



HAL
open science

Evolution de la texture cristallographique des oxydes de fer en cours de réduction

Hamid El Abdouni

► **To cite this version:**

Hamid El Abdouni. Evolution de la texture cristallographique des oxydes de fer en cours de réduction. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1986. Français. NNT : 1986METZ013S . tel-01775704

HAL Id: tel-01775704

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775704v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée

A L'U.E.R. SCIENCES EXACTES ET NATURELLES
DE L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

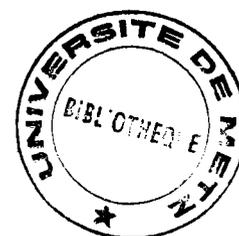
Génie Physique et Mécanique. Mention Sciences des Matériaux

par

Hamid EL ABDOUNI

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	1986 0265
Cote	S/M ₃ 86/13
Loc	Magasin

EVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES OXYDES DE FER EN COURS DE REDUCTION



Soutenue le 19 Juin 1986 devant la Commission d'examen.

M.M. W.K. LU

P. RIBOUD

C. OFFROY

A. VADON

J.J. HEIZMANN

Professeur à l'Université Mac MASTER (ONTARIO)

Directeur du Service Physico-chimique de l'I.R.S.I.D.

Ingénieur du Service Physico-chimique de l'I.R.S.I.D.

**Maitre de Conférences à l'Ecole Nationale
des Ingénieurs de METZ**

Professeur à l'Université de METZ

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Structurale de l'Université de METZ. Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur J.J. HEIZMANN l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en m'accueillant dans son service, pour ses conseils lucides, ses encouragements et sa patience.

Que Monsieur le Professeur W.K. LU de l'Université Mac MASTER trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir accepter la présidence de ce jury.

Je suis particulièrement heureux de souligner les échanges d'idées que nous avons eus avec le Laboratoire de Physico-chimie de l'I.R.S.I.D..

Aussi je tiens spécialement à remercier Monsieur P. RIBOUD, Directeur de ce service, d'avoir bien voulu accepter de participer à ce jury.

Je me permets de lui associer Monsieur C. OFFROY, Ingénieur dans ce service, membre de ce jury, pour ses remarques pertinentes sur ce travail.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur A. VADON, Maître de Conférences à l'EN.I.M le témoignage de ma reconnaissance pour les conseils qu'il m'a dispensés et pour les idées qu'il m'a suggérées tout au long de ce travail.

Je suis très heureux d'exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance à Monsieur S. EL MOUJAHID, Professeur à L'école Nationale de L'industrie Minérale de RABAT, qui fut à l'origine de mon arrivée au laboratoire.

A tout le personnel du laboratoire, je désire exprimer toute ma gratitude pour le soutien qu'il m'a apporté, et plus particulièrement à :

F. WAGNER, Maître de conférences à l'I.U.T., pour sa collaboration constante et efficace dans une partie de ce travail,

A. BESSIERES, Maître de Conférences à l'I.U.T., pour son esprit d'entraide. Sa sympathie et sa disponibilité ont grandement facilité ma tâche. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde amitié et de ma reconnaissance,

J. BESSIERES, Maître de Conférences à l'I.U.T., pour sa collaboration scientifique,

C. LARUELLE, pour son concours dans les travaux informatiques,

A. THIL, pour la qualité des figures et des tirages photographiques,

J. COLBUS et B. CHERY, pour le travail dactylographique de ce mémoire.

L'atmosphère sympathique et l'ambiance amicale qui règnent au sein de notre équipe ont souvent été pour moi un stimulant efficace; mes camarades, en particulier A.TIDU et A.DAOU, à qui j'exprime le témoignage de ma profonde amitié, ont su partager mes inquiétudes, mes déceptions et mon enthousiasme.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE I: RAPPEL DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYDES DE FER.

I.1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'HEMATITE: Fe_2O_3 .

I.2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA MAGNETITE: Fe_3O_4 .

I.3. STRUCTURE DU PROTOXYDE DE FER: FeO .

CHAPITRE II: MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

II.1. REDUCTION DE L'HEMATITE.

II.2. CONDITION DE REDUCTION.

II.2.1. NATURE DES ECHANTILLONS UTILISES.

II.2.2. THERMOGRAVIMETRIE ET DEROULEMENT D'UNE REACTION.

II.3. GONIOMETRIE DE TEXTURE.

II.3.1. NOTION DE TEXTURE ET D'ORIENTATION.

II.3.1.1. Notion de texture.

II.3.1.2. Notion d'orientation.

II.3.2. REPRESENTATION DES TEXTURES.

II.3.2.1. Projection stéréographique.

II.3.2.2. Figures de pôles et rayons X.

II.3.3. MESURE D'UNE FIGURE DE POLE PAR LA METHODE ACTUELLE DE SCHULZ.

II.3.4. DESCRIPTION DU GONIOMETRE DE TEXTURE.

CHAPITRE III: RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE OXYDES DE FER.

III.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

III.1.1. RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE HEMATITE, MAGNETITE ET WUSTITE.

III.1.2. EXISTENCE DE NOUVELLES ORIENTATIONS.

III.2. REPRESENTATION DES PLANS EN CONTACT.

III.3. RELATION TOPOTAXIQUES. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

III.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX.

III.4.1. RELATION TOPOTAXIQUE ENTRE L'HEMATITE ET LA MAGNETITE.

III.4.2. RELATION D'ORIENTATION ENTRE L'HEMATITE ET LA WUSTITE.

III.4.3. RESUME DES DIFFERENTES ORIENTATIONS ENTRE OXYDES DE FER.

CHAPITRE IV: DESORIENTATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYDES DE FER.

IV.1. DEFINITION DE LA DESORIENTATION.

IV.2. TRANSFORMATION HEMATITE-MAGNETITE.

IV.2.1. DESORIENTATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

IV.2.2. DESORIENTATION DES CRISTALLITES EN FONCTION DU TEMPS.

IV.3. TRANSFORMATION HEMATITE-WUSTITE.

IV.3.1. PROFILS DES TACHES DE DIFFRACTION.

IV.3.2. CORRECTIONS DE LA LARGEUR DES TACHES DE LA FIGURE DE POLE.

IV.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

CHAPITRE V. EVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA MAGNETITE LORS DE LA REDUCTION DE L'HEMATITE.

V.1. QUESTIONS SOULEVEES PAR LES ETUDES CINETIQUES.

V.1.1. VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS LA COUCHE DE MAGNETITE.

V.1.2. VARIATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE LA MAGNETITE.

V.1.3. CONCLUSION.

V.2. EVOLUTION DE LA TEXTURE.

V.2.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES. MISE EN OEUVRE.

V.2.1.1. Courbes cinétiques.

V.2.1.2. Examens microscopiques.

V.2.1.3. Figure de pôles.

V.2.1.4. Pénétration des rayons X dans la magnétite.

V.2.1.5. Conditions de polissage.

V.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

V.3.1. SURFACES EXTERNES.

V.3.2. EVOLUTION DES ORIENTATIONS.

V.3.2.1. Evolution des orientations à 450°C.

V.3.2.2. Evolution et détermination des orientations à 650°C.

a) Evolution

b) Détermination de l'orientation A, B, et N.

V.3.2.3. Evolution et détermination des orientations à 720°C.

a) Evolution.

b) Détermination de l'orientation M.

V.3.2.4. Evolution et détermination des orientations à 750°C.

a) Evolution.

b) Détermination de l'orientation I.

V.3.2.5. Evolution et détermination des orientations à 800°C.

V.4. EXPLICATION DU NOMBRE D'ORIENTATIONS.

CHAPITRE VI. ANALYSE QUANTITATIVE DE L'EVOLUTION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA REDUCTION.

VI.1 PROCEDURE DE MESURE.

VI.2. RESULTATS.

VI.3. POIDS RELATIF DES DIFFERENTES ORIENTATIONS.

CONCLUSION.

ANNEXE.

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

INTRODUCTION.

L'étude de la réduction des oxydes a fait l'objet depuis plusieurs décennies d'une quantité importante de travaux qui ont utilisé l'association de différentes techniques expérimentales, principalement la thermogravimétrie, l'analyse chimique et morphologique. (microscopie optique et microscopie à balayage).

Parallèlement à ces observations ont été élaborés des modèles réactionnels théoriques pour décrire ces observations et le comportement cinétique des oxydes en cours de réduction. Ces modèles réactionnels ne représentent qu'une faible part de la réalité car un nombre très important de paramètres régissent cette réaction.

Cette confrontation permanente entre les observations et ces hypothèses émises pour l'élaboration des modèles réactionnels nous rapprochent chaque fois de la réalité excessivement complexe de cette réaction. Par étapes successives on améliore notre compréhension du processus réactionnel.

Certains modèles récents (*, **, ***) proposent une évolution des caractéristiques des oxydes matériaux en cours de réduction, cette évolution est basée soit sur des lois de frittage des différents oxydes entraînant une variation de coefficient de diffusion soit sur la dégradation de l'oxyde après passage d'un front réactionnel.

Ces 2 idées de dégradation d'une part et de restauration par frittage d'autre part initialement avancées pour expliquer le comportement cinétique ont été confirmées succinctement. Lors de l'étude du couplage entre réactions par A BESSIERES (****) qui a mesuré les variations de surface spécifique de l'oxyde "fraîchement formé" et par J.J. HEIZMANN (*****) par des études de désorientations cristallines.

Le but de cette étude est de vérifier cette évolution du produit formé par la réaction et de tenter de le quantifier.

L'étude cristallographique des orientations cristallines par goniométrie de texture a été employée pour décrire les relations d'orientation entre les différents oxydes en cours de réaction. Ces orientations étant déterminées, nous aborderons successivement leurs évolutions en fonction de la température et du temps. Il nous a paru à ce stade que la réaction hématite-magnétite est plus importante que la réaction magnétite-wüstite dans les phénomènes d'orientation entre phases.

L'évolution des relations d'orientations dans toute l'épaisseur de magnétite formée a particulièrement été étudiée pour essayer de comprendre cette transition de phase qui joue un rôle très important dans le comportement à la réduction des oxydes de Fer.

CHAPITRE I

ooo

RAPPEL

DES STRUCTURES

CRISTALLOGRAPHIQUES

DES OXYDES DE FER

RAPPEL DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYDES DE FER

I.1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'HEMATITE: Fe_2O_3 .

Selon les résultats de L. PAULING et L.B. HENDRICKS (1) qui ont déterminé à l'aide des rayons X la structure cristallographique de l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. La maille élémentaire de celle-ci est rhomboédrique. Les paramètres sont les suivants.

$$a = 5.42 + 0.01 \text{ \AA} ; \alpha = 55^\circ 17'$$

Cette maille contient deux groupements Fe_2O_3 . L'un centré sur les noeuds de la maille, l'autre déduit par rotation autour de l'axe [111], qui occupe le centre de la maille (Figure 1).

L'utilisation des coordonnées hexagonales (maille triple) convient généralement mieux. Selon les axes hexagonaux, la nouvelle maille de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ contient donc 6 groupements de Fe_2O_3 .

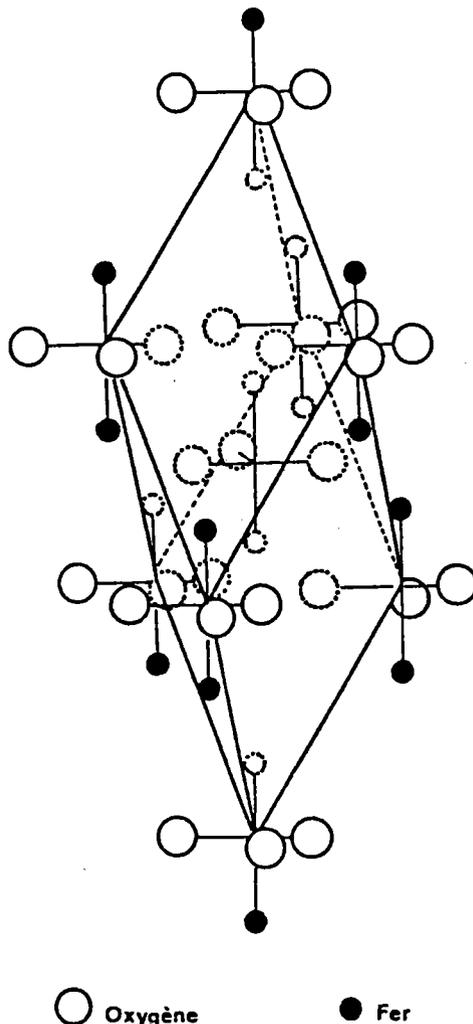


Figure n° 1: Maille élémentaire de l'hématite.

Les nouveaux paramètres ont pour valeur :

$$a = b = 5.034 \text{ \AA} \quad , \quad c = 13.749 \text{ \AA}$$

L'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ appartient au groupe spatial $R\bar{3}C$.

Les coordonnées des noeuds du réseau sont en coordonnées hexagonales.

$$0,0,0 \quad ; \quad 1/3, 2/3, 2/3 \quad ; \quad 2/3, 1/3, 1/3$$

Les ions ont les coordonnées suivantes (2):

oxygène

$$X00 \quad ; \quad 0X0 \quad ; \quad \bar{X}\bar{X}0 \quad ; \quad \bar{X}01/2, 0\bar{X}1/2 \quad ; \quad XX1/2 \text{ avec } X = 0.292$$

Fer

$$00Z \quad ; \quad 00\bar{Z} \quad ; \quad 001/2+Z \quad ; \quad 001/2-Z$$

$$\text{avec } Z = 0,105$$

Nous utiliserons uniquement les axes hexagonaux dans toute cette étude.

La projection stéréographique standard de l'hématite est représentée dans la figure 2. Sur cette projection sont indiquées les normales aux plans réticulaires (hkl) ; le réseau hexagonal n'étant pas orthonormé, seules les rangées [00.1] et [hk.0] sont confondues avec les normales aux plans de mêmes indices.

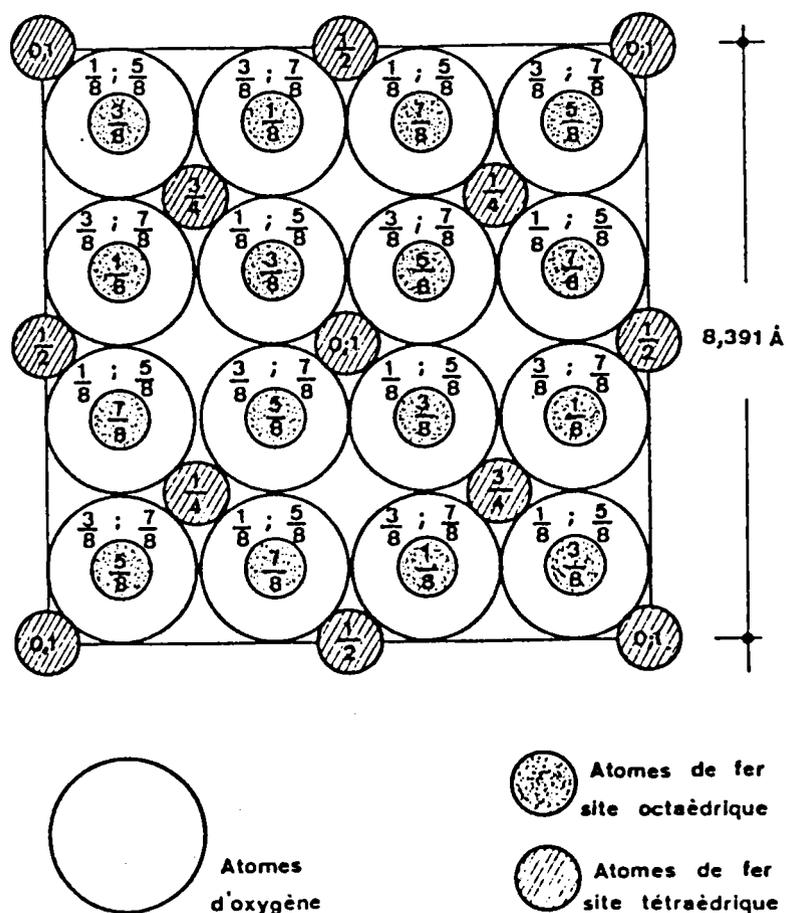
I.2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA MAGNETITE : Fe_3O_4 .

La magnétite Fe_3O_4 est de structure cubique à faces centrées de type spinelle inversé. Elle appartient au groupe spatial $Fd\bar{3}m$. La maille unitaire, de paramètre $a = 8,391 \text{ \AA}$, contient 8 groupements Fe_3O_4 .

Les ions oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées dans lequel on trouve deux sortes de sites interstitiels. Des sites tétraédriques dont 8 sont occupés par des ions Fe^{3+} et des sites octaédriques dont les 16 sont occupés en nombre égal par des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

En prenant l'origine des coordonnées à $\bar{4}3m$, la projection sur le plan basal (001) de la structure est représentée sur la figure 3.

Figure n°3: Projection de la structure de la magnétite sur le plan (001).



Les coordonnées des noeuds du réseau sont:

$$0,0,0 ; 0,1/2,1/2 ; 1/2,0,1/2 ; 1/2,1/2,0.$$

Les ions ont pour coordonnées (2) :

oxygène :

$$\begin{array}{l} \text{XXX} ; 1/4-X, 1/4-X, 1/4-X ; \overline{\text{XX}}\overline{\text{X}} ; 1/4-X, 1/4+X, 1/4+X ; \\ \overline{\text{XX}}\overline{\text{X}} ; 1/4+X, 1/4-X, 1/4+X ; \overline{\text{XXX}} ; 1/4-X, 1/4-X, 1/4+X ; \end{array}$$

$$\text{avec } X = 3/8$$

Fer :

$$\begin{array}{l} 5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 ; 7/8, 5/8, 7/8 ; \\ 7/8, 7/8, 5/8 ; 1/4, 1/4, 1/4 ; 0,0,0 ; \end{array}$$

D'après PAULING les rayons des ions Fer et oxygène sont les suivants :

$$\text{Fe}^{2+} \quad r = 0,75 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe}^{3+} \quad r = 0,60 \text{ \AA}$$

$$\text{O}^{2-} \quad r = 1,40 \text{ \AA}$$

La projection stéréographique standard de la magnétite est représentée sur la figure 4.

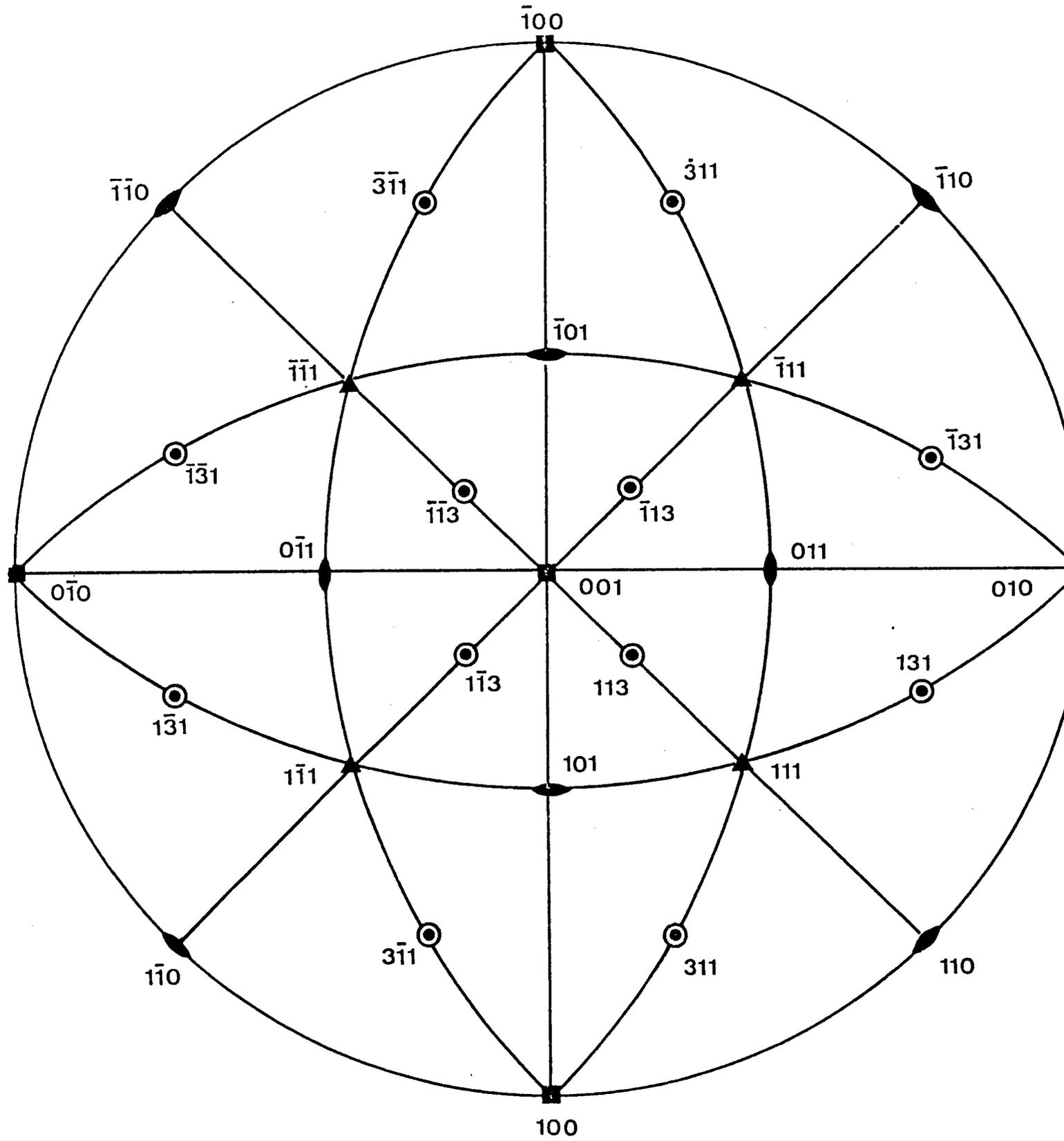


Fig. n°4 Projection stéréographique de la magnétite

L.3. STRUCTURE DU PROTOXYDE DE FER : FeO.

La maille élémentaire du protoxyde de Fer : FeO est cubique à faces centrées, le paramètre a_{FeO} présente des variations dimensionnelle. En effet, la wüstite peut présenter des écarts notables à la stoechiométrie, le paramètre a_{FeO} décroît presque linéairement quand la teneur en oxygène augmente (3).

Les ions de Fer sont disposés dans les interstices octaédriques existant entre les gros ions O^{2-} .

Les plans de grande densité ioniques sont les plans (111) et (001) et les directions de plus grande densité en ions Fer de l'oxyde sont les six directions [110] du réseau cubique à faces centrées (Fig 5).

($\text{FeO} = 4,303 \text{ \AA}$ pour 22,2 % O_2 en poids).

La projection stéréographique de la wüstite est identique à celle de la magnétite (les 2 réseaux étant cubiques).

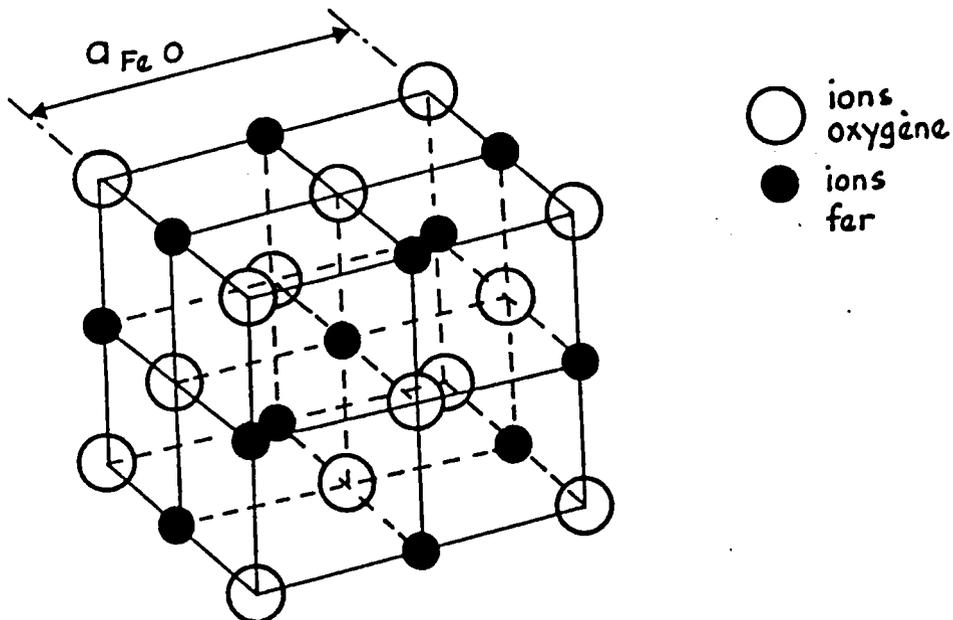


Fig. n° 5 Schéma de la maille cristalline de la wüstite FeO

CHAPITRE II

MATERIAU ET

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

II.1. REDUCTION DE L'HEMATITE.

La réduction des oxydes de fer apparaît comme un phénomène particulièrement complexe vu la multitude des phases et la diversité des structures observées.

Beaucoup de travaux (4 , 5 , 6 , 7) décrivent le comportement cinétique de la réduction en fonction des paramètres tels que la température et la composition de l'atmosphère réductrice. Certains d'entre eux mettent un accent particulier sur l'influence des impuretés et sur la morphologie initiale du matériau.

Quelques auteurs signalent une évolution des produits de réaction en cours de réduction (8 , 9 , 10) mais cependant très peu de travaux décrivent cette évolution qui aura une importance non négligeable sur le déroulement de la réaction.

Nous nous intéresserons dans cette étude à l'évolution cristallographique des produits formés en cours de réduction et particulièrement à l'évolution de la magnétite.

En effet, c'est lors de la réaction hématite-magnétite qu'il y a un changement de structure cristalline important.

Nous utiliserons pour ce travail des échantillons monocristallins d'hématite et principalement trois techniques expérimentales :

- la thermogravimétrie
- la microscopie à balayage
- la goniométrie de texture par rayons X

II.2.CONDITIONS DE REDUCTION.

II.2.1. NATURE DES ECHANTILLONS UTILISES.

Les échantillons utilisés sont des monocristaux d'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Ils proviennent du BRESIL et présentent des faces naturelles (00.1) bien formées. La taille de ces faces est suffisante pour faciliter l'examen aux rayons X. L'examen à la sonde LAMMA avec spectrométrie de masse indique uniquement la présence de traces d'Al, Ca, Mg, Si.

La qualité cristallographique des cristaux d'hématite est bonne ; il n'y a pas d'imperfections majeures dans le réseau cristallin. Un effet de zoom sur 1 pic (10.4) de l'hématite (11), indique que les désorientations moyennes dans le réseau sont négligeables (figure 6).

II.2.2. THERMOGRAVIMETRIE ET DEROULEMENT D'UNE REACTION.

Les techniques de la thermogravimétrie sont souvent intéressantes à utiliser dans les études expérimentales de cinétique de réaction solide-gaz, entraînant une variation de masse de l'échantillon solide initial.

Les monocristaux d'hématite sont découpés en petits parallélépipèdes (planche X, photo a) dont 2 faces opposées sont les faces (00.1)_H.

Les dimensions de ces échantillons sont généralement comprises entre 5 et 10 mm. Les conditions de réduction sont choisis en fonction du diagramme de chaudron (4).

- La réduction du monocristal s'effectue dans une thermobalance à température constante, et pression constante égale à une atmosphère.

- Le mélange gazeux CO-CO₂ est préparé par des pompes doseuses qui délivrent un débit constant. Ce débit varie de 48 l/h à 100 l/h selon la composition du mélange réducteur.

Comme la surface réactionnelle du monocristal est faible ce débit est suffisamment important pour pouvoir considérer que la concentration reste constante au voisinage des faces de l'échantillon.

Pour caractériser l'avance de la réduction on l'exprime le plus souvent sous forme de taux de réduction : qui est le rapport de la quantité d'oxygène enlevée à l'oxyde initial à la quantité totale d'oxygène qui peut être enlevé lors de la réaction.

On exprime alors ce taux par :

$$\alpha = \frac{\Delta P}{\Delta P_T}$$

Avec

ΔP = Poids de l'oxygène enlevé.

ΔP_T = Poids total d'oxygène pour la réduction totale.

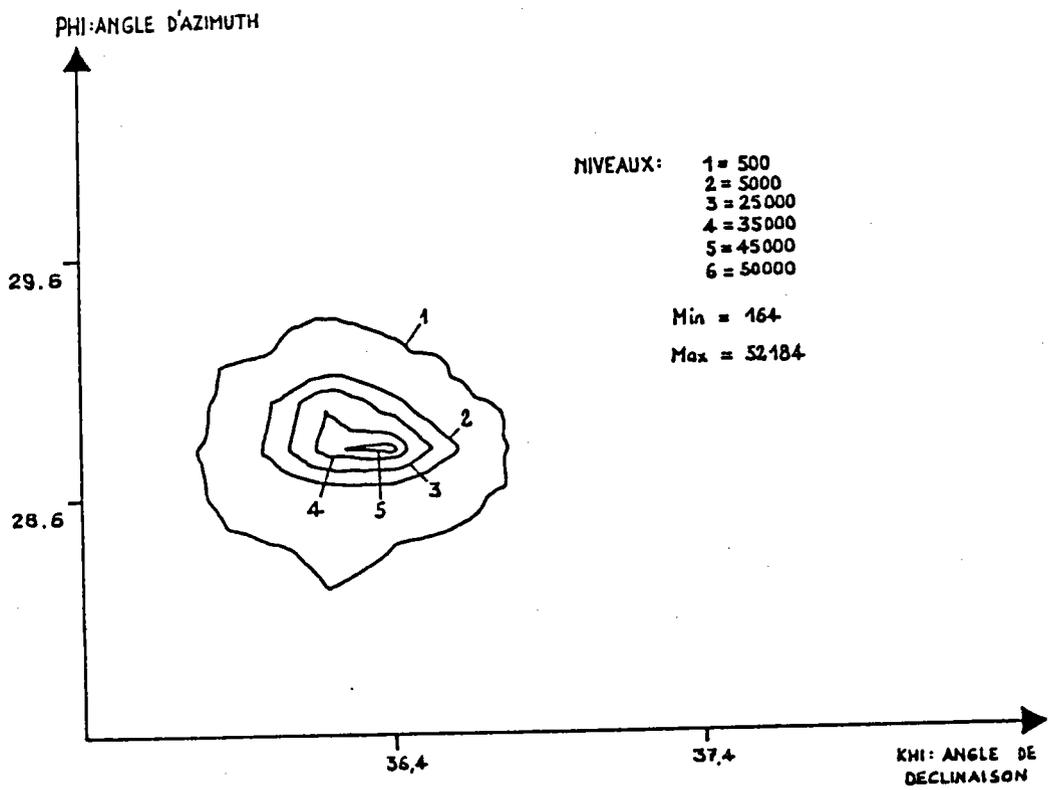


Fig. n° 6 Effet de Zoom sur pic de diffraction de l'hématite

II.3. GONIOMETRIE DE TEXTURE.

II.3.1. NOTION DE TEXTURE ET D'ORIENTATION.

II.3.1.1. Notion de texture (12).

Les matériaux polycristallins peuvent être considérés comme essentiellement formés d'un assemblage de grains, où chaque grain peut être assimilé à un monocristal et désigné sous le nom de cristallite.

Tout cristallite est défini par sa position, sa forme, sa taille et son orientation dans l'échantillon considéré. On appelle "texture" la distribution de ces orientations cristallines.

II.3.1.2. Notion d'orientation.

L'orientation d'un cristallite est déterminée par la connaissance des angles que font les plans réticulaires du cristallite avec des plans ou des directions fixes de l'échantillon étudié.

Pour définir l'orientation d'un cristallite on définit généralement (notation des métallurgistes) le plan réticulaire (hkl) qui est parallèle à la surface de l'échantillon et la direction $[uvw]$ qui est parallèle à une direction donnée du plan de l'échantillon.

Sur la figure 7, le cristallite cubique représenté possède le plan (001) parallèle à la surface et la rangée $[110]$ parallèle à la direction DL (direction de laminage) de l'échantillon.

Lorsque l'échantillon est isotrope les cristallites sont orientés au hasard dans l'échantillon. Très souvent cette répartition des cristallites n'est pas aléatoire il existe certaines orientations préférentielles. On dit alors que l'échantillon possède une texture cristallographique.

II.3.2. REPRESENTATION DES TEXTURES.

Les résultats expérimentaux concernant les orientations préférentielles sont pratiquement toujours représentés sous forme de figures de pôles. La figure de pôles est la projection stéréographique des normales aux plans (hkl) des cristallites de l'échantillon. Elle permet de caractériser la texture du matériau.

II.3.2.1. Projection stéréographique.

La méthode de représentation des textures la plus utilisée est certainement la figure de pôles, qui est la projection stéréographique (13) de la répartition des normales à un ensemble de plans réticulaires $\{hkl\}$ de tous les cristallites de l'échantillon.

L'intérêt de la projection stéréographique est qu'elle conserve les angles formés par deux directions.

Un plan réticulaire $\{hkl\}$ étant supposé placé au centre O d'une sphère imaginaire (Σ) , la normale à ce plan coupe la sphère (Σ) en deux points P_1 , P_2 (Figure 8)

P_2 est désigné comme le pôle du plan $\{hkl\}$ alors que P_1 est le pôle du plan $\{hkl\}$.

On voit qu'il existe une correspondance biunivoque entre l'ensemble des plans réticulaires et les points de la sphère (Σ) qui prend alors le nom de sphère des pôles.

Soit π le plan de projection, qui passe par le centre de la sphère des pôles, il délimite une hémisphère nord et une hémisphère sud.

Lorsque le pôle du plan $\{hkl\}$ est dans l'hémisphère nord point (P_1 par exemple) sa projection stéréographique est le point P'_1 .

Lorsque le pôle est dans l'hémisphère sud (point P_2 par exemple) sa projection stéréographique est le point P'_2 .

Les plans $\{hkl\}$ et $\{hkl\}$ sont représentés dans le plan π par deux points P'_1 et P'_2 symétriques par rapport à O . Par convention on note (+, ou ●) ceux qui sont dans l'hémisphère nord et (o) ceux qui sont dans l'hémisphère sud (figure 8).

Dans la pratique, la projection stéréographique est généralement restreinte à la demi-sphère des pôles supérieures au plan π . La surface de projection se réduit alors au disque limité par le cercle σ déterminé par l'intersection de la sphère Σ et le plan π .

II.3.2.2. Figures de pôles et rayons X.

Dans l'étude de la texture, une figure de pôles ne comprend que les pôles relatifs à une même famille de plans réticulaires $\{hkl\}$ car le compteur de rayons X placé à un angle de Bragg 2θ donné ne peut détecter que les plans $\{hkl\}$ dont la distance réticulaire $\{hkl\}$ est compatible avec la relation de Bragg.

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (14)$$

Une orientation préférentielle est représentée sur la figure de pôles par $m/2$ pôles (hkl) ou m est la multiplicité des plans (hkl) dans le réseau.

Sur une figure de pôles (220) nous devons trouver 6 pôles (220) car la multiplicité des plans (110) est de 12.

L'orientation (001) [100] est représentée par la figure 9a, l'orientation (111) [110] est représentée par la figure 9b. (Notons que les pôles situés sur le cercle appartiennent à la fois à l'hémisphère nord et l'hémisphère sud ; ils sont donc comptés pour moitié) (15).

Si un échantillon possède uniquement ces 2 orientations la figure de pôles correspondante sera la superposition des deux figures 9a et 9b.

II.3.3. MESURE D'UNE FIGURE DE POLES (hkl) PAR LA METHODE ACTUELLE DE SCHULZ.

Soit un référentiel OXYZ lié à l'échantillon polycristallin avec oz perpendiculaire à l'échantillon. La normale $(hkl)^*$ aux plans réticulaires (hkl) est localisée par deux angles ψ et ϕ (figure 10a).

En projection stéréographique OXY étant le plan de projection le pôle P de coordonnées angulaires (ψ, ϕ) représente la normale (hkl) (figures 10a et 10b).

Sur le goniomètre l'échantillon tourne autour de deux axes de rotations perpendiculaires (figure 11)

- l'axe de rotation azimutale ϕ est perpendiculaire à l'échantillon
- l'axe de rotation de déclinaison ψ est situé dans le plan de l'échantillon.

Les rayons X incidents et ceux diffractés par les plans (hkl) détectés par un compteur en position de Bragg $(2\theta_{hkl})$ définissent le plan d'incidence.

En goniométrie de texture selon SCHULZ (16), on utilise la géométrie de BRAGG-BRENTANO c'est-à-dire l'angle de réflexion = l'angle d'incidence (hkl) .

