



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase.Exemple de la transition calcite - aragonite.

Y. Gerard

► **To cite this version:**

Y. Gerard. Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase.Exemple de la transition calcite - aragonite.. Sciences de la Terre. Université Rennes 1, 1987. Français. NNT: . tel-00648807

**HAL Id: tel-00648807**

**<https://theses.hal.science/tel-00648807>**

Submitted on 6 Dec 2011

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

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

**Y. GERARD**

ISSN 0755-978X

ISBN 2-905532-11-4

**étude expérimentale  
des interactions  
entre  
déformation et transformation  
de phase**

EXEMPLE DE LA TRANSITION

CALCITE - ARAGONITE

**MEMOIRES ET DOCUMENTS**

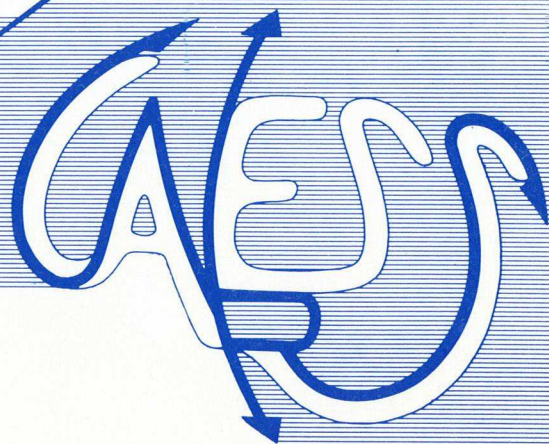
*du Centre Armoricaïn*

*d'Etude Structurale*

*des Socles*

n° 12

Rennes 1987



**MEMOIRES ET DOCUMENTS  
DU  
CENTRE ARMORICAIN D'ETUDE STRUCTURALE DES SOCLES**

**N°12**

**Y.GERARD**

**Etude expérimentale des interactions entre déformation  
et transformation de phase.  
Exemple de la transition calcite - aragonite.**

**Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes I  
soutenue le 12 Juin 1987**

**Centre Armoricain d'Etude Structurale des Socles  
LP CNRS n°4661  
Université de Rennes I  
Campus de Beaulieu  
F-35042 - RENNES Cédex  
(France)**

**1987**



**ISSN : 0755-978 X**

**ISBN : 2-905532-11-2**

**Centre Armoricaïn d'Etude Structurale des Socles**

**LP CNRS n°4661**

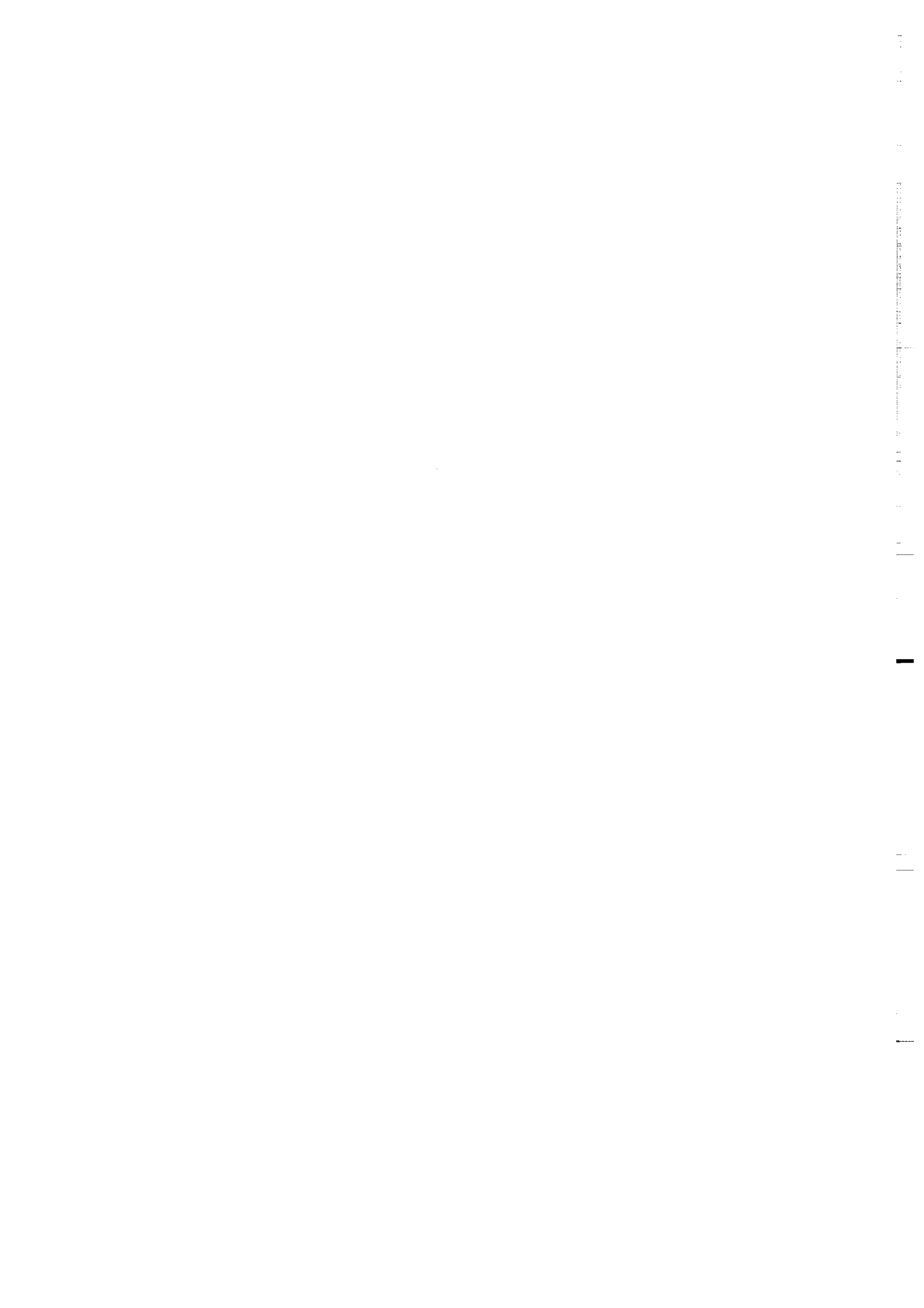
**Université de Rennes I - Campus de Beaulieu**

**F-35042 - RENNES Cédex (France)**

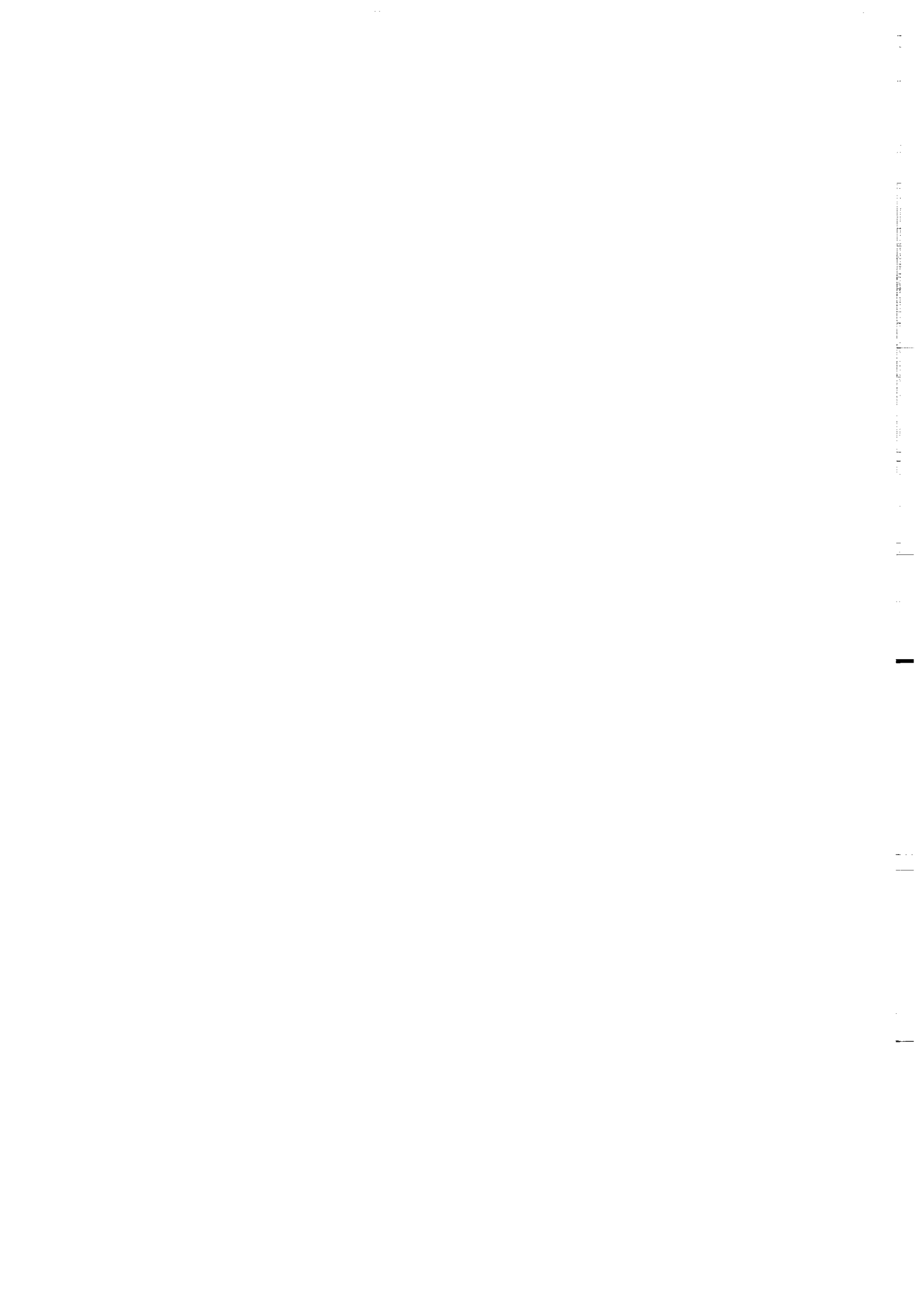
**Y. GERARD (1987)**

**Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite - aragonite.**

**Mém. Docum. Centre Arm. Et. Struct. Socles, Rennes, 12 ; 126p.**

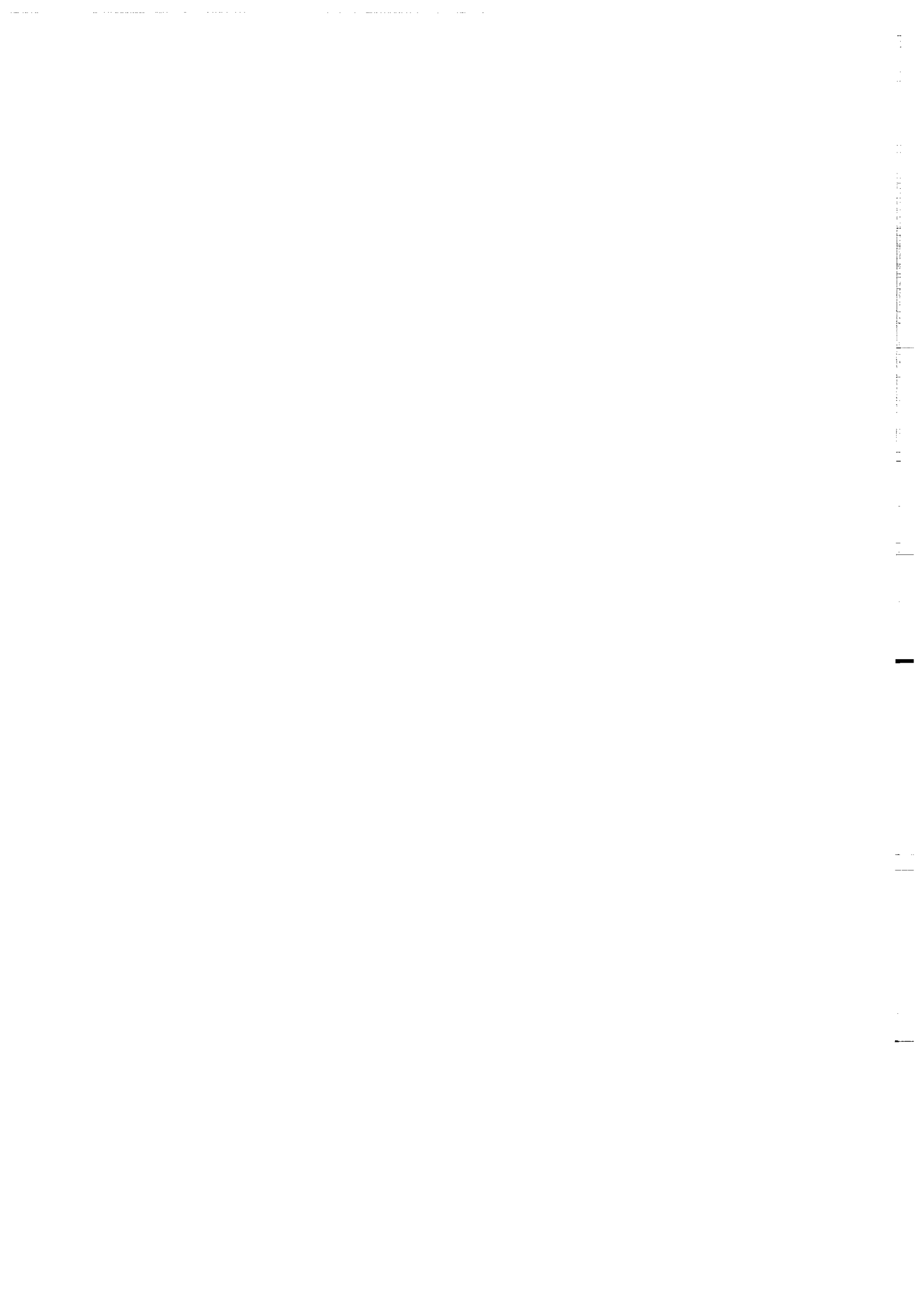


*Que tous ceux qui ont contribué  
à l'élaboration de ce travail  
soient ici vivement remerciés.*





## SOMMAIRE



## SOMMAIRE

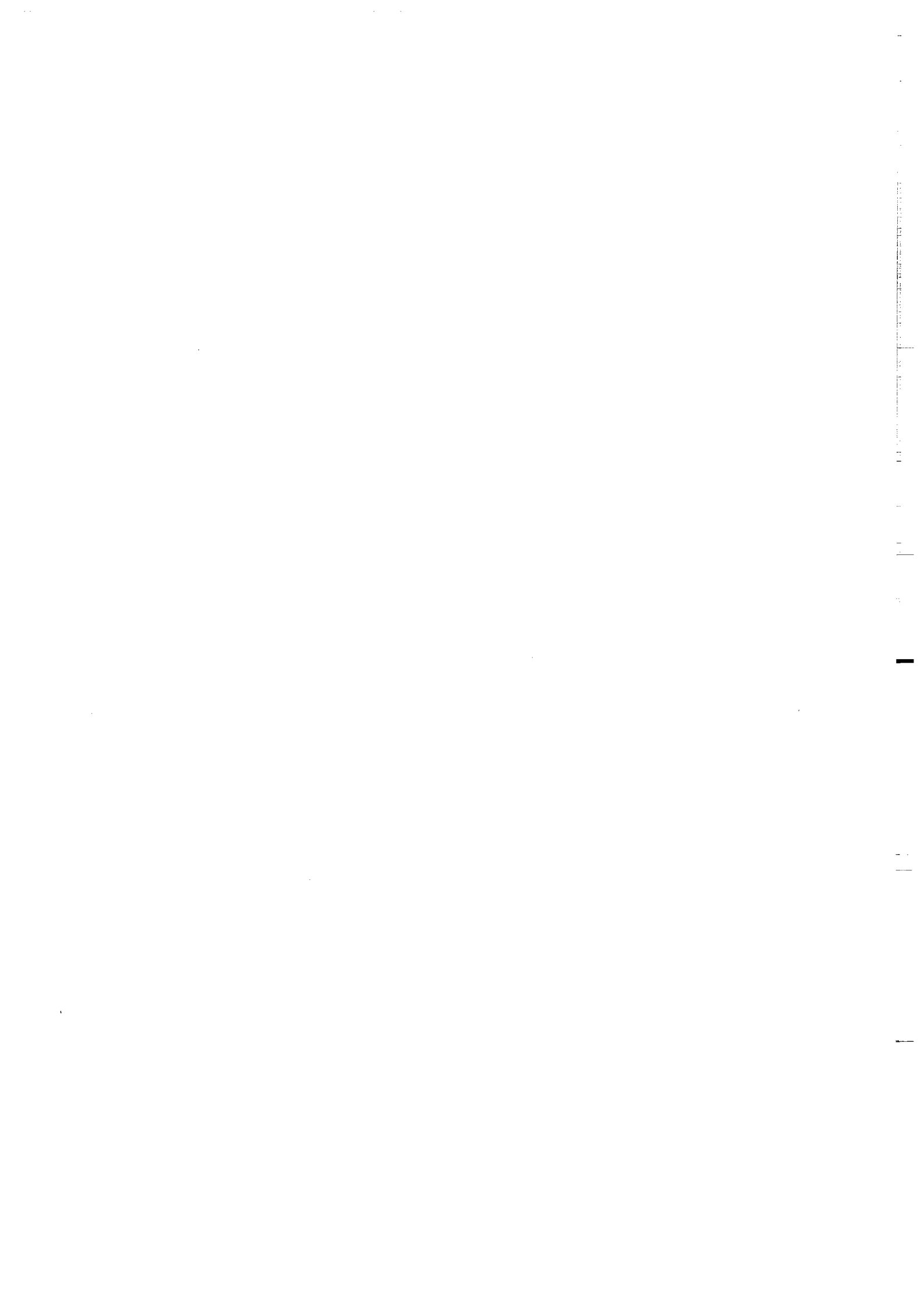
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. LES TRANSITIONS DE PHASE DANS LES MINERAUX. INTERACTIONS METAMORPHISME-DEFORMATION.	5
1. LES TRANSFORMATIONS DE PHASE A L'ETAT SOLIDE	7
1.1. Classification d'après les critères thermodynamiques	7
1.2. Classification d'après les critères structuraux	9
1.2.1. Les transitions reconstructives	
1.2.2. Les transitions displacives	
1.2.3. Les transitions martensitiques	
1.3. Cinétique des transitions de phases	10
1.3.1. Cinétique des transitions reconstructives	
1.3.1.1. La nucléation	
1.3.1.2. La croissance	
1.3.1.3. Cinétique globale (nucléation + croissance)	
1.3.2. Cinétique des transitions martensitiques	
2. INFLUENCE DE LA DEFORMATION SUR LE METAMORPHISME	17
2.1. Energie de déformation	17
2.2. Effets cinétiques de la déformation	18
2.3. Effets thermodynamiques	18
3. EFFETS DES TRANSFORMATIONS DE PHASE SUR LA DEFORMATION	19
3.1. Effets de la réduction de la taille des grains	19
3.2. Plasticité de transformation	21
3.2.1. Modèle de Greenwood et Johnson (1965)	
3.2.2. Modèle microscopique de Kot et Weiss (1970)	
3.2.3. Modèle de Poirier (1982)	
CHAPITRE II. LA TRANSITION CALCITE-ARAGONITE	27
1. GENERALITES SUR LA CALCITE ET L'ARAGONITE	29
1.1. La calcite	29
1.2. L'aragonite	31
2. LES ETUDES DE CINETIQUE GLOBALE	31
2.1. Effets de la pression et de la température	31
2.2. Effets de la taille de grain	33
2.3. Effets de la déformation	34
3. ETUDE DE LA CROISSANCE	35
4. ETUDE DE LA NUCLEATION	37
5. EVIDENCES MICROSTRUCTURALES	41

CHAPITRE III. APPROCHE EXPERIMENTALE	43
1. GENERALITES SUR LES TESTS TRIAXIAUX	44
2. LA PRESSE TRIAXIALE DE GRIGGS (1967)	44
2.1. Intérêt présenté par l'utilisation d'un solide	44
2.2. Description générale de la presse de Griggs	45
3. LES PARAMETRES P,T, $\sigma$ , $\epsilon$	45
3.1. La température	45
3.1.1. Mesure de la température	
3.1.2. Calibration de la température	
3.2. La pression de confinement	51
3.3. La contrainte	51
3.4. La déformation	53
4. CORRECTIONS DE PRESSION ET DE CONTRAINTE	55
4.1. Frictions entre le bord de l'enceinte et le milieu de pression	57
4.2. Gradient radial de pression	57
4.3. Implications sur la déformation de l'échantillon	59
4.4. Le milieu solide de confinement	61
4.5. Cas particuliers de la pyrophyllite et du chlorure de sodium	61
5. EXEMPLES	64
6. PRESSE A MILIEU DE CONFINEMENT GAZEUX	65
6.1. Pression de confinement	65
6.2. Température	67
6.3. Contrainte	67
6.4. Avantages et inconvénients de l'utilisation d'un gaz	67
6.4.1. Avantages	
6.4.2. Inconvénients	
7. CONCLUSION	69
CHAPITRE IV. MECANISME DE LA TRANSITION CALCITE-ARAGONITE. Microstructures induites par les contraintes de transformation.	71
1. MICROSTRUCTURES INDUITES PAR LES CONTRAINTES DE TRANSFORMATION	73
1.1. Observations par microscopie électronique en transmission	73
1.1.1. Aragonite $\rightarrow$ calcite	
1.1.2. Calcite $\rightarrow$ aragonite	
1.2. Mécanisme de la transition	73
1.3. Plasticité de transformation	75

<b>2. DETERMINATION DE RELATIONS EPITACTIQUES</b>	<b>75</b>
2.1. Aragonite → calcite	75
2.2. Calcite → aragonite	77
<b>CHAPITRE V. ETUDE PAR M.E.T. DES DEFAUTS DE RESEAU DE L'ARAGONITE</b>	<b>79</b>
<b>1. RAPPELS SUR LES METHODES DE CARACTERISATION DES DEFAUTS</b>	<b>79</b>
1.1. Détermination de la ligne de dislocation u	81
1.2. Détermination du vecteur de Burgers b	81
<b>2. PROCEDURE EXPERIMENTALE</b>	<b>81</b>
2.1. Matériel observé	81
2.2. Préparation pour l'observation par MET	82
<b>3. CARACTERISATION DES SYSTEMES DE GLISSEMENT ET DES MACLES</b>	<b>82</b>
3.1. Système de glissement (010) [100]	82
3.2. Système de glissement (110) [001]	83
3.3. Les macles mécaniques	83
3.4. Les sous-joints	83
3.5. Bilan des systèmes de glissement et des macles observés	83
<b>4. DISCUSSION</b>	<b>84</b>
4.1. Systèmes de glissement caractérisés	84
4.2. Systèmes de glissement possibles	85
<b>5. CONCLUSION</b>	<b>85</b>
<b>CHAPITRE VI. ENERGIE ELASTIQUE ASSOCIEE AUX DEFAUTS CRISTALLINS. IMPLICATIONS SUR LA TRANSITION CALCITE-ARAGONITE.</b>	<b>99</b>
<b>1. APPROCHE THEORIQUE</b>	<b>101</b>
1.1. Energie élastique associée aux dislocations	101
1.2. Energie élastique associée aux microstructures de déformation de la calcite et de l'aragonite	102
1.2.1. Energie élastique de déformation dans la calcite	
1.2.2. Energie élastique de déformation dans l'aragonite	
1.3. Effets sur l'équilibre thermodynamique	104
1.4. Effets sur la cinétique de transition	105
1.5. Discussion	106
<b>2. RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LA CINETIQUE DE LA TRANSITION ARAGONITE ⇌ CALCITE</b>	<b>110</b>
2.1. Aragonite → calcite en régime statique (Presse à	

milieu de confinement gazeux)	110
2.2. Aragonite → calcite sur échantillons déformés (Presse à milieu de confinement gazeux)	111
2.3. Méthode de caractérisation des phases produites	111
2.4. Résultats	115
2.5 Aragonite → calcite (Presse triaxiale de Griggs)	115
2.6 Conclusion	116
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	119
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	121

**INTRODUCTION GENERALE**





## INTRODUCTION GENERALE

Au cours des évènements tectoniques, les roches de la croûte terrestre et leurs minéraux constitutifs évoluent dans le domaine pression-température. A différents évènements correspondent ainsi différentes évolutions. Ceci conduit à une grande diversité de transformations de phase à l'état solide dans la croûte terrestre. Ces réactions permettent de définir des faciès métamorphiques c'est à dire qu'à une phase ou une association de phases est associée une gamme de pression et de température.

La cinétique des transformations de phase à l'état solide est un élément essentiel dans la compréhension du métamorphisme. En effet, une roche ou un minéral peut, au cours d'un évènement tectonique, passer dans le domaine de stabilité d'une association minérale donnée sans que celle-ci apparaisse. La plupart des réactions à l'état solide procèdent par un mécanisme diffusif dépendant de la température et du temps. Ainsi à basse température, la diffusion nécessite des temps de réactions parfois supérieurs au temps pendant lequel la roche se trouve dans les conditions P,T favorables à la réaction. Cet effet cinétique prend un caractère particulièrement évident en ce qui concerne la préservation des assemblages de hautes pressions. Leur observation ultérieure n'est possible que si la roche remonte rapidement ( c'est à dire dans un temps inférieur à la durée de la réaction de rétro-morphose).

On pourrait ainsi faire le bilan des facteurs agissant sur les transformations de phase à l'état solide : pression, température, temps, composition chimique du système et présence ou non d'eau. Cependant un autre facteur intervient également sur les équilibres de phase et la cinétique des réactions : il s'agit de la déformation dont l'influence a souvent été observée (Newton et al., 1969; Green, 1979; Kerrick, 1986).

On peut alors se demander si les faciès définis précédemment sont valables puisque dans la majorité des cas, les évènements métamorphiques de haute pression sont associés à la déformation, celle-ci résultant de l'application de contraintes déviatoriques dus aux mouvements tectoniques. La déformation des minéraux pendant qu'ils subissent une transition de phase accélère la réaction sans qu'on en connaisse précisément le mécanisme. C'est un phénomène qui a été observé expérimentalement à plusieurs reprises. Inversement, on constate un adoucissement de certains minéraux lorsqu'ils sont soumis à une transition de phase.

Ce phénomène est connu sous le nom de plasticité de transformation (Poirier, 1981; Paterson, 1983).

L'objectif de ce travail est de préciser ces interactions entre la déformation et le métamorphisme, au moyen de l'expérimentation et de l'observation par microscopie électronique en transmission. Cette étude est une approche expérimentale et théorique des effets des microstructures de déformation sur l'équilibre thermodynamique et la cinétique des transformations de phase à l'état solide.

Ce travail doit pouvoir s'appuyer sur des connaissances préalables concernant l'équilibre et la cinétique de la réaction choisie, celle-ci devant être une transition simple dans laquelle n'interviennent pas d'échanges chimiques comme dans la plupart des réactions métamorphiques.

La transition calcite-aragonite, transformation polymorphe d'intérêt géologique vérifie ces conditions et est facilement reproductible en laboratoire ; c'est la raison pour laquelle nous l'avons choisie.

Le chapitre I de ce mémoire présente les notions de base en matière de transitions de phase à l'état solide ainsi qu'une approche théorique des interactions entre celles-ci (i.e. métamorphisme) et la déformation .

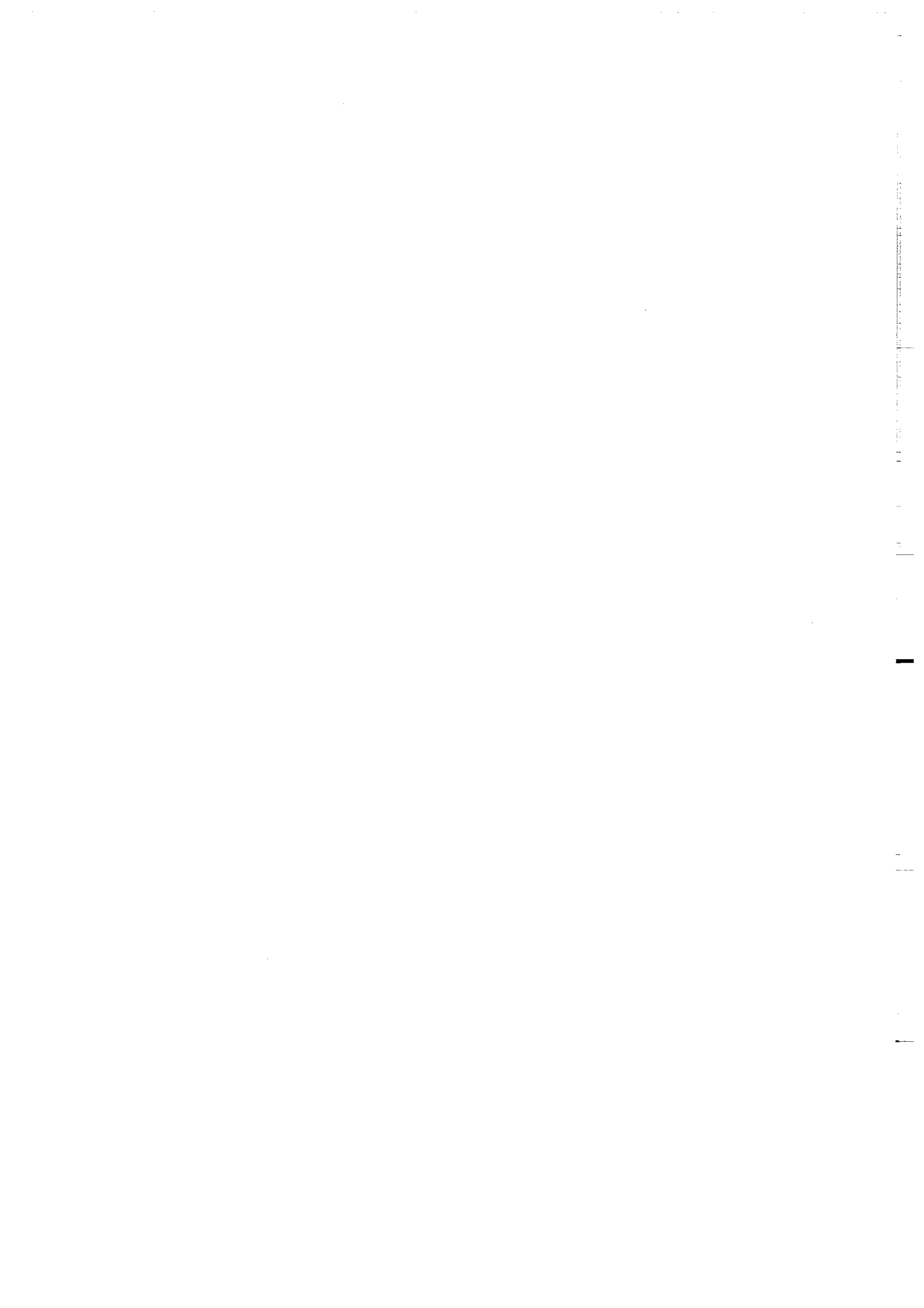
Le chapitre II est une revue bibliographique des observations et des travaux expérimentaux réalisés sur la cinétique et le mécanisme de la transition calcite-aragonite.

L'approche expérimentale est décrite dans le chapitre III, dans lequel on trouvera une description détaillée de la presse triaxiale de Griggs (1967), de son fonctionnement, des possibilités qu'elle offre et de ses limites. On y trouvera aussi, plus succinctement une description du fonctionnement de la presse à milieu de confinement gazeux de l'University College de Londres.

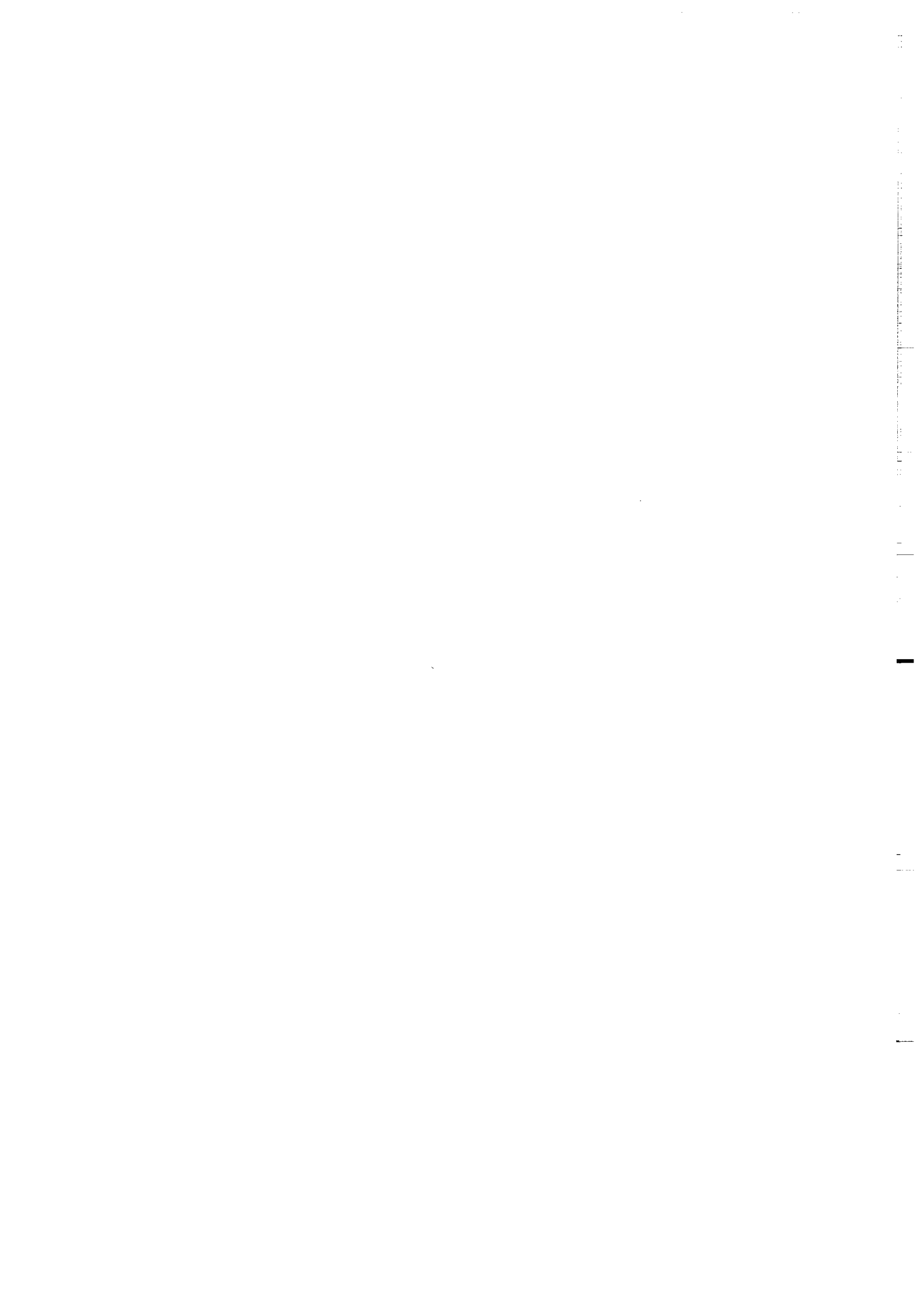
Le chapitre IV présente les observations réalisées par microscopie électronique en transmission sur des échantillons partiellement transformés, avec ou sans contrainte externe. Ces observations permettent de choisir entre un mécanisme de transformation par diffusion et un mécanisme de type martensitique.

Les microstructures de déformation de la calcite ont fait l'objet de nombreuses études alors qu'on ne connaît encore rien en ce qui concerne l'aragonite. La connaissance de ces mécanismes devrait permettre de comparer les comportements plastiques de l'aragonite et de la calcite, et de prévoir le mécanisme de la réaction. Le chapitre V est une première approche dans la caractérisation des microstructures de déformation de l'aragonite.

Enfin, le chapitre VI porte sur les effets thermodynamiques et cinétiques de la déformation plastique (dislocations, sous-joints, macles) de la calcite et de l'aragonite. Cette étude théorique permet d'expliquer la croissance métastable d'aragonite ainsi que les observations optiques et électroniques concernant la nucléation préférentielle sur les sites de haute énergie.



**CHAPITRE I**



## LES TRANSITIONS DE PHASE DANS LES MINÉRAUX :

### LES INTERACTIONS METAMORPHISME- DEFORMATION

De nombreux chercheurs ont montré que le métamorphisme et la déformation sont étroitement liés et agissent l'un sur l'autre (White et Knipe, 1978; Rubie, 1983; Brodie et Rutter, 1985). Au cours de la déformation, les réactions métamorphiques sont favorisées de telle sorte que la cristallisation d'une phase devient possible en dehors de son champ de stabilité (Newton et al., 1969; Green, 1972). Pour expliquer l'accélération des transitions de phase, l'énergie de déformation emmagasinée dans les minéraux a été invoquée. La déformation plastique des roches et des minéraux se manifeste par une forte augmentation de la densité de défauts cristallins comme les dislocations, les sous-joints et les macles. A ces défauts est associée une énergie de déformation qui favorise la nucléation de la nouvelle phase, en contribuant à vaincre la barrière énergétique qui existe entre les deux phases.

Inversement, les transformations de phases peuvent conduire à un adoucissement des minéraux qui les subissent. L'application d'une faible contrainte se traduit alors par une déformation nettement supérieure à la déformation loin de la transformation. C'est la plasticité de transformation (Poirier, 1982; Paterson, 1983).

Dans ce chapitre, nous nous proposons de faire une revue des connaissances actuelles sur ces interactions entre les transformations de phase (ou métamorphisme) et la déformation. Dans ce but, il est nécessaire de redéfinir les notions de base concernant la thermodynamique, la cinétique et les mécanismes des transitions de phase à l'état solide. Nous verrons que trois types de transformations existent dans les minéraux, le premier basé sur la diffusion d'atomes (transitions reconstructives), le second basé sur un cisaillement du réseau (transitions martensitiques), le troisième basé sur des déplacements limités d'atomes (transitions displacives). Selon la nature de la transformation, la cinétique de la réaction est très différente. Il est donc important de connaître les facteurs physiques agissant sur la transformation de manière à comprendre comment la déformation intervient dans la thermodynamique et la cinétique.

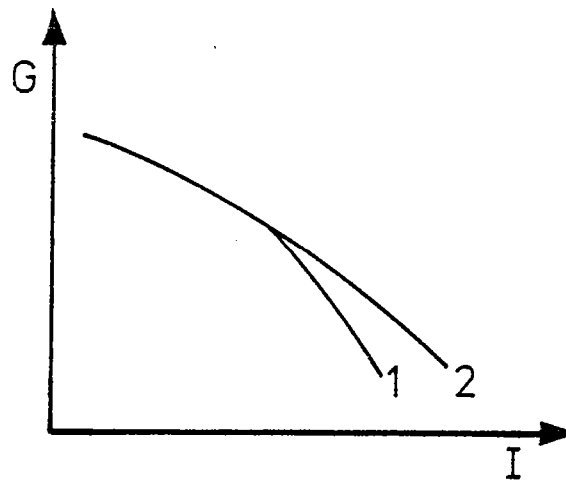


Fig. 1.1 : Transitions de phase du premier ordre (1) et du second ordre (2).

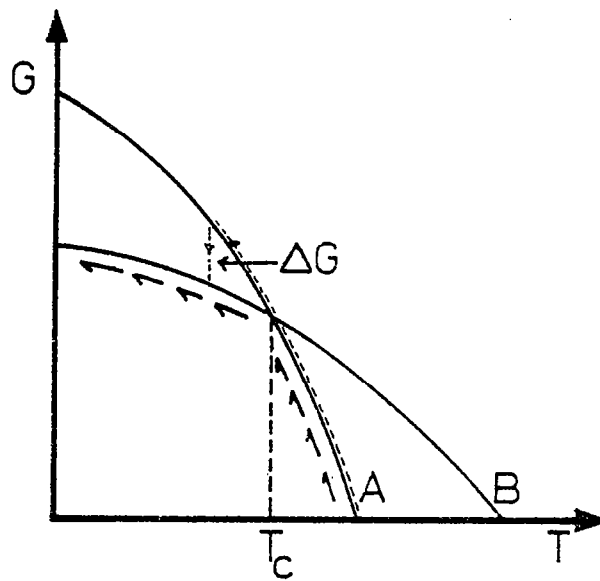


Fig. 1.2 : Variation de l'enthalpie libre de deux polymorphes A et B en fonction de la température.



## 1. LES TRANSFORMATIONS DE PHASES A L'ETAT SOLIDE

### 1.1. Classification d'après les critères thermodynamiques

La forme stable d'une association minérale ou d'un polymorphe est celle dont l'enthalpie libre est minimale dans les conditions pression-température considérées. L'enthalpie libre du système peut s'écrire:

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

P,T: pression et température, V: volume molaire, U: énergie interne, H: enthalpie et S: entropie du système.

Dans la classification d'Ehrenfest, les transitions sont classées d'après la dérivée de l'enthalpie libre G par rapport à P ou T.

Ainsi, si  $\partial G/\partial I$  ( $I = P, T$ ) est discontinue, nous avons une transition dite du premier ordre. Cela se traduit par une variation brutale de la pente (pente =  $\partial G/\partial I$ ) de la courbe  $G = f(P, T)$  (fig. 1.1).

Si  $\partial G/\partial I$  est continue et les dérivées secondes discontinues, nous avons alors une transition du second ordre. Dans ce cas, il n'y a pas de variation brutale de la pente sur la courbe  $G = f(I)$  (fig. 1.1).

Les transitions du premier ordre sont très fréquentes (quartz  $\leftrightarrow$  coésite; calcite  $\leftrightarrow$  aragonite ...) alors que les transitions du second ordre sont beaucoup plus rares (transition ferro  $\leftrightarrow$  paramagnétique dans les métaux).

On peut représenter, dans le cas d'une transition polymorphique du premier ordre  $A \rightarrow B$ , l'enthalpie libre du système en fonction de la température et voir comment elle évolue au cours du refroidissement (fig. 1.2).

Il y a équilibre entre les deux phases à la température critique  $T_c$ . La pente de la courbe d'enthalpie libre est:  $\partial G/\partial T = -\Delta S$ . A la température critique, le passage d'une phase à l'autre correspond à une variation brutale de l'entropie, la phase de haute température ayant l'entropie la plus forte.

Au-dessus de la température critique, la phase A est la plus stable. Le refroidissement s'effectue suivant les flèches. En dessous de la température critique, la phase ayant la plus faible enthalpie libre est B et, par conséquent, il devrait y avoir transformation de A en B. En réalité, le passage de A à B ne s'effectue pas à  $T_c$  car il y a une barrière énergétique à franchir qui dépend du mécanisme physique de la transformation. La transition s'effectue avec un retard à une température inférieure à la température critique. Il en résulte qu'à cette température,

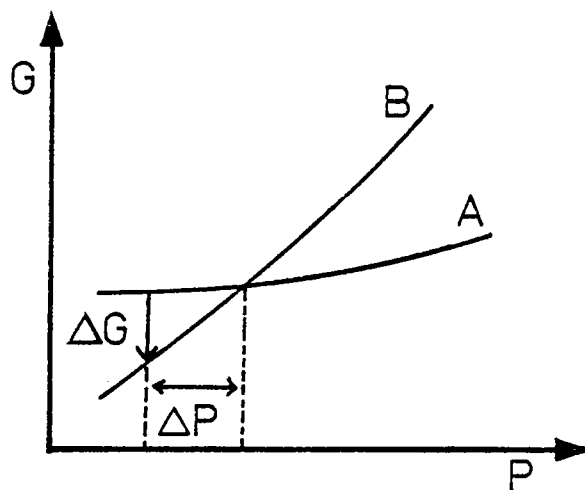


Fig. 1.3 : Variation de l'enthalpie libre de deux polymorphes A et B en fonction de la pression.

la différence d'enthalpie libre entre les deux phases est plus importante que près de  $T_c$ . La force motrice de la transition est précisément cette valeur  $\Delta G$ . On voit clairement que plus on s'éloigne de la température critique et plus la force motrice est importante.

On peut aussi exprimer l'enthalpie libre en fonction de la pression :  $G = F + PV$  ( $F$  = énergie libre) (fig. 1.3).

La pente de la courbe d'enthalpie libre est  $\partial G / \partial P = \Delta V$ . Donc au moment de la transition, à la pression critique, le passage d'une phase à l'autre correspond à une variation de volume, la phase de haute pression ayant le volume le plus faible. A température constante, la transformation par variation de pression peut se produire. Plus la différence de pression est grande et plus  $\Delta G$  est important.

## 1.2. Classification d'après des critères structuraux

Les transitions de phases à l'état solide peuvent également être classées d'après des critères structuraux (Buerger, 1951). Cette classification est basée sur l'hypothèse qu'il peut y avoir des relations cristallographiques entre les phases initiales et finales. Trois types de transitions peuvent ainsi être distinguées:

- 1) Les transitions reconstructives
- 2) Les transitions displacives
- 3) Les transitions martensitiques (ou par cisaillement).

dont les caractéristiques d'un point de vue mécanique sont maintenant présentées.

### 1.2.1. Les transitions reconstructives

Dans ce type de transition, il n'y a pas de relation cristallographique simple entre phase initiale et phase finale. L'édifice cristallin final est différent de l'édifice initial, les liaisons atomiques les plus fragiles sont rompues, la structure est détruite puis réarrangée pour aboutir à la phase finale. Dans les silicates par exemple, les liaisons entre les tétraèdres  $SiO_4$  et les cations sont généralement rompues alors que les liaisons fortes Si-O demeurent inchangées. Le moteur de ces transitions reconstructives est la diffusion d'atomes sur des distances de l'ordre d'une ou deux mailles. La diffusion d'atomes est facilitée par la présence de défauts dans le réseau cristallin (lacunes, interstitiels, ...). D'autre part, les transitions reconstructives ne pourront se produire qu'à des températures suffisamment élevées pour favoriser la diffusion. La rupture des liaisons atomiques est un processus très énergétique nécessitant une importante énergie d'activation.

Les transitions reconstructives sont généralement des transitions du premier ordre.

### 1.2.2. *Les transitions displacives*

Contrairement aux transitions reconstructives, elles ne nécessitent que des modifications structurales mineures conduisant à des relations cristallographiques entre phase initiale et phase finale. L'édifice cristallin initial n'est pas détruit. Ces transitions sont basées sur des déplacements limités d'atomes. Il n'y a donc pas ou peu de rupture de liaisons atomiques comme précédemment, pas de mouvement global de tous les atomes. Les déplacements atomiques sont inférieurs à une distance interatomique; il ne s'agit donc pas de diffusion. D'un point de vue énergétique, la transformation displacive est plus facile à réaliser qu'une transformation reconstructive et plus rapide.

### 1.2.3. *Les transitions martensitiques*

Il s'agit d'un cas particulier de transition displacive. Initialement, le terme transition "martensitique" désignait une transition structurale dans les alliages fer-carbone. Ces alliages ont une structure c.f.c. à 800-900°C et donnent par trempe une phase aciculaire quadratique centrée appelée "martensite". Le terme a été étendu aux transitions opérant par cisaillement (Guenin et Gobin, 1981).

Une transformation martensitique est une transformation displacive du premier ordre, présentant une déformation homogène du réseau constituée principalement par un cisaillement. Il y a mouvement global d'atomes de part et d'autre du plan de cisaillement, mouvement dont l'ampleur est inférieure aux distances interatomiques. Dans le cas des transitions par diffusion, celles-ci étaient assurées par les lacunes; ici le cisaillement se fait grâce aux dislocations. Ces transitions sont très rapides.

## 1.3. Cinétique des transitions de phase

Les transitions displacives sont des transitions du second ordre, réversibles ne pouvant exister à l'état métastable. Ce type de transition ne sera pas abordé dans cette étude; nous limiterons celle-ci aux cinétiques des transformations reconstructives et martensitiques.

### 1.3.1. *Cinétiques des transitions reconstructives*

Une transition reconstructive comporte deux étapes: une étape de nucléation (ou germination) au cours de laquelle un germe va se développer et devoir atteindre une taille critique au delà de laquelle, dans une deuxième étape, il y a croissance du germe.

Les transformations de phase à l'état solide ont toujours des cinétiques dont l'équation générale est:

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt)$$

$X(t)$  : taux de transformation  
 $K$  : constante de la réaction

La transformation se fait par la formation de petits volumes sur un nombre fini de sites qui diminue progressivement. Si ces petits volumes continuent de croître et participent à la réaction après leur formation, la réaction est plus rapide et le taux de transformation s'écrit:

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (\text{Avrami, 1939, 1940}).$$

### 1.3.1.1. La nucléation

La nucléation d'une nouvelle phase est soit homogène et, dans ce cas, elle peut se produire à n'importe quel endroit du cristal hôte, soit hétérogène, et elle apparaît préférentiellement sur des sites de haute énergie que constituent les défauts de réseau (dislocations, joints de grains, surfaces ...) (Christian, 1975).

#### a. Nucléation homogène

Reprenons le cas de la transition  $A \rightarrow B$ ,  $B$  étant la phase de haute pression (fig. 1.4).

