$ -quartz with almost identical parameters except that  $c$  is twice as large because of the sequence Al–P–Al– along this direction (Winkhaus 1951, Troccaz, Berger, Richard and Eyraud 1957, Schwartzbach 1966). Chemical bonds are rather similar in both structures but Al–O is less covalent than P–O and Si–O.  $\text{AlPO}_4$  can thus be considered as a derivative structure of  $\alpha$ -quartz (O'Keeffe and Hyde 1979) and many physical properties (especially mechanical properties, i.e. the dislocation properties) should be similar in both materials. Furthermore,  $\alpha$ - $\text{AlPO}_4$  is, with  $\alpha$ -quartz, one of the rare piezoelectric materials providing resonators with very-low-frequency temperature coefficients (see a recent review of these properties by Halliburton and Martin (1985)).  $\alpha$ -berlinite is synthesized by hydrothermal growth and, although the technique is not yet industrial, rather large

Bull. Minéral.  
(1988), 111, 113-137

## Water precipitation and diffusion in wet quartz and wet berlinite $\text{AlPO}_4$

by PATRICK CORDIER, BRUNO BOULOGNE and JEAN-CLAUDE DOUKHAN

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, (associé au C.N.R.S. n° 234),  
Université de Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

**Abstract.** — Annealing wet crystals of quartz and berlinite  $\text{AlPO}_4$  induces water precipitation. The evolution of precipitation has been studied by transmission electron microscopy on samples annealed in various conditions of temperature, pressure and duration. At the beginning one observes unresolved small contrast features, then tiny bubbles connected to sessile dislocation loops become visible. These dislocations are nucleated to relax the fluid pressure in the bubbles. To minimize the corresponding nucleation energy a partial dislocation loop is first nucleated, then a second partial with a complementary Burgers vector rapidly grows in the same plane and joins the first one. By measuring the mean distance  $X$  between precipitates for various annealing conditions one deduces the diffusion coefficient  $D$  of the water point defects with the help of the relation  $X/2 = \sqrt{2D.t}$  where  $t$  is the duration of the annealing. One finds in the temperature range (350-1000 °C) for quartz

$$D(\text{m}^2\text{s}^{-1}) \approx 10^{-12} \exp(-95 \text{ kJ mole}^{-1}/RT).$$

There is no visible effect of the confining pressure, at least between atmospheric pressure and 700 MPa. The  $\alpha$ - $\beta$  transition slightly affects the  $D$  values between 500 and 600 °C but except for this temperature range all the other experimental data fit well the above equation.

Two theoretical models of water precipitation are developed. They are based on two contrasted hypotheses about the initial mode of water incorporation. In the first case all the water content is assumed to be initially dissolved as a highly supersaturated concentration of substitutional  $(4\text{H})_{\text{Si}}$  point defects. Water precipitation would thus occur by homogeneous nucleation of critical embryos, this first stage being followed by a stage of growth while new critical embryos would be continuously nucleated. In contrast, in the second case one assumes that the concentration of point defects is initially the equilibrium concentration at the growth conditions which is very low. Almost all the water would thus be incorporated as tiny clusters of water molecules too small to be detected and precipitation would occur by intercluster diffusion, the bigger clusters growing at the expense of the smaller ones which would progressively redissolve. In fact none of these models fully renders account of the experimental results. These results can only be interpreted by an intermediate situation. Water is incorporated during growth as tiny clusters and as a supersaturated concentration of point defects as well. In the quartz studied extensively in this article this concentration of point defects becomes approximately equal to the equilibrium one only at  $P \approx 700$  MPa,  $T \approx 550$  °C.

**Key-words :** quartz, berlinite, water precipitation, water diffusion, dislocations.

### *Précipitation et diffusion de l'eau dans le quartz et la berlinite humides*

**Résumé.** — En recuisant des cristaux humides de quartz et de berlinite  $\text{AlPO}_4$ , on induit la précipitation de l'eau. L'évolution de la précipitation a été étudiée en microscopie électronique sur des échantillons recuits dans diverses conditions de température, pression et durée. Au début, on observe des petits contrastes qui ne peuvent être résolus, puis des petites bulles reliées à des boucles de dislocations sessiles deviennent visibles. Ces dislocations sont nucléées pour relaxer la pression de fluide dans les bulles. Pour minimiser l'énergie de nucléation correspondante une boucle de dislocation partielle est d'abord nucléée puis une seconde ayant le vecteur de Burgers complémentaire croît rapidement dans le même plan et rejoint la première. En mesurant la distance moyenne  $X$  entre précipités pour diverses conditions de recuit, on déduit le coefficient de diffusion  $D$  des défauts ponctuels associés à l'eau à l'aide de la relation  $X/2 = \sqrt{2D.t}$  où  $t$  est la durée du recuit. On trouve dans l'intervalle de température (350-1000 °C) pour le quartz