Le compteur, placé à l'angle $(2\theta_{hkl})$ détecte donc les plans (hkl) dont la normale $(hkl)^*$ est :

- 1°) située dans le plan d'incidence
- 2°) bissectrice de l'angle $(\pi - 2\theta)$

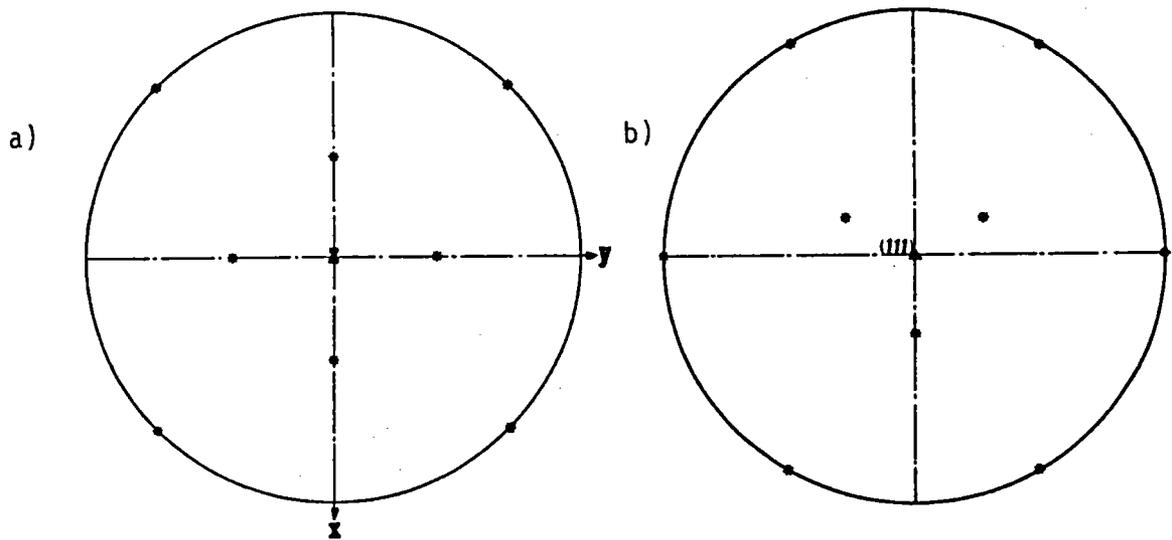


Fig. n° 9 Figure de pôle (220) du cubique

a) orientation (001) \parallel 100I

b) orientation (111) \parallel IuvwI

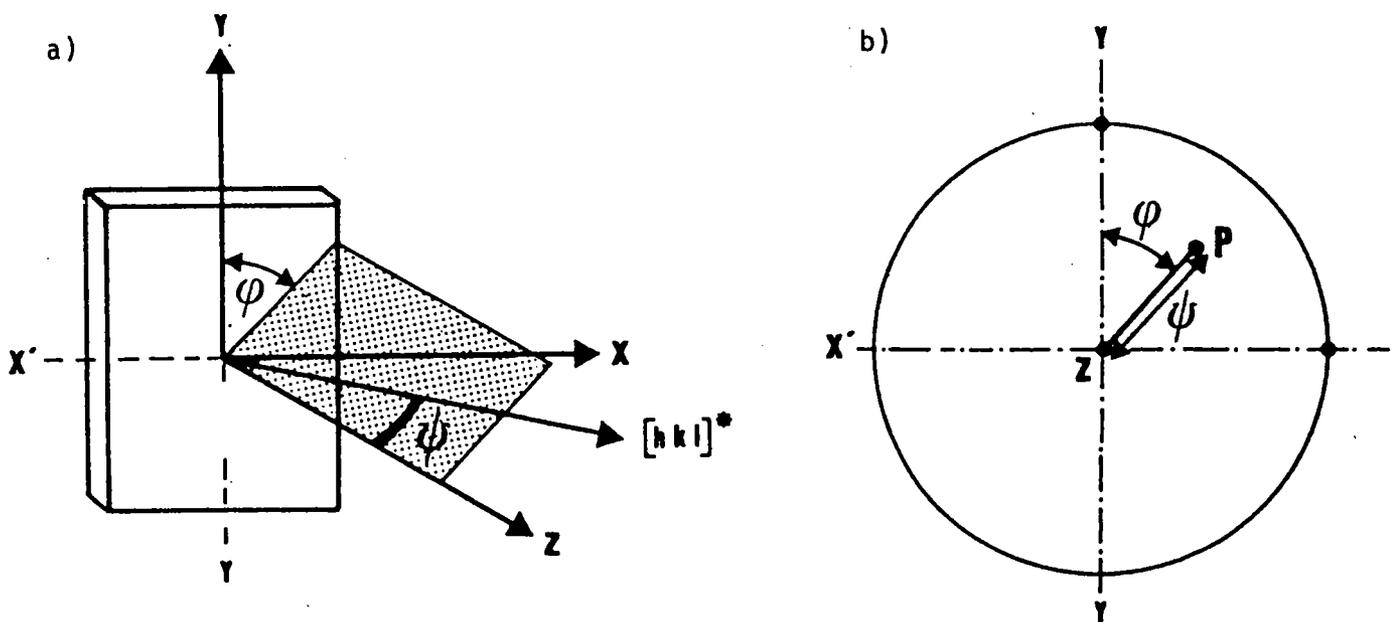


Fig. n° 10 a,b Projection stéréographique du pôle P relatif au plan (hkl)

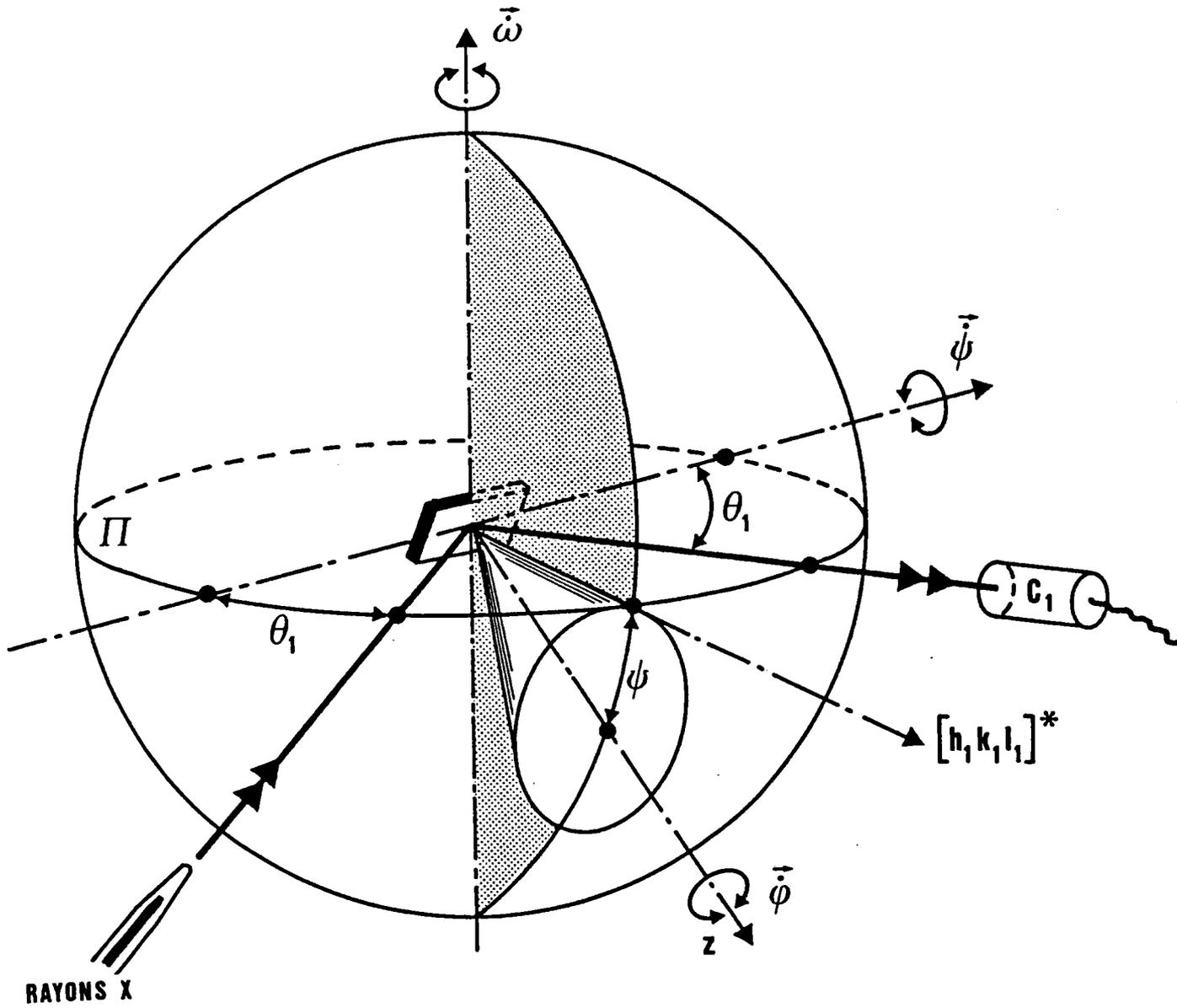


Fig. n° 11 Géométrie de la diffraction permettant l'obtention des figures de pôles.

Les coordonnées angulaires (ψ , ϕ) de cette normale correspondent aux déplacements angulaires ψ et ϕ de l'échantillon sur le goniomètre.

Pour un angle de déclinaison donné ψ , quand l'échantillon tourne autour de l'axe de rotation azimutale ϕ le compteur détecte tous les plans (hkl) dont la normale est sur un cône. Ce cône d'ouverture ψ est tangent au plan d'incidence π (figure 11), sa projection stéréographique est un cercle de rayon ψ .

Toute la projection stéréographique (ou la figure de pôles) est décrite quand l'échantillon tourne de 2π autour de ϕ pour chaque valeur de θ ($\psi < \pi/2$).

La stratégie de SCHULZ (16) s'est imposée car elle possède l'avantage important suivant : au cours du mouvement de l'échantillon les corrections d'intensité dues à l'absorption ne sont pas nécessaires (17).

11.3.4. DESCRIPTION DU GONIOMETRE DE TEXTURE (11).

Nous avons utilisé pour nos essais de texture un goniomètre dont la base est constitué d'un diffractomètre horizontal ($\theta - 2\theta$). Sur cette base est monté un berceau d'Euler vertical qui assure les deux rotations de l'échantillon (figure 12). La source de rayons X est un tube à anticathode de fer. Le rayonnement est filtré ($\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$). La direction du faisceau incident est assurée par un collimateur de diamètre 0.8 mm.

La mesure de l'intensité diffractée est effectuée par un compteur à scintillation diaphragmé par un système de fentes réglables.

On place le goniomètre et le compteur sur l'angle de Bragg 2θ correspondant aux conditions de diffraction du rayonnement utilisé sur les plans du type (hkl). Les mouvements ψ et ϕ du goniomètre sont assurés par des moteurs pas à pas piloté par ordinateur.

Les rayons diffractés par l'échantillon étant captés par le compteur, les impulsions reçues sont comptées, traitées par ordinateur et transmises à une table traçante qui trace par lignes de niveaux de différentes couleurs la répartition des plans (hkl).

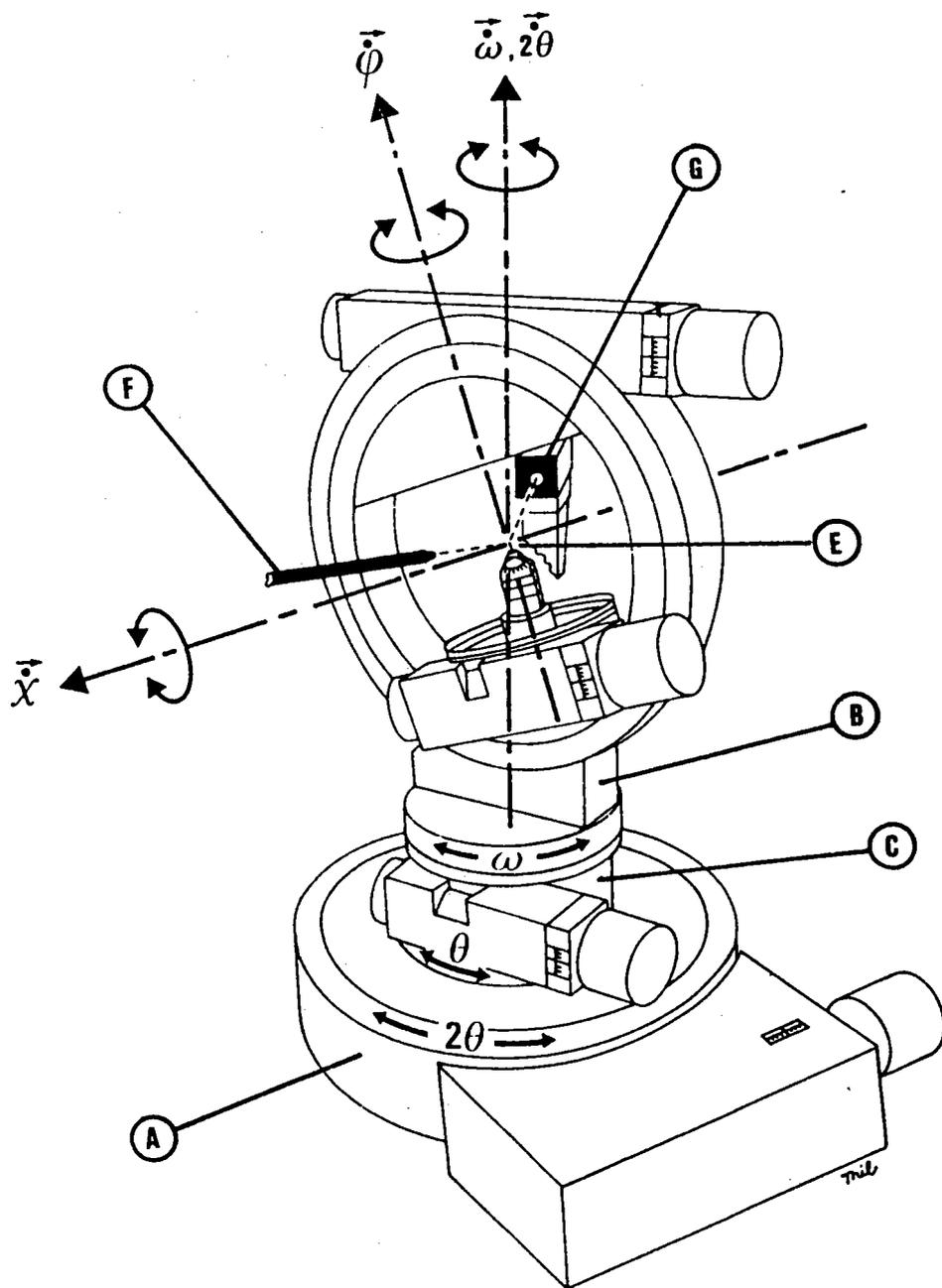


Fig. n° 12 Représentation schématique du goniomètre de texture

- A - Base du goniomètre
- B - Berceau d'Euler
- C - Couronne
- E - Tête goniométrique
- F - Collimateur
- G - Compteur

CHAPITRE III



RELATIONS TOPOTAXIQUES

ENTRE

OXYDES DE FER

III. RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE OXYDES DE FER.

III.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

Dans les processus de changement d'une phase cristalline à une autre, il y a souvent des relations structurales entre les phases.

Ces processus sont de nature généralement chimique et sont très importants pour la compréhension de la réactivité des solides. LOGTERING (18) est le premier à utiliser le terme "TOPOTAXIE" pour décrire la formation d'un produit solide en relation d'orientation avec la phase mère.

Ce concept a été repris par d'autres auteurs BERNAL, DENT GLASSER (19) et dernièrement HR. OSWALD (20,21) en donne la définition suivante : "Une transformation chimique est appelée topotaxique si le solide formé possède une ou plusieurs orientations équivalentes par rapport au cristal de départ et si cette transformation s'effectue dans tout le volume du cristal de départ".

Il faut signaler que les réactions topotaxiques donne lieu généralement à des produits pseudomorphes (conservation de forme en cours de réaction).

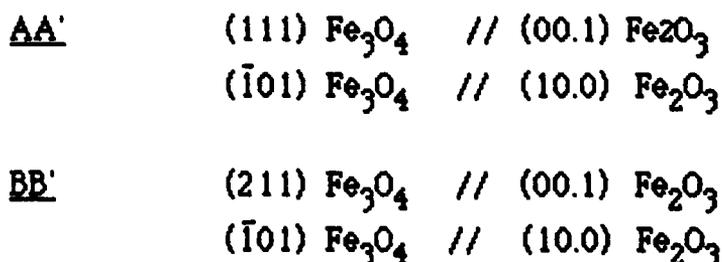
Cependant une réaction pseudomorphe n'est pas nécessairement une réaction topotaxique.

Nous aborderons dans cette étude bibliographique uniquement les travaux ayant trait aux changements de structure cristallographique.

III.1.1. RELATIONS TOPOTAXIQUES ENTRE HEMATITE, MAGNETITE ET WUSTITE.

Des relations de structure entre α Fe_2O_3 et Fe_3O_4 ont été observées par KEELING et WICK (22) en réduisant les faces (00.1) de monocristaux d'hématite, selon deux procédés d'une part par dissociation sous vide à des températures de 1200°C, d'autre part par un mélange CO/CO₂ à des températures de 650°C.

Ils déterminèrent la présence de deux orientations AA', BB'



et montrent que la deuxième orientation est moins importante que la première.

BLACKMAN ET KAYE (23), par diffraction d'électrons ont étudié la réduction partielle de faces (00.1) de monocristaux d'hématite. Ils trouvent une orientation préférentielle dans la couche polycristalline de la magnétite. Ils n'observent que l'orientation AA'. Ces auteurs expliquent cette orientation comme résultat d'une réaction topochemique qui maintiendrait le réseau d'oxygène de l'hématite parallèle à celui dans la magnétite.

HEIZMANN (24) en étudiant la réduction de différentes faces (00.1), (01.2), (11.3) à différentes températures retrouve les orientations citées par KEELING et ceci quelque soit le type de faces. Ce fait indique clairement le phénomène topotaxique de la réaction.

H. MOINEAU (25) dans une étude cinétique sur les faces (01.2), (01.4), (11.3) et (00.1) de monocristaux d'hématite, réduits par chauffage à 1200°C sous faible pression d'oxygène.

- confirme l'existence de mêmes orientations AA' et BB'
- montre que le procédé de réduction utilisé n'influe pas d'une façon déterminante sur les orientations de la magnétite.

III.1.2. EXISTENCE DE NOUVELLES ORIENTATIONS.

Récemment, dans une étude de la réduction de l'hématite en magnétite JJ. HEIZMANN, BECKER (9) ont mis en évidence lors de la réduction à basse température la présence de nouvelles orientations appelées C, D (températures 200-400°C)

orientation C (113) Fe_3O_4 // (00.1) Fe_2O_3
 (101) Fe_3O_4 // (10.0) Fe_2O_3

orientation D (115) Fe_3O_4 // (00.1) Fe_2O_3
 (101) Fe_3O_4 // (10.0) Fe_2O_3

Ils montrent que C,D sont faibles par rapport à AA' et que BB' n'apparaissent qu'à partir d'un certain degré d'avancement de la réaction.

MOINEAU-BARO (26) suggèrent que la cinétique de réduction hématite-magnétite dépend de la face cristalline de départ.

BURSILL (27) pense que les différentes orientations s'expliqueraient par un maillage de l'hématite et de la magnétite.

Par réduction et oxydation successive HEIZMANN (24) indique qu'il y a réversibilité cristallographique de la réaction après la 1ère oxydation.

III.2. REPRESENTATION DES PLANS EN CONTACT.

Afin de pouvoir préciser le mécanisme de passage de l'hématite à la magnétite, nous avons représenté à la même échelle la répartition des ions oxygène dans les plans de l'hématite et de la magnétite qui doivent se trouver en contact.

Nous n'avons représenté que les plans des atomes d'oxygène, car ces atomes sont les plus volumineux, donc les moins mobiles.

Les positions des atomes sont données par les tables internationales de cristallographie (2,28).

La figure 13 représente la répartition des ions oxygène dans les plans (00.1) de l'hématite et (111) de la magnétite qui doivent se trouver en contact. Ces plans ont une structure analogue. Par superposition de ces plans, on vérifie que les relations topotaxiques correspondent à un emboîtement optimal des atomes d'oxygène à travers l'interface.

Comme les deux réseaux plans d'oxygène ont les paramètres a et b légèrement différents, des distorsions périodiques doivent se produire dans cet emboîtement.

La couche de magnétite formée sur l'hématite se composerait d'un grand nombre de cristallites. Ceci expliquerait l'accroissement important de la réactivité de la magnétite issue de la réduction par rapport à la magnétite naturelle.

Des distorsions doivent résulter de cet emboîtement et sont quasi-périodiques. la distance L caractérisant ces ruptures de périodicité peut être définie par:

$$L = n.a = (n+1)b \quad (24)$$

- a paramètre du réseau de Fe_2O_3 .

- b paramètre du réseau de Fe_3O_4 .

Cette distance $L = \frac{a.b}{a-b}$ est de l'ordre de 250 Å.

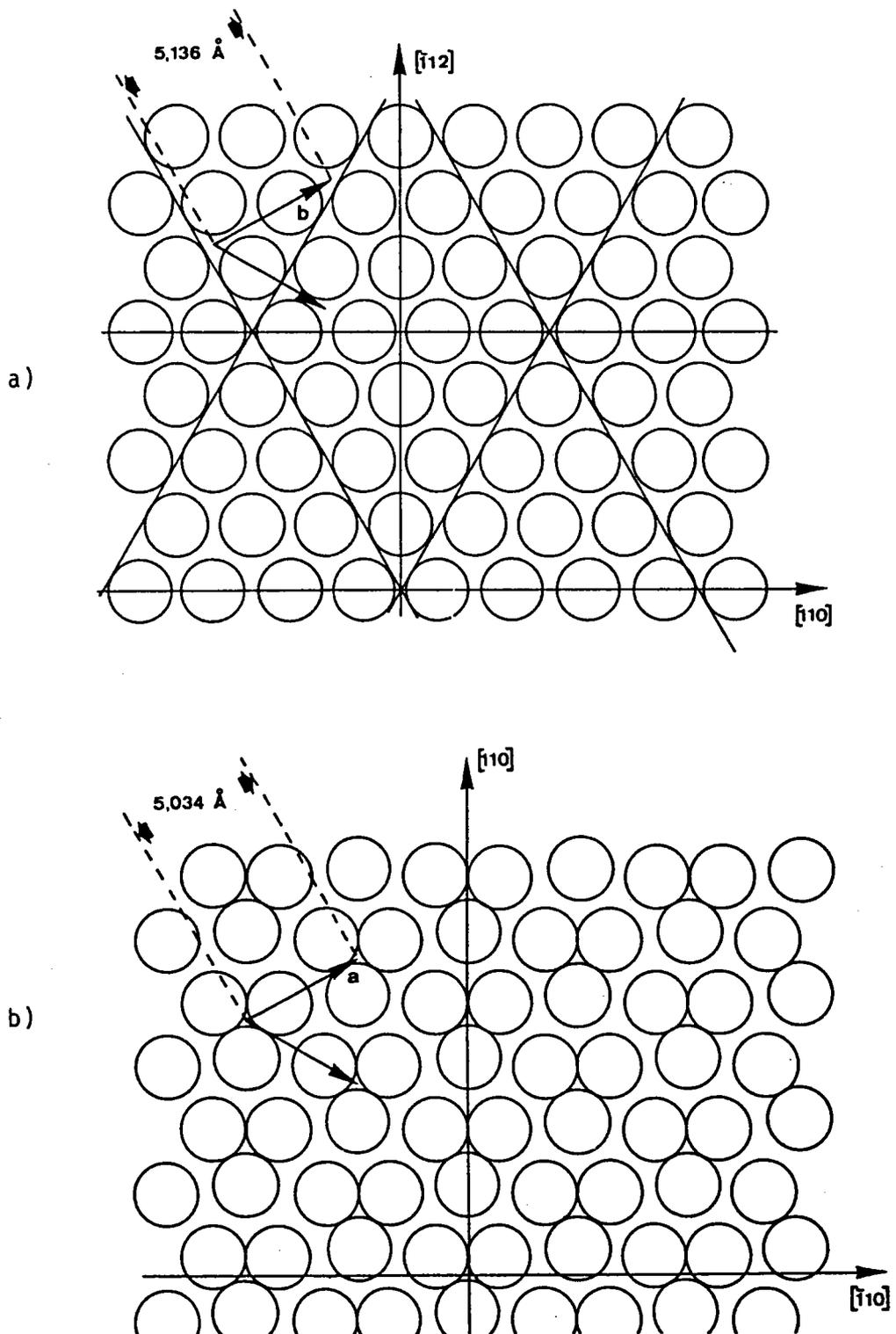


Fig. n° 13

a) ions oxygène dans le plan (111) de la magnétite
 b) ions oxygène dans le plan (00.1) de l'hématite

III.3. ORIENTATION DU CRISTAL D'HEMATITE AVANT REDUCTION.

Avant toute réduction on détermine l'orientation du monocristal d'hématite. On recherche, par diffraction des X, la répartition des plans $(10.4)_H$, en fonction des angles d'inclinaison et d'Azimuth.

Nous avons remarqué sur la figure de pôles expérimentale, que nous avons obtenue, trois pics de diffraction, ayant une intensité relativement importante. Ces 3 pics sont disposés à 120° les uns des autres sur une seule couronne, c'est-à-dire qu'ils ont même coordonnée en déclinaison.

La comparaison de la projection stéréographique théorique Fig. 2, et de la figure de pôles indique que le centre de celle-ci est la normale au plan (00.1) .

Nous concluons que la face naturelle de l'hématite est une face (00.1) .

Ce type manipulation, nous permet à la fois de déterminer les indices de la face et l'orientation du monocristal.

Cette orientation nous servira de référentiel macroscopique pour l'étude des relations d'orientations entre phases issues de la transformation du monocristal de départ. L'absence de pôles supplémentaires nous indique que le cristal et non maclé.

Pour repérer l'orientation des cristallites, les plans visés par les rayons X sont ceux qui diffractent avec une intensité notable. Le tableau 1 reproduit partiellement les fiches A.S.T.M pour FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 .

Nous y trouvons :

- les indices des principales familles de plans
- les distances interréticulaires
- l'angle de diffraction (exprimé en degré et centième de degré)
- le risque éventuel de confusion avec d'autres plans cristallographiques.

OXYDE	PLANS	d_{hkl} (Å)	θ	2θ	confusion eventuelle
FeO	(111)	2,480	22°43	45°86	(311) Fe ₃ O ₄ (110) Fe ₂ O ₃
	(200)	2,153	26°74	53°47	(400) Fe ₃ O ₄ (113) Fe ₂ O ₃
	(220)	1,523	39°49	78°99	(440) Fe ₃ O ₄
	(311)	1,299	48°22	96°44	(533) Fe ₃ O ₄
Fe ₃ O ₄	(111)	4,852	12°19	24°39	-
	(220)	2,967	19°06	38°12	-
	(311)	2,532	22°5	45°02	(111) FeO (110) Fe ₂ O ₃
	(400)	2,099	27°47	57°95	(202) Fe ₂ O ₃ (110) Fe
Fe ₂ O ₃	(104)	2,703	20°99	41°98	-
	(110)	2,510	22°6	45°23	(311) Fe ₃ O ₄ (111) FeO
	(113)	2,208	26°02	52°04	-
	(116)	1,690	34°80	69°63	(422) Fe ₃ O ₄

TABLEAU 1:

(Raie K moyen du Fer $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$)

A la vue de ce tableau pour cette étude nous avons choisi pour déterminer les orientations les raies $(10.4)_H$ de l'hématite, $(200)_M$ de la magnétite et $(200)_W$ de la wüstite.

III.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

III.4.1. RELATION TOPOTAXIQUE ENTRE L'HEMATITE ET LA MAGNETITE.

Un cristal d'hématite est réduit à 900 °C jusqu'à un taux de réduction de 30% en magnétite. Pour éviter toute réoxydation le cristal est trempé dans un piège à la température de l'azote liquide.

Les conditions de mesure sont les suivantes :

- pas de mesure en déclinaison de 2.5°.
- pas de mesure en Azimuth de 5°.
- déclinaison maximale de 80°.
- collimateur 0,8 mm.
- temps de comptage : 5 s.

La figure de pôles (200) comporte six maxima. La symétrie de la (figure 14 a) est d'ordre six. L'analyse de cette figure indique que les axes ternaires des 2 structures coïncident. La relation de structure est :

$$\begin{array}{l} (111)_M // (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_M // (10.0)_H \end{array}$$

Cette relation correspond à l'orientation double AA' de la magnétite.

III.4.2. RELATION D'ORIENTATION ENTRE L'HEMATITE ET LA WÜSTITE.

Comme précédemment un cristal d'hématite a été réduit en wüstite à 900°, jusqu'à un taux de réduction de 30 % environ. La figure de pôles (220) de la wüstite coïncide avec celle de la magnétite (figure 14b)

On en déduit la même relation de structure :

$$\begin{array}{l} (111)_W // (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_W // (10.0)_H \end{array}$$

Cette relation correspond à une double orientation de la wüstite par rapport à l'hématite.

Les réseaux de la magnétite et de la wüstite ont la même orientation par rapport à l'hématite. On peut donc supposer que les réseaux de la magnétite et de la wüstite restent parallèle entre eux durant la réduction.

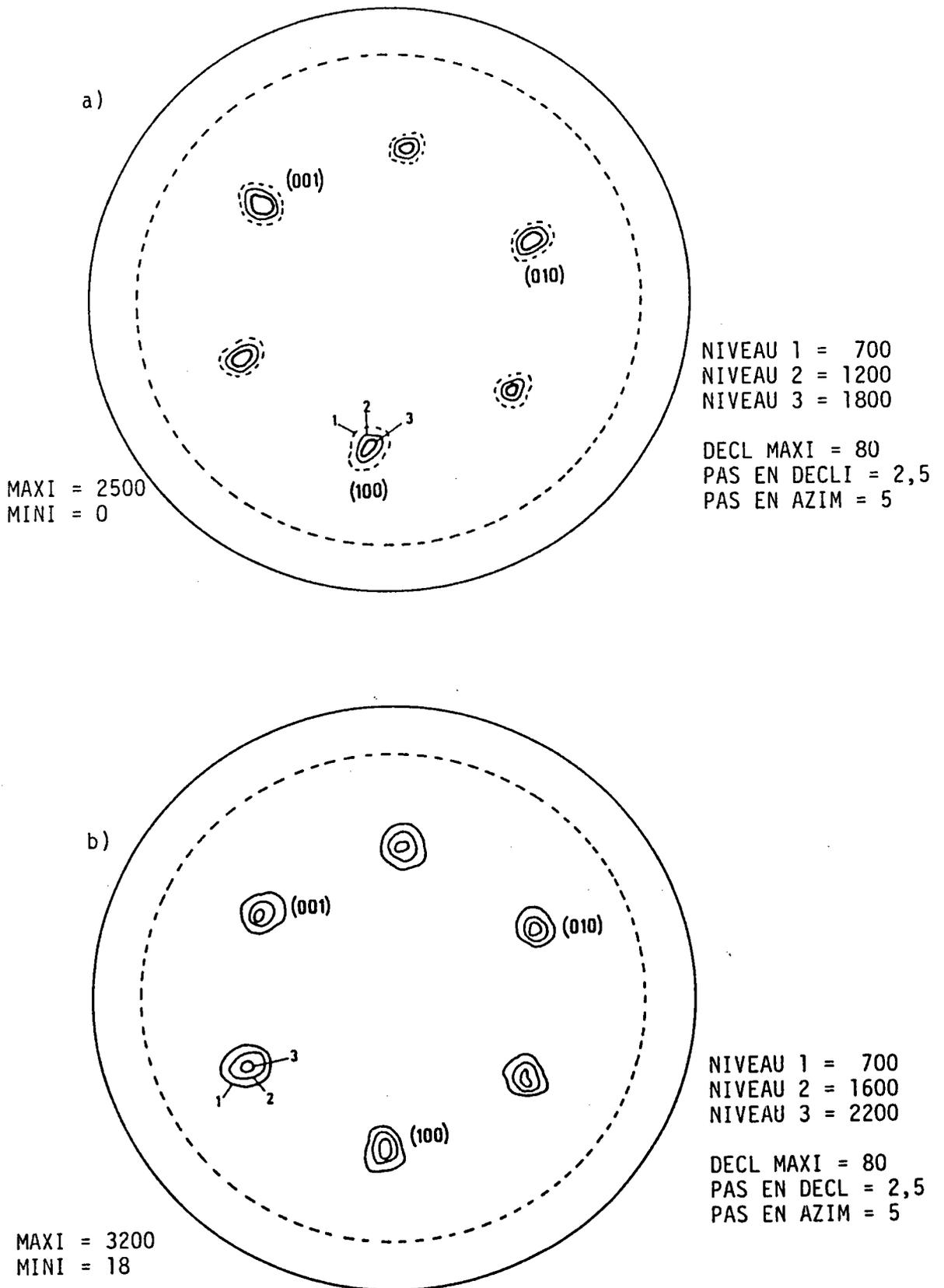


Fig. n° 14 Figure de pôle expérimentale (200)

a) Figure de pôle (200) de la magnétite
b) Figure de pôle (200) de la wüstite

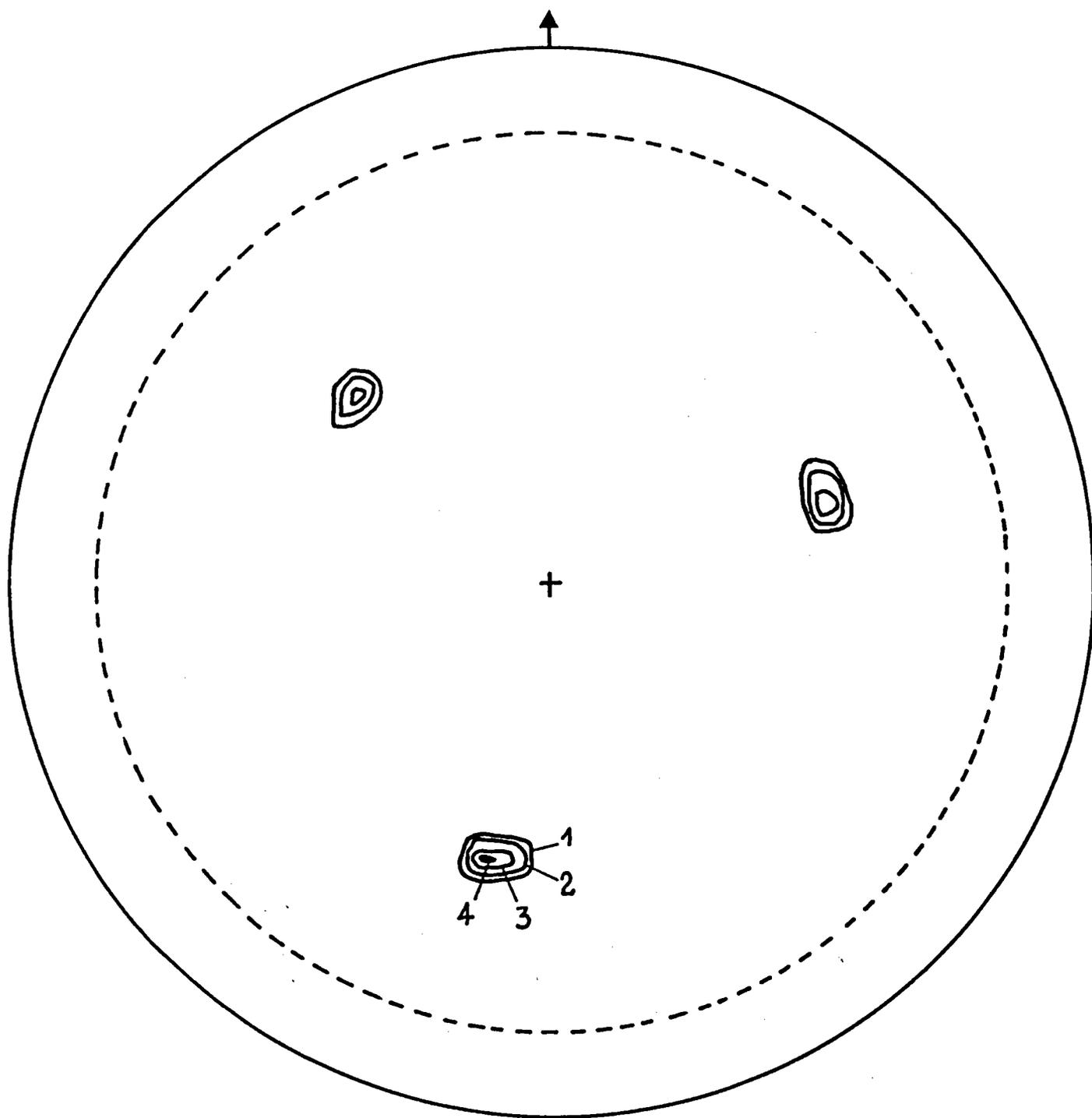
La réduction d'un monocristal de magnétite possédant des faces (111) confirme cette hypothèse. Il n'y a qu'une seule orientation de la wüstite par rapport au cristal de magnétite (figure 14c).

La relation d'orientation est la suivante :

$$\begin{array}{l} (111)_M // (111)_W \\ (\bar{1}01)_M // (\bar{1}01)_W \end{array}$$

III.4.3. RESUME DES DIFFERENTES ORIENTATIONS ENTRE OXYDES DE FER (Figure 15).

ORIENTATION ENTRE HEMATITE-MAGNETITE			
ORIENT A	$(111)_M$	//	$(00.1)_H$
	$(\bar{1}01)_M$	//	$(10.0)_H$
ORIENT A'	$(111)_M$	//	$(00.1)_H$
	$(\bar{1}01)_M$	//	$(01.0)_H$
ORIENTATION ENTRE HEMATITE-WUSTITE			
ORIENT 1	$(111)_W$	//	$(00.1)_H$
	$(\bar{1}01)_W$	//	$(10.0)_H$
ORIENT 2	$(111)_W$	//	$(10.0)_H$
	$(\bar{1}01)_W$	//	$(01.0)_H$
ORIENTATION ENTRE MAGNETITE/WUSTITE (DEDUITES DES PROJECTIONS)			
	$(111)_M$	//	$(111)_W$
	$(\bar{1}01)_M$	//	$(\bar{1}01)_W$
ORIENTATION DE LA WÜSTITE (ISSUE D'UN MONOCRISTAL DE Fe_3O_4)			
	$(111)_M$	//	$(111)_W$
	$(\bar{1}01)_M$	//	$(\bar{1}01)_W$



NIVEAUX: 1 = 500
 2 = 1000
 3 = 2500
 4 = 4500

Min = 0
 Maxi = 5135

Fig. n° 14C Figure de pôle (220) de la wüstite issue par réduction d'un monocrystal de magnétite
 T : 950° C

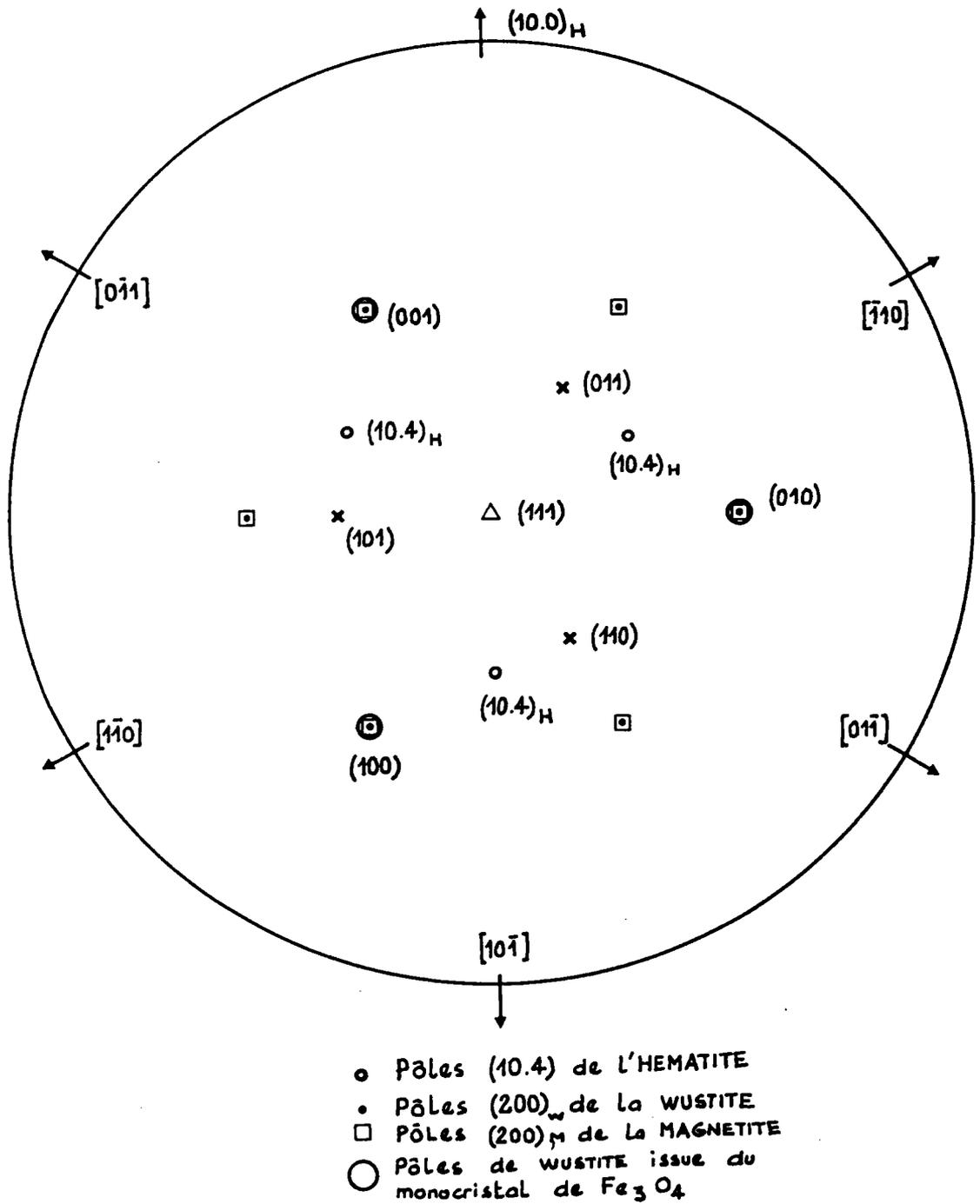


Fig. n° 15 Superposition des projections stéréographiques relatives à l'Hématite-Magnétite-Wüstite

CHAPITRE IV*********DESORIENTATIONS****CRISTALLOGRAPHIQUES****DES OXYDES DE FER**

IV. ETUDE DE LA DESORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE DES OXYDES DE FER LORS DE LA REDUCTION.

Les relations de structures définies précédemment décrivent uniquement le maximum des tâches observées sur la figure de pôles.