Considérons la phase  $A$  placée dans les conditions  $P, T$  de  $M_2$ .  $A$  est moins stable que  $B$  ( $\Delta G_{BA} < 0$ ), donc on favorise la formation de  $B$ . Un germe de rayon  $r$  se développe dans la phase  $A$ . La variation d'enthalpie libre associée à la formation de ce germe s'écrit:

$$\Delta G^* = \Delta G_{BA} \cdot \delta V + \gamma \delta S$$

$\Delta G_{BA} \cdot \delta V$  est un terme en  $r^3$ , négatif, qui tend à diminuer l'enthalpie libre du système et qui favorise donc la formation de  $B$ .  $\gamma \delta S$  est un terme de surface en  $r^2$  qui s'oppose à la formation de  $B$  en augmentant l'enthalpie libre du système. Il y a donc compétition entre ces deux termes. Le rayon critique au delà duquel le germe peut croître est donné par ( $d(\Delta G^*)/dr = 0$ ).

On a donc :  $r_c = -2\gamma/\Delta G_{BA}$  (fig. 1.5).

La barrière d'énergie à franchir pour faire la nucléation est la valeur de  $\Delta G^*$  pour  $r = r_c$ :

$$\Delta G^* = \Delta G_{BA} \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot r^3 + 4\pi r^2 \gamma = (16/3) \cdot \pi \cdot (\gamma^3 / \Delta G_{BA})$$

Ceci explique que lorsqu'on est loin de la courbe de Clapeyron ( $\Delta G_{BA}$  augmente), il est plus facile de faire la

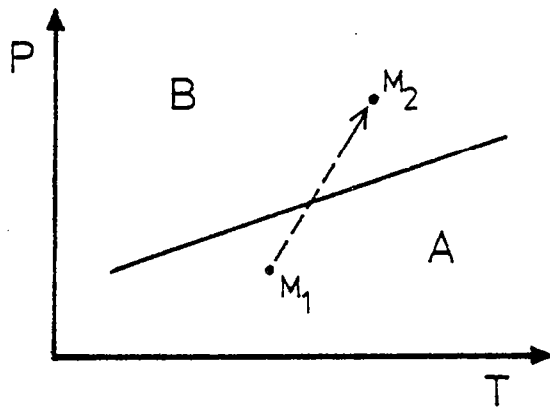


Fig. 1.4 : Transition A  $\rightarrow$  B : en  $M_2$ ,  $\Delta G_{BA} < 0$ .

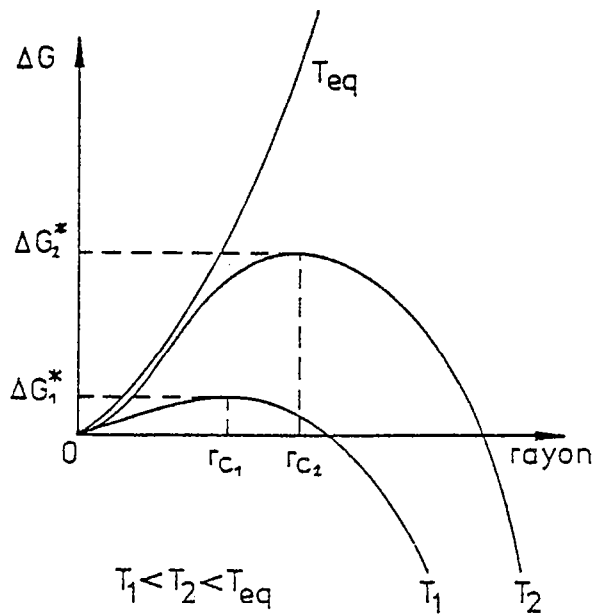


Fig. 1.5 : Rayon critique et énergie d'activation d'un germe pour différentes températures.

transformation. A l'équilibre, on a  $\Delta G_{BA} = 0$  et l'énergie à fournir est infinie.

La vitesse de nucléation homogène est:

$$I = N_0 V_n \exp(-\Delta G^*/kT)$$

$N_0$  : nombre de sites de nucléations potentiels par unité de volume

$V_n$  : fréquence d'attaque

$\exp(-\Delta G^*/kT)$  : probabilité de réunir ces attaques

#### b. Nucléation hétérogène

Dans la mesure où il y a suffisamment de sites préférentiels, la nucléation est pratiquement toujours hétérogène car l'énergie associée aux défauts contribue à l'énergie nécessaire à la formation d'un nucléus (Putnis et McConnell, 1980).

La nucléation sur des sites préférentiels de haute énergie (Cahn, 1957; Christian, 1975) permet de diminuer l'enthalpie libre de cristal. La variation de celle-ci par formation d'un germe B dans A s'écrit alors:

$$\delta G = \Delta G_{BA} \cdot (4/3) \cdot \pi r^3 + 4 \pi r^2 \gamma - 2rW_c$$

où  $W_c$  est l'énergie du défaut. L'écart au Clapeyron (dont dépend  $\Delta G_{BA}$ ) doit donc être plus élevé dans le cas de défauts de basse énergie. Quel que soit ce défaut, l'écart au Clapeyron est toujours inférieur à celui requis pour la nucléation homogène.

Le rayon critique à atteindre est inférieur au rayon critique de la nucléation homogène. La cinétique est donc plus rapide.

La vitesse de nucléation hétérogène est donnée par la relation suivante (Turnbull et Fischer, 1949; Cahn, 1957; Christian, 1975):

$$N = n (kT/h) \exp(-\Delta G^*/kT) (1 - \exp(-\Delta G/RT))$$

$k$ : constante de Boltzmann;  $R$ : constante des gaz parfaits;  $h$ : constante de Plank;  $\Delta G$ : différence d'enthalpie libre;  $\Delta G^*$ : énergie d'activation pour la nucléation;  $n$ : nombre de sites de nucléation par unité de volume;  $N$ : taux de nucléation par unité de volume.

#### 1.3.1.2. La croissance

Lors de la croissance du germe, une augmentation  $dr$  de son rayon tend à abaisser l'enthalpie libre du système de:

$$\Delta G^* = (d\delta G/dr)dr$$

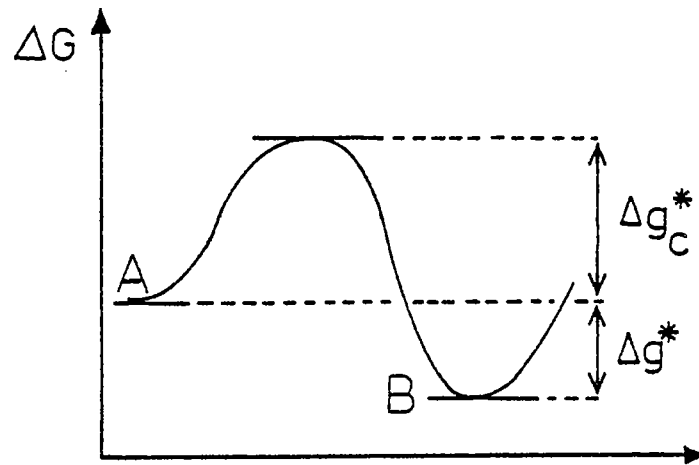


Fig. 1.6 : Diagramme d'énergie pour la transition  $A \rightarrow B$ .  $\Delta g_c^*$  = énergie d'activation de la réaction ;  $\Delta g^*$  = différence d'enthalpie libre.

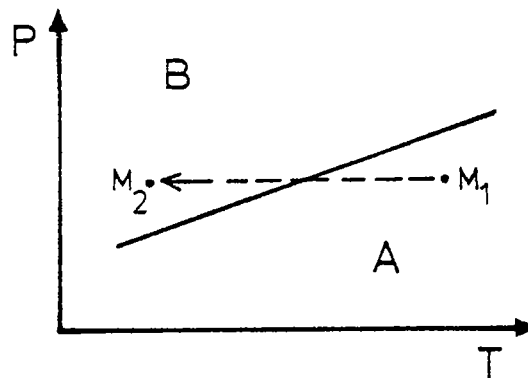


Fig. 1.7 : Transition  $A \rightarrow B$  par refroidissement à pression constante.



En réalité, comme dans le cas de la nucléation, il y a une barrière d'énergie à franchir,  $\Delta G^*$  (fig. 1.6). Cette énergie d'activation correspond à l'énergie nécessaire aux atomes pour franchir l'interface entre la partie non transformée et la partie transformée.

Dans le cas d'une croissance contrôlée par l'interface (Turnbull, 1956; Fischer, 1978), la vitesse de croissance s'écrit:

$$\dot{x} = \exp(-\Delta G^*/kT)(1 - \exp(-\Delta G^*/kT))$$

$\Delta G^*$  étant la variation d'enthalpie libre molaire.

### 1.3.1.3. Cinétique globale (nucléation + croissance)

Reprenons les vitesses de nucléation et de croissance pour voir ce qui se passe globalement pendant toute la réaction. La vitesse de nucléation est proportionnelle à  $\exp(-\Delta G^*/kT)$ ,  $\Delta G^*$  étant lui-même proportionnel à  $1/\Delta G_{BA}$ ,  $\Delta G_{BA}$  est d'autant plus grand quand la phase est loin de son équilibre (de la courbe de Clapeyron). Si on considère que cette différence d'enthalpie libre est faible, la vitesse de croissance est proportionnelle à:  $\exp(\Delta G^*/kT)$ .

Voyons comment intervient chacune de ces vitesses dans le cas d'une réaction  $A \rightarrow B$  par refroidissement à pression constante (fig. 1.7).

A proximité de la température d'équilibre, l'énergie motrice de la transformation (c.a.d. la différence d'enthalpie libre  $\Delta G_{BA}$  au point  $M_2$ ) est faible. La vitesse de nucléation est donc très lente. Par contre, la température étant assez élevée, la vitesse de croissance est importante. Le bilan de ces deux vitesses montre que la nucléation contrôle la cinétique globale de la transformation.

Si on s'éloigne de la température d'équilibre, l'énergie motrice augmente et la vitesse de nucléation augmente avec elle. Mais cette fois-ci, la vitesse de croissance diminue car la température devient plus faible. C'est donc la croissance qui contrôle la réaction totale lorsqu'on s'éloigne de la courbe de Clapeyron.

On peut visualiser cette compétition entre nucléation et croissance à l'aide de diagrammes TTt (température, temps, taux de transformation) (Putnis et McConnell, 1980) (fig. 1.8).

Pour les transformations avec augmentation de température, plus on s'éloigne de la courbe de Clapeyron et plus la nucléation et la croissance sont favorisées. Il n'y a plus compétition.

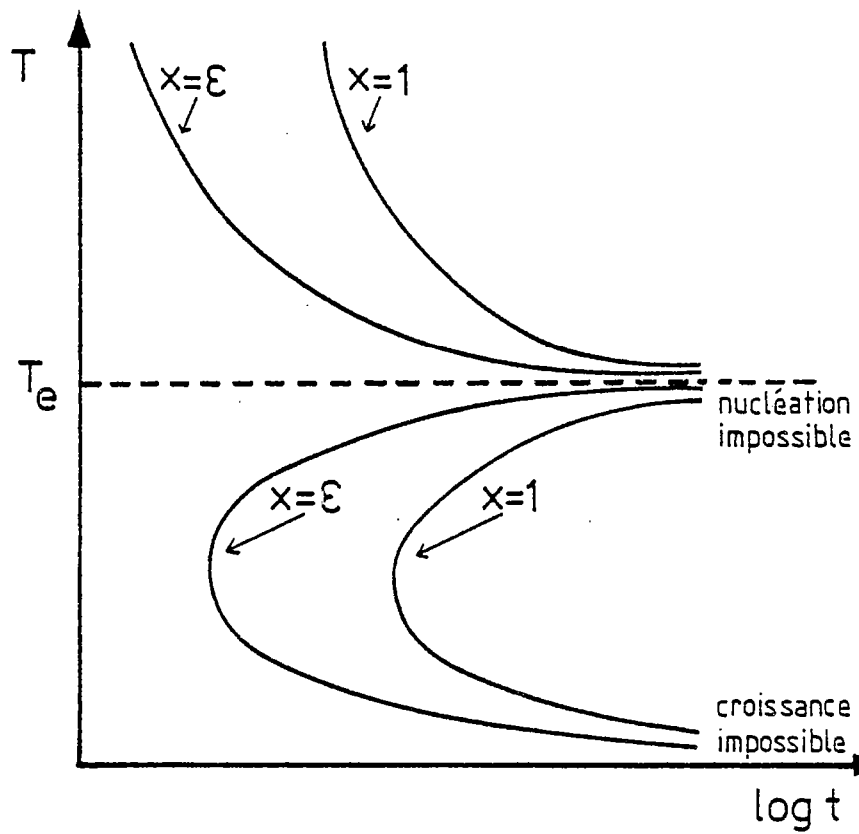


Fig. 1.8 : Diagramme Température-temps-taux de transformation. ( $X=\epsilon$  : début de la transformation,  $X=1$  : transformation complète).

### 1.3.2. Cinétique des transitions martensitiques

Les transitions par cisaillement obéissent à une cinétique du premier ordre:  $X(t) = 1 - \exp(-Kt)$  ou  $K = v/d$  avec  $v$  la vitesse de propagation des dislocations et  $d$  la taille du grain (Poirier, 1981).

La vitesse de propagation d'une dislocation partielle est proportionnelle à la contrainte effective qui lui est appliquée. Celle-ci peut être exprimée comme la somme de trois contraintes :

- La contrainte mécanique ou contrainte déviatorique  $\sigma_m$ .
- La contrainte de friction  $\sigma_f$  liée aux forces de Peierls, qui s'oppose au déplacement des dislocations.
- La contrainte chimique  $\sigma_c$  liée à l'énergie motrice de la transformation .

$$\begin{aligned} \sigma_{eff} &= \sigma_m + \sigma_f + \sigma_c \\ &= \sigma_m - \sigma_0 \exp(Q/RT) - (h/b) \Delta V (P - P_e + \alpha(T_e - T)) \end{aligned}$$

Parmi ces trois contraintes, la contrainte de friction est très importante. Elle diminue lorsque la température augmente et la propagation des dislocations est facilitée. La contrainte déviatorique ne varie pas avec  $P$  et  $T$ . La contrainte chimique dépend de  $\Delta V$  et son signe s'inverse suivant le sens de la réaction.

## 2. INFLUENCE DE LA DEFORMATION SUR LE METAMORPHISME

Des revues de ces interactions métamorphisme-déformation ont été faites par Brodie et Rutter (1986) et Wintsch (1986).

La déformation conduit à une énergie mécanique (énergie élastique de déformation) qui est utilisée sous forme d'énergie chimique pour favoriser les réactions.

### 2.1. Energie de déformation

Les dislocations et autres défauts cristallins possèdent une énergie de déformation qui contribue à augmenter l'énergie interne du cristal. Lorsque les minéraux sont très déformés, les densités de défauts deviennent importantes et l'énergie totale stockée peut être suffisante pour rendre instable ces minéraux.

A chaque dislocation, on peut associer une énergie qui est proportionnelle au carré de son vecteur de Burgers (voir chap. VI). Connaissant celui-ci et la densité de dislocations contenue dans le cristal, on peut estimer l'énergie de déformation stockée dans ce cristal. Les autres microstructures de déformation (sous-joints et

macles) contribuent également à augmenter l'énergie totale du cristal.

Wintsch et Dunning (1983) ont ainsi calculé qu'une densité de dislocations égale à  $10^{11} \text{cm}^{-2}$  augmentait l'énergie interne du quartz de 65 calories par mole.

De fortes énergies de déformation semblent difficiles à obtenir en considérant seulement les dislocations libres dans les cristaux (Kerrick, 1986). La restructuration au cours de la déformation et de la transformation tend à diminuer la densité de dislocations. Toutefois, les sous-joints présentent de fortes densités de dislocations qui pourraient localement augmenter l'énergie de déformation.

Au cours de la déformation, on assiste très souvent à une réduction de la taille des grains qui pourrait également contribuer à l'augmentation de l'énergie par augmentation de la surface des grains .

## 2.2. Effets cinétiques de la déformation

Brodie et Rutter (1986) ont résumé ces effets de la manière suivante:

La déformation de la structure cristalline modifie la densité de défauts. Les gradients de contrainte induisent des gradients de potentiel chimique au niveau des défauts, ce qui augmente la diffusion cristalline. L'augmentation du nombre de dislocations favorise également la diffusion par effet "pipe". D'autre part, la nucléation de nouvelles phases est plus facile énergétiquement au niveau des défauts que dans les parties non déformées. Enfin, la recristallisation dynamique d'un réseau déformé provoque facilement un changement de composition chimique.

La réduction de la taille des grains, par recristallisation dynamique, favorise les cinétiques de réaction en permettant aux réactions de se produire sur des surfaces plus importantes.

## 2.3. Effets thermodynamiques

L'énergie de déformation accumulée localement au sein du cristal peut rendre la région déformée instable dans les conditions pression-température de la déformation. Ainsi, dans une transformation polymorphique A (haute pression) B (basse pression), la phase B déformée peut devenir, dans son champ de stabilité, instable par rapport à A. Kerrick (1986) a ainsi étudié cet effet dans les silicates d'alumine ainsi que Green (1972) dans le système coésite-quartz. Wintsch (1981) a calculé l'effet des dislocations sur la solubilité du quartz. L'activité du quartz est accrue par la déformation et peut conduire à des réactions métastables par rapport au quartz non déformé.

### 3. EFFETS DES TRANSFORMATIONS DE PHASE SUR LA DEFORMATION

Le second aspect des interactions métamorphisme-déformation concerne le rôle que joue le métamorphisme sur la déformabilité des roches. Brodie et Rutter (1986) ont résumé les effets du métamorphisme sur la déformation de la manière suivante:

1. La diffusion accommodant les processus de glissement aux joints de grains peut être facilitée par la formation momentanée de produits de réaction à grains fins.
2. La plasticité de transformation peut apparaître avec les transformations de phases impliquant un changement de volume.
3. La cataclase peut être facilitée par l'évacuation de fluides sous pression pendant le métamorphisme prograde.

Dans cette étude, seuls les deux premiers points nous intéressent.

#### 3.1. Effets de la réduction de la taille des grains

Rubie (1983) a observé une réduction de la taille des grains consécutive à la transformation  $Ab \rightarrow Jd + Qz$  dans des roches métamorphiques de la zone Sesia-Lanzo (Alpes). Il présente un modèle dans lequel la "déformabilité" de la roche est accrue au moment où les petits grains de jadéite et quartz se forment (fig. 1.9).

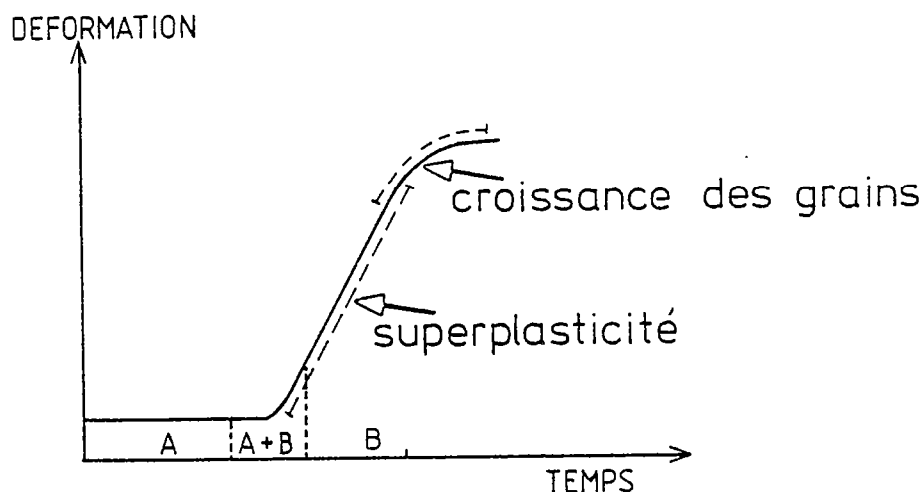


Fig. 1.9 : Evolution de la déformation au cours de la transformation de phase. La superplasticité est due à la production de grains fins et est limitée par leur croissance (d'après Rubie, 1983).

Considérons une transition  $A \rightarrow B$  se déroulant sous une contrainte différentielle constante. Les produits de la

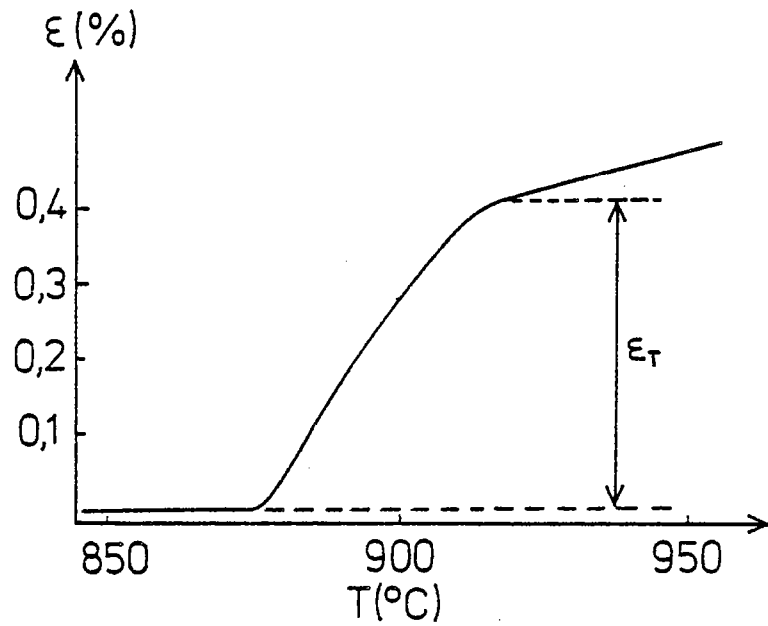


Fig. 1.10 : Evolution de la déformation en fonction de la température au cours d'une transformation de phase (d'après Chaix et Lasalmonie, 1981).

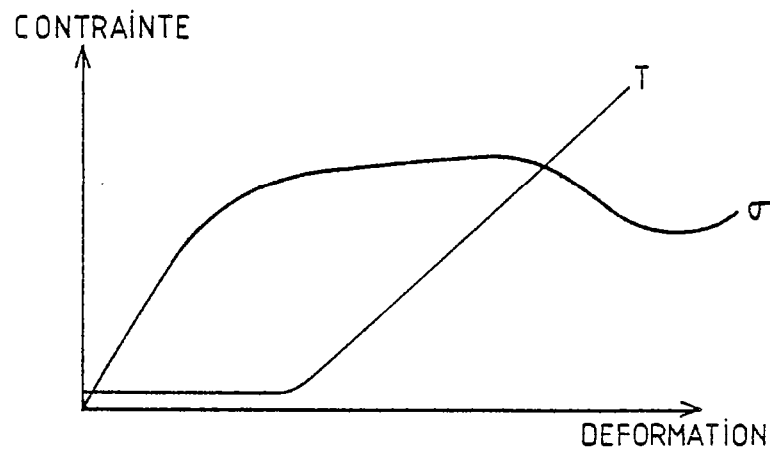


Fig. 1.11 : Chute de contrainte au cours de la transformation  $\alpha$ - $\beta$  dans le cobalt (d'après Zamora et Poirier, 1983).

réaction sont à grains fins. Au fur et à mesure que la réaction progresse, la déformation superplastique se développe en réponse à l'augmentation de la quantité de grains fins. La déformation superplastique se caractérise par le glissement aux joints de grains favorisé par les petites tailles de grains. Une fois la réaction terminée, la déformation se poursuit jusqu'à ce que les grains aient atteint une taille critique qui limite le glissement aux joints de grains (White et Knipe, 1978), la déformation pouvant éventuellement se poursuivre par du glissement intracristallin (glissement de dislocations).

Dans ce cas, les vitesses relatives de nucléation et croissance contrôlent les processus de déformation superplastique. Pour différentes conditions pression-température-temps, les vitesses de nucléation et de croissance varient ce qui conduit à des évolutions différentes de la taille des grains (Rubie, 1983).

Pour aboutir à la déformation superplastique, il est nécessaire de produire une quantité suffisante de grains de petite taille. Ceci nécessite une forte nucléation, elle-même contrôlée par des changements brusques de P et/ou de T. Ces conditions ne sont observables que dans les zones de subduction ou de chevauchement. La superplasticité peut également expliquer les discontinuités sismiques dans le manteau (Ringwood, 1975, 1982). A 400 km, l'olivine se transforme en spinelle ( $Mg_2SiO_4$ ). Vaughan et Coe (1981) ont étudié cette transition sur des analogues, les germanates ( $Mg_2GeO_4$ ) et ont observé une réduction de la taille de grain d'un facteur 10. Le mécanisme de déformation change donc du glissement de dislocations dans l'olivine au glissement aux joints de grains dans le spinelle (Sung et Burns, 1976).

Gordon (1971) a suggéré que la discontinuité sismique associée à la transition olivine-spinelle serait due au phénomène de plasticité de transformation. Il en serait de même pour la transition spinelle  $\rightarrow$  perovskite à 650 km de profondeur (Sammis et Dein, 1974).

### 3.2. La plasticité de transformation

La plasticité de transformation est la manifestation la plus typique de l'influence des transitions de phase sur la déformation. Poirier (1982) a défini la plasticité de transformation comme étant un affaiblissement mécanique passager d'un matériau qui subit une transformation de phase à l'état solide.

La plasticité de transformation peut se caractériser par les effets suivants (Poirier, 1985):

- Soit une augmentation du taux de déformation au delà du taux permis thermiquement dans le cas du fluage à contrainte constante (fig. 1.10).

- Soit une chute de contrainte dans le cas de tests de déformation à vitesse constante (fig. 1.11), (Poirier, 1985).

Ces deux phénomènes s'observent uniquement pendant la durée de la transformation de phase. La plasticité de transformation est donc un phénomène restreint à la durée de transformation. La plasticité de transformation est parfois appelée superplasticité de transformation qu'il faut distinguer de la superplasticité structurale observable à haute température dans les roches à grains fins et en l'absence de transformation de phase. Dans ce dernier cas, il s'agit d'une déformation par glissement aux joints de grains, mécanisme très fréquent dans les zones de cisaillement.

Pour expliquer le phénomène de plasticité de transformation, certaines approches se basent sur la nature de la transformation (avec ou sans cisaillement, avec ou sans variation de volume) ou sur des modèles (microscopiques ou macroscopiques).

Le mécanisme proposé est le suivant :

La transformation de phase s'accompagne d'une variation de volume et la plasticité de transformation est due à l'accommodation des contraintes internes qui résultent de la différence de volume entre phase initiale et phase finale. La déformation totale est due à la superposition des effets de la contrainte externe et de ces contraintes internes (de Jong et Rathenau, 1959; Greenwood et Johnson, 1965; Kot et Weiss, 1970; Poirier, 1982).

Nous allons préciser les différents modèles proposés pour expliquer la plasticité de transformation.

### 3.2.1. *Modèle de Greenwood et Johnson (1965)*

Greenwood et Johnson (1965) ont proposé un modèle macroscopique pour la plasticité de transformation. Des essais réalisés sur du cobalt, métal possédant une dilatation thermique anisotrope, montrent qu'un polycristal se déforme sous de très faibles contraintes lorsqu'il est soumis à des cycles thermiques de part et d'autre de sa température de transition de phase. La variation de volume crée des contraintes internes qui deviennent supérieures à la contrainte appliquée et le matériel se comporte comme s'il avait atteint sa limite élastique. Dans ce modèle, les contraintes internes dues au changement de volume créent une déformation dans la phase la plus plastique. Cette déformation totale s'exprime par la relation suivante:

$$\epsilon_T = (5 \cdot \Delta V \cdot \sigma) / (3 \cdot V \cdot Y)$$

$\sigma$  : contrainte appliquée  
 $\Delta V/V$  : changement de volume  
 $Y$  : limite élastique de la phase la plus déformable.



Ce modèle ne tient pas compte du changement de forme et est indépendant du temps et de l'avancement de la réaction. Il ne rend donc pas compte de l'augmentation du taux de déformation au cours du temps (Poirier, 1982).

### 3.2.2. *Modèle microscopique de Kot et Weiss (1970)*

Le modèle de Greenwood et Johnson (1965) ne présentant pas d'explication microscopique, Kot et Weiss (1970) ont proposé que les contraintes internes, dues au changement de volume et s'ajoutant à la contrainte externe, accélèrent le déplacement des dislocations. Comme dans le cas du modèle de Greenwood et Johnson, la contrainte externe est faible en comparaison des contraintes internes.

La vitesse de déplacement  $V$  des dislocations est exprimée dans l'équation d'Orowan (1940):

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

$\rho$ : densité de dislocation  
 $b$ : vecteur de Burgers  
 $V$ : vitesse de déplacement des dislocations  
 $\dot{\epsilon}$ : vitesse de déformation.

A partir de cette équation, Kot et Weiss expriment la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée et des contraintes internes:

$$\dot{\epsilon} = \rho b V^* \exp(-D/(\sigma_I + \sigma_E))$$

$V^*$ : vitesse limite des dislocations  
 $D$ : constante de Gilman  
 $\sigma_I$ : contraintes internes  
 $\sigma_E$ : contrainte appliquée.

Ce qui conduit à une expression de la plasticité de transformation égale à:

$$\epsilon_p = \epsilon X D \sigma_E / \sigma_I$$

$\epsilon$ : déformation moyenne de cisaillement associée à la transformation  
 $X$ : taux de phase formée.

### 3.2.3. *Modèle de Poirier (1982)*

Poirier (1982) a généralisé le modèle de Kot et Weiss (1970) en considérant que la déformation pouvait se faire dans les deux phases et pas seulement dans la phase la plus plastique. Il propose un modèle microscopique dans lequel les contraintes dues au changement de volume sont relaxées et accommodées par une augmentation de la densité de dislocations. Pendant l'application de la contrainte externe, ces dislocations contribuent à l'augmentation du taux de déformation.

Si on considère que la cinétique de la transformation suit la loi d'Avrami ( $X(t) = 1 - \exp(-Kt^n)$  avec  $n = 1$ ), la plasticité de transformation dans le modèle de Poirier s'écrit:

$$\epsilon = (C/2K)(\Delta V/V) \sigma$$

$\epsilon$  = déformation par demi-cycle  
C = constante

C'est une expression qui ressemble beaucoup à celle du modèle de Greenwood et Johnson mais qui dépend de la constante de réaction K.

Pour expliquer la production de dislocations supplémentaires, Poirier (1982) propose que, juste avant la transformation de phase, il y ait une diminution des paramètres élastiques de la phase initiale. On peut exprimer le nombre de dislocations produites dans un intervalle de temps  $\Delta t$ :

$$\lambda = \int_0^{\Delta t} \alpha(t-\tau) N(l)/l \, dl/d\tau \, d\tau$$

$\alpha(t-\tau)$ : longueur totale de dislocation produite dans le temps  $t-\tau$   
 $N(l)dl/l$ : nombre de segments de dislocations dont la longueur est comprise entre  $l$  et  $l+dl$ .

L'augmentation de la vitesse de déformation est alors :

$$\epsilon/\epsilon_0 = \rho/\rho_0 = 1 + \lambda/\rho_0$$

Plasticité de transformation et restauration:

Les modèles précédents expliquent comment les changements de forme et de volume sont accommodés mais ne tiennent pas compte de la restauration (Paterson, 1983). Deux paramètres déterminent principalement ce taux d'accommodation:

1) La densité totale de dislocations  $\rho_T$  impliquée dans l'accommodation locale de la déformation.

$$\rho_T = \epsilon_T / bs$$

$\epsilon_T$  : déformation résultant de la transformation  
b : vecteur de Burgers  
s : déplacement des dislocations de l'ordre de la taille du grain.

Une plus grande déformation ou un déplacement plus court des dislocations entraîne une densité de dislocations plus élevée.

Paterson (1983) a calculé l'effet relatif de la densité de dislocations produites pour accommoder la déformation par rapport aux dislocations produites par la contrainte externe. Pour une déformation  $\epsilon_T$  de 5 %, un vecteur de

Burgers égal à 0,5 nm et un déplacement  $s$  de 1 mm, la densité  $\rho_T$  vaut  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Si on considère une contrainte externe de 100 MPa, la densité de dislocations produite vaut  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Cela signifie que l'effet de la déformation liée au changement de volume est négligeable en comparaison de celui dû à la contrainte appliquée. Si la contrainte externe vaut maintenant 10 MPa, la densité de dislocations produite est inférieure à  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ .

Ces calculs de Paterson montrent donc que la plasticité de transformation est surtout importante lorsque les contraintes externes sont faibles.

2) Les temps caractéristiques  $\tau_R$  de la restauration dynamique par rapport au temps caractéristique  $\tau_T$  de la transformation.

La déformation totale  $\epsilon$  pendant un temps  $t$  très supérieur aux temps de transformation ( $\tau_T$ ) et de restauration ( $\tau_R$ ) s'exprime de la façon suivante:

$$\epsilon = \epsilon_s t + \epsilon_s \tau_R \rho_T / \rho_s + \epsilon_T$$

$\epsilon_s$ : vitesse de déformation à l'état stationnaire (steady state)

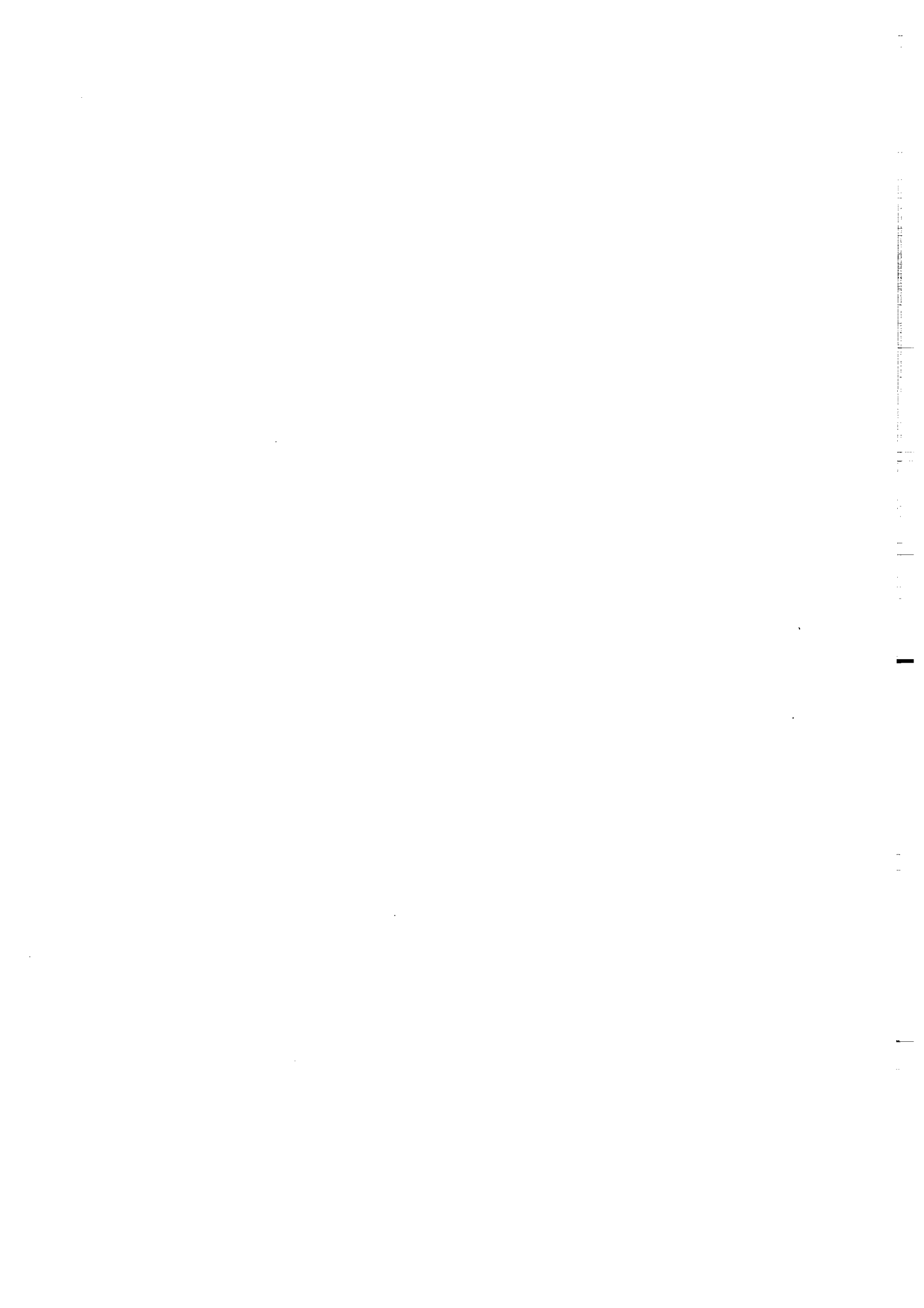
$\rho_s$ : densité de dislocation à l'état stationnaire (steady state).

Si la restauration est très rapide, les dislocations s'arrangent rapidement pour former des sous-grains et la déformation par glissement de ces dislocations est très brève. Si la restauration est lente, cette déformation s'effectue jusqu'à ce que le glissement des dislocations soit arrêté.

Ainsi le taux de glissement dû à la transformation de phase dépend de la cinétique de cette transformation (création de dislocations) de la cinétique de la déformation (déplacement des dislocations) et de la cinétique de la restauration (annihilation des dislocations) (Poirier, 1983).

Contrairement à Gordon (1971), Paterson (1983) pense que la plasticité de transformation dans les zones de transition ne peut pas être importante du fait des températures qui accélèrent la restauration. D'après cet auteur, la plasticité serait due au changement des modules élastiques et des coefficients de diffusion.

La plasticité de transformation serait prépondérante dans les environnements métamorphiques de basse température comme les zones de subduction (Ruff et Kanamori, 1983).



**CHAPITRE II**

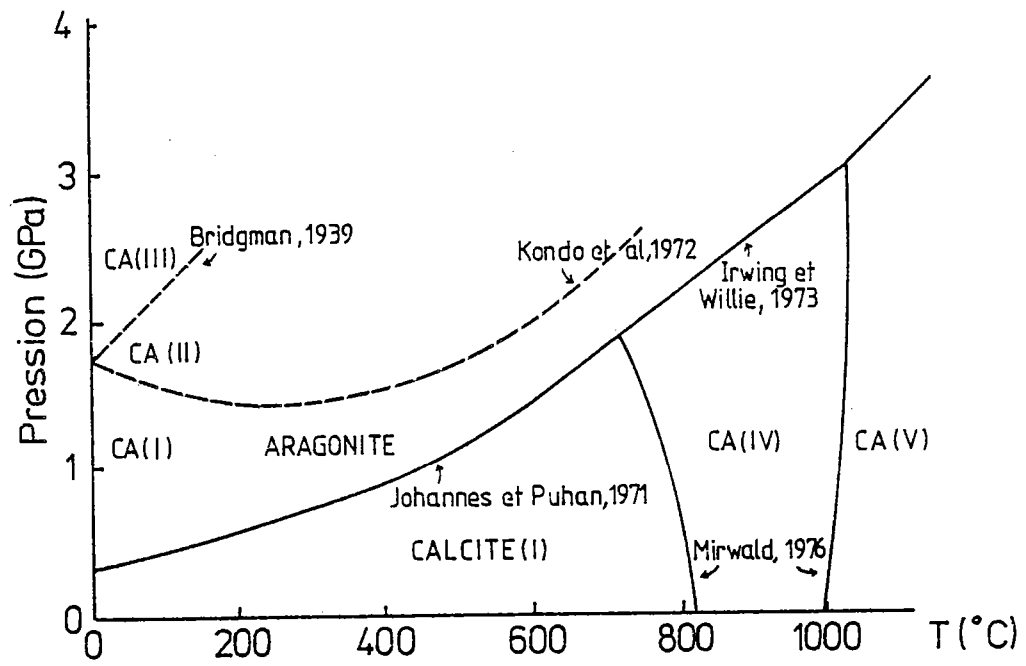


Fig. 2.1 : Diagramme de stabilité des carbonates de calcium.(tireté : équilibre métastable). (D'après Carlson, 1980)

## LA TRANSITION CALCITE - ARAGONITE

Parmi les transformations de phase d'intérêt géologique, la transition calcite - aragonite est la mieux étudiée. L'abondance des carbonates dans la nature, les conditions expérimentales très accessibles de la réaction expliquent en grande partie l'intérêt suscité par cette transition. L'équilibre calcite - aragonite est également utilisé comme repère thermobarométrique dans le métamorphisme de haute pression.

Les premières études expérimentales de l'équilibre calcite-aragonite sont dues à Boettcher et Wyllie (1968) et Johannes et Puhan (1971). La cinétique de la transition est également riche en données expérimentales (Chaudron 1952; Davis et Adams, 1965; Brar et Schloessin, 1979; Carlson et Rosenfeld, 1981; Carlson, 1983). Les données cinétiques acquises, ainsi que les observations pétrographiques ont conduit à proposer différents mécanismes pour la transition calcite-aragonite. Carlson et Rosenfeld (1981) ont proposé que la réaction procède par nucléation et croissance contrôlée à l'interface alors que Gillet et Madon (1982) ont imaginé un mécanisme par cisaillement basé sur les relations topotactiques observées par Hiragi et al. (1966). L'ensemble de ces données bibliographiques a fait l'objet d'une revue par Carlson (1983). Plus récemment, Wenk et McTigue (1983) et McTigue et Wenk (1985) ont observé la transition par microscopie électronique en transmission et découvert de nouvelles relations topotactiques.

Il existe également des données sur l'effet de la déformation sur la transition calcite-aragonite (Newton et al., 1969; Dandurant et al., 1982; Snow et Yund, 1987).

L'ensemble de ces données bibliographiques qu'elles soient de nature expérimentale ou autre justifie donc le choix de la transition calcite - aragonite pour cette étude.

Ce chapitre est une revue des données thermodynamiques et cinétiques de la réaction ainsi que des observations par microscopie optique et microscopie électronique. Les différents modèles proposés pour expliquer le mécanisme de la transition sont également exposés.

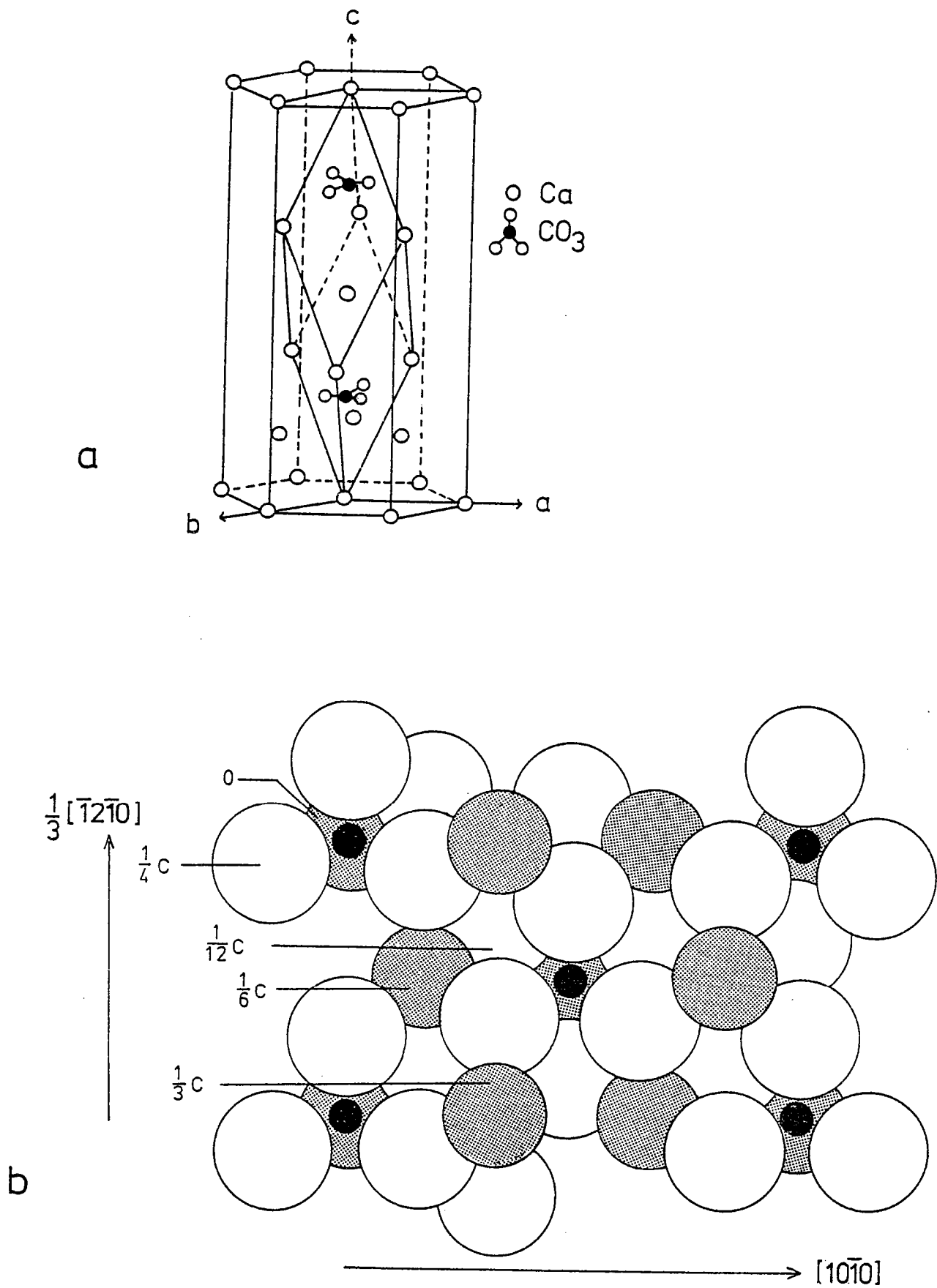


Fig. 2.2. a) Représentation schématique des mailles rhomboédrique et hexagonale de la calcite. b) Séquence d'empilement des Ca et  $\text{CO}_3$  suivant l'axe C dans la calcite (blanc : O; noir : C; gris : Ca)



## 1 . GENERALITES SUR LA CALCITE ET L'ARAGONITE

Les carbonates de calcium présentent de nombreux polymorphes dont trois seulement sont observables dans la nature: la calcite, la plus commune, l'aragonite et une troisième phase beaucoup moins répandue, la vaterite, qui est métastable par rapport aux deux autres (Lippman, 1973).

Quatre autres polymorphes de la calcite ont été observés expérimentalement à des températures et/ou des pressions élevées (fig. 2.1). Leur structure est proche de celle de la calcite. La calcite II et la calcite III n'ont pas de domaines pression-température définis. Elles ne sont jamais stables dans les conditions ambiantes et ne subsistent à haute pression qu'en raison de la barrière énergétique à franchir pour former l'aragonite. La transformation calcite-calcite II est une transformation displacive.

Cette étude concerne la transition calcite-aragonite observable dans la nature. Quelques rappels concernant la structure cristallographique de ces deux polymorphes sont maintenant exposés:

### 1.1. La calcite

La maille élémentaire est rhomboédrique, de groupe d'espace R3C. Les cations  $\text{Ca}^{++}$  et les anions  $\text{CO}_3^{--}$  sont empilés alternativement suivant un arrangement de type NaCl, les  $\text{Ca}^{++}$  étant à la place des  $\text{Na}^+$  et les  $\text{CO}_3^{--}$  à la place des  $\text{Cl}^-$ . Cet empilement est suivant la direction 0001.

La succession de trois plans de  $\text{Ca}^{++}$  suivant [000] correspond à la longueur  $1/3[0001]$ , les  $\text{Ca}^{++}$  formant ainsi suivant [0001] un empilement ABCA... Les cations  $\text{Ca}^{++}$  sont aux cotes :

$$0, c/6, 2c/6, 3c/6, 4c/6, 5c/6 \dots$$

Les anions  $\text{CO}_3^{--}$  sont équidistants des plans de  $\text{Ca}^{++}$  et sont aux cotes  $c/12, 3c/12, 5c/12, 7c/12, 9c/12, 11c/12$ . Dans une couche donnée, les groupements  $\text{CO}_3^{--}$  ont la même orientation et se déduisent les uns des autres par translation. D'une couche à l'autre, les groupements  $\text{CO}_3^{--}$  sont tournés de  $60^\circ$  de sorte que l'empilement global ( $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{CO}_3^{--}$ ) est de type  $A\alpha B\beta C\dots$  (ABC pour  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\alpha\beta$  pour  $\text{CO}_3^{--}$ ) (fig. 2.2b).