$$D(\text{m}^2\text{s}^{-1}) \approx 10^{-12} \exp(-95 \text{ kJ mole}^{-1}/RT).$$

Il n'y a pas d'effet visible de la pression de confinement, au moins entre la pression atmosphérique et 700 MPa. La transition  $\alpha$ - $\beta$  affecte un peu les valeurs de  $D$  entre 500 et 600 °C mais, excepté pour cet intervalle de température, tous les points expérimentaux s'ajustent bien à l'équation ci-dessus.

## Defects and Hydrolytic Weakening in $\alpha$ -Berlinite $\text{AlPO}_4$ A Structural Analog of Quartz

Bruno Boulogne, Patrick Cordier and Jean-Claude Doukhan

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (associated to C.N.R.S. n° 234),  
Université de Lille-Flandres-Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

**Abstract.** Berlinite,  $\text{AlPO}_4$ , is a structural analog of quartz and a number of physical properties are very similar in both materials. It is thus interesting to compare their mechanical properties and investigate the possible role of water. Constant strain rate tests on wet synthetic crystals have been performed at room temperature and at 600 MPa confining pressure. They indicate that  $(0001)1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$  is the easy glide system. Detailed investigation of the crystal structure shows that the corresponding dislocations can glide in such a way that only the weaker Al–O bonds are broken. This explains why this glide system is much more easily activated in berlinite than in quartz. Deformation experiments at higher temperature and at atmospheric pressure clearly show a thermally activated regime. However the actually available crystals are so rich in water that above 300° C the dislocation structure resulting from deformation is completely hidden by water precipitation and coarsening of the as-grown fluid inclusions. Like for wet quartz this later phenomenon generates numerous bubbles and sessile dislocation loops.

tion is devoted to theoretical considerations on extended lattice defects (dislocations, twins...). In the third section we report experimental results on plastic deformation tests and associated investigations in *transmission electron microscopy* (TEM) of the resulting dislocation configurations. The role of water and a comparison with the case of quartz are presented in the last section.

### Defects Associated with Water

It is well known that small amounts of water in minerals can be detected by infrared absorption in the wave number range 4000–2500  $\text{cm}^{-1}$  which corresponds to the absorption of OH stretching vibrations. Molecular water in tiny fluid inclusions gives rise to a broad absorption band while hydroxyls with precise allocation in the crystal structure lead instead to polarised sharp absorption peaks (Aines and Rossman 1984). The exact position of these peaks in the spectral range of interest depends upon the environment of the vibrating OH's and this has allowed H compensated impurities in quartz to be indirectly characterized (Wood 1960, Kats and Haven 1960, Kats 1962, Dodd and Fraser 1965). This is typically the case of Al substitutional impurities (Lipson and Kahane 1984, 1985). Water has been detected by infrared absorption in a number of minerals (see for instance Freund and Oberheuser 1986 for olivine; Beran 1986 for alkali feldspars; Boland and Tullis 1986 for clinopyroxenes). Quantitative estimates of the H/Si ratio in wet quartz have been evaluated by a number of authors (reviewed in Paterson 1982). In most cases the absorbance spectrum of wet quartz is compared to one of a dry standard and the H/Si ratio is deduced from the measurement of the area bounded by the two spectrum curves. Crystal growers who produce synthetic quartzes for piezoelectric applications estimate the electronic quality factor  $Q$  from the absorption ratio of two distinct wave numbers (3500  $\text{cm}^{-1}$  where the OH's are active and 3800  $\text{cm}^{-1}$  where they do not absorb infrared light). This later method has been transposed to the case of wet berlinite by Steinberg et al. (1984) who propose the following empirical formula for the weight ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlPO}_4$

$$C(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AlPO}_4]} (\text{weight ppm}) \approx \frac{50}{t} \text{Log}_{10} \frac{T_{3800}}{T_{3500}} \quad (1)$$

where  $T_x$  is the intensity of the transmitted light at the considered wave number  $x$  and  $t$  is the thickness in cm of the sample (basal slab). The former method is less easily