IV.1. DEFINITION DE LA DESORIENTATION.

Les maxima d'intensité correspondent à l'orientation "idéale". La densité des normales aux plans réticulaires (hkl) sur la figure de pôles est maximale pour des couples d'angles (ψ_0, ϕ_0) correspondant à cette orientation "idéale".

Une répartition présentant un certain écart par rapport à (ψ_0, ϕ_0) correspond à une distribution des orientations autour de l'orientation idéale.

La désorientation d'inclinaison des cristallites est définie par les angles $(\psi_0 \pm \Delta\psi, \phi_0)$, ou ψ_0, ϕ_0 sont les angles définissant l'orientation idéale.

La désorientation azimutale des cristallites est définie de la même façon par les angles $(\phi_0 \pm \Delta\phi, \psi_0)$.

Les angles $2\Delta\psi$ et $2\Delta\phi$ correspondent donc aux largeurs des tâches de diffraction de la figure de pôles.

L'écart en déclinaison est alors l'angle dièdre entre (111) et (00.1) en conservant les rangées $[\bar{1}01]$ et $[10.0]^*$ parallèles.

De même l'écart azimutal est l'angle entre les rangées $[\bar{1}01]$ et $[10.0]^*$ tout en conservant les plans (111) et (00.1) parallèles (figure 16).

IV.2. TRANSFORMATION HEMATITE-MAGNETITE.

IV.2.1. DESORIENTATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

L'étude faite par J.J. HEIZMANN (24) sur la transformation hématite-magnétite révèle que la magnétite formée se réorganise au cours de la réaction. Elle s'organise d'autant mieux que la température de réduction est plus élevée.

Les désorientations mesurées $\Delta\psi$ et $\Delta\phi$ correspondent à l'angle maximum entre deux cristallites.

Les valeurs obtenues sont faites à partir des enregistrements linéaires de figure de pôles corrigés et reportés en fonction de la température (Figure 17 et 18 empruntées à l'auteur). Ces figures montrent bien que les cristallites tendent à s'orienter vers l'orientation idéale quand la température augmente.

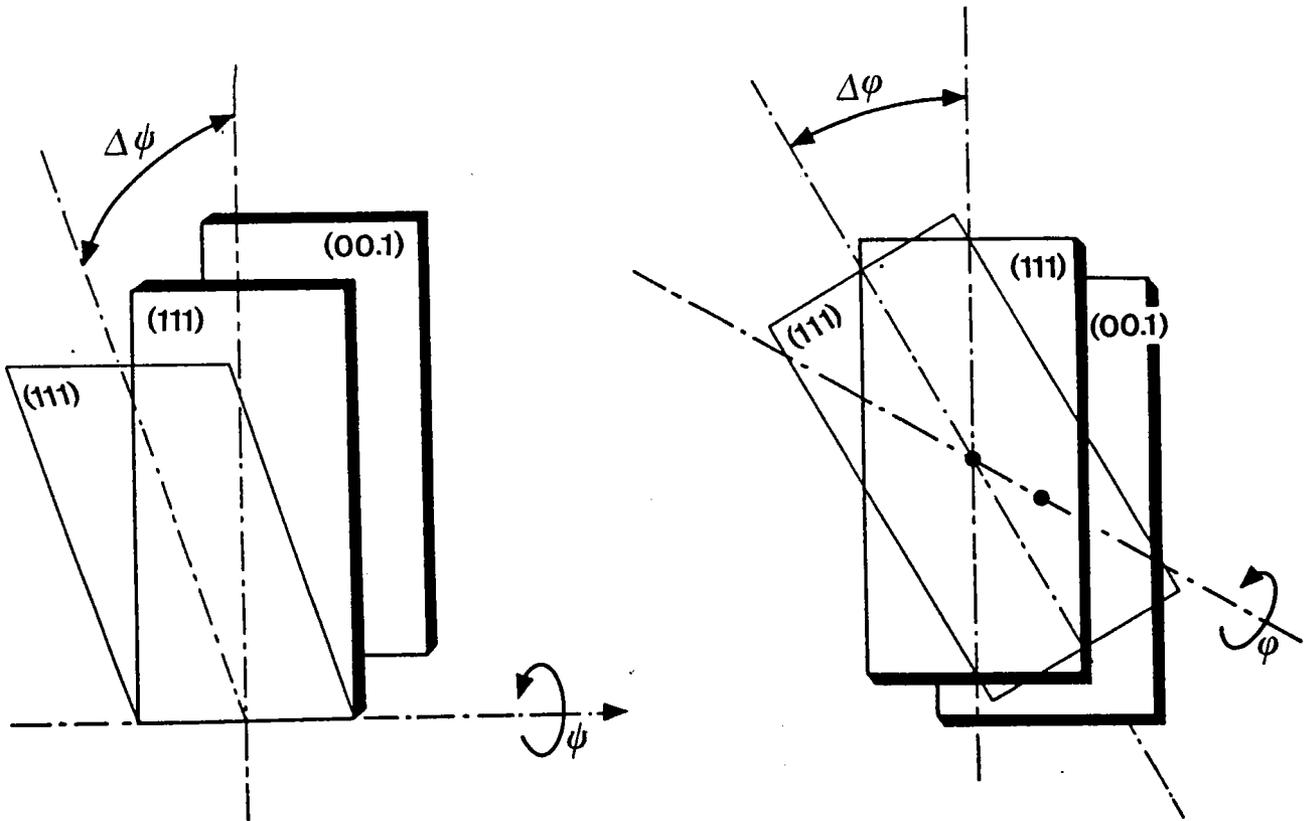


Fig. n° 16 Désorientations d'inclinaison et azimuthale

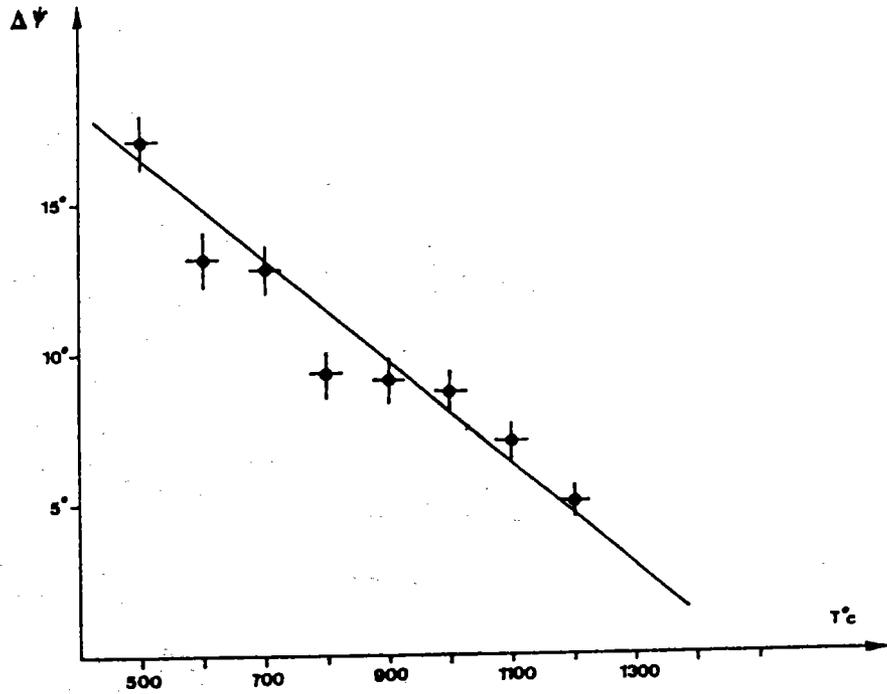


Fig. n° 17 Désorientation d'inclinaison des cristallites en fonction de la température

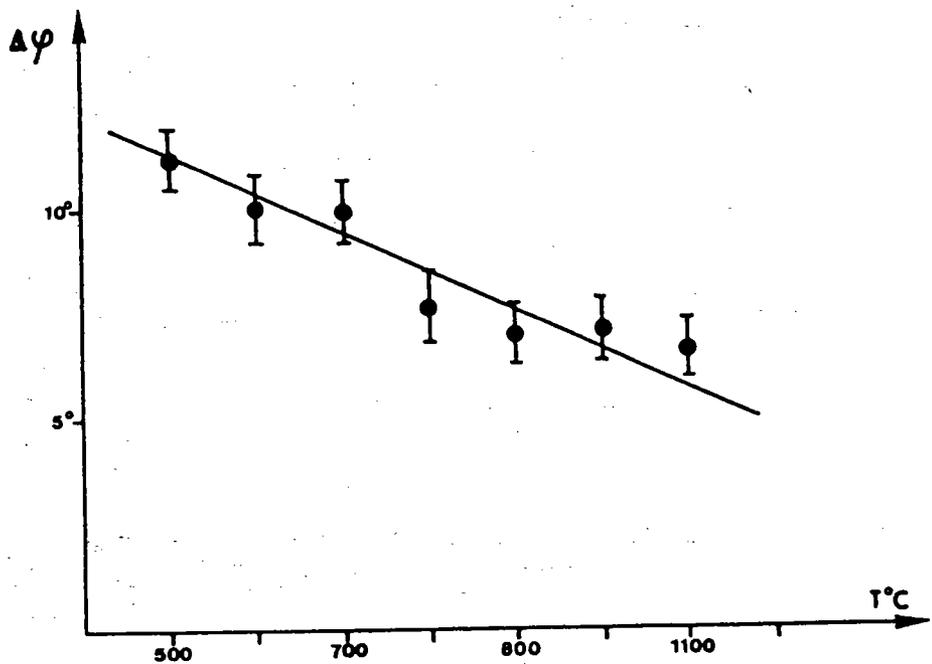


Fig. n° 18 Désorientation azimutale des cristallites en fonction de la température

Ceci montre que la première étape de réduction hématite-magnétite est conditionnée par l'influence des conditions expérimentales en particulier la température.

L'auteur a étendu son étude en recherchant l'influence du temps de séjour de la magnétite dans le réacteur. Il constate alors que l'angle de désorientation $\Delta\psi$ diminue après traitement thermique (de 8 heures) de près de 30 %, montrant ainsi que la magnétite s'ordonne au cours du temps.

IV.2.2 DESORIENTATION DES CRISTALLITES EN FONCTION DU TEMPS.

Nous avons également vérifié ce dernier point à une température beaucoup plus faible (620°C) pour laquelle nous devrions avoir 2 types d'orientations et nous avons caractérisé cette réorganisation par la mesure de l'évolution d'une orientation par rapport à l'autre.

Pour cela nous avons réduit un monocristal d'hématite à 620°C pendant 2 heures pour avoir une couche de magnétite d'épaisseur assez importante. Lorsque cette couche est atteinte, l'échantillon est brusquement trempé dans un piège d'Azote liquide afin d'éviter toute réoxydation éventuelle du matériau. Après réalisation des figures de pôles nécessaires, l'échantillon est alors placé à la même température : 620°C, sous atmosphère neutre d'azote pendant un temps assez long (8 heures) pour pouvoir mesurer des changements éventuels d'orientations.

Une figure de poles est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales sur la même face que précédemment. Les figures de pôles obtenues (figure 19) sont légèrement différentes de celles obtenues lors de l'étude des relations topotaxiques. En effet, on observe la présence de l'orientation BB'.

On a mesuré la variation de l'intensité correspondant aux cristallites placés selon chacune des orientations avant et après séjour.

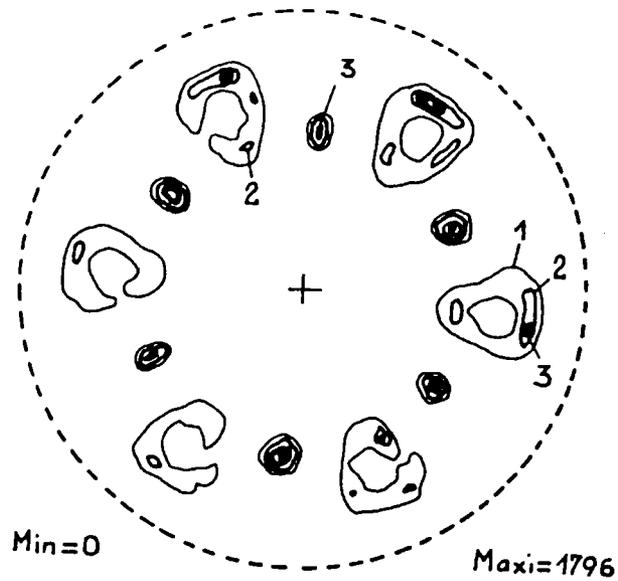
(La méthode de mesure sera décrite dans un chapitre ultérieur).

Les résultats obtenus relatifs à l'intensité sont résumés sur le tableau 2 suivant :

ORIENTATION	INTENSITE MOYENNE AVANT SEJOUR	INTENSITE MOYENNE APRES SEJOUR	VARIATION RELATIVE
AA'	692	816	+ 18 %
BB'	1 212	1 005	- 17 %

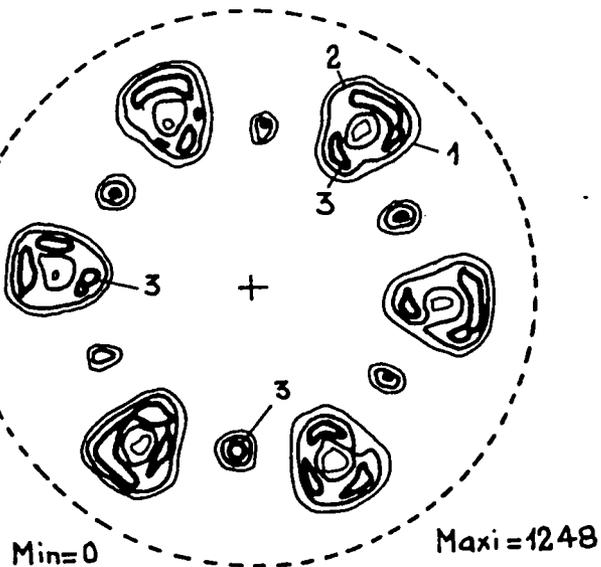
Tableau 2 .

a) AVANT



NIVEAUX: 1= 800
2= 1000
3= 1100

b) APRES



NIVEAUX : 1= 700
2= 800
3= 900

Fig. n° 19 Evolution de la texture de la magnétite en fonction du temps de maintien à la température 620°C sous Azote

On remarque que les cristallites après séjour à la température tendent, à se placer selon l'orientation AA' au profit des cristallites placés selon BB'. En effet, l'intensité relative des cristallites placés selon AA' est augmentée de près de 18 % alors que BB' a chuté de 17 %.

Cette expérience nous indique donc que la magnétite formée s'ordonne au cours du temps.

Cette organisation doit donc se produire progressivement pendant la réaction de telle sorte que la magnétite tende à s'orienter selon AA' qui est l'orientation la plus stable.

IV.3. TRANSFORMATION HEMATITE-WUSTITE.

IV.3.1. PROFILS DES TACHES DE DIFFRACTION.

Nous avons mené le même type d'étude sur la réaction hématite-wüstite, afin de caractériser les désorientations des cristallites de wüstite. Le travail expérimental comporte deux étapes : la 1ère étape est la réalisation de la figure de pôles correspondant au plan (200).

On repère la position des tâches de diffraction sur la figure expérimentale et on relève leurs centres par le couple d'angle polaire (ψ_0, ϕ_0).

La 2ème étape consiste à mesurer l'intensité diffractée à ϕ constant et ψ variable ou inversement.

On réalise ainsi les coupes radiales et longitudinales des tâches de la figure de pôles.

Des programmes informatiques réalisés au Laboratoire permettent de piloter le goniomètre pour effectuer ces mesures.

Les courbes obtenues (figures 20 et 21) représentent l'intensité diffractée en fonction des angles d'inclinaison et azimutale ; ils sont approximativement des gaussiennes et leurs largeurs à mi-hauteur en azimuth et en déclinaison caractérisent les désorientations des cristallites par rapport à l'orientation idéale.

Ces différents largeurs angulaires des tâches ont été mesurées pour différentes températures de réduction et pour une même composition du gaz réducteur CO = 50 %, CO₂ = 50 %.

IV.3.2. CORRECTIONS DE LA LARGEUR DES TACHES DE LA FIGURE DE POLES.

Pour enlever l'erreur expérimentale des profils des tâches de la figure de pôles on a tout d'abord évalué sur un monocristal d'hématite qui n'a subi aucune transformation la largeur des tâches de l'hématite (figure 22).

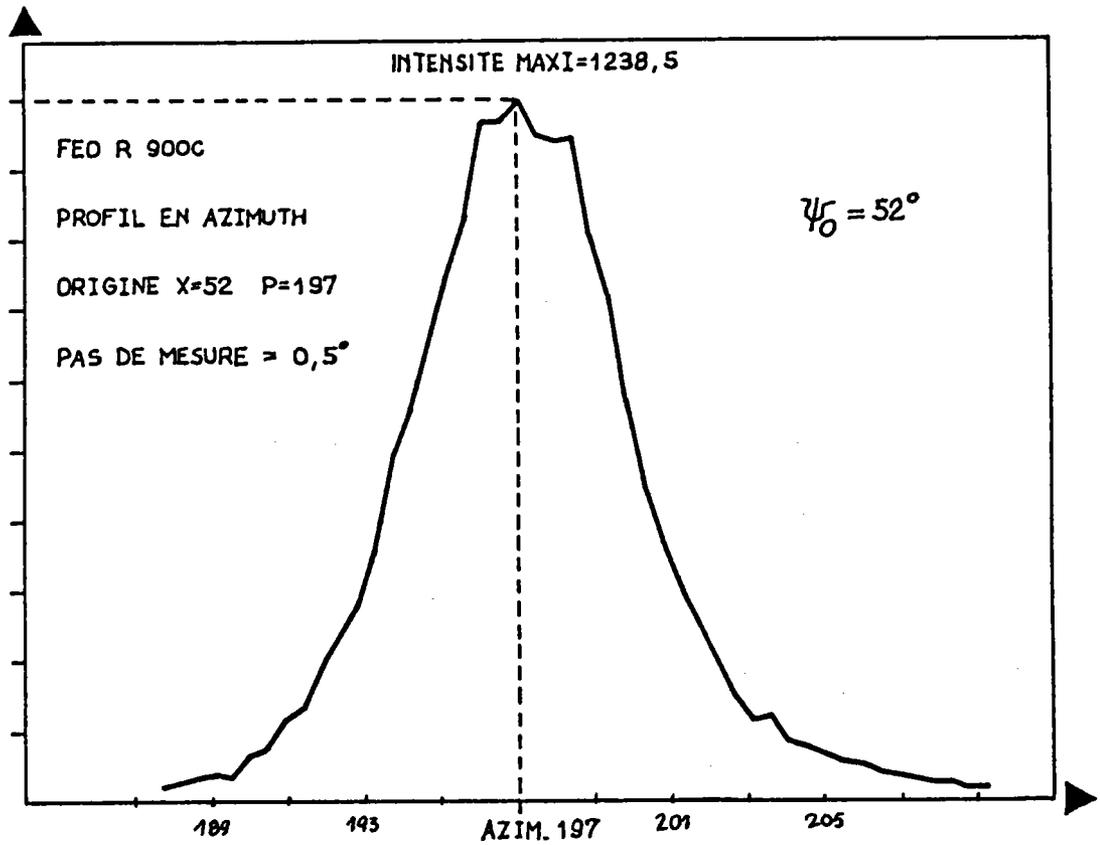


Fig. n° 20 Profil expérimental des tâches de diffraction
Coupe en Azimuth

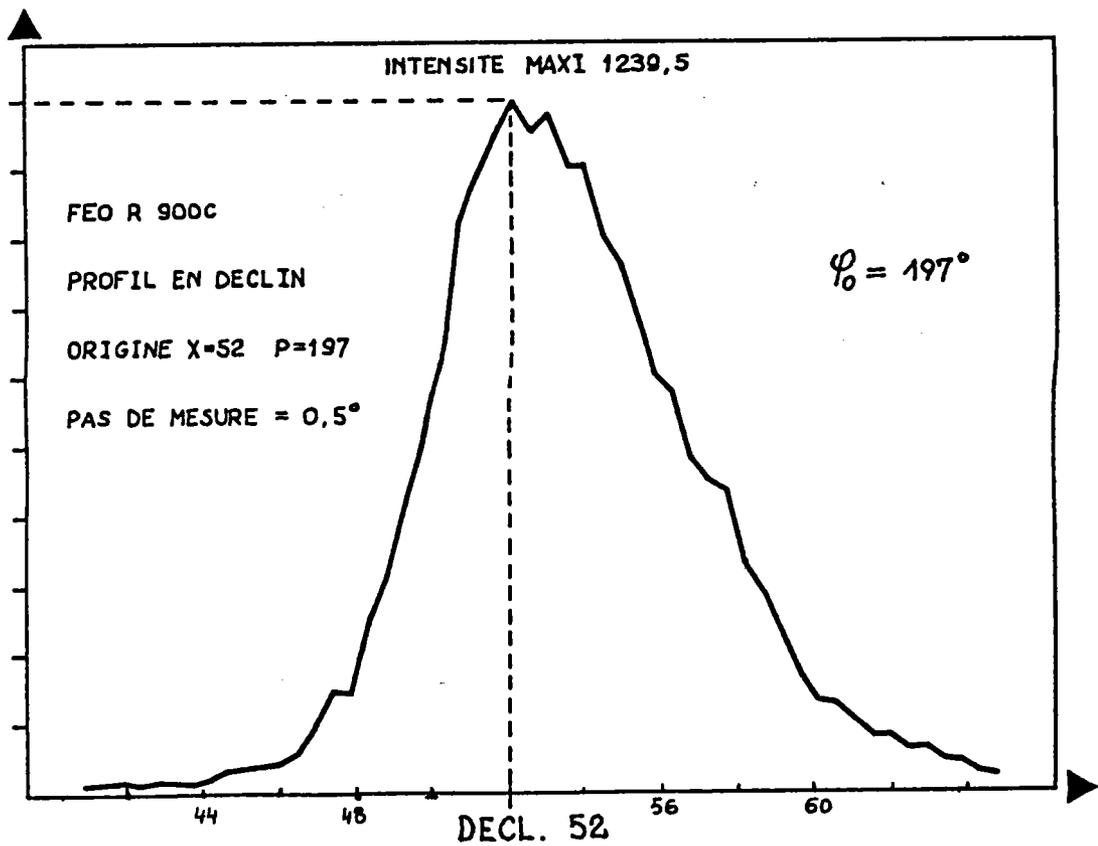


Fig. n° 21 Profil expérimental des tâches de diffraction

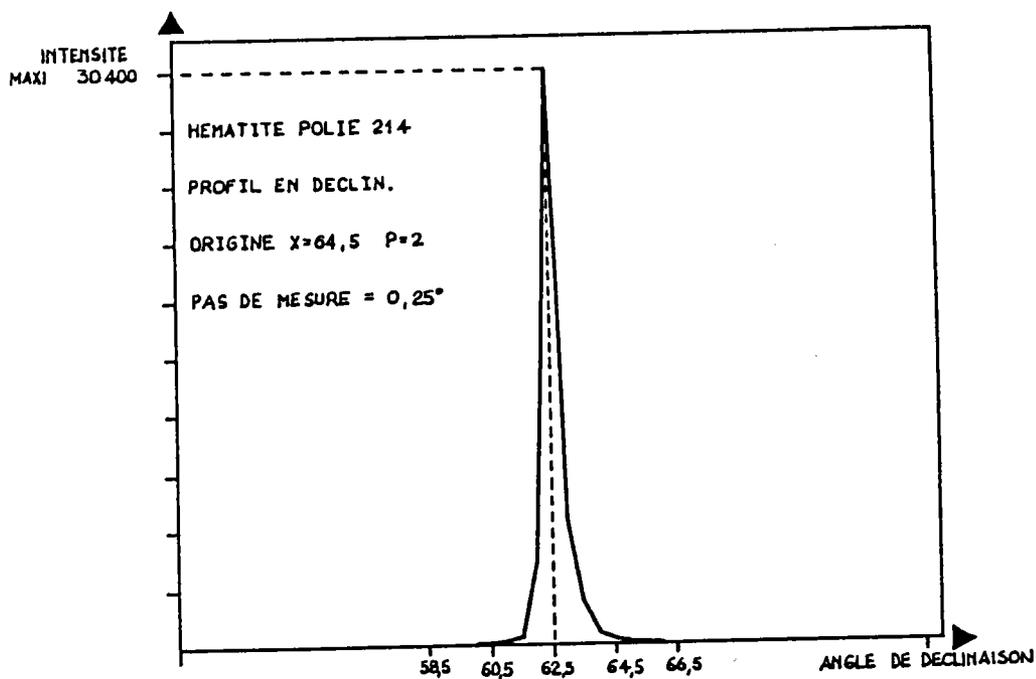


Fig. n° 22 Profil de diffraction du monocristal d'hématite

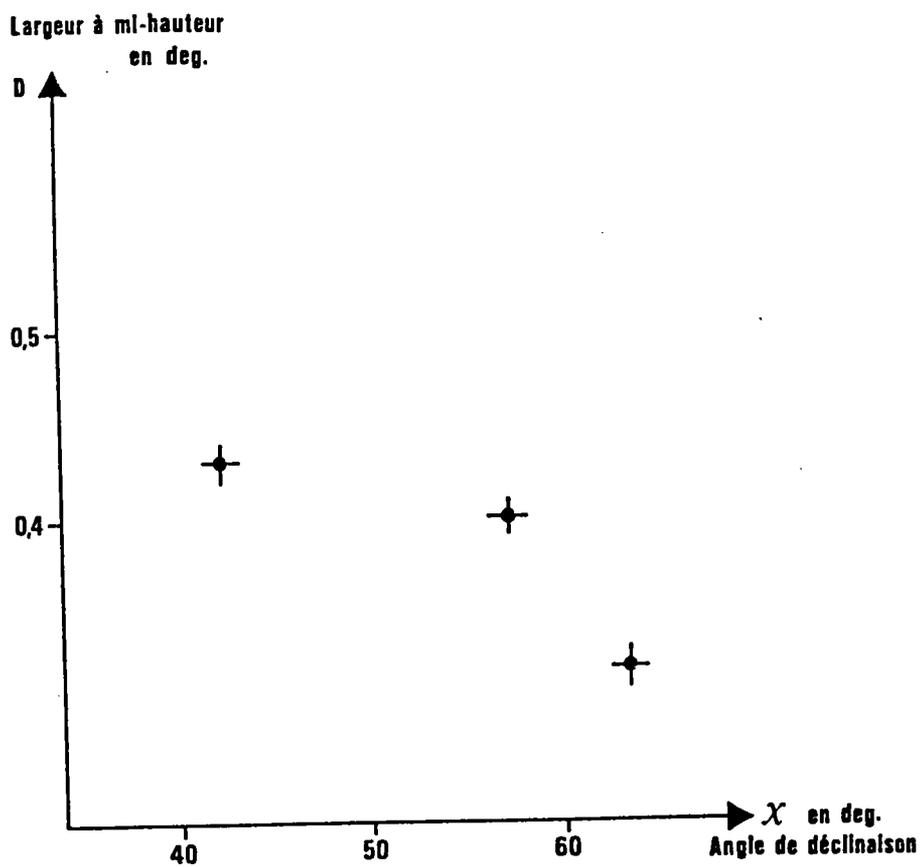


Fig. N° 23 Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en fonction de l'angle de déclinaison

Cette largeur représente essentiellement l'élargissement dû aux conditions géométriques de diffraction, puisque l'orientation du monocristal est stricte.

Comme les conditions géométriques de diffraction utilisées pour mesurer la largeur des tâches du monocristal et pour mesurer la largeur des tâches de la wüstite sont différentes nous avons mesuré l'élargissement dû au monocristal dans différentes conditions géométriques de diffraction (angle de Bragg, angle de déclinaison).

Ces conditions sont précisées dans le tableau 3

PLAN (h.k.l)	2 θ	ANGLE DE DECLINAISON
(11.6)	69.66	42.30
(01.2)	30.47	57.30
(21.4)	81.27	64.50

Tableau 3.

On constate une légère variation de la largeur (figure 23). Compte tenu des faibles valeurs par rapport à la largeur des tâches de la wüstite et des erreurs d'évaluation de cette largeur on prendra pour la correction la valeur moyenne de 0,38°.

On utilisera l'hypothèse de Warren (29) pour effectuer la correction qui considère que les deux profils sont des gaussiennes.

Dans ce cas la largeur totale est :

$$B^2 \text{ total} = B^2 \text{ désorientation} + B^2 \text{ erreur géométrique.}$$

Les élargissements corrigés sont reportés sur les figures (24 et 25).

IV.4.RESULTATS EXPERIMENTAUX

On constate une décroissance en fonction de la température. La wüstite s'oriente d'autant mieux que la température de réduction est élevée ; c'est le même phénomène que celui observé lors de la réduction hématite-magnétite.

On constate également que les désorientations de la wüstite (figures 24 et 25) et de la magnétite sont voisines. Ce qui indiquerait que la désorientation de la wüstite provient essentiellement de la désorientation de la magnétite. L'orientation de la wüstite issue de la magnétite doit présenter très peu d'écart par rapport à la relation topotaxique idéale.

La réduction d'un monocristal de magnétite à 950°C confirme en partie ce fait ; en effet la largeur caractéristique de la désorientation de la wüstite est de 3,7°, valeur environ 2 fois plus faible que celle de magnétite (figure 14 c).

L'évolution des orientations en fonction du temps (qui peut représenter le temps de réaction), de la température, et la faible désorientation de la wüstite par rapport à la magnétite nous suggère que :

- la réaction hématite-magnétite semble avoir un rôle prépondérant.
- la nature et l'évolution des orientations doit influencer fortement la cinétique de la réaction.

En effet, un nombre élevé d'orientations et une désorientation importante de celles-ci par rapport aux orientations idéales devrait favoriser

- 1°) un accroissement de la diffusivité dans le produit formé (magnétite et wüstite).
- 2°) un accroissement de la réactivité de la magnétite et de la wüstite.

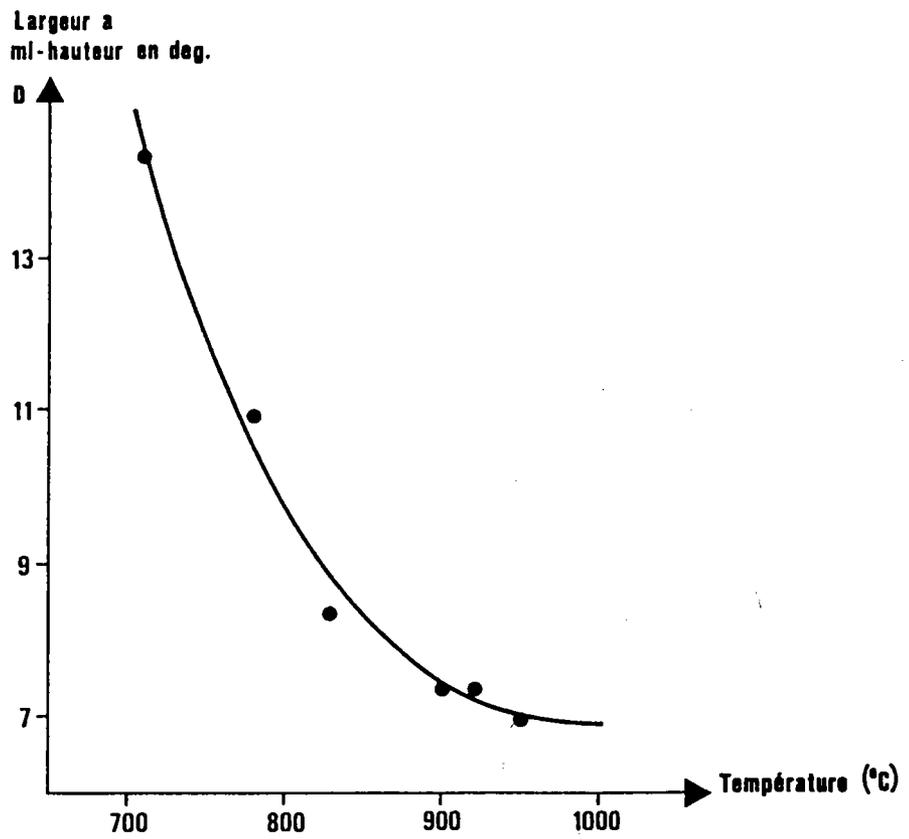


Fig. n° 24 Désorientation d'inclinaison des cristallites en fonction de la température

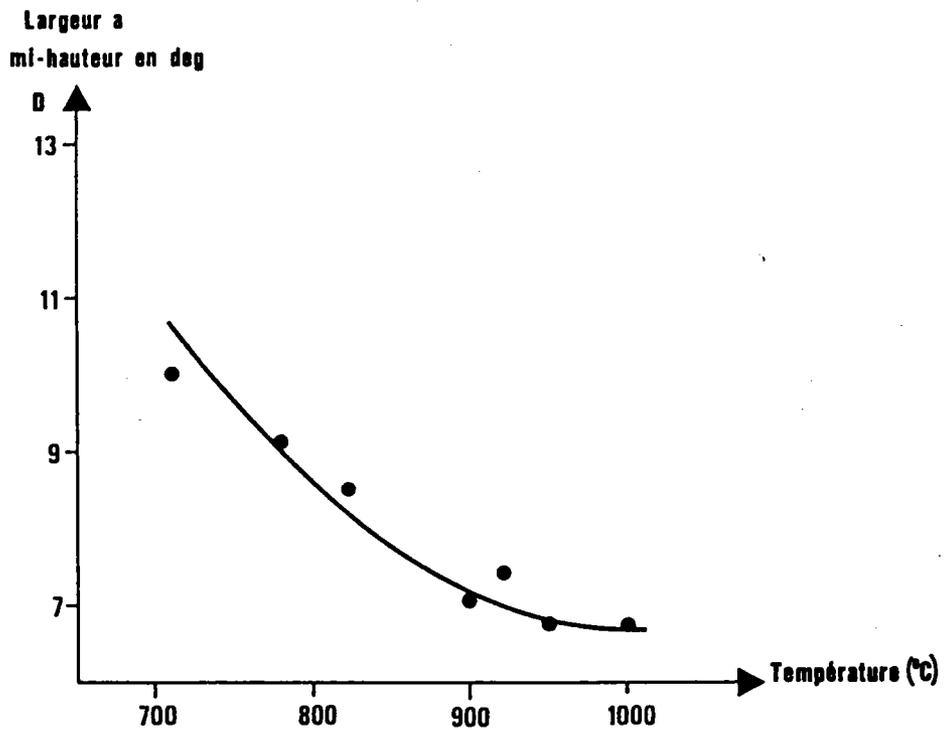


Fig. n° 25 Désorientation azimutale des cristallites en fonction de la température

CHAPITRE V

**EVOLUTION DE LA
TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE
DE LA MAGNETTE
LORS DE LA REDUCTION
DE L'ITEMATTE**

V. EVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA MAGNETITE LORS DE LA REDUCTION DE L'HEMATITE.

V.1. QUESTIONS SOULEVEES PAR LES ETUDES CINETIQUES.

V.1.1. VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS LA COUCHE DE MAGNETITE.

L'étude de la réduction de l'hématite en magnétite montre que celle-ci s'effectue pratiquement en régime mixte résultant de la superposition des deux processus réactionnels que sont la réaction chimique proprement dite et la diffusion.

La prédominance de l'un des processus sur l'autre étant essentiellement fonction de la température et la surface spécifique du produit.

W.K.LU (30), RIST (31) signalent qu'en général le début de la réduction de l'hématite est contrôlé par le régime chimique.

Ces auteurs proposent une relation donnant la vitesse globale de réduction de boulette d'hématite de rayon r_0 :

$$X = 1 - \alpha = \frac{3 D^P K (1-X)^{2/3} (P_0 - P^*)}{d_0 M_0 D^P + d_0 M_0 K [(1-X)^{1/3} - (1-X)^{2/3}] RT}$$

D^P : coefficient de diffusion .

P_0, P^* : pressions partielles respectivement à la surface et à l'équilibre .

K : constante de vitesse .

T : température .

$\alpha = 1 - X$: taux de réduction .

d_0 : masse volumique .

$d_0 D^P \ll r_0 \cdot k$ processus diffusionnel prédominant

$d_0 D^P \gg r_0 \cdot k$ processus réactionnel prédominant

Sur la figure 26 sont tracées la vitesse virtuelle de diffusion : VD, la vitesse virtuelle de la réaction chimique : VC, et la vitesse globale de la réaction : VG.

Cette vitesse globale est déduite des deux autres vitesses en considérant que le coefficient de diffusion dans la couche produite, ainsi que la réactivité du matériau sont constants au cours de la réaction.

