

## Étude par spectrométrie Mössbauer des Carbures de Fer $\text{Fe}_3\text{C}$ et $\text{Fe}_5\text{C}_2$

G. LE CAER, J. M. DUBOIS,\* ET J. P. SENATEUR†

\*Laboratoire de Métallurgie associé au C.N.R.S. N° 159, Ecole des Mines 54042 Nancy Cedex, France, et †Equipe de Recherche n° 155, I.N.P.G., Section Génie Physique, B.P. 15, Centre de Tri 38040 Grenoble-Cedex, France

Received January 30, 1976; in revised form April 27, 1976

Mössbauer spectra of  $\text{Fe}_3\text{C}$  and  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  have been obtained from 4°K up to the Curie temperature of each carbide. The asymmetry parameter of the  $\text{Fe}_I$  atom of  $\text{Fe}_3\text{C}$  is close to 1. The splitting of site II of  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  is observed. A comparison of the quadrupole splittings of  $\text{Fe}_3\text{C}$  and  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , in the paramagnetic state, leads us to attribute sites I and II of  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  to  $\text{Fe}_I$  and  $\text{Fe}_{II}$ , respectively. In the case where there is only a spin direction for  $\text{Fe}_I$ , this direction is located in the planes or near the planes ( $a$ ,  $c$ ) or ( $a$ ,  $b$ ).

### Introduction

La cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  et le carbure de Hägg  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  qui sont obtenus, soit par synthèse, soit par revenu d'aciers, ont fait l'objet de nombreuses études de Spectrométrie Mössbauer (1-9).

Afin de préciser les paramètres Mössbauer du carbure de Hägg dans l'état paramagnétique, d'expliquer les anomalies que présentent les spectres de ce carbure dans l'état magnétique et d'identifier les paramètres hyperfins des différents types d'atomes de fer, nous avons complété les mesures existantes en effectuant les spectres de  $\text{Fe}_3\text{C}$  et  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  depuis 4°K jusqu'à des températures supérieures aux températures de Curie de chaque carbure.

Dans le cas de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , l'influence de la symétrie cristalline sur la position des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique (G.C.E.) nous permet d'avancer des hypothèses sur le paramètre d'asymétrie qui diffèrent de celles de Ron *et al.* (6).

Dans le cas du carbure de Hägg, les spectres effectués dans l'état magnétique mettent en évidence un site supplémentaire. L'existence de ce site permet de déduire des hypothèses sur la structure magnétique de ce carbure.

En outre, la comparaison des spectres paramagnétiques des deux carbures nous a permis d'identifier les différents types d'atomes de fer du carbure de Hägg.

### Conditions opératoires

La cémentite est obtenue par traitements thermiques d'alliages fer-carbone (10), suivis d'une extraction électrolytique. Les spectres Mössbauer sont identiques à ceux que donne la cémentite de synthèse.

Le carbure de Hägg est obtenu par carburation à 400°C de fer ou d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  très purs, par un mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$  qui contient 30% de CO (11).

Les spectres Mössbauer sont réalisés avec un spectromètre Elron à accélération constante. Les échantillons, sous forme de poudre, ont une épaisseur effective de 15 mg/cm<sup>2</sup>. L'échelle des vitesses est définie à partir d'un spectre étalon de fer métallique à 296°K. Les déplacements isomériques sont mesurés par rapport au centre de ce spectre.

Les spectres sont analysés à l'aide d'un programme de dépouillement qui utilise une méthode des moindres carrés (12). Il optimise

les positions, amplitudes et largeurs à mi-hauteur de chaque raie élémentaire supposée lorentzienne. Des relations linéaires peuvent être imposées entre certains des paramètres précédents. Ces relations sont précisées dans la suite.

### Étude de la cémentite

La cémentite est orthorhombique de paramètres:  $a = 4.5248 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.0896 \text{ \AA}$  et  $c = 6.7443 \text{ \AA}$  (13). La structure comporte deux types d'atomes de fer:

— les atomes de fer I qui ont douze proches voisins fer à  $2.62 \text{ \AA}$  en moyenne.

— les atomes de fer II qui ont onze atomes de fer proches voisins à  $2.60 \text{ \AA}$  en moyenne. Il y a 2 Fe II pour 1 Fe I.

Les distances, entre ces atomes et les atomes de carbone, déduites de (13) figurent au Tableau I ainsi que les éléments de symétrie qui correspondent aux positions des atomes de fer.

La structure est fréquemment décrite comme une succession de nappes prismatiques disposées parallèlement au plan (001) ((11) et Fig. 1).

La cémentite est ferromagnétique et a un point de Curie  $T_c = 485^\circ\text{K}$ .

Les spins sont orientés parallèlement à l'axe  $c$  (7, 10, 14). Les spectres effectués à  $T < T_c$  (Fig. 2) ne permettent pas de différencier les deux types d'atomes de fer. Ron et Mathalone (6) aboutissent à deux champs internes  $H$  (Fe II) de  $205 \text{ kOe}$  et  $H$  (Fe I) de  $207 \text{ kOe}$ , ainsi qu'à deux déplacements isomériques égaux à  $(0.17 \pm 0.02) \text{ mm/s}$  à  $296^\circ\text{K}$ . Ces résultats nous ont conduit à calculer les spectres de la cémentite, pour  $T < T_c$ , à l'aide de six raies seulement. Nous constatons bien qu'il y a un léger élargissement du pic extrême aux vitesses positives, compatible avec une

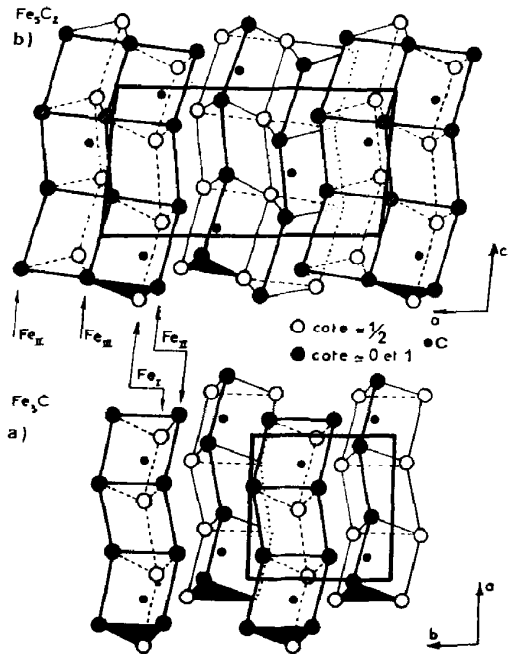


FIG. 