

Sur les Relations d'Orientation entre la Cementite et le Fer- α

PAR J. J. TRILLAT ET S. OKETANI

Laboratoire de Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique à Paris, Bellevue (S. et O.), France

(Reçu le 3 décembre 1951)

1. Single-crystal films of Fe- α have been formed by evaporation on to a cleavage face of NaCl heated to 600–700° C. followed by annealing at 700° C.

2. The single-crystal preparations of Fe- α have been cementized at 500° C. in an atmosphere of CO+H₂ and then examined by electron diffraction. It was found that the cementite is orientated on the single crystal of iron as follows: (001) Fe- α parallel to (111) Fe₃C; (110) Fe- α parallel to (1 $\bar{1}$ 1) Fe₃C.

3. Prolonging the reaction leads to a progressive disorientation of the cementite.

1. Introduction

Dans des travaux antérieurs (Trillat & Oketani, 1950*a, b*, 1951*a, b, c, d*) nous avons montré comment la diffraction électronique permettait d'étudier le mécanisme de la cémentation du fer, et de déterminer le rôle de l'hydrogène ajouté à l'oxyde de carbone.

Dans le présent mémoire, nous avons cherché à préciser le mode d'orientation de la cémentite, lorsque la réaction est provoquée sur des cristaux uniques de fer. Il est en effet intéressant, au point de vue métallurgique, de déterminer les relations d'orientation entre le carbure Fe₃C et le cristal de fer original; la connaissance de ce phénomène est de nature à apporter des renseignements utiles sur le processus de la cémentation, et il est très probable que les résultats peuvent être étendus au cas de l'orientation de la cémentite vis-à-vis de la ferrite dans un grain de perlite.

2. Technique expérimentale

Nous avons cherché à préparer des films très minces (épaisseur \sim 500 Å) et unicristallins de fer, susceptibles d'être examinés par diffraction électronique (méthode de transmission) au cours des diverses étapes de la cémentation.

Lassen & Brück (1935*a, b*) ont publié en 1935 une méthode générale de préparation de cristaux uniques métalliques sous forme de pellicules extrêmement minces; elle consiste à vaporiser les métaux sous vide sur un plan de clivage d'un cristal approprié (NaCl par exemple) porté à une certaine température. Brück (1936*a, b*) a indiqué les températures critiques au-dessus desquelles le film métallique ainsi formé présente une structure unicristalline; pour le fer, cette température est de 540° C. En réalité, le phénomène est plus complexe que ne le croyaient les auteurs précédents, et les travaux de Shirai (1937) ont permis d'apporter sur cette question des précisions nouvelles.

Nous avons été amenés, après de nombreux essais, à adopter la technique suivante. Une petite quantité

de fer électrolytique est vaporisée sous vide et condensée sur un plan de clivage (001) d'un cristal de sel gemme porté à 600° C.; après dissolution du NaCl, le film de fer ainsi préparé fournit des diagrammes de diffraction électronique constitués de taches, d'arcs et souvent d'anneaux, en accord avec les résultats de Shirai. En recuisant ces films dans l'hydrogène à 700° C. pendant 1 à 2 heures, on obtient aisément des préparations donnant en tous points des diagrammes de cristal unique de fer- α caractérisés par des taches de diffraction régulièrement réparties (voir la Fig. 1). L'orientation du cristal de fer est telle que ses plans (001) sont parallèles à la face de clivage (001) du NaCl. (Dans toutes ces expériences, la surface de l'échantillon était toujours disposée perpendiculairement au faisceau d'électrons.)

La cémentation de ces films unicristallins de fer- α est obtenue par chauffage durant 1 à 2 heures dans une atmosphère de CO+H₂ (1 volume/1 volume) circulant avec un débit de 10 litres à l'heure*. L'examen des films ainsi traités indique la présence d'arcs dus à des cristaux orthorhombiques de cémentite Fe₃C orientée, superposés au cristal initial de fer- α à partir duquel elle a pris naissance (Fig. 2). L'intensité relative des arcs dus à Fe₃C par rapport aux taches de Fe- α dépend pour une grande part de l'épaisseur du film initial de fer; plus le film initial est mince, plus rapide est la réaction et plus l'intensité du diagramme Fe₃C l'emporte sur celle du diagramme Fe- α .

3. Interpretation des résultats

Nous avons obtenu de très nombreux diagrammes électroniques montrant l'orientation de la cémentite sur le fer; la Fig. 2 en est un exemple. Nous rappelons que la cémentite Fe₃C cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants:

$$a = 4,515; \quad b = 5,078; \quad c = 6,729 \text{ Å}.$$

* Pour les détails expérimentaux, se reporter à nos travaux antérieurs.