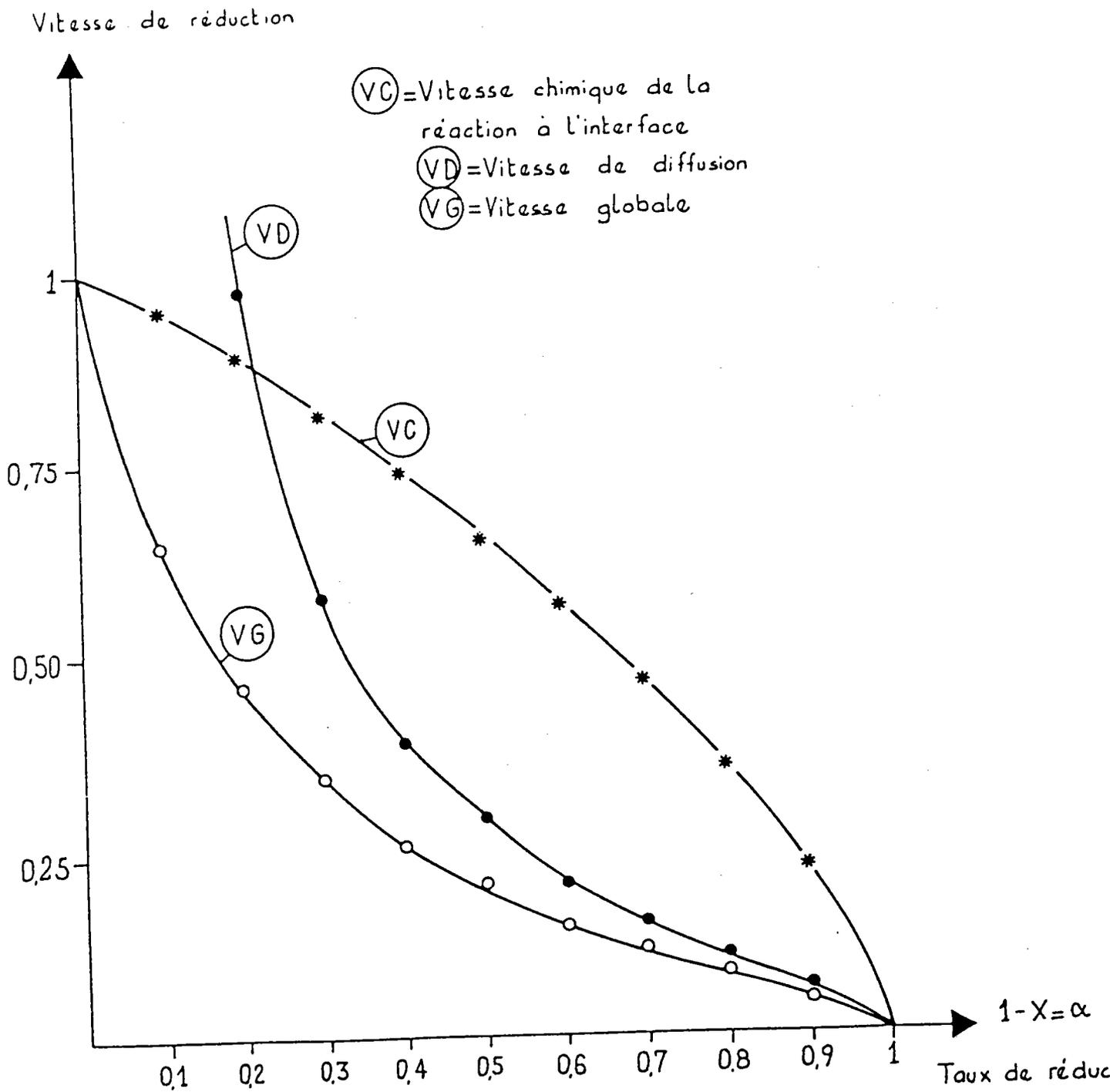


Fig. n° 26 Courbes de vitesses de réduction en fonction du taux d'avancement

Lors d'études cinétiques, HEIZMANN(24) constate qu'en régime mixte, le coefficient de diffusion n'est pas constant, mais qu'il varie au cours de la réduction ; il montre que ce coefficient moyen décroît cependant très rapidement avec l'avancement de la réduction, pour atteindre une valeur constante.

Ceci est représenté par la figure 27 (empruntée à l'auteur). Il observe que la vitesse globale de la réaction est confondue avec la vitesse de la réaction chimique jusqu'à un taux de réduction qui peut être élevé, selon les conditions expérimentales (figure 27).

Cette courbe est parfaitement décrite par un modèle de sphère contractante en régime mixte avec :

- un coefficient de diffusion élevé dans la couche de magnétite proche de l'interface.
- un coefficient de diffusion plus faible dans le reste de la magnétite que l'auteur suppose réorganisée.

V.1.2. VARIATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE LA MAGNETITE.

Lors de l'étude de la cinétique de la réaction double : hématite - magnétite - wüstite, BESSIERES. A. (32) met en évidence l'évolution des caractéristiques des produits de réaction durant la réduction.

Il montre que la réactivité de la seconde réaction : magnétite-wüstite, est fonction des caractéristiques de la magnétite formée par la première réaction. Ainsi pour mettre en évidence, ce changement des caractéristiques de la magnétite en cours de réduction, l'auteur a fait des mesures de surfaces spécifiques par la méthode B.E.T. de la magnétite fraîchement formée.

La courbe obtenue (figure 28, empruntée à l'auteur), montre qu'effectivement il y a une variation de surface spécifique en fonction du temps de réduction.

V.1.3. CONCLUSION.

L'étude des produits de réactions lors de la réduction, en particulier la variation du coefficient de diffusion dans la couche de magnétite ainsi que la variation de surface spécifique, prévoit une évolution des caractéristiques physicochimiques du produit de réaction.

Selon HEIZMANN et BESSIERES A. La couche de magnétite serait formée de deux zones.

- l'une adjacente à la surface externe et possédant une structure ordonnée
- l'autre adjacente au front de réduction beaucoup plus perturbée.

Nos résultats des chapitres précédents concernant la désorientation confirmeraient ces hypothèses.

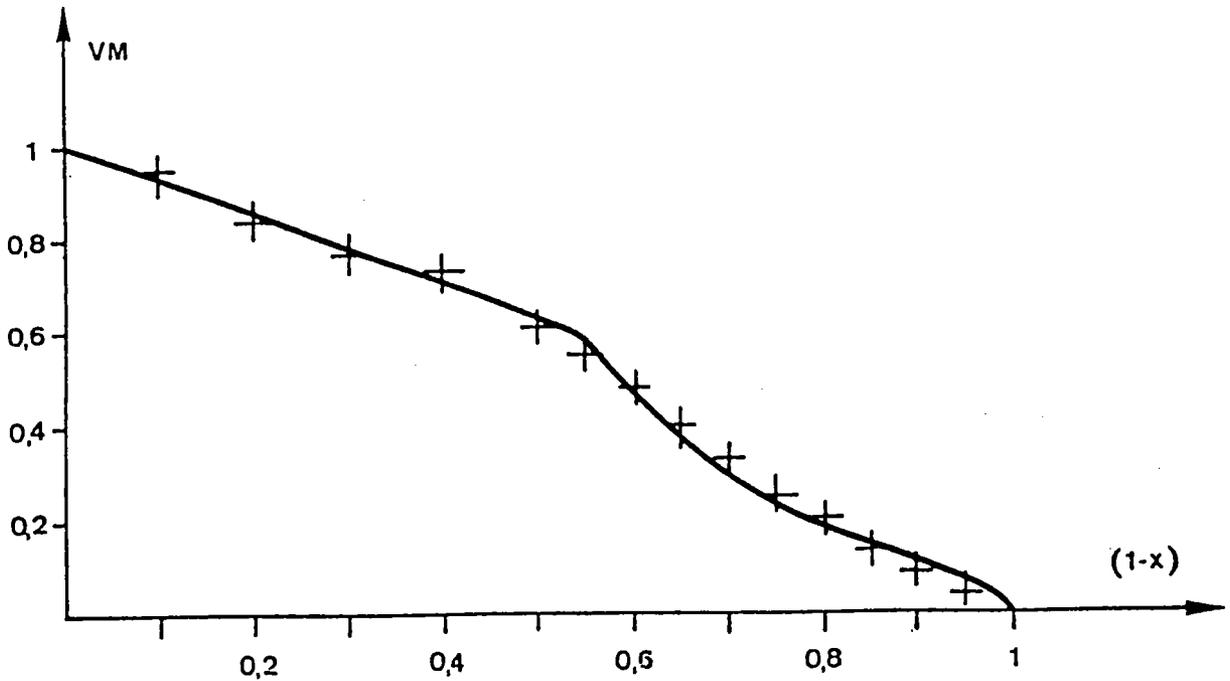


Fig. n° 27 Evolution de la vitesse globale de réduction en fonction du taux d'avancement

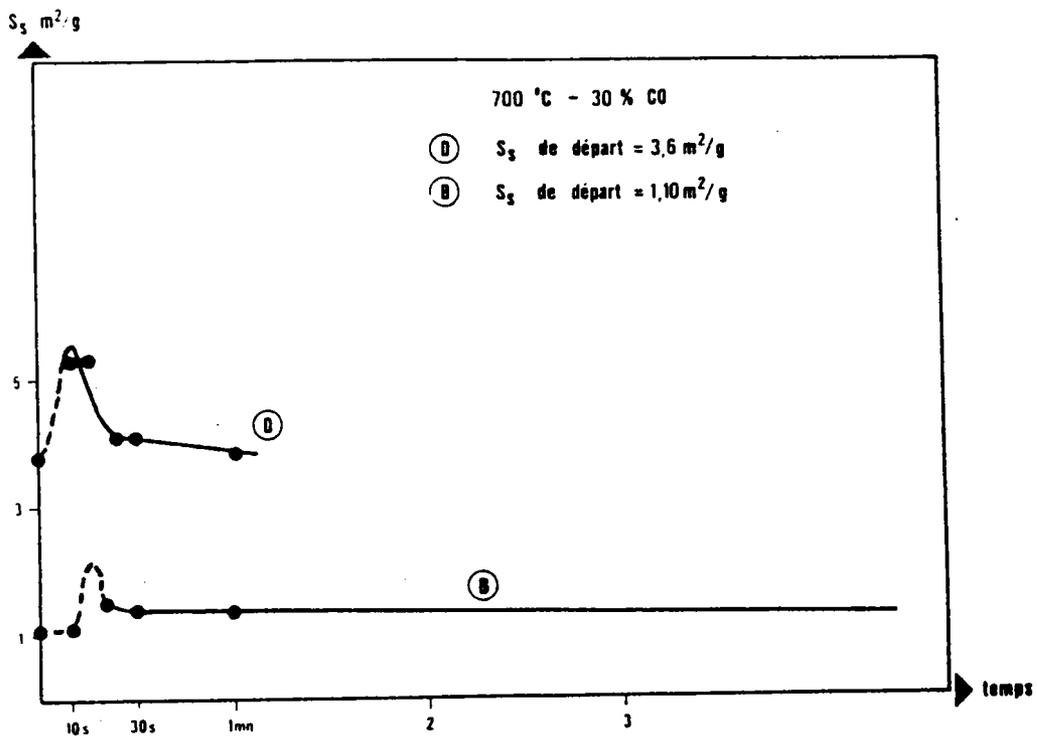


Fig. n° 28 Evolution de la surface spécifique en fonction du temps de réduction

V.2. EVOLUTION DE LA TEXTURE.

Les expériences faites précédemment indiquent que la structure de la magnétite était fonction d'une part des conditions expérimentales et d'autre part du temps de séjour dans le réacteur. Ces expériences ont été faites sur la surface externe des cristaux.

Connaissant le faible pouvoir pénétrant des rayons X, ce type d'expérience ne nous renseigne pas sur l'évolution de la magnétite formée entre l'interface et la surface externe. Pour étudier cette évolution prévue par le comportement cinétique nous avons effectué des figures de pôles dans les différentes couches de magnétite comprises entre l'interface et la surface externe.

V.2.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES MISES EN OEUVRE.

L'étude est faite sur des monocristaux d'hématite dont les faces (00.1), sont bien développées.

Les échantillons choisis ont été réduits en magnétite Fe_3O_4 sous un débit suffisant en gaz réducteur CO/CO₂ à 10 % de CO dans une thermobalance préalablement chauffée à la température voulue sous atmosphère neutre (N₂).

Différentes températures de réduction comprises entre 450° C et 800° C ont été employées pour cette partie de l'étude, car en fonction de la température différentes orientations peuvent apparaître. La réduction est suivie par thermogravimétrie. A un taux de réduction donné l'échantillon est trempé dans un piège à azote liquide, afin d'éviter toute réoxydation éventuelle du matériau lors du refroidissement.

V.2.1.1. Courbes cinétiques.

Les courbes cinétiques obtenues n'apportent pas d'informations majeures. En effet, toutes les courbes cinétiques sont semblables, à une variation de pente près correspondant à la différence de vitesse de réaction qui est fonction de la température. La figure expérimentale (figure 29) représente une courbe linéaire, et montre une légère période d'incubation de l'ordre de 4 secondes. La transformation semble s'effectuer selon un régime chimique, au moins jusqu'au taux de réduction imposé, qui est de l'ordre de 35 % de la transformation complète.

V.2.1.2. Examens microscopiques (planche X).

La photographie a représente une vue d'ensemble d'un échantillon d'hématite réduit en magnétite à 800°C; On remarque que le cristal d'hématite a conservé sa forme initiale après réduction. La transformation se fait d'une façon homothétique, c'est-à-dire que l'épaisseur réduite est la même sur chaque face (on aurait une isotropie directionnelle de la réaction)(photo b).

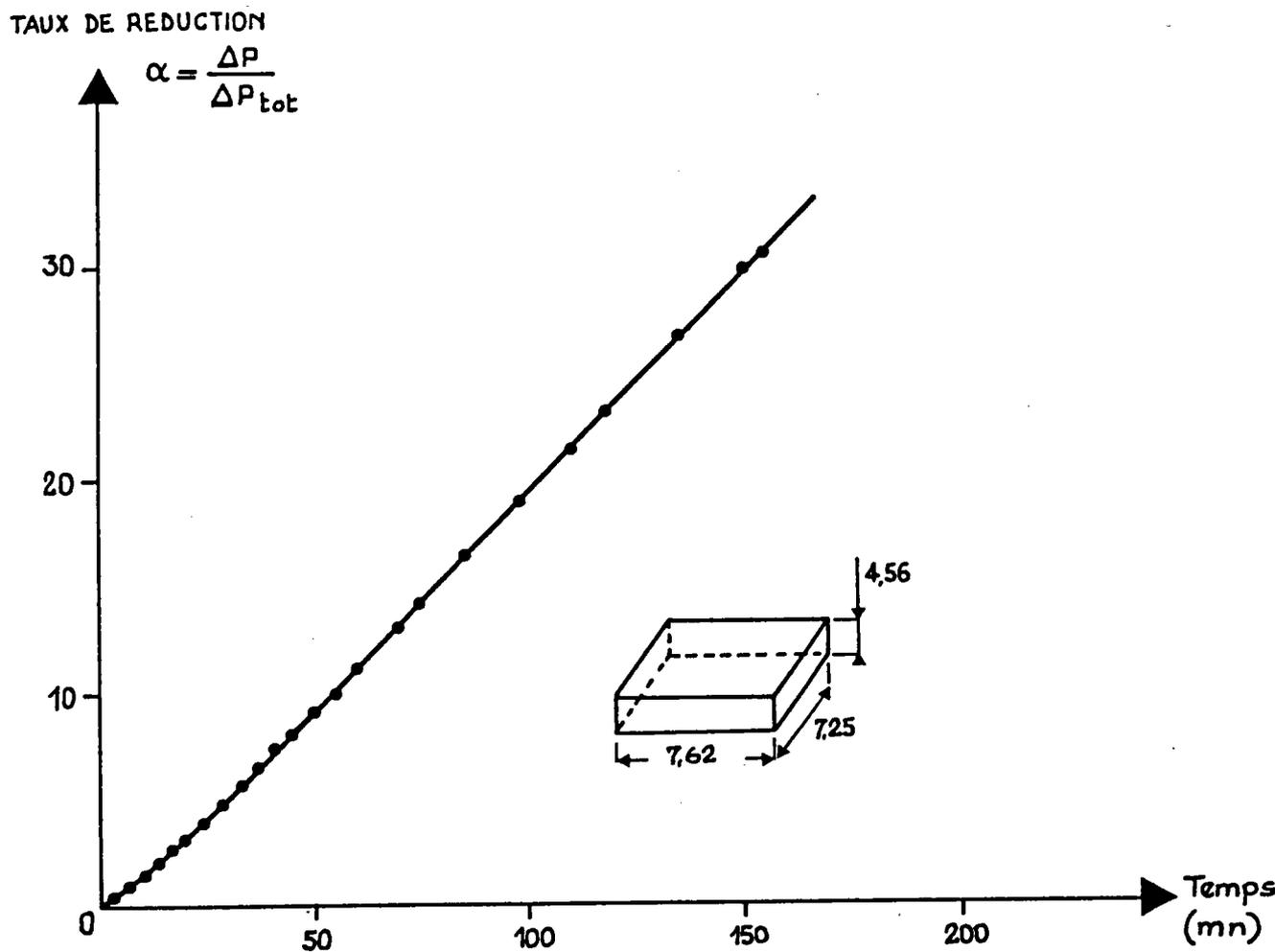


Fig. n° 29 Courbe thermogravimétrique de l'hématite en magnétite
Température : 800° C

Les observations réalisées au microscope électronique à balayage montrent que la surface externe de la magnétite formée, présente une surface poreuse et fissurée (33,34),(photos c et d). Cette structure est fréquemment rencontrée sur ce type d'échantillons .

Une partie du cristal a été brisée et on remarque le front réactionnel parallèle à la surface externe. Sur un cliché a fort grossissement on constate que l'interface est rigoureusement parallèle à la surface externe (photo e). On observe également ce parallélisme pour d'autres températures .

Dans la couche de magnétite, la porosité est formée de tunnels perpendiculaires à la surface externe(photo e).

Pour un grossissement encore plus important (photo f) on remarque une structure beaucoup plus fine de la magnétite, d'épaisseur 2μ environ, parallèle et adjacente à la surface externe.

Ceci laisserait supposer qu'il y a effectivement au moins 2 textures physico-chimiques de magnétite.

L'observation de monocristaux d'hématite réduits montre que nous pouvons en première approximation distinguer dans l'échantillon deux zones de microstructures distinctes.

Ces changements de microstructure correspondent-ils à des changements de texture cristallographique ?

C'est ce que nous verrons dans le reste de cette étude.

V.2.1.3.Figure de pôles.

Les figures de pôles réalisées, pour chaque température de réduction, sont effectuées dans les conditions expérimentales à savoir :

- pas de mesure : $2,5^\circ$ en déclinaison et 5° en Azimuth
- même temps de comptage
- même angle de Bragg : $2\theta = 38.12$
- même ouverture de fenêtres du compteur de comptage.

Les figures obtenues pour chaque température sont relatives au référentiel de l'hématite de départ. C'est-à-dire [00.1] au centre de la figure de pôles et on choisit généralement [10.0] comme direction de référence.

Pour déterminer cette direction, une figure de pôles de l'hématite est effectuée.

V.2.1.4. Pénétration des rayons X dans la magnétite.

Pour explorer la magnétite comprise entre la face externe et l'interface on effectuera des polissages successifs. Le pouvoir pénétrant des Rayons X étant faible la couche de magnétite enlevée par chaque polissage doit l'être également.

Nous évaluons cette épaisseur à enlever à partir de la loi d'absorption des rayons X (figure 30).

Si l'on considère un faisceau de rayons X d'intensité initiale I_0 , de section S, l'intensité totale recueillie par le compteur est :

$$I_{\text{totale}} = \int_0^{\infty} I_x \quad (35)$$

ou I_x est l'intensité émise par un élément de volume d'épaisseur dx situé à une profondeur x de la surface (figure 30).

$$I_x = \frac{i S dx}{\sin \theta} \exp\left(-\frac{2 \mu x}{\sin \theta}\right)$$

ou i est l'intensité émise par unité de volume et θ l'angle de Bragg.

On définira l'épaisseur de pénétration y comme étant l'épaisseur nécessaire pour recueillir 98 % de l'intensité totale.

$$0,98 I_{\text{tot}} = \int_0^y I_x$$

Cette épaisseur est de l'ordre de 30 μ pour la magnétite et l'angle $2\theta = 38^\circ 12'$ correspondant aux plans (220) visés.

Nous effectuerons donc des polissages enlevant des couches de magnétite supérieure à 30 μ , pour qu'il n'y ait pas recouvrement de l'information.

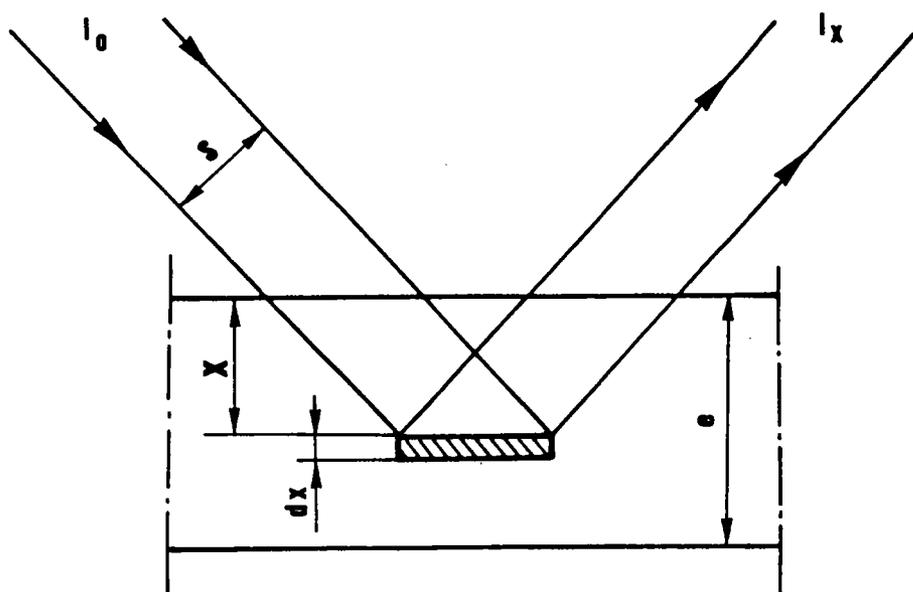


Fig. 30 Pénétration des rayons X dans un échantillon d'épaisseur e

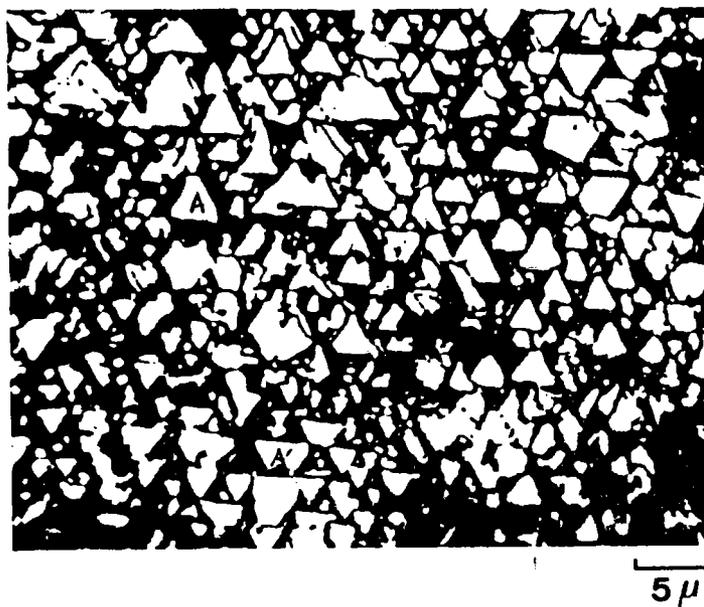


Fig. n°31 Cristallites de magnétites orientés selon les orientations A et A'

V.2.1.5. Conditions de polissage.

Pour accéder aux couches sous-jacentes à la surface externe nous effectuons un polissage mécanique : papiers abrasifs 400 à 600 μ suivi d'une finition à la pate diamantée de 1 μ .

Il a été vérifié sur le cuivre (36) que le polissage n'induit pas de nouvelles orientations. La qualité des figures que nous avons obtenue (symétrie de l'intensité) indique bien que ce type de polissage n'a pas d'influence.

Les figures de pôles obtenues sur des monocristaux d'hématite avant et après polissage sont identiques. Elles indiquent effectivement que le polissage n'a pas d'influence et que nos cristaux n'étaient pas mâclés en profondeur.

Pour déterminer l'épaisseur de magnétite enlevée nous avons après chaque polissage mesuré l'épaisseur totale du cristal à l'aide d'un palmer au 1/100 de mm. Cette précision est jugée suffisante puisqu'à chaque polissage on enlève 200 μ environ.

V.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les résultats seront présentés de la façon suivante :

- analyse des orientations sur les surfaces externes pour les différentes températures de réduction.
- analyse de l'évolution des orientations en fonction l'épaisseur pour chaque température : 450, 650, 720, 750 et 800°C

V.3.1. SURFACES EXTERNES.

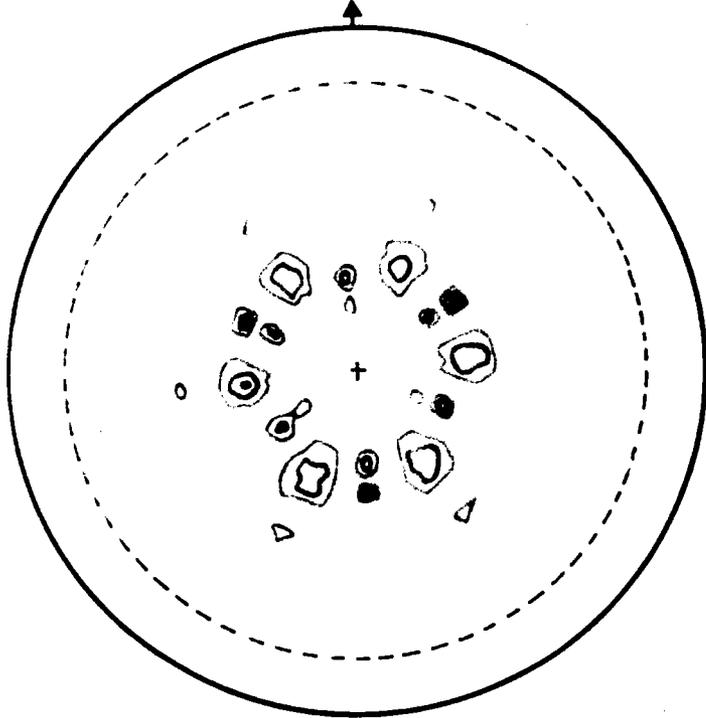
Les figures de pôles $(220)_M$ sont présentées sur la planche I. Toutes ces figures possèdent 6 grosses taches à 35° du centre. Ces taches représentent l'orientation AA' :

$$\begin{aligned} (111)_M // (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_M // (10.0)_H \end{aligned}$$

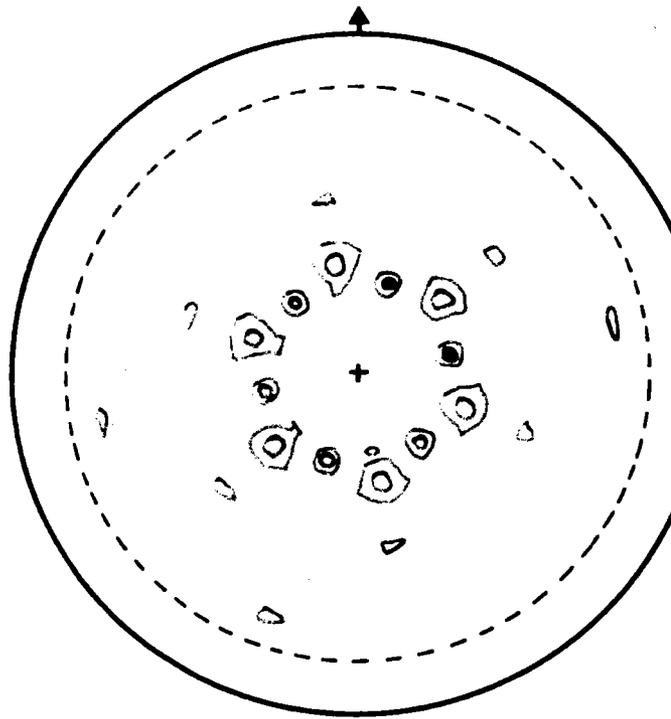
Sur les figures a et b nous avons 6 tâches à 30° du centre. Elles correspondent à l'orientation BB' :

$$\begin{aligned} (112)_M // (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_M // (10.0)_H \end{aligned}$$

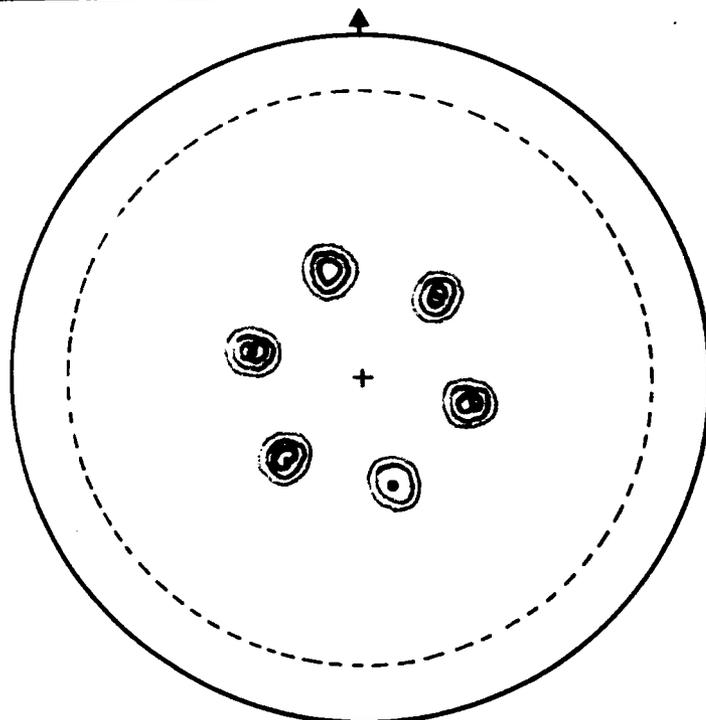
EVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA MAGNETITE SUR LA FACE EXTERNE
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



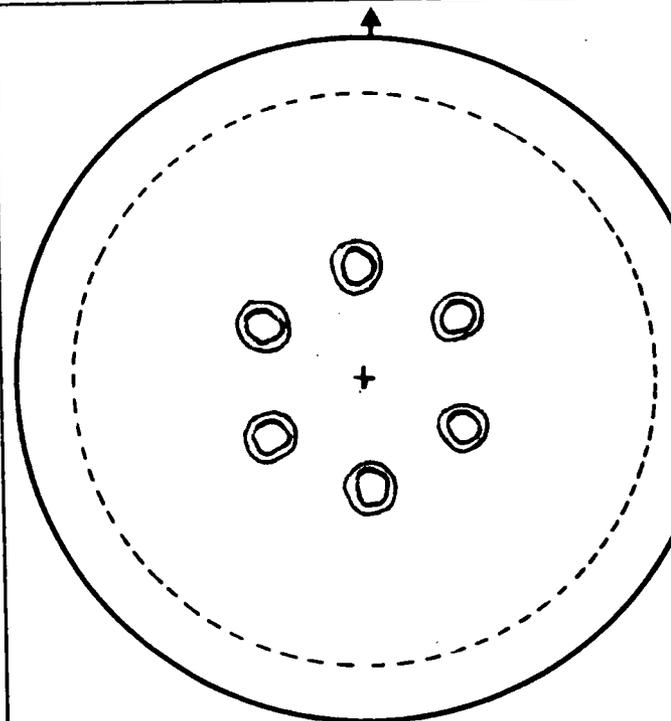
a) Maxi = 3 150
Mini = 207



b) Maxi = 2 706
Mini = 394



c) Maxi = 2 011
Mini = 172



d) Maxi = 3 873
Mini = 119

- a) Figure de pôle (220) de la magnétite : Température 450° C
 b) Figure de pôle (220) de la magnétite : Température 650° C
 c) Figure de pôle (220) de la magnétite : Température 750° C
 d) Figure de pôle (220) de la magnétite : Température 800° C

Sur la figure a) on observe également 2 groupes de trois tâches correspondant aux plans $(10.4)_H$ et $(10.8)_H$ de l'hématite.

Ces plans sont observés car l'épaisseur de magnétite est faible. En effet, nous avons interrompu la réaction après une durée de 2 heures. A cette température de réduction les périodes d'incubation sont longues et la vitesse de réaction est faible.

La température de 450°C n'est pas assez basse pour observer les orientations C et D vues par BECKER et al. (37) aux températures de 300°C.

Le tableau 4 suivant résume les résultats observés en fonction de la température.

TEMPERATURE	ORIENTATIONS
450° C	ORIENTATION AA' ORIENTATION BB'
650°C	ORIENTATION AA' ORIENTATION BB'
720° C	ORIENTATION AA'
750°C	ORIENTATION AA'
800°C	ORIENTATION AA'

Tableau 4.

Une observation au microscope optique de la surface externe de l'échantillon réduit à 800°C confirme visuellement la présence des deux orientations A et A' de la magnétite (figure 31).

La répartition de ces orientations A et A' sur la surface indique que la magnétite n'est pas mâclée comme le supposait BURSILL (38).

En effet, on observe des zones où les cristallites sont orientés selon A et d'autres zones où les cristallites sont orientés selon A'. Un cristallite des premières zones n'a pas de plan commun avec un cristallite des deuxièmes zones, condition nécessaire pour qu'il y ait mâclage. Le plan commun aux deux cristallites étant le plan de mâcle.

On observe sur cette figure quelques cristallites non triangulaires. Ceux-ci pourraient être mâclés.

V.3.2. EVOLUTION ET DETERMINATION DES ORIENTATIONS.

V.3.2.1. Evolution des orientations à 450°C.

Nous n'avons pas effectué de polissage pour cet échantillon car on observe déjà l'hématite sous-jacente sur les figures de poles.

Cette figure de poles (planche I figure a) correspond à toutes les orientations comprises entre la surface externe et l'interface.

V.3.2.2. Evolution et détermination des orientations à 650°C.

a) Evolution

C'est à cette température qu'a été étudié avec le plus de précision l'évolution des orientations.

Le tableau 5 donne les épaisseurs de magnétite enlevée après chaque polissage au dernier polissage (F 6) toute la magnétite est enlevée.

N° de Polissage	Epaisseur mesurée (mm)	Epaisseur enlevée (μ)
F 0	5,40	0
F 1	5,30	100
F 2	5,25	150
F 3	5,20	200
F 4	5,00	400
F 5	4,82	580
F 6	4,78	620

Tableau 5.

Pour cet échantillon la zone mesurée après polissage est reperée sur la courbe cinétique figure (32) en ayant admis une progression topo-chimique du front réactionnel, ce qui est le cas puisque les photos de la planche X (page 73) montrent l'existence d'un front réactionnel rigoureusement parallèle à la surface externe.

Les figures de pôles relative à chaque polissage sont représentées planches II et III. Sur ces figures de pôles différents niveaux d'intensité sont tracés. L'ordre des couleurs : jaune, rouge, vert, marron varie dans le sens des intensités.

Les intervalles d'intensité sont constants pour chacune des figures et sont choisis en fonction du maximum et du minimum d'intensité des figures.