Paramètres:

Les paramètres de la calcite sont les suivants :

a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
4,99 Å	4,99 Å	17,06 Å	90°	90°	120°

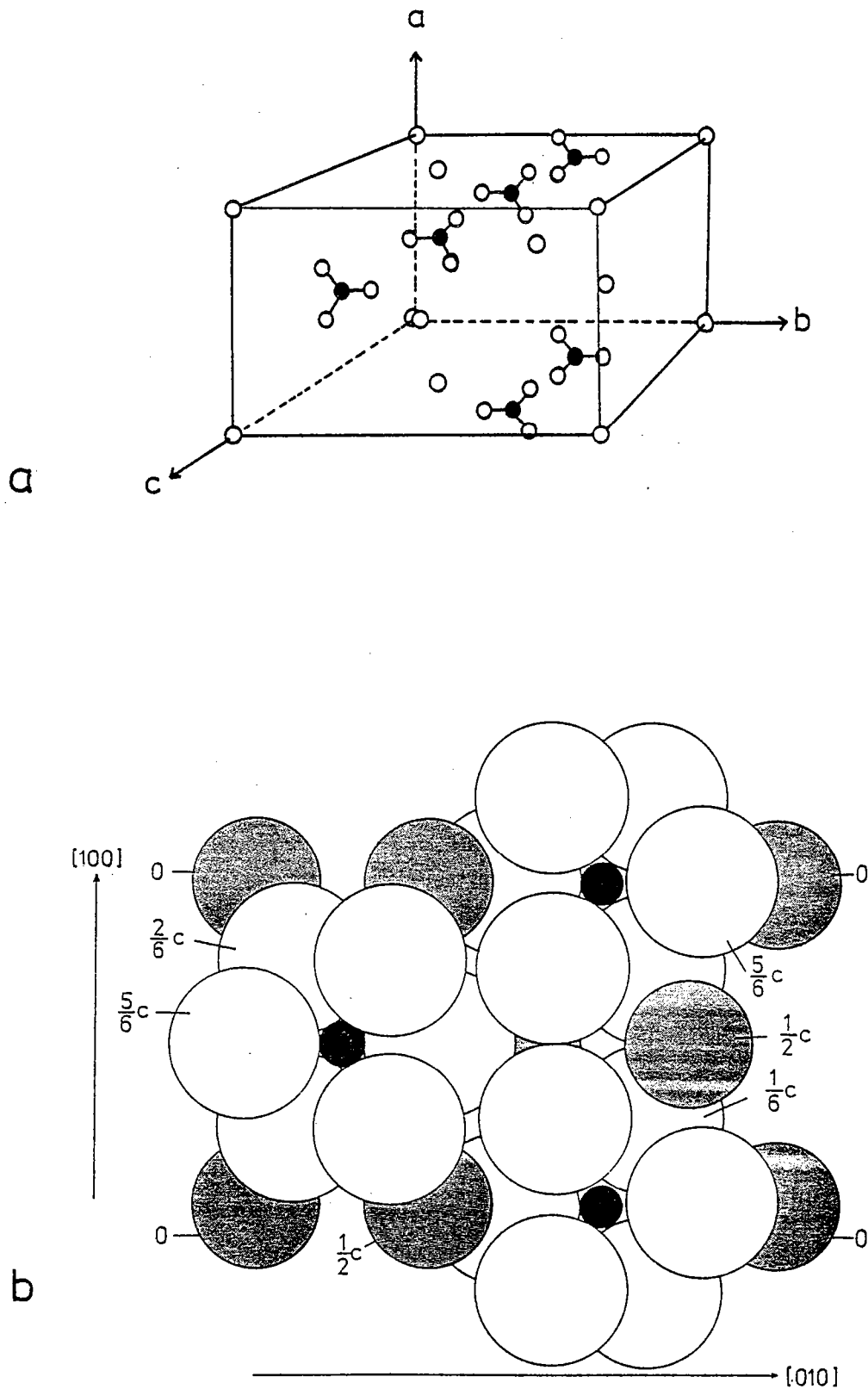


Fig. 2.3 : a) Représentation schématique de la maille de l'aragonite.  
 b) Séquence d'empilement des Ca et  $\text{CO}_3$  suivant l'axe c dans l'aragonite (blanc: O; noir: C, gris: Ca)

## 1.2. L'aragonite

La maille élémentaire est orthorhombique, de groupe d'espace Pmcn. Comme dans la calcite, les cations  $\text{Ca}^{++}$  et les anions  $\text{CO}_3^{--}$  sont empilés alternativement suivant [001].

Une succession de trois plans de  $\text{Ca}^{++}$  suivant [001] correspond à la longueur [001], les  $\text{Ca}^{++}$  formant un empilement ABA... Ils sont situés aux cotes: 0, c/2. La distance entre deux couches de  $\text{Ca}^{++}$  est identique dans la calcite et l'aragonite:  $d = 2,9 \text{ \AA}$ .

Les anions  $\text{CO}_3^{--}$  ne sont pas équidistants des plans de  $\text{Ca}^{++}$  comme pour la calcite. Ces groupements  $\text{CO}_3^{--}$  se trouvent dans deux types de plans intercalés entre deux couches de  $\text{Ca}^{++}$  et sont aux cotes c/6, 2c/6, 4c/6, 5c/6. Les groupements situés à c/6 et 5c/6 ont la même orientation et sont tournés de  $60^\circ$  par rapport aux groupements situés à 2c/6 et 4c/6. L'empilement global est donc  $A\alpha_1\alpha_2 B\beta_1\beta_2 A...$  (fig. 2.3).

Paramètres.

Les paramètres de l'aragonite sont les suivants (de Villiers, 1971):

a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
4,96 A	7,96 A	5,74 A	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$

## 2. LES ETUDES DE CINETIQUE GLOBALE

### 2.1. Effets de la pression et de la température.

Les premières études cinétiques de la transition calcite-aragonite ont été effectuées par Davis et Adams (1965). La transition calcite - aragonite a été réalisée dans une enceinte de pression en béryllium, à partir de calcite synthétique et pour des conditions expérimentales allant jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  et 1,5 GPa. Pour la transition aragonite - calcite, des monocristaux d'aragonite et une aragonite métamorphique ont été utilisés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Les auteurs montrent que les vitesses de transformation déterminées peuvent être représentées par la relation:

$$dX/dt = K_0 + K_n (X_0 - X)^q + K_s (X_0 - X)^p$$

$K_0$  étant la constante de la réaction pour la croissance à la frontière entre les deux phases. Les deux autres termes décrivent, d'une part, la vitesse de nucléation et,

d'autre part, la vitesse de dissipation de l'énergie de déformation pendant la transformation.

P (kb)	T (°C)	X (%)	t (mn)
.001	380	2	25
		23	110
		45	420
.001	400	7	8
		23	28
		60	97
.001	450	53	.7
		70	2
		80	4
.001	500	66	.6
		87	2.5
8	400	22	90
		37.5	350
		42.5	840
8	450	13.5	2
		22.5	8
		34	55
10	500	10	1.5
		45	4
		70	9

Tableau 1 : Données expérimentales de Davis et Adams (1965) sur la transition aragonite  $\rightarrow$  calcite.

Davis et Adams montrent que la vitesse de transformation de la calcite en aragonite à 400°C et 1,5 GPa est égale à la vitesse de transformation d'aragonite en calcite à 400°C et 1 bar.

Autrement dit, pour une température donnée, la quantité de "surpression" par rapport à l'équilibre a les mêmes effets que la quantité équivalente de "sous-pression", si la courbe de Clapeyron passe par le point 400°C, 0,75 GPa.

Brar et Schloessin (1979) ont étudié les effets de la pression, de la température et de la taille de grain sur la cinétique globale de la transition calcite - aragonite.

Les effets cinétiques de la pression et de la température ont été déterminés sur des monocristaux de calcite (Tableau 2). Les taux de transformation peuvent être représentés en fonction du temps sur un diagramme  $\ln \ln(1/1-X(t)) = f(\ln t)$ . Sur ce diagramme, la pente de la droite détermine l'ordre n de la réaction et l'intercepte donne  $\ln K$ , K étant la constante de réaction dans l'équation cinétique du modèle d'Avrami (1939, 1940, 1941) :

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n).$$

P (kb)	T (°C)	X (%)	t (mn)
17	300	17	960
17	300	8	480
17	300	3	120
17	400	31	480
17	400	16	240
17	400	5.5	60
17	500	57	240
17	500	45	120
17	500	23	29.5
17	600	82	180
17	600	70	120
17	600	24	20
20	600	95	180
20	600	71	90
20	600	33	30

Tableau 2 : Données expérimentales de Brar et Schloessin (1979) sur la transition calcite → aragonite.

Cahn (1956) a modifié ce modèle en prenant en compte les effets de saturation des sites de nucléation sur les défauts et les joints de grains et montré qu'avant saturation des sites l'ordre  $n$  de la réaction serait égal à 4 et après saturation (pendant la croissance)  $n$  serait égal à 1.

Les résultats expérimentaux de Brar et Schloessin (1979) sont conformes au modèle de Cahn (1956) et montrent que les premiers stades de la transformation sont contrôlés par la nucléation et les stades suivants par la croissance.

D'autre part, Brar et Schloessin (1979) ont calculé l'énergie d'activation de la transition calcite - aragonite. La valeur obtenue (16 kcal/mole à 1,7 GPa) est liée à un mécanisme par diffusion aux joints de grains plutôt qu'à un mécanisme de diffusion en volume.

## 2.2. Effet de la taille de grain

L'influence de la taille de grain a été déterminée sur des polycristaux de calcite. La fraction volumique transformée est linéairement dépendante de la racine carrée de la taille de grain (fig. 2.4). Les auteurs attribuent ce résultat aux contraintes internes créées par la transformation. En effet, des contraintes de cisaillement mises en évidence par des macles et des bandes de déformation ont été observées sans savoir si elles étaient dues au milieu

transmetteur ou à la formation de petites inclusions d'aragonite.

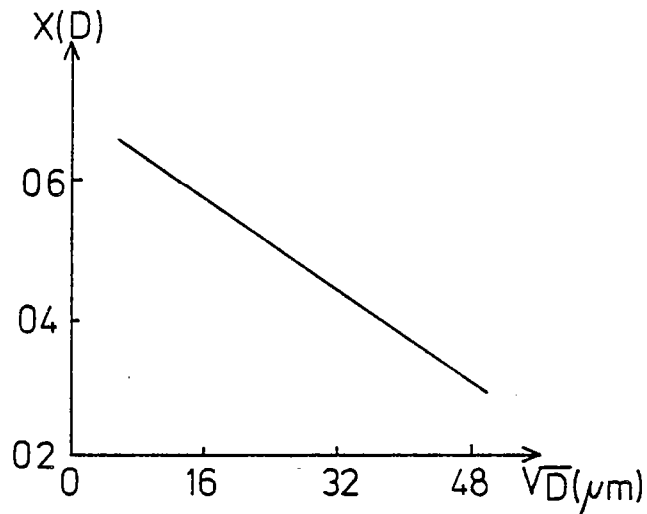


Fig. 2.4 : Influence de la taille de grain  $D$  sur le taux de transformation  $X(D)$ . (D'après Brar et Schloessin, 1979).

Enfin, la conclusion générale de Brar et Schloessin (1979) est que la transformation est contrôlée d'une part par les phases de nucléation et croissance et d'autre part par l'énergie de déformation créée par la variation de volume (Sung et Burn, 1976), par les contraintes de cisaillement externes, l'énergie d'interface liée à la taille de grain, et enfin la densité de défauts.

### 2.3. Effet de la déformation

Ce dernier point a également été invoqué par Newton et al. (1969) pour expliquer la croissance métastable d'aragonite et son apparition dans le métamorphisme de bas grade. D'après Newton et al. (1969), la facilité avec laquelle se macle la calcite lui procure une forte énergie de déformation. La quantité d'énergie ainsi stockée abaisserait la pression d'équilibre de l'aragonite de  $\Sigma/\Delta V$  ( $\Sigma$  étant l'énergie de déformation plastique et  $\Delta V$  la variation de volume). Pour une différence de volume de  $2,78 \text{ cm}^3$  par mole et une énergie de  $4,18 \text{ kJ/mole}$ , la pression d'équilibre se trouve abaissée de  $1,5 \text{ GPa}$ .

Newton et al. (1969) ont mis ceci en évidence en synthétisant de l'aragonite à  $400^\circ\text{C}$  et  $0,5 \text{ GPa}$ , c'est à dire  $0,3 \text{ GPa}$  sous la courbe de Clapeyron. L'expérience a été réalisée dans un "rotating-piston squeezer" qui provoque une forte déformation cisailante de l'échantillon. Ceci montre que à basse température et à une pression bien en dessous de l'équilibre, la recristallisation de l'aragonite est plus rapide que la restauration de la calcite.

D'autres auteurs ont ainsi produit de l'aragonite à température ambiante, par exemple par broyage (Dandurand et al., 1982). Ceci peut être expliqué de deux manières:

1) il s'agit d'une formation stable pendant l'application de hautes pressions associées à de hautes températures dues aux frictions.

2) la croissance est favorisée par l'accumulation d'énergie de déformation dans la calcite.

Goldsmith et al. (1969) ont montré que la déformation abaissait la pression d'équilibre pour la transition calcite → aragonite. Kunzler et Goodell (1970) ont ainsi observé que la transformation d'aragonite en calcite est toujours plus rapide dans les échantillons présentant beaucoup de défauts.

L'ensemble des études sur la cinétique globale de la réaction s'accorde donc pour un modèle de nucléation et croissance thermiquement activées. La nucléation se fait préférentiellement aux joints de grains. Enfin, de nombreux auteurs ont montré que les contraintes (internes ou externes) et l'énergie de déformation qui leur est associée favorisent la transition de phase quel qu'en soit le sens.

Dans le cas d'une cinétique par nucléation et croissance, l'une ou l'autre des deux étapes peut inhiber la réaction suivant les conditions physiques de la transformation. Il est donc apparu important à Carlson et Rosenfeld (1981) et Carlson (1983) de dissocier nucléation et croissance de manière à étudier séparément les cinétiques de chacune d'elles.

### 3. ETUDE DE LA CROISSANCE.

Carlson et Rosenfeld (1981) ont observé la recristallisation de calcite à partir d'aragonite dans les conditions métamorphiques du faciès schistes bleus. Ces textures naturelles ont les caractéristiques suivantes:

1) la croissance de calcite est plus fréquente aux joints de grains de l'aragonite.

2) la recristallisation est également plus fréquente le long des plans de clivages, autour des inclusions, au niveau des fractures, des sous-joints et des macles de l'aragonite.

3) la calcite présente des relations topotactiques avec l'aragonite ce qui signifie que la nucléation se fait sur des sites où l'énergie d'activation est diminuée. Une relation topotactique correspond à une frontière entre deux phases qui nécessite seulement quelques petits déplacements atomiques (Christian, 1975).

L'existence de telles relations topotactiques (Brown et al., 1962; Dasgupta, 1964; Hiragi et al., 1966) est

importante car elles sont typiques des transformations polymorphiques dont la cinétique est contrôlée par la vitesse de migration de l'interface entre les deux polymorphes. D'autre part, lorsque les germes sont orientés topotactiquement, la nucléation devient plus facile et il est possible de former des germes près des conditions d'équilibre. Or, près des conditions d'équilibre la vitesse globale est contrôlée par la vitesse de nucléation et loin de ces conditions d'équilibre, c'est la croissance qui contrôle la cinétique globale. Dans le cas présent, la nucléation étant facilitée près des conditions d'équilibre, c'est la croissance qui contrôle la cinétique globale.

Ces observations pétrographiques d'échantillons naturels ont conduit Carlson et Rosenfeld (1981) à étudier plus particulièrement la cinétique de croissance, celle-ci étant susceptible de gouverner les cinétiques dans les conditions naturelles de pression et température.

Pour cela, des monocristaux d'aragonite ont été observés sur un microscope à platine chauffante. La température est amenée à 455°C. La nucléation est alors rapide et lorsque de petits cristaux de calcite sont observés, la température est abaissée à la valeur choisie pour étudier la vitesse de croissance.

Les observations montrent que la calcite nucléée préférentiellement sur les hétérogénéités structurales de l'aragonite. L'augmentation de volume de 7 % crée des fractures radiales et des macles autour des germes de calcite.

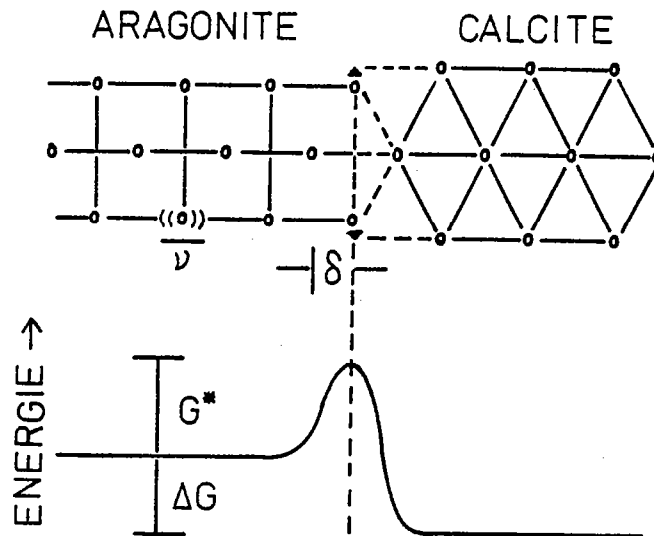
D'un point de vue cinétique, le diagramme  $\ln(X) = f(1/T)$  montre une relation linéaire entre ces deux quantités ce qui est caractéristique d'un mécanisme de croissance thermiquement activé.

L'équation de vitesse de croissance proposé par Carlson et Rosenfeld (1981) prend en compte les résultats expérimentaux et pétrographiques. Il est basé sur le fait que la vitesse de croissance est fonction des orientations cristallographiques, l'énergie d'activation de la réaction étant indépendante de ces orientations cristallographiques. L'équation ainsi déterminée s'écrit:

$$\dot{X} = \delta \nu \exp(-\Delta G^*/RT)(1 - \exp(-\Delta G/RT))$$

- $\delta$  : espace entre plans (fig. 2.5).
- $\Delta G^*$ : énergie d'activation = 163 kJ/mole
- $\Delta G$  : différence d'enthalpie libre
- $\nu$  : fréquence de vibration des atomes





$$\dot{x} = \delta \cdot \nu \cdot \exp(-G^*/RT) [1 - \exp(-\Delta G/RT)]$$

Fig. 2.5 : Expression de la vitesse de migration de l'interface cohérente entre calcite et aragonite. ( $\delta$ : espace entre plans;  $G^*$ : énergie d'activation;  $\nu$ : fréquence de vibration;  $G$ : différence d'enthalpie libre) (D'après Carlson et Rosenfeld, 1981).

#### 4. ETUDE DE LA NUCLEATION.

Carlson (1983) a étudié la phase de nucléation en se basant sur les données de cinétique globale (Davis et Adams, 1965; Kunzler et Goodell, 1970) et les données de croissance (Carlson et Rosenfeld, 1981). Les différents modèles de nucléation dans le cadre d'une transformation polymorphique ont été testés (Avrami, 1939; Christian, 1975). Ces modèles sont les suivants :

1. Un modèle où le mécanisme de nucléation nécessite l'existence d'un nombre fini de sites préférentiels pour la nucléation (hétérogène de toutes sortes). Ces sites deviennent saturés dès les premiers stades de la transformation.

2. Un modèle où le mécanisme de nucléation dépend de la température. La formation des nucléi se fait à vitesse constante. On a donc un nombre fini de germes par unité de volume et par unité de temps.

3. Un modèle combinant les deux effets précédents c'est à dire l'existence d'un nombre fini de germes par unité de volume auquel s'ajoute un nombre de nucléi par unité de volume et de temps.

4. Enfin, un modèle où l'on suppose qu'il existe à l'origine une densité de sites préférentiels par unité de

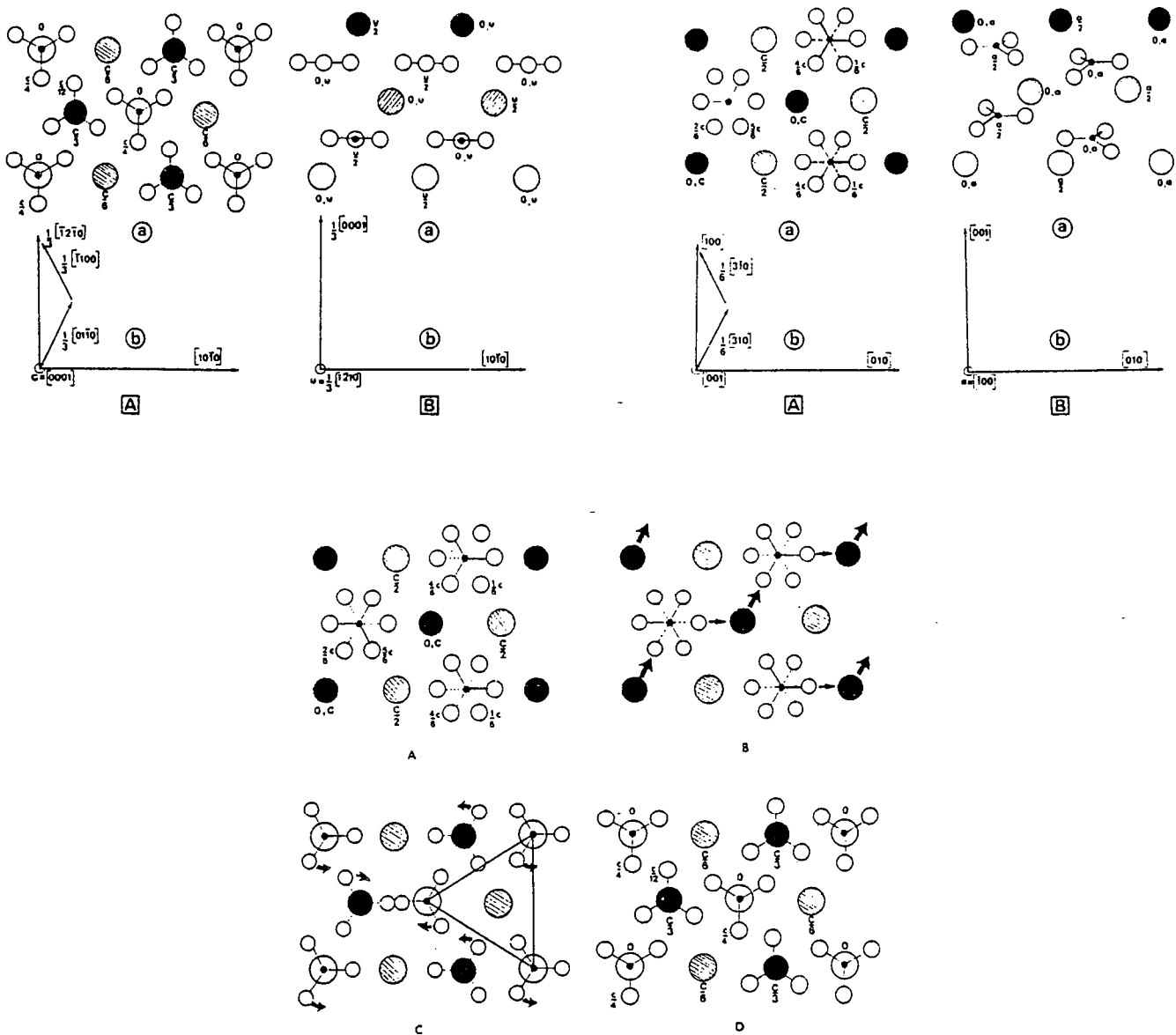


Fig. 2.6 : Représentation schématique du mécanisme par cisaillement de la transition calcite - aragonite. (D'après Gillet et Madon, 1982).

volume qui deviennent progressivement des sites de croissance active suivant une fréquence  $f$ . Cette fréquence serait la probabilité qu'un site donné devienne un nucléus actif dans l'unité de temps suivante.

Les données expérimentales de Kunzler et Goodell (1970) ont servi à tester ces modèles. Les résultats expérimentaux et théoriques montrent une différence qui serait due à la nucléation de surface. Les données expérimentales sont mieux reproduites par des modèles dans lesquels la nucléation préférentielle sur les surfaces est plus rapide que la nucléation interne. Il est donc important de bien caractériser le matériel parental puisque la taille des grains influe sur la vitesse de transformation (Carlson, 1983).

Bien que les données expérimentales de cinétique globale et les observations pétrographiques s'accordent toutes avec un modèle de nucléation et croissance thermiquement activée, Gillet et Madon (1982) proposent un modèle de transition martensitique pour la transition calcite - aragonite, en se basant sur les relations topotactiques observées entre ces deux phases (Brown et al., 1962; Dasgupta, 1964; Hiragi et al., 1966).

Le mécanisme proposé est un cisaillement sur le plan (001) de l'aragonite par l'intermédiaire d'une dislocation [100] se dissociant dans ce plan en :

$$[100] \Rightarrow 1/6 [310] + 1/6 [\bar{3}10]$$

La première partielle traîne derrière elle une faute d'empilement laissant les  $\text{Ca}^{++}$  dans un empilement de type ABCA... typique de la calcite, l'empilement des  $\text{Ca}^{++}$  dans l'aragonite étant ABAB... Ce cisaillement est synchrone d'un cisaillement suivant  $1/3 [010]$  dans (001) et d'un réajustement des groupements  $\text{CO}_3$  (Fig. 2.6). Ce mécanisme est compatible avec les relations topotactiques observées par Hiragi et al. (1966).

Toutefois les auteurs n'excluent pas les mécanismes de type reconstructif et proposent que le mécanisme de type martensitique contribue à former des germes qui peuvent ensuite se développer par diffusion. La cinétique d'une telle transition suit l'expression d'Avrami dans laquelle l'exposant  $n$  est égal à 1 (Poirier, 1981):

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt)$$

avec  $K = (A/d) (\sigma_a - \sigma_f \exp(Q/RT) - (h/b) \cdot V((P - P_e) + \alpha(T_e - T)))^m$

$\sigma_a$  : contrainte de cisaillement appliquée

$\sigma_f$  : contrainte initiale de friction

$h$  : épaisseur du niveau transformé

$b$  : vecteur de Burgers de la dislocation partielle

$d$  : taille de grain

$A$  : constante liant la vitesse de déplacement des dislocations à la contrainte effective:  $v = A \sigma^m$

$m$  : exposant de la contrainte

Madon et Gillet (1984) ont calculé les isochrones de transformation et montré que la contrainte déviatorique avait un effet très important sur leur localisation. Lorsque la contrainte déviatorique est nulle, trois domaines sont distingués dans le diagramme P,T (fig. 2.7). Un domaine A où la réaction est impossible quel qu'en soit le sens, un domaine B où seule la réaction calcite aragonite est possible et un domaine C où seule la réaction aragonite calcite est possible. En présence d'une contrainte déviatorique, les isochrones sont déplacées et on définit un domaine D où la transition est possible dans les deux sens.

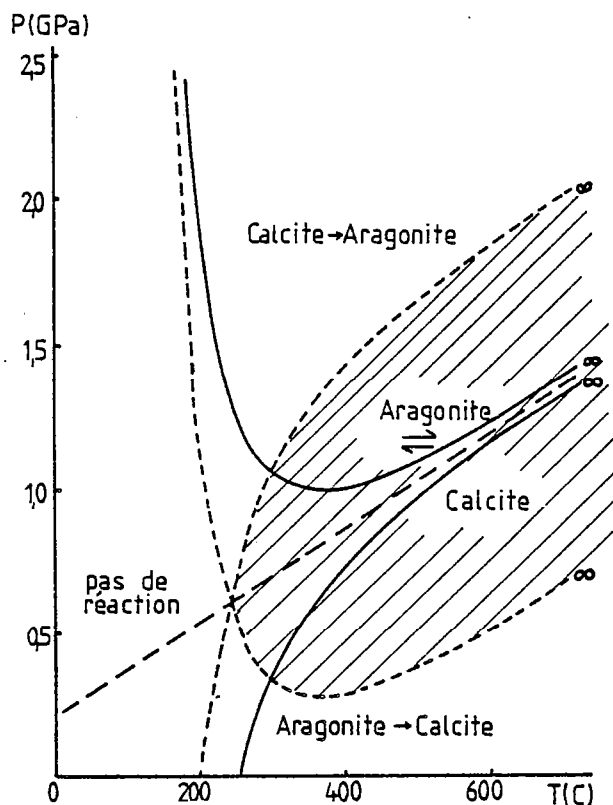


Fig. 2.7 : Isochrones de la transformation calcite-aragonite. ( trait plein : sans déviateur ; tirets : déviateur de 0,1 GPa)(D'après Madon et Gillet, 1984).

Le déplacement des isochrones de transformation hors du domaine de stabilité de la phase finale permet à Madon et Gillet (1984) d'expliquer les observations de Newton et al. (1969) par un mécanisme de type martensitique. Avec une contrainte déviatorique de 0,16 GPa, ce qui abaisse la pression d'équilibre de 1,1 GPa, la croissance d'aragonite devient possible dans le domaine de stabilité de la calcite (0,5 GPa; 400°C) à condition de faire une trempe avant que la transition soit complète. Ce modèle permet également d'expliquer la formation d'aragonite par broyage de la calcite. Récemment, Sotin et Madon (1986) ont testé les deux modèles, nucléation et croissance d'une part et cisaillement d'autre part, par une méthode d'inversion des données. Les données ayant servi à cette étude sont les résultats

expérimentaux de Davis et Adams (1965) et de Brar et Schloessin (1979).

Les données cinétiques sont à peu près toutes compatibles avec une cinétique du premier ordre (exposant  $n$  égal à 1).

La différence obtenue entre données expérimentales et inversées ne permet pas de trancher entre un modèle de type nucléation et croissance et un modèle par cisaillement, même si le premier est plus probable.

## 5. EVIDENCES MICROSTRUCTURALES

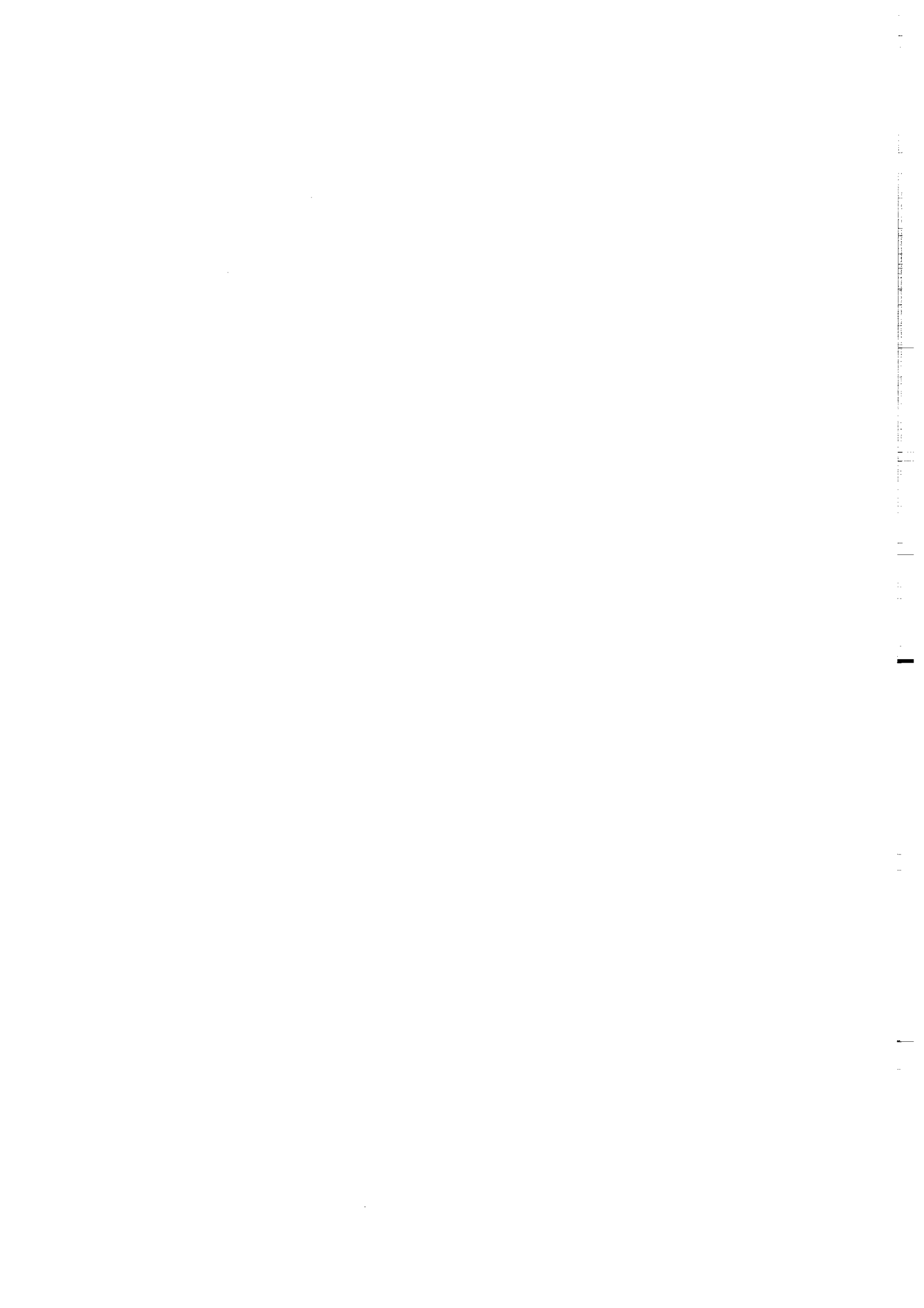
L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer conduit à deux solutions pour expliquer le mécanisme de la transition calcite-aragonite. Le premier modèle de nucléation et croissance contrôlée à l'interface (Carlson et Rosenfeld, 1981) prévoit un mécanisme de nucléation hétérogène sur les défauts de réseau et les surfaces suivie d'une phase de croissance contrôlée par de petits déplacements atomiques ne faisant pas intervenir la diffusion à grande échelle. Le second modèle implique un mécanisme de transformation par cisaillement par l'intermédiaire de dislocations partielles et de fautes d'empilement (Gillet et Madon, 1982).

Les données cinétiques ne permettent pas d'exclure l'un des mécanismes en faveur de l'autre. Par contre, l'observation par microscopie optique (Carlson et Rosenfeld, 1981) et par microscopie électronique en transmission permet de préciser le mécanisme microstructural mis en jeu lors de la transformation. Ainsi McTigue et Wenk (1985) ont constaté que la nucléation de calcite à partir d'aragonite se faisait préférentiellement sur les défauts de l'aragonite (macles et dislocations). La croissance procède ensuite par mouvement aux joints de grains, l'interface conservant son apparence linéaire pendant sa migration. Aucune dislocation partielle ou faute d'empilement n'a été observée au voisinage de l'interface entre les deux phases, ce qui exclut un mécanisme par cisaillement.

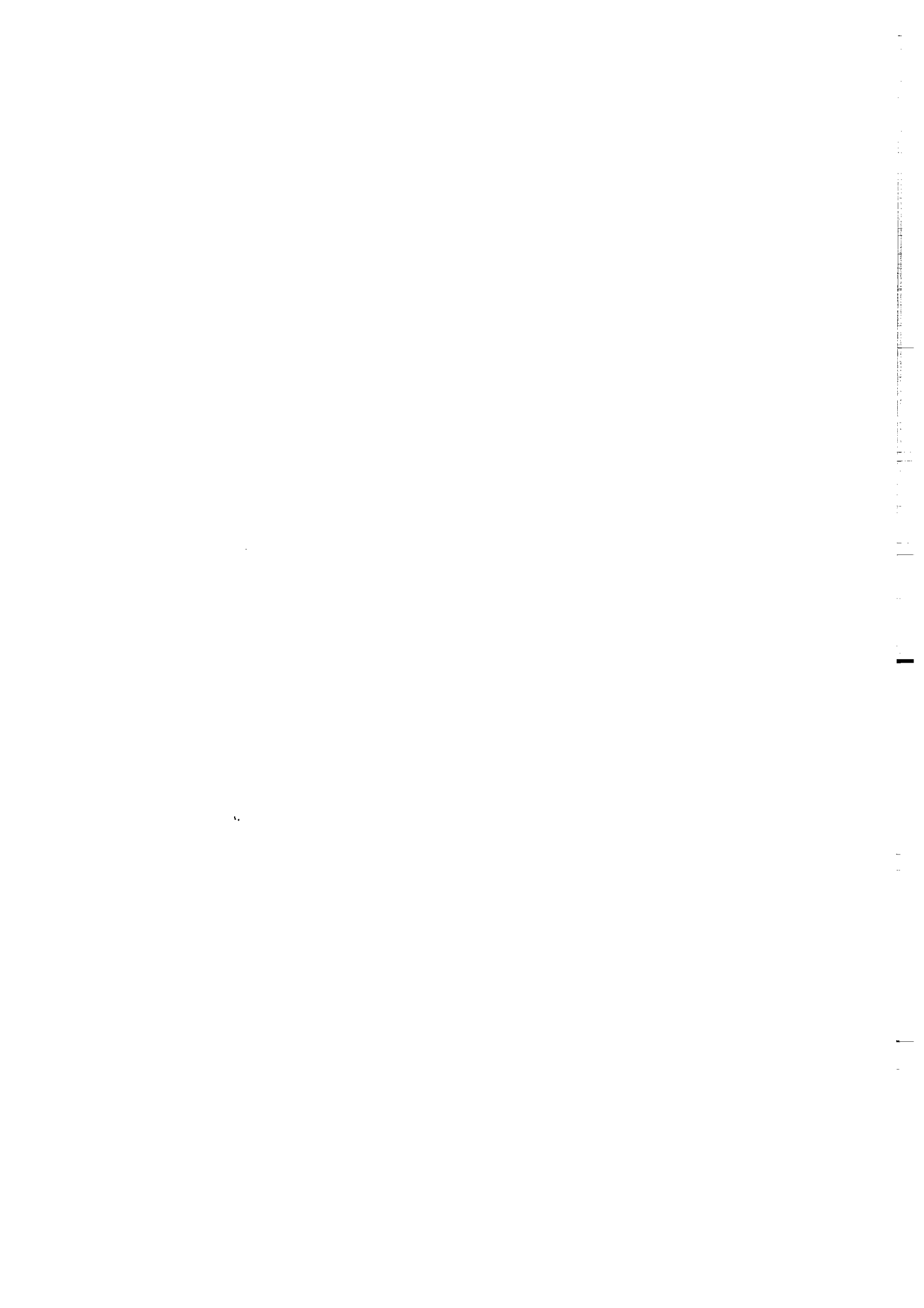
Des relations topotactiques ont été mises en évidence par McTigue et Wenk (1985) :

$(100)_A = (1120)_C$  et  $(010)_A = (1104)_C$  déjà observées par Brown et al. (1962);  $(011)_A = (0001)_C$  et  $\{001\}_A = (r1 : f1)_C$ , suggérant de petits déplacements atomiques à l'interface.

De telles observations microstructurales n'ayant pas été effectuées dans d'autres conditions que 1 bar et 450°C, il est difficile de caractériser le mécanisme responsable de la transformation lorsqu'une contrainte est appliquée. Cette étude a donc été entreprise pour la transition calcite-aragonite, dans le champ de stabilité de l'aragonite et en présence d'une forte contrainte déviatorique. Les résultats sont exposés dans le chapitre IV.



### CHAPITRE III





## APPROCHE EXPERIMENTALE

La pétrologie et la minéralogie expérimentales ont permis le développement de nombreux appareils de haute pression-haute température. Deux principaux types d'appareils sont à distinguer: d'une part les appareils utilisant un solide comme milieu de confinement et d'autre part ceux utilisant un fluide (huile, gaz).

Les appareils à pression solide contenant un four en graphite (Griggs, 1967) sont très adaptés à la détermination des relations entre contrainte et déformation dans les matériaux très durs et également aux études qualitatives de changements structuraux résultant de la déformation. La presse triaxiale de Griggs (1967) à milieu de confinement solide permet d'obtenir des pressions de l'ordre de 2,5 GPa pour des températures supérieures à 1000°C. Le laboratoire de Minéralogie Physique de Rennes est équipé d'une presse de ce type qui a été utilisée pour réaliser la transformation de phase calcite → aragonite.

Pour une détermination précise des courbes contrainte-déformation de matériaux, un milieu de pression fluide doit être utilisé et, à haute température ( $T > 400^\circ\text{C}$ ), ce doit être un gaz. La combinaison de la pression et de la température a été obtenue pour la première fois en chauffant extérieurement l'enceinte de pression. L'inertie thermique des enceintes en alliage (acier) limitait les conditions à 500°C et 0,5 GPa (Griggs, Turner et Heard, 1960). L'appareil à chauffage interne a présenté un progrès dans la déformation expérimentale des roches et des minéraux permettant 800°C à 0,5 GPa dans un milieu  $\text{CO}_2$  (Griggs, Turner et Heard, 1960). Heard et Carter (1968) ont construit un appareil à chauffage interne pour 1000°C et 1 GPa en utilisant de l'argon. L'University College de Londres est ainsi équipé d'une presse à milieu de confinement gazeux permettant plus de 1000°C et 1,4 GPa.

Ce chapitre décrit principalement la presse triaxiale de Griggs (1967) et les choix qui ont dû être fait pour concevoir un assemblage dont le comportement soit satisfaisant dans les conditions de haute pression ( $\sim 1,3$  GPa) et de relativement basse température ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) imposées par l'équilibre calcite- aragonite.

Une description plus succincte de la presse à milieu de confinement gazeux du Collège Universitaire de Londres est également présentée, cet appareil ayant permis des expériences de cinétique de réaction.

## 1. GENERALITES SUR LES TESTS TRIAXIAUX.

Les expériences de déformation et de transformation de phase se font généralement en superposant une pression hydrostatique et une contrainte uniaxiale.

Dans ces expériences, l'échantillon cylindrique est soumis à une compression simple ou une extension en présence de pression hydrostatique. Dans la suite du texte nous ne parlerons plus de l'extension qui ne rentre pas dans le cadre de ce travail. L'état de contrainte de l'échantillon consiste donc en une contrainte principale parallèle à la compression et de deux contraintes égales et perpendiculaires à la précédente (fig. 3.1).

Ces trois contraintes principales sont conventionnellement désignées par  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$ ,  $\sigma_1$  étant la contrainte parallèle à la compression et donc supérieure aux deux autres:

$$\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_N$$

La pression moyenne appliquée à l'échantillon vaut alors:

$$P = 1/3 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = 1/3 (\sigma_1 + 2\sigma_N)$$

La contrainte déviatorique principale est ( $\sigma_1 - \sigma_N$ ). La pression de confinement à laquelle on se réfère dans les tests de laboratoire correspond à la valeur  $\sigma_N$  (Paterson, 1978; Hobbs et al., 1976).

## 2. LA PRESSE TRIAXIALE DE GRIGGS (1967).

Mis au point par Griggs en 1967, cet appareil permet d'appliquer à un échantillon une contrainte uniaxiale superposée à une haute pression et une haute température. Il existe de nombreux types d'appareils permettant ce genre d'expériences. La particularité de la presse de Griggs réside dans l'utilisation d'un corps solide pour transmettre la pression de confinement. Les autres appareils de haute pression utilisent souvent un gaz comme milieu de pression.

### 2.1 Intérêt présenté par l'utilisation d'un solide.

La relative facilité d'emploi d'un milieu de confinement solide par rapport à celui d'un milieu gazeux est un facteur important. Le milieu de confinement idéal serait celui qui, porté à haute pression et haute température, retransmettrait intégralement la pression à l'échantillon. Pour cela, il faut que ce milieu de confinement ait un module de cisaillement  $\mu$  nul, ce qui est vérifié dans le

cas des fluides. Ainsi, un échantillon placé dans un milieu gazeux sous pression sera lui aussi soumis à cette même pression. La différence essentielle entre les milieux solides et gazeux est la compressibilité du gaz. La compression du gaz nécessite une infrastructure plus lourde que celle utilisée pour la mise sous pression d'un solide. Le caractère détonant dû au gaz comprimé complique également la mise en oeuvre d'un tel procédé.

Outre cet aspect dangereux des presses à gaz, il faut savoir que ce type d'appareil est limité en pression (de l'ordre de 1 GPa) en raison des fuites difficiles à éviter. Un milieu solide ne présente pas ces inconvénients du fait de son incompressibilité. Pour que la pression autour de l'échantillon soit de type hydrostatique, il faut choisir un solide dont le comportement est proche de celui d'un fluide dans les conditions expérimentales prévues.

La presse triaxiale de Griggs permet d'obtenir des pressions de confinement de l'ordre de 2,5 GPa et des températures supérieures à 1500°C.

L'absence de fuite dans les appareils à milieu solide permet des durées expérimentales plus longues que celles permises dans les appareils à gaz.

## 2.2 Description générale de la presse de Griggs.

La presse triaxiale de Griggs (1967) comporte un bâti où repose une enceinte contenant l'assemblage (fig. 3.2; photo III.1). Deux pistons concentriques permettent d'obtenir d'une part la mise en pression du milieu de confinement et d'autre part la contrainte uniaxiale sur l'échantillon.

Il existe plusieurs types d'assemblages mis au point par les différents laboratoires équipés d'une presse de Griggs. Toutefois, de manière générale, l'assemblage comporte un corps solide (NaCl, pyrophyllite, talc, BN,...) qui transmet à l'échantillon les pressions dues à la descente du piston, un four en graphite placé dans le milieu solide, un ou plusieurs thermocouples et la partie centrale constituée de l'échantillon placé dans une chemise de platine et compris entre deux pistons d'alumine (fig. 3.2).

## 3. LES PARAMETRES ( P,T, $\sigma$ , $\epsilon$ )

### 3.1. La température

L'échantillon est chauffé par un four cylindrique en graphite situé entre les deux cylindres de sel. Le four est moins épais à ses extrémités qu'au centre afin de limiter le gradient vertical de température. Les contacts électriques sont assurés aux extrémités du four par des rondelles de cuivre. La partie contenant la chambre de pression est isolée de l'embase par une feuille de mica ou de bristol, l'embase étant également isolée du bâti de la presse par une seconde feuille de mica. Le moindre court-circuit empêche évidemment toute possibilité de chauffer. Le courant est délivré par un transformateur (220V 0-10 V, 300 A).

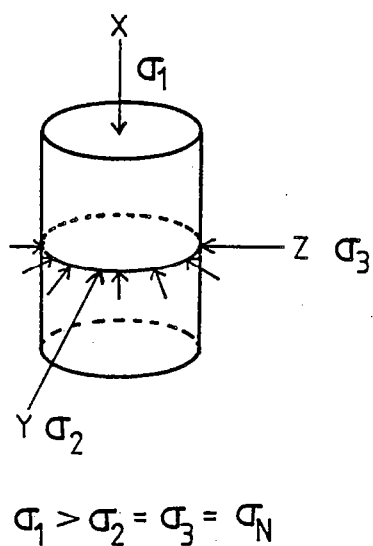


Fig. 3.1 : Etat de contrainte dans un test de compression triaxiale.

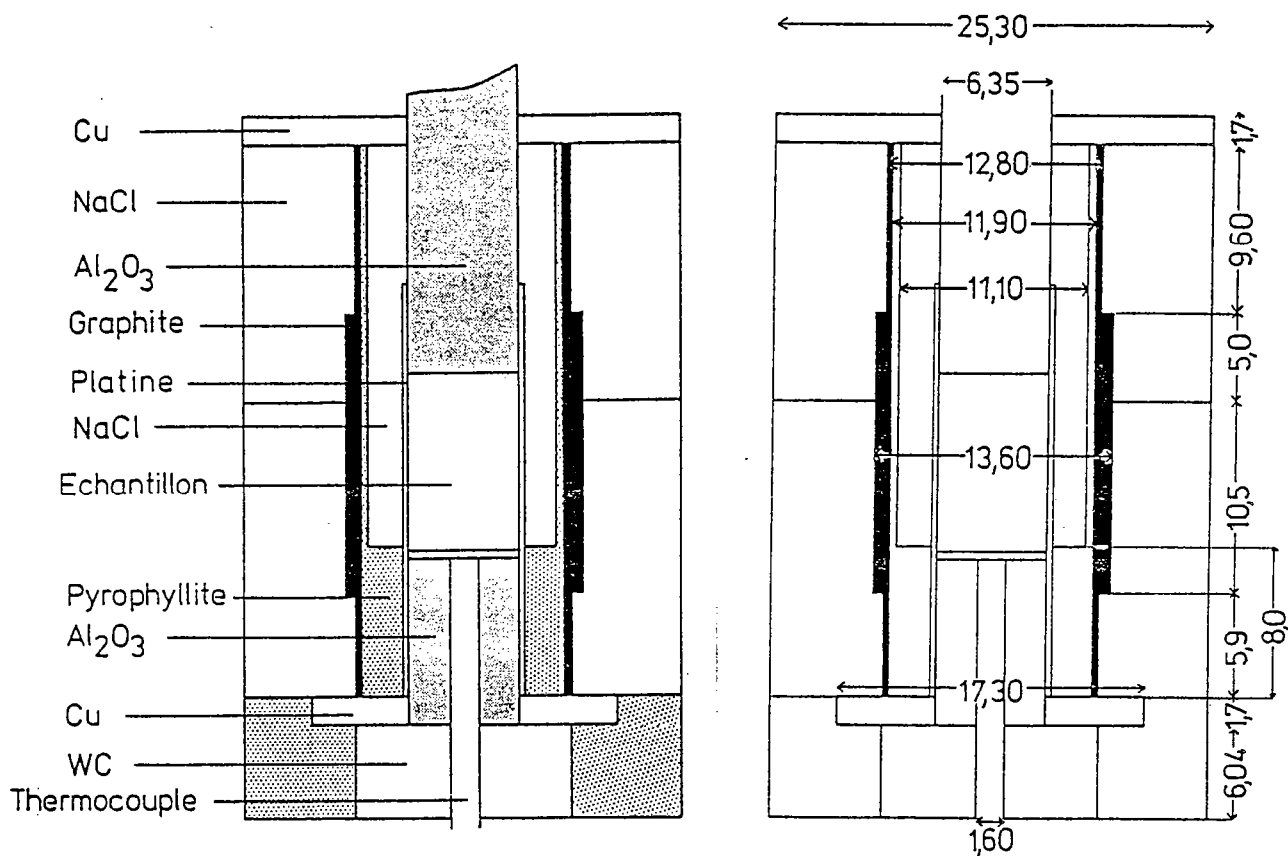


Fig. 3.2 : Assemblage utilisé dans la presse triaxiale de Griggs (1967) du laboratoire de Rennes (cotes en mm).