### Introduction

The name berlinite comes from N.J. Berlin who discovered this mineral in Sweden (Palache et al. 1970). In fact this mineral is very rare and the study presented below has been performed on synthetic material. Its interest stems from the fact that berlinite is a structural analog of quartz and a number of physical properties are very similar in both minerals. Like  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -berlinite is strongly piezoelectric and potential industrial applications for resonator devices have been considered (see a recent review in Halliburton and Martin 1985; also Detaint et al. 1985). This is the reason why several laboratories have tried to synthesize large and pure single crystals of  $\alpha$ - $\text{AlPO}_4$  by hydrothermal growth (growth techniques described in Stanley 1954, Kolb and Laudise 1978, Jumas et al. 1987, Chai and Hou 1987). Like for  $\alpha$ -quartz grown years ago, this hydrothermal process leads to wet crystals and we show in this study that this water intake influences the mechanical properties of  $\alpha$ -berlinite, i.e. a hydrolytic weakening phenomenon occurs. Its mechanism is probably very similar to the one occurring in wet quartz and it has appeared interesting to compare both minerals from this point of view.

In the first section, the defects associated with water are investigated by infrared spectroscopy. The second sec-



## **REFERENCES**



- AINES R.D., KIRBY S.H. et ROSSMAN G.R. (1984) - Hydrogen speciation in synthetic quartz - *Phys. Chem. Minerals* 11, 204-212
- AINES R.D. et ROSSMAN G.R. (1984a) - The hydrous component in garnets: pyralsites - *Am. Mineral.* 69, 1116-1126
- AINES R.D. et ROSSMAN G.R. (1984b) - Water in minerals ? A peak in the infrared - *J. Geophys. Res.* 89, 4059-4071
- ALEXANDER H. et HAASEN P. (1968) - Dislocations and plastic flow in the diamond structure - *Sol. State Phys.* 22, 27-158
- ARMINGTON A.F. et LARKIN J.J. (1985) - The growth of high purity, low dislocation quartz - *J. Cryst. Growth* 71, 799-802
- ARNOLD H. (1960) - Der abbau von inneren spannungen durch hohikanalbildung in synthetischen spinellen - *Z. Kristallogr.* 114, 23-27
- ASHBY M.F. et BROWN L.M. (1963a) - Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains - *Phil. Mag.* 8, 1083-1103
- ASHBY M.F. et BROWN L.M. (1963b) - On diffraction contrast from inclusions - *Phil. Mag.* 8, 1649-1676
- BAETA R.D. et ASHBEE K.H.G. (1967) - Plastic deformation and fracture of quartz at atmospheric pressure - *Phil. Mag.* 15, 931-938
- BAETA R.D. et ASHBEE K.H.G. (1969) - Slip systems in quartz. I. Experiments. II. Interpretation. - *Am. Mineral.* 54, 1551-1582
- BAETA R.D. et ASHBEE K.H.G. (1970) - Mechanical deformation of quartz. I. Constant strain rate deformation experiment. II. Stress relaxation and thermal activation parameters. - *Phil. Mag.* 22, 601-635
- BALDERMAN M.A. (1974) - The effect of strain rate and temperature on the yield point of hydrolytically weakened synthetic quartz - *J. Geophys. Res.* 79, 1647-1652
- BAMBAUER H.U., BRUNNER G.O. et LAVES F. (1969) - Light scattering of heat-treated quartz in relation to hydrogen containing defects - *Am. Mineral.* 54, 718-724