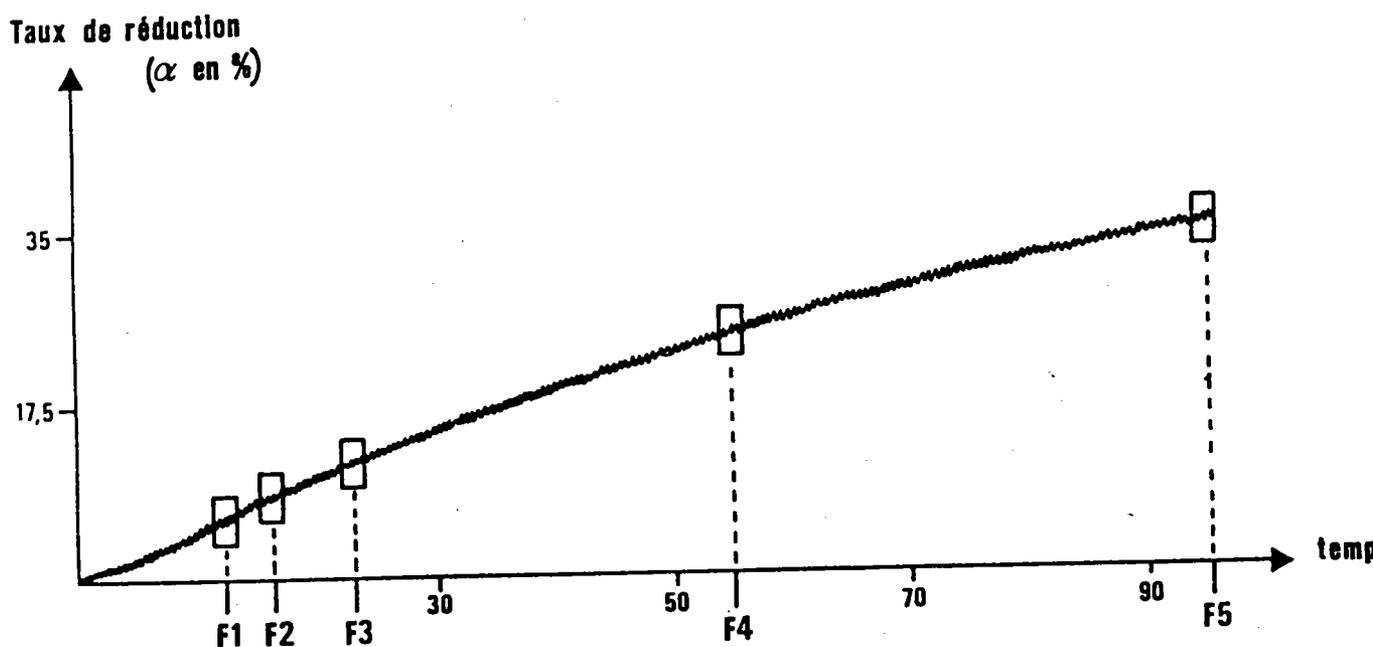
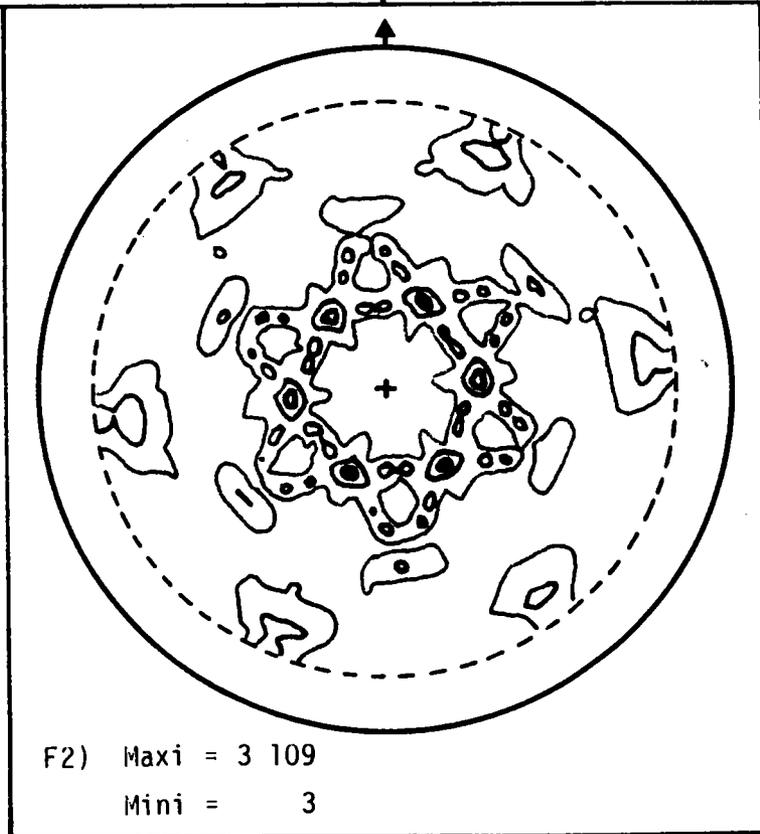
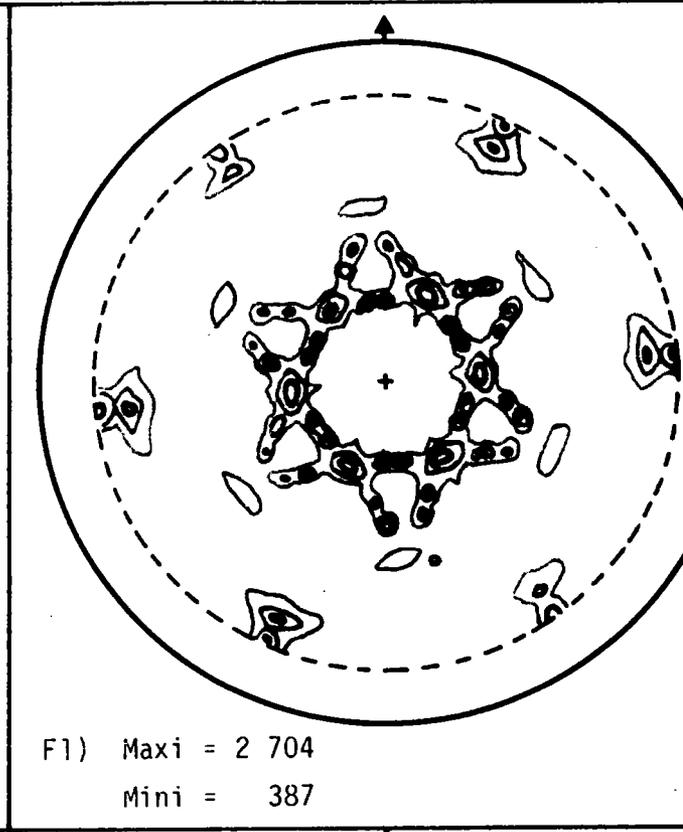
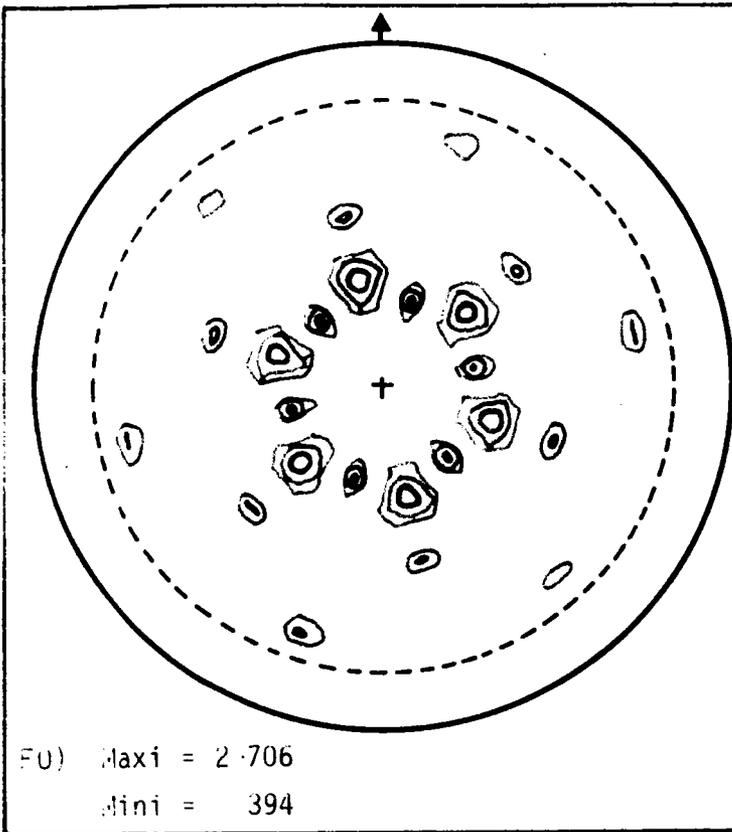


Fig. n° 32 Courbe thermogravimétrique Hématite-Magnétite
Température 650° C

EVOLUTION DE LA TEXTURE DE LA MAGNETITE ENTRE LA FACE EXTERNE ET L'INTERFACE

TEMPERATURE 650° C



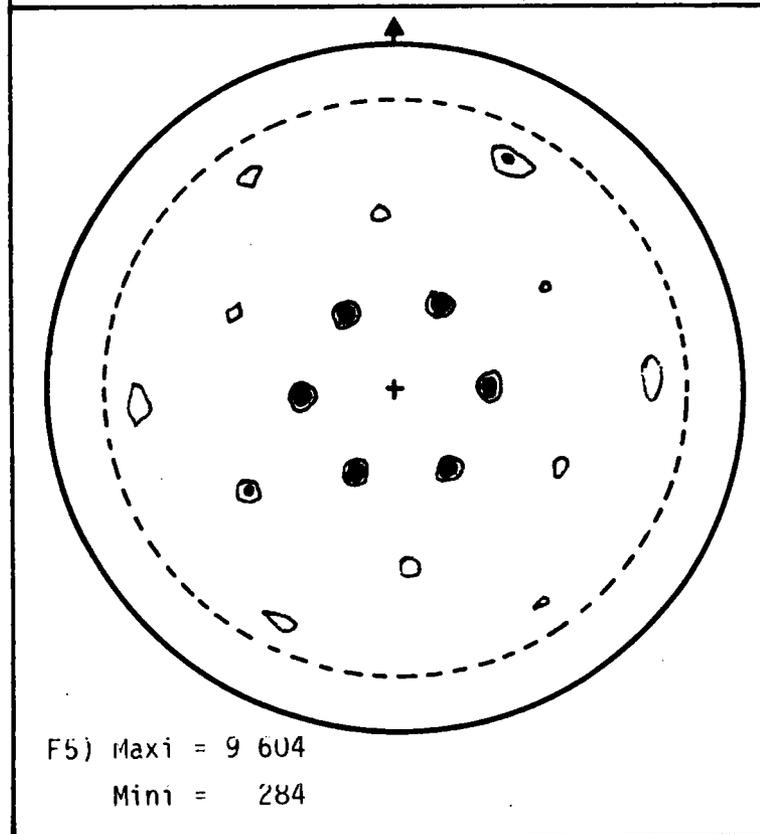
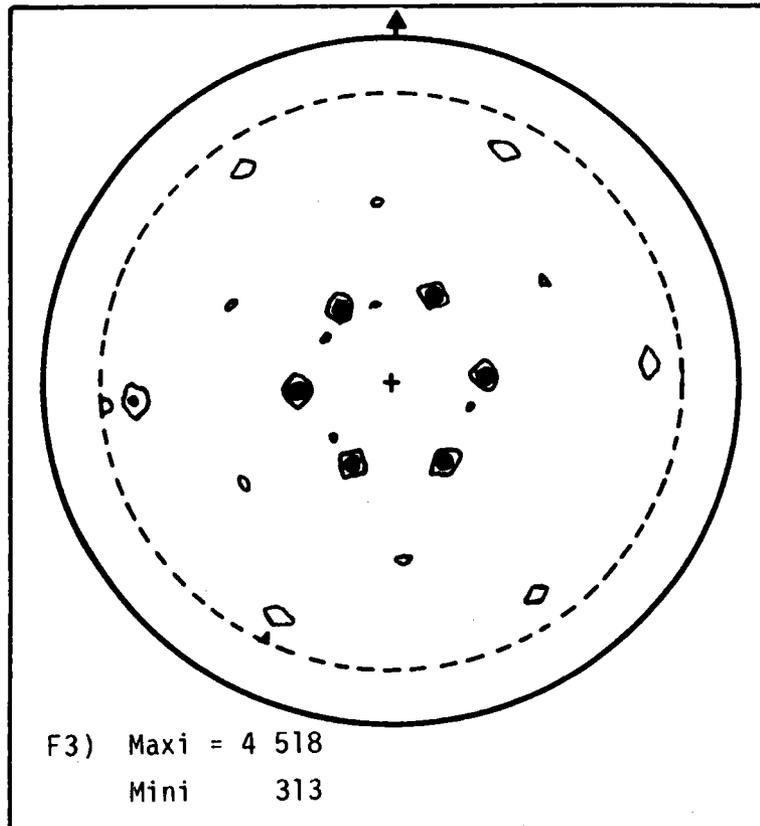
F0) : Figure de pôle (220) de la magnétite : Face externe

F1) : Figure de pôle (220) de la magnétite : 100 μ sous la surface

F2) : Figure de pôle (220) de la magnétite : 150 μ sous la surface

PLANCHE n° III

EVOLUTION DE LA TEXTURE DE LA MAGNETITE ENTRE LA FACE EXTERNE
ET L'INTERFACE. TEMPERATURE 650°C



F3) : Figure de pôle (220) de la magnétite : 200 μ sous la surface
F5) : Figure de pôle (220) de la magnétite : 580 μ sous la surface

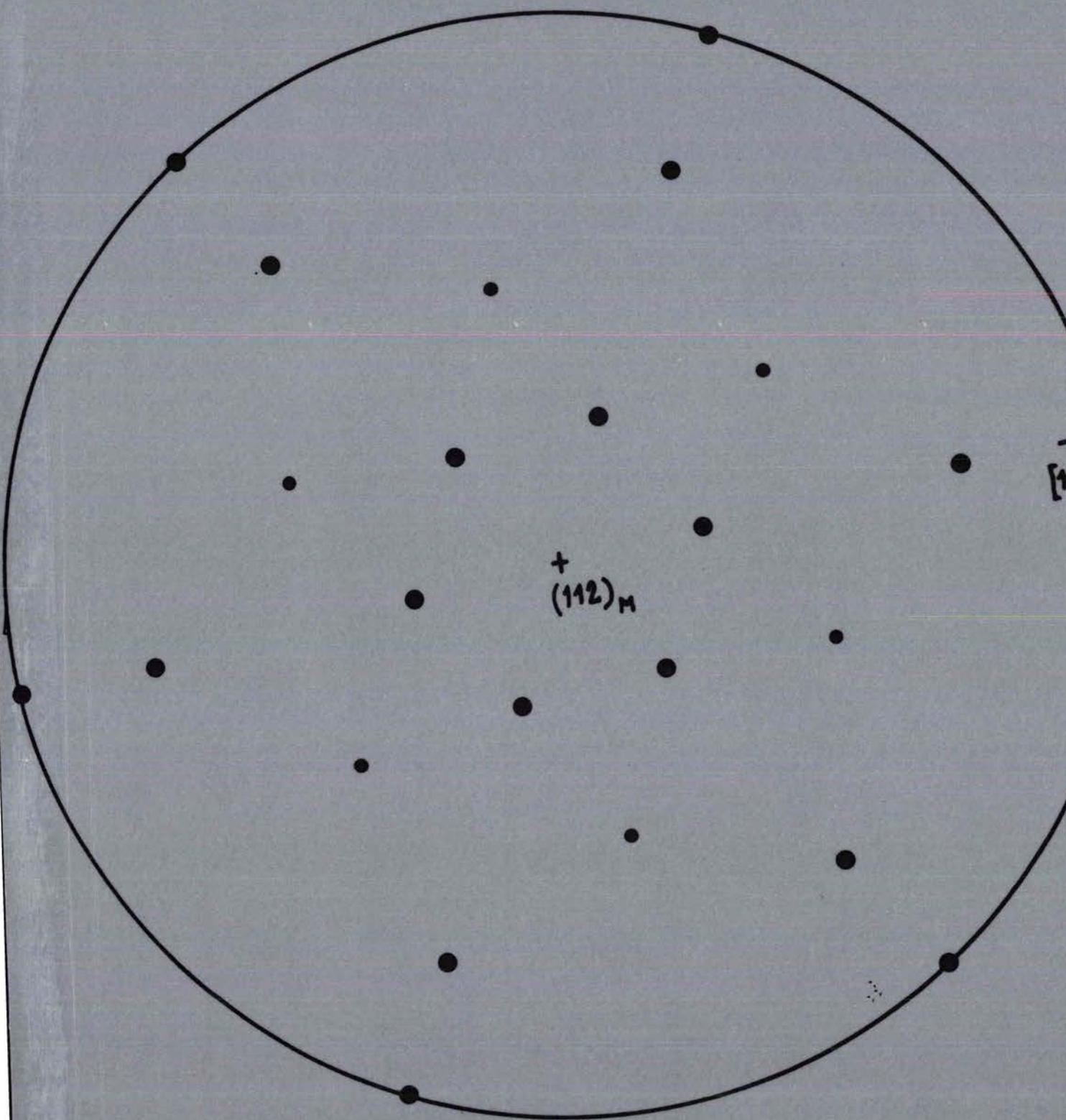


Figure n° IV3

PROJECTION STEREOGRAPHIQUE DES POLES (110) DE LA MAGNETITE
SELON (112)
ORIENTATION BB'

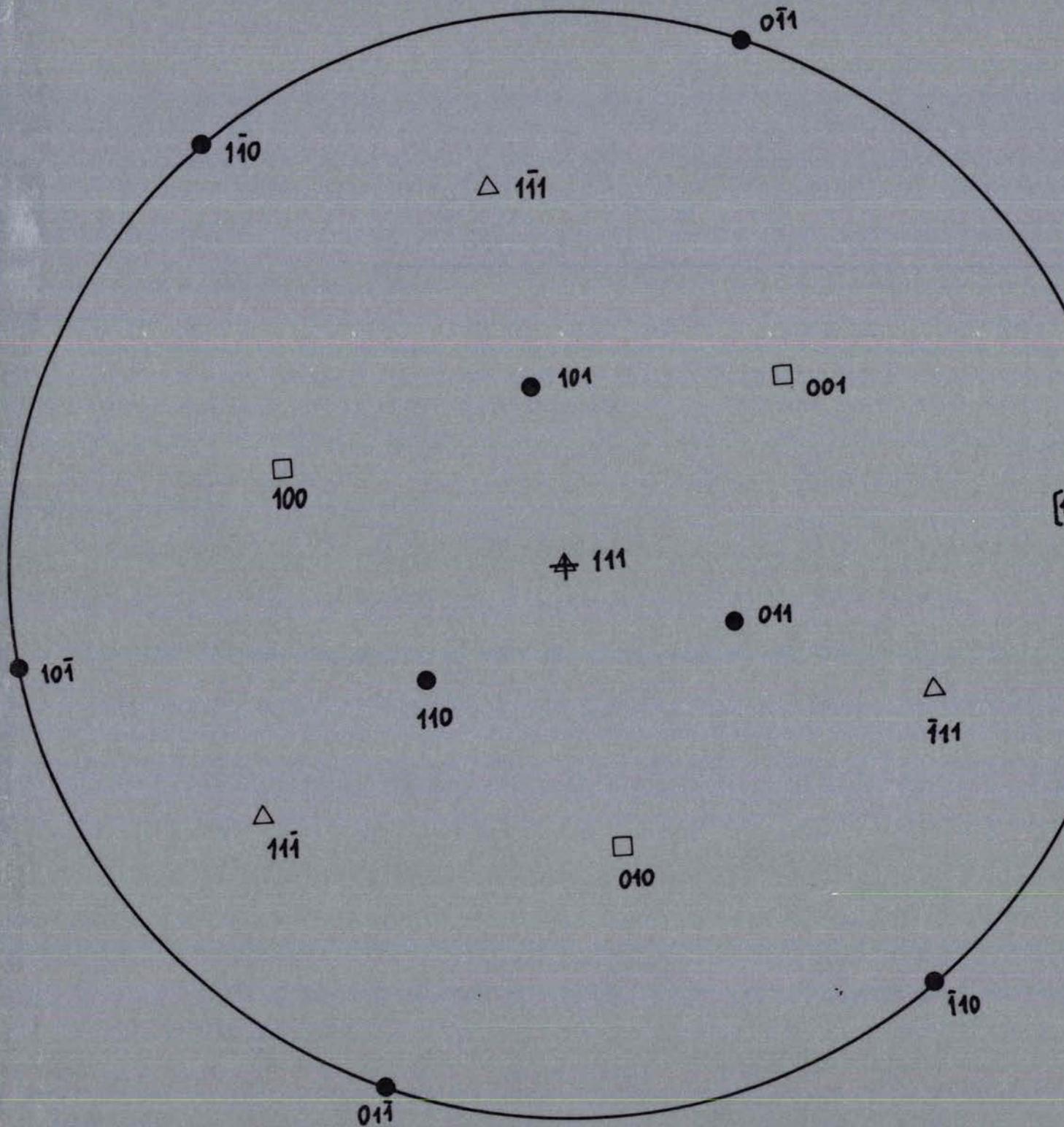


Figure n° IV₂

PROJECTION STEREOGRAPHIQUE DES POLES (110) DE LA MAGNETITE
 SELON (111) M

ORIENTATION A

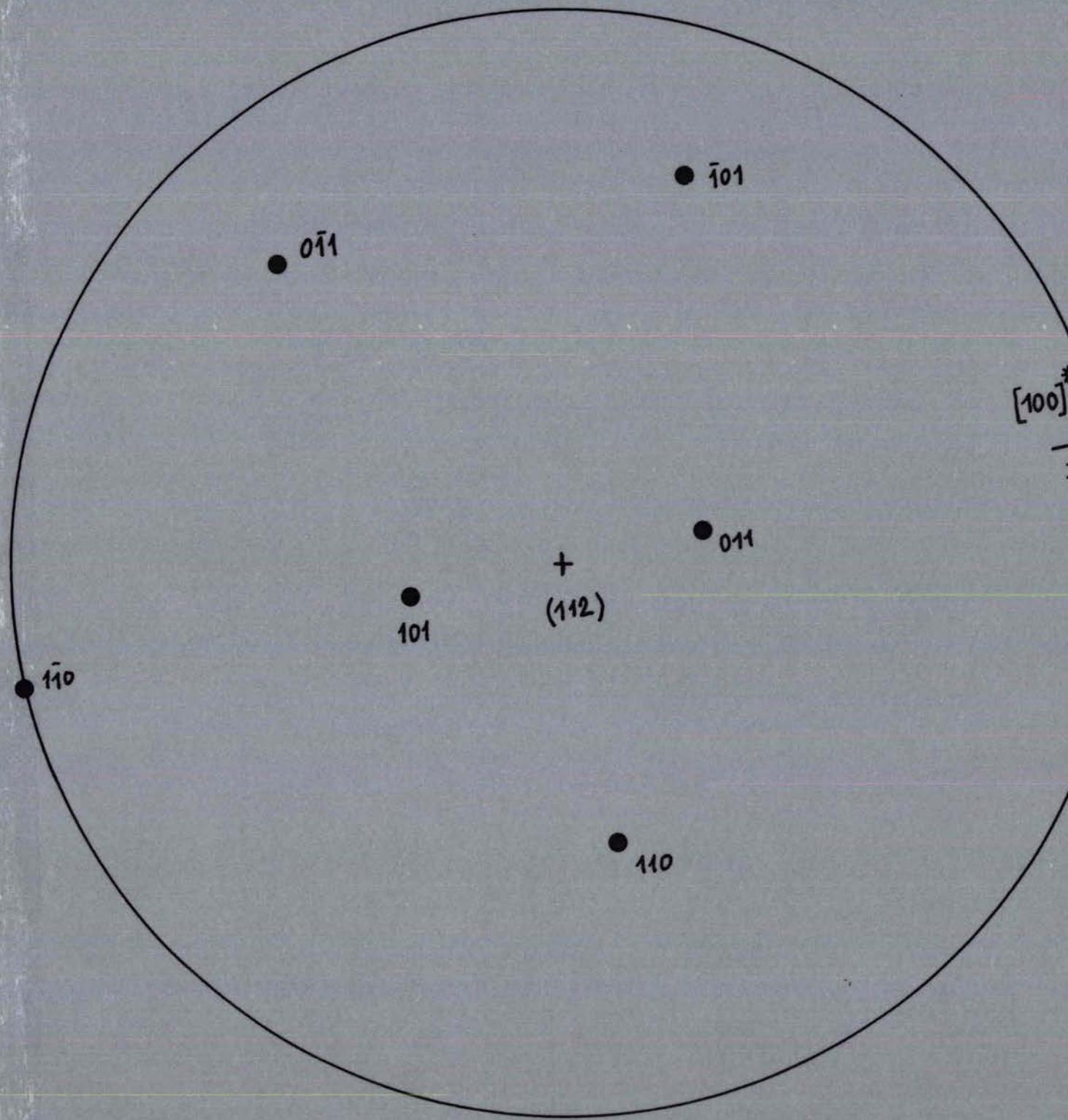
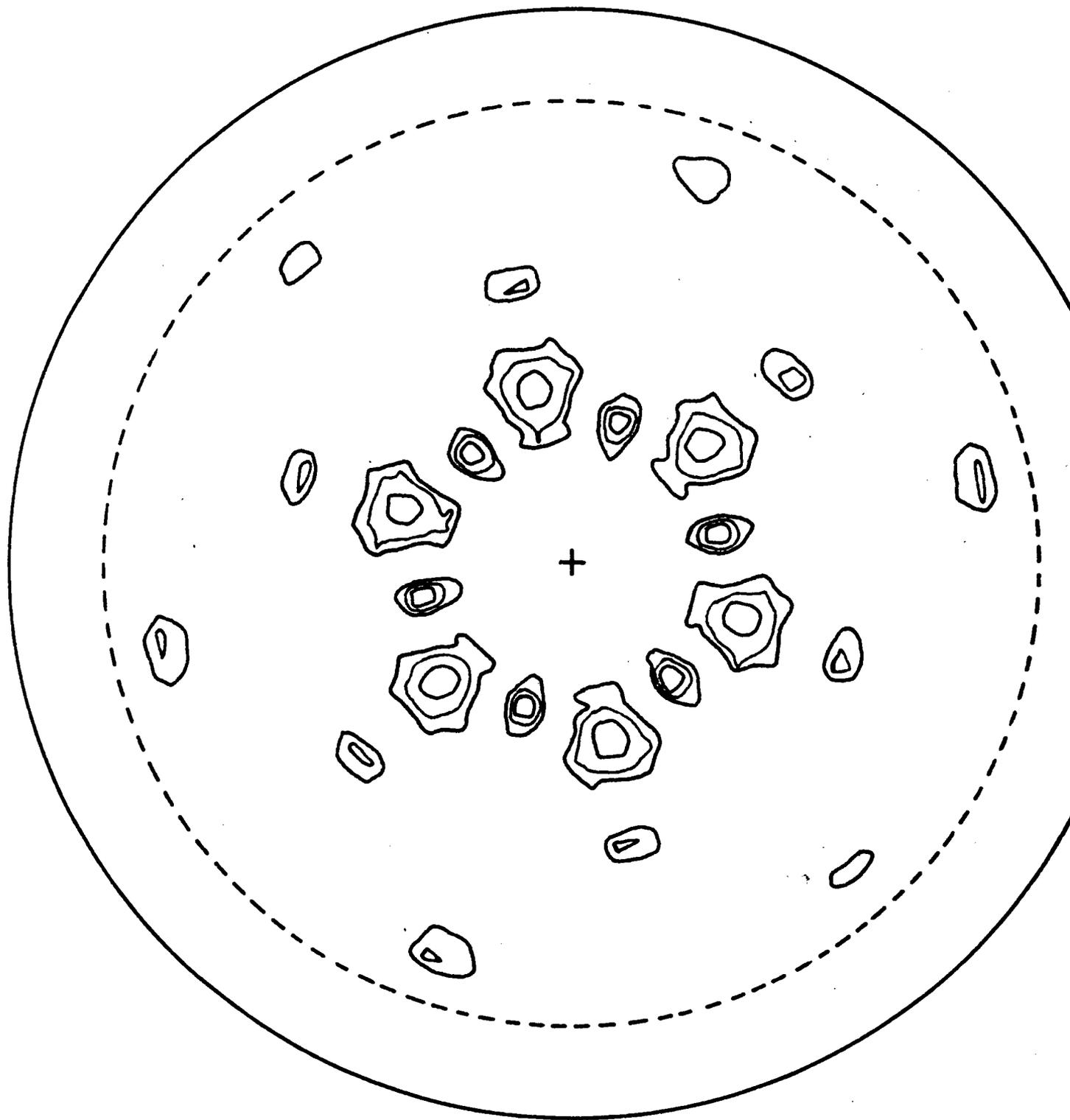


Figure n° IV1
 PROJECTION DES POLES (110) DE LA MAGNETITE SELON (112)
 ORIENTATION B

FIGURE DE POLE (220) DE LA MAGNETITE : FACE EXTERNE
TEMPERATURE DE REDUCTION T = 650° C



Maxi = 2 706

Mini = 394

— Niveau = 950

— Niveau = 1 200

— Niveau = 1 800

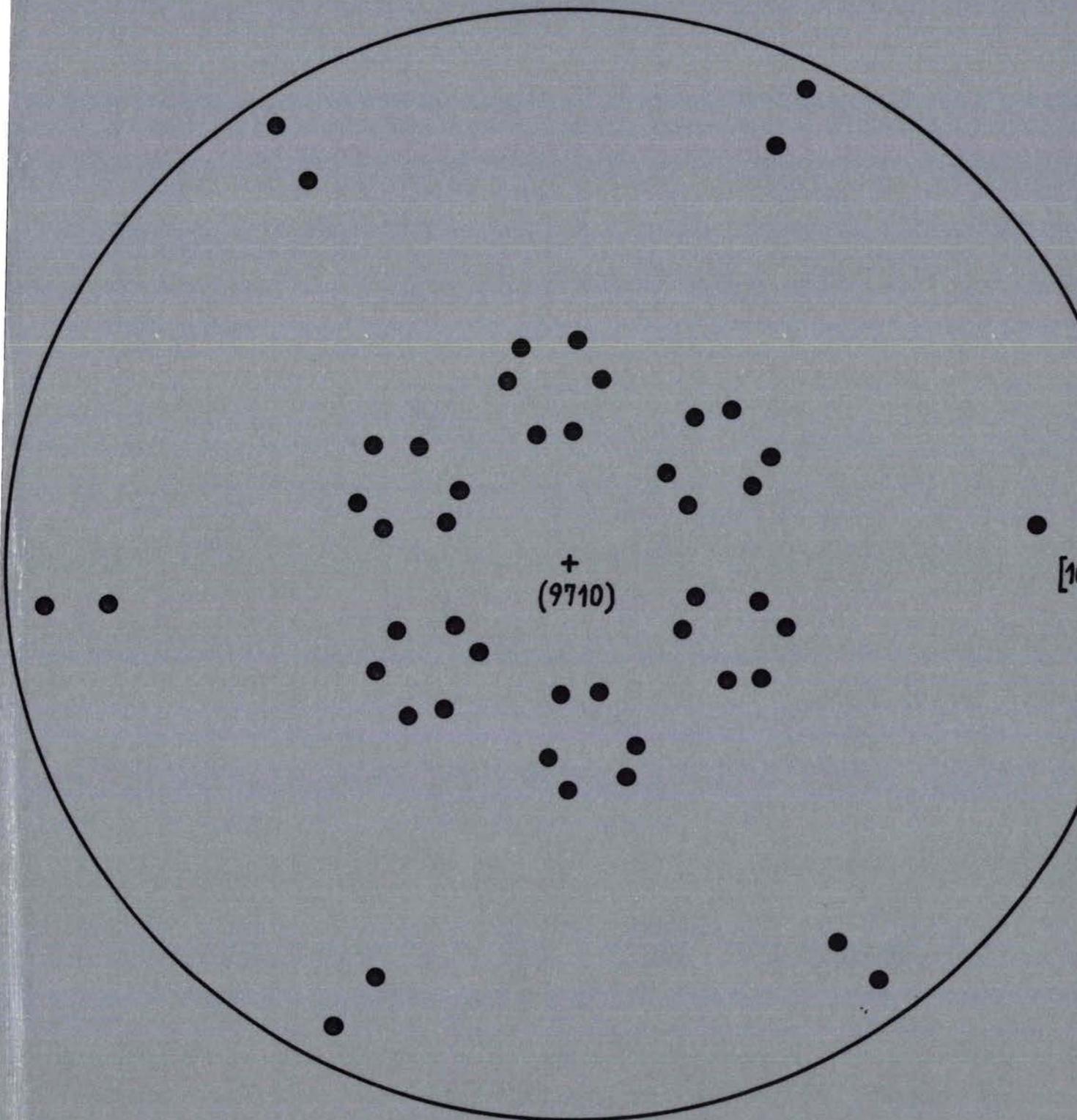


Figure n° **V₂**

PROJECTION STEREOGRAPHIQUE DES POLES (110) DE LA MAGNETITE SELON (9710)
ORIENTATION N

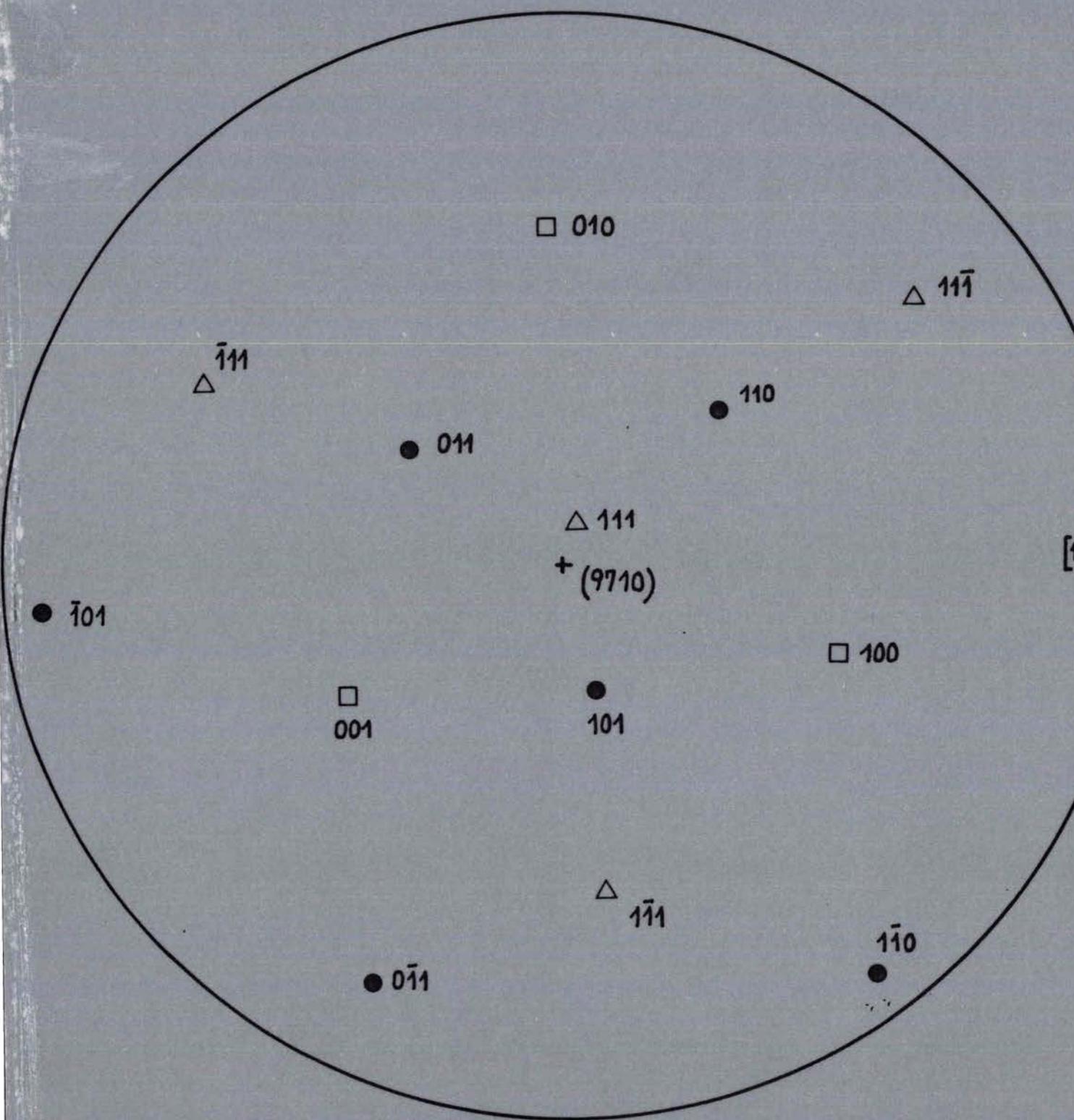
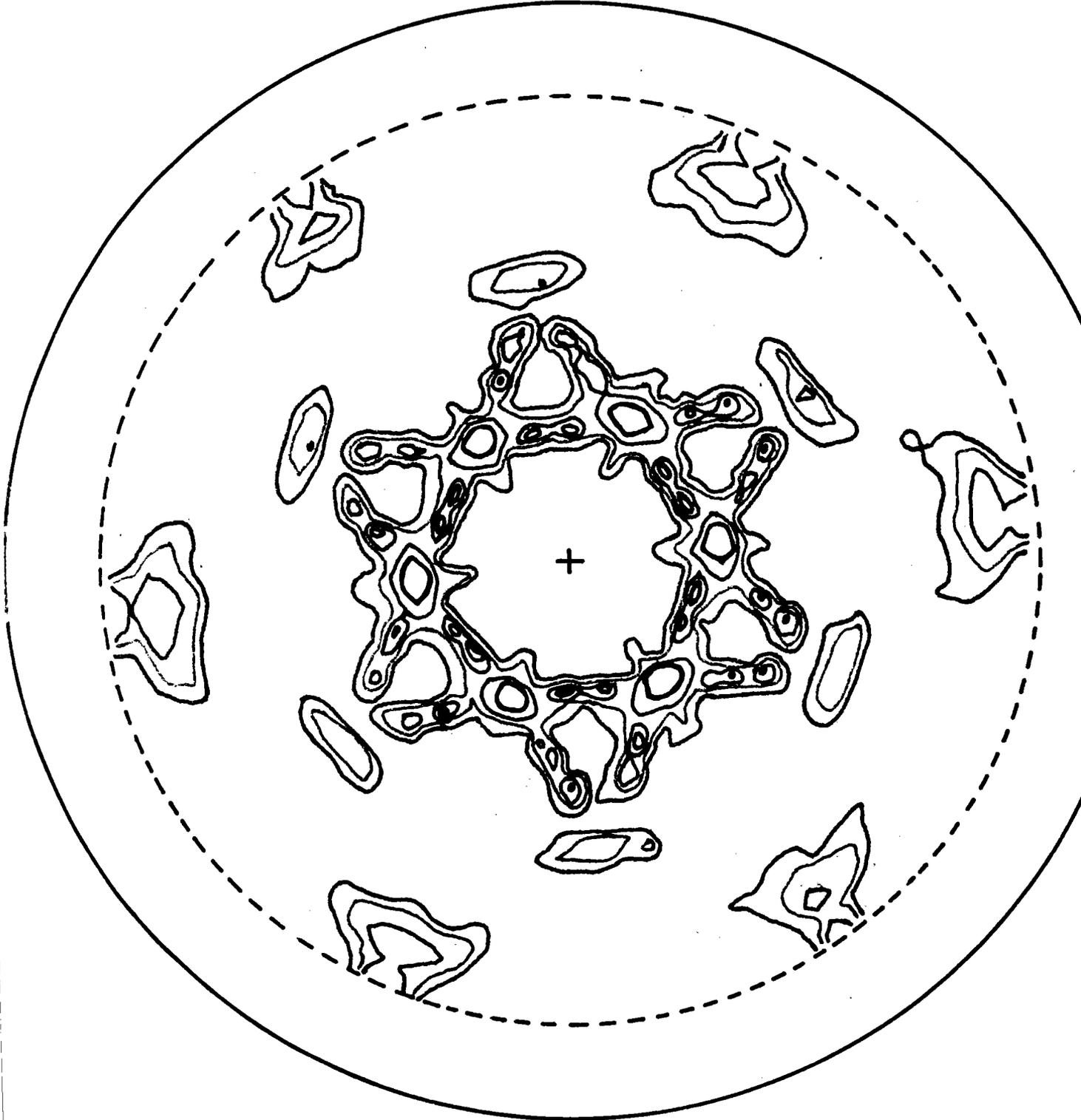


Figure n° V1

PROJECTION STEREOGRAPHIQUE DES POLES (110) DE LA MAGNETITE SELON (9710)M

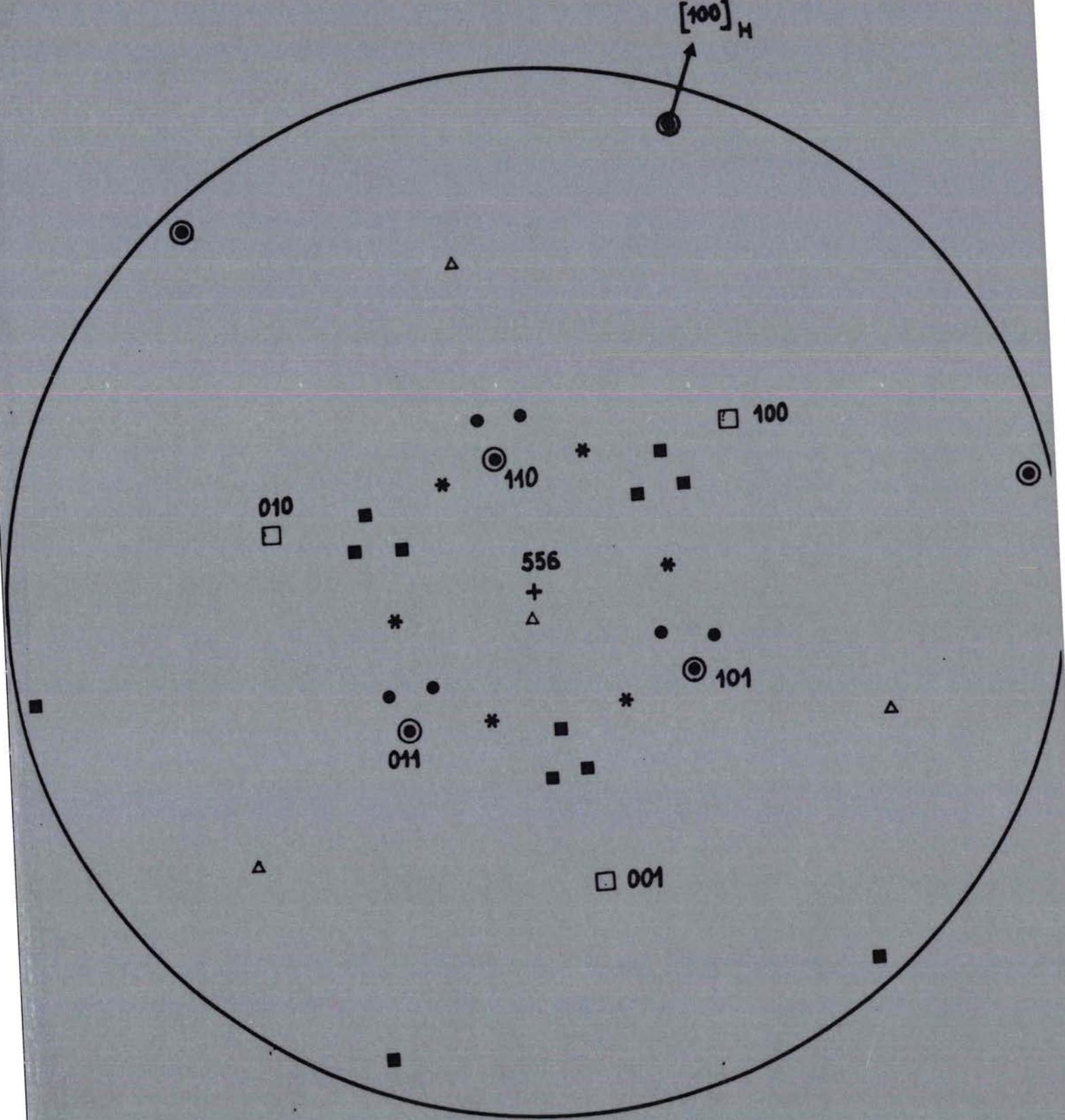
ORIENTATION N

FIGURE DE POLE (220) DE LA MAGNETITE : 100 μ SOUS LA SURFACE EXTERNE
TEMPERATURE DE REDUCTION T = 650° C



Maxi = 2 764
Mini = 387

Niveau : 650
— Niveau : 850
— Niveau : 950
— Niveau : 1 150
— Niveau : 1 500



* ORIENTATION BB'
 ●, ■ ORIENTATION M

b) Détermination des orientations A, B et N.