### 3.1.1. Mesure de la température

La température au centre du dispositif est mesurée par un thermocouple en platine-platine rhodié (Pt,Pt-Rh 10 %). Le thermocouple est placé dans une gaine d'alumine ( $Al_2O_3$ ) qui le protège de la rupture et des attaques chimiques (corrosion par le chlorure de sodium). L'extrémité de la gaine est bouchée par un ciment constitué de gel de silice, de moviol et de poudre d'alumine. Dans le choix de la position du thermocouple dans l'assemblage, il est important de tenir compte des gradients de température. Plusieurs possibilités sont offertes (fig. 3.3):

1. Le thermocouple arrive au contact de la chemise de platine. La gaine d'alumine possède un coude dans le milieu de confinement, position fragile à cause des contraintes de cisaillement existant dans ce dernier. La corrosion peut être très rapide au niveau du coude. La prise de mesure est cependant la meilleure qu'on puisse faire (fig. 3.3a).

Statistiquement, cette solution n'est pas satisfaisante car un grand nombre de thermocouples se sont cassés au cours d'expériences.

2. Dans les assemblages de Christie (1979), le thermocouple est placé à la base de l'échantillon. Une mesure préalable de la différence de température entre le centre de l'échantillon et l'endroit où la prise de mesure doit être réalisée. C'est un inconvénient par rapport à la mesure directe au contact de l'échantillon mais la durée de vie du thermocouple est beaucoup plus grande puisqu'il se trouve protégé des contraintes de cisaillement liées à la pression (fig. 3.3b).

3. On peut aussi placer le thermocouple dans l'axe de l'échantillon et à sa base. La température a été calibrée (fig. 3.3c) et nous avons adopté cette solution.

### 3.1.2. Calibration de la température ( $P= 0,1$ à $0,2$ GPa)

A l'intérieur du four, la température est stabilisée à une valeur choisie, grâce à un système de régulation. La calibration a été réalisée en prenant les valeurs de la température de régulation dans trois positions différentes à l'intérieur d'un échantillon percé et pour une tension donnée (fig. 3.4a).

1. Une première calibration qui n'a pas été menée à terme à cause d'un problème technique a montré que les caractéristiques du four avaient changé entre deux séries de mesures (mesures effectuées à la base de l'échantillon):

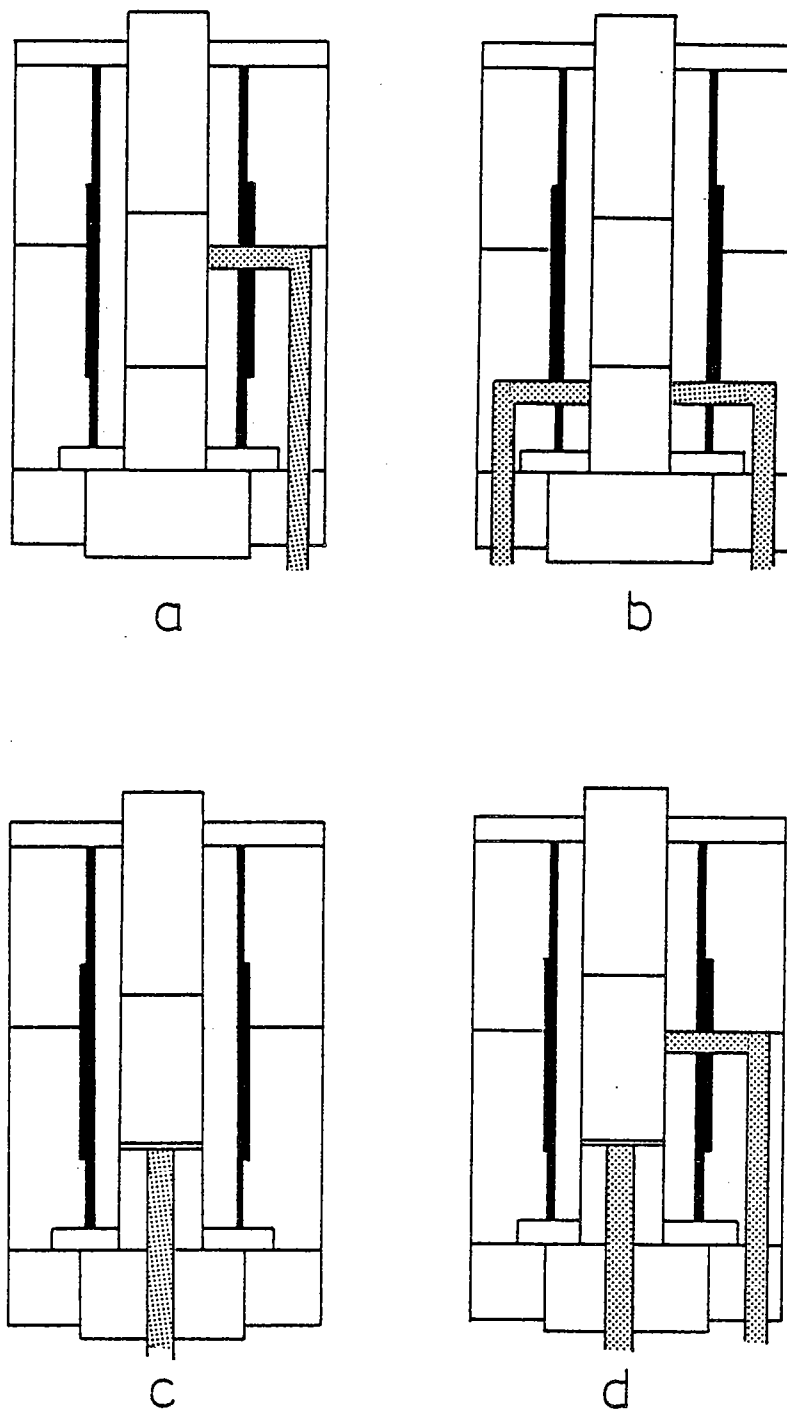
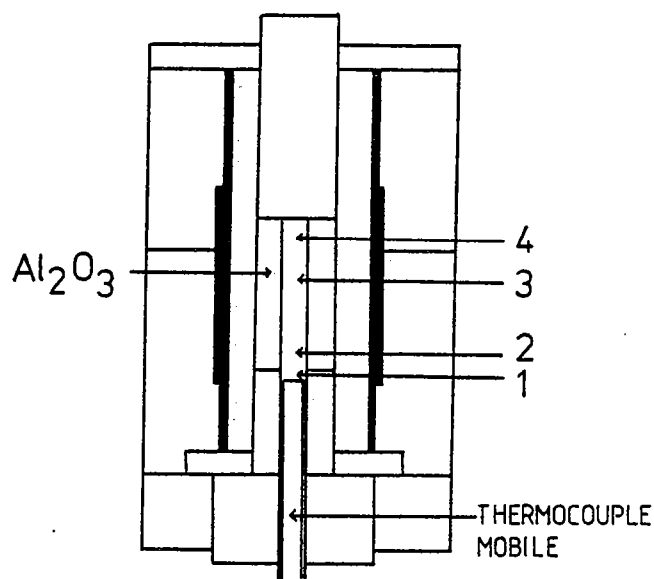
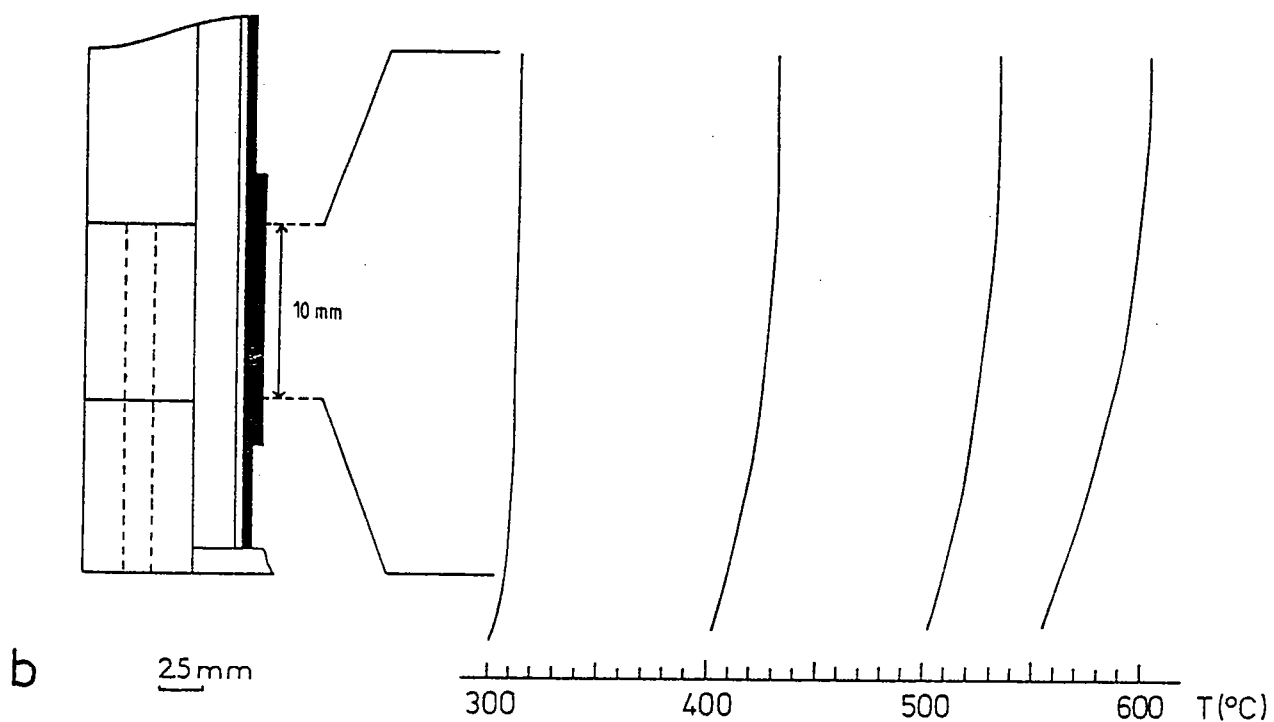


Fig. 3.3 : Schémas montrant les emplacements possibles des thermocouples:  
 a) position latérale et centrée par rapport à l'échantillon.  
 b) position latérale à la base de l'échantillon.  
 c) position axiale.  
 d) combinaison de a) et c).



a

MESURE DU GRADIENT  
DE TEMPERATURE



b

Fig. 3.4 : a) Dispositif utilisé pour la calibration de la température à l'intérieur du four. L'échantillon est remplacé par un cylindre d'alumine.  
b) Mesure du gradient vertical de température dans l'échantillon.

T (°C)	Tension (V) 1ères mesures	Tension (V) 2èmes mesures
400	3,85 - 4,20	4,26 - 4,65
500	4,08 - 4,47	4,68 - 5,08

2. La seconde calibration a été réalisée dans un assemblage en chlorure de sodium. Entre le milieu de l'échantillon et l'endroit où se fera la mesure (1 mm sous la base), la différence de température est de l'ordre de 30°C (fig. 3.4b):

Tension de régulation (V)	Température en °C			
	1mm sous la base de l'éch. (1)	Base (2)	Milieu (3)	Haut (4)
3,67 à 3,94	301	306	309	310
3,98 à 4,32	397	404	426	428
4,26 à 4,74	500	506	520	530
4,57 à 5,07	-	-	590	600

3) La troisième calibration a été réalisée dans un assemblage en pyrophyllite:

Tension de régulation (V)	Température °C	
	0,5mm sous la base (1')	Milieu (3)
3,60 à 3,82	275	300
4,02 à 4,38	400	430
4,18 à 4,59	456	500
4,33 à 4,74	500	530
4,50 à 4,92	550	600
4,59 à 5,12	600	640



Entre la base de l'échantillon (0,5 mm sous la base) et son centre, le gradient de température est de 30-40°C environ. Cette valeur est très comparable à la précédente.

La mesure de la température à la base de l'échantillon est loin d'être la meilleure. Pour avoir un bon contrôle de la température, il serait préférable d'avoir deux thermocouples, l'un mesurant la température au contact du platine et à mi-hauteur de l'échantillon et l'autre à sa base servant de repère si le premier casse. Dans le laboratoire de Christie (1979), on utilise même trois thermocouples, dans les trois positions définies ci-dessus.

### 3.2. La pression de confinement

Il s'agit de mettre sous pression de l'huile qui fait descendre un piston. Ceci est fait à la main. La surface d'application de l'huile sur ce piston est de 174,95 cm<sup>2</sup>, piston qui retransmet la pression sur un assemblage, contenant l'échantillon, et dont la surface est de 4,75 cm<sup>2</sup>. Le rapport des surfaces est inversement proportionnel au rapport des pressions et donc, connaissant la pression d'huile appliquée, on peut en déduire la pression exercée sur l'assemblage (i.e. la pression de confinement). Ce rapport est égal à 36,75; une jauge de pression d'huile (graduée en PSI, livre par pouce carré = 6,89 10<sup>-6</sup> GPa) est montée sur la presse. Ainsi, si on applique 1000 PSI de pression huile, on obtient une pression de confinement de 0,253 GPa.

Cette valeur est théorique et doit être pondérée par le fait qu'il existe, d'une part, des frictions sur les parois de l'enceinte (ou chambre de pression) et, d'autre part, parce que le milieu de confinement solide n'a pas un comportement parfaitement hydrostatique.

### 3.3. Contrainte

La mesure de la contrainte (fig. 3.5) se fait par une jauge placée dans la cellule de charge. On détermine ainsi globalement la charge appliquée et les frictions du système. Il faut donc retrancher les frictions à la mesure pour obtenir la charge corrigée, à partir de laquelle est ensuite calculée la contrainte déviatorique ( $\sigma_1 - \sigma_3$ ).

La cellule a été calibrée et, pour une charge de 7 tonnes, la réponse de la jauge est de 19,2 mV. On a donc l'équivalence charge-réponse de la jauge: 1 mV = 364,58 kg. La charge applicable sans dommage pour la presse ne doit pas excéder 13125 kg soit 36 mV.

La surface de l'échantillon, où cette charge est appliquée, vaut 0,316 cm<sup>2</sup> ( $\varnothing = 6.35$  mm), ce qui correspond à une pression de 0,115 GPa pour 1 mV enregistré sur l'échelle des contraintes.

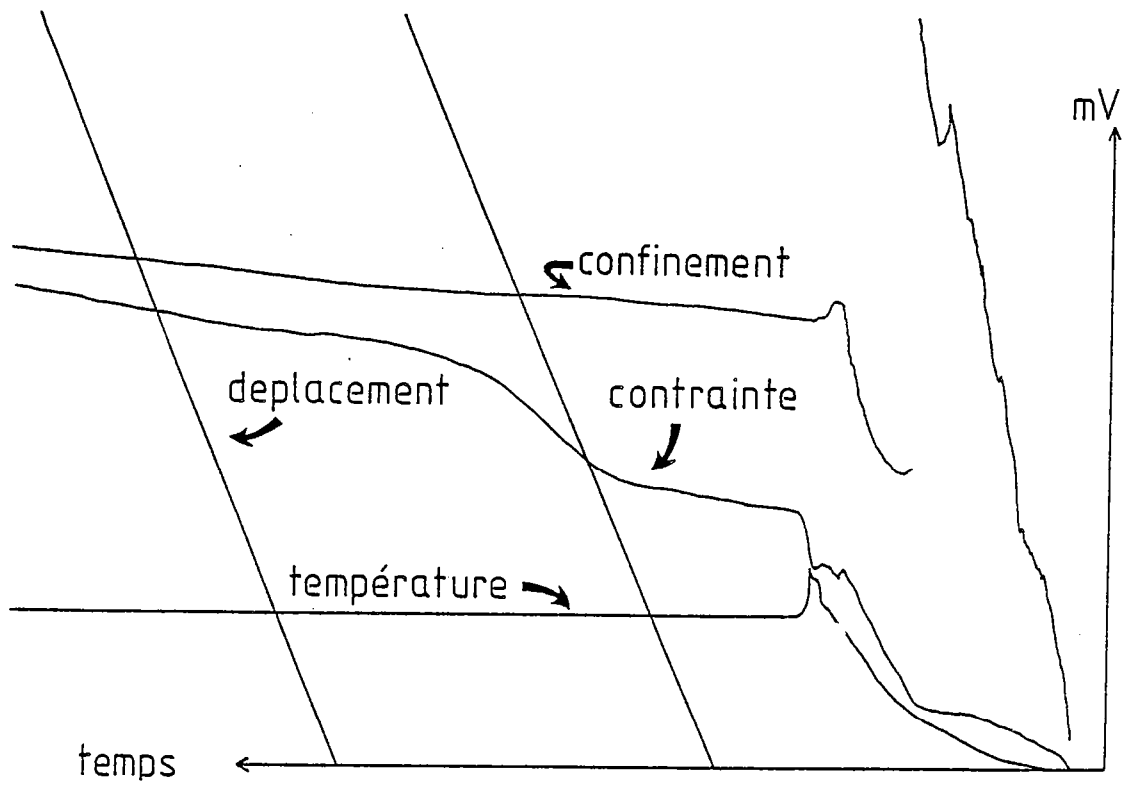


Fig. 3.5 : Enregistrement de la température, de la pression de confinement, de la contrainte et du déplacement du piston interne.

Cette valeur enregistrée comporte donc les deux termes: contrainte appliquée + frictions. Les frictions du système peuvent être mesurées à partir de la courbe de contrainte.

Il faut procéder de la manière suivante: après avoir porté la température et la pression de confinement à leurs valeurs finales, on approche du contact (carbure de tungstène et alumine) à une vitesse élevée; on enregistre alors (dès la mise en marche du moteur) une forte augmentation de la contrainte, qui correspond aux frictions du système. La contrainte se stabilise et, au contact, augmente à nouveau. On arrête alors le moteur; on inverse le système et on éloigne le piston à la même vitesse. La contrainte chute et on laisse le piston remonter jusqu'à ce que la contrainte augmente à nouveau pour se stabiliser. On arrête le moteur. La valeur X (fig. 3.6a) correspond à deux fois la valeur de la charge "fictive" due aux frictions. La valeur de la friction est variable. On poursuit l'expérience en prenant des vitesses de déplacement plus petites.

### 3.4. Déformation

La déformation est déterminée à partir de la mesure du déplacement du piston. Elle peut être obtenue grâce à une jauge (fig. 3.6b). Ainsi, sur l'échelle 500 mV, 1 mm de déplacement correspond à une augmentation de 250 mV. On peut également suivre ce déplacement à l'aide d'un comparateur qui mesure en permanence la distance entre une pièce solidaire du piston et une pièce solidaire du bâti (immobile). Le meilleur contrôle de la déformation finie de l'échantillon est la mesure de celui-ci avant et après déformation. Le point de départ de la déformation est le moment où on enregistre une forte augmentation de contrainte correspondant à la mise en contact des pistons de carbure de tungstène et d'alumine. Si on néglige toutes les frictions dans l'assemblage (cf. paragraphe 4), on constate que la déformation théorique (lecture du déplacement du piston) diffère de la déformation finie de l'échantillon. Cela est dû à la déformation élastique de plusieurs pièces de la presse de Griggs.

Soit  $F_x$  la charge différentielle axiale  
 $l_d$  la distorsion élastique de l'appareil  
 $l_T$  le déplacement total du piston.

La distorsion élastique de la presse s'exprime de la façon suivante:

$$l_d = F_x \times k_a$$

$k_a$ : constante de ressort de l'ensemble des pièces de la presse

$$k_a = (\delta l / \delta F)_1 + (\delta l / \delta F)_2 + (\delta l / \delta F)_3$$

$(\delta l / \delta F)_1$ : déformation du bâti de la presse

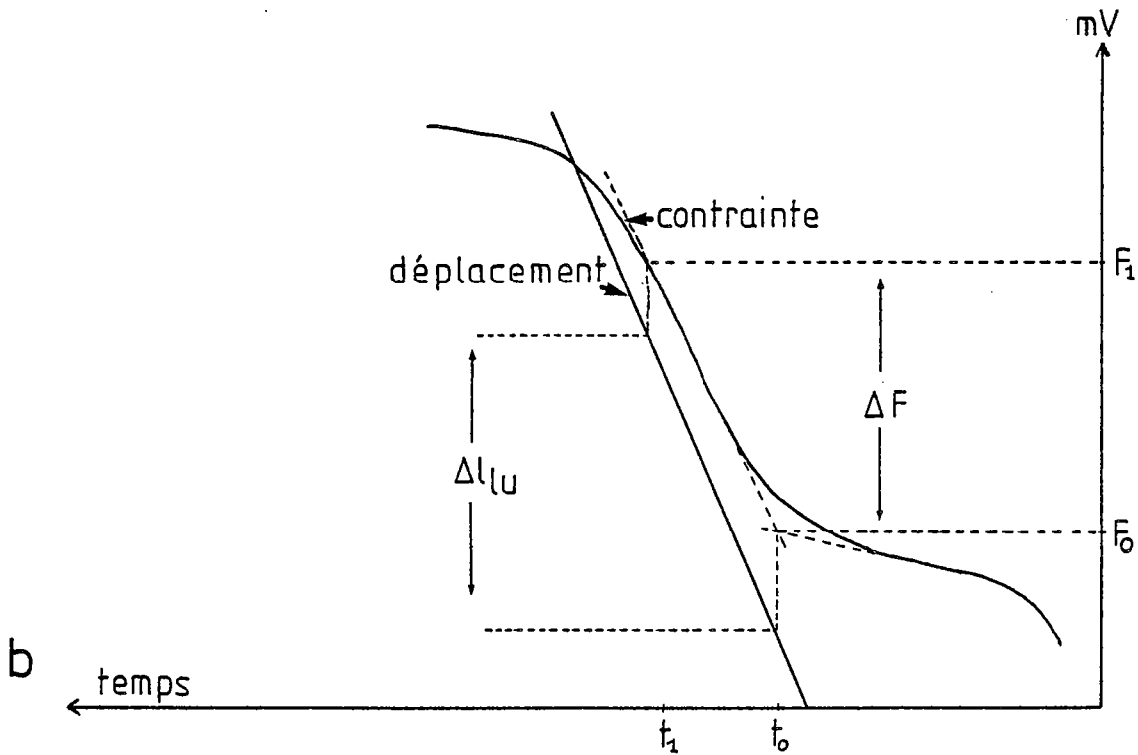
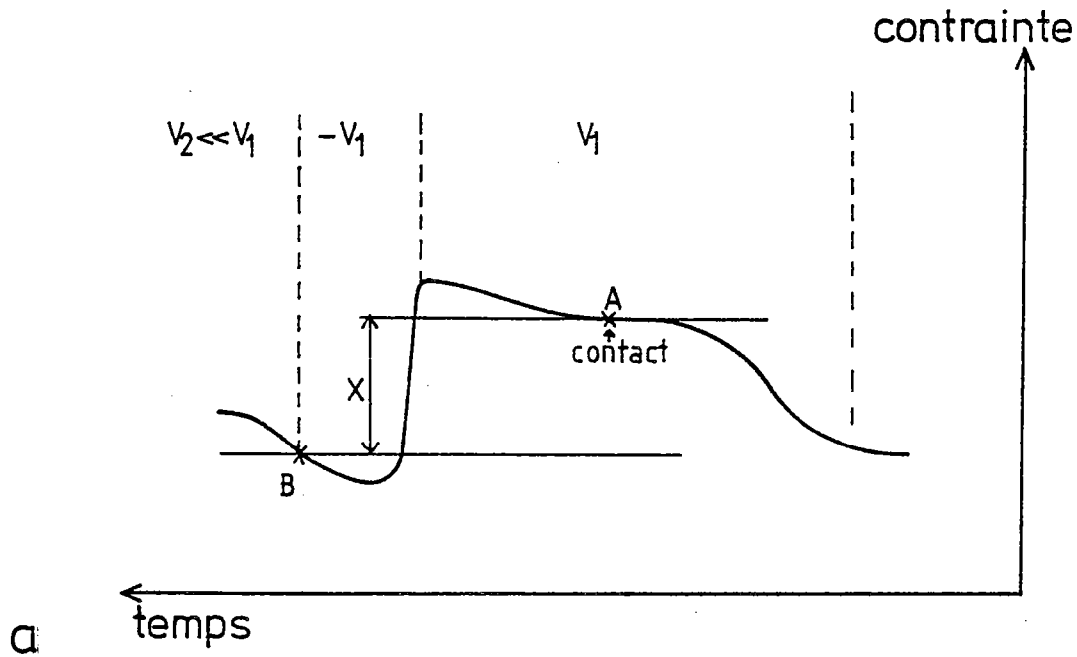


Fig. 3.6 : a) Estimation des frictions ( $X/2$ ) à vitesse de déformation constante  $V_1$ . (Courbe contrainte =  $f(t)$ ).  
 b) Courbe contrainte-déplacement.  $\Delta F$  : charge différentielle axiale.  
 $\Delta t_{lu}$  : déplacement total du piston.

$(\delta l/\delta F)_2$ : déformation des céramiques ( $Al_2O_3$ )  
 $(E_{Al_2O_3} = 3,5 \cdot 10^5 \text{ N/mm}^2)$ .

$(\delta l/\delta F)_3$ : déformation du carbure de tungstène (négligeable)

Des tests réalisés au laboratoire de Griggs ont montré que:

$$(\delta l/\delta F)_1 = 7,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm/kg et } (\delta l/\delta F)_2 = 0,113 \cdot 10^{-6} \text{ cm/kg}$$

On a donc la relation entre la charge appliquée et la distorsion élastique de la presse:

$$l_d = 7,243 \cdot 10^{-6} \text{ (cm/kg) } \times F_x \text{ (kg)}$$

La charge appliquée est déduite de la mesure de la contrainte, 1 mV sur cette échelle correspond à 364,58 kg.

Soit  $l_0$  la longueur initiale de l'échantillon; son raccourcissement relatif s'exprime ainsi :

$$\epsilon = (l_r - l_d) / l_0$$

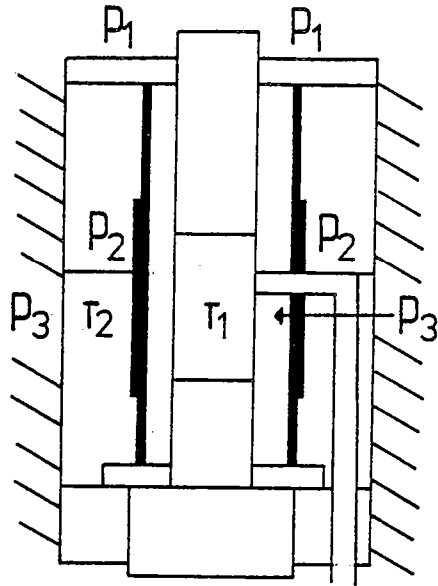
La contrainte uniaxiale différentielle appliquée à l'échantillon est:

$$(\sigma - P) = F_x(1 - \epsilon)/A_0$$

$A_0$  section initiale de l'échantillon.

#### 4. CORRECTIONS DE PRESSION ET DE CONTRAINTE

Plusieurs milieux solides ont été utilisés pour transmettre la pression de confinement (Edmond et Paterson, 1971; Johannes, 1973, 1978). Les solides les plus couramment utilisés sont le chlorure de sodium, le chlorure d'argent, la pyrophyllite, le talc, le nitrure de bore et aussi certains verres céramiques. Chacun d'eux possède un module de cisaillement différent. Pour que la pression à laquelle est soumis l'échantillon (pression effective) soit égale à la pression exercée par le piston (pression nominale), il faudrait que ces solides aient un comportement fluide, c'est-à-dire un module de cisaillement égal à 0 en tout point. Or, les milieux solides utilisés ont un module de cisaillement non nul. Ceci entraîne des frictions entre le milieu solide et les pièces avec lesquelles il est en contact (piston mobile, échantillon, bord de l'enceinte). Il en résulte des variations de l'état de contrainte à l'intérieur du milieu solide. Ces variations sont encore amplifiées par le fait qu'un gradient de température à l'intérieur du milieu solide entraîne un gradient du module de cisaillement de celui-ci.



$$P_1 > P_2 > P_3$$

$$T_1 > T_2$$

Fig. 3.7 : Relation entre pression de confinement théorique ( $P_1$ ) et réelle ( $P_3$ ). La différence entre  $P_3$  et  $P_1$  est due aux frictions et à la limite élastique du milieu de confinement.

Au total, on a donc (fig. 3.7):

- un gradient radial dû, d'une part, au gradient de température et, d'autre part, aux frictions sur le bord de l'enceinte.
- un gradient vertical dû à la nature du milieu de confinement.

#### 4.1. Frictions entre le bord de l'enceinte et le milieu de pression

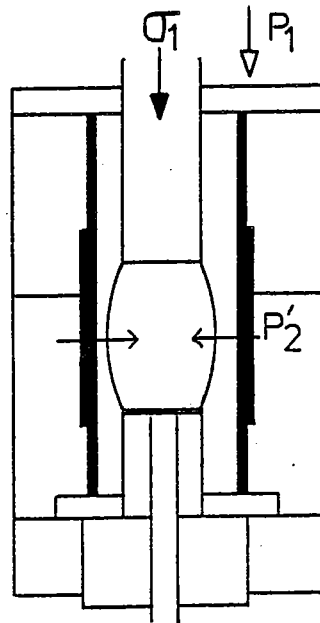
Edmond et Paterson (1971) ont étudié les contraintes de cisaillement qui existent parallèlement au bord de l'enceinte et qui ont tendance à augmenter avec la résistance au cisaillement (shear strength) du milieu pour des pressions supérieures à 1-2 GPa. D'après ces auteurs, il est raisonnable de prendre les frictions sur la paroi, égales au "shear strength" du milieu dans les conditions pression-température de l'expérience.

Les frictions observées entre piston et cylindre par Edmond et Paterson (1971) correspondent généralement à 1 % de la pression nominale (0,01 GPa pour 1 GPa). Pour limiter les frictions entre le milieu de confinement et la paroi de l'enceinte, on place entre eux une feuille de plomb de très faible épaisseur (0,05 mm). Edmond et Paterson (1971) ont calculé qu'avec une pression de confinement de 1,5 GPa, sans plomb, les frictions sont égales à 0,13 GPa alors qu'en présence de plomb, elles sont ramenées à 0,03 GPa (milieu solide: talc). On peut encore améliorer le glissement sur la paroi en la lubrifiant avec du sulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ). Tullis (1971) a également étudié l'effet de  $\text{MoS}_2$  et du plomb sur la pression, au moyen de la transition Bismuth I Bismuth II. Elle montre qu'en présence de plomb et de  $\text{MoS}_2$ , la différence entre pression expérimentale et pression théorique vaut 0,33 GPa alors qu'elle est égale à 1,1 GPa avec  $\text{MoS}_2$  seul. Les valeurs indiquées prennent également en compte le "shear strength" du milieu. Cette lubrification revêt un intérêt particulier dans les expériences qui nécessitent que la pression soit augmentée à basse température.

#### 4.2. Gradient radial de pression

Il est dû aux frictions que nous venons d'exposer mais aussi au gradient de température entre le centre et le bord de l'assemblage. Si l'échantillon est à 1 000°C, la température au bord de l'enceinte n'excède pas 200-400°C (Edmond et Paterson, 1971).

Dans la région centrale, à l'intérieur du four, les dimensions sont suffisamment petites pour que la température soit homogène et on peut considérer que les gradients de pressions sont négligeables.



$$\sigma_1 - P'_2 < \sigma_1 - P_1$$

contraintes déviatoriques  
réelle et mesurée

Fig. 3.8 : Effet de la déformation en barillet de l'échantillon sur la pression effective et la contrainte différentielle effective.



Si on considère le milieu compris entre le four et le bord de l'enceinte, la différence entre la contrainte axiale et la contrainte radiale dépend de la résistance du solide aux contraintes cisailantes. Cette résistance au cisaillement est liée au gradient de température.

Edmond et Paterson (1971) proposent un modèle pour évaluer la différence entre la pression nominale  $p$  et la pression effective  $p'$  sur l'échantillon:

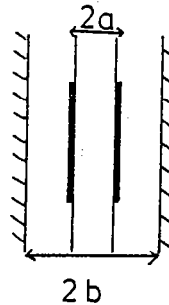
$$p' = p - C\sigma_0$$

$\sigma_0$ : limite élastique du milieu de confinement

$C$ : facteur constant qui dépend de la géométrie de la chambre de pression.

Dans un piston cylindre,

$$C = 1 - a^2/b^2$$



Dans le cas d'un assemblage utilisé dans la presse de Griggs,  $C$  est environ égal à 0,75. On considère que le four en graphite fait partie de la zone centrale. Prenons l'exemple du chlorure de sodium et de la pyrophyllite, à 0,8 GPa et 25°C. Pour une déformation de 20 %, Edmond et Paterson (1971) ont obtenu les valeurs suivantes:

$$\sigma_{0NaCl} = 0,1 \text{ GPa et } \sigma_{0pyro} = 0,4 \text{ GPa.}$$

On obtient donc:

$$p' = 0,8 - 0,075 = 0,73 \text{ avec du chlorure de Sodium}$$

$$p' = 0,8 - 0,3 = 0,5 \text{ avec la pyrophyllite.}$$

#### 4.3. Implications sur la déformation de l'échantillon

Si le module de cisaillement du milieu de confinement est différent de 0, l'échantillon est soumis à des contraintes non hydrostatiques et il se déforme.

Il existe un second effet: au cours de l'application de la contrainte uniaxiale, le milieu de confinement se déplace radialement du fait de la déformation en barillet de l'échantillon (fig.; 3.8). La composante radiale de la contrainte au bord de l'échantillon est augmentée de telle sorte que le gradient de contrainte initiale dans le milieu est inversé. L'échantillon se trouve alors soumis à une pression effective plus élevée que celle qu'on peut lire (pression nominale). la contrainte différentielle effective sera donc inférieure à celle indiquée d'une valeur estimée par Edmond et Paterson à  $4\sigma_0$ .

L'ensemble des incertitudes sur la pression et la contrainte montre bien le rôle important du milieu solide

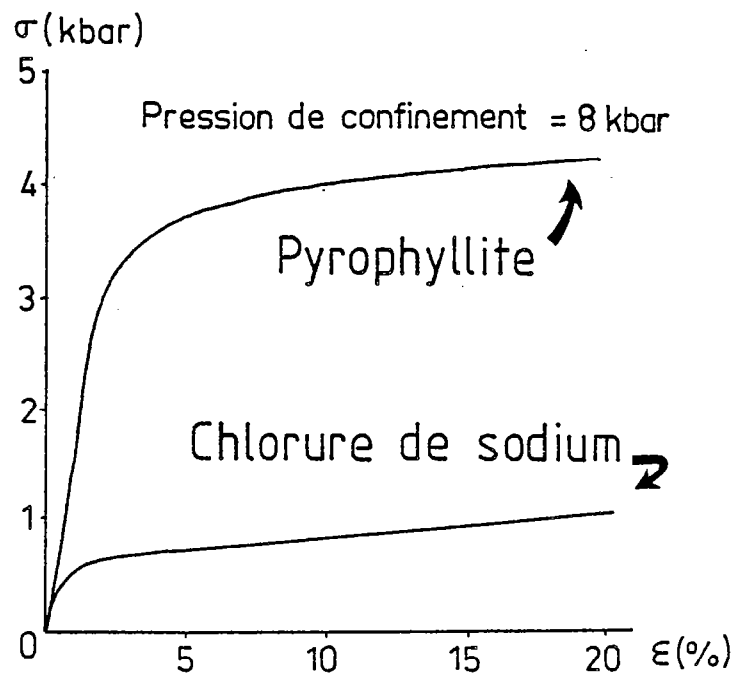


Fig. 3.9 : Courbes contrainte-déformation du chlorure de sodium et de la pyrophyllite établies par Edmond et Paterson (1971)

choisi pour retransmettre les contraintes. Ces milieux solides doivent donc satisfaire un certain nombre de conditions; Nous allons maintenant nous intéresser à ces solides dans le but de choisir celui qui convient le mieux dans des conditions pression-température précises.

#### 4.4. Le milieu solide de confinement

Edmond et Paterson (1971) ont étudié le comportement mécanique de plusieurs milieux solides sous l'effet de la pression de confinement. Les tests ont été effectués à la température ambiante, à des pressions de confinement allant jusqu'à 1 GPa et pour une déformation de 20 %. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

	Pyrophyllite	Talc	BN	Graphite	NaCl	AgCl
$\sigma_c$ (GPa)	0,4	0,25	0,3	0,27	0,1	0,05

Dans ces conditions, la pyrophyllite oppose la plus grande résistance à la pression alors qu'elle est très faible pour les halogénures, NaCl et AgCl (fig. 3.9).

Ces six matériaux présentent des comportements différents si la pression de confinement est modifiée. Ainsi la contrainte maximum subie par le chlorure de sodium ne varie pas si la pression de confinement est modifiée alors qu'elle double dans la pyrophyllite lorsque la pression de confinement passe de 0,2 à 0,8 GPa (Edmond et Paterson, 1971).

Ces résultats expérimentaux peuvent être extrapolés à 2,5 GPa et à haute température. Nous avons vu qu'il existait un gradient de température radial et que, près de la paroi de l'enceinte, la température ne dépassait pas 200 à 400°C pour une température au centre de 1 000°C. A de telles températures ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ), le seuil de plasticité du talc et de la pyrophyllite est à peu près le même qu'à température ambiante. Par contre, dans le cas du chlorure d'argent et du chlorure de sodium, dont le point de fusion est relativement bas ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ), les valeurs de contraintes obtenues à 25°C sont nettement supérieures à ce qu'elles sont à 200-400°C.

#### 4.5. Cas particuliers de la pyrophyllite et du chlorure de sodium

Ce sont les deux matériaux que nous avons utilisés pour réaliser nos expériences de déformation et de transition de phase. Pour comprendre leurs différences de comportement, il est important de connaître les caractéristiques de chacun d'eux.

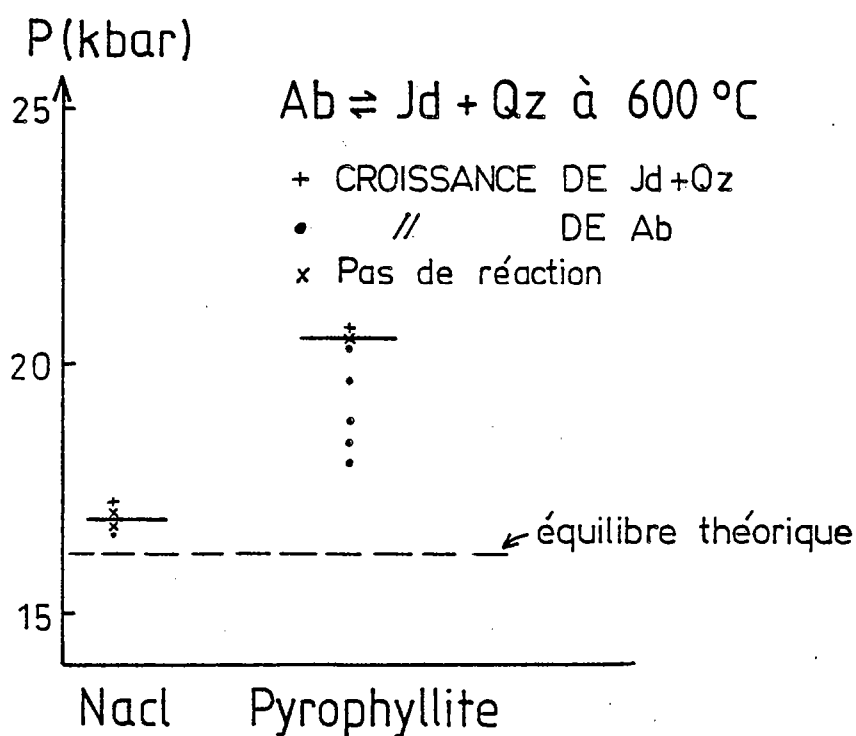
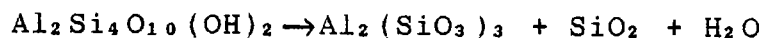


Fig 3.10 : Pression minimale nécessaire à la réalisation expérimentale de la transformation  $Ab \rightleftharpoons Jd + Qz$  à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dans le cas du chlorure de sodium et de la pyrophyllite (D'après Johannes, 1978).

La pyrophyllite est un phyllosilicate de formule  $\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ . voisin du talc,  $\text{Mg}_3 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ . C'est donc une phase hydratée qui, à pression ambiante et à  $650^\circ\text{C}$ , perd son eau selon la réaction:



La pyrophyllite est un minéral à symétrie monoclinique pseudo-hexagonale. Sa structure en feuillets ne permet que deux glissements indépendants parallèlement aux feuillets et il en résulte à basse température une déformation cataclastique sensible à la pression de confinement.

Le chlorure de sodium, NaCl, est un minéral à symétrie cubique. Ses systèmes de glissement sont plus nombreux que ceux de la pyrophyllite. A la température ambiante, le chlorure de sodium se déforme par glissement dans les plans (110). Les systèmes (100)<110> et (111)<110> ont également été observés (Carter et Hansen, 1983). Selon le critère de Von Mises (1928), il faut cinq systèmes de glissement indépendants pour qu'un solide polycristallin se déforme uniformément par glissements intracristallins. Cette condition est satisfaite pour le chlorure de sodium, pas pour la pyrophyllite.

De nombreux auteurs ont comparé les résultats obtenus, d'une part, avec le chlorure de sodium et, d'autre part avec la pyrophyllite. Johannes et Puhan (1971) ont transformé la calcite en aragonite à  $510^\circ\text{C}$  dans un piston cylindre. La pression de transition théorique est de 1,18 GPa. Avec un milieu de confinement en NaCl, la pression de transition est égale à 1,27 GPa et en présence de pyrophyllite 1,68 GPa. Mirwald et al. (1975) ont aussi étudiés les frictions dans un piston cylindre en fonction de la nature du solide et concluent que les halogénures cubiques sont préférables du fait de leur faible module de cisaillement. Il convient de choisir parmi ceux-ci celui dont le point de fusion est le plus près des conditions P,T de l'expérience car, près du point de fusion, le module de cisaillement est proche de 0. Le chlorure de sodium convient plusieurs centaines de degré sous son point de fusion. Johannes (1978) a établi une comparaison entre les pressions obtenues à partir de différents milieux solides (NaCl, AgCl, talc, pyrophyllite). Pour cette étude comparative, il a utilisé la transformation de phase entre albite, jadéite et quartz à  $600^\circ\text{C}$  et 1,62 GPa. Ses résultats montrent que seuls le chlorure d'argent et le chlorure de sodium transmettent correctement les pressions: elles sont surestimées de + 0,05 GPa, alors que la pyrophyllite donne des pressions surestimées de 0,45 GPa (fig. 3.10). Blacic (1971) a déterminé la somme des erreurs observées sur la pression de confinement:

Talc	T < $800^\circ\text{C}$	0,3 GPa
	T > $800^\circ\text{C}$	0,1 GPa
NaCl	T < $500^\circ\text{C}$	< 0,1 GPa
	T > $500^\circ\text{C}$	< 0,05 GPa.

Il y a donc une parfaite concordance des résultats en faveur du chlorure de sodium.

*Essais personnels et conclusion:*

La meilleure plasticité de chlorure de sodium à basse température ( $T < 600^{\circ}\text{C}$ ) est donc un critère important dans le choix du milieu solide. Nous avons constaté qu'en présence de pyrophyllite, la "pré-déformation" de l'échantillon pendant la mise en pression de confinement était plus importante qu'avec NaCl. L'utilisation du chlorure de sodium n'est toutefois pas permise au-delà de  $900^{\circ}\text{C}$  car on dépasse son point de fusion. La pyrophyllite ne convient pas non plus pour des températures supérieures à  $700^{\circ}\text{C}$  à cause de sa deshydratation (pyrophyllite  $\rightarrow$  mullite + quartz + eau).

En résumé, dans des conditions de températures inférieures à  $700^{\circ}\text{C}$ , nous conseillons l'emploi du chlorure de sodium pour sa bonne isotropie mécanique.

La pyrophyllite nécessite un pré-usinage suivi d'un recuit à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant une heure. Elle est ensuite usinée aux cotes finales. Les assemblages en chlorure de sodium sont constitués de sel fritté et ensuite usinés. Le frittage est réalisé en appliquant une charge de 25 tonnes dans une enceinte de  $5,73\text{ cm}^2$  contenant le sel. Les cylindres frittés vieillissent généralement mal et l'usinage devient délicat. Pour un assemblage fini, il faut compter une perte de 50 % (il faut manoeuvrer environ 2 000 fois le levier de la pompe pour obtenir ... 1 assemblage). D'un point de vue pratique, la préparation des assemblages en chlorure de sodium est beaucoup plus contraignante. L'autre inconvénient du sel est son pouvoir corrosif.

## 5. EXEMPLES

Si on prend le cas des expériences G52, G53, G61 et G62, réalisées avec un assemblage en NaCl, la déformation réelle des échantillons (déduite des mesures directes de l'échantillon) est voisine de la déformation théorique à laquelle on a retranché la déformation élastique de l'appareil. le tableau suivant montre cette différence entre déformations réelle et théorique.

	$\epsilon$ théorique	$\epsilon$ réelle
G52	35,8 %	34 %
G53	26,5 %	22,8 %
G61	1,7 %	1,1 %
G62	12,9 %	13 %

Pour les petites déformations, l'écart entre déformation théorique et déformation réelle est parfois élevé. En fait, pour ces petites déformations, les raccourcissements se situent dans le domaine d'incertitude lié aux écarts de

parallélisme entre les différentes pièces de l'assemblage (pistons d'alumine et échantillons). Cet écart peut atteindre 1/10 de mm, aussi lorsqu'on désire un raccourcissement de l'échantillon de cet ordre, il n'est pas étonnant d'obtenir des déformations réelles deux fois plus petites que celles lues sur l'enregistreur.

Les expériences G69, G70 et G71 étaient prévues sans déformation de l'échantillon. L'assemblage utilisé était en pyrophyllite. Dans ces trois cas, on constate une déformation respectivement de 14 %, 12 % et 15 % des échantillons. Ces déformations ne peuvent être imputées qu'aux frictions lors de la mise en pression de confinement des échantillons. La température était de 500°C dans les trois cas et la pression de 1,25 GPa pour les deux premières et 1,6 GPa pour l'autre. Ceci montre clairement le mauvais comportement de la pyrophyllite dans ces conditions de pression et température.

En résumé, les expériences de déformation donnent de bons résultats lorsqu'il s'agit de fortes déformations (> 20 %). Par contre, il est difficile de réaliser avec précision des déformations de l'ordre de 1 % puisqu'on se trouve dans le domaine d'incertitude de la presse.

## 6. PRESSE A MILIEU DE CONFINEMENT GAZEUX

Le laboratoire de mécanique des roches du Collège universitaire Londres est équipé d'une presse triaxiale à milieu de confinement gazeux. Cette presse a été utilisée pour réaliser les expériences de cinétique sur la transformation aragonite calcite avec ou sans déformation de l'échantillon. Une description succincte de cet appareil est présentée.

### 6.1. Pression de confinement

La différence fondamentale entre cet appareil et l'appareil de Griggs est donc l'utilisation d'un gaz comprimé pour transmettre la pression de confinement. Le gaz utilisé est l'azote comprimé à l'aide d'un système de trois pompes. L'appareil est conçu pour des pressions de 1,4 GPa ( $V_0/V=14000$ ). Un gaz comprimé de cette manière est très dangereux, aussi la presse se présente sous la forme d'une imposante enceinte cylindrique (photo 1) constituée de deux types d'acier. Un premier cylindre interne en acier très dur est entouré d'un second cylindre en acier plus mou.

L'échantillon ( $L \sim 10$  mm;  $\phi = 9,75$  mm) est placé dans une chemise de cuivre qui comprend également deux pistons d'alumine et deux pistons d'acier (fig. 3.11). Cet ensemble est prolongé, en bas et en haut par le piston central de la presse.