- BARNS R.L., FREELAND P.E., KOLB E.D., LAUDISE R.A. et PATEL J.R. (1978) - Dislocation free and low dislocation quartz prepared by hydrothermal crystallization - J. Cryst. Growth 43, 676-686
- BARTHOLOMEW R.F., BUTLER B.L., HOOVER H.L. et WU C.K. (1980) - Infrared spectra of water containing glass - J. Am. Ceram. Soc. 63, 481-485
- BERAN A. (1987) - OH groups in nominally anhydrous framework structures: an infrared spectroscopic investigation of danburite and labradorite - Phys. Chem. Minerals 14, 441-445
- BERAN A. et PUTNIS A. (1983) - A model of the OH positions in olivine, derived from infrared spectroscopic investigations - Phys. Chem. Minerals 9, 57-60
- BLACIC J.D. et CHRISTIE J.M. (1984) - Plasticity and hydrolytic weakening of wet single crystals - J. Geophys. Res. 89(B6), 4223-4239
- BOHLEN R.S. (1984) - Equilibria for precise pressure calibration and a frictionless furnace assembly for the piston-cylinder apparatus - N. Jb. Miner. Mh. H9, 404-412
- BOULOGNE B. (1987) - Etude par microscopie électronique en transmission et spectroscopie infrarouge des défauts de réseau dans la berlinite  $\text{AlPO}_4$  - Thèse de Doctorat de l'Université de Lille
- BOULOGNE B., CORDIER P. et DOUKHAN J.C. (1988) - Defects and hydrolytic weakening in  $\alpha$  berlinite, a structural analog of quartz - Phys. Chem. Minerals (sous presse)
- BRICE J.C. (1985) - Crystals for quartz resonators - Rev. Mod. Phys. 57(1), 105-145
- BRICE J.C. et COLE A.M. (1979) - Infrared absorption in  $\alpha$  quartz - J. Phys. D Appl. Phys. 12, 459-463
- BROWN R.N. et KAHAN A. (1975) - Optical absorption of irradiated quartz in the near I.R. - J. Phys. Chem. Solids 36, 467-476
- BROWN C.S., KELL R.C., THOMAS L.A., WOOSTER N. et WOOSTER W.A. (1962) - The growth and properties of large crystals of synthetic quartz - Mineral. Mag. 29, 858-874
- BRUNNER G.O., WONDRATSCHEK et LAVES F. (1961) - Ultrarotuntersuchungen über den einbau von H in natürlichen Quarz - Z. Elektrochem. 65, 735-750
- BURNHAM C.W., HOLLOWAY J.R. et DAVIS N.F. (1969) - Thermodynamic of water to 1000°C and 10000 bars - Geol. Soc. Am. Spec. Paper 132, 1-96

- CHAKRABORTY D. et LEHMANN G. (1976) - On the structures and orientations of hydrogen defects in natural and synthetic quartz crystals - Phys. Stat. Sol. (a) 34, 467-474
- CHAKRABORTY D. et LEHMANN G. (1978) - On the fine structure in the infrared spectra of natural clear quartz, citrine and synthetic quartz crystals in the  $3400\text{ cm}^{-1}$  region - Z. Naturforschung 33a, 290-293
- CHARAI A. et BOULESTEIX C. (1983) - Visualisation and study of the shape and size of very small coherent precipitates by a phase contrast method - Phys. Stat. Sol. (a) 80, 333-341
- CHERNS D., HUTCHISON J.L., JENKINS M.L. et HIRSCH P.B. (1980) - Electron irradiated induced vitrification at dislocations in quartz - Nature 287, 314-316
- CHRISTIAN J.W. (1981) - Phase transformations in metals and alloys Part 1 Pergamon Press , 418-474
- CHRISTIE J.M., HEARD H.C. et LAMORI P.N. (1964) - Experimental deformation of quartz single crystals at 27 to 30 kb confining pressure and  $24^{\circ}\text{C}$  - Am. J. Sci. 262, 26-55
- COCKAYNE D.J.H., RAY I.L.F. et WHELAN M.J. (1969) - Investigation of dislocation strain field using weak beams - Phil. Mag. 20, 1265-1270
- COHEN A.J. et HODGE E.S. (1958) - Zonal specificity and non specificity of certain impurities during growth of synthetic  $\alpha$  quartz - J. Phys. Chem. Solids 7, 361-362
- COHEN-ADDAD C., DUCROS P. et BERTAUT E.F. (1967) - Etude de la substitution du groupement  $\text{SiO}_4$  par  $(\text{OH})_4$  dans les composés  $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$  et  $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$  de type grenat - Acta Cryst. 23, 220-230
- CROXALL D.F., CHRISTIE I.R.A., HOLT J.M., ISHERWOOD B.J. et TODD A.G. (1982) - Growth and characterization of high purity quartz - 36<sup>th</sup> Annual Frequency Control Symposium - Actes, 62-65
- DENNIS P. (1984) - Oxygen self diffusion in quartz under hydrothermal conditions - J. Geophys. Res. 89, 4047-4057
- DODD D.M. et FRASER D.B. (1965) - The  $3000\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$  absorption band and anelasticity in crystalline quartz - J. Phys. Chem. Solids 26, 673-686
- DOUKHAN J.C. (1971) - Propriétés des dislocations dans le tellure - Thèse d'Etat Université de Lille
- DOUKHAN J.C. et PATERSON M.S. (1986) - Solubility of water in quartz - a revision - Bull. Mineral. 109, 193-198