Sur les planches II et III sont représentées les figures de pôles de la magnétite comprise entre la face externe (F0) et l'interface (F5). On observe une variation importante de texture en fonction de la position de la couche de magnétite par rapport à la surface externe.

La différence la plus marquée se situe entre la figure de pôles (F0) et la figure de pôles (F1) que nous analysons sur les figures de pôles grandeur nature (Planches IV et V).

Sur la figure de pôles planche IV on observe une symétrie d'ordre six, l'axe de symétrie perpendiculaire à la figure est l'axe $[00.1]_H$ de l'hématite. Cet axe de symétrie est un axe d'ordre trois.

On peut scinder l'ensemble des tâches en 2 groupes : un premier groupe de 6 grosses tâches et un 2ème de 18 tâches plus petites.

Ceci conduit à l'orientation A' suivante :

$$\begin{aligned} (111)_M // (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_M // (01.0)_H \end{aligned}$$

Généralement on ne conserve que la première relation d'orientation pour décrire A et A' car (110) et (101) sont des plans équivalents du réseau de la magnétite.

Cinq des dix-huit petites tâches sont décrites par l'orientation idéale de la magnétite représentée sur le calque n°IV.1.

La relation d'orientation entre la magnétite et l'hématite est la suivante:

$$\begin{aligned} (112)_M // (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_M // (10.0)_H \end{aligned}$$

Toutes les tâches restantes sont expliquées par 6 rotations de 60° de la magnétite. Ceci laisse supposer deux types d'orientation.

Trois des six premières tâches sont décrites par l'orientation idéale de la magnétite qui coïncide le mieux avec les maxima de ces trois tâches. Cette orientation idéale est représentée sur le calque n°IV.2.

La relation d'orientation que l'on déduit par superposition de la figure de pôle et du calque n°IV.2 est l'orientation A de la magnétite par rapport à l'hématite.

$$\begin{aligned} (111)_M // (00.1)_H \\ (\bar{1}01)_M // (10.0)_H \end{aligned}$$

Les trois autres tâches sont décrites en faisant subir une rotation de 60° de la magnétite autour de l'axe $[111]$ autour du centre de la figure.

C'est-à-dire que nous avons six orientations différentes de la magnétite par rapport à l'hématite. Ces orientations sont dénommées BB'. Sur le calque n° IV.3 représentant ces six orientations. Certains pôles sont représentés 2 fois plus gros que les autres pour indiquer que leur intensité doit être deux fois plus importante.

En effet, lors des six rotations, les 2 pôles (101) et (011) par exemple du calque n°IV.1 vont donner six pôles du calque n°IV.3 tandis que le pôle unique (110) du calque n°IV.1 va également donner six pôles sur le calque n°IV.3.

Sur la figure de pôles expérimentale planche IV on retrouve ce rapport d'intensité excepté pour les pôles du bord de la figure. Ceci est expliqué par les conditions géométriques de la diffraction (phénomène de la défocalisation).

Sur la figure de pôles planche V, la symétrie d'ordre six est conservée. On remarque que l'orientation B décrite précédemment est présentée, par contre l'intensité relative à l'orientation AA' a fortement diminuée.

On constate également l'apparition d'un nombre important de petites tâches groupées par paquet de six autour de la position des maxima qui appartenaient à l'orientation AA' vue sur la planche IV.

On observe également un dédoublement des pôles du bord de la figure de pôles.

L'orientation idéale de la magnétite représentée sur le calque n°IV.3 explique le dédoublement d'une des tâches du bord et la présence de trois des petites tâches parmi les 36 présentes sur la figure de pôles.

La relation d'orientation entre la magnétite et l'hématite est une nouvelle orientation qui n'a jamais été observée ; nous l'appellerons **N**, elle est caractérisée par

$$\begin{array}{l} (9710)_M // (00.1)_H \\ [010\bar{7}]_M // [10.0]_H^* \end{array} \quad \text{orientation N}$$

Par rotation de 60° autour de l'axe (00.1) de l'hématite on décrit facilement 18 des 36 petites tâches.

La totalité de la figure est expliquée par une opération miroir confondue avec celui de l'hématite.

Les pôles de la magnétite correspondants à ces 12 orientations sont représentés sur les calques V.1 et V.2.

L'ensemble des 6 orientations B et des 12 orientations N décrit tous les maxima observés sur la figure de pôles (F1) planche V.

L'examen de l'ensemble des figures de pôles concernant les couches sous-jacentes à la surface externe montre l'apparition de l'orientation N, qui passe par un maximum pour F1 ou F2. Son intensité diminue lorsque l'on s'éloigne de la surface externe.

L'orientation AA' semble disparaître dans les couches sous-jacentes alors que BB' prend de l'intensité, tout en s'approchant de l'interface réactionnel.

Ainsi près de l'interface réactionnel, on remarque surtout la présence de BB' qui semble être l'orientation prédominante dans cette zone.

V.3.2.3. EVOLUTION ET DETERMINATION DES ORIENTATIONS A 720°C.

a) Evolution.

Nous avons effectué des figures de pôles partielles pour cette température de réduction. L'angle de déclinaison choisi varie entre $\psi = 20^\circ$ et $\psi = 50^\circ$. Entre ces 2 angles nous pouvons observer l'évolution de l'intensité des orientations AA' et BB'.

Sur la face externe (Planche VI - figure a) nous n'apercevons que les tâches relatives à l'orientation AA'.

Après le premier polissage l'orientation B commence à apparaître, et l'on remarque la présence de trois petits maxima à l'intérieur des tâches correspondant à l'orientation AA' (figure b).

Après le deuxième polissage la figure c confirme l'apparition de l'orientation B ainsi que l'apparition des petits maxima dans la tâche AA'.

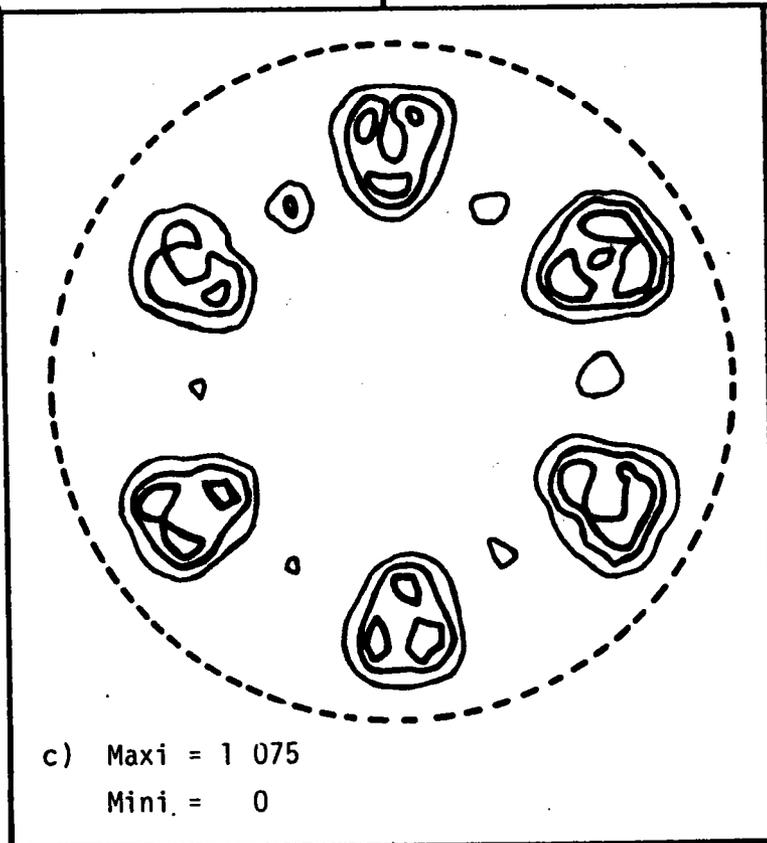
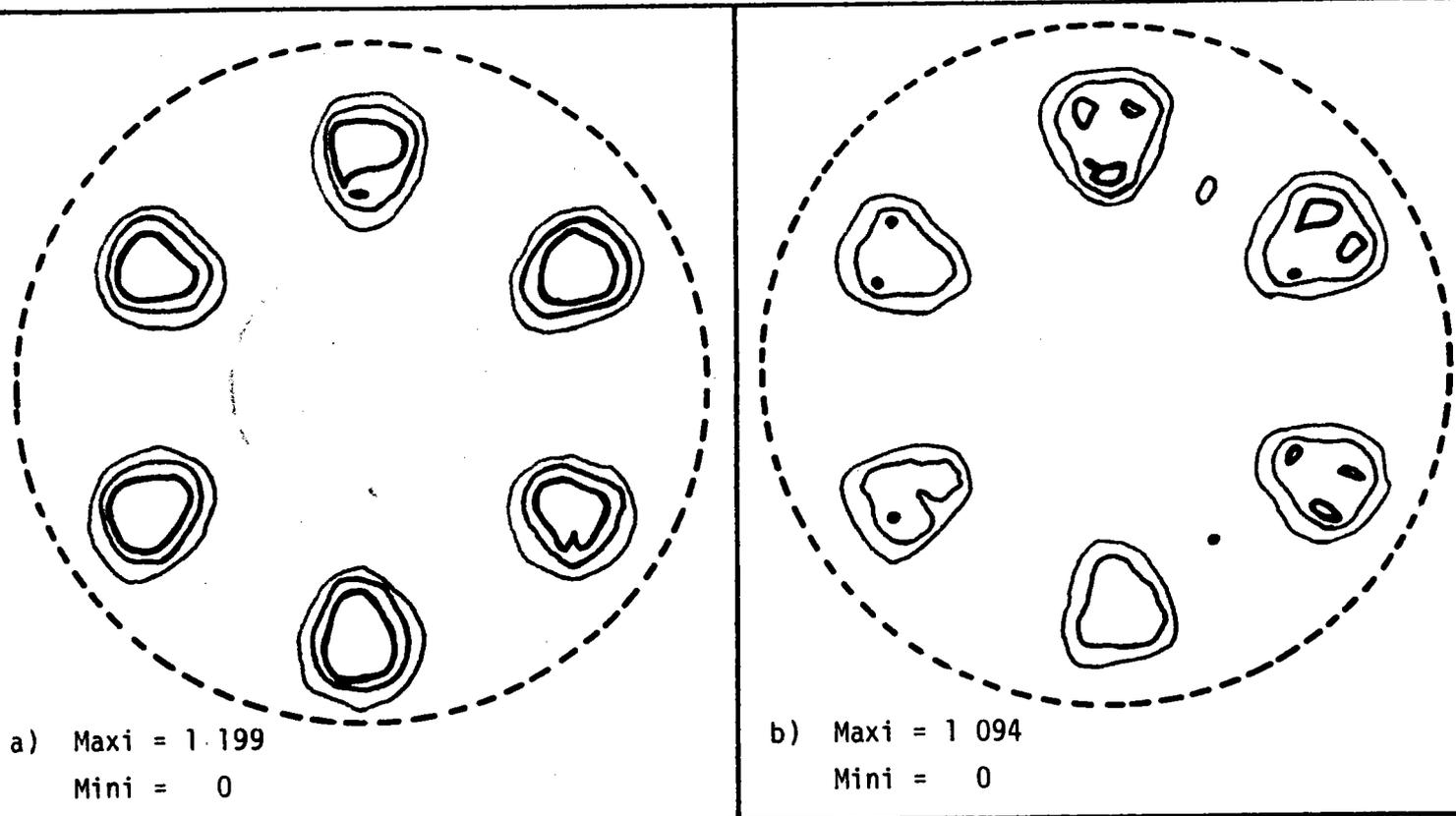
Pour le troisième polissage (Planche VII- figure d) l'orientation B semble prépondérante, l'intensité de l'orientation A a cependant diminué, les petites maxima sont toujours présentes.

Après le quatrième polissage figure (b) l'orientation AA' est très faible. La symétrie six de l'orientation B a pratiquement disparu. Ce phénomène se confirme au 5ème et dernier polissage figure (c).

Sur cette dernière figure les trois tâches intenses ne correspondent plus à l'orientation B qui doit posséder deux pôles symétriques par rapport au centre de la figure.

Cette nouvelle orientation appelée X n'a pu être déterminée car les figures réalisées sont des figures de pôles partielles et il manque une partie de l'information.

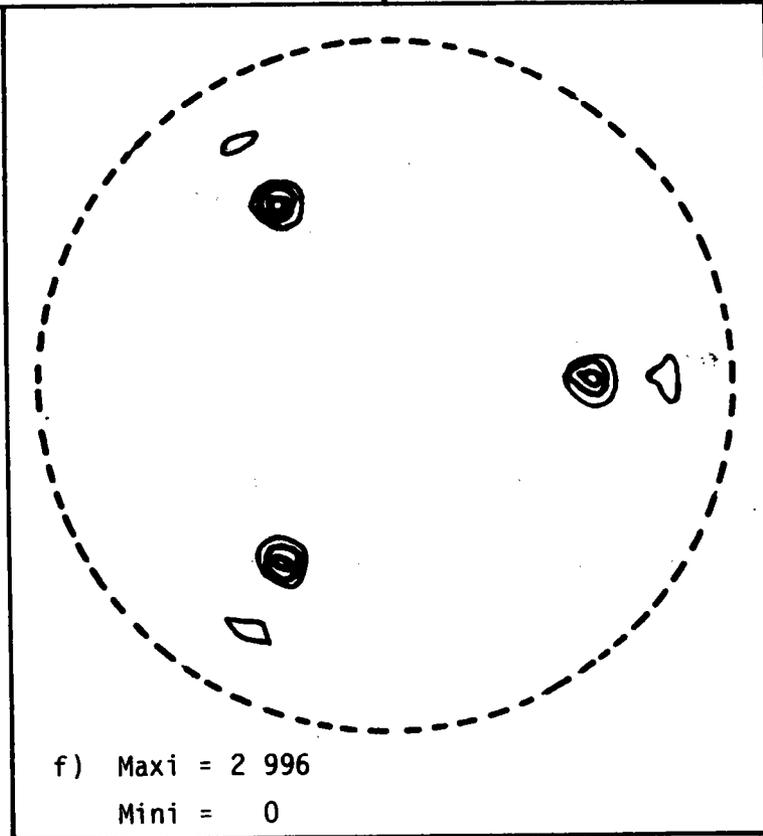
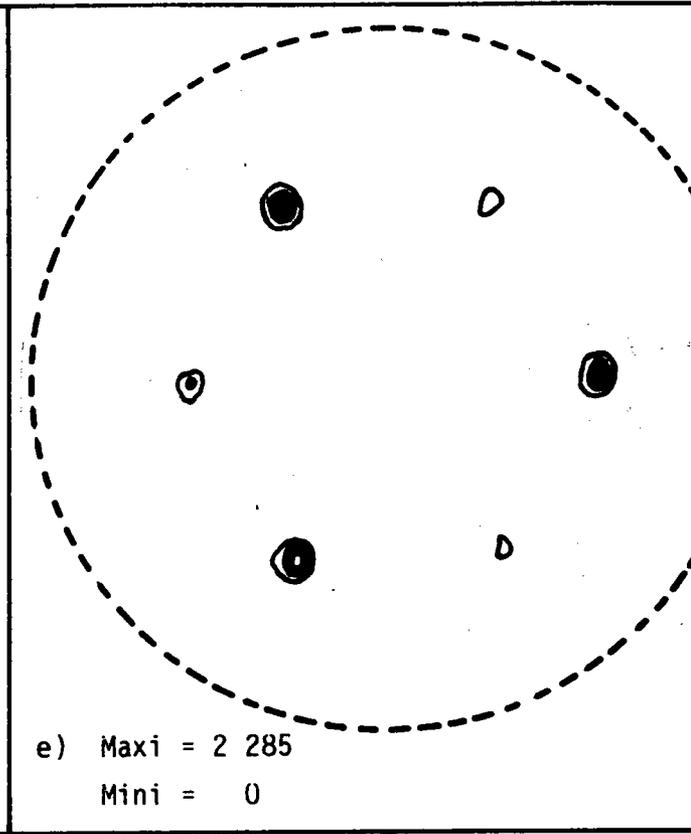
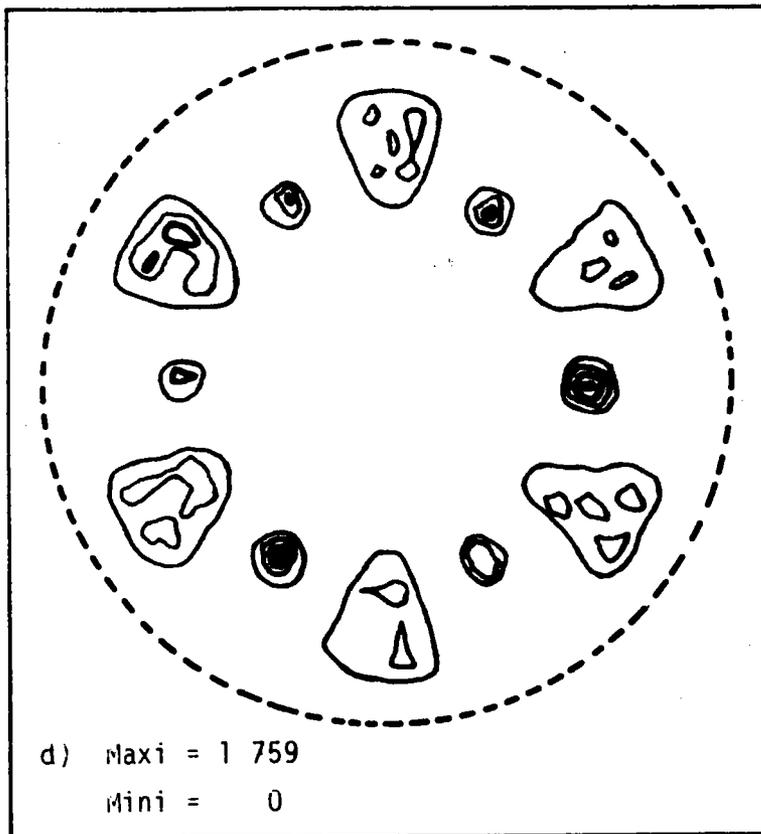
EVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ENTRE LA FACE EXTERNE ET L'INTERFACE
TEMPERATURE 720° C



- a) Figure de pôle partielle (220) de la magnétite : surface externe
- b) Figure de pôle partielle (220) de la magnétite : 200 μ sous la surface
- c) Figure de pôle partielle (220) de la magnétite : 100 μ sous la surface

EVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ENTRE LA FACE EXTERNE ET L'INTERFACE

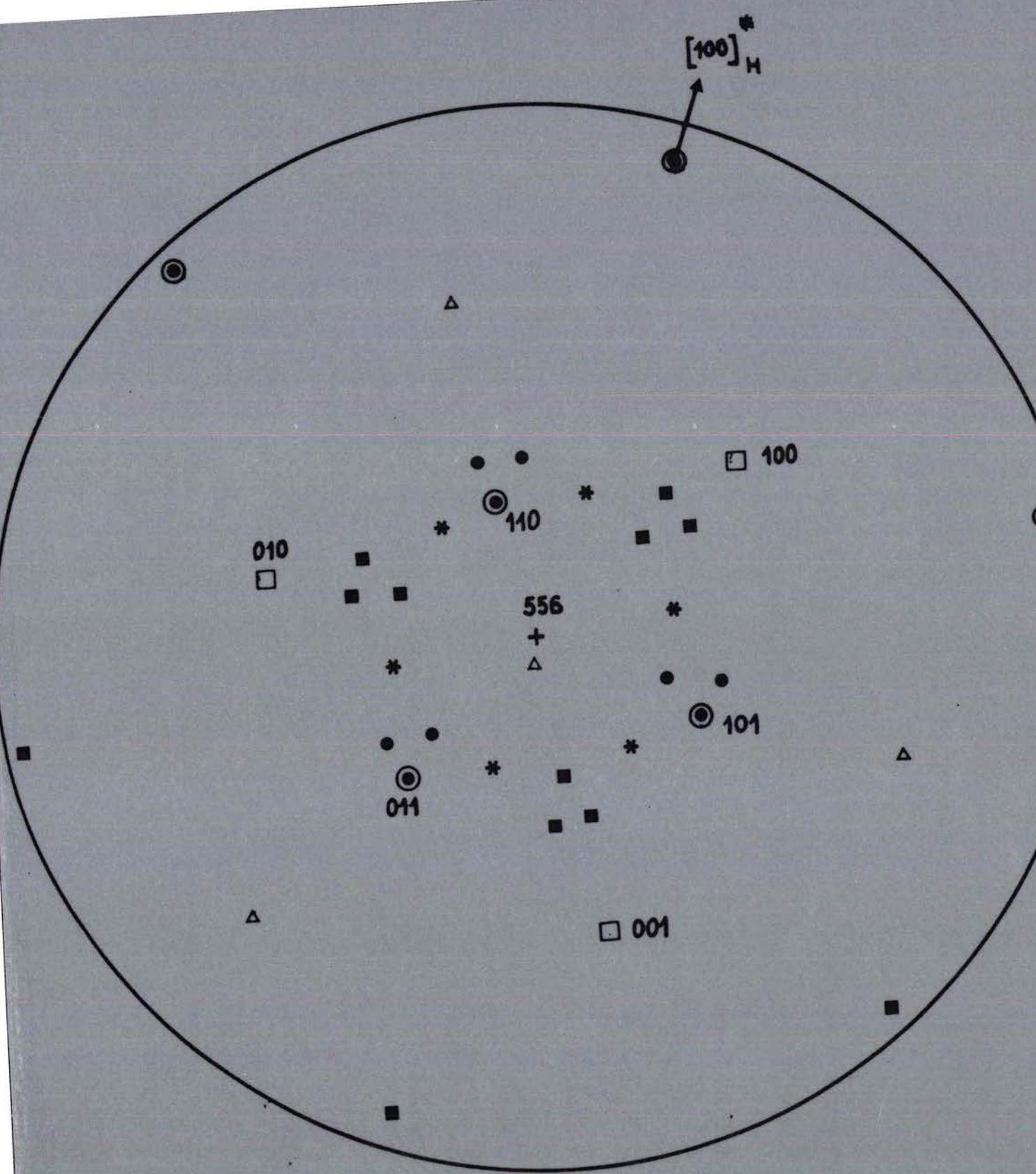
TEMPERATURE 720° C



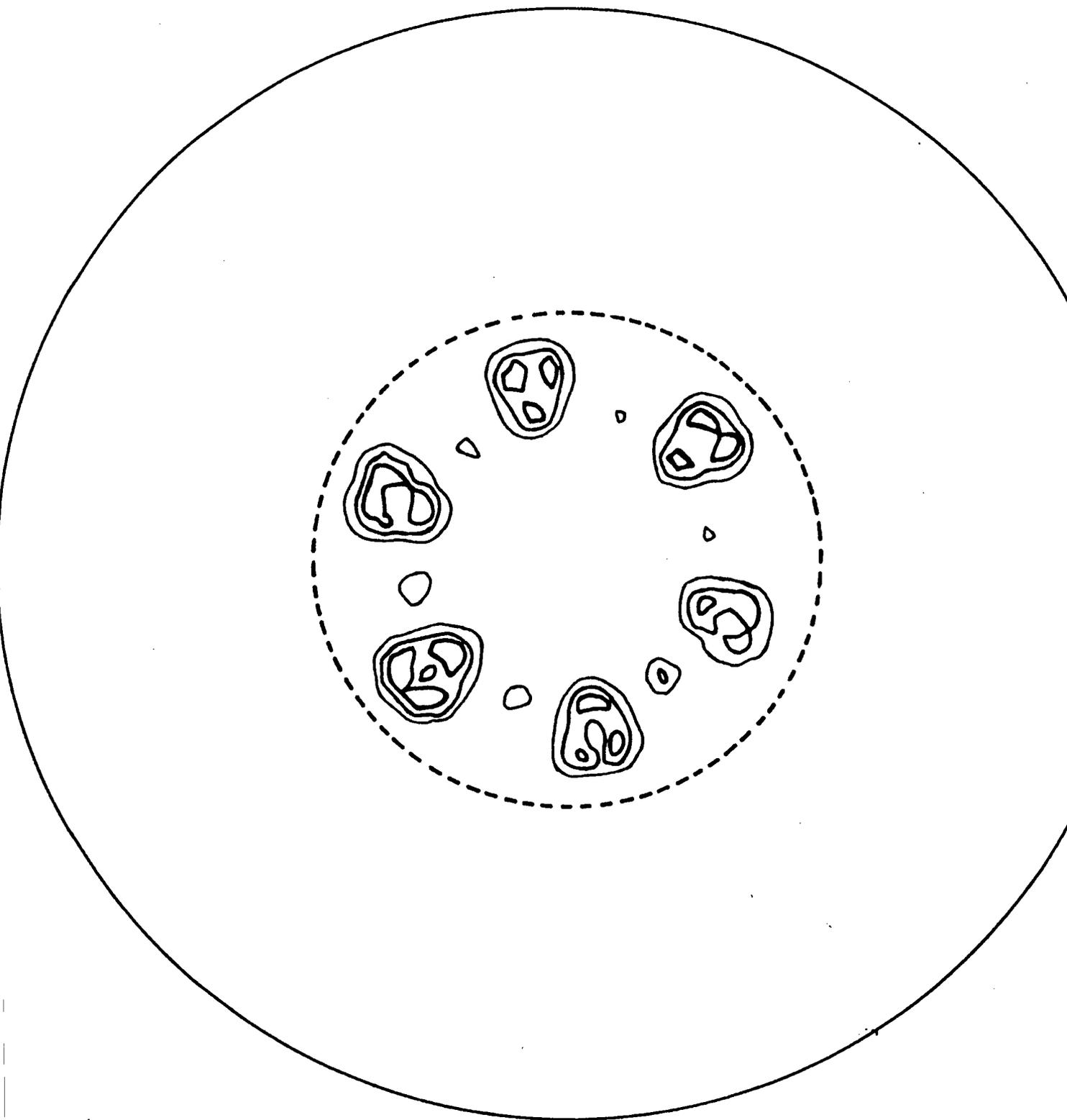
d) Figure de pôle partielle (220) de la magnétite, 600 μ sous la surface

e) Figure de pôle partielle (220) de la magnétite, 720 μ sous la surface

f) Figure de pôle partielle (220) de la magnétite, 920 μ sous la surface



* ORIENTATION BB'
 ●, ■ ORIENTATION M



(Figure c de la planche VI)

Figure de pôles (220) de la magnetite . Temperature 720° C

Les échantillons ayant été dégradés pour examen au microscope électronique à balayage. Nous n'avons pas pu effectuer une figure de pôles complète.

Cependant il nous semble que l'orientation B provienne de cette orientation X. (ceci reste une hypothèse à confirmer).

Il est fort probable que cette orientation X soit celle que l'on aperçoit lors de la réduction à 750° C. (température voisine de 720°C) que nous verrons plus tard.

b) Détermination de l'orientation M.

Prenons la figure de pôles c de la planche VII (page 68) pour analyser cette orientation. Sur le calque sont représentés les pôles (110) de la magnétite. Ceux qui sont indexés représentent l'orientation de la magnétite par rapport à l'hématite.

La relation d'orientation est la suivante :

$$\begin{array}{l} (556)_M // (00.1)_H \\ [1\bar{1}0]_M // [110.0]_H^* \end{array}$$

La totalité de la figure est décrite comme pour l'orientation B par 6 rotations autour du centre de la figure de pôle. Il y a en fait 6 orientations M.

Ces 6 orientations ont été confirmées par recherche des corrélations entre les différentes tâches de la figure de pôle connaissant les relations angulaires entre les pôles (110) d'un cristal cubique de symétrie $m\bar{3}m$ (cas de la magnétite). Des programmes informatiques élaborés par A.VADON(39) permettent de déduire chaque ensemble de tâches appartenant à la même orientation.

V.3.2.4. EVOLUTION ET DETERMINATION DES ORIENTATIONS A 750°C.

a) Evolution.

Ce cristal a été faiblement réduit. Sur la figure de pôles présentée planche VIII-figure a correspondant à la face externe on constate que la répartition des orientations est différente de celle observée sur la planche I figure c. Entre ces 2 figures on a uniquement changé le taux de réduction: Planche I taux de réduction élevé; Planche VIII taux de réduction faible.

Un léger polissage à la pâte diamantée uniquement. (épaisseur enlevée une dizaine de μ environ) change très peu la répartition des orientations.

Sur la figure légèrement polie (figure b) apparaissent nettement les trois pôles $(10.4)_H$ de l'hématite. Ces trois pôles apparaissent très légèrement sur la figure précédente. La couche de magnétite visée est donc celle comprise entre la surface externe et l'interface.

Les six taches les plus importantes correspondent à l'orientation AA' bien connue.

Les taches restantes sont interprétées par une nouvelle orientation.

b) Détermination de l'orientation I.

La planche IX et le calque correspondant décrivent bien une partie des taches manquantes de la figure de pôles. La relation d'orientation trouvée est la suivante :

$$\begin{array}{ll} (1310)_M & // \quad (00.1)_H \\ [3\bar{4}1]_M & // \quad [10.0]_H^* \end{array}$$

Trois rotations de 120° autour du centre de la figure et une opération miroir (appartenant à l'hématite) décrivent toute la figure de pôles.

Nous sommes donc en présence de 6 orientations I. Notons cependant que les indices de la magnétite pour décrire cette orientation sont élevés (1310) (341). Un autre couple d'indices tout aussi élevés aurait pu décrire également cette orientation. Le plan parallèle à (00.1)_H pourrait également posséder des indices du type (hhl) compris entre (115) et (116), l'angle que fait ce plan (hhl) avec le plan (1 3 10) est de quelques degrés (2 à 4°).

V.3.2.5. EVOLUTION ET DETERMINATION DES ORIENTATIONS A 600°C.

a) Evolution.

Sur la figure de pôles, planche I, figure d, on observe uniquement l'orientation AA' sur la face externe. Après polissage figure de pôles (planche VIII figure C possède une symétrie d'ordre trois.

b) Détermination de l'orientation I.

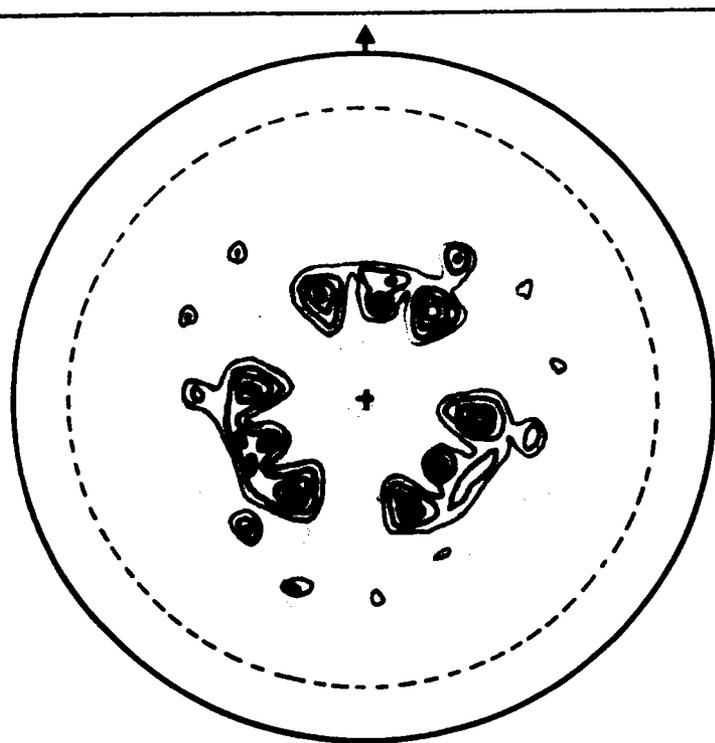
Elle est expliquée par la relation d'orientation suivante :

$$\begin{array}{ll} (014)_M & // \quad (00.1)_H \\ [0\bar{4}1]_M & // \quad [10.0]_H^* \end{array}$$

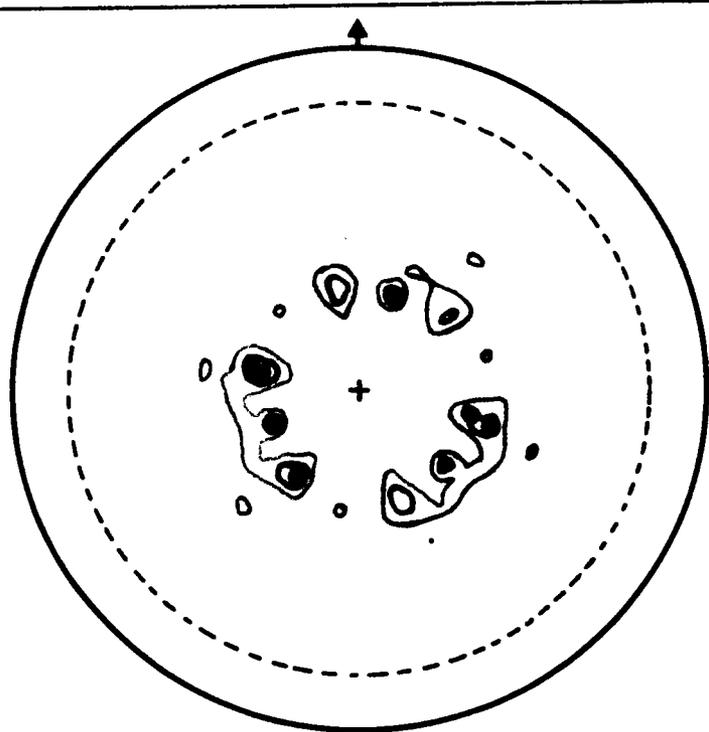
Toute la figure est décrite par trois orientations équivalentes de la magnétite.

Le polissage suivant fait déjà apparaître l'hématite.