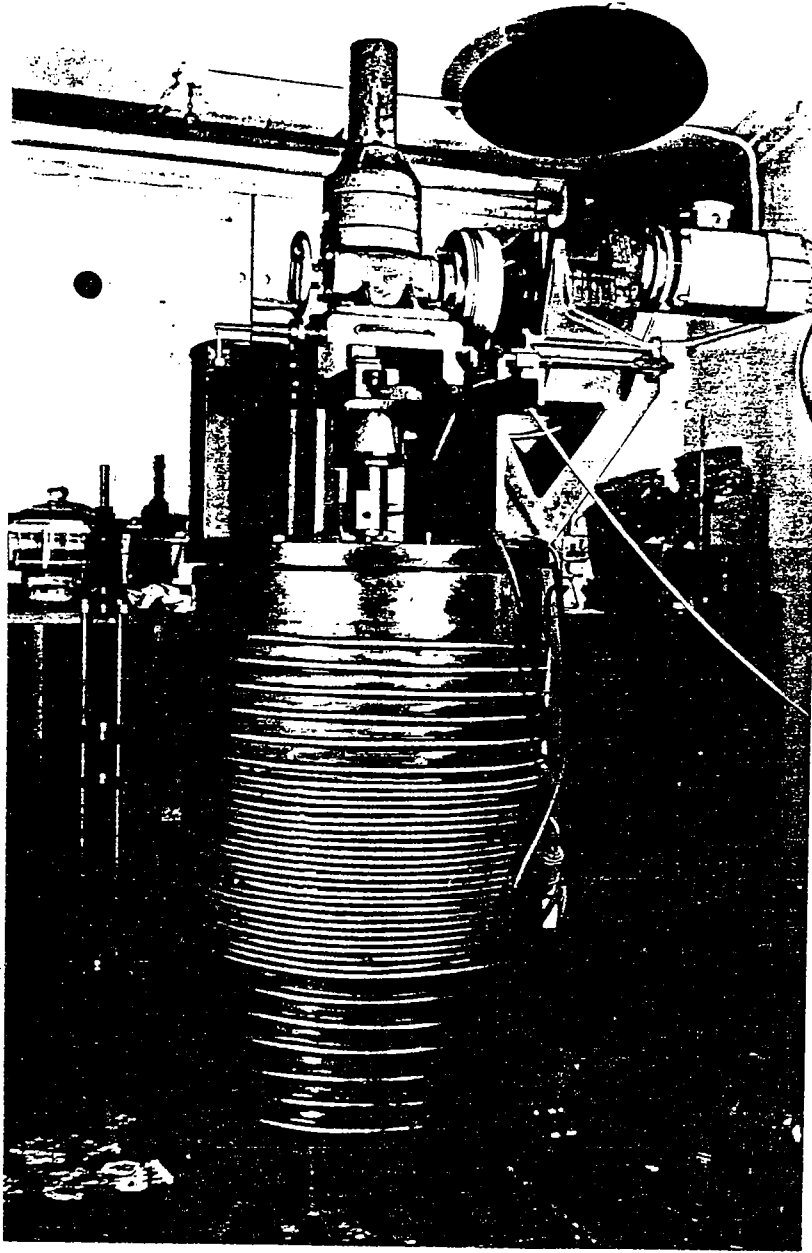


Photo III.2 : Presse à gaz (Université de Londres).



## 6.2. Température

Le chauffage est assuré par deux résistances placées très près de la chemise de cuivre. La température peut être supérieure à 1000°C et est mesurée par deux thermocouples en platine-platine rhodié placés l'un en bas, l'autre en haut de l'échantillon (fig. 3.11).

## 6.3. Contrainte

L'échantillon peut être déformé en descendant le piston central comme dans la presse de Griggs. Une jauge de contrainte permet d'enregistrer la contrainte en fonction du déplacement du piston. La vitesse de déformation peut être choisie entre  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-12} \text{ s}^{-1}$ .

## 6.4. Avantages et inconvénients de l'utilisation d'un gaz

### 6.4.1. *Avantages*

L'utilisation d'un gaz comme milieu de confinement permet d'avoir une valeur plus précise de la pression de confinement. L'incertitude sur la mesure de la pression dans la presse de Griggs est de l'ordre du kilobar alors que dans la presse à gaz elle est proche de 0,1 kbar. D'autre part, la pression est parfaitement homogène contrairement à celle transmise par un solide.

L'absence de friction entre le milieu de confinement et le piston central permet de mesurer précisément la contrainte déviatorique, d'où l'utilisation préférentielle des presses à milieu de confinement fluide pour la détermination des courbes contrainte-déformation.

Les thermocouples (thermocoax) sont situés dans une partie rigide de la presse, à l'abri des contraintes cisailantes dues au milieu de confinement. Il n'y a donc pas de problème de rupture.

### 6.4.2. *Inconvénients*

Le principal inconvénient est lié au gaz dont la compression n'est pas facile à réaliser. Outre le caractère dangereux de ce dispositif, la pression est limitée par les problèmes de fuites. Toutefois, les expériences que nous avons réalisées à 0,8 GPa étaient satisfaisantes, la pression restant constante. Cependant pour des valeurs plus élevées de celle-ci, il est nécessaire de réinjecter du gaz pour conserver une valeur constante de la pression. A haute température ce phénomène s'accroît.

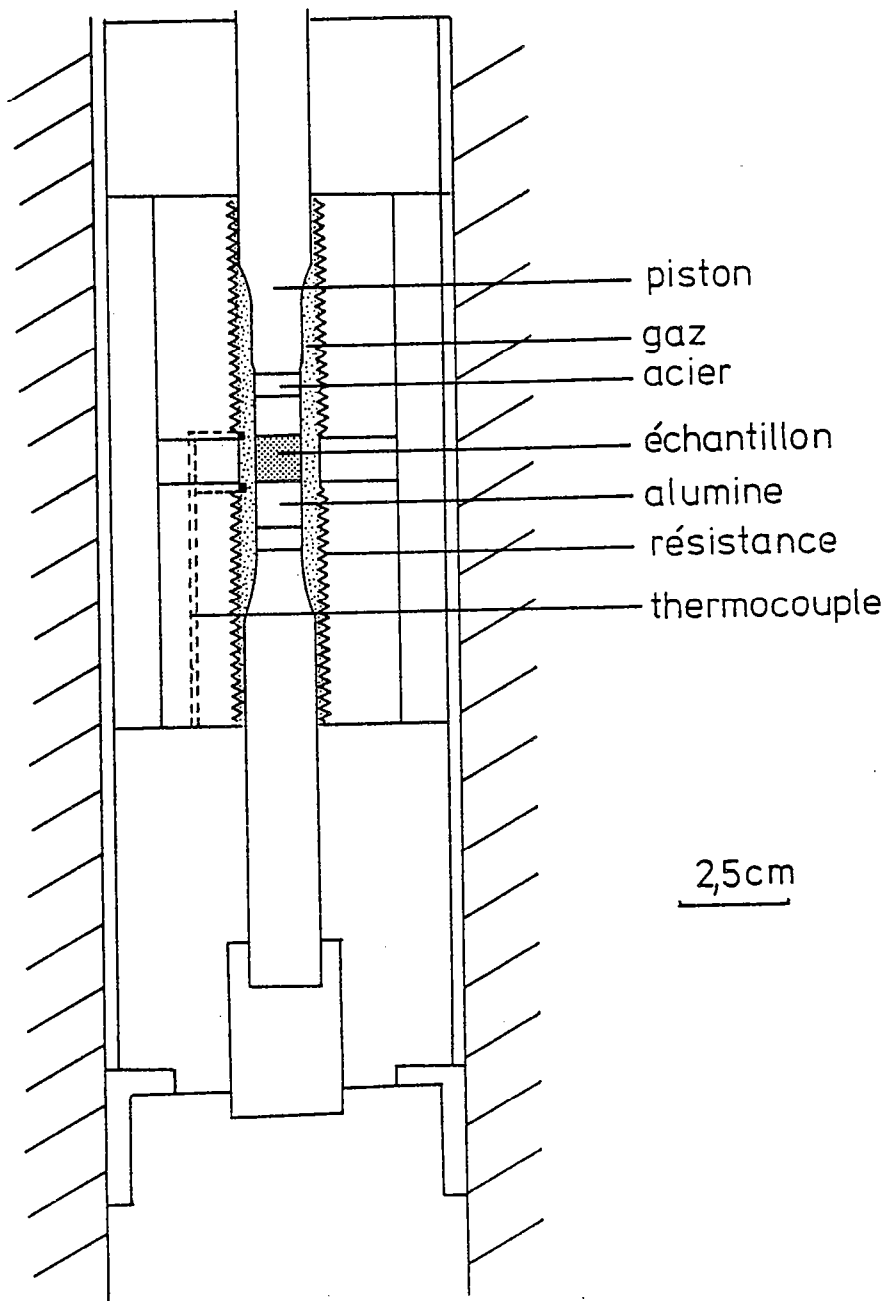


Fig. 3.11 : Schéma simplifié de la partie centrale de la presse à milieu de confinement gazeux (UCL).

## 7. CONCLUSION

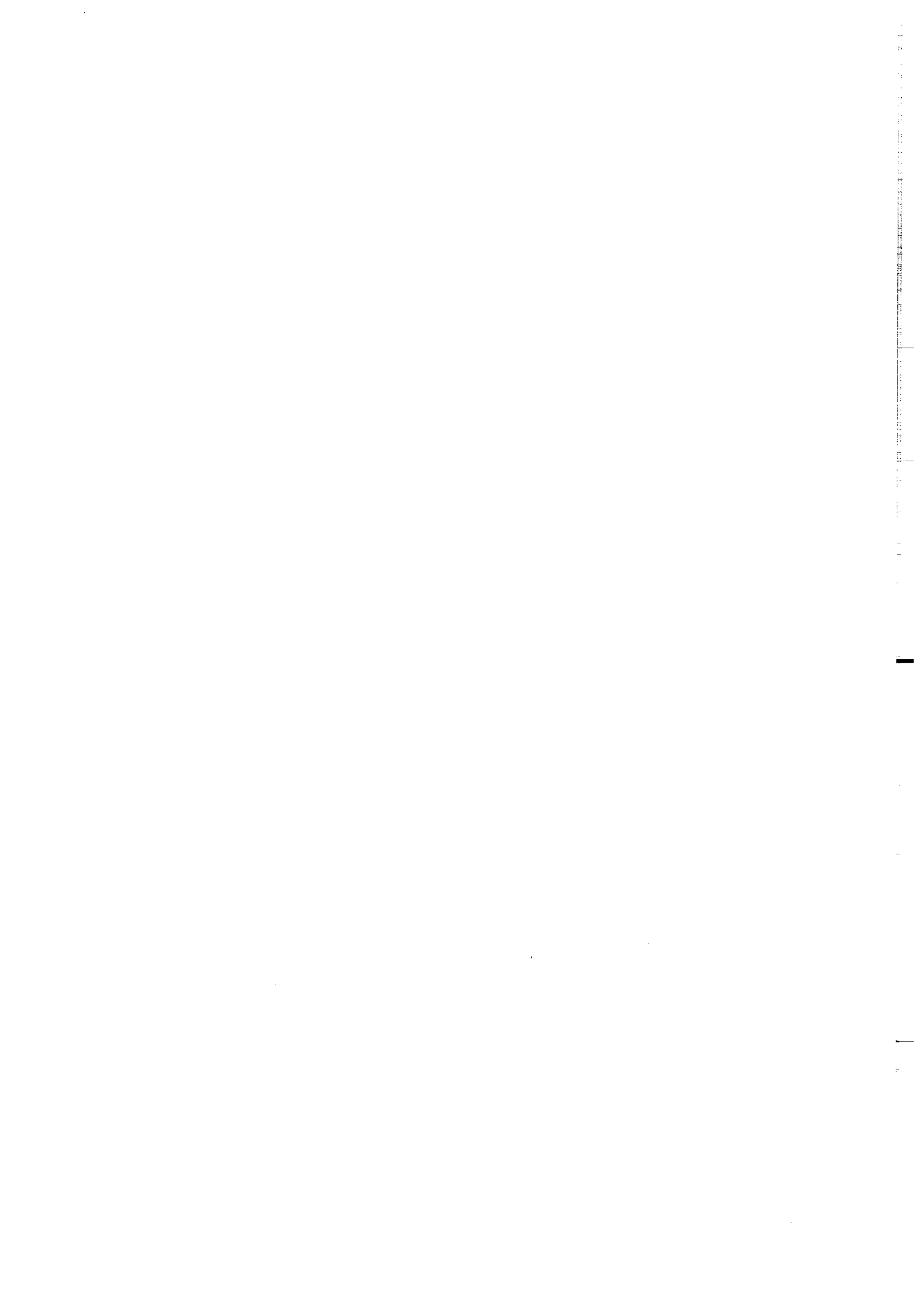
L'essentiel de ce travail a été réalisé avec la presse triaxiale de Griggs (1967) dont nous avons dû modifier l'assemblage afin de l'adapter à nos besoins, c'est à dire à des expériences de haute pression et de relativement basse température.

L'utilisation du chlorure de sodium a représenté un progrès par rapport à l'utilisation de la pyrophyllite. Il permet une pression plus isotrope autour de l'échantillon et évite une pré-déformation de celui-ci au moment de la mise sous pression de confinement. Cette pré-déformation a également été réduite par l'emploi d'un cylindre en platine de très faible épaisseur ( $\sim 0,2$  mm) autour de l'échantillon.

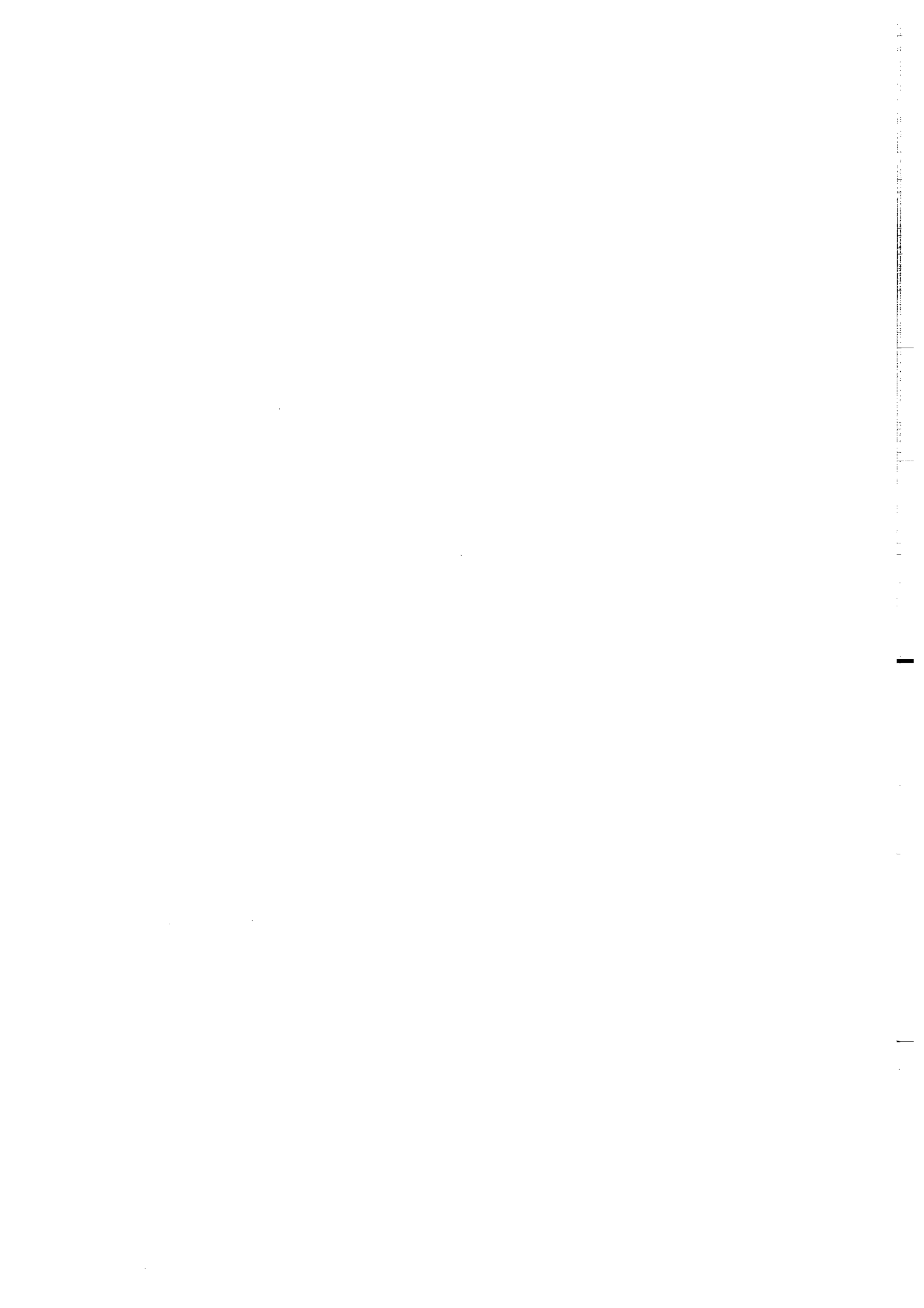
Les frictions internes dans le milieu solide sont réduites par l'utilisation du chlorure de sodium, mais il en subsiste toujours et elles sont inévitables. Seul un fluide peut retransmettre intégralement la pression à l'échantillon. Les frictions étant difficilement estimables, il y aura toujours une incertitude sur la pression de confinement à laquelle est réellement soumis l'échantillon. Cet inconvénient par rapport aux presses à milieu gazeux est contrebalancé par les limites en pression (2,5 GPa pour la presse de Griggs) supérieures à celles des presses à gaz actuelles (1,4 GPa).

Les thermocouples ont posé de nombreux problèmes au cours de ce travail et les différents essais d'emplacements nous ont conduit à placer un thermocouple dans l'axe des pistons et de l'échantillon. Cette position évite la rupture du thermocouple mais ne donne pas une bonne mesure de la température dans l'échantillon. Nous suggérons d'ajouter un second thermocouple dans le milieu de confinement (comme dans les assemblages de Christie, 1979).

Deux types d'expériences sur la transition calcite-aragonite ont été réalisées au cours de ce travail; certaines avaient pour but d'étudier le mécanisme de la transition par M.E.T. et ont été effectuées avec la presse triaxiale de Griggs. D'autres devaient permettre de déterminer l'effet de la déformation sur la cinétique. Ces expériences nécessitent une bonne précision des conditions pression-température. C'est la raison pour laquelle la presse à milieu de confinement gazeux a été choisie.



## CHAPITRE IV



## MECANISME DE LA TRANSITION CALCITE- ARAGONITE

### MICROSTRUCTURES INDUITES PAR LES CONTRAINTE DE TRANSFORMATION

Dans le chapitre II, nous avons montré que la transition calcite-aragonite est l'une des mieux étudiées parmi les systèmes polymorphiques d'intérêt géologique (Carlson, 1983). On dispose ainsi d'un grand nombre de données expérimentales concernant la cinétique et le mécanisme de la réaction (Carlson, 1983; Rubie et Thompson, 1985).

L'objet de ce chapitre est d'étudier expérimentalement le mécanisme de la transition calcite-aragonite. Deux mécanismes de base ont été proposés pour cette transition (chap. II). D'une part, un mécanisme de nucléation hétérogène et de croissance contrôlée à l'interface (Carlson et Rosenfeld, 1981). D'autre part, un mécanisme de transition martensitique dans lequel le mouvement de dislocations partielles entraîne la formation de fautes d'empilement responsable de la transformation (Gillet et Madon, 1982). Une étude par microscopie électronique en transmission des microstructures de déformation et des morphologies d'interface doit permettre de choisir entre l'un ou l'autre des mécanismes.

Au cours de la transformation, le changement de volume de plus ou moins 8 % crée des contraintes et déformations internes (Carlson et Rosenfeld, 1981; Boettcher et Wyllie, 1968). Ce phénomène a été observé par microscopie optique mais il n'y a pas de données de microscopie électronique par transmission pour le confirmer. Or la connaissance de ce processus est important pour comprendre les mécanismes de certaines réactions impliquant des changements de volume plus grands comme  $Ab \rightarrow Jd + Qz$  ( $\Delta V = + 17 \%$ ) ainsi que les mécanismes de plasticité de transformation (Poirier, 1982; Paterson, 1983).

Ce chapitre comprend: 1) un résumé de l'article de Gillet, Gérard et Willaime (1987) intitulé: The calcite aragonite transition: mechanism and microstructures induced by the transformation stresses and strain; 2) une description plus détaillée de la détermination des relations épitactiques par M.E.T.

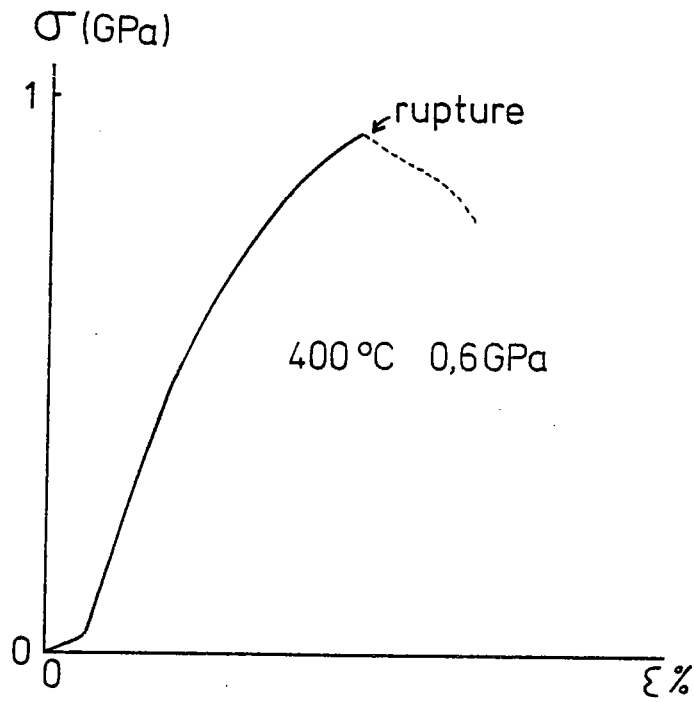


Fig. 4.1 : Courbe contrainte-déformation réalisée sur un monocristal d'aragonite à 400°C et 0,6 GPa ( $\epsilon = 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ).



## 1. MECANISME DE LA TRANSITION CALCITE-ARAGONITE ET MICROSTRUCTURES INDUITES PAR LES CONTRAINTES DE TRANSFORMATION

Deux échantillons ont été expérimentalement transformés puis étudiés par microscopie électronique en transmission:

1. Un monocristal d'aragonite chauffé à 450°C et à pression ambiante et partiellement transformé en calcite,
2. Un marbre polycristallin déformé et partiellement transformé en aragonite à 450°C et 1,2 GPa.

### 1.1. Observations par microscopie électronique en transmission

#### 1.1.1. Aragonite → calcite

L'observation par MET révèle une forte différence concernant les défauts de réseau de la calcite et de l'aragonite. Une observation préliminaire des défauts dans l'aragonite de départ a montré que la densité de dislocations était d'environ  $10^{11} \text{m}^{-2}$  et qu'il y avait quelques macles. Après transformation, l'aragonite présente sensiblement les mêmes microstructures et dans les mêmes proportions, alors que la calcite issue de la transformation contient environ  $10^{14}$  dislocations par  $\text{m}^2$ . De nombreux sous-joints délimitent des sous-grains recristallisés contenant une faible densité de dislocations. La calcite n'est donc pas monocristalline, ce qui explique que les relations épitactiques observées ne sont pas systématiques aux joints calcite-aragonite. Toutefois, des relations cristallographiques ont été caractérisées (paragraphe 2).

#### 1.1.2. Calcite → aragonite

Dans cet échantillon partiellement transformé en présence d'une contrainte externe, les microstructures observées peuvent être attribuées aussi bien à cette contrainte qu'aux accommodations de volume. Les densités de dislocations sont comparables aux précédentes, c'est-à-dire  $10^{14} \text{m}^{-2}$  pour la calcite et  $10^{11} \text{m}^{-2}$  pour l'aragonite. Celle-ci présente aussi des macles mécaniques (110) et des sous-joints. Des relations épitactiques ont aussi été mises en évidence (cf. paragraphe 2).

### 1.2. Mécanisme de la transition

L'ensemble des observations réalisées par M.E.T., dans les deux sens de la réaction, confirme le modèle de nucléation et de croissance contrôlée par la migration d'interfaces très cohérentes, proposé par Carlson et Rosenfeld (1981). Nous n'avons pas observé de fautes d'empilement au voisinage des interfaces, alors que la contrainte déviatorique est beaucoup plus élevée que dans

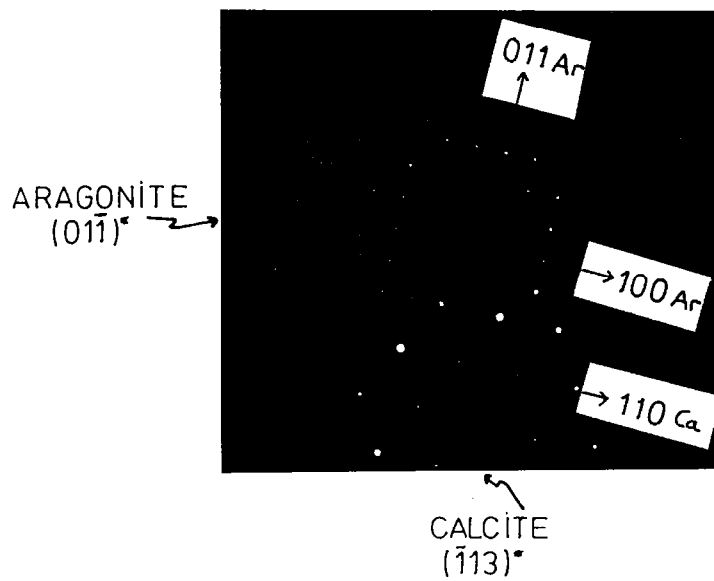
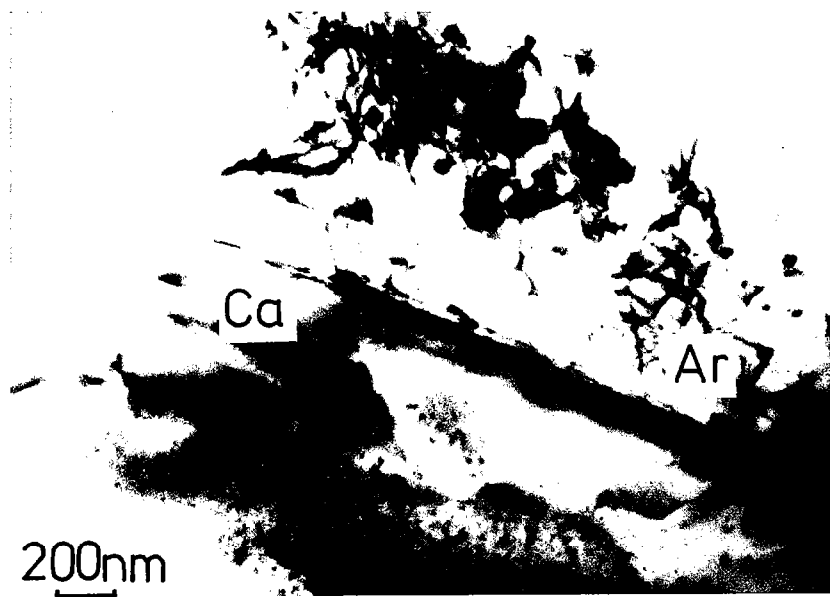


Planche IV.1 : Interface calcite-aragonite. Relation topotactique :  
 $(100)_A = (11\bar{2})_C$ .

les conditions naturelles (fig. 4.1). Le mécanisme de transformation par cisaillement est donc exclu dans les conditions naturelles.

### 1.3. Plasticité de transformation

Les observations par M.E.T. ont montré que, dans les deux sens de la réaction, la calcite présente toujours une très forte densité de dislocations contrairement à l'aragonite dont la déformation se fait surtout par des macles. Ces résultats suggèrent que la calcite (phase de basse pression) serait plus ductile que son polymorphe de haute pression, l'aragonite. Ceci est confirmé par les tests de déformation réalisés sur des monocristaux d'aragonite à 400°C et 0,6 GPa à des vitesses de déformation de  $10^{-4}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Ces tests ont été obtenus dans une presse à milieu de confinement gazeux (UCL). Les courbes contrainte-déformation montrent un durcissement très élevé par rapport aux courbes  $\sigma = f(\epsilon)$  de la calcite.

Ceci pourrait conduire à de la plasticité de transformation (Poirier, 1982; Paterson, 1983) dans le sens aragonite calcite et seulement dans ce sens.

## 2. DETERMINATION DE RELATIONS EPITACTIQUES

Au cours d'une transition de phase à l'état solide, on assiste à la cristallisation de petits grains de la nouvelle phase. La frontière qui existe entre ces grains d'orientation et de nature différentes s'appelle un joint de grains et est caractérisé par une relation qui rend compte de l'orientation relative de deux grains accolés. Le joint de grains est aussi caractérisé par sa structure d'interface qui peut être soit un plan, soit une composition de plans, soit sans forme précise.

La relation qui lie les orientations de chacune des phases est déterminée en étudiant par diffraction électronique la cristallographie des deux grains dans un même référentiel. Les diagrammes de diffraction associés aux deux grains sont photographiés simultanément sur la même plaque photographique qui est utilisée comme référence. A défaut, les diagrammes de diffraction sont pris en photo séparément, avec leurs coordonnées et replacés sur une projection stéréographique.

### 2.1. Aragonite $\rightarrow$ calcite

A l'interface entre un grain d'aragonite (phase initiale) et un grain de calcite recristallisée, pour une orientation donnée du faisceau d'électrons par rapport à la préparation, deux diagrammes de diffraction sont observés simultanément. Il s'agit du plan (113)\* de la calcite et du plan (011)\* de l'aragonite. L'étude des directions du

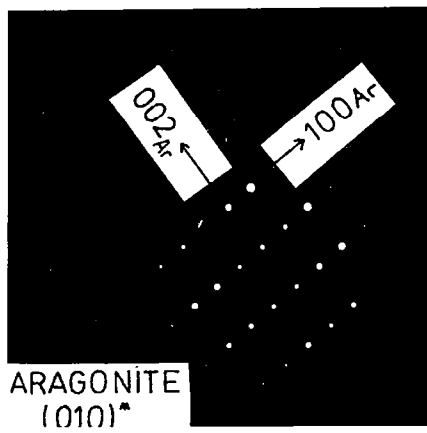
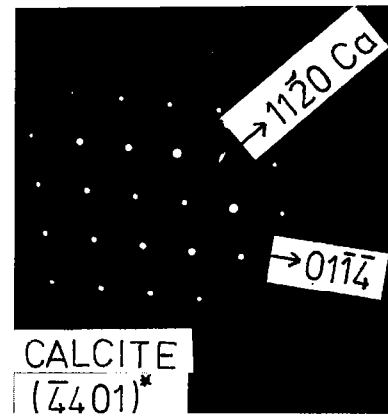


Planche IV.2 : Interface calcite-aragonite. Relation topotactique :  
 $(100)_{\text{A}} = (11\bar{2}0)_{\text{C}}$ .

réseau réciproque montre que les directions  $[100]^*$  de l'aragonite et  $[110]^*$  de la calcite sont parallèles, ce qui conduit à la relation :

$$(100)_A = (110)_C \quad (\text{Planche IV.1})$$

On peut noter également que l'interface est droite avec une orientation perpendiculaire à la direction  $[011]^*$  de l'aragonite.

## 2.2. Calcite → aragonite

Au niveau d'une interface rectiligne, la relation épitactique suivante a été mise en évidence :

$$\begin{aligned} (001)_A &= (0001)_C \\ (100)_A &= (110)_C \quad (\text{Planche IV.2}). \end{aligned}$$

Au niveau de l'interface, une faute d'empilement a été observée sans avoir pu être caractérisée du fait de la destruction rapide de l'aragonite sous le faisceau électronique. Il est intéressant de noter que le mécanisme de Gillet et Madon (1982) aboutit à cette relation observée expérimentalement par Hiragi et al. (1966):

$$(001)_A = (0001)_C$$

Une seconde relation épitactique a été observée dans le cas de la transition calcite aragonite. Contrairement aux deux interfaces précédentes, celle-ci est irrégulière, sans forme précise. L'observation de l'orientation des réseaux de part et d'autre de l'interface donne la relation :

$$(100)_A = (110)_C \quad (\text{Planche IV.3})$$

Le bilan des relations épitactiques montre que la relation  $(100)_A = (110)_C$  est assez fréquente puisqu'elle a déjà été mise en évidence par Brown et al. (1962), Dasgupta (1964) et McTigue et Wenk (1985). Il en est de même pour  $(001)_A = (0001)_C$  observée par Dasgupta (1964) et Hiragi et al. (1966). Cette dernière relation a servi de base au calcul de la vitesse de migration de l'interface entre calcite et aragonite par Carlson et Rosenfeld (1981).

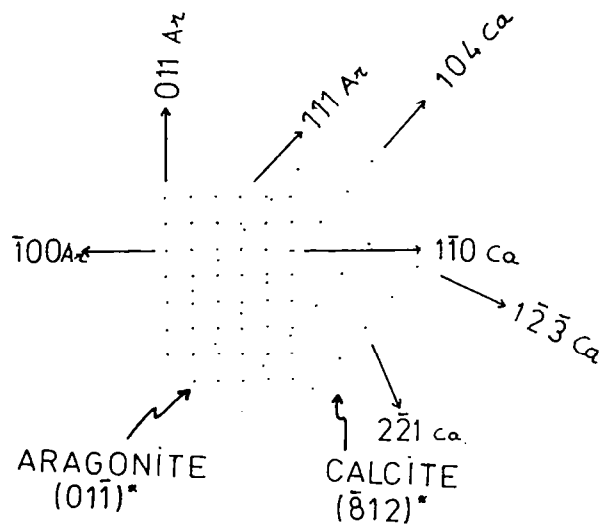
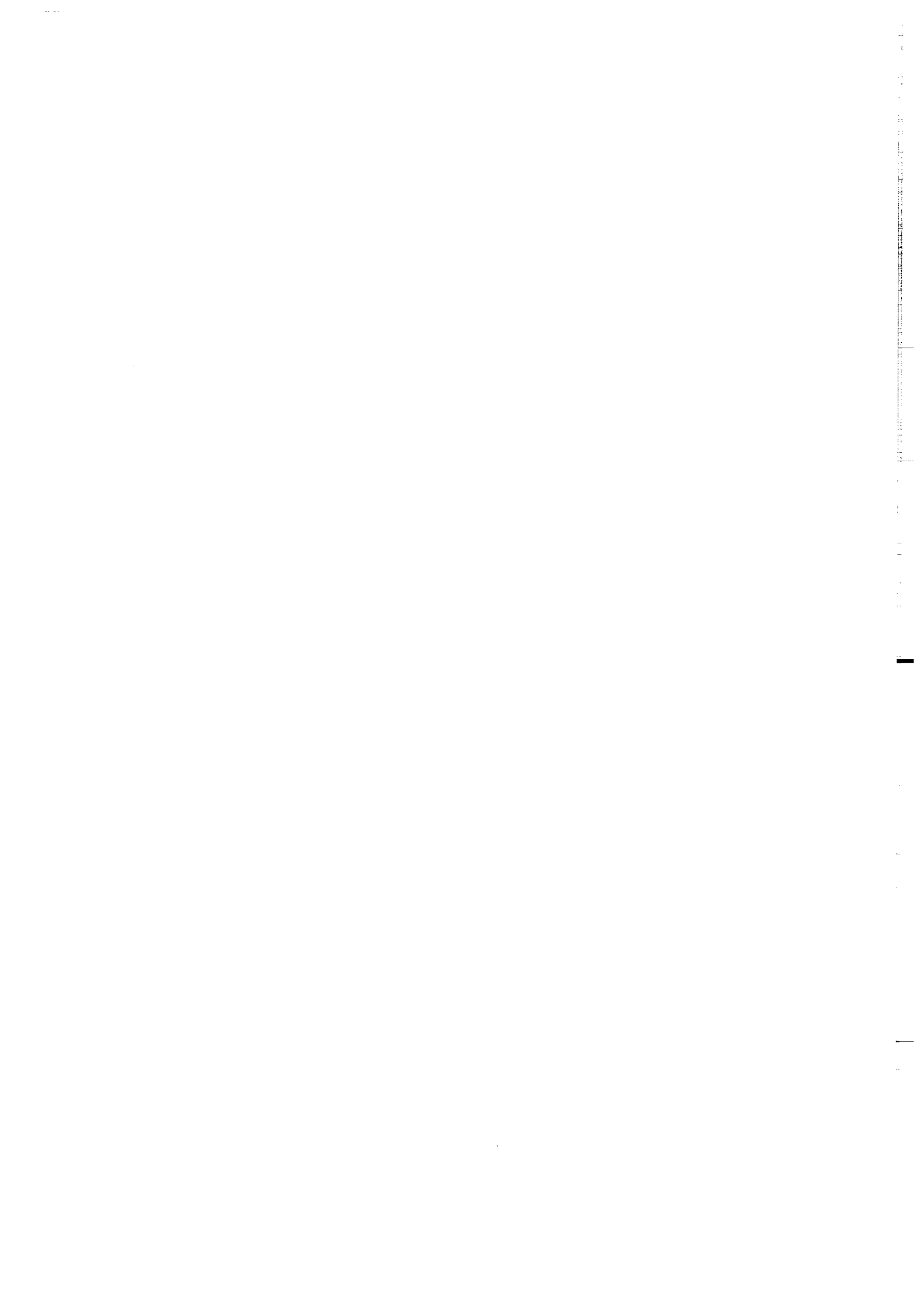


Planche IV.3 : Interface irrégulière entre calcite et aragonite :  
 $(100)A = (110)C$ .

**CHAPITRE V**





**ETUDE  
PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN  
TRANSMISSION  
DES DEFAUTS DE RESEAU DE  
L'ARAGONITE**

Les mécanismes de déformation et les propriétés mécaniques des deux principaux carbonates rhomboédriques, la calcite et la dolomite, sont maintenant bien établis (Wenk et al., 1983). Ces deux matériaux se déforment plastiquement par glissement de dislocations et maclage mécanique (tableau 1).

Les carbonates orthorhombiques, et en particulier l'aragonite, n'ont pas fait l'objet d'études de ce type. On ne connaît encore rien des mécanismes de déformation de l'aragonite, de ses systèmes de glissement.

Ce travail a été entrepris dans le cadre de l'étude de la transition calcite-aragonite. Les dislocations dues à la croissance ou à la déformation plastique ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (M.E.T.) dans trois échantillons différents. L'observation et la caractérisation des défauts peuvent apporter des renseignements sur le mécanisme de la transition polymorphique calcite-aragonite, et plus particulièrement la nucléation. Gillet et Madon (1982) ont proposé que la dissociation des dislocations de vecteur de Burgers  $100$  entraîne une faute d'empilement constituant le site de nucléation de la calcite. Il est intéressant de voir si cette dissociation apparaît dans les conditions (pression, température, contrainte) de la déformation des échantillons étudiés. Ce chapitre est une étude préliminaire des systèmes de glissement et des défauts de l'aragonite.

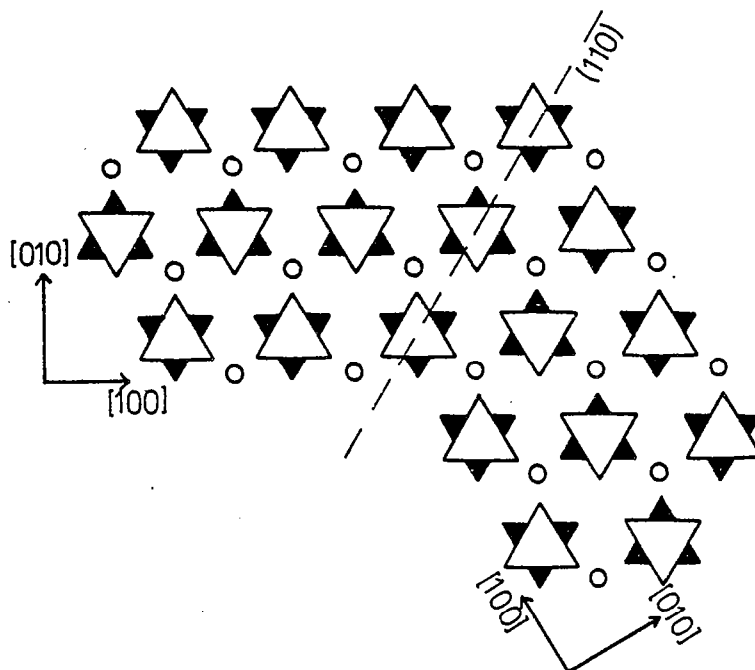
**1. RAPPELS SUR LES METHODES DE CARACTERISATION DES  
DEFAUTS**

Un système de glissement est caractérisé par le plan de glissement contenant la ligne de dislocation  $u$  et le vecteur de Burgers  $b$  de la dislocation. Suivant l'orientation de  $u$  par rapport à  $b$ , on distingue trois types de dislocations (vis, coin et mixte).

Systèmes de glissement	Minéral	Références
(1014) 2021	Calcite	Turner et al., 1954 Weiss et Turner, 1972
(1012) 0221	Calcite Dolomite	Weiss et Turner, 1972 Barber et al., 1981
(0001) 2110	Calcite Dolomite	Turner et Orozco, 1976 Barber et al., 1981
(1210) 2021 (1014) 1210	Calcite Dolomite	Paterson et Turner, 1970 Barber et al., 1981
<b>Macles</b>		
(1018)(2021) (1014)(2021) (1012)(1011)	Calcite Calcite Dolomite	Turner et al., 1954 Weiss et Turner, 1972 Barber et al., 1981

Tableau V.1 Systèmes de glissements dans les carbonates rhomboédriques.

Fig. 5.1. : Modèle de macles (110) dans les carbonates orthorhombiques (D'après Bragg, 1937)



### 1.1. Détermination de la ligne de dislocation $\vec{u}$

La ligne de dislocation peut être considérée comme l'intersection de deux plans du réseau direct. Il suffit donc de caractériser deux plans de ce réseau pour lesquels la dislocation est en contraste. Pour chacune des deux orientations du cristal, on détermine la direction  $[u'v'w']$  perpendiculaire à la trace de la dislocation. Les indices xyz de la ligne de dislocation sont le résultat du produit vectoriel des directions  $[u'v'w']$  :

$$[u'_1 \ v'_1 \ w'_1] \wedge [u'_2 \ v'_2 \ w'_2] = [x \ y \ z]$$

On peut utiliser un troisième plan pour avoir plus de précision sur la direction de la ligne.

### 1.2. Détermination du vecteur de Burgers $\vec{b}$

Dans les matériaux élastiques isotropes, le vecteur déplacement  $\vec{R}$  d'une dislocation s'écrit (Head et al., 1973) :

$$R = 1 \left( b + b_2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} / (1-\nu) + b_1 \cos^2 \frac{\alpha}{2} / (1-\nu) \right) \\ + (b_1 - b_2) (1-2\nu) / 2(1-\nu) \times \ln r / r_0$$

où  $\vec{b}$  est le vecteur de Burgers,  $b_e$  sa composante coin,  $\vec{u}$  la ligne de dislocation et  $\nu$  le coefficient de Poisson.

En condition à deux faisceaux, la dislocation est hors contraste si  $\vec{g}$ , le vecteur diffraction, et  $\vec{R}$  vérifient

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

- Pour une dislocation vis ( $\vec{b} // \vec{u}$ ), le produit vectoriel  $\vec{b} \wedge \vec{u}$  et  $b_e$  sont nuls et la seule condition que doit vérifier  $\vec{g}$  est

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

- Pour une dislocation coin,  $\vec{g}$  doit vérifier

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0 \quad (\vec{b} // \vec{b}_e) \\ \text{et } \vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) = 0$$

- Pour les dislocations mixtes, on n'a jamais d'extinction totale. La caractérisation de  $\vec{b}$  se fait avec les  $\vec{g}$  présentant les plus faibles contrastes résiduels.

## 2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériel observé

Trois types d'échantillons d'aragonite ont été observés par M.E.T. dans le but de caractériser les microstructures :

1. des monocristaux d'aragonite hydrothermale non déformés

2. des monocristaux d'aragonite hydrothermale partiellement transformés en calcite. Les échantillons ont été chauffés à 450°C à pression ambiante pendant une heure à l'aide d'une platine chauffante.
3. un polycristal issu de la transformation partielle sous contrainte d'un marbre polycristallin très pur (99,9 % de calcite). La transformation a été réalisée à 450°C et 1,2 GPa pendant une heure, au cours de la déformation de l'échantillon ( $\sigma = 0,5$  GPa;  $\epsilon = 30$  %).

## 2.2. Préparation pour l'observation par MET

Les échantillons sont collés au baume du Canada dans le but d'obtenir une lame mince pétrographique conventionnelle (épaisseur  $\approx 30\mu\text{m}$ ). Des grilles sont ensuite collées et amincies par bombardement ionique (Argon, 5 kV de tension d'accélération, courant ionique = 0,8  $\mu\text{A}$ ). La zone amincie est ensuite étudiée par microscopie électronique en transmission (JEOL 2000EX) à une tension d'accélération de 200 kV.

## 3. CARACTERISATION DES SYSTEMES DE GLISSEMENT ET DES MACLES

L'ensemble des observations présentées ont été effectuées en champ clair.

### 3.1. Système de glissement (010) [100]

La ligne de dislocation  $u$  a été déterminée à partir des plans (110)\* et (111)\* de l'aragonite. Dans ces plans, la ligne de dislocation est respectivement perpendiculaire aux directions [110]\* et [1 $\bar{1}$ 0]\*. Elle est donc parallèle à [001].

Le vecteur de Burgers a été déterminé par les faibles contrastes résiduels résultant des conditions à deux faisceaux suivantes:

$$g_1 = [002] \text{ et } g_2 = [022]$$

Ces deux conditions conduisent au vecteur de Burgers [100]. La ligne  $\vec{u} = [001]$  et le vecteur de Burgers  $\vec{b} = [100]$  définissent le plan de glissement (010).

Les produits mixtes  $\vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u})$  ne vérifient pas tous les deux la condition  $\vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) = 0$ . Avec  $\vec{g} = [022]$ , nous avons  $\vec{g} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{u}) = 2$ , ce qui explique le contraste résiduel de la dislocation ( planche V.1).

Ce système de glissement a été caractérisé dans les trois échantillons (Planche V.2a).

Les dislocations observées dans l'aragonite d'origine hydrothermale ne sont probablement pas glissiles puisque le monocristal n'est pas déformé. Les dislocations présentent un faible contraste résiduel pour les réflexions  $[010]$  et  $[041]$ , ce qui conduit au vecteur de Burgers  $[100]$ . La ligne des dislocations étant parallèle à la direction  $[120]$ , elles sont situées dans le plan  $(001)$ .

Sur les mêmes microphotographies (planche V.1), nous avons caractérisé une série de dislocations dont la ligne est suivant  $[100]$  et le vecteur de Burgers égal à  $[100]$ . Il s'agit donc de dislocations vis  $[100]$ .

### 3.2. Système de glissement $(110) [001]$

Ces dislocations ont été observées dans les plans  $(311)^*$ ,  $(211)^*$ ,  $(112)^*$ . La ligne de dislocation est perpendiculaire à  $[112]^*$ ,  $[111]^*$  et  $[111]^*$ . Les produits vectoriels de ces directions conduisent à la direction  $[110]$ . Ces dislocations sont hors contraste pour les réflexions du type  $[hk0]$ , ce qui conduit à un vecteur de Burgers  $[001]$  (Planche V.2b).

### 3.3. Les macles mécaniques $(110)$

La présence de macles  $(110)$  a été mise en évidence dans les deux échantillons déformés, par le dédoublement des taches du diagramme de diffraction suivant la direction  $[110]^*$  (Planche V.3). Leur présence dans le monocristal déformé montre clairement leur caractère mécanique puisqu'elles n'ont pas été observées dans le monocristal initial. D'autre part, les macles  $(110)$  sont particulièrement nombreuses aux interfaces avec la calcite, ce qui suggère qu'elles résultent des contraintes dues à la croissance de la calcite dans l'aragonite.

### 3.4. Les sous-joints.

L'aragonite polycristalline présente, à  $450^\circ\text{C}$  et  $1,3$  GPa, des microstructures caractéristiques de la restauration. Des sous-joints constitués d'une ou de plusieurs familles de dislocations ont été observés (Planche V.4 et V.5). Ces sous-joints délimitent des sous-grains dont la taille est environ  $0,5 \mu\text{m}$  (Planche V.6).

### 3.5 Bilan des systèmes de glissement et des macles observées

Les dislocations, systèmes de glissement et macles

observés sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Systeme de glissement	Echantillon	Observation
(010)[100]	" " chauffée déformée	fréquent
(001)[100] (110)[001] [100] vis	Aragonite hydrothermale Polycristal Polycristal	
Macles {110}	Aragonite déformée Polycristal	

#### 4. DISCUSSION

##### 4.1. Systemes de glissement caractérisés

Cette étude préliminaire des dislocations et des systèmes de glissement dans l'aragonite montre une prédominance des dislocations de vecteur de Burgers [100] dans le plan (010).

Cette fréquence du système de glissement (010)[100] s'explique facilement en considérant la structure cristallographique de l'aragonite. Le vecteur [100] est la plus courte translation de réseau,  $\vec{b} = 4,96 \text{ \AA}$  et le plan (010) est le plan le plus dense de l'aragonite ( $d_{010} = 7,96 \text{ \AA}$ ). Il n'y a pas de rupture de liaisons  $\text{CO}_3$  puisque le glissement se fait parallèlement à ces groupements  $\text{CO}_3$  (Fig. 5.2).

Il en est de même du système de glissement (110)[001]. Le plan (110) est un plan dense ( $d_{110} = 4,21 \text{ \AA}$ ) du même type que le plan (010). Ceci est dû à la structure pseudo-hexagonale de l'aragonite: les plans (010) (110) et (110) sont des plans de glissement potentiels. Dans le plan (110), [001] est la plus courte translation ( $\vec{b} = 5,74 \text{ \AA}$ ).

Le troisième système de glissement observé est le (001)[100]. Les groupements  $\text{CO}_3$  sont disposés dans le plan (001). Les liaisons rompues sont donc des liaisons Ca-O dont la rupture nécessite peu d'énergie.

#### 4.2. Systèmes de glissement possibles

Le mouvement des dislocations est contrôlé par deux types de forces (Poirier, 1976):

- 1) La force motrice qui est la force exercée par la contrainte appliquée à la dislocation.
- 2) Les forces de frottement de réseau (forces de Peierls) qui s'opposent au déplacement de la dislocation et qui correspondent à la dépense d'énergie nécessaire pour que la dislocation avance d'une rangée atomique dans le cristal.