- DOUKHAN J.C. et TREPIED L. (1985) - Plastic deformation of quartz single crystals - Bull. Minéral. 108, 97-123
- ESHELBY J.D. (1958) - The elastic model of lattice defects - Ann. Phys. 1, 116-121
- FLORKE O.W., KOHLER-HERBERTZ B., LANGER K. et TONGES I. (1982) - Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: agates - Contrib. Mineral. Petrol. 80, 324-333
- FRANK F.C. (1965) - On Miller Bravais indices and four dimensional vectors - Acta Cryst. 18, 862-866
- FRONDEL C. (1962) - Dana's. The system of mineralogy, vol III J. Wiley (Ed)
- GERRETSEN J., PATERSON M.S. et McLAREN A.C. (1987) - The uptake and nature of water at elevated pressure and temperature in quartz - Manuscript soumis pour publication
- GREENWOOD G.W. (1956) - The growth of dispersed systems in solution - Acta Met. 4, 243-248
- GRIGGS D.T. (1967) - Hydrolytic weakening of quartz and other silicates - Geophys. J.R. Astr. Soc. 14, 19-31
- GRIGGS D.T. et BLACIC J.D. (1964) - The strength of quartz in the ductile regime (abstract) Trans. Amer. Geophys. Union 45, 102-103
- GRIGGS D.T. et BLACIC J.D. (1965) - Quartz: anomalous weakness of synthetic crystals - Science 147, 292-295
- HAGON J.P., STONEHAM A.M. et JAROS M. (1987a) - Transport processes in silicon oxidation I. Dry oxidation - Philos. Mag. B 55(2), 211-224
- HAGON J.P., STONEHAM A.M. et JAROS M. (1987b) - Transport processes in silicon oxidation II. Wet oxidation - Philos. Mag. B 55(2), 225-235
- HEGGIE M. et JONES R. (1986) - Models of hydrolytic weakening in quartz - Philos. Mag. A 53(5), L65-L70
- HEGGIE M. et NYLEN M. (1984) - Dislocation core structure in  $\alpha$  quartz derived from a valence force potential - Philos. Mag. B 50(5), 543-555
- HEGGIE M. et NYLEN M. (1985) - Dislocations without deep states in  $\alpha$  quartz - Philos. Mag. B 51(6), 169-172

- HIRSCH P.B. (1981) - Plastic deformation and electronic mechanisms in semiconductors and insulators - J. Physique Colloque C3 42, C3-149 à C3-160
- HIRTH J.P. et LOTHE J. (1968) - Theory of dislocations - Mc Graw Hill Book Company
- HOBBS B.E. (1981) - The influence of metamorphic environment upon the deformation of minerals - Tectonophysics 78, 335-383
- HOBBS B.E. (1984) - Point defects chemistry of minerals under a hydrothermal environment - J. Geophys. Res. 89, 4026-4038
- HOBBS B.E. (1985) - The hydrolytic weakening effect in quartz - dans SCHOCK R.N. (Ed) Point defects in minerals. Geophys. Monograph. 31 Amer. Geophys. Union Washington 151-170
- HOBBS B.E., McLAREN A.C. et PATERSON M.S. (1972) - Plasticity of single crystals of synthetic quartz - dans HEARD H.C., BORG N.L., CARTER N.L. et RALEIGH C.B. (Eds) Flow and fracture of rocks. Geophys. Monograph. 16 Amer. Geophys. Union Washington 29-53
- HOBBS B.E. et TULLIS T.E. (1979) - The influence of pressure on hydrolytic weakening in quartz (abstract) - EOS Trans. Am. Geophys. Union 60, 370
- HOMMA S. et IWATA M. (1973) - X-ray topography and EPMA studies of synthetic quartz - J. Cryst. Growth 19, 125-132
- HUEBNER J.S. (1971) - Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures - Research techniques for high P and high T, G.C. Ulmer, Springer Verlag, 123-177
- HUNT G.R. et SALISBURY J.W. (1970) - Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: I silicate minerals - Modern Geology 1, 283-300
- IWASAKI F. (1977) - Line defects and etch tunnels in synthetic quartz - J. Cryst. Growth 39, 291-298
- IWASAKI F. (1980) - Hydrogen bonded OH in synthetic quartz - Jap. J. Appl. Phys. 19, 1247-1256
- IWASAKI F. et KURASHIGE M. (1978) - Lattice distortions and optical inhomogeneities in synthetic quartz - Jap. J. Appl. Phys. 17(5), 817-824
- JAOUL O. (1984) - Sodium weakening of heavitree quartzite - J. Geophys. Res. 89, 4271-4280
- JONES M.E. (1978) - The influence of hydrostatic pressure on the precipitation of structure-bound water in micro-inclusions in quartz - Philos. Mag. A 37(5), 703-706