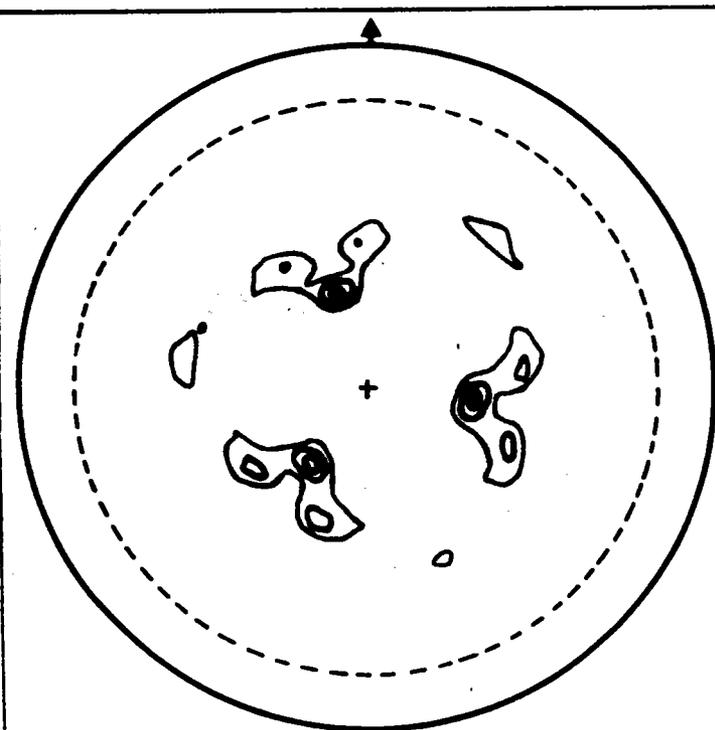
EVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA MAGNETITE SELON L'EPAISSEUR DE LA COUCHE REDUITE



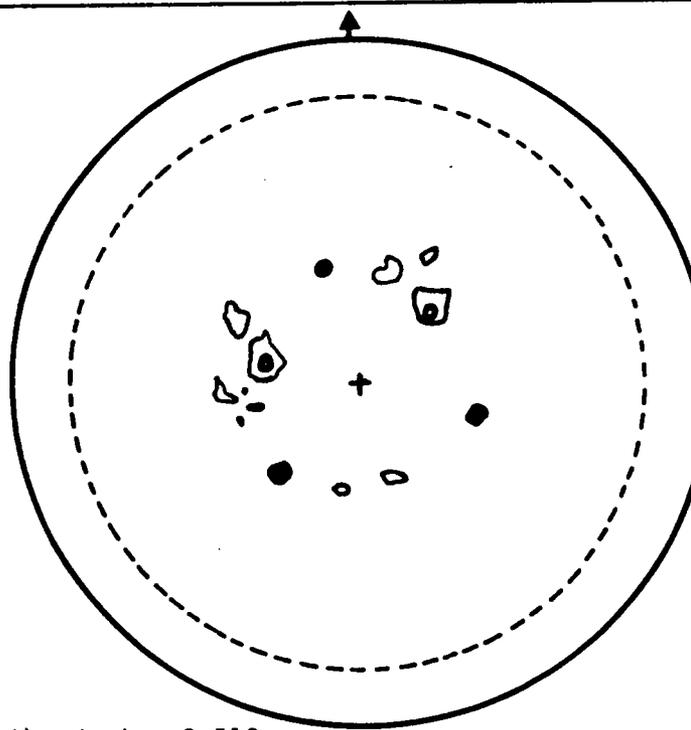
a) Maxi = 2 614
Mini = 173



b) Maxi = 1 881
Mini = 167



a) Maxi = 1 692
Mini = 169



d) Maxi = 2 518
Mini = 152

- a) Figure de pôle (220) de la magnétite : Température 750° C
 b) Figure de pôle (220) de la magnétite : Température 750° C
 c) Figure de pôle (220) de la magnétite : Température 800° C
 d) Figure de pôle (220) de la magnétite : Température 800° C

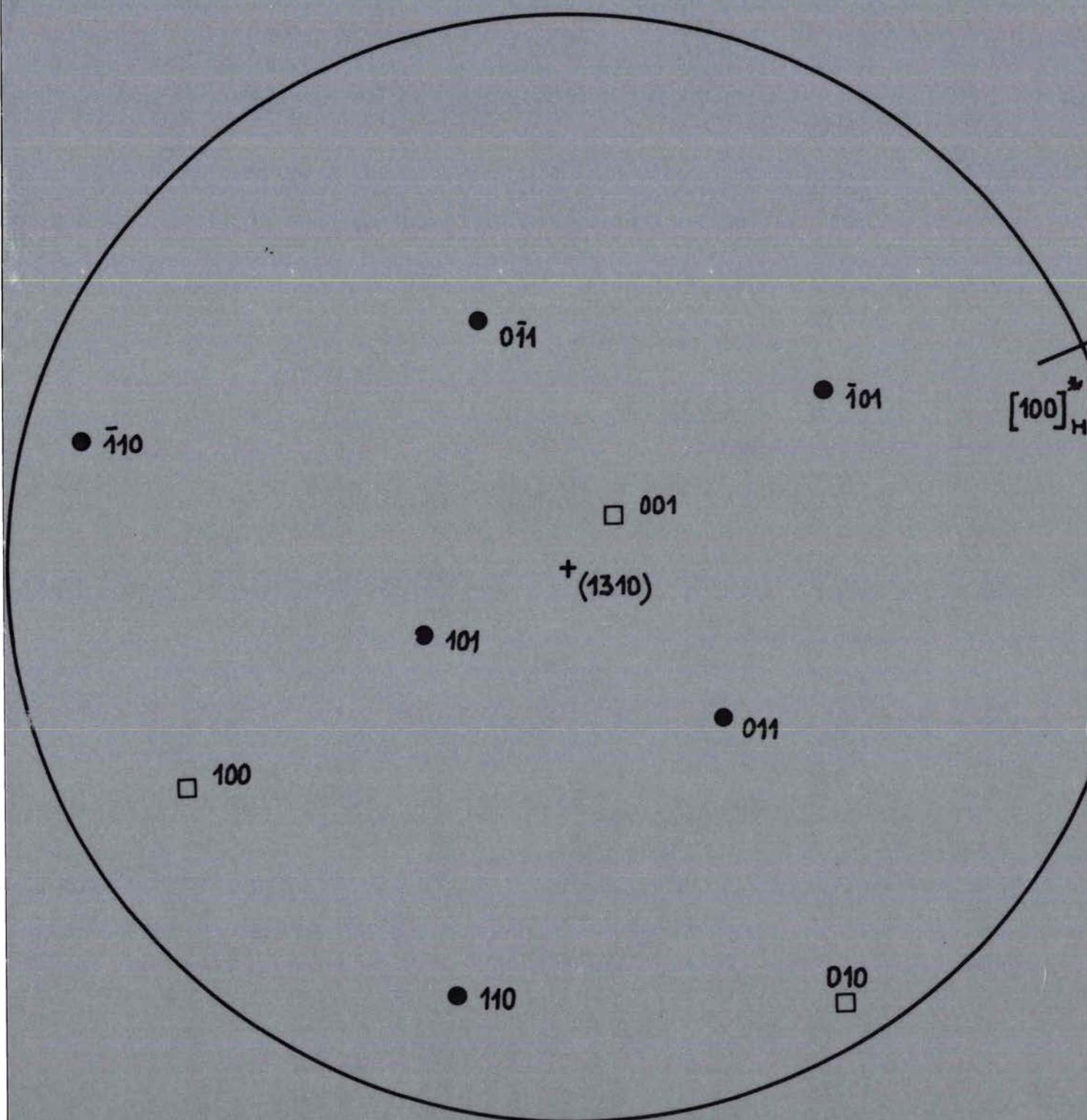
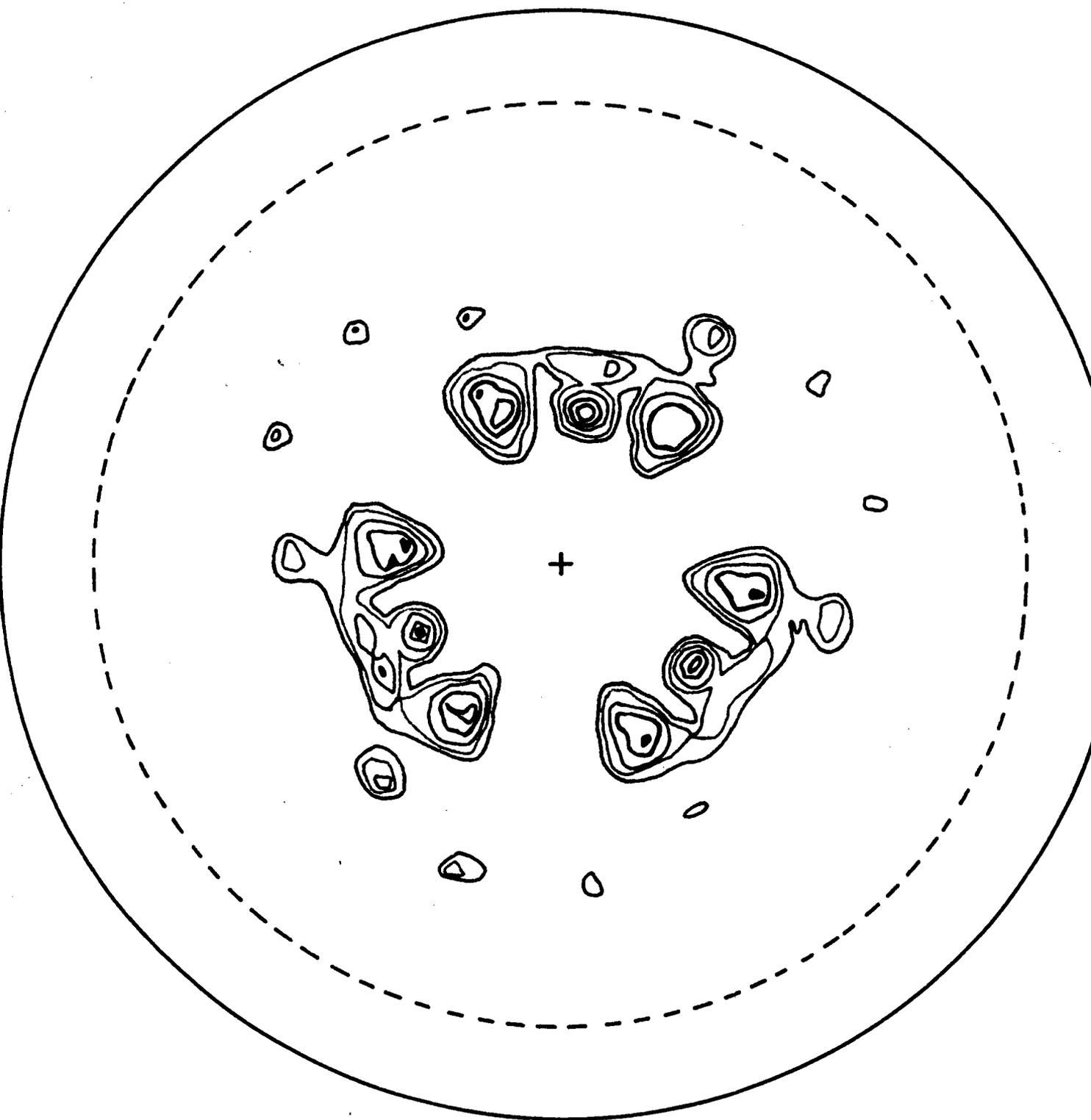


Figure n° IX

PROJECTION STEREOGRAPHIQUE DES POLES (110) DE LA MAGNETITE SELON
 (1310)_M

ORIENTATION INTERFACE

FIGURE DE POLE (220) DE LA MAGNETITE
ORIENTATION A L'INTERFACE



Maxi : 2 614

Mini : 179

- Niveau : 750
- Niveau : 850
- Niveau : 1 100
- Niveau : 1 800

V.4. EXPLICATION DU NOMBRE D'ORIENTATIONS.

On peut se poser une première question sur le nombre des orientations présentes. L'orientation AA' se compose de 2 orientations, B de six orientations etc...

Le tableau suivant résume ces observations :

Orientation	Nombre	Relation
A	2	(111) // (00.1) [1 $\bar{1}$ 0] // [10.0] [*]
B	6	(112) // (00.1) [1 $\bar{1}$ 0] // [10.0] [*]
C	6	(113) // (00.1) [1 $\bar{1}$ 0] // [10.0] [*]
D	6	(115) // (00.1) [1 $\bar{1}$ 0] // [10.0] [*]
M	6	(556) // (00.1) [1 $\bar{1}$ 0] // [10.0] [*]
N	12	(9710) // (00.1) [010 $\bar{7}$] // [10.0] [*]
* I	6	(1.3.10) // (00.1) [3 $\bar{4}$ 1] // [10.0] [*]
J	3	(014) // (00.1) [0 $\bar{4}$ 1] // [10.0] [*]

*L'orientation I pourrait également être décrite par :
(hhl) // (00.1) et [1 $\bar{1}$ 0] // [10.0]^{*}

Ce nombre peut s'expliquer par les symétries cristallines de l'hématite et de la magnétite. FLOQUET (40) expliquerait ce nombre lors de la décomposition de CdCO₃ en CdO (m3m) par la multiplicité des plans de l'ancienne phase qui génèrent la nouvelle phase. Cette façon d'aborder le nombre d'orientations n'explique pas toutes les possibilités que nous avons rencontrées.

Le plan de la magnétite parallèle au plan (00.1) de l'hématite possède des indices (hkl) qui dépendent de la relation d'orientation. Ces indices sont (111) pour la relation A, (hhl) pour B,C,D,M, (Ok1) pour la relation j et (hkl) quelconques pour N et I.

Le plan (111) est un plan perpendiculaire à un axe d'ordre 3 et trois miroirs de la magnétite sont perpendiculaires à ce plan.

Les plans (hkl) sont des plans possédant une symétrie binaire : un miroir de la magnétite est perpendiculaire à ce plan.

Les plans (Ok1) sont également des plans possédant une symétrie binaire : un miroir de la magnétite est perpendiculaire à ce type de plan.

Les traces de ces différents types de plans sur les faces du cube de la magnétite sont représentées figure 32bis . Ces traces délimitent une figure qui est un triangle équilatéral, ou isocèle ou quelconque, ou bien un rectangle selon le cas.

N'oublions pas que cette figure est dans le plan (00.1) de l'hématite. La 2ème partie de la relation oriente cette figure par rapport à l'hématite. L'hématite appartient au groupe ponctuel $\bar{3}m$ (ou $\bar{3}2/m$ ou $32/m$)

Faisons subir à cette figure orientée les différentes opérations de symétrie de l'hématite. Le nombre de figures différentes déterminera le nombre d'orientations.

Relation A :

Sur la planche la figure a est un triangle équilatéral ; l'axe 3 génère 3 triangles noirs qui ont la même orientation (orientation A).

Le miroir de l'hématite transforme ces triangles noirs en triangles blancs ; tous les triangles blancs ont la même orientation (orientation A').

Les Axes 2 laissent les triangles inchangés.

Il y a donc 2 types de triangles : les noirs et les blancs correspondant à A et à A'.

Remarque : Ces petits triangles sont ceux que l'on observe sur la photo (figure 31)

Relations B (Planche XI figure b) :

Dans ce cas la figure est un triangle isocèle. L'axe 3 donne trois triangles d'orientations différentes (1-2-3), les miroirs donnent trois nouvelles orientations (4-5-6). Les axes 2 laissent les triangles inchangés.

Il y a donc 6 orientations.

Relation N (Planche XI figure c) :

Dans ce cas le triangle est quelconque et possède une orientation non particulière par rapport à l'hématite.

L'axe 3 et les miroirs génèrent les 6 triangles noirs.

Les 6 triangles blancs sont obtenus par les axes 2. Au total nous avons 12 orientations.

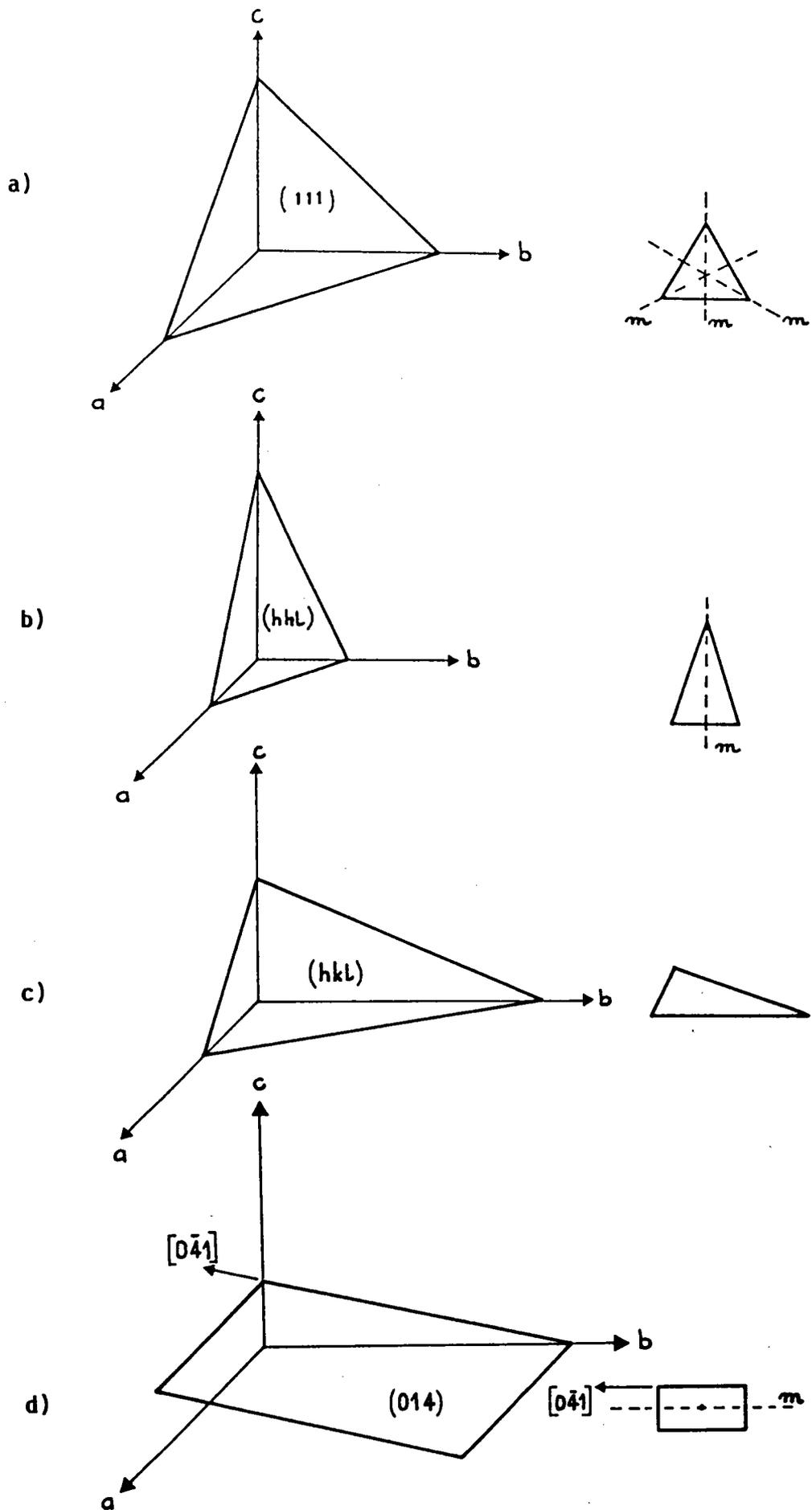


Figure n° 32 bis

Traces de plans (hkl) sur les faces du cube

Relation J (Planche XI figure d):

Dans ce cas la figure est un rectangle qui est orienté de façon à ce que le miroir de l'hématite et le miroir de la magnétite soient confondus.

L'axe trois transforme ce rectangle en trois rectangles (123) d'orientation différentes.

Les miroirs ne transforment pas ce rectangle.

Les axes 2 les transforment en rectangle (1'2'3') qui ont la même orientation que (1 2 3).

Il y a donc trois orientations.

Relation I :

Dans ce cas, en fonction des indices (1 3 10) nous sommes dans le cas général d'un triangle quelconque. Ceci devrait nous conduire à 12 orientations. En fait on n'en observe que six. La relation structurale n'est pas celle indiquée.

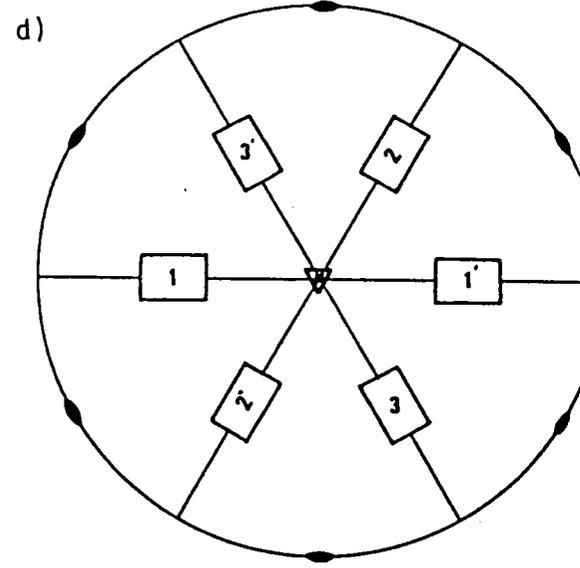
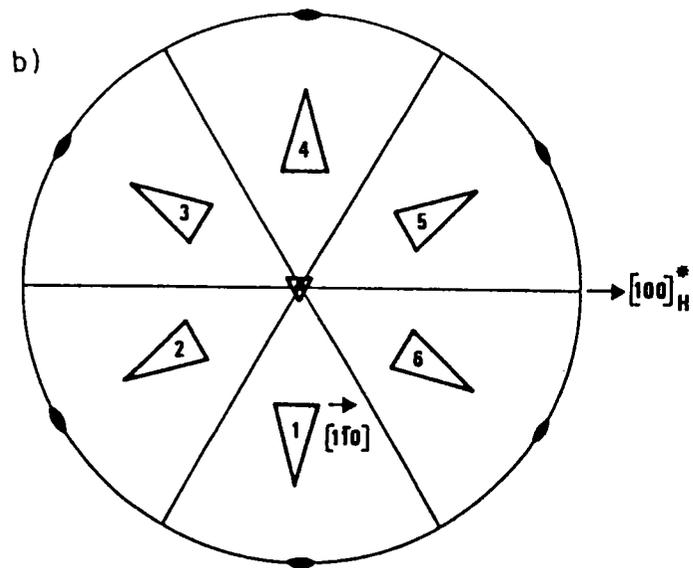
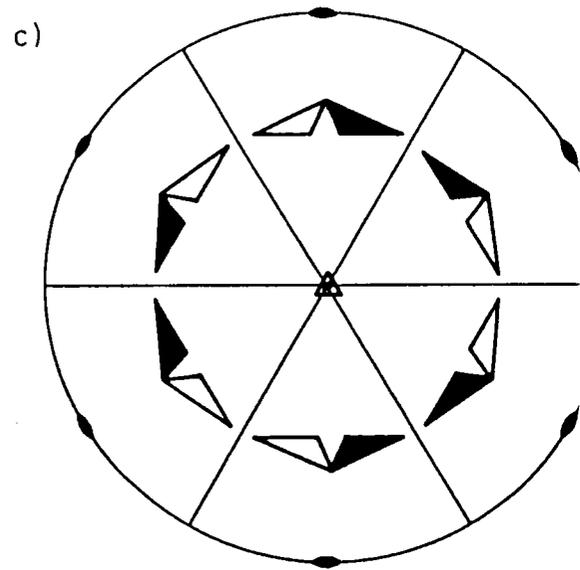
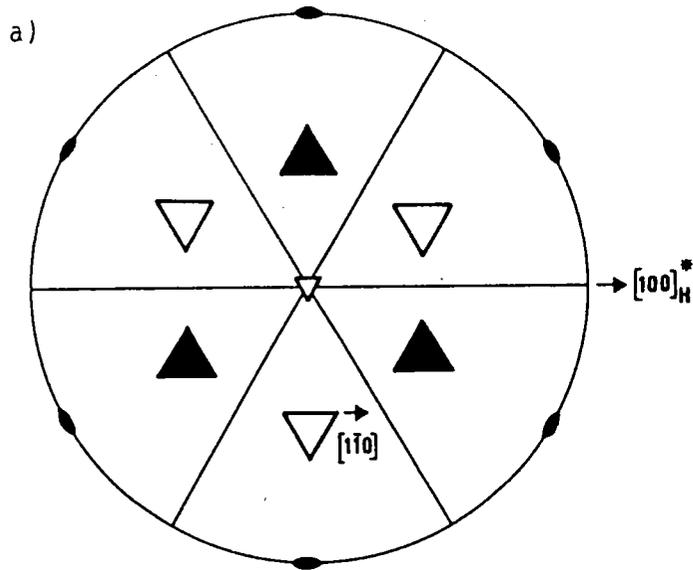
Lors de la détermination de cette relation I nous avons signalé que un plan d'indices compris entre (115) et (116) pouvait également être considéré comme parallèle au plan (00.1) puisqu'il avait un écart angulaire de 3 à 4° avec le plan (1 3 10).

Comme nous n'avons que 6 orientations la relation d'orientation est du type

$$(hkl)_M // (00.1)_H \quad \text{et} \quad [1\bar{1}0]_M // [10.0]_H^*$$

Planche XI

Nombre d'orientations correspondant aux différentes relations
structurales



CHAPITRE VI



ANALYSE QUANTITATIVE

DE L'EVOLUTION

CRISTALLOGRAPHIQUE

DE LA REDUCTION

VI. ANALYSE QUANTITATIVE DE L'EVOLUTION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA REDUCTION.

Nous avons vu dans le chapitre précédent les diverses orientations qui apparaissent lors de la réduction. Sur les figures de pôles, on constate qu'il y a une évolution des orientations de la magnétite en fonction de la position de celle-ci entre l'interface réactionnelle et la surface externe.

Nous allons déterminer quantitativement cette évolution parce que les figures de pôles ne donnaient qu'un aspect qualitatif du phénomène.

Nous avons choisi les données relatives à la température de 650°C pour effectuer cette étude. En effet, c'est sur cet échantillon que nous avons effectué le plus d'abrasions successives ce qui nous renseignera avec une précision relativement satisfaisante quand à l'évolution des orientations de la magnétite.

VI.1 PROCEDURE DE MESURE.

Les figures de pôles ont été mesurées avec un pas en azimut de 5°, et un pas en déclinaison de 2,5°.

Ainsi pour une figure de pôles mesurée jusqu'à 80° de déclinaison on explore 2304 cases, cette manipulation dure environ 4 heures. (réglages non compris).

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, une orientation $(hkl) [uvw]$ possède $m/2$ pôles (220) présents sur la figure où m est la multiplicité du pôle en question.

Quand N_0 orientations sont définies par la même relation d'orientation : nous devons avoir $(m/2) \times N_0$ pôles présents sur la figure. Il arrive souvent qu'il y ait recouvrement de pôles qui appartiennent soit à la même relation d'orientation, soit à une autre relation d'orientation.

L'intensité diffractée par les plans (220) mesurée sur 1 case est proportionnelle au volume des cristallites dont les normales aux plans (220) parcourent cette case. Lorsque l'on parcourt toute la figure de pôles, l'intensité totale recueillie sera la somme I_{totale} de l'intensité diffractée par chaque case.

Sur les figures de pôles obtenues les taches représentent la répartition d'un certain nombre de pôles. Ces taches s'étalent sur une ou plusieurs cases.

Pour déterminer l'intensité totale relative à une orientation il est nécessaire de connaître le nombre de cases correspondant à la même tache, de mesurer l'intensité de ces différentes cases, pour avoir l'intensité relative à cette tache I_t connaissant la multiplicité du pôle correspondant au centre de la tache et le nombre N_0 d'orientations. L'intensité totale relative a une orientation sera :

$$I_{\text{tot. OR}} = (m/2) \times N_0 \times I_t \quad (*)$$

toutes ces mesures d'intensité ont été effectuées sur des taches dont la position angulaire en déclinaison , n'était pas supérieure à 55° de façon à éviter tout les problèmes de correction d'intensité dûs à la défocalisation (41).

VI.2. RESULTATS.

Pour effectuer les mesures, nous avons, compte tenu de l'encombrement de la figure par le nombre de taches (Planche V par exemple) :

1°) Recherché les pôles pour lesquels le recouvrement entre deux orientations différentes soit le plus faible possible.

2°) Recherché le nombre de cases représentatif d'un pôle d'une orientation donnée. Nous avons effectué une moyenne sur plusieurs pôles correspondants à la même orientation.

3°) Effectué les mesures d'intensité sur un très grand nombre de cases ou la présence de pôles, correspondants à des orientations préférentielles, étaient absents (minimum de la figure de pôle).

Cette intensité correspond à peu près à l'intensité d'un échantillon Isotrope. Cette intensité, notée I_{ISOC} , nous servira de référence. Les différentes intensités moyennes rapportées à une case et comparées à la valeur de l'intensité relative à l'isotropie $\frac{I_{\text{ORC}}}{I_{\text{ISOC}}}$ sont reportées sur les figures (33,34,35).

L'intensité de l'orientation AA' de la figure 33 décroît régulièrement entre la surface externe et l'interface, on remarque sur cette courbe que près de l'interface $\frac{I_{\text{AA}'C}}{I_{\text{ISOC}}}$ tend vers 1, ce qui indiquerait l'absence de AA' à l'interface.

L'intensité B varie en sens inverse. Elle augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'interface. La valeur de $\frac{I_{\text{BC}}}{I_{\text{ISOC}}}$ est supérieure à 1 à la surface externe, ce qui indique effectivement sa présence.

L'intensité relative à l'orientation N est absente en surface, $\frac{I_{NC}}{I_{ISOC}} = 1$

passé par un maximum d'intensité pour une certaine épaisseur de la couche réduite (figure 35) quand on se rapproche de l'interface, cette orientation s'affaiblit et tend à disparaître ; $\frac{I_{NC}}{I_{ISOC}}$ tend vers 1 .

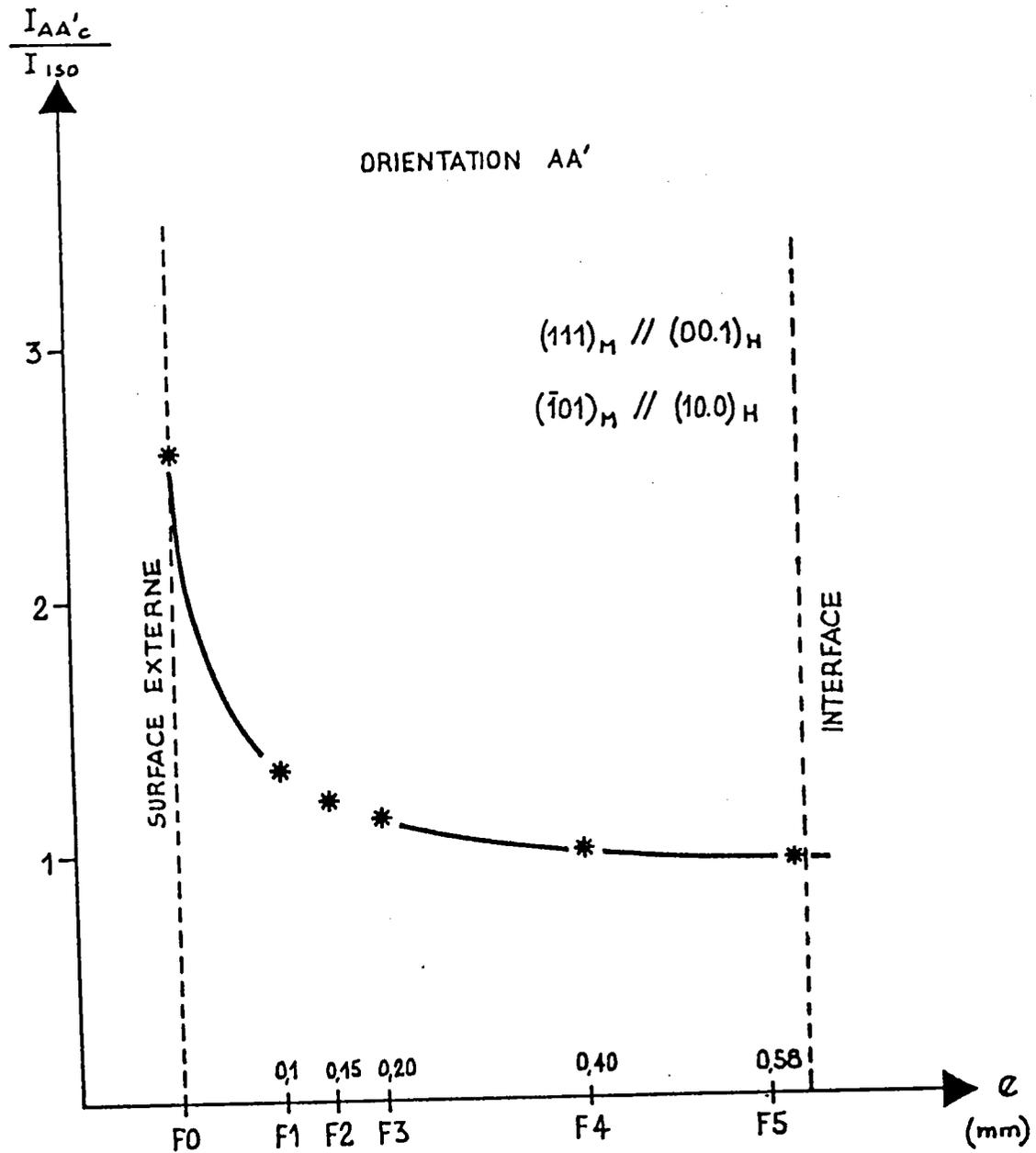


Fig. n°33 Evolution de l'intensité de l'orientation AA' en fonction de l'épaisseur

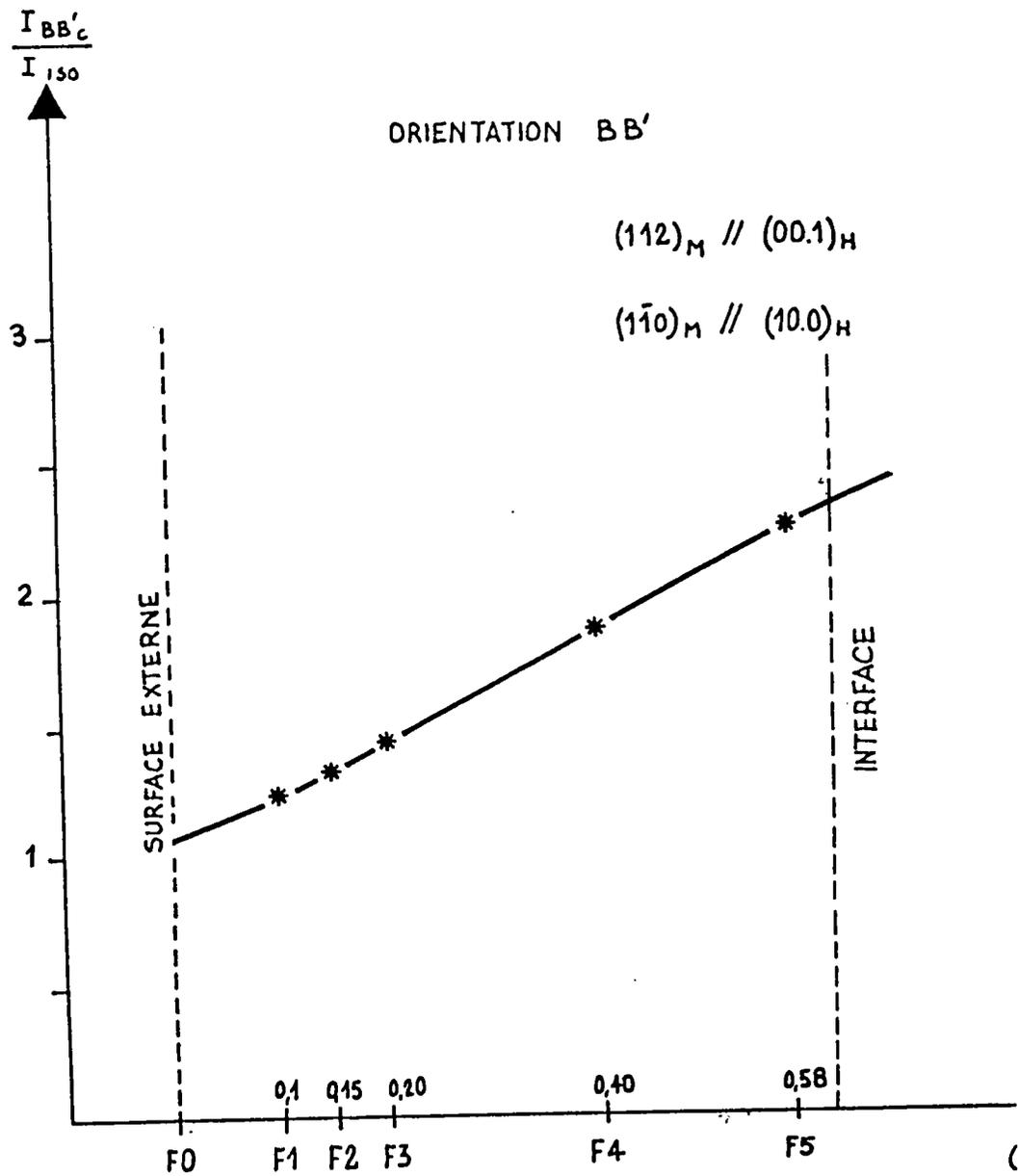


Fig.34 Evolution de l'intensité de l'orientation BB' en fonction de l'épaisseur

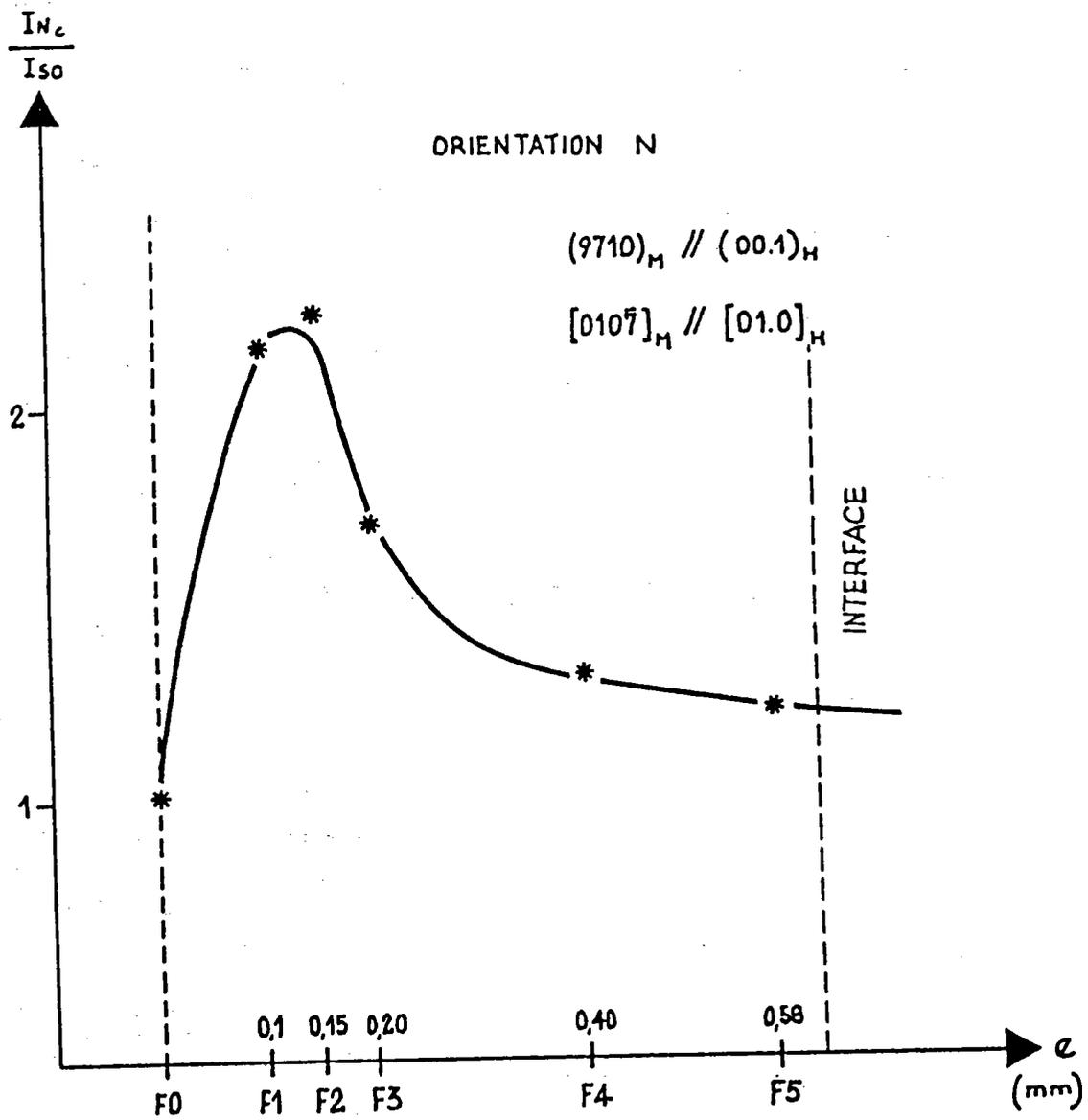


Fig. n°35 Evolution de l'intensité de l'orientation N en fonction de l'épaisseur

VI.3. POIDS RELATIF DES DIFFERENTES ORIENTATIONS.

Pour connaître le poids relatif des différentes orientations, nous recherchons l'intensité totale à chaque orientation comme nous l'avons défini par la relation (*). Le schéma suivant (figure 36) indique la procédure qui a été employée.

L'intensité totale diffractée par toutes les orientations se compose de l'intensité relative à chacune des orientations et à l'intensité relative aux cristallites qui sont orientés au hasard.

$$I_{\text{totale}} = I_{\text{tot AA}} + I_{\text{tot BB}} + I_{\text{tot N}} + I_{\text{tot non orientés.}}$$

Si M_A est le nombre de cases relatives aux orientations A et A', l'intensité $I_{\text{tot AA}} = \sum_{n_A} I_{AA'C}$ est l'intensité moyenne mesurée sur une case appartenant aux orientations A et A'.

On définit de même n_B et n_N , ainsi que $I_{\text{tot B}}$ et $I_{\text{tot N}}$.

Sur la figure 36, pour un échantillon dont les cristallites sont orientés au hasard, toutes les cases ont la même intensité I'_{iso} .