Le plan de glissement est normalement le plan contenant la plus forte densité d'atomes de façon à ce que le glissement d'une dislocation perturbe un minimum d'atomes. La direction du glissement dans le plan de glissement est celle suivant laquelle les atomes sont le plus espacés.

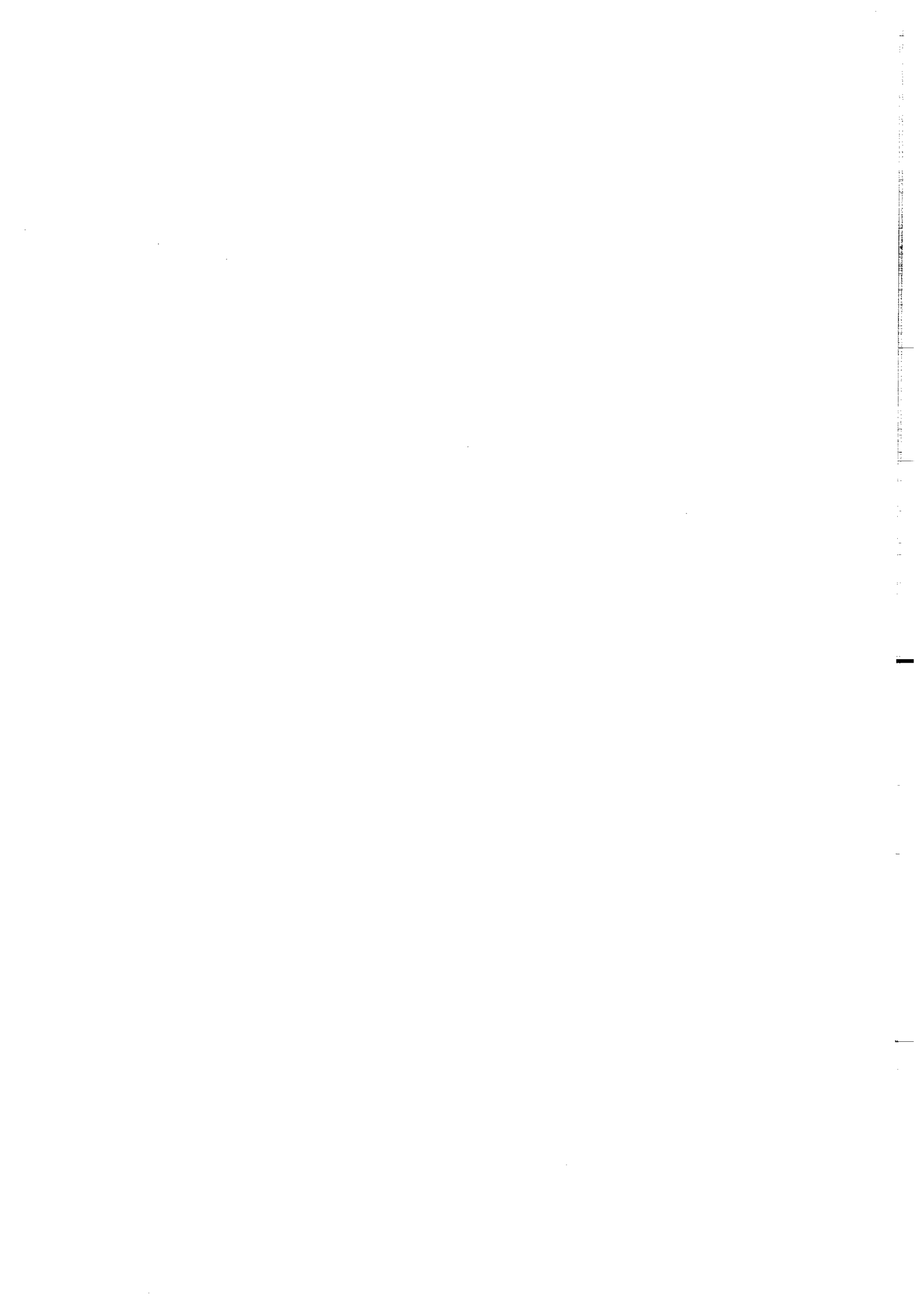
Les vecteurs translation de réseau de petit module sont les suivants:  $[100]$ ,  $[001]$ ,  $[101]$  et  $[010]$  (respectivement 4,96; 5,74; 7,58; 7,96 Å).

Les plans de glissement envisageables sont:

$(010)[100]$	$(010)[001]$	$(010)[101]$
$(001)[100]$	$(001)[010]$	
$(100)[001]$	$(100)[010]$	
$(110)[001]$		

#### 5. CONCLUSION

Cette première étude des défauts de réseau de l'aragonite montre que pour une température inférieure à 500°C, le système de glissement  $(010)[100]$  est souvent activé. Dans ces conditions, l'aragonite se déforme également par maclage mécanique suivant  $(110)$ . Les systèmes de glissement  $(001)[100]$  et  $(110)[001]$  ont également été caractérisés. Une étude sur monocristaux déformés à température ambiante (microindentation) devrait permettre la caractérisation des systèmes de glissement les plus fréquents dans l'aragonite.





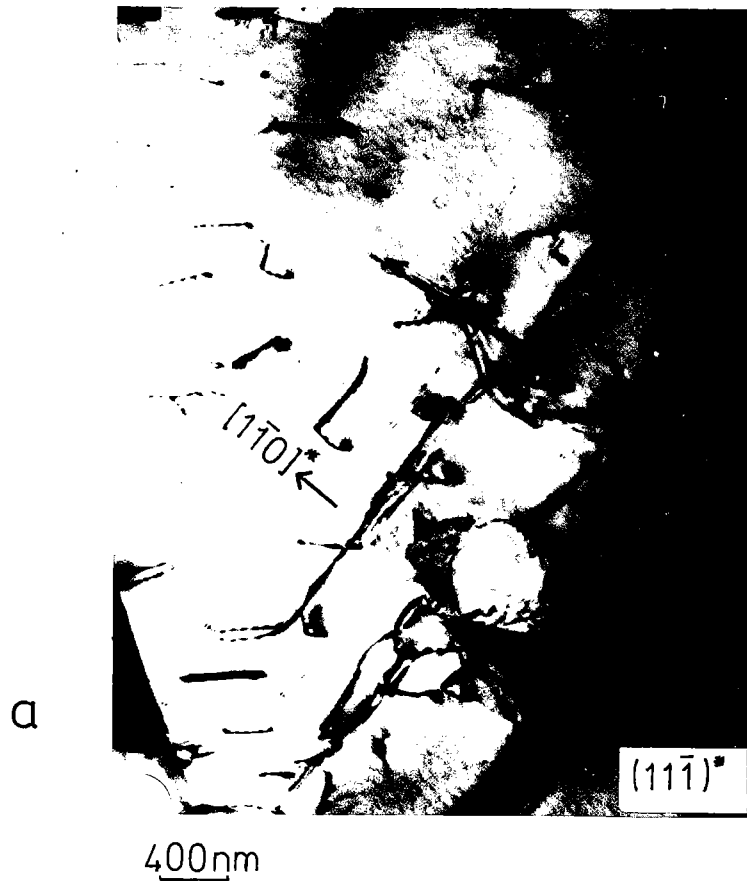
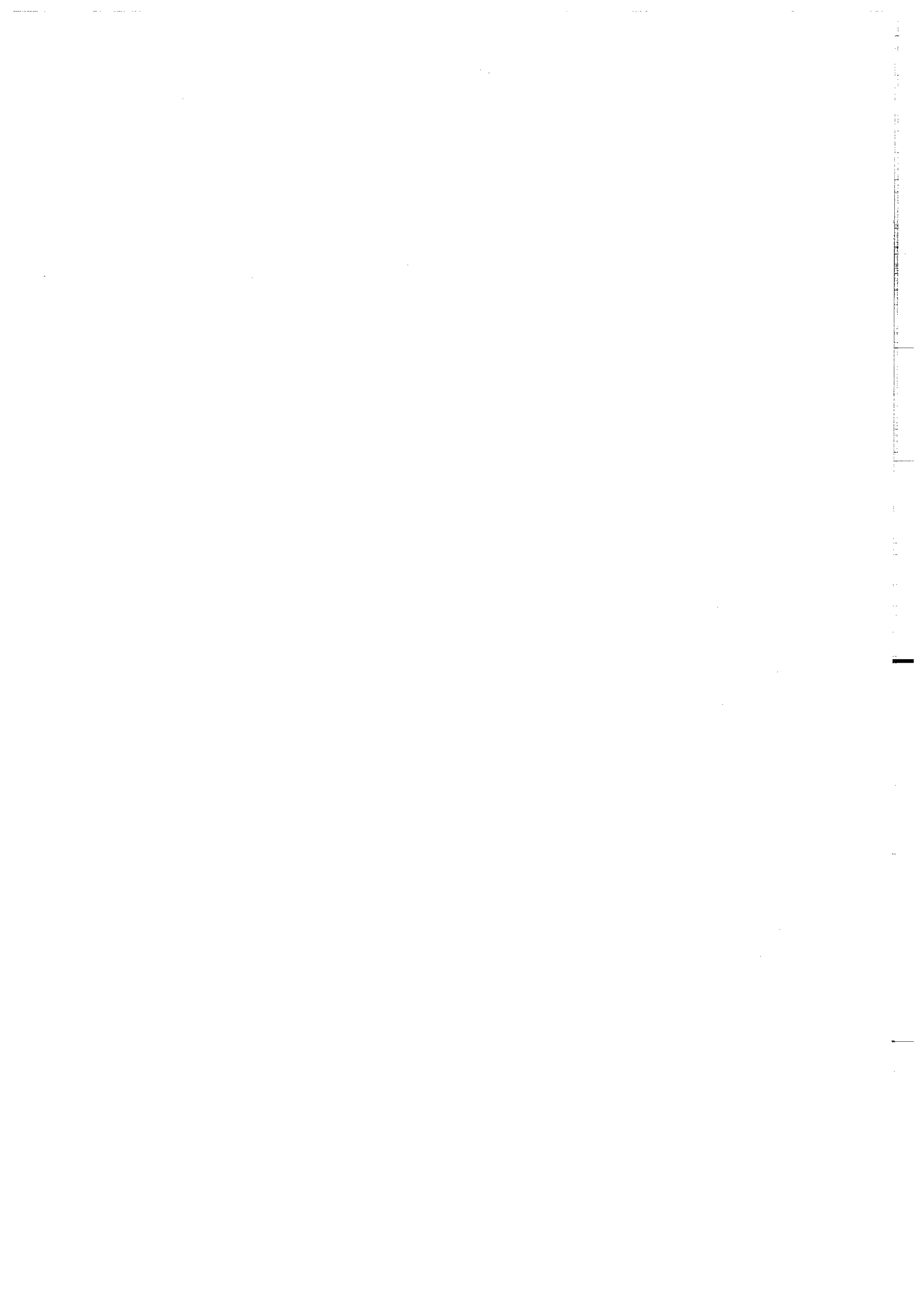


Planche V.1 : Caractérisation du système de glissement  $(010)[100]$  dans l'aragonite déformée. a) trace de la dislocation perpendiculaire à  $[1\bar{1}0]^*$ . b) trace de la dislocation perpendiculaire à  $[110]^*$ ;  $\vec{u} = [001]$ . c) conditions à deux faisceaux :  $g = [002]$ . d) conditions à deux faisceaux :  $g = [022]$ .



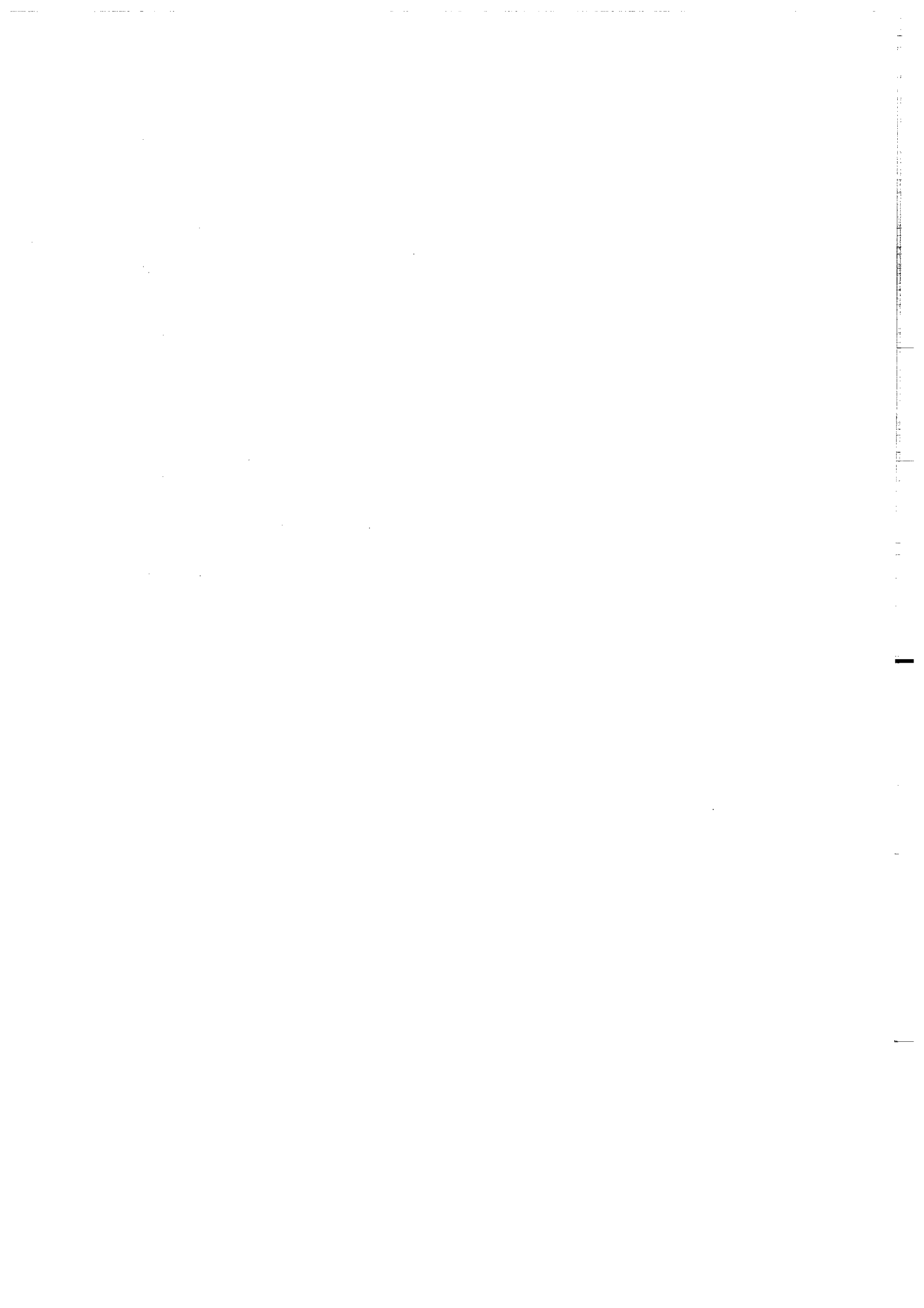
C

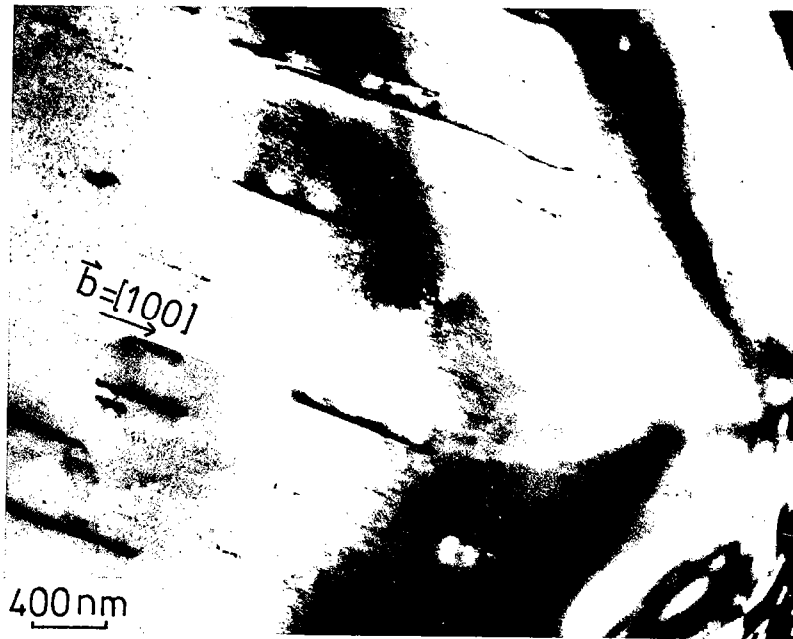


400nm

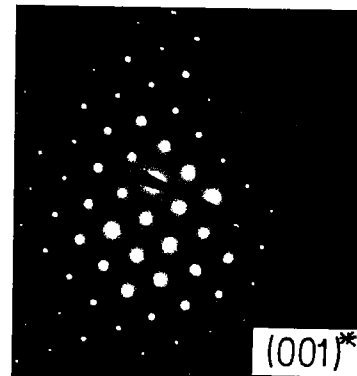


d



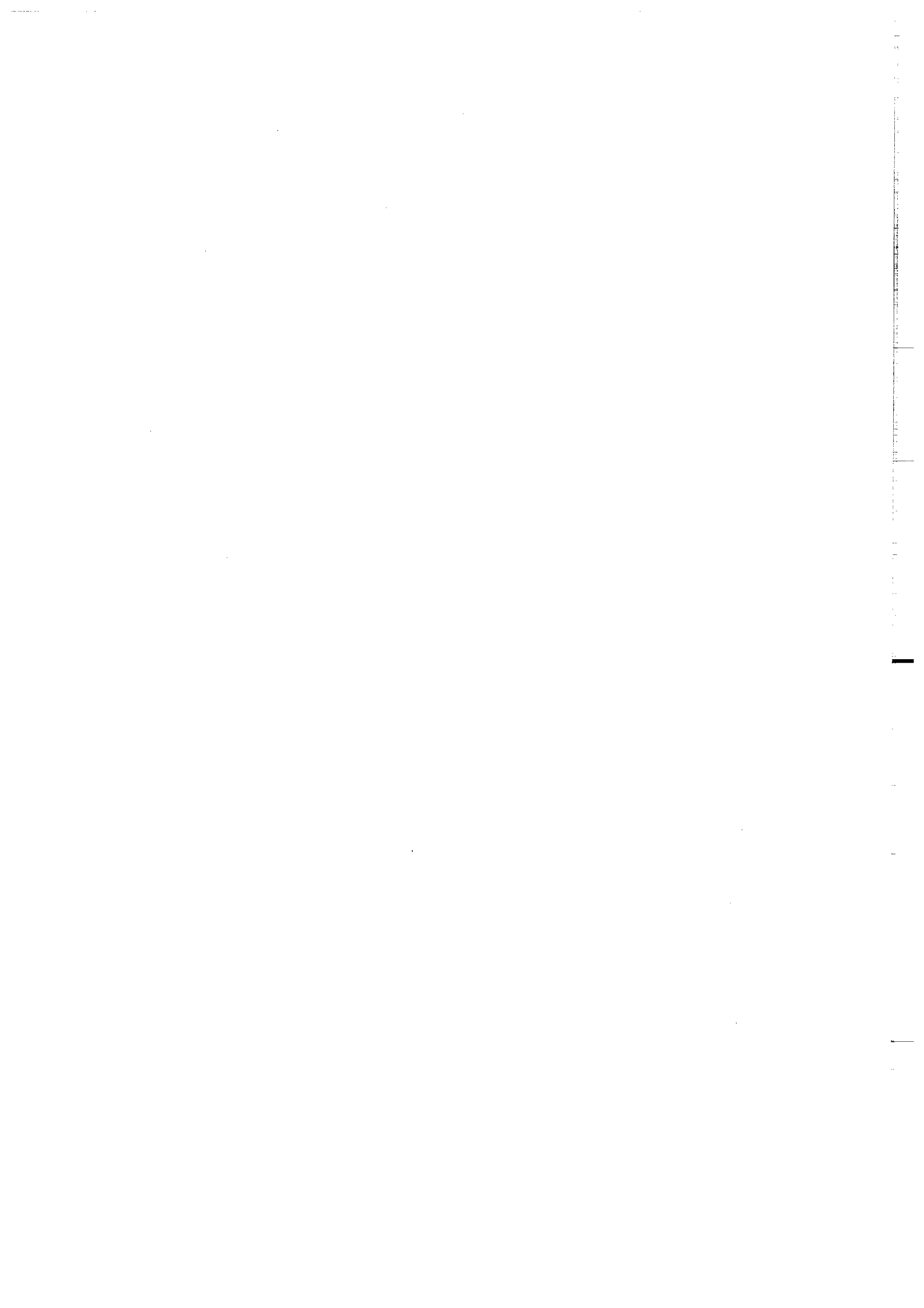


a



b

Planche V.2 : a) dislocations de vecteur de Burgers  $[100]$  dont la ligne est suivant la direction  $[101]$  (Monocristal d'aragonite).  
 b) dislocations de vecteur de Burgers  $[001]$  glissant dans le plan  $(110)$  (Aragonite déformée).



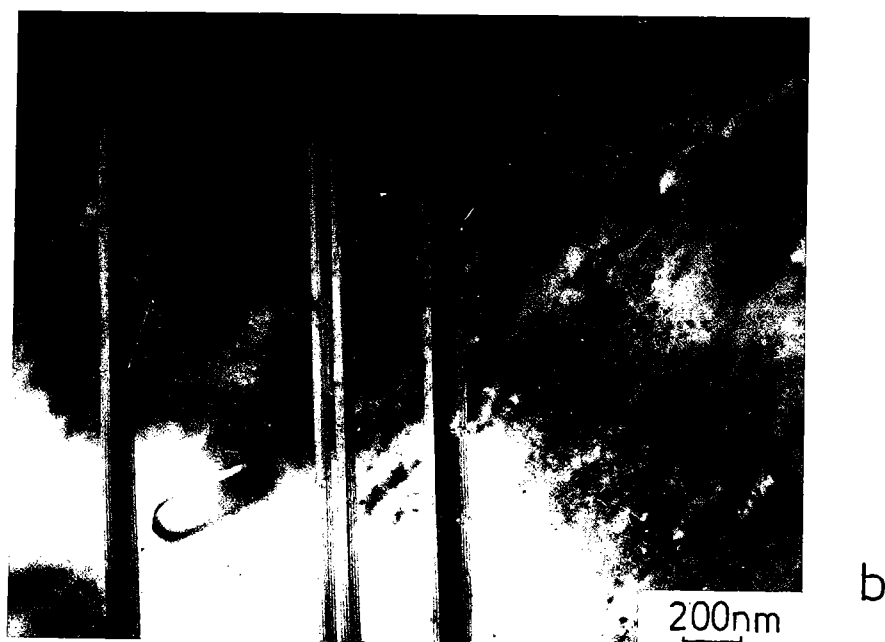
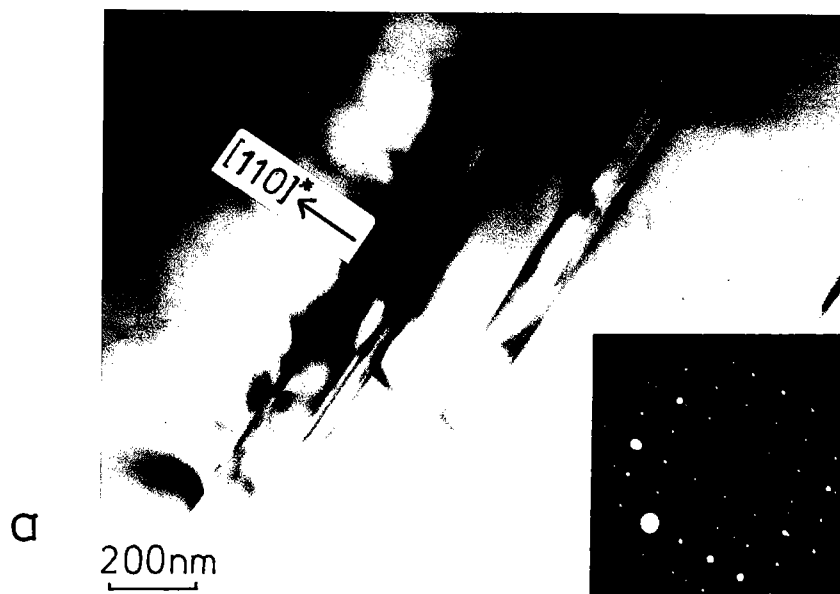
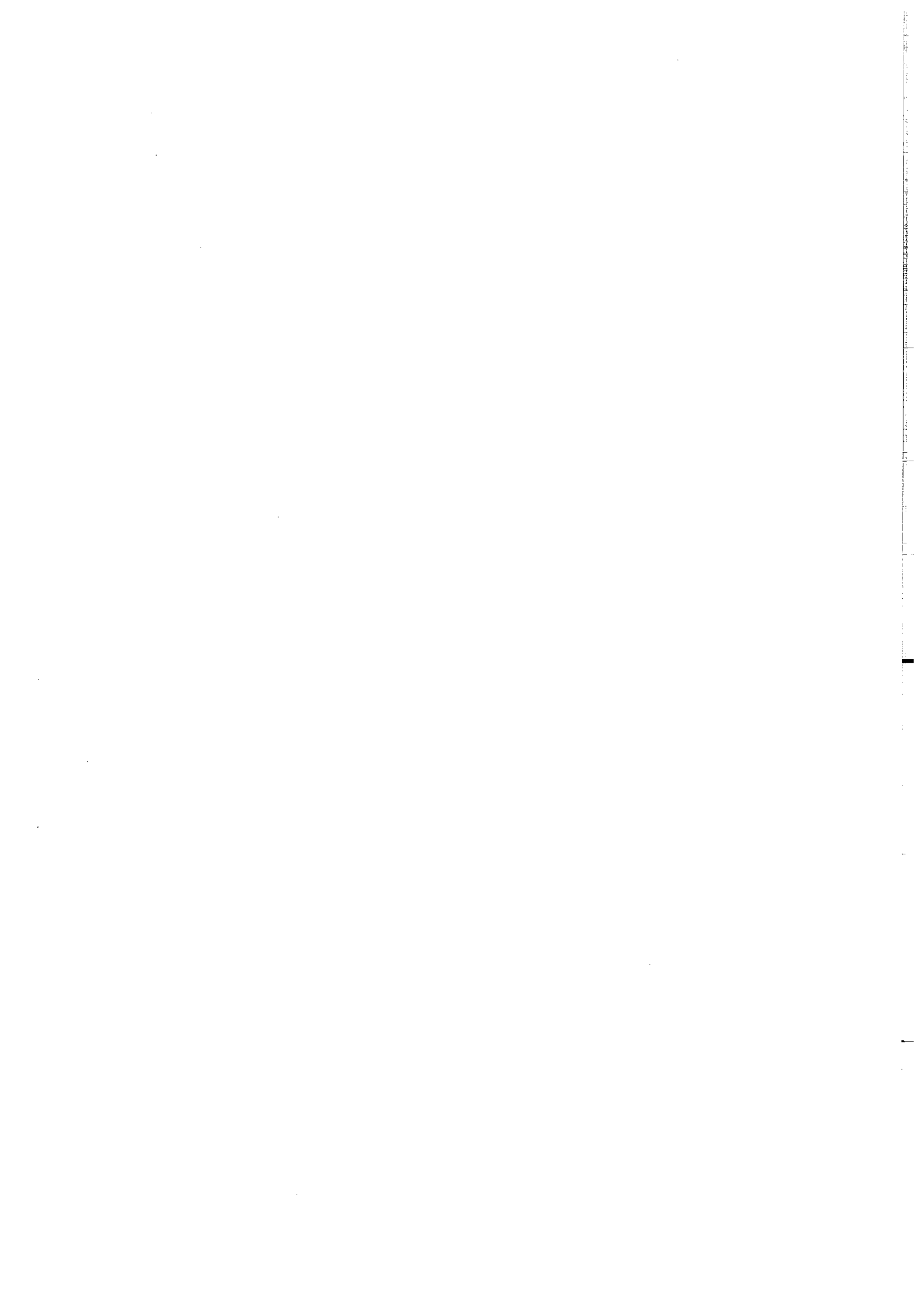


Planche V.3 : Caractérisation de macles mécaniques  $(110)$  . a) aragonite chauffée. b) polycristal déformé. c) macle cisillée (polycristal déformé).





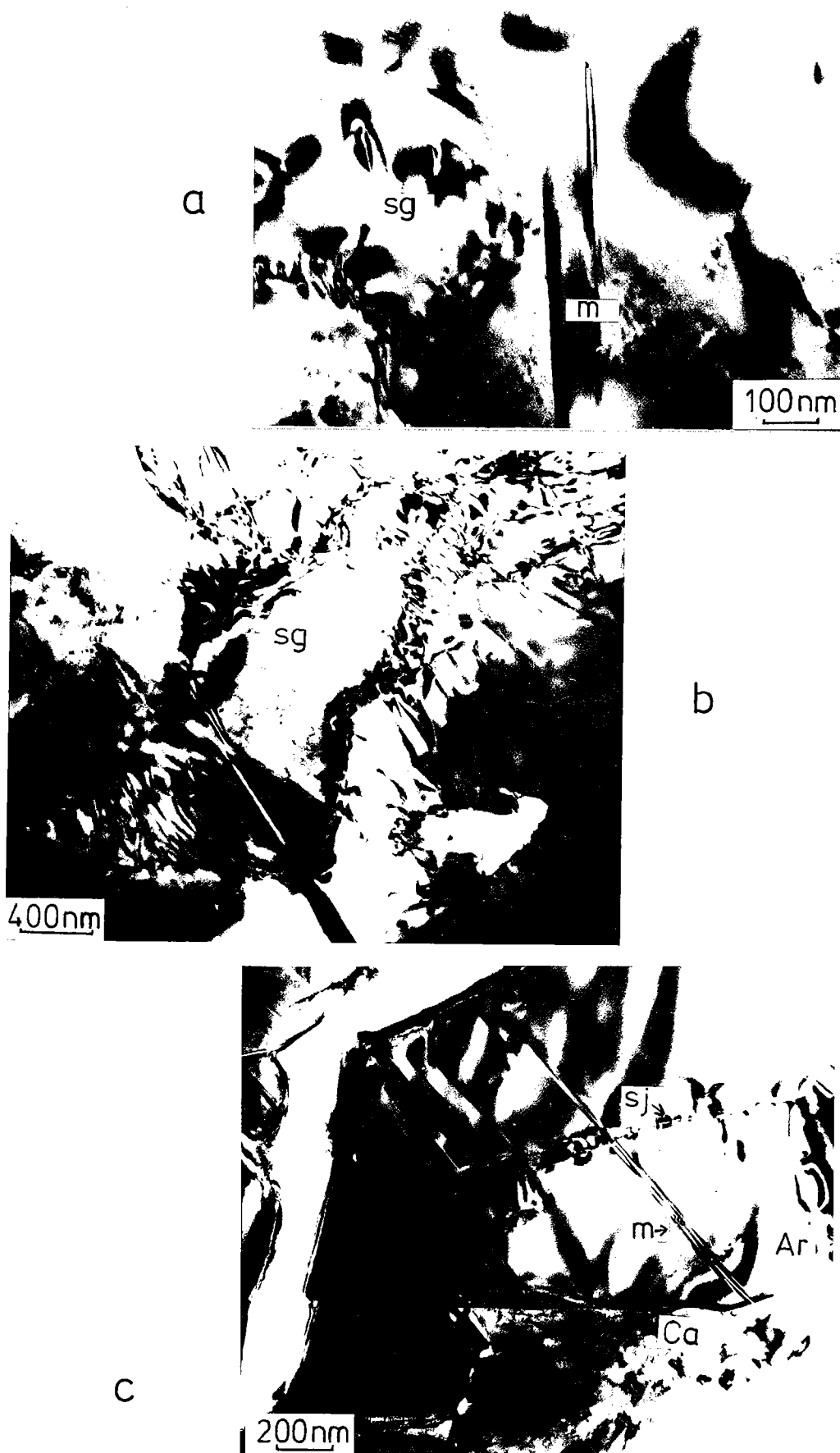
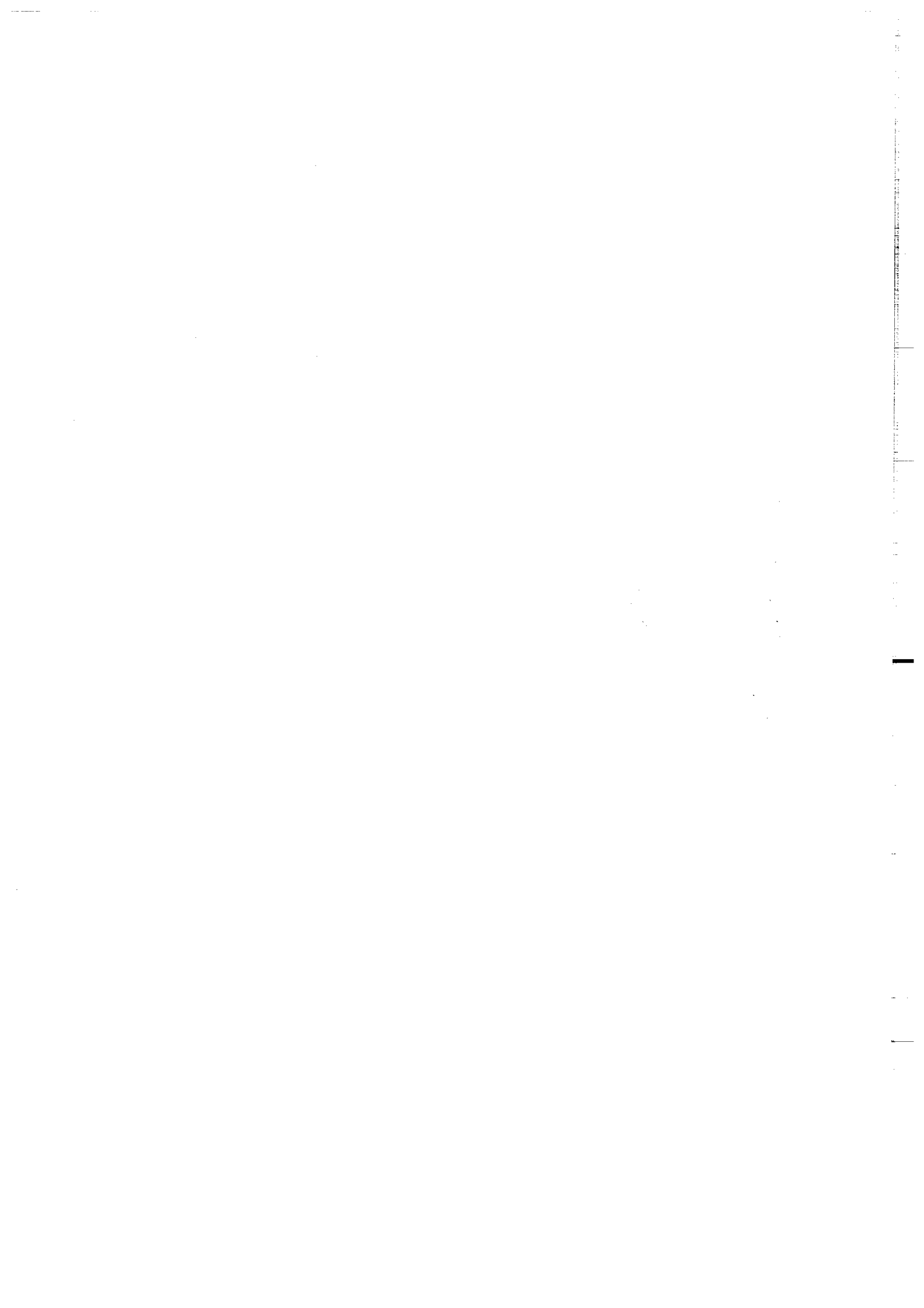
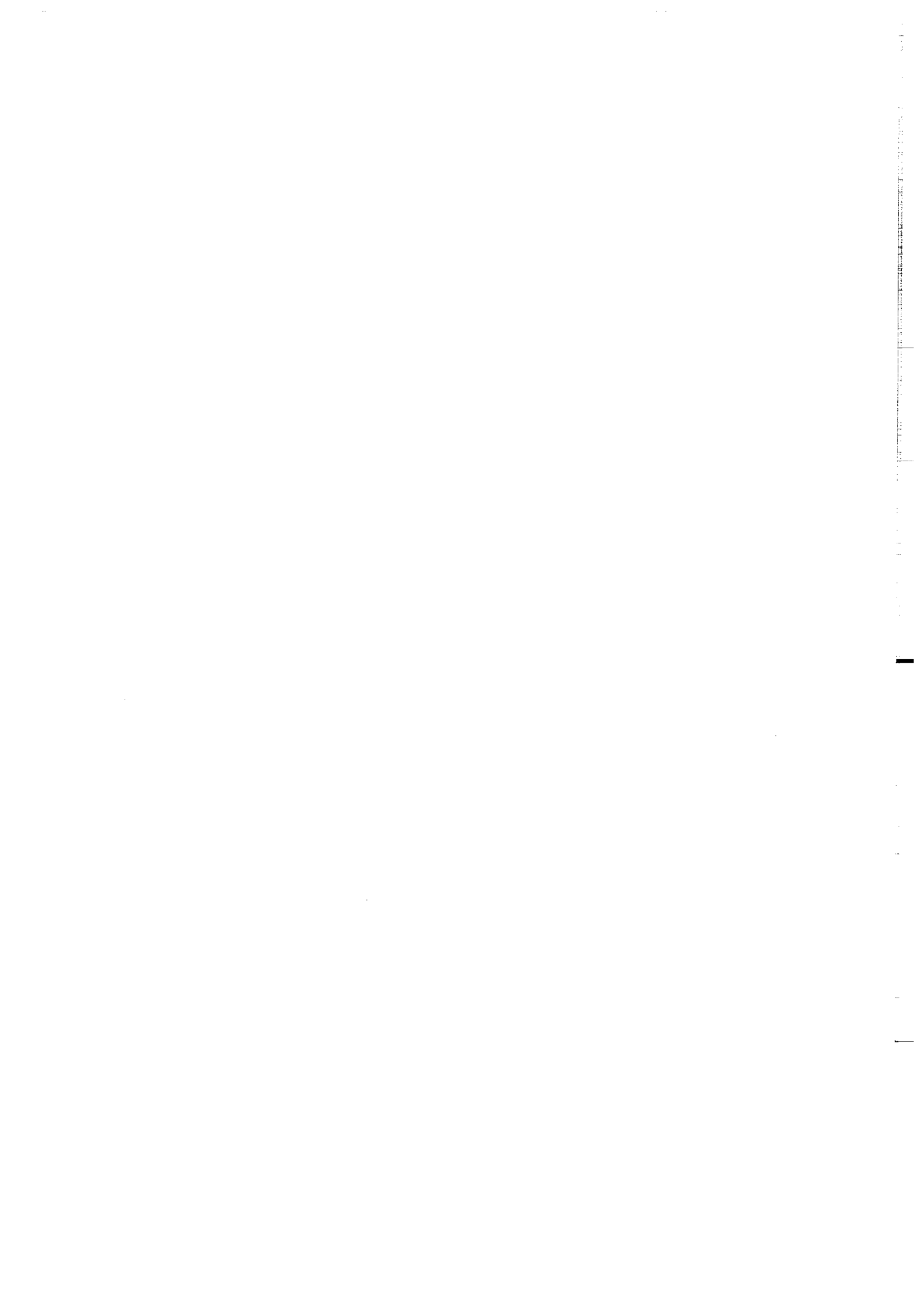


Planche V.6 : Microstructures de déformation dans l'aragonite. a) sous-grain (sg) sans défaut et macle (m). b) sous-grain délimité par un sous-joint (restauration). c) sous-joint (sj) et macle (m) dans un néograin d'aragonite.



**CHAPITRE VI**



**ENERGIE ELASTIQUE ASSOCIEE AUX  
DEFAUTS CRISTALLINS  
IMPLICATIONS SUR LA TRANSITION  
CALCITE-ARAGONITE**

La transition de phase calcite-aragonite a fait l'objet de nombreuses études qui ont montré que la déformation avait probablement une influence sur son équilibre thermodynamique et sa cinétique. Newton et al. (1969) ont produit de l'aragonite hors de son champ de stabilité à 400°C et 0,5 GPa, dans un "rotating piston squeezer" et expliquent ce résultat par l'énergie de déformation accumulée dans la calcite au cours de sa transformation. Kunzler et Goodell (1970) ont étudié les facteurs contribuant à l'énergie d'activation et favorisant la vitesse de réaction et montré que la transformation est beaucoup plus rapide dans les échantillons présentant beaucoup de défauts. Plus récemment, Brar et Schloessin (1980) ont constaté que, dans les premiers stades de la transformation, la cinétique était contrôlée par la nucléation sur les dislocations, les macles et les bandes de déformation. Ces observations ont été confirmées par Carlson et Rosenfeld (1981) et McTigue et Wenk (1985) dans le sens aragonite → calcite: la recristallisation de calcite est beaucoup plus rapide aux joints de grains, sur les plans de clivages, aux sous-joints et sur les macles.

Toutes ces observations suggèrent donc que les microstructures de déformation de haute énergie favorisent la nucléation d'une nouvelle phase. Cet effet a été quantifié dans d'autres réactions métamorphiques simples. Ainsi, Green (1972) a calculé que la densité de dislocations nécessaire pour obtenir une croissance métastable de coésite dans le quartz était de l'ordre de  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup>. Kerrick (1986) a étudié l'influence de fortes densités de dislocations sur l'équilibre des polymorphes d'Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> et montré qu'il fallait des densités supérieures ou égales à  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup> pour perturber notablement cet équilibre.

Dans le cas de la réaction calcite-aragonite, il existe peu de données expérimentales sur l'influence des dislocations sur l'équilibre et la cinétique de la réaction.

Snow et Yund (1987) ont transformé deux échantillons de calcite en aragonite à 500°C et 1,5 GPa et montré que la transformation est vingt fois plus rapide dans l'échantillon déformé contenant une densité de dislocations égale à  $10^9$  cm<sup>-2</sup> que dans l'échantillon non déformé.

A partir des microstructures connues dans les deux phases (cf. chap. V), nous avons calculé l'énergie élas-

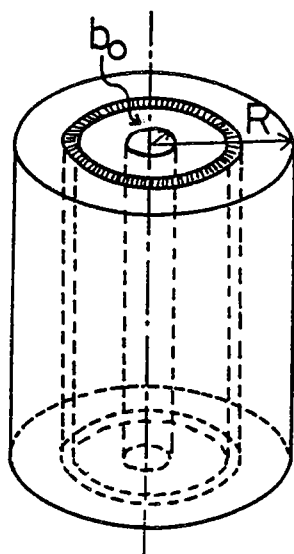


Fig. 6.1 : Schéma du cylindre de rayon  $R$  utilisé pour le calcul de l'énergie élastique associée à une dislocation.

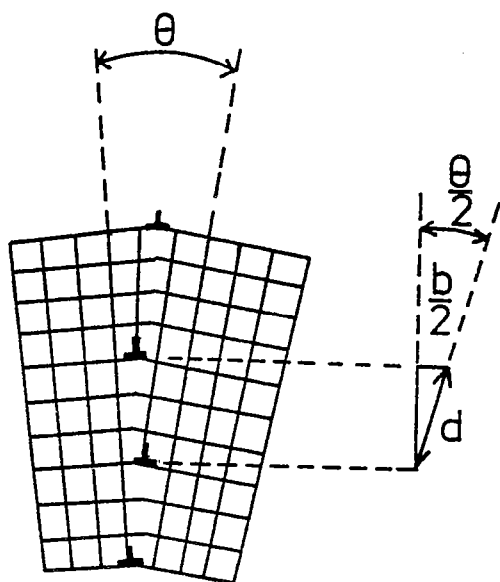


Fig. 6.2 : Calcul de la distance moyenne entre deux dislocations de vecteur de Burgers  $b$  dans un sous-joint de flexion.

tique liée à la déformation, emmagasinée dans chacune des phases. Ces résultats sont ensuite utilisés pour étudier l'effet de l'énergie de déformation sur l'équilibre thermodynamique et la cinétique de la transition.

## 1. APPROCHE THEORIQUE

### 1.1. Energie élastique associée aux dislocations

Une dislocation est un défaut de réseau autour duquel certains plans atomiques sont déformés. Selon l'orientation de son vecteur de Burgers  $\vec{b}$ , on distingue trois types de dislocation:

- Les dislocations coins pour lesquelles  $\vec{b}$  est perpendiculaire à la ligne de dislocation  $\vec{u}$ .
- Les dislocations vis où  $\vec{b}$  est parallèle à  $\vec{u}$ .
- Les dislocations mixtes pour lesquelles  $\vec{b}$  et  $\vec{u}$  ont une orientation intermédiaire.

Cette déformation autour de la dislocation s'accompagne d'une énergie élastique proportionnelle au carré du vecteur de Burgers  $b$  de la dislocation.

L'énergie élastique par unité de longueur s'exprime de la façon suivante:

$$E = ((\mu b^2)/4\pi K) \text{Ln}(R/r_0)$$

Dans cette expression,  $b$  est le module du vecteur de Burgers,  $\mu$  le module de cisaillement du minéral.  $K$  dépend de la nature de la dislocation:  $K = 1-\nu$  pour une dislocation coin, avec  $\nu$  le coefficient de Poisson du minéral et  $K = 1$  pour une dislocation vis.

$R$  représente la distance moyenne entre deux dislocations et s'exprime en fonction de la densité de dislocations :  $R = 1/2 \sqrt{\rho}$ .

$r_0$  est le rayon du coeur de la dislocation où la théorie élastique ne s'applique plus en raison des déplacements atomiques trop importants.  $r_0$  a une valeur comprise entre  $b$  et  $5b$  (Fig. 6.1). L'énergie de coeur de la dislocation n'intervient pas dans le calcul de l'énergie élastique.

Soit  $\rho$  la densité de dislocation, l'énergie élastique par unité de volume vaut:

$$E' = \rho E$$

Ces dislocations libres ne sont pas les seules à emmagasiner de l'énergie élastique. Les sous-joints sont le lieu d'une forte concentration de dislocations et leur énergie est approximativement égale à la somme des énergies des dislocations constituant ce sous-joint. Weertman et

Weertman (1970) ont évalué cette énergie par unité de surface de la façon suivante:

$$E_{sJ} = \theta \left( \left( \frac{E_c}{b} - \mu b \ln \frac{5}{4\pi K} \right) - \mu b \ln \theta / 4\pi K \right)$$

Cette expression prend en compte l'énergie de coeur de la dislocation  $E_c = \mu b^2/10$ .  $\theta$  est la mesure de la désorientation de chaque côté du sous-joint et est inversement proportionnelle à la distance moyenne  $d$  entre deux dislocations du sous-joint:  $\theta = b/d$  (Fig. 6.2).

L'énergie du sous-joint est également exprimée par unité de volume:  $E'_{sJ} = l E$ , avec  $l$  l'épaisseur du sous-joint.

## 1.2. Energie élastique associée aux microstructures de la calcite et de l'aragonite

### 1.2.1. Microstructures de déformation

Une revue des microstructures de déformation de la calcite et de l'aragonite a été effectuée dans le chapitre V. Le calcul des énergies de déformation est effectué à partir des vecteurs de Burgers les plus fréquents dans chacune des phases.

Les paramètres élastiques et les volumes molaires de la calcite et de l'aragonite sont regroupés dans le tableau suivant:

	$\mu$ (GPa)	$\nu$	$V$ (cm <sup>3</sup> )
Calcite	23,7	0,49	36,93
Aragonite	37	0,15	34,15

### 1.2.2. Energie élastique dans la calcite

Nous avons calculé l'énergie associée à différentes densités de dislocations libres à l'intérieur des grains de calcite. Le vecteur de Burgers choisi est le  $\langle 110 \rangle$  car il s'agit d'un glissement fréquemment observé dans la calcite. Son module vaut  $b = 4,05 \text{ \AA}$ . Les calculs ont été faits en prenant  $r_0 = b$ , ce qui conduit à des valeurs maximales de l'énergie pour les densités choisies. L'énergie est exprimée en joules par mole en considérant que les densités de dislocations sont homogènes (Fig. 6.3).

Les résultats obtenus montrent qu'il faut de très fortes densités de dislocations libres pour obtenir une augmentation notable de l'énergie interne du cristal. Pour une densité égale à  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , l'énergie associée est de l'ordre de  $100 \text{ J.mole}^{-1}$ . Pour des densités inférieures à  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , on peut considérer que l'apport énergétique dû aux dislocations libres est négligeable.