- KANEDA R., YAMAMOTO S. et NISHIBATA K. (1968) - Communication présentée au symposium Accurate characterization of the high-pressure environment - N.B.S. Gaithersburg, Md.
- KATS A. (1962) - Hydrogen in  $\alpha$  quartz - Philips Research Rep. 17, 133-195 et 201-279
- KATS A. et HAVEN Y. (1960) - Infrared absorption bands in  $\alpha$  quartz in the  $3 \mu$  region - Phys. Chem. Glasses 1, 99-102
- KEKULAWALA K.R.S.S., PATERSON M.S. et BOLAND J.N. (1978) - Hydrolytic weakening in quartz - Tectonophysics 46, T1-T6
- KEKULAWALA K.R.S.S., PATERSON M.S. et BOLAND J.N. (1981) - An experimental study of the role of water in quartz deformation dans CARTER N.L., FRIEDMAN M., LOGAN J.M. et STEARNS O.W. (Eds) Mechanical behavior of crustal rocks. Geophys. Monograph. 24 Amer. Geophys. Union Washington 49-60
- KENNEDY G.C. et HOLSER W.T. (1966) - Pressure - volume - temperature and phase relations of water and carbon dioxide dans S.P. CLARK JR (Ed) Handbook of physical constants. The Geological Society of America Memoir 97, 372-383
- KIRBY S.H. et McCORMICK J.W. (1979) - Creep of hydrolytically weakened synthetic quartz crystals oriented to promote  $(2\bar{1}10)\langle 0001 \rangle$  slip: a brief summary of work to date - Bull. Mineral. 102, 124-137
- KRONENBERG A.K., KIRBY S.H., AINES R.D. et ROSSMAN G.R. (1986) - Solubility and diffusional uptake of hydrogen in quartz at high water pressures - J. Geophys. Res. 10, 12723-12742
- LANG A.R. et MIUSKOV V.F. (1967) - Dislocations and faults surfaces in synthetic quartz - J. Appl. Phys. 38, 2477-2484
- LANGER K. et FLORKE O.W. (1974) - Near infrared absorption spectra ( $4000-9000 \text{ cm}^{-1}$ ) of opals and the role of water in these  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  minerals - Fortschr. Mineral. 52, 17-51
- LIDIARD A.B. et NELSON R.S. (1968) - Gas bubbles in solids - Philos. Mag. 17, 425-429
- LINKER M.F. et KIRBY S.H. (1981) - Anisotropy in the rheology of hydrolytically weakened synthetic quartz crystals dans CARTER N.L., FRIEDMAN M., LOGAN J.M. et STEARNS O.W. (Eds) Mechanical behavior of crustal rocks. Geophys. Monograph. 24 Amer. Geophys. Union Washington 29-48