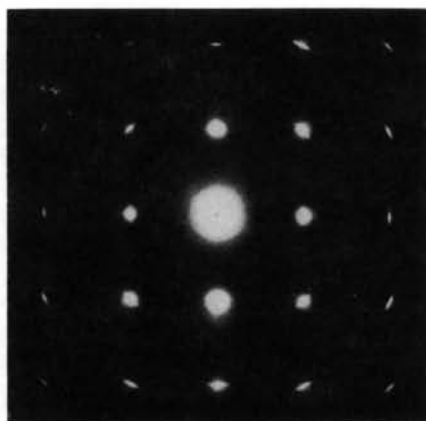


Fig. 1. Fer- α , cristal unique.

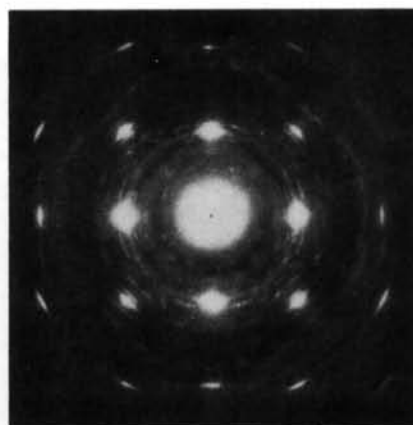


Fig. 2. Fer- α +Fe₃C (chauffage 1 h. à 500° C. dans CO+H₂).

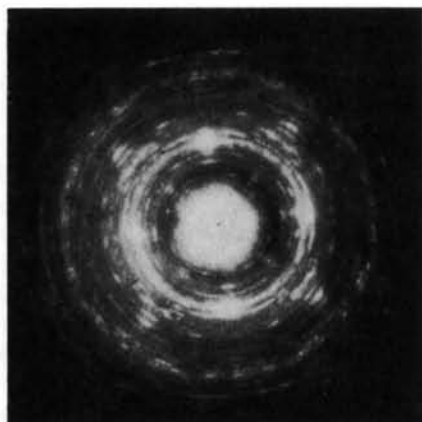


Fig. 3. Fer- α +Fe₃C (chauffage 2 h. à 500° C. dans CO+H₂).

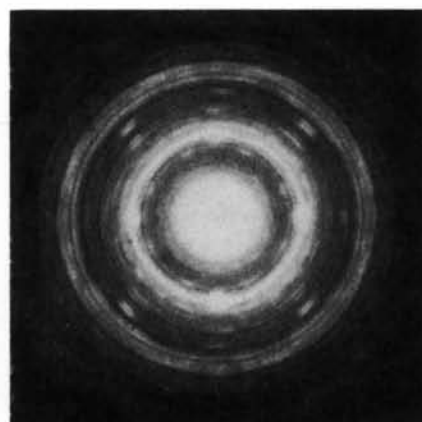


Fig. 4. Fer- α +Fe₃C (chauffage 3 h. à 500° C. dans CO+H₂).

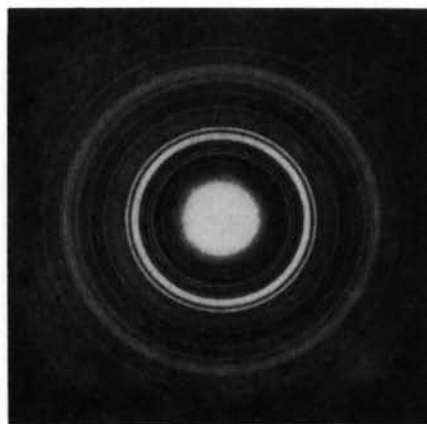


Fig. 5. Cémentite, Fe₃C, non orientée.

Dans aucun cas on n'observe pour la cémentite des taches isolées, mais seulement des arcs plus ou moins étendus; ceci prouve que le carbure apparaît toujours sous forme de *très petits cristaux* (de l'ordre de 1 à 10 μ) orientés plus ou moins complètement, et non sous la forme de grands cristaux uniques.

Etant donné qu'en diffraction électronique les angles de diffraction sont toujours très petits (de l'ordre de 1° à 2°), tous les arcs ou taches doivent provenir de plans parallèles ou presque parallèles à la direction du faisceau d'électrons (voir Trillat, 1939), laquelle est, comme nous l'avons dit, perpendiculaire à la préparation. Le Tableau 1 donne les distances réticulaires des arcs dûs à la cémentite qui apparaissent sur les diagrammes (tels que la Fig. 2) ainsi que les indices correspondants.