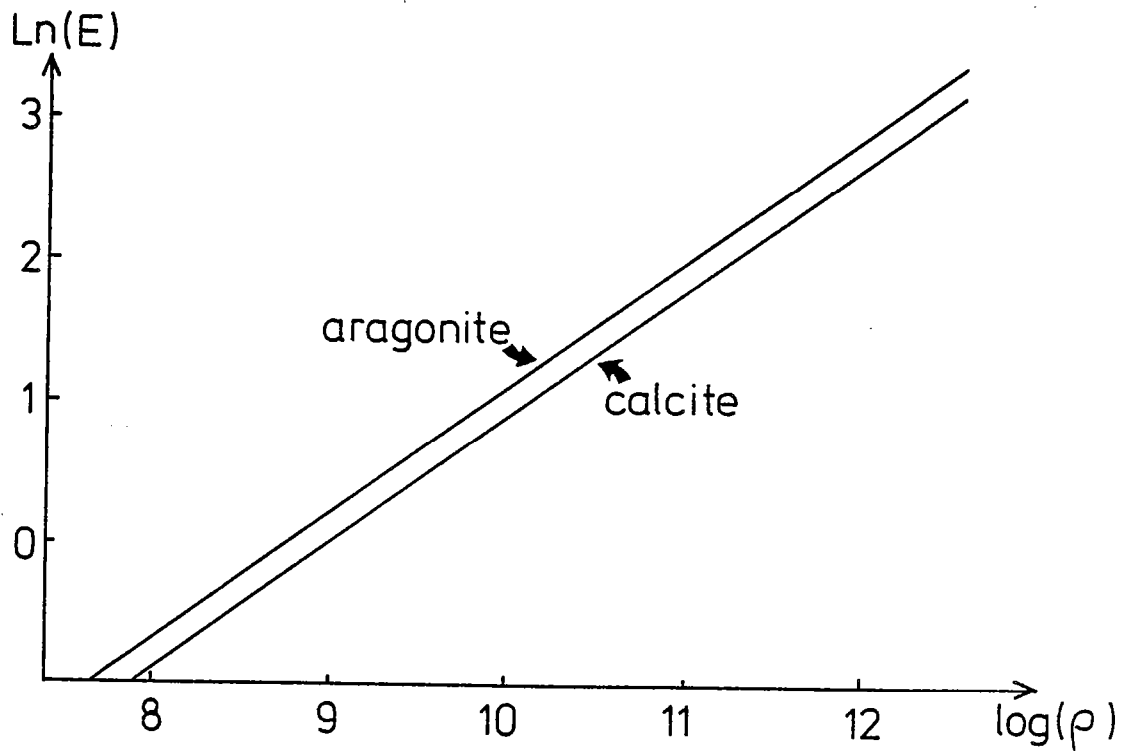


Fig. 6.3 : Diagramme  $\text{Ln}E = f(\log \rho)$ . Energie de déformation (Joules par mole) en fonction de la densité de dislocations ( $\text{cm}^{-2}$ ) contenues dans le cristal.

L'énergie emmagasinée dans les sous-joints a été calculée à partir des mêmes vecteurs de Burgers ( $b=4,05 \text{ \AA}$ ). L'espacement des dislocations est de  $300 \text{ \AA}$ , l'épaisseur du sous-joint choisie est  $10b$ . On obtient ainsi une valeur de  $615 \text{ J.mole}^{-1}$ . La valeur obtenue n'a de signification réelle qu'à l'intérieur du sous-joint. Elle montre que localement, on peut atteindre des valeurs énergétiques correspondant à des densités de dislocations de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Dans la calcite, les sous-joints constituent donc des sites préférentiels pour la nucléation de l'aragonite.

### 1.2.3. Energie élastique dans l'aragonite

Les calculs précédents ont également été effectués dans le cas de l'aragonite. Les dislocations coin de vecteur de Burgers  $[100]$ ,  $b=4,96 \text{ \AA}$ , fréquentes dans l'aragonite ont été choisies. L'énergie de déformation emmagasinée dans le cristal a été reportée en fonction de la densité de dislocations contenues dans ce cristal (Fig. 6.3).

Ces mêmes dislocations  $[100]$  espacées de  $300 \text{ \AA}$  ont servi de base au calcul de l'énergie d'un sous-joint d'épaisseur  $10b$ . Une valeur de  $650 \text{ J.mole}^{-1}$  est ainsi obtenue. En ne tenant pas compte de l'énergie de coeur des dislocations ( $E_c$ ), le calcul donne une valeur de  $490 \text{ J.mole}^{-1}$ .

Les macles ont aussi fait l'objet de spéculations énergétiques (Newton et al., 1969). L'énergie de déformation associée aux macles mécaniques dans les feldspaths est relativement faible, de l'ordre de  $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$  (Willaime, communication personnelle). La calcite et l'aragonite se déforment aussi par maclage mécanique. La périodicité des macles (110) de l'aragonite est égale à  $1000 \text{ \AA}$  environ et on considère que la zone déformée est large de  $10b$  ( $\approx 50 \text{ \AA}$ ). En supposant l'énergie spécifique de macle égale dans les feldspaths et dans l'aragonite, nous obtenons une énergie tout à fait négligeable:  $E = 2,5 \text{ J.mole}^{-1}$ .

### 1. . Effets sur l'équilibre

L'équilibre entre deux phases est réalisé lorsque la différence d'enthalpie libre de ces deux phases est nulle. Si l'une des phases est déformée, son énergie interne est augmentée et, par conséquent, elle devient instable par rapport à l'autre phase: les conditions pression-température d'équilibre ne sont plus les mêmes. C'est précisément cette variation des conditions d'équilibre en fonction de l'énergie élastique que nous avons étudiée.

Soit  $P_e$  et  $T_e$ , les conditions d'équilibre de la calcite

et de l'aragonite. La différence d'enthalpie libre entre les deux phases s'écrit:

$$G = \Delta V (P - P_e) + dP/dT (T_e - T) = \Delta V (P - \alpha T - \beta)$$

avec  $P_e = \alpha T_e + \beta$ . Pour l'équilibre calcite-aragonite,  $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-3}$  GPa et  $\beta = 0,22$  GPa.

Si l'une des phases est déformée, son énergie interne est augmentée. On peut alors calculer, pour une température  $T_e$  donnée, la nouvelle valeur de la pression à l'équilibre. Ce calcul a été fait pour différentes valeurs de l'énergie de déformation:

$$P_e = (-\Delta G / \Delta V) + \alpha T_e + \beta$$

avec  $\Delta V = +2,78$  cm<sup>3</sup> pour aragonite calcite et  $\Delta V = -2,78$  cm<sup>3</sup> pour calcite aragonite. On peut alors tracer les nouvelles courbes d'équilibre pour différentes contributions énergétiques (Fig. 6.4).

La figure 6.4 montre que, pour un apport énergétique de 500 J.mole<sup>-1</sup> dû à la déformation plastique, la pression d'équilibre est déplacée de  $\pm 0,18$  GPa suivant le sens de la réaction (ou la température est déplacée de  $\pm 100^\circ\text{C}$ ). Ceci correspond à une valeur de la densité de dislocations libres supérieure à  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup>, ce qui n'est jamais réalisé dans les conditions de déformation naturelle. Toutefois, nos calculs ont montré que de telles valeurs énergétiques sont possibles dans les sous-joints. On peut ainsi avoir localement une perturbation de l'équilibre. D'un point de vue thermodynamique, il est donc possible de faire croître une nouvelle phase, en dehors de son domaine de stabilité défini sans déformation.

### 1. . Effets sur la cinétique de la transition

Deux modèles ont été proposés pour expliquer le mécanisme de la transition calcite-aragonite: un modèle de nucléation et croissance thermiquement activé (Carlson et Rosenfeld, 1981; Carlson, 1983) et un modèle de transition martensitique (Gillet et Madon, 1982; Madon et Gillet, 1984). Nos propres observations par MET (cf. chap. IV) laissent penser que le mécanisme est plutôt du type décrit par Carlson et Rosenfeld (1981) (Gillet et al., 1987).

L'évolution au cours du temps de la fraction volumique  $X(t)$  transformée s'écrit classiquement:

$$X(t) = 1 - \exp(-K \cdot t^n)$$

Par une méthode d'inversion des données et en utilisant les résultats expérimentaux de Davis et Adams (1965) et de Brar et Schloessin (1979), Sotin et Madon (1986) ont montré que la constante de réaction  $K$ , dans le cadre d'une trans-

formation par nucléation et croissance, pouvait s'écrire de la façon suivante:

$$K = K_0 \cdot T \exp(-\Delta g^*/RT) (1 - \exp(\Delta v(P - \alpha T - \beta)/RT))$$

avec  $\Delta g^*$  : énergie d'activation de la réaction

$\Delta v$  :  $-0,07 \times 36,93$  pour  $CA \rightarrow AR$

$+0,07 \times 34,15$  pour  $AR \rightarrow CA$

$K_0$  : constante qui dépend du sens de la réaction.

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que l'énergie élastique liée à la déformation modifiait la position de la courbe d'équilibre. Celle-ci est définie par  $P_e = \alpha T + \beta$ . En l'absence de déformation,  $\beta = -2,18$  kbar. A chaque apport énergétique correspond une valeur différente de  $\beta$ , ceci conduit à différentes valeurs de la constante de réaction  $K$ . La cinétique de la réaction varie donc avec l'énergie de déformation.

Nous avons calculé le temps  $t$  pour lequel 99 % du matériel est transformé et tracé les isochrones de transformation pour différentes valeurs de l'énergie de déformation (Fig. 6.5).

Les résultats montrent que cette énergie a une plus grande influence au voisinage de la courbe d'équilibre, c'est-à-dire dans le domaine  $P, T$  où la cinétique globale de la réaction est contrôlée par la nucléation.

### 1.5. Discussion

L'étude de la cristallisation de calcite à l'intérieur d'un monocristal d'aragonite a montré que deux phénomènes physiques s'opposent à la réaction aragonite calcite: d'une part, la suppression due à l'augmentation de volume (+ 8 %) et, d'autre part, l'énergie associée aux défauts de la calcite qui pourrait la rendre instable par rapport à l'aragonite. Nous avons en effet montré (Gillet et al., 1987; chap. IV) qu'au cours de la transformation aragonite calcite, en l'absence de contrainte externe, la calcite contenait une plus grande densité de défauts que l'aragonite. L'étude par MET a montré que la calcite produite était polycristalline et qu'elle présentait de nombreux joints et sous-joints. La présente étude montre que ces défauts sont des sites de nucléation préférentielle de l'aragonite.

Ainsi Snow et Yund (1987) ont montré qu'un échantillon d'aragonite se transforme plus rapidement en calcite s'il n'est pas déformé. Les résultats ont été obtenus sur des monocristaux d'aragonite partiellement transformés dans le domaine de stabilité de la calcite à 500°C et 0,9 GPa. D'après les auteurs, ceci serait dû au piégeage du strontium par les dislocations présentes dans l'aragonite. Le strontium inhiberait la nucléation de calcite sur ces défauts ou sa croissance autour d'eux. Toutefois, Snow et Yund (1987) proposent que la déformation s'oppose à la

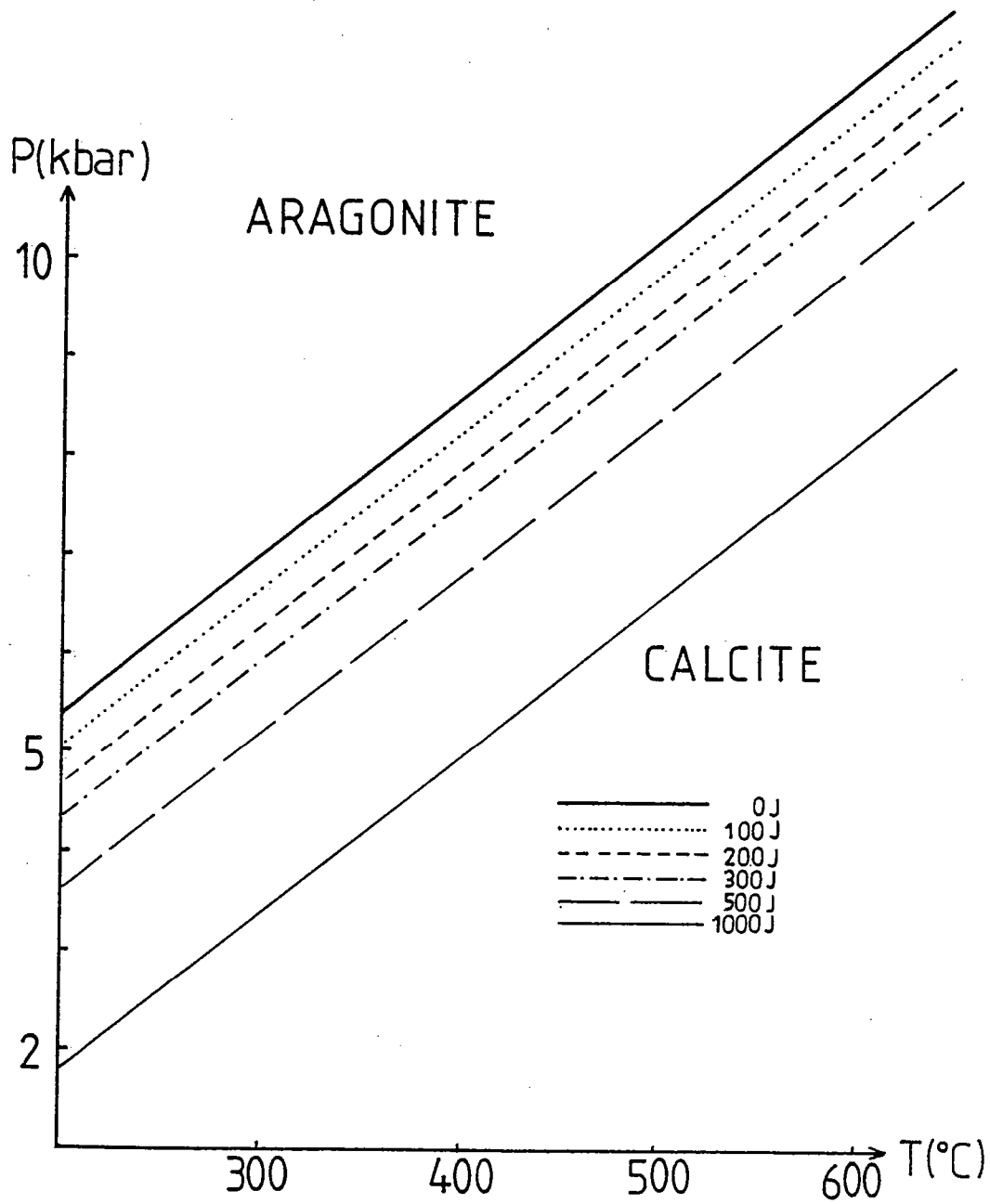


Fig. 6.4 : Déplacement de la courbe d'équilibre entre calcite et aragonite en fonction de l'énergie de déformation emmagasinée dans la calcite.

transformation aragonite  $\rightarrow$  calcite, même en l'absence de strontium. Dans le but de produire une aragonite possédant un faible pourcentage de strontium, les auteurs ont transformé de la calcite pure en aragonite (1,5 GPa; 500°C;  $10^{-6}$  s $^{-1}$ ). La pression est ensuite abaissée à 0,9 GPa et la déformation poursuivie dans le domaine de stabilité de la calcite ( $\epsilon \simeq 50$  %). Cinq pourcent de calcite sont formés alors que pour des échantillons prédéformés de 25 %, environ 80 % de calcite sont produits.

Nos observations ont montré qu'au cours de la déformation la calcite présente une plus grande densité de dislocations. Ceci favorise la transition calcite  $\rightarrow$  aragonite. Il est donc important de déformer l'aragonite avant la transformation de manière à ne pas introduire de défauts dans la calcite. La comparaison doit être effectuée entre un échantillon prédéformé et un échantillon non déformé. Snow et Yund (1987) ont comparé un échantillon prédéformé et un autre déformé pendant la transformation.

Toutefois, Davis et Adams (1965) ont constaté que la transformation ar  $\rightarrow$  ca à 450°C et 1 bar est plus rapide lorsque le cristal de départ est déformé.

Cette étude expérimentale (chap. IV) a également montré que dans le sens calcite  $\rightarrow$  aragonite, en présence d'une contrainte déviatorique et sous pression, la calcite présentait une densité de défauts beaucoup plus importante que l'aragonite. L'énergie de déformation associée à ces défauts abaisse donc l'énergie d'activation nécessaire à la formation de l'aragonite et favorise la réaction dans le sens calcite  $\rightarrow$  aragonite. Ceci pourrait expliquer la formation d'aragonite hors de son champ de stabilité obtenue par Newton et al. (1969).

Les transitions de phases à l'état solide procèdent le plus souvent par nucléation hétérogène et croissance. Cette étude montre que la déformation favorise la nucléation hétérogène dans le sens phase BP  $\rightarrow$  phase HP. La cinétique globale de ces réactions est contrôlée par la nucléation au voisinage de la courbe de Clapeyron et c'est donc dans ces conditions que la déformation aura le plus d'effet (Putnis et McConnell, 1980). En ce qui concerne la transition calcite-aragonite, il existe des relations épitactiques entre les deux phases lorsqu'elles sont correctement orientées (Brown et al., 1962; Dasgupta, 1964; Hiragi et al., 1966; McTigue et Wenk, 1985; Gillet et al., 1987). Ces relations épitactiques abaissent l'énergie d'activation et favorisent la nucléation au voisinage de la courbe d'équilibre. Brar et Schloessin (1980) ont ainsi montré que, dans les premiers stades de la transformation, les taux de matériel transformé ne sont pas le résultat de la croissance rapide de quelques nuclei mais de la nucléation rapide de plusieurs nuclei dont la croissance est lente. La nucléation étant ainsi facilitée, la cinétique globale de la transition calcite-aragonite est contrôlée par la croissance et, par conséquent, l'énergie apportée par la déformation a probablement un effet limité.

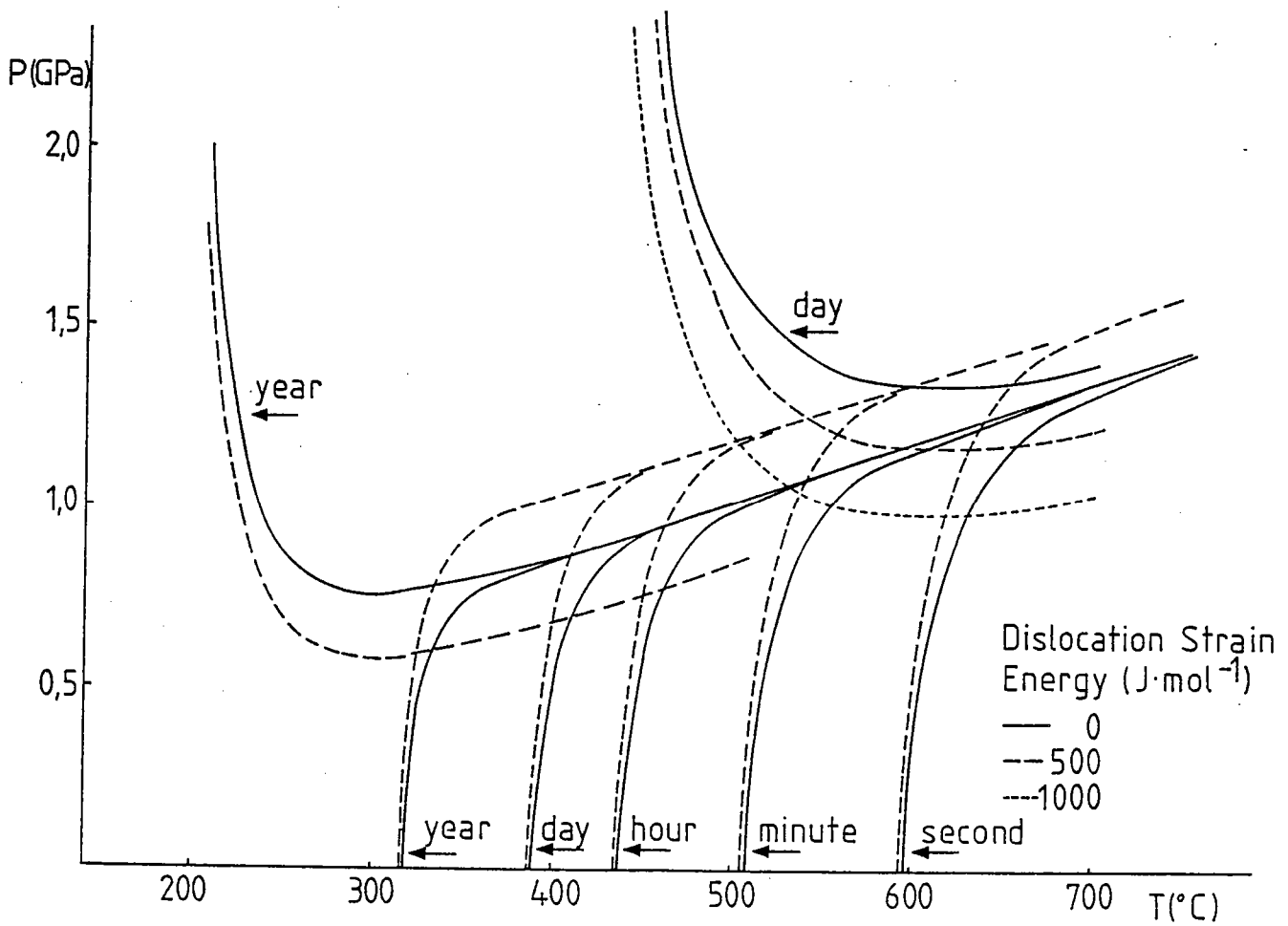


Fig. 6.5 : Influence de l'énergie de déformation stockée dans la calcite et l'aragonite sur les isochrones de la transformation.

La plupart des données sur l'influence de la déformation sur les transitions de phase sont de nature expérimentale. Dans ces conditions, il est possible d'atteindre de fortes densités de dislocations du fait des contraintes déviatoriques élevées mises en jeu. Ceci conduit à des énergies de déformation bien supérieures à celles existant dans les conditions naturelles où de faibles déviateurs agissent. Nos résultats confirment ceux de Wintsch et Dunning (1985) et de Kerrick (1986) au sens où la déformation favorise peu les processus de transformations de phases dans les conditions naturelles.

### *Conclusion*

L'étude de l'énergie associée aux microstructures de déformation montre que seuls les sous-joints constitueraient des sites de nucléation préférentielle dans les cristaux déformés. Cet effet de la déformation sera plus ou moins important suivant que la cinétique de la réaction étudiée est liée à la nucléation ou la croissance. D'autre part, cette étude montre que lorsque la déformation est réalisée pendant la transformation, elle la favorise dans le sens BP HP alors qu'elle pourrait limiter la réaction inverse. Ces hypothèses ont été vérifiées expérimentalement sur la transition aragonite  $\rightarrow$  calcite, les résultats sont maintenant présentés.

## 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LA TRANSITION ARAGONITE $\rightarrow$ CALCITE

Des expériences sur la transformation aragonite  $\rightarrow$  calcite ont été réalisées en utilisant les deux appareils de haute pression (presse de Griggs et presse à gaz). Les expériences réalisées à Londres ont pour but d'étudier l'effet de l'énergie élastique liée à la déformation plastique de l'aragonite sur la cinétique de la transition. L'objectif recherché en réalisant les expériences à Rennes était de déformer et de transformer l'aragonite en calcite dans des conditions pour lesquelles la calcite n'est pas stable lorsqu'elle n'est pas déformée.

### 2.1. Aragonite $\rightarrow$ calcite en régime statique (presse à milieu de confinement gazeux)

Trois expériences statiques de transformation d'aragonite en calcite ont été réalisées sur des polycristaux à gros grains d'aragonite d'origine hydrothermale. La transformation a été réalisée dans le domaine de stabilité de la calcite (400 °C; 0,6 GPa). La procédure expérimentale est la suivante: la pression est élevée, à froid, jusqu'à 0,8 GPa de manière à rester dans le domaine de stabilité de



l'aragonite ( $t \approx 30$  mn). La température de  $400^\circ\text{C}$  est ensuite obtenue en 15 mn puis la pression est amenée à 0,6 GPa (fig. 6.6).

Dans ces conditions ( $400^\circ\text{C}$ ; 0,6 GPa), les échantillons sont laissés respectivement 2, 4 et 6 heures, puis une trempe est effectuée.

## 2.2. Aragonite $\rightarrow$ calcite sur échantillons déformés (presse à milieu de confinement gazeux)

Le but est d'introduire préalablement une certaine quantité de défauts dans l'aragonite pour vérifier leurs effets sur la cinétique de la transition. La méthode consiste à prédéformer plastiquement les échantillons d'aragonite à  $400^\circ\text{C}$  et 0,6 GPa dans un temps trop court pour que la transformation se mette en place. Les échantillons sont ensuite laissés à  $400^\circ\text{C}$  et 0,6 GPa pendant 2,4 et 6 heures de manière à comparer les taux de transformation obtenus avec ceux obtenus en régime statique sans déformation.

Malheureusement, la fragilité des échantillons utilisés a conduit à la rupture de trois échantillons sur quatre et seule une expérience de déformation plastique (3 % à  $10^{-4}$  s $^{-1}$ ) suivie d'un recuit de 2 heures a été réalisée.

## 2.3. Méthode de caractérisation des phases produites

Les échantillons ainsi transformés sont ensuite coupés en quatre perpendiculairement à leur grand axe et l'un des disques du centre est broyé et analysé par diffractométrie X.

L'estimation du pourcentage de calcite formée est faite par intégration des pics (111), (021) et (012) de l'aragonite et du pic (104) de la calcite. Le rapport R obtenu:

$$R = (104)_c / (111)_A + (021)_A + (012)_A$$

est proportionnel à la quantité d'aragonite restante (fig. 6.7) (Davis et Adams, 1965).

Afin d'être sûr de ne pas former d'aragonite en broyant les échantillons, nous avons broyé pendant 1 à 2 mn un marbre calcique très pur, et caractérisé en utilisant la règle ci-dessus. Aucune raie de l'aragonite n'ayant été détectée, la méthode a été appliquée pour les autres caractérisations.

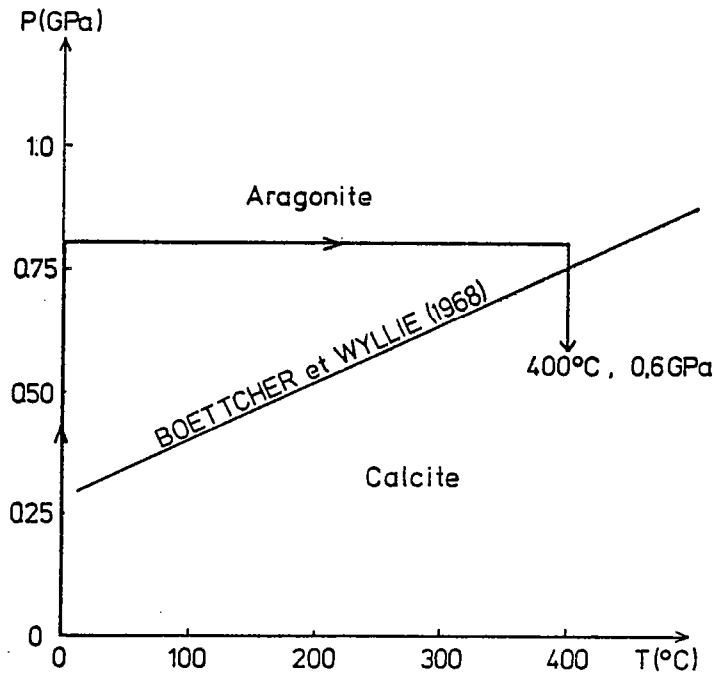


Fig. 6.6 : Conditions expérimentales de la transformation aragonite calcite. (Presse à milieu de confinement gazeux de Londres).

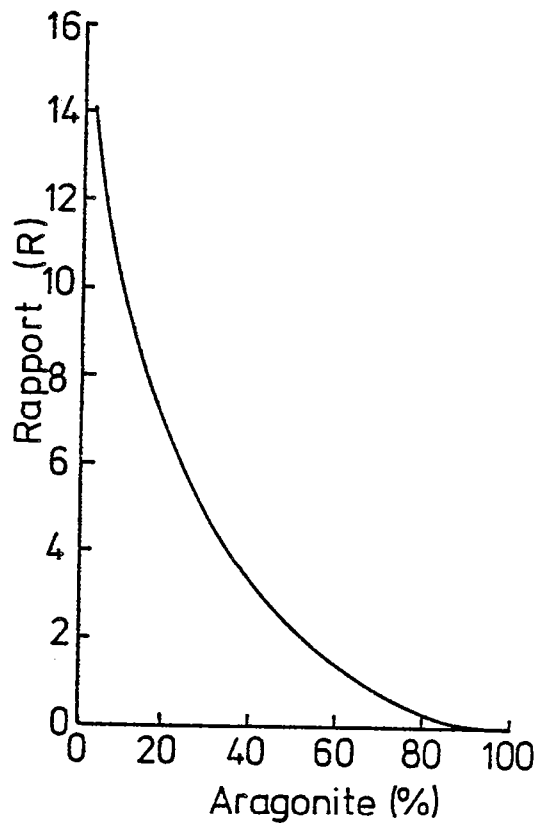


Fig. 6.7 : Diagramme  $R=f(\%Ar)$  utilisé pour évaluer les pourcentages relatifs d'aragonite et de calcite après transformation.

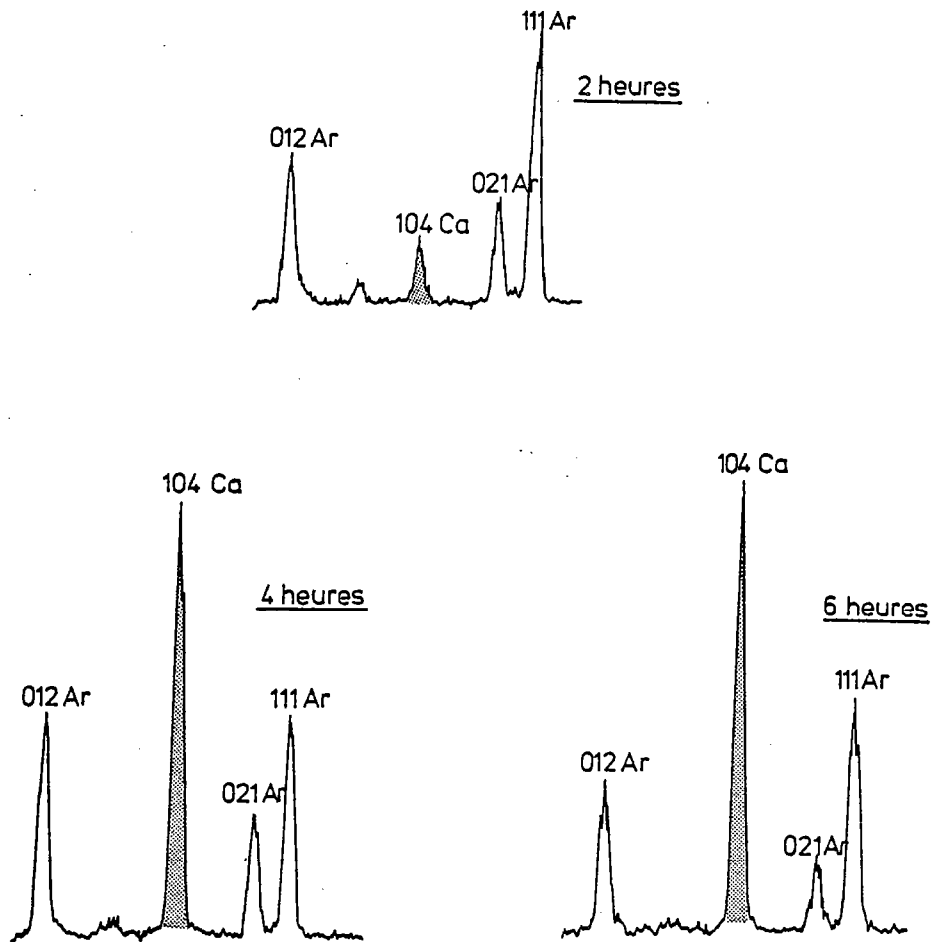


Fig. 6.8 : Analyses par rayons-X des échantillons transformés en régime statique pendant 2, 4 et 6 heures.

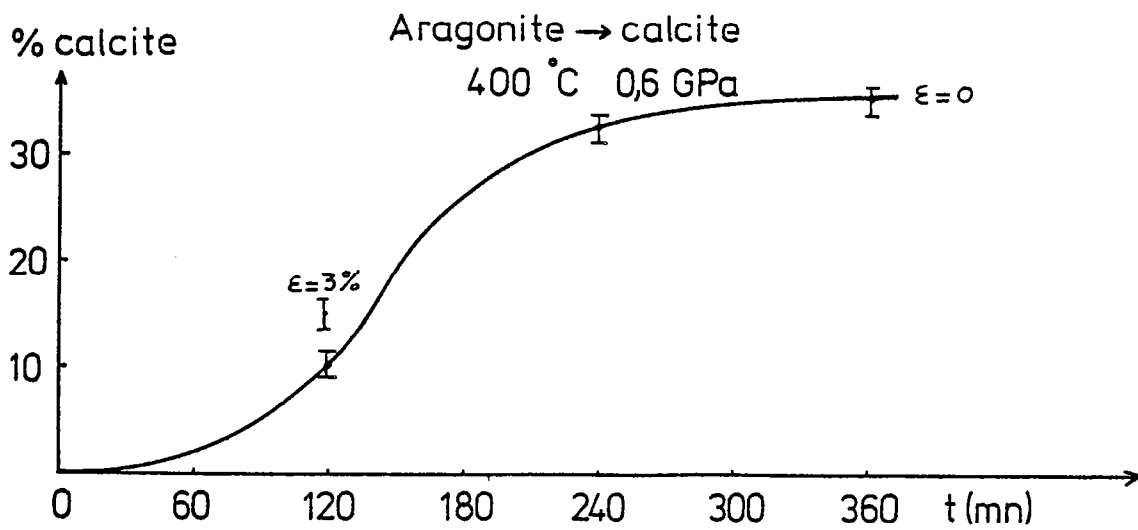


Fig. 6.9 : Diagramme  $X=f(t)$  de la transition aragonite  $\rightarrow$  calcite à  $400^\circ\text{C}$  et  $0,6\text{ GPa}$  en régime statique ( $\epsilon=0$ ) et après déformation ( $\epsilon=3\%$ ).

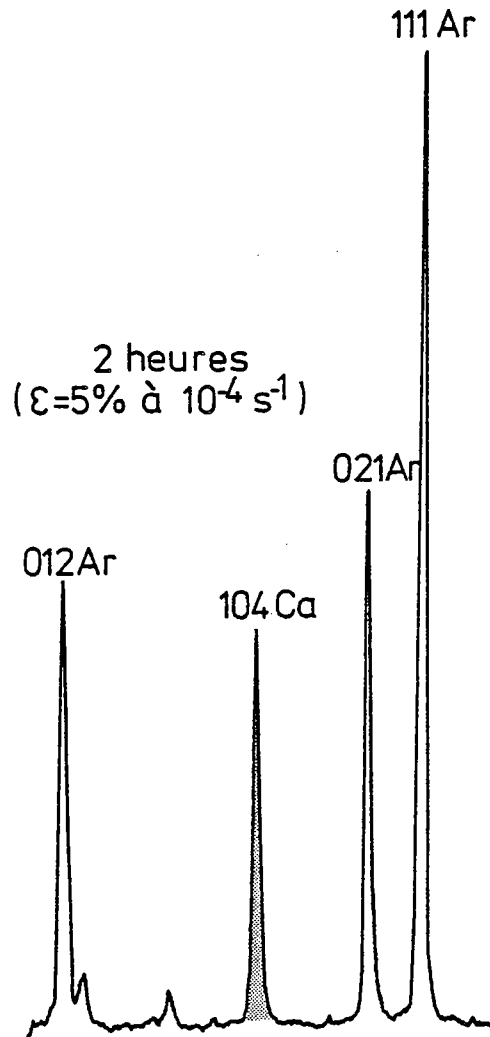


Fig. 6.10 : Analyse par rayons-X de l'échantillon déformé puis transformé pendant 2 heures ( $\epsilon=3\%$ ).

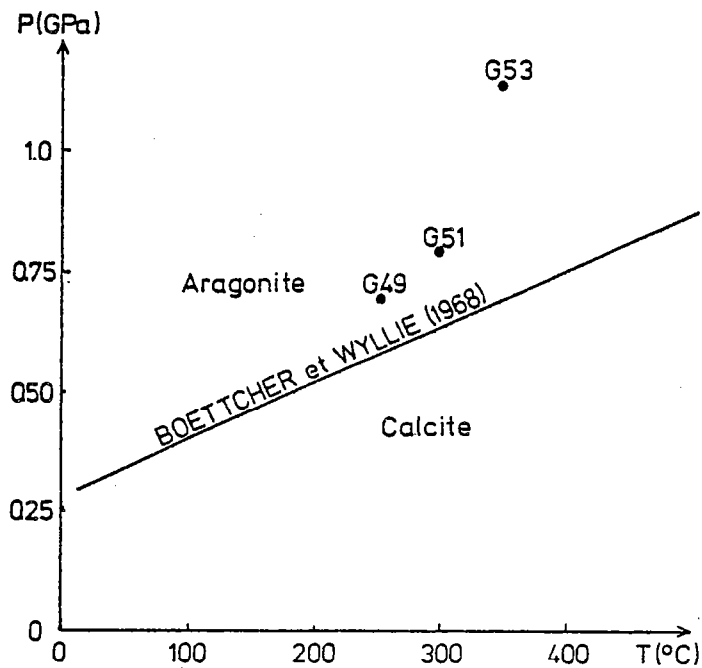


Fig. 6.11 : Localisation dans le champ pression-température des expériences réalisées avec la presse triaxiale de Griggs.

## 2.4. Résultats

### 2.4.1. Régime statique sans déformation

Les analyses obtenues pour la transformation en régime statique (fig. 6.8) permettent de tracer le diagramme  $X = f(t)$  (fig. 6.9). La courbe montre que l'augmentation du taux de transformation est élevée en début de réaction, puis se ralentit considérablement par la suite.

### 2.4.2. Régime avec déformation

L'analyse de l'échantillon prédéformé (fig. 6.9 et 6.10) montre que le pourcentage de calcite formée en 2 heures est de 15 % alors qu'en régime statique, il est de 10 % pour le même temps. Pour une déformation de 3 % de l'échantillon, la cinétique est donc multipliée par 1,5.

## 2.5. Aragonite $\rightarrow$ calcite (presse triaxiale de Griggs)

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré qu'en introduisant une forte densité de défauts ( $\rho > 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) dans l'aragonite, on pouvait théoriquement déplacer la courbe d'équilibre entre calcite et aragonite et donc produire de la calcite à une pression supérieure à sa pression d'équilibre pour une température donnée. Des expériences dans ce sens ont été réalisées avec la presse triaxiale de Griggs, avant de connaître les résultats des expériences de cinétique (presse à gaz). Les conditions expérimentales (fig. 6.11) et les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

	T°C	P(GPa)	$\sigma$ (GPa)	t(h)	$\epsilon$ (%)	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	XCa(%)
G49	250	0,7	0,65	3	8	10 <sup>-5</sup>	3
G51	300	0,8	0,9	4	15	10 <sup>-5</sup>	3
G53	350	1,1	0,65	7	23	10 <sup>-5</sup>	3

Le pourcentage de calcite formée a été estimé par la méthode décrite précédemment (Davis et Adams, 1965). Dans tous les cas, le pourcentage de calcite est à la limite des valeurs détectables par rayons X et correspond à la quantité de calcite contenue dans l'échantillon de départ (3 %). Il n'y a donc pas eu transformation.

Différentes explications peuvent être proposées:

- 1) L'application de la contrainte déviatorique ( $\sigma_1 - \sigma_3$ ) augmente la pression moyenne de l'échantillon  $P_m = 1/3 (\sigma_1 + 2\sigma_3)$ , et donc renforce la stabilité de l'aragonite vis à vis de la calcite. Ainsi pour G49, G51 et G53, les valeurs de la pression moyenne sont respectivement 0,9; 1,1 et 1,3 GPa.

- 2) Les températures de réaction (250, 300 et 350°C) sont peu élevées et la cinétique de la réaction (mécanisme par diffusion) est trop lente voire impossible.
- 3) La différence d'enthalpie libre ne permet pas la transition. Nous avons calculé les valeurs de l'énergie élastique liée à la déformation plastique qu'il faudrait introduire pour déplacer l'équilibre thermodynamique aux points G49, G51 et G53. Elles sont respectivement égales à 200 J.mole<sup>-1</sup>, 300 J.mole<sup>-1</sup> et 900 J.mole<sup>-1</sup>, ce qui correspond à des densités de dislocations de 10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>, 5.10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> et 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>. Ces valeurs sont considérables et expliquent parfaitement que la réaction n'ait pas eu lieu.

## 2.6. Conclusion

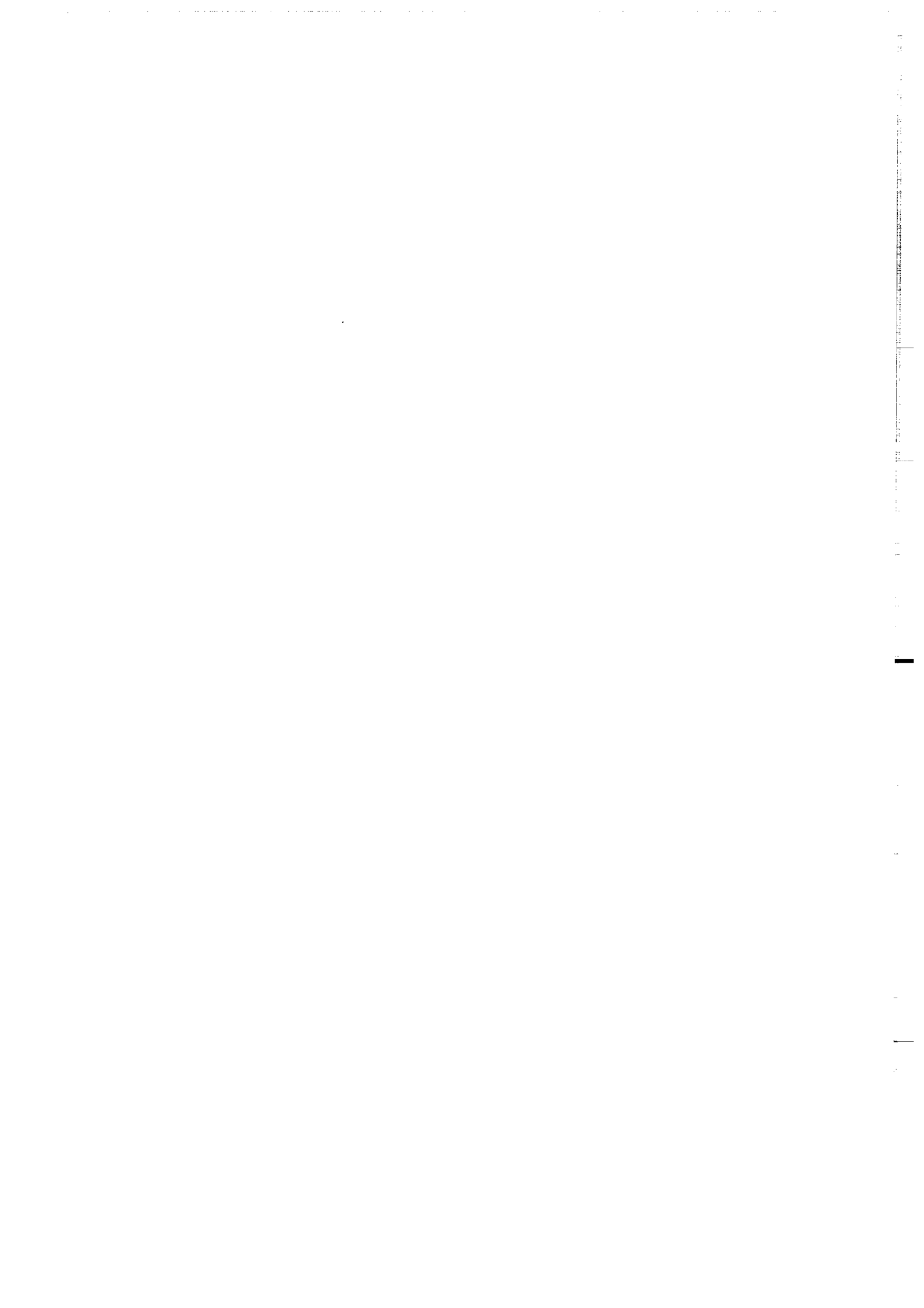
Les expériences réalisées dans la presse à milieu de confinement gazeux ont seules permis d'apporter des données cinétiques sur la transition aragonite-calcite.

En régime statique, il semble que la transformation soit rapide en début de réaction due à une nucléation facile de la calcite. Ces résultats confirment les hypothèses et les résultats expérimentaux antérieurs obtenus sur la cinétique de nucléation de la transition calcite-aragonite. La pente de la courbe  $X = f(t)$  diminue fortement ensuite montrant ainsi que la croissance des germes de calcite se fait difficilement. Ce résultat est en accord avec le modèle proposé au chapitre IV (Gillet et al., 1987): le développement de la calcite est accompagné d'une augmentation de volume qui limite sa croissance à l'intérieur d'un cristal d'aragonite. Il serait intéressant de réaliser des expériences de 10 ou 15 heures pour étudier l'évolution du taux de transformation. Dans l'hypothèse où la nucléation est impossible lorsque les sites sont saturés, la transformation sera très lente. Par contre, s'il y a production constante de germes, la transformation sera plus rapide en dépit du faible taux de croissance.

La prédéformation de l'échantillon accélère la transformation en créant des sites préférentiels supplémentaires pour la nucléation. Ainsi, après avoir déformé de 3 % l'aragonite initiale, le taux de transformation pour une durée de 2 heures est égal à 15 % alors qu'il n'est que de 10 % sans déformation.. Là encore, il est nécessaire de faire des expériences pendant des durées plus longues afin de voir les effets d'une prédéformation sur la cinétique globale de la réaction.

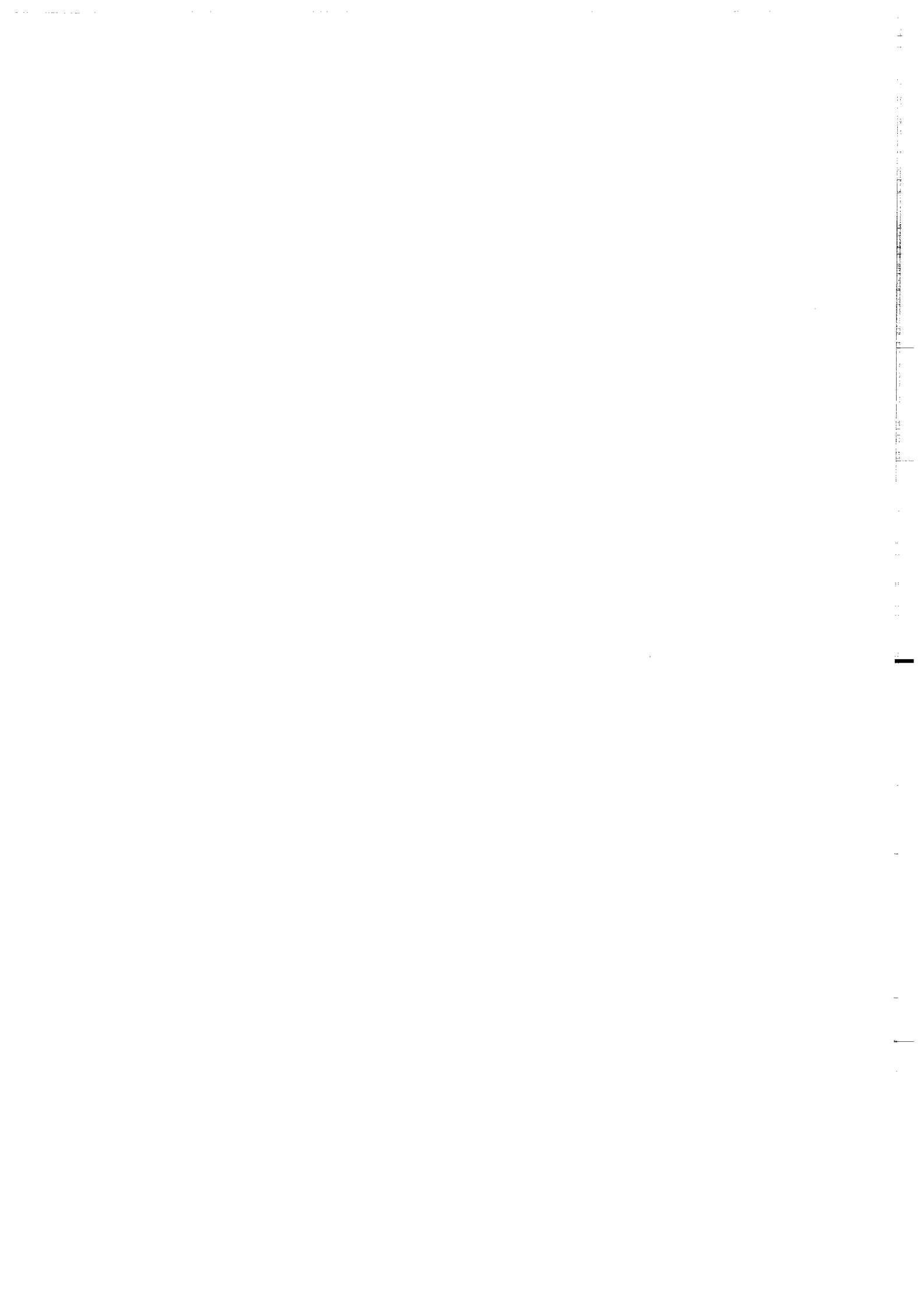
Enfin, les observations par MET (chap. IV) ont montré que pour des conditions de déformation équivalents, l'énergie élastique liée à la déformation plastique et stockée dans la calcite est plus importante que dans l'aragonite puisque cette dernière présente des densités de

dislocations inférieures. Il en résulte que, si la déformation se fait pendant la transformation et fournit une énergie élastique suffisamment élevée, la calcite devient instable par rapport à l'aragonite, ce qui tend à ralentir la réaction. Par contre, si la déformation est produite avant la transformation, elle crée des sites de nucléation dans l'aragonite et favorise donc la cinétique de la réaction.