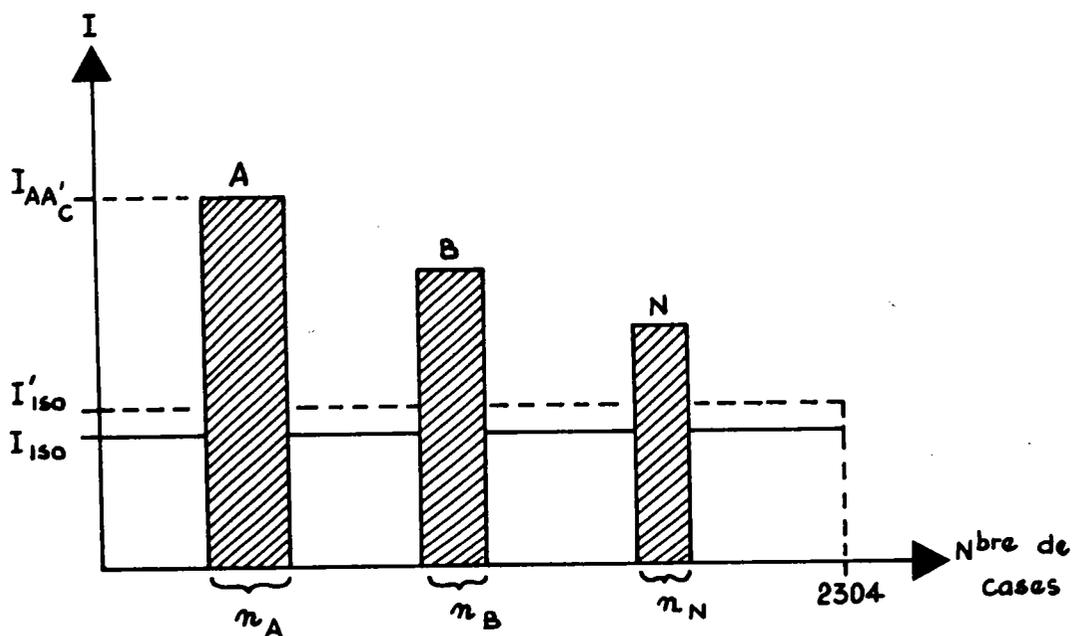


Fig. n° 36 Schéma représentant les orientations A, B et N

L'intensité totale est donc :

$$I_{\text{totale}} = \sum_{n_{TC}} I'_{ISO}$$

où n_{TC} est le nombre total de cases. Cette intensité totale est la surface du rectangle $I'_{ISO} \times n_{TC}$.

Pour un échantillon possédant des orientations, l'intensité totale est la même (puisque le volume diffractant reste le même), elle est représentée par la surface située sous la courbe en trait plein.

Le poids des orientations A et A' est représenté par la surface du rectangle $I_{AA'C} \times n_A$.

Dans ces conditions à l'aide du tableau 6 , représentant l'intensité moyenne par case relative a une orientation, et connaissant le nombre de cases affectées à ces orientations :

$$n_A = 8 \times m/2 \times N_0^A = 96$$

$$n_B = 4 \times m/2 \times N_0^B = 144$$

$$n_N = 2 \times m/2 \times N_0^N = 144$$

on peut tracer la figure 37 correspondant au poids relatif des orientations.

Tableau 6 :

Les intensites des differentes orientations .

Epaisseur (μ)	Orietation A	Orientation B	Orientation N
Surface: F0	1640	696	660
100 μ : F1	754	785	1397
150 μ : F2	718	847	1460
200 μ : F3	700	932	1096
400 μ : F4	651	1210	843
580 μ : F5	638	1450	710
620 μ : F6	-	-	-

CONCLUSION

CONCLUSION.

Lors de la réduction de l'hématite en magnétite, les relations structurales montrent une équivalence entre les plans $(00.1)_H$ d'oxygène de l'hématite et les plans $(111)_M$ d'oxygène de la magnétite.

Les désaccord entre les paramètres des deux structures non relaxées induit un champ de contraintes.

Ce champ de contraintes a été estimé par GORBACHEV (42) comme étant égal à :

$$\sigma = \frac{1}{3} \frac{E_1 E_2 \varepsilon V_2}{E_1 V_1 + E_2 V_2} \left[1 - \frac{2P}{3(1-P)} \right]$$

E_1, E_2 modules élastiques des phases initiales et finales,

ε valeur de la déformation hors contraintes,

V_1, V_2 fractions volumiques de ces phases ,

P = Porosité

Le champ de contraintes a pour conséquences de créer une désorientation géométrique des cristallites, et de créer des dislocations interfaciales, ces dernières peuvent aussi se former par condensation de défauts et leurs canalisations dans certaines directions cristallographiques.

En comparant les modules d'élasticité des deux structures on s'aperçoit que c'est la magnétite qui va "encaisser" la déformation. En effet, le module d'élasticité de la magnétite $\alpha_M = 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$ est beaucoup plus faible que celui de l'hématite $\alpha_H = 125 \cdot 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$ (43).

Lorsque les contraintes sont suffisamment importantes, la faible ductilité des oxydes à ces températures peut entraîner des ruptures. Ce phénomène est amplifié quant les contraintes thermiques s'ajoutent aux contraintes de changement de phase.

On peut admettre que le rapport des contraintes à la rupture entre l'hématite et la magnétite est du même ordre de grandeur que le rapport des coefficients d'élasticité.

La magnétite se brise donc facilement pour former des cristallites. Ces cristallites s'orientent différemment en fonction des conditions de réduction, en particulier, la température et l'avancement de la réduction.

Cependant on observe toujours l'orientation AA' à la surface externe quelque soient les conditions expérimentales.

Cette orientation AA' provient-elle d'un regroupement d'orientations voisines, ou "éclate"-t-elle en plusieurs orientations voisines quand l'interface progresse.

Ces 2 cheminements doivent avoir lieu simultanément.

Pour le premier : l'évolution des orientations en fonction du temps de séjour quand il n'y a pas réaction chimique indique que l'orientation B se transforme en orientation A. Ce regroupement vers l'orientation A pourrait s'expliquer par des mécanismes de frittage.

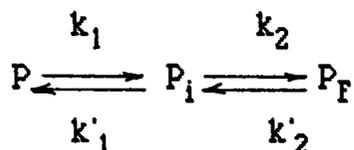
Pour le deuxième : l'orientation AA' est présente à l'interface de l'échantillon faiblement réduit tandis qu'elle ne l'est plus à l'interface de l'échantillon fortement réduit. Cependant, elle est présente à la surface externe de l'échantillon fortement réduit.

On peut donc supposer que cette orientation AA' de la surface externe provient de l'orientation AA' qui s'est créée à l'interface en début de réaction puisque la surface externe a été l'interface au début de la réaction.

L'orientation AA' se crée à la surface de l'hématite tant que l'épaisseur de la magnétite reste faible et peut absorber le défaut paramétrique entre les plans $(111)_M$ et les plans $(00.1)_H$ entraînant un champ de contrainte intense dans la magnétite.

Dès que cette épaisseur atteint une valeur critique il y aurait libération des contraintes internes soit par fissuration, soit par désorientation du réseau de la magnétite entraînant de ce fait une multitude d'orientations voisines à celle de AA' (ce que nous avons nommé "éclatement").

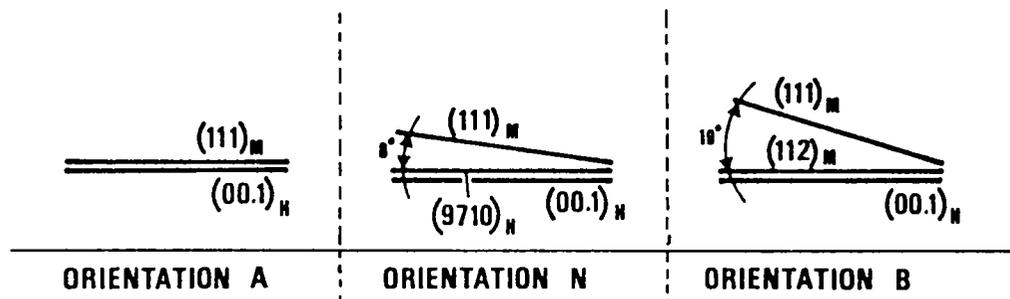
En examinant les courbes d'intensité relatives aux orientations A, N, B ce type de courbes se rencontrent en cinétique homogène dans le cas des réactions successives équilibrées ou non. Un produit P donnant un produit intermédiaire P_i qui lui donnera un produit final P_f .



Les courbes de concentration de P, P_i , P_f sont tout à fait analogues à celles observées sur la figure 37 qui représente les courbes de concentrations des différentes orientations.

On pourrait donc conclure que l'on passe de l'orientation A à l'orientation B par l'orientation intermédiaire N.

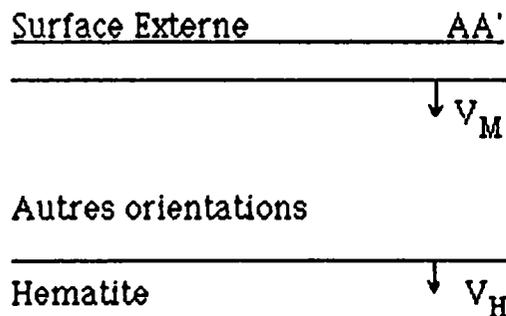
Ceci paraîtrait logique si l'on compare par exemple la désorientation angulaire des plans de coïncidences $(111)_M$ et $(00.1)_H$.



A partir des courbes de la figure 37 il serait peut être possible de calculer les cinétiques de changement d'orientation des cristallites de magnétite (mais nous n'avons pas abordé ce problème).

Ces deux processus d'organisation et de dégradation doivent avoir lieu simultanément avec des vitesses sans doute différentes.

La réaction pourrait être schématisée de la façon suivante:



Un interface réactionnel progressant à une vitesse V_H , suivi d'une magnétite composée de différentes orientations, puis au voisinage de la surface externe d'une magnétite bien orientée selon AA' dont l'épaisseur croîtrait en fonction du temps et l'on pourrait éventuellement admettre pour simplifier, la présence d'un interface de réorganisation des orientations progressant à la vitesse V_M .

Les études cinétiques sur la réduction de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ montrent que les produits de réaction devraient évoluer en cours de réduction. Cette étude de l'évolution de la texture cristallographique des oxydes en cours de réaction confirme ces hypothèses.

Cette nouvelle approche cristallographique dans l'étude de la réduction des oxydes métalliques permettrait d'expliquer en partie leur comportement cinétique et leur fragilisation mécanique.

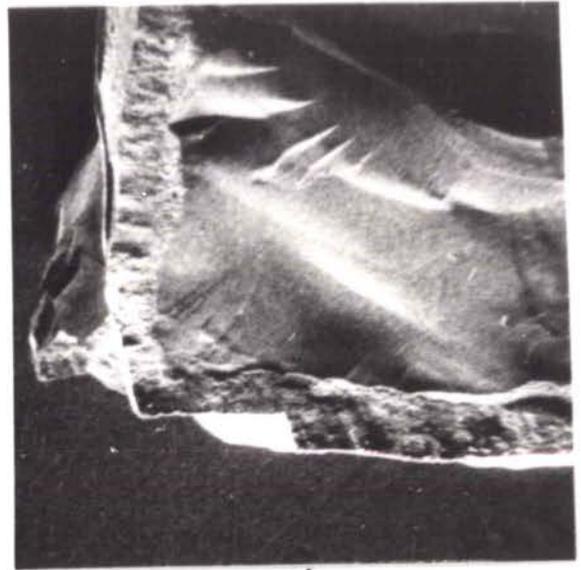
Planche X

- Figure a) Vue d'ensemble d'un monocristal d'hématite partiellement réduit en magnétite.
Température de réduction 800°C. g = 18x.
- Figure b) Vue partielle du cristal d'hématite réduit en magnétite. L'hématite au centre, front réactionnel parallèle aux faces externes.
Température de réduction 800°C. g = 40 x.
- Figure c) Coupe selon l'épaisseur de la couche de magnétite issue par réduction de l'hématite.
Température de réduction 800°C. g = 850 x.
- Figure d) Surface extérieure de la couche réduite : magnétite (présence de porosité).
Température 800°C. g = 850 x.
- Figure e) Coupe transversale d'un cristal d'hématite partiellement réduit. Hématite à gauche séparée de la magnétite par un front rigoureusement parallèle à la surface externe.
Température 800°C. g = 160 x.
- Figure f) Magnétite de l'échantillon précédent vue avec un grossissement plus important. Présence de microstructure fine près de la surface externe (à droite).
Température de réduction 800°C. g = 850 x.

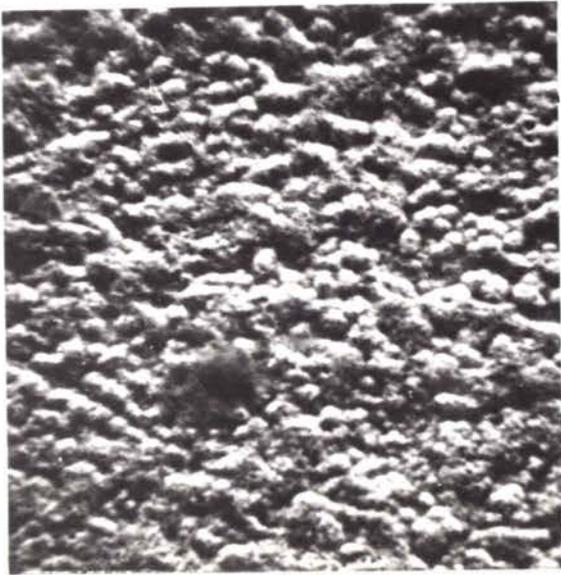
Planche X



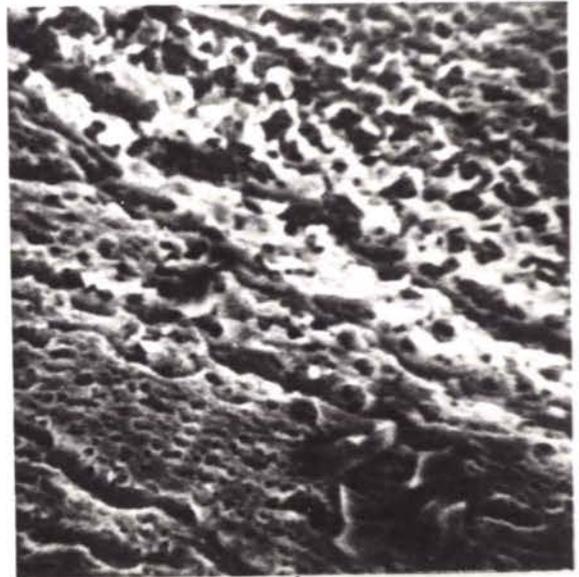
a)



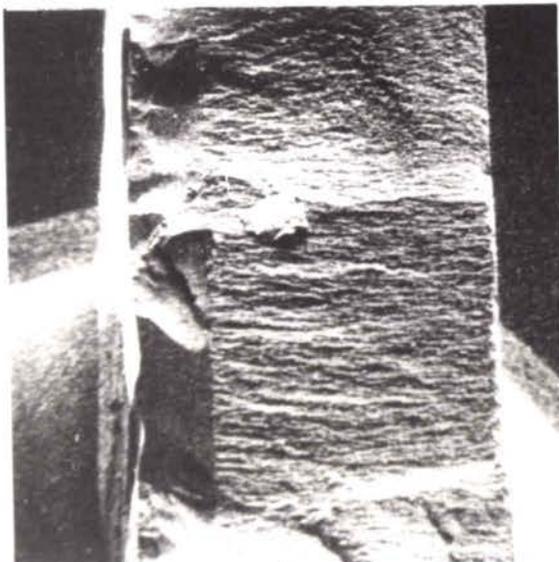
b)



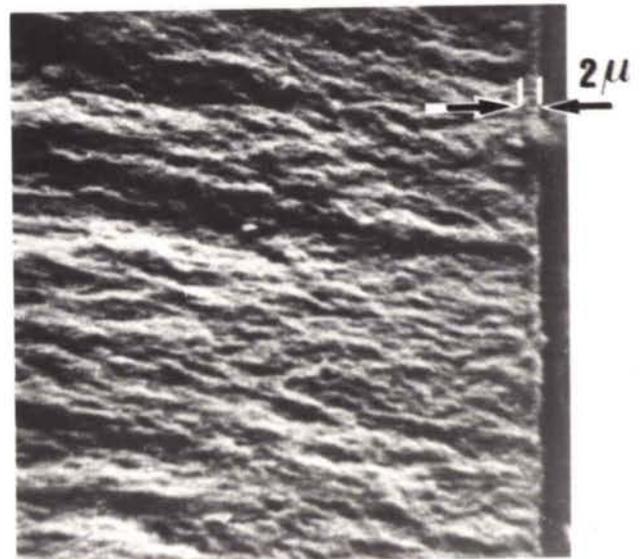
c)



d)



e)



f)

ANNEXE

VARIANTES DES RELATIONS D'ORIENTATIONS.

A.1. REPERAGE D'UN CRISTALLITE D'UN ECHANTILLON AU MOYEN DES ANGLES D'EULER.

A chaque cristallite on peut associer un trièdre de référence $Oxyz; Ox//[100]$; $Oy//[010]$ et $Oz//[001]$.

A l'échantillon est associé le trièdre $OXYZ$ ($Ox//DL$: Direction de laminage, $Oy//DT$: Direction transverse et $Oz//ON$: Direction normale).

Le cristallite est défini dans le repère de l'échantillon par sa position et son orientation.

L'orientation du cristallite peut être repérée dans le système d'axes lié à l'échantillon au moyen des trois angles d'Euler, ces angles définissent la rotation qui amène le repère $OXYZ$ associé à l'échantillon en coïncidence avec le repère $oxyz$ associé au cristallite.

Cette rotation se compose en un produit de trois rotations indépendantes (figure 38)

- une rotation d'angle autour de l'axe OZ .
- une rotation d'angle autour de l'axe X' (nouvel axe X).
- une rotation d'angle autour de l'axe Z' (nouvel axe Z).

L'orientation ainsi définie est notée : $g\{\phi_1 \phi_2\}$. Elle est explicitée par le produit de trois matrices associées respectivement à chacune des rotations, leur produit définira la matrice d'orientation g .

$$g = g^{Z2}_{\phi_2} \cdot g^{X1}_{\phi} \cdot g^{Z1}_{\phi_1}$$

$$g\{\phi_1 \phi_2\} = \begin{bmatrix} \cos\phi_2 & \sin\phi_2 & 0 \\ -\sin\phi_2 & \cos\phi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & \sin\phi \\ 0 & -\sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\phi_1 & \sin\phi_1 & 0 \\ -\sin\phi_1 & \cos\phi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

A.2. NOTION DE VARIANTES.

Si l'on définit deux phases 1 et 2 en épitaxie après transformation, il en résulte des relations structurales entre les deux phases en question. Ces relations structurales peuvent être définies par des plans et des directions parallèles relatifs aux deux phases.

Si l'on fixe deux repères microscopiques K_1 et K_2 liés respectivement aux cristallites avant et après transformation, la rotation $g : K_1 \rightarrow K_2$ qui amène en coïncidence les repères K_1 et K_2 est donc celle où le cristallite initial d'orientation g_1 se transforme en cristallite final d'orientation g_2 , ce qui implique la relation :

$$g_2 = \Delta g \cdot g_1$$

Δg est donc la relation d'orientation liant l'orientation du cristallite avant et après transformation. Compte tenu de la symétrie du cristal de la phase initiale, il y a plusieurs choix équivalents possibles pour attacher un repère orthonormé à ce cristal : son orientation est décrite par un ensemble de rotations (équivalentes) $g_k \cdot g_1$ où g_k est une rotation associée au groupe de symétrie du cristal (Rotation d'un axe binaire, ternaire...)

$$g_2 = \Delta g \cdot g_1$$

$$g_k \cdot g_2 = g \cdot g_k \cdot g_1$$

$$g_{2k} = \Delta g_k \cdot g_1$$

g_2 et g_{2k} sont des orientations différentes

Δg et g_k sont donc deux variantes de la relation d'orientation.

De manière générale, lorsque g_k parcourt le sous-groupe de rotation caractéristique du cristal (qui contient $|G_K|$ éléments) ; $|G_K|$ orientations finales, g_{2k} sont engendrées par les $|G_K|$ variantes g_k .

Un cas particulier apparaît lorsque la relation d'orientation fait coïncider des axes de rotations du même ordre ou multiple l'un de l'autre dans les deux phases, les $|G_K|$ orientations finales ; g_{2k} ne sont plus toutes distinctes, le nombre de variantes distinctes n'est que l'ordre d'un sous groupe de $|G_K|$.

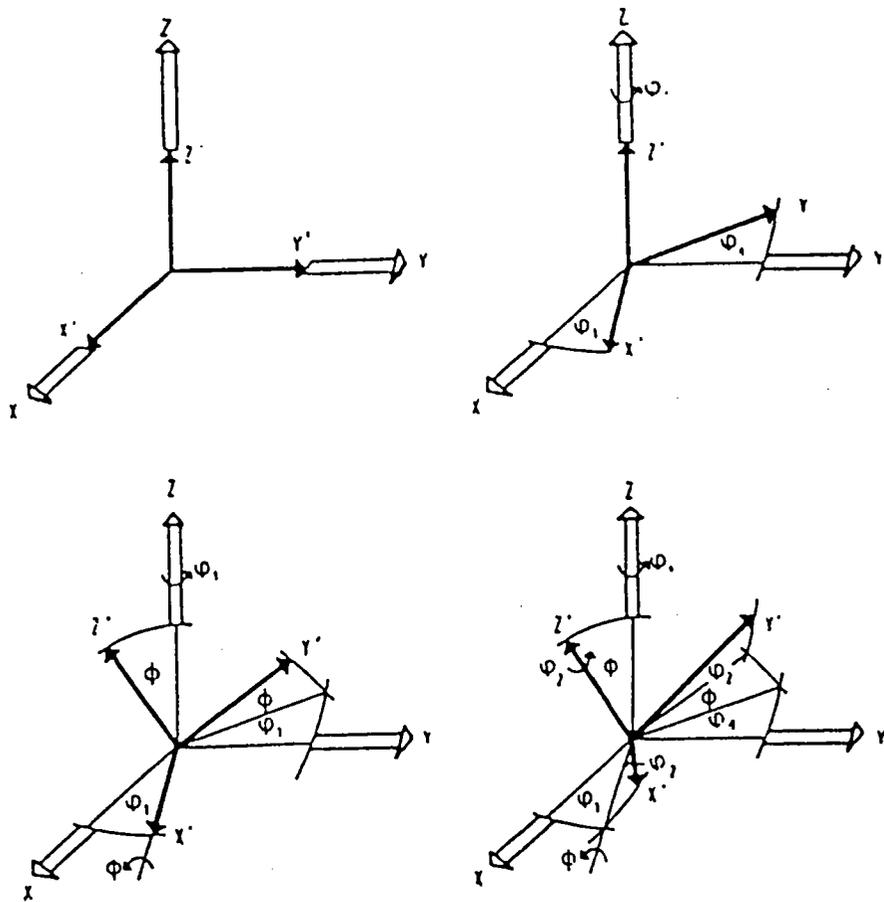


Fig. n°38 Angles d'Euler $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$

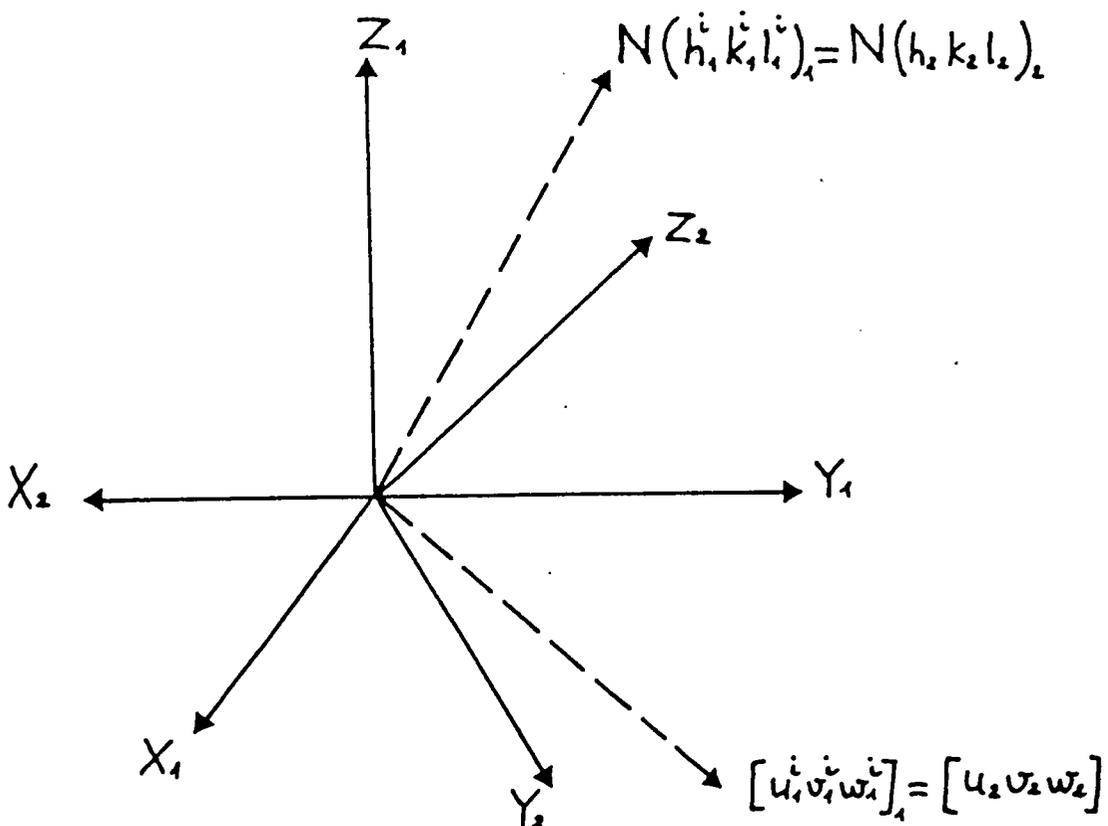


Fig. n° 39 Position des repères $X_1 Y_1 Z_1$ et $X_2 Y_2 Z_2$

A.3. CALCUL DES VARIANTES.

PROCEDURE DE CALCUL.

Considérons une variante V_i définie par la relation :

$$\begin{aligned} (h_1^i k_1^i l_1^i)_1 // (h_2 k_2 l_2)_2 & \quad (\text{A}) \\ [u_1^i, v_1^i, w_1^i]_1 // [u_2 v_2 w_2]_2 \end{aligned}$$

Le calcul consiste à rechercher la rotation Δg_i qui amène le repère du cristal avant transformation $(X_1 Y_1 Z_1)$ sur le repère du cristal après transformation $(X_2 Y_2 Z_2)$ de telle sorte que les conditions (A) soient satisfaites (figure 39).

Pour déterminer Δg_i on peut décomposer cette rotation en un produit de deux rotations, soit g_1^i la rotation qui amène Z_1 sur la normale $N(h_1^i, k_1^i, l_1^i)_1$ et X_1 sur la direction $[u_1^i, v_1^i, w_1^i]_1$. De la même manière g_2 désigne la rotation qui amène Z_2 sur $N(h_2, k_2, l_2)_2$ et X_2 sur $[u_2, v_2, w_2]$.

L'ensemble de ces opérations ainsi que la relation :

$$\begin{aligned} (h_1^i, k_1^i, l_1^i) // (h_2, k_2, l_2) \\ [u_1^i, v_1^i, w_1^i] // [u_2, v_2, w_2] \end{aligned}$$

nous amènent à écrire

$$\Delta g_i = g_2^{-1} \cdot g_1^i \quad (g^{-1} \text{ rotation inverse de } g)$$

Si l'on caractérise les rotations par leurs matrices d'Euler, la relation (A) s'écrira :

$$(\Delta g_i) = (g_1^i) \cdot (g_2^{-1})$$

Connaissant les directions cristallographiques utilisées pour définir une variante, on peut calculer les matrices d'Euler g_1^i et g_2^{-1} et donc Δg_i . De cette dernière matrice on déduit le triplet $\{\phi_1^i, \Phi^i, \phi_2^i\}$ correspondant à la notation recherchée Δg_i . Les variantes sont générées en remplaçant (h_1^i, k_1^i, l_1^i) , et $[u_1^i, v_1^i, w_1^i]$ par tous les plans et directions équivalentes satisfaisant à la condition d'orthogonalité :

$$h_1 u_1 + k_1 v_1 + l_1 w_1 = h_2 u_2 + k_2 v_2 + l_2 w_2 = 0$$

Si une variante Δg_j peut se déduire par une opération de symétrie microscopique g_s d'une autre variante

$$\Delta g_j = g_s \cdot \Delta g_i$$

Elle sera considérée comme équivalente à g_i et éliminée.

Le programme de calcul basé sur ces considérations fut élaboré par F. WAGNER (44).

A.4. RESULTATS.

1) ORIENTATION AA', BB'.

Les orientations AA', BB' sont représentées respectivement par les relations structurales

$$\begin{aligned} \underline{AA'} & \quad (111)_M // (00.1)_H \\ & \quad [1\bar{1}0]_M // [110]_H \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{BB'} & \quad (112)_M // (00.1)_H \\ & \quad [1\bar{1}0]_M // [110]_H \end{aligned}$$

Le calcul des variantes a généré 12 rotations possibles pour l'orientation AA'. Celles-ci sont répertoriées dans le tableau suivant :

VARIANTES			ROTATIONS (DEG)		
N°	hkl	uvw	ϕ_1	Φ	ϕ_2
V1	001	100	0	54,74	45,00
V2	001	0-10	0	54,74	45,00
V3	001	-110	0	54,74	45,00
V4	001	010	60	54,74	45,00
V5	001	1-10	60	54,74	45,00
V6	001	-100	60	54,74	45,00
V7	00-1	100	120	54,74	45,00
V8	00-1	0-10	120	54,74	45,00
V9	00-1	-110	120	54,74	45,00
V10	00-1	010	60	54,74	45,00
V11	00-1	1-10	60	54,74	45,00
V12	00-1	-100	60	54,74	45,00

Les rotations obtenues ne sont pas toutes distinctes. En considérant les opérations de symétrie du cristal, on s'aperçoit qu'il n'y a que deux variantes physiquement discernables de la relation AA'.

Les deux variantes physiquement discernables sont représentées dans le tableau suivant :

VARIANTES			ROTATIONS (DEG)		
N°	hkl	uvw	ϕ_1	Φ	ϕ_2
V1	001	100	0	54,74	45,00
V2	001	-100	60	54,74	45,00

Concernant la relation correspondant à l'orientation BB' parmi les 12 rotations obtenues, seules 6 variantes sont physiquement distinctes.

Ces 6 variantes sont représentées dans le tableau suivant :

VARIANTES			ROTATIONS (DEG)		
N°	HKL	UVW	ϕ_1	Φ	ϕ_2
V1	001	010	0	35,3	45
V2	001	1-10	120	35,3	45
V3	001	-100	60	35,3	45
V4	001	-110	9,2	65,9	26,6
V5	001	010	69,2	65,9	26,
V6	001	1-10	50,8	65,9	26,6

2) VARIANTES DE L'ORIENTATION N.

La recherche des variantes associées à la relation N :

$$\begin{array}{l} (9710)_M \quad // \quad (00.1)_H \\ [010\bar{7}]_M \quad // \quad [10.0]_H \end{array}$$

fournit 12 rotations possibles reportées dans le tableau suivant :

VARIANTES			ROTATIONS (DEG)		
N°	hkl	uvw	ϕ_1	Φ	ϕ_2
V1	001	010	60,00	53,60	34,99
V2	001	1-10	52,56	62,51	48,01
V3	001	-100	49,71	48,75	52,13
V4	001	100	112,56	62,51	48,01
V5	001	0-10	109,71	48,75	52,13
V6	001	-110	120,00	53,60	34,99
V7	00-1	010	60,00	53,60	55,01
V8	00-1	1-10	70,29	48,75	37,87
V9	00-1	-100	67,44	62,51	41,99
V10	00-1	100	0,00	53,60	55,01
V11	00-1	0-10	10,29	48,75	37,87
V12	00-1	-110	7,44	62,51	41,99

Ces 12 rotations sont toutes distinctes et correspondent à 12 variantes physiquement distinctes.

On a représenté, en projection stéréographique, les différentes orientations décrites par leurs angles d'Euler. La superposition de la projection obtenue avec la figure expérimentale constitue le complémentaire des variantes propre aux orientations AA' et BB'. Ainsi l'ensemble de toutes ces variantes reconstitue la figure expérimentale planche VI.

A.5. CONCLUSION.

La recherche des variantes permet d'interpréter les figures de pôles. En effet, il est important de savoir, pour une relation structurale donnée, le nombre de variantes et leurs positions.

Ceci permet d'avoir une image sur la façon dont la transformation s'effectue. En effet, on peut concevoir que le cristallite de départ se divise en deux (ou six ou douze) fractions égales, chacune étant transformée par l'une des variantes.

En l'absence de contraintes internes ou appliquées, ces variantes doivent se produire avec la même probabilité. Toutefois, dans certains cas correspondant à certaines transformations, il y a des sélections de variantes comme pour les transformations martensitiques(45).

Dans ces cas particuliers, toutes les variantes ne sont pas présentes. Dans le cas de la transformation hématite - magnétite il n'y a pas de sélection de variantes : toutes les variantes physiquement distinctes possibles sont présentes avec la même intensité.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

- * LU . W. K.
Trans Aime 236, 531 , 1966
- ** TRUSHENSKI S.P., KUNL J., PHILBROOK
Metal Trans. 5, 1149 , 1974
- *** BESSIERES A., BESSIERES J., BECKER P., HEIZMANN J.J.
Mém. et Et. Scient . Rev. de Métal. , Septembre 1983, p. 529
Mém. et Et. Scient . Rev. de Métal., Septembre 1984, p. 483.
- **** BESSIERES A., BESSIERES J., BECKER P., HEIZMANN J.J.
Mém. et Et. Scient . Rev. de Métal. , Juin 1979.
- ***** HEIZMANN J.J., BECKER P.
Mem. Scien. Rev. Met. 4, 285, 1975

CHAPITRE I

- 1- PAULING L. , HENDRICK S.
J. of the ann. chem. Society p. 781 , 1925
- 2- Tables internationales de Cristallographie
(Vol. I page 274)
(Vol. II page 150)
- 3- BENARD J.
L'oxydation des métaux Tome I , 1962
Processus fondamentaux . Ed. GAUTHIER-VILLARS

CHAPITRE II

- 4- BOGDANDY L.V., ENGEIL H.J.
The reduction of iron ores, Springer Verlag ,1971
- 5- DUTILOY P., GHOSH P.C., RIST A.
Mem. Scientifique Rev. Met 1, 23 ,1963
- 6- LU . W. K.
Scandinavian Journal of Metallurgy ,2 , 273 ,1973
- 7- BESSIERES J.
Thèse Doctorat es-Sciences U.E.R. METZ ,1983

- 8- BESSIERES J., BESSIERES A., HEIZMANN J.J.
Mém. et études Sci, Rev de met. , 78, 2, 83, 1981
- 9- HEIZMANN J.J., BECKER P., BARO R.
Mém. Sc. Revue de Métallurgie
LXIX n° 7-8 1972
LXX n° 9 1973
- 10- PEPPER M.W, LI K., PHILBROOK W.O.
Canadian Metall Quanterly vol. 15 n° 3 1976
- 11- HUMBERT M., LARUELLE C., HEIZMANN J.J.
Mém. et étude scientifiques Rev. de Metall 29-36, 1984
- 12- COULOMB P.
Les textures dans les métaux , Dunod 1972
- 13- The stéréographic projection and its applications O. J OHARI
Ed. techniques of metal research , Volume IIA 1969
- 14- Tables internationales de Cristallographie
Tome V 1983
- 15- PARNIERE P.,
Rapport IRSID RIP 5 OCT. 1972
Texture des tôles minces d'aciers extra doux
- 16- L.G. SCHULZ
J. App. Pay., 20 p 1030 1949
- 17- EM. C HUIJSER-GERITS ET G.D RIECK
J. App. Cryst. 1974, 7, 286

CHAPITRE III

- 18- LOGERING et GORTER
F.K. J. INOR G. NUCL. CHEM a 113 1959
- 19- BERNAL J.D. SCHWEIZ (ANCHW)
SCHWEIZER Archiv, p. 69, février 1960

- 20- H.R. OSWALD, JR. GUNTER
Journal of solid state Chemistry
13 , 330 - 338 ,1975
- 21- ^{and H.R.} JR. GÜNTER HANS, Rudolf OSWALD
Bull. Inst. Res. Kyoto Univ. Vol. 53 N° 2 1975
- 22- ^{Chem.} KEELING RO ; Wick DA
Science ; 141 p 117 1963
- 23- BLACKMAN M. : KAYE G
Proc. Phys. Soc. LONDON ; 55,364, 1960

CHAPITRE IV

- 24- HEIZMANN. J.J.
Thèse Doctorat es-Sciences Université de Metz 1973
N° d'enregistrement CNRS 8 3001
- 25- MOINEAU. H.
Thèse 3ème cycle L.M.S. Université de METZ 1968
- 26- MOINEAU H., BARO R.
Extrait de Bulletin de Société française de minéral et Cristal 94, 1971
- 27- WITHERS RL et BURSILL
J APPL. Crystal 93 , 346-353 ,1980
- 28- CLAUDINON J., HEIZMANN J.J., BARO R.
Mémoires Scientifiques Rev. metall LXIV n° 1967
- 29- HENRY N.F. M, LIPSON et WOOSTER W.A.
The interprétation of X-Ray diffraction photograph .
Mac Millan et co L;T;D; NEW YORK St Martin's Press , 1961

CHAPITRE V

- 30- LU .W . K.
Trans Metallurgy, Soc AIME, 227 , 203-206 ,1963
- 31- DUTILLOY D. PC GHOSH . A RIST .
Rev. de met. Decembre 1964, Janvier 1965

- 32- BESSIERES A.
Thèse Doctorat es-Sciences UER Sciences. Université de Metz. Mars 1984
- 33- HAYES P.C. et GRIEVESON P.
Met. Trans., 12 B , 579, 1981
- 34- S. EL MOUJAHID
Thèse Doctorat es-Sciences, Nancy, 1983
- 35- GUINIER A.
Théorie et techniques de la radiocristallographie
Dunod PARIS 1956
- 36- CARMET A.
Thèse de doctorat . Laboratoire de Métallurgie METZ
(en cours de préparation)
- 37- BECKER P.
Thèse Doctorat es-Sciences UER DE METZ 1978
- 38- BURSILL L.A , WITHERS R.L .
J .Appl .Cryst .12 ,287 - 294 ,1979
- 39- VADON A.
Thèse Doctorat es-Sciences U.E.R. SCIENCES METZ 1981
- 40- FLOQUET
Thèse de 3ème cycle , Université de DIJON 1977

CHAPITRE VI

- 41- COUTERNE J.C. et CIZERON C.
J. Appl. Cryst. 1971, 4, 461
- 42- GORBACHEV V., SHAVRIN S.
Russian metallurgie n°2 , 16 ,1980
- 43- SAMSONOV G.
The oxide handbook , publ ,IFI , Plenum , NEW YORK , 1973
- 44- WAGNER F.
Thèse Doctorat es-sciences U.E.R SCIENCES METZ 1983
- 45- HUMBERT M.
Thèse doctorat es-sciences U.E.R SCIENCES METZ
(En cours de préparation)