- LINKER M.F., KIRBY S.H., ORD A. et CHRISTIE J.M. (1984) - Effect of compression direction on the plasticity and rheology of hydrolytically weakened synthetic quartz crystals at atmospheric pressure - *J. Geophys. Res.* 89, 4241-4255
- LIPSON H.G. (1986) - Infrared and laser spectroscopic characterization of aluminium defects in cultured quartz - 40<sup>th</sup> Annual Frequency Control Symposium Actes, 63-69
- McCARTHY J.J. et SCHAMBER F.H. (1981) - Least-squares fit with digital filter: a status report - National Bureau of Standards Special Publications 604. Proceeding of the workshop on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (NBS Gaithersburg Maryland april 23-25 1979). 273-296
- MACKWELL S.J. et PATERSON M.S. (1985) - Water related diffusion and deformation effects in quartz at pressures of 1500 and 300 MPa dans SCHOCK R.N. (Ed) Point defects in minerals. *Geophys. Monograph.* 31 Amer. Geophys. Union Washington 141-150
- McLAREN A.C., COOK R.F., HYDE S.T. et TOBIN R.C. (1983) - The mechanism of the formation and growth of water bubbles and associated dislocation loops in synthetic quartz - *Phys. Chem. Minerals* 9, 79-94
- McLAREN A.C. et PHAKEY P.P. (1966) - Transmission electron microscope study of bubbles and dislocations in amethyst and citrine quartz - *Aust. J. Phys.* 19, 19-24
- McLAREN A.C., RETCHFORD J.A. (1969) - Transmission electron microscope study of the dislocations in plastically deformed synthetic quartz - *Phys. Stat. Sol.* 33, 657-668
- McLAREN A.C., RETCHFORD J.A., GRIGGS D.T. et CHRISTIE J.M. (1967) - TEM study of brazil twins and dislocations experimentally produced in natural quartz - *Phys. Stat. Sol.* 19, 631-644
- MOMBOURQUETTE M.J. et WEIL J.A. (1985) - Ab Initio self-consistent-field molecular-orbital calculations on  $\text{AlO}_4$  centers in alpha quartz II - *Canad. J. Phys.* 63, 1282-1293
- MORRISON-SMITH D.J., PATERSON M.S. et HOBBS B.E. (1976) - An electron microscope study of plastic deformation in single crystals of synthetic quartz - *Tectonophysics* 33, 43-79
- ORD A. et HOBBS B.E. (1986) - Experimental control of the water weakening effect in quartz - dans HOBBS B.E. et HEARD H.C. (Eds) *Mineral and rock deformation: Laboratory studies.* *Geophys. Monograph.* 36 Amer. Geophys. Union Washington 51-72
- PATERSON M.S. (1982) - The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials - *Bull. Minéral.* 105, 20-29
- PATERSON M.S. (1986) - The thermodynamics of water in quartz - *Phys. Chem. Minerals* 13, 245-255

- PATERSON M.S. (1988) - The interaction of water in quartz and its influence in dislocation flow - an overview - Manuscript soumis pour publication dans Rheology of Solids and of the Earth, Karato, Toriumi (Ed) Oxford University Press
- PATERSON M.S. et KEKULAWALA K.R.S.S. (1979) - The role of water in quartz deformation - Bull. Minéral. 102, 92-98
- PEYRONNEAU J. et LACAM A. (1978) - Influence de la température sur les pressions de transitions des halogénures du rubidium - Données thermodynamiques - Rev. Phys. Appliquée 13, 107
- PHILIPPOT E., GOIFFON A., JUMAS J.C., BUISSON X., ARNAUD R. et TOUDIC Y. (1988) - A new approach to berlinite crystal growth - Actes du 2<sup>ème</sup> Forum Européen Fréquence et Temps pp 843-850
- ROVETTA M.R., HOLLOWAY J.R. et BLACIC J.D. (1986) - Solubility of hydroxyl in natural quartz annealed in water at 900°C and 1,5 GPa - Geophys. Res. Lett. 13(1), 145-148
- SHAFFER E.W., SANG J.S., COOPER A.R. et HELLER A.H. (1974) - Diffusion of tritiated water in  $\beta$  quartz dans Chemical transport and kinetics. Carnegie Inst. of Washington Pub n°643, 131-138
- SOSIN A. (1975) - The kinetics of an atom diffusing in one dimension: hydrogen in quartz - Rad. Effects 26, 267-271
- STOLPER E. (1982) - Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study - Contrib. Mineral. Petrol. 81, 1-17
- STONE J.G. et WALRAFEN E.D. (1982) - Overtone vibrations of OH groups in fused silica optical fibers - J. Chem. Phys. 76, 1712-1727
- TREPIED L. (1984) - Déformation plastique de monocristaux de quartz synthétiques - influence de l'eau - observation en microscopie électronique en transmission des sous-structures de dislocation - Thèse d'Etat, Université de Lille
- TREPIED L. et DOUKHAN J.C. (1978) - Dissociated a dislocations in quartz - J. Mat. Sci. 13, 492-498
- UNDERWOOD E.E. (1969) - Quantitative stéréologie - Addison - Wesley Publ. Comp.
- VAN LANDUYT J., GEVERS R. et AMELINCKX S. (1965) - Diffraction contrast from small voids as observed by electron microscopy - Phys. Stat. sol. 10, 319-335
- WEIL J.A. (1975) - The aluminium centers in  $\alpha$  quartz - Rad. Eff. 26, 261-265

WEIL J.A. (1984) - A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz - Phys. Chem. Minerals 10, 149-165

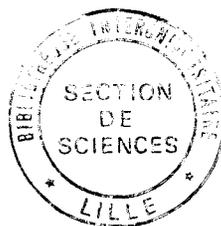
WILLIS J.R. et BULLOUGH R. (1969) - The interaction of finite gas bubbles in a solid - J. Nucl. Materials 32, 76-87

WOOD D.L. (1960) - Infrared absorption of defects in quartz - J. Phys. Chem. Solids 13, 326-336

WOOD M.H., MATTHEWS J.R. et JONES A. (1982) - The effect of bubble-bubble forces on coalescence - J. Nucl. Materials 107, 327-330

YOSHIMURA J. et KOHRA K. (1976) - Studies on growth defects in synthetic quartz by X-ray topography - J. Cryst. Growth 33, 311-323

ZARKA A., LIU LIN et BUISSON M. (1981) - Influence de la localisation sectorielle du germe sur la qualité cristalline des quartz de synthèse - J. Cryst. Growth 54, 394-398



## RÉSUMÉ

Le quartz peut, au cours de sa croissance, incorporer de faibles quantités d'eau. La présence de cette eau a des conséquences importantes sur bon nombre de propriétés physiques dont la déformation plastique que nous étudions ici. En effet, alors que le quartz "sec" est très dur et pratiquement indéformable, des échantillons contenant de l'eau (ou déformés en présence d'eau) sont ductiles même à basse température. C'est le phénomène d'adoucissement hydrolytique découvert par Griggs et Blacic en 1965.

Nous commençons par étudier par microscopie électronique en transmission (MET) l'évolution de l'état de dispersion de l'eau dans un quartz humide sursaturé lors d'un recuit (avec ou sans pression). La précipitation de défauts "eau" dans une bulle induit la nucléation d'une boucle de dislocation sessile pour relaxer la pression dans la bulle. Nous mesurons à partir de ces recuits la distance moyenne entre précipités qui nous permet d'accéder au coefficient de diffusion de l'eau dans le quartz:

$$D = D_0 \exp -E/RT \quad \text{avec} \quad D_0 = 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad E = 95 \text{ kJ mole}^{-1}$$

Nous caractérisons ensuite la solubilité de l'eau à 700°C en fonction de la pression en observant en MET l'apparition éventuelle d'indices de précipitation après recuit à 700°C sous des pressions de confinement allant jusqu'à 950 MPa dans des échantillons contenant une quantité d'eau connue. Nous proposons une valeur de la solubilité comprise entre 50 et 100 ppm à 700°C, 800 MPa.

Nous avons déformé plastiquement à 700°C, 800 MPa deux échantillons de quartz synthétique dont les teneurs moyennes en eau (mesurées par spectroscopie infrarouge) sont respectivement 100 et 180 ppm. L'eau est contenue dans ces échantillons sous forme de défauts ponctuels comme le montre la spectroscopie d'absorption proche infrarouge. L'échantillon le plus humide est sursaturé dans les conditions de l'essai alors que le plus sec est dans le domaine de solubilité. L'échantillon sursaturé est le plus ductile avec à la fois une limite élastique et un taux de durcissement plus faible. L'examen de la microstructure montre que dans l'échantillon saturé seul le glissement des dislocations est activé (et que ce glissement est facilité par la présence d'eau) alors que dans l'échantillon sursaturé la montée des dislocations est omniprésente même pour de très faibles taux de déformation.

Une dernière partie est consacrée à l'étude du mode d'incorporation de l'eau dans le quartz par spectroscopie d'absorption infrarouge et proche infrarouge. La comparaison des différents modèles de défauts liés à l'eau avec nos résultats expérimentaux nous amène à sélectionner l'un d'entre eux.

**MOTS CLÉS:** Eau - Déformation Plastique - Dislocation - Microscopie Electronique en Transmission - Spectroscopie infrarouge - Quartz