Nous avons été conduits à supposer que le plan (111) de la cémentite est parallèle au plan (001) du Fe- α , et par conséquent perpendiculaire au faisceau d'électrons. On peut alors calculer les angles que font les plans diffractants de Fe₃C (figurant dans le Tableau 1)

Tableau 1. Distances réticulaires des arcs dûs à la cémentite

d (Å)	(hkl)	d (Å)	(hkl)
3,35	(110)	2,010	(103)
2,99	(111)	1,963	(211)
2,79	(012)	1,868	(113)
2,71	(102)	1,760	(212)
2,50	(020)	1,681	(220) (023) (004)
2,382	(112)	1,635	(221)
2,195	(120)	1,506	(114) (222) (213)
2,102	(121)	1,401	(024)

avec le plan (111); les résultats permettent de conclure que tous les arcs figurant sur la Fig. 2 correspondent bien à des plans sensiblement perpendiculaires au plan (111) de Fe₃C, donc sensiblement parallèles au faisceau d'électrons; les légères différences avec la perpendicularité s'expliquent par une liberté d'oscillation des cristaux de Fe₃C ainsi que par la tolérance de l'angle de diffraction. De plus, le cristal support de Fe- α est en réalité un cristal mosaïque dont l'orientation des diverses plages unicristallines peut varier d'une dizaine de degrés; ceci peut se constater sur certains clichés et permet d'expliquer l'apparition d'arcs dûs à des plans tels que (2 $\bar{1}1$) et ($\bar{1}12$) qui forment avec le plan (111) des angles relativement plus importants.

Pour observer des arcs de diffraction et non des anneaux complets, il faut en outre que les petits cristaux soient soumis à une seconde condition d'orientation, indispensable pour expliquer les diagrammes obtenus. L'étude de cette seconde condition amène à la conclusion qu'un plan ($\bar{1}21$) de Fe₃C doit être parallèle au plan (110) du Fe- α ; le plan ($\bar{1}21$) est en effet pratiquement normal au plan (111) et donne lieu à des réflexions particulièrement intenses.

L'application de cette seconde condition et l'utilisation des angles calculés permet de construire un diagramme schématique qui se superpose exactement

à celui de la Fig. 2 obtenu par l'expérience (voir Fig. 6).

Nous pouvons donc conclure qu'entre la cémentite

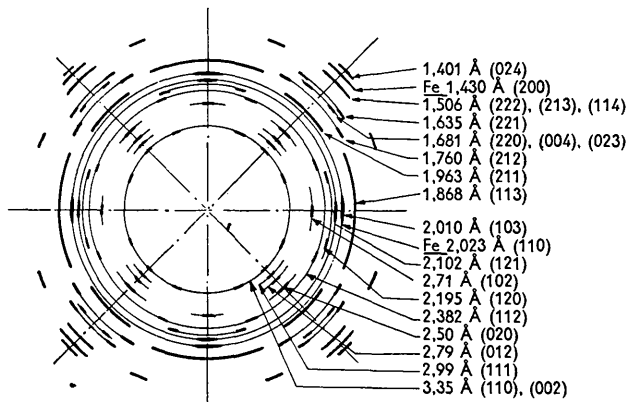


Fig. 6. Schéma de la Fig. 2 (cémentite, Fe₃C, + Fe- α).

produite par réaction chimique (CO+H₂) et le fer- α , il existe les relations d'orientation suivantes:

$$\begin{aligned} (001) \text{ Fe-}\alpha &\text{ parallèle à } (111) \text{ Fe}_3\text{C} \\ (110) \text{ Fe-}\alpha &\text{ parallèle à } (\bar{1}21) \text{ Fe}_3\text{C}, \end{aligned}$$

cette orientation étant en outre susceptible d'une oscillation de $\pm 5^\circ$ environ par rapport à la direction (111) de Fe₃C.

La Fig. 7 représente à l'échelle l'orientation idéale d'un petit cristal de Fe₃C formé à partir d'un cristal unique de fer- α , représenté par son plan (001); on peut constater en particulier l'effet d'orientation qui est à l'origine de la formation du carbure.

En augmentant la durée de réaction du mélange CO+H₂ à 500° C. sur le fer, et en la prolongeant au-delà de 2 heures, on constate que les arcs correspondant aux cristaux de cémentite s'allongent (Figs. 3 et 4) et finalement on obtient des anneaux complets identiques à ceux observés toujours à partir de film de fer polycristallins (Fig. 5). Ce phénomène est en bon accord avec le fait qu'il est difficile d'obtenir des grands cristaux de cémentite à partir de fer pur.

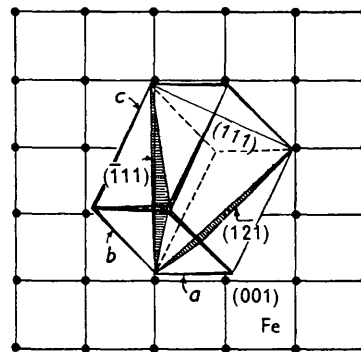


Fig. 7. Schéma de l'orientation de la cémentite Fe₃C sur fer- α .

Remarque

Dans de nombreux diagrammes, nous avons observé la présence de diffractions plus ou moins étendues provenant de plans (020) (Tableau 1). Comme ces plans sont très inclinés sur le plan (111), il faut admettre que ces diffractions proviennent d'une autre orientation secondaire susceptible de se produire au cours de la cémentation, et telle que le plan (001) du fer- α soit parallèle au plan (100) de Fe_3C et simultanément que le plan (100) du fer- α soit parallèle au plan (010) de Fe_3C .

Bibliographie

BRÜCK, L. (1936a). *Ann. Phys., Paris*, **25**, 233.
BRÜCK, L. (1936b). *Ann. Phys., Paris*, **25**, 257.

Acta Cryst. (1952). **5**, 471

Formation, Croissance et Structure de l'Argent dans les Films Minces de Bromure d'Argent sous l'Action des Electrons

PAR JEAN JACQUES TRILLAT

Laboratoire de Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue (Seine et Oise), France

(Reçu le 18 décembre 1951)

Polycrystalline and single-crystal thin films of silver bromide have been formed by evaporation in vacuum on to various supports, and these films have been studied by electron diffraction. Under the influence of electrons of energy 45–55 kV. microcrystalline silver is formed, the quantity depending on the thickness of the film, the intensity of the electron beam and the structure of the silver bromide crystals. The silver crystals are always very small and are, in general, orientated at random even when derived from a single crystal of silver bromide. The same is true of the silver formed chemically by the action of a photographic developer. Particular features of the silver bromide films are discussed.

Introduction

Dans des travaux antérieurs commencés en 1936, nous avons montré qu'il était possible d'étudier par diffraction électronique le comportement du bromure d'argent sous l'action de la lumière et des électrons; la libération d'argent peut alors s'observer d'une façon en quelque sorte cinématographique, grâce à la faculté que possèdent les faisceaux d'électrons monocinétiques de se diffracter sur les produits mêmes auxquels ils ont donné naissance. La formation d'argent microcristallisé se décèle dès les premiers instants pour l'émulsion photographique (gélatinobromure d'argent) soumise à l'action des électrons, tandis qu'elle ne s'observe pas pour le bromure d'argent préparé par voie chimique (Trillat & Motz, 1936; Trillat & Merigoux, 1936).

Dans le présent travail, j'ai cherché d'une part à étendre les résultats antérieurs en utilisant des films de bromure d'argent préparés dans des conditions bien définies, et d'autre part à étudier l'influence possible d'une orientation des cristaux de l'halogénure sur la

LASSEN, H. & BRÜCK, L. (1935a). *Ann. Phys., Paris*, **22**, 65.
LASSEN, H. & BRÜCK, L. (1935b). *Ann. Phys., Paris*, **22**, 72.
SHIRAI, S. (1937). *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, **19**, 937.
TRILLAT, J. J. (1939). *J. Phys. Radium*, **11**, 165.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1950a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **230**, 2203.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1950b). *Métaux et Corrosion*, **302**, 263.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1951a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 1116.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1951b). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **233**, 51.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1951c). *Rev. Métall.* **4**, 289.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1951d). *Métaux et Corrosion*, **308**, 145.

formation et l'orientation de l'argent. On sait en effet que cette question est en rapport avec la formation de l'image latente et présente par suite une grande importance.

Etude des films AgBr polycristallins

Pour obtenir de tels films, j'ai vaporisé dans le vide des cristaux de bromure d'argent préparés en présence d'un excès de KBr; la vapeur est recueillie et condensée sur un support approprié consistant en une fine pellicule de parlodion ou de gélatine, ou encore sur une surface de glycérine. Le film d'halogénure d'argent, après un lavage soigné, est recueilli sur une grille de nickel; l'expérience montre qu'il est inutile de prendre des précautions spéciales pour protéger le film AgBr contre l'action de la lumière. L'étude de ces films est effectuée au moyen d'un faisceau d'électrons monocinétiques de 45 à 55 kV. (diamètre 0,01 mm.) et durant des temps variables compris entre quelques secondes et une heure.

D'une façon générale, on observe toujours dans les