**CONCLUSION GENERALE**



## CONCLUSION GENERALE

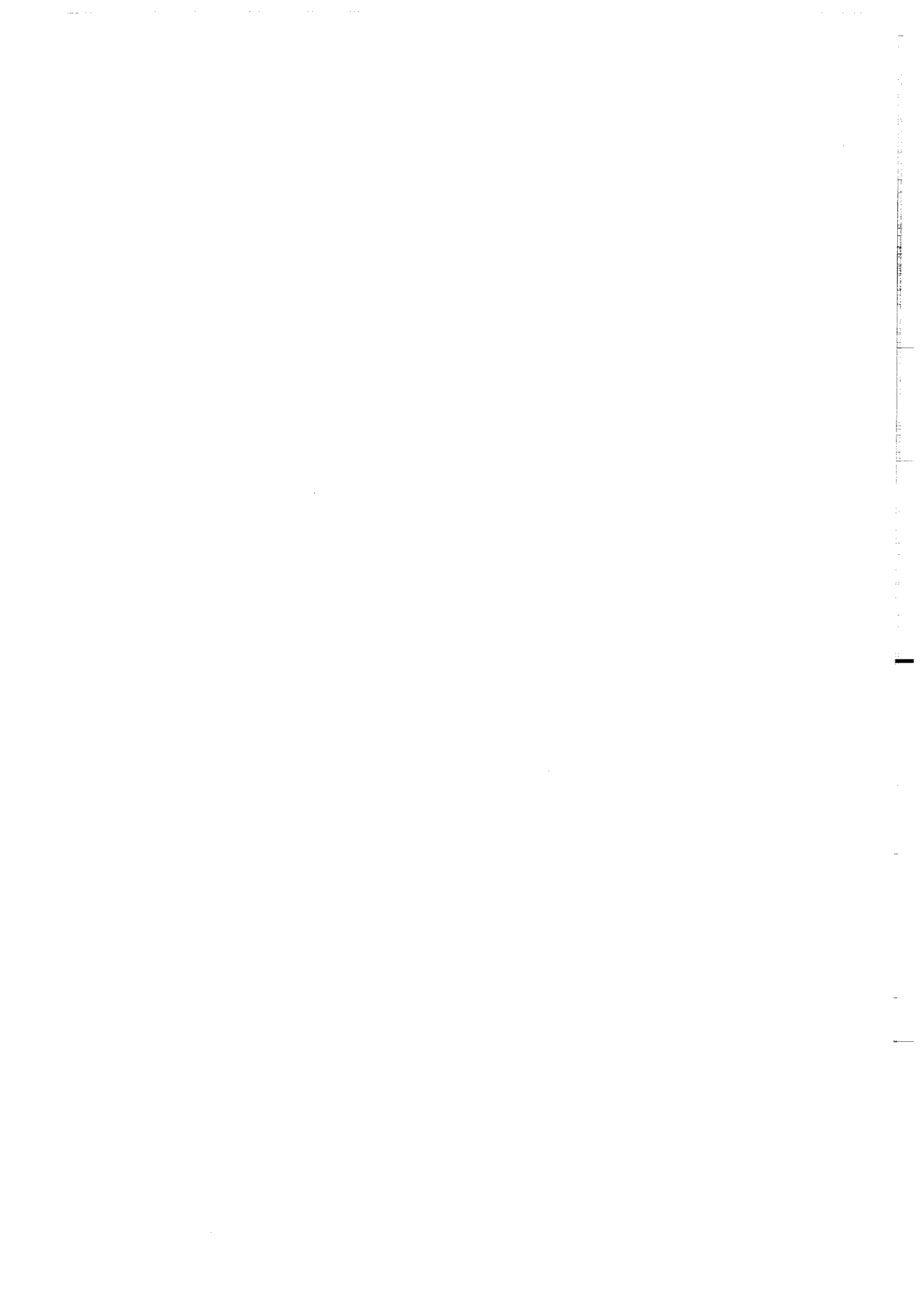
Cette étude expérimentale et théorique des interactions entre la déformation et la transition polymorphique calcite aragonite a permis de dégager quelques points importants .

Les expériences réalisées dans les deux sens, suivies de l'observation par M.E.T. des microstructures induites par la transformation montrent qu'il s'agit d'une transition par nucléation et croissance. La croissance se fait par migration d'interfaces cohérentes (mise en évidence de relations épitactiques) et non par diffusion sur de grandes distances.

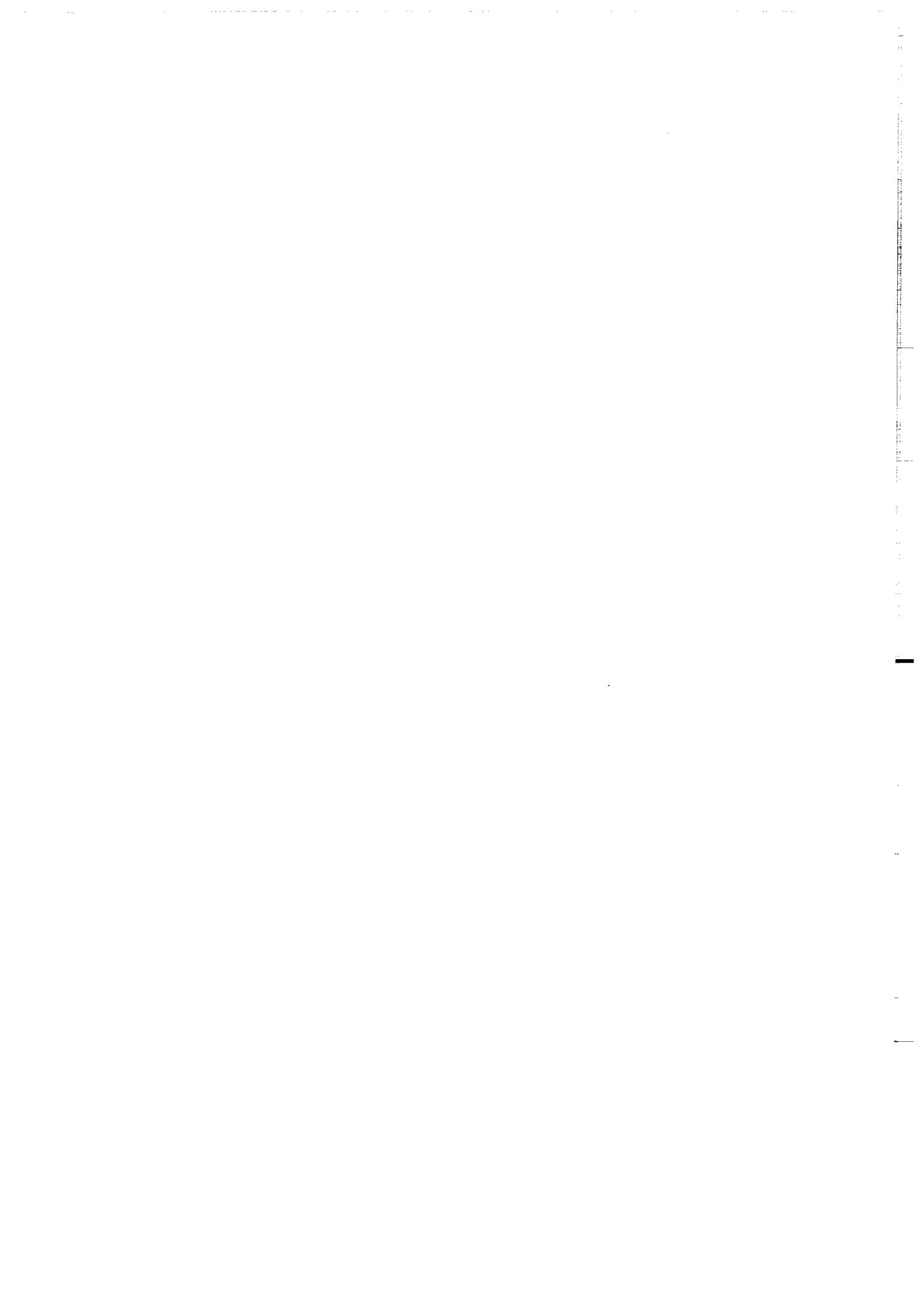
L'observation des densités relatives de défauts dans les deux phases montre que la calcite est plastiquement plus déformable que l'aragonite. Ceci pourrait conduire à de la plasticité de transformation dans le sens aragonite calcite et peut-être plus généralement au cours des transformations de phases dans le sens phase de haute pression  $\longrightarrow$  phase de basse pression.

Dans des conditions (P,T, $\sigma$ ) identiques le nombre de systèmes de glissement activés est moins important dans l'aragonite que dans la calcite. L'aragonite se déforme principalement par glissement de dislocations de vecteur de Burgers [100] dans le plan (010) et par maclage mécanique {110} .

L'énergie élastique liée à la déformation plastique de chacune des phases modifie peu leur équilibre thermodynamique et la cinétique de la transition de phase. Les densités de dislocations requises sont trop élevées et n'ont été observées que très rarement dans la nature. Cependant, l'énergie élastique stockée dans les sous-joints contribue certainement à l'énergie d'activation nécessaire à la nucléation d'une nouvelle phase. Les premiers résultats expérimentaux sur les effets de la déformation sur la cinétique de la transition aragonite  $\longrightarrow$  calcite vont dans ce sens.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



## Références Bibliographiques.

- Avrami M. (1939) Kinetics of phase change. I: General theory. *J. Chem. Phys.*, 7, 1103-1112.
- Avrami M. (1940) Kinetics of phase change. II. Transformation-time relation for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.*, 8, 212.
- Avrami M. (1941) Kinetics of phase change. III: Granulation, phase change and microstructure. *J. Chem. Phys.*, 9, 177-184.
- Blacic J.D. (1971) Hydrolytic weakening of quartz and olivine. Ph D., University of California, Los Angeles.
- Boettcher A.L. et Wyllie P.J. (1968) The calcite-aragonite transition measured in the system CaO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *J. Geol.*, 76, 314-330.
- Brar N.S. et Schloessin H.H. (1979) Effect of pressure, temperature and grain size on the kinetics of the calcite-aragonite transformation. *Can. J. Earth. Sci.*, 16, 1402-1418.
- Brar N.S. and Schloessin H.H. (1981) Nucleation and growth of aragonite in a calcite single crystal. *Phase Transformations*, 1, 299-323.
- Brodie K.H. and Rutter E. (1985) On the relationship between deformation and metamorphism, with special reference to the behavior of basic rocks. In: *Metamorphic Reactions: Kinetics, Textures and Deformation*. A.B. Thompson and D.C. Rubie Ed., *Advances in Phys. Geoch.*, 4. Springer-Verlag, New-York, 138-179.
- Brown W.H., Fyfe W.S. and Turner F.J. (1962) Aragonite in California glaucophane schists and the kinetics of aragonite-calcite transformation. *J. Petrol.*, 3, 566-585.
- Buerger M.J. (1951) Crystallographic aspects of phase transformation. In: *Phase Transformations in Solids*. John Wiley, New-York, 183-211.
- Cahn J.W. (1956) The kinetics of grain boundary nucleated reactions. *Acta Metall.*, 4, 449-459.
- Cahn J.W. (1957) Nucleation on dislocations. *Acta Metall.*, 5, 169-172.

- Carlson W.D. (1983) The polymorphs of  $\text{CaCO}_3$  and the aragonite-calcite transformation. In: Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy, 11, R.J. Reeder Ed., Mineralogical Society of America, 191-225.
- Carlson W.D. and Rosenfeld J.L. (1981) Optical determination of topotactic aragonite-calcite growth kinetics: metamorphic implications. *Jour. Geology*, 89, 615-638.
- Chaudron G. (1952) Contribution à l'étude des réactions dans l'état solide. Cinétique de la transformation aragonite-calcite. Int'l Symp. Reactivity of Solids. Elanders Boktryckeri Akpiebolag: Gothenburg, Sweden, 9-20.
- Christian J.W. (1975) The theory of transformation in metals and alloys: Part I: Equilibrium and general kinetic theory. 2nd ed., Pergamon Press Oxford, 586 p.
- Dandurant J.G., Gout R. and Schott J. (1982) Experiments on phase transformations and chemical reactions of mechanically activated minerals by grinding: petrogenetic implications. *Tectonophysics*, 83, 365-386.
- Dasgupta D.R. (1964) The oriented transformation of aragonite into calcite. *Mineral. Mag.*, 33, 924-928.
- Davis B.L. et Adams L.M. (1965) Kinetics of the calcite aragonite transformation. *J. Geophys. Res.*, 70, 433-441.
- de Jong M. et Rathenau G.W. (1959) Mechanical properties of an iron and some iron alloys while undergoing allotropic transformation. *Acta Metall.*, 7, 246-253.
- Edmond J.M. et Paterson M.S. (1971) Strength of solid pressure media and implications for high pressure apparatus. *Cont. Mineral. Petrol.*, 30, 141-160.
- Fisher G.W. (1978) Rate laws in metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1035-1050.
- Gillet Ph. et Madon M (1982) Un modèle de dislocation pour la transition aragonite-calcite. *Bull. Minéral.*, 105, 590-597.
- Gillet Ph., Gérard Y. and Willaime C. (1987). The calcite-aragonite transition: mechanism and microstructures induced by the transformation stresses and strain. *Bull. Minéral.*, in press.
- Goldsmith J.R. et Newton R.C. (1969) P-T-X relations in the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267A, 160-190.

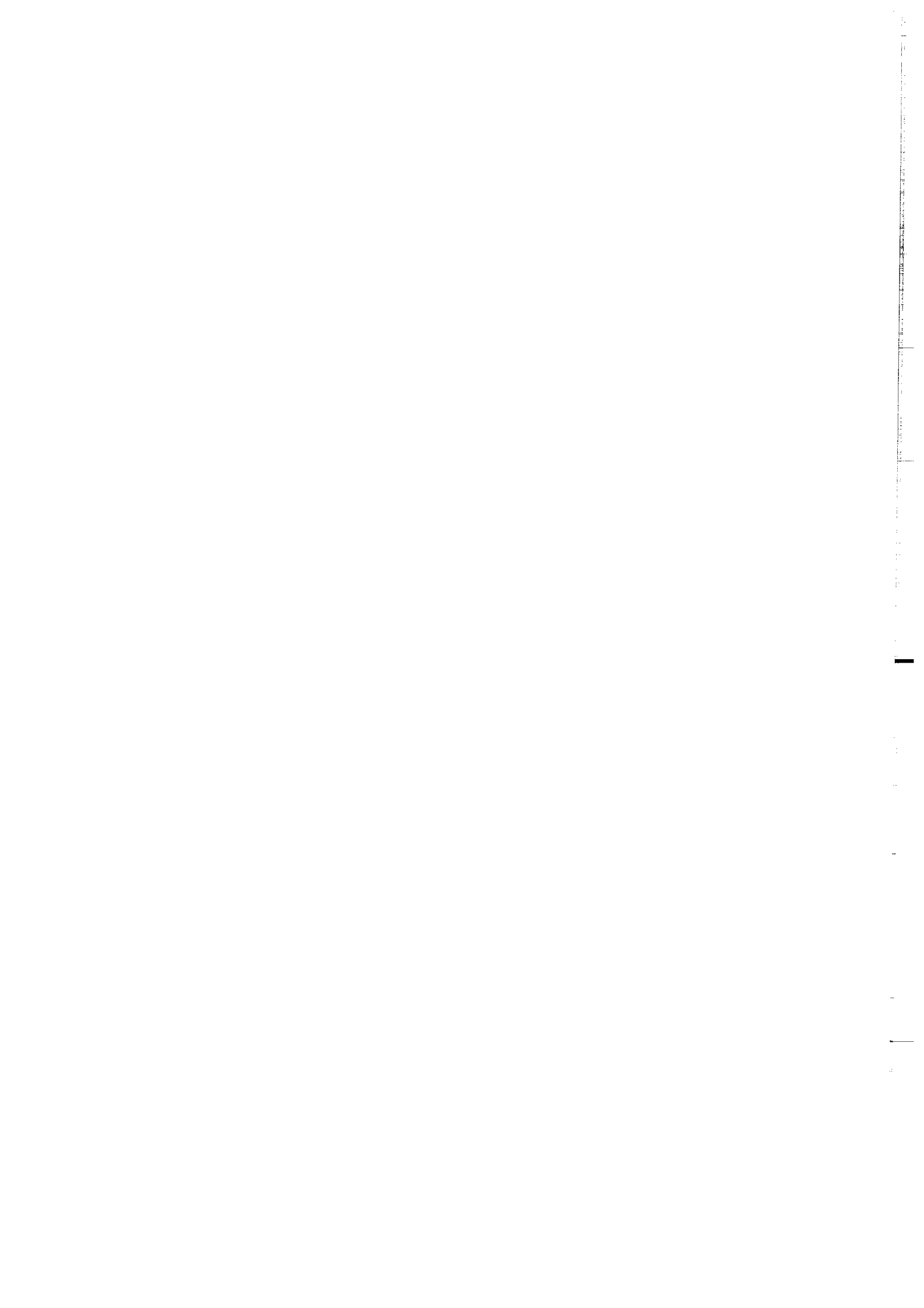


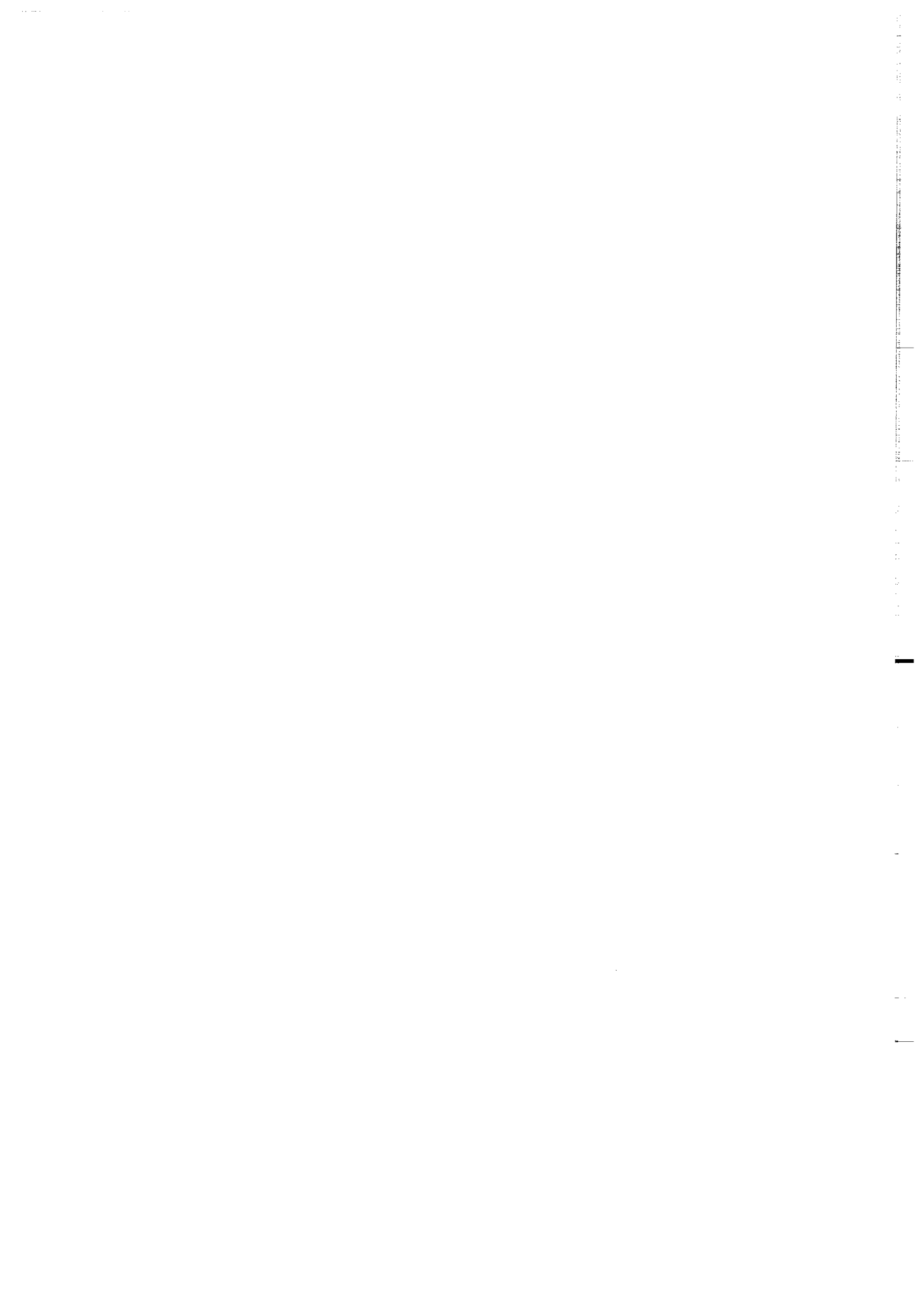
- Gordon R.B. (1971) Observation of crystal plasticity under high pressure with application to the Earth's mantle. *J. Geophys. Res.*, 76, 1248-1254.
- Green II H.W. (1972) Metastable growth of coesite in highly strained quartz. *J. Geophys. Res.*, 77, 2478-2482.
- Griggs D.J. (1967) Hydrolytic weakening of quartz and other silicates. *Geophys. J.*, 14, 19-31.
- Griggs D.T.; Turner F.J.; Heard H.C. (1960) Deformation of rocks at 500°C to 800°C in Rock deformation. Griggs D., Handin J. eds. *Geol. Soc. Am. Memoir* 79, 39-144
- Groves G.W. et Kelly A. (1963) Independant slip systems in crystals. *Phil. Mag.*, 8, 877-887
- Guenin G. et Gobin P.F. (1981) Les transformations martensitiques dans "Les transformations de phase dans les solides minéraux". *Soc. Fr. Min. Crist.*, 535-575.
- Head A.K.; Humble P.; Clarebrough L.M.; Morton A.J.; Forwood C.T. (1973) *Computed Electron Micrographs and Defect Identification* (Amsterdam, London: North-Holland)
- Heard H.C. et Carter N.L. (1968) Experimental induced "natural" intragranular flow in quartz and quartzite. *Am. J. Sci.*, 266, 1-42
- Hiragi Y.; Kachi S.; Tagada G. et Nakanishi N. (1966) *Nippon Kagaku Zarshi.* 87, 1308-1311.
- Hobbs B.E.; Means W.D. et Williams P.F. (1976) *An outline of structural geology.* Wiley International Edition.
- Hull D. (1975) *Introduction to dislocations.* 2nd Edition. Pergamon Press. 271 p.
- Johannes W. (1978) Pressure comparing experiments with NaCl, AgCl, talc and pyrophyllite assemblies in a piston cylinder apparatus. *N. Jahrb. Mineral. Mh.* 2, 84-92.
- Johannes W. et Puhon D. (1971) The calcite-aragonite transition reinvestigated. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 31, 28-38.
- Johnson W.A. and Mehl R.F. (1939) Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. AIME*, 135, 416-435.
- Kerrick D.M. (1986) Dislocation strain energy in the Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> polymorphs. *Phys. Chem. Minerals*, 13, 221-226.
- Kot R.A. and Weiss V. (1970) Transformation plasticity in iron-nickel alloys. *Metall. Trans.*, 1, 2685-2693.

- Kunzler R.H. and Goodell H.G. (1970) The aragonite-calcite transformation: a problem in the kinetics of a solid-solid reaction. *Amer. J. Sci.*, 269, 360-391.
- Madon M. and Gillet Ph. (1984) A theoretical approach to the kinetics of calcite-aragonite transition: application to laboratory experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67, 400-414.
- McTigue J.W. and Wenk H.R. (1985) Microstructures and orientation relationships in the dry state aragonite-calcite and calcite-lime phase transformations. *Am. Mineral.*, 70, 1253-1261.
- Mirwald P.W.; Getting I.C. et Kennedy G.C. (1975) Low-friction cell for piston-cylinder high-pressure apparatus. *J. Geophys. Res.*, 80, 1519-1545.
- Mises R.V (1928). Mechanik der plastischen Formänderung von kristallen. *Z. Angew. Meth. Mech.*, 8, 161-185.
- Newton R.C., Goldsmith J.R. and Smith J.V. (1969) Aragonite crystallization from strained calcite at reduced pressures and its bearing on aragonite in low-grade metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 22, 335-348.
- Orowan E. (1940) Problems of plastic gliding. *Proc. Phys. Soc.*, 52, 8-22.
- Paterson M.S. (1978) Experimental Rock Deformation. The Brittle Field. Springer-Verlag Berlin .
- Paterson M.S. (1983) Creep in transforming polycrystalline materials. *Mechanics Materials*, 2, 103-109.
- Poirier J.P. (1976) On the symmetrical role of cross-slip of screw dislocations and climb of edge dislocations as recovery processes controlling high temperature creep. *Rev. Phys. Appl.*, 11, 731-738.
- Poirier J.P. (1980) Shear localization and shear instability in materials in the ductile field. *J. Struct. Geol.*, 2, 135-142
- Poirier J.P. (1981) On the kinetics of olivine-spinel transition. *Phys. Earth Planet. Int.*, 26, 179-187.
- Poirier J.P. (1982) On transformation plasticity. *J. Geophys. Res.*, 87, 6791-6797.
- Poirier J.P. (1985) Creep of crystals: high temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals. Cambridge Univ. Press, 260 p.
- Ringwood A.E. (1975) Composition and petrology of the earth mantle. McGraw Hill book Company, 618p.

- Rubie D.C. (1983) Reaction-enhanced ductility: the role of solid-solid univariant reactions in deformation of the crust and mantle. *Tectonophysics*, 96, 331-352.
- Rubie D.C. and Thompson A.B. (1985) Kinetics of metamorphic reactions at elevated temperatures and pressures: an appraisal of available kinetic data. In: *Metamorphic Reactions: Kinetics, Textures and Deformation*. A.B. Thompson and D.C. Rubie Ed., *Advances in Phys. Geochem.*, 4.
- Sammis C.G. et Dein J.L. (1974) On the possibility of transformational superplasticity in the Earth's mantle. *J. Geophys. Res.*, 79, 2961-2965.
- Snow E. and Yund R.A. (1987) The effect of ductile deformation on the kinetics and mechanisms of the aragonite-calcite transformation. *J. Metamorphic Geol.*, 5, 141-153
- Sotin C. and Madon M. (1987) Kinetics of the calcite-aragonite transformation: inversion of experimental data by generalized non-linear inversion. *Phys. Earth Planet. Inter.*, in press.
- Sung C.M. and Burns R.G. (1976) Kinetics of high-pressure phase transformation implications to the evolution of the olivine-spinel transition in the downgoing lithosphere and its consequence on the dynamics of the mantle. *Tectonophysics*, 31, 1-24.
- Tullis T. (1971) Experimental development of preferred orientation of mica during recrystallisation. Ph D, University of California, Los Angeles.
- Turnbull D. (1956) Phase changes. *Solid State Phys.*, 3, 225.
- Turnbull D. et Fisher J.C. (1949) Rate of nucleation in condensed systems. *J. Chem. Phys.*, 17, 71-73.
- Vaughan P.J. et Coe R.S. (1981) Creep mechanism in  $Mg_2GeO_4$ : effects of a phase transition. *J. Geophys. Res.*, 86, 389-404.
- Weertman J. et Weertman J.R. (1970) Théorie élémentaire des dislocations. Masson et Cie éd, 240 p.
- White S.H. and Knipe S.J. (1978) Transformation and reaction-enhanced ductility in rocks. *J. Geol. Soc. London*, 135, 513-516.
- Wintsch R.P. (1981) Syntectonic oxidation. *Amer. J. Sci.*, 281, 1223-1239.

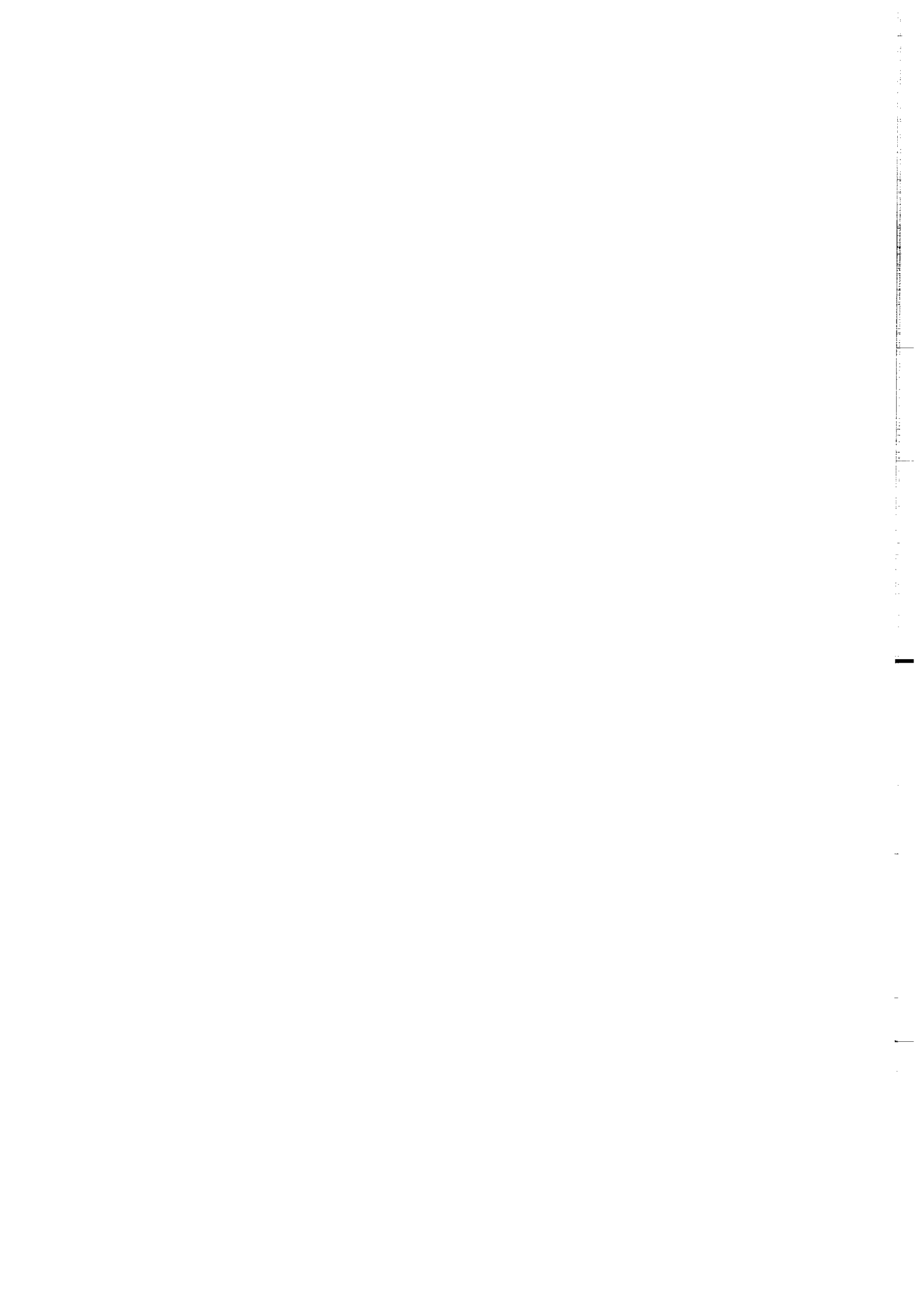
- Wintsch R.P. (1985) The possible effect of deformation on chemical processes in metamorphic fault zones. In: *Metamorphic Reactions: Kinetics, Textures and Deformation*. A.B. Thompson and D.C. Rubie Eds, *Advances in Phys Geochem.*, Springer-verlag, New-York, 4, 251-258.
- Wintsch R.P. and Dunning J. (1985) The effect of dislocation density on the aqueous solubility of quartz and some geologic implications: a theoretical approach. *J. Geophys. Res.*, 90, 3649-3657.
- Zamora M. et Poirier J.P. (1983) Experiments in anisothermal transformation plasticity: the case of cobalt. *Mechanics of Materials*, 2, 193-202.





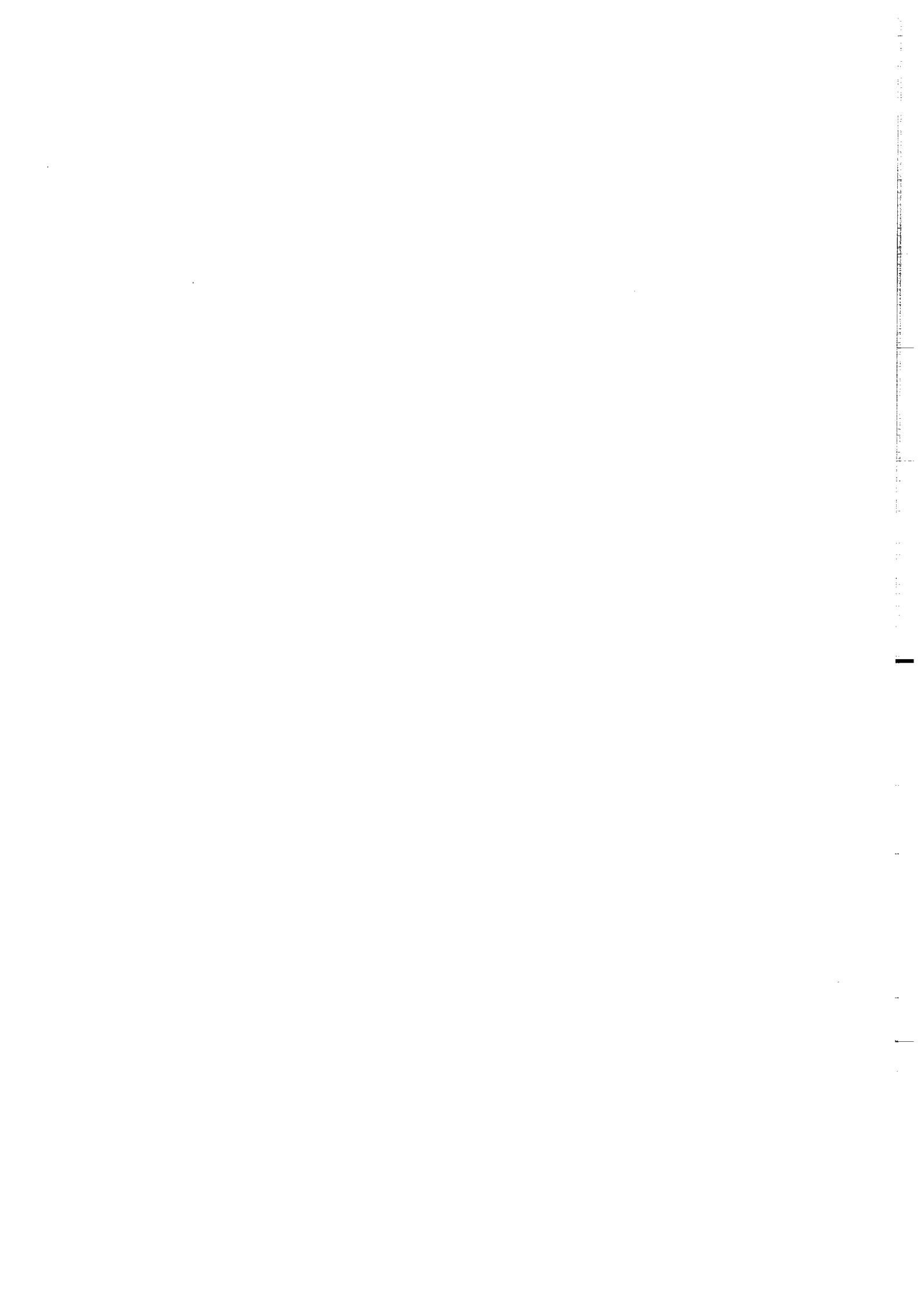
Dans la même collection :

- N°1 - H. MARTIN - Nature, origine et évolution d'un segment de croûte continentale archéenne : contraintes chimiques et isotopiques. Exemple de la Finlande orientale. 392 p., 183 fig., 51 tabl., 4 pl. (1985). 140F.
- N°2 - G. QUERRE - Paléogénèse de la croûte continentale à l' archéen : les granitoïdes tardifs (2,5-2,4 Ga) de Finlande Orientale. Pétrologie et géochimie. 226 p., 74 fig., 41 tabl., 3 pl.(1985). 85F.
- N°3 - J. DURAND - Le Grès Armoricaïn. Sédimentologie. Traces fossiles. Milieux de dépôt. 150 p., 76 fig., 9 tabl., 19 pl. (1985). 55F.
- N°4 - D. PRIOUR - Genèse des zones de cisaillement : Application de la méthode des éléments finis à la simulation numérique de la déformation des roches. 157 p., 106 fig., 7 tabl., (1985). 55F.
- N°5 - V. NGAKO - Evolution métamorphique et structurale de la bordure sud-ouest de la "série de Poli". Segment camerounais de la chaîne panafricaine. 185 p., 76 fig., 16 tabl., 12 pl. (1986). 70F.
- N°6 - J. DE POULPIQUET - Etude géophysique d'un marqueur magnétique situé sur la marge continentale sud-armoricaine. 159 p., 121 fig., 5 tabl. (1986). 55F.
- N°7 - P. BARBEY - Signification géodynamique des domaines granulitiques. La ceinture des granulites de Laponie : une suture de collision continentale d'âge Protérozoïque inférieur (1.9-2.4 Ga). 324 p., 89 fig., 46 tabl., 11 pl. (1986). 115F.





- N°8 - Ph. DAVY - Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. 233 p., 72 fig., 2 tabl. (1986). 95F.
- N°9 - Y. GEORGET - Nature et origine des granites peralumineux à cordiérite et des roches associées. Exemples des granitoïdes du Massif Armoricaïn (France) : Pétrologie et géochimie. 250 p., 140 fig., 67 tabl., (1986). 100F.
- N°10 - D. MARQUER - Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes. Exemple des massifs de l'Aar et du Gothard (Alpes centrales Suisses). 287 p., 134 fig., 52 tabl., 5 cartes hors-texte (1987). 120F.
- N°11 - J.S. SALIS -Variation séculaire du champ magnétique terrestre. Direction et Paléointensité sur la période 7.000 - 70.000 BP dans la chaîne des Puys. 190 p., 73 fig., 28 tabl., 1 carte hors-texte (1987). 90F.
- N°12 - Y. GERARD - Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. 126 p., 42 fig., 3 tabl., 10 pl. (1987). 75F.
- N°13 - H. TATTEVIN - Déformation et transformation de phases induites par ondes de choc dans les silicates. Caractérisation par la microscopie électronique en transmission. 150 p., 50 fig., 1 tabl. 13 pl. (1987). 95F.



BON DE COMMANDE

A retourner à :

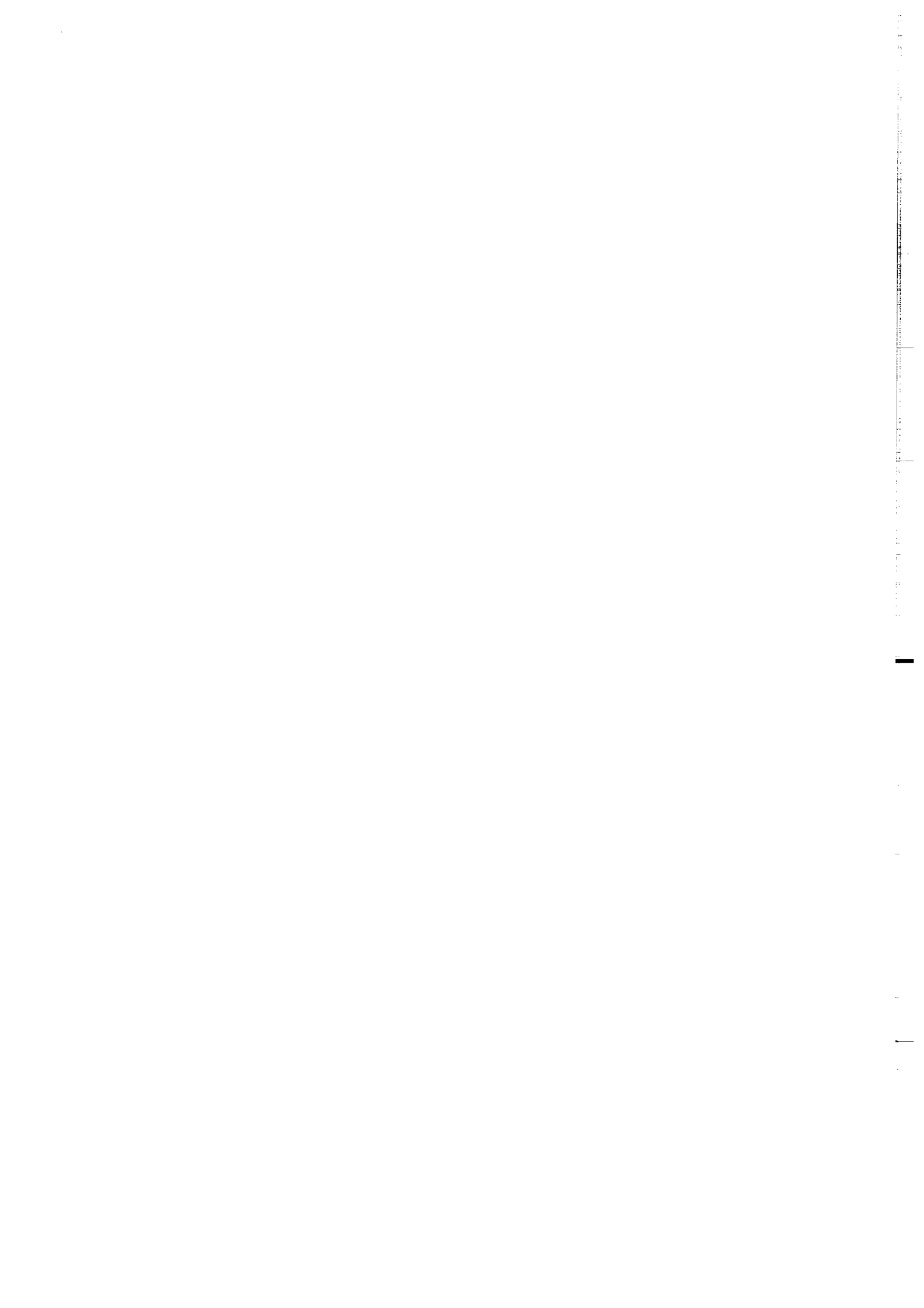
Centre Armoricaïn d'Etude Structurale des Socles  
 Mémoires et documents du CAESS  
 Université de Rennes I - Campus de Beaulieu  
 35042 - RENNES Cédex (France).

NOM .....  
 ORGANISME .....  
 ADRESSE.....

Veillez me faire parvenir les ouvrages suivants :

N°	Auteur	Nb Exemplaires	Prix Unitaire	TOTAL
Frais d'envoi :				
1 volume : 15,00 F.			Total	
par volume supplémentaire : 5,00 F.			Frais d'envoi	
Montant total				

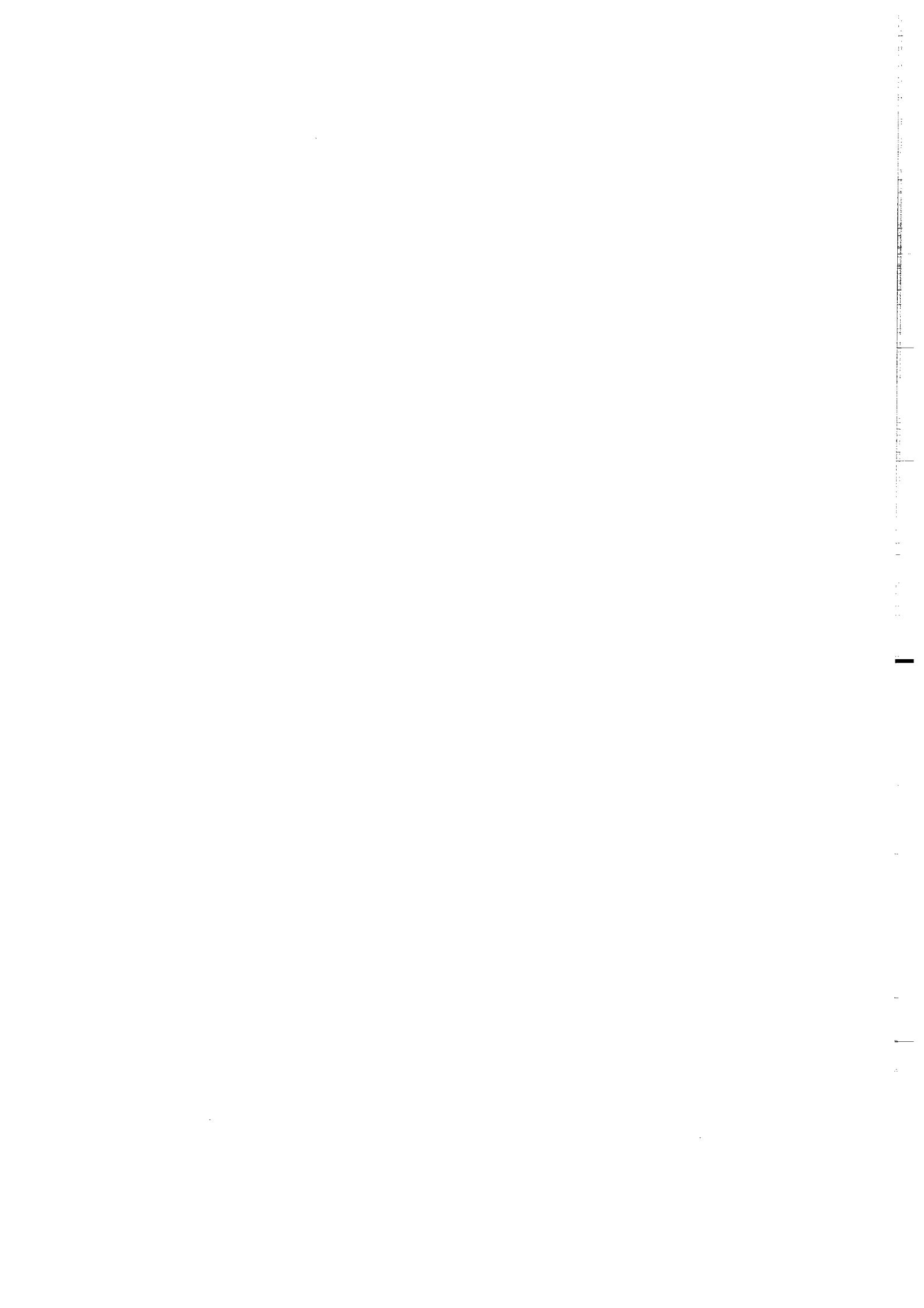
Veillez établir votre chèque au nom de l'Agent Comptable de l'Université de Rennes I et le joindre au bon de commande.



**Imprimé au CAESS**

**Dépôt Légal**

**4 éme trimestre 1987**



## RESUME

L'étude des interactions entre la déformation et les transformations de phase a été entreprise en prenant comme exemple la transition polymorphique calcite-aragonite. Celle-ci a été obtenue expérimentalement dans les deux sens grâce aux presses triaxiales à milieu de confinement solide ou gazeux, pour une pression comprise entre 0,6 GPa et 1,3 GPa et une température d'environ 400°C.

L'observation par microscopie électronique en transmission des microstructures de déformation de chacune des phases et de la morphologie des interfaces montre que la transition procède par un mécanisme de nucléation et croissance. L'existence de relations épitactiques entre les deux phases suggère que la croissance s'effectue par migration d'interface cohérente et non par diffusion sur de grandes distances.

Dans le système calcite-aragonite, la phase de haute pression (Ar) est plastiquement moins déformable que la phase de basse pression (Ca). Ceci est montré par les plus fortes densités de défauts présents dans la calcite lorsque les deux phases sont déformées simultanément. La forte densité de dislocations produites dans la calcite pourrait conduire à la plasticité de transformation au cours de la transition aragonite calcite.

Une étude préliminaire des microstructures de déformation plastique de l'aragonite montre que ce minéral se déforme principalement par glissement de dislocations  $\{100\}$  dans le plan  $(010)$  et par maclage mécanique  $\{110\}$ .

L'analyse de l'énergie élastique liée aux défauts introduits au cours de la déformation plastique, a été entreprise pour les deux phases. Les calculs montrent que l'effet de cette énergie sur la transformation de phase ne serait significatif que pour les densités de dislocations de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , densités rarement observées dans les conditions naturelles de déformation. Cependant, les sous-joints constituent des sites de haute énergie favorisant la nucléation d'une nouvelle phase.

Les résultats expérimentaux montrent en effet une accélération de la cinétique de la transition aragonite calcite lorsque les échantillons sont préalablement déformés.

**Mots-Clés :** calcite-aragonite, transformation de phase, plasticité, systèmes de glissement, cinétique, presse triaxiale, M.E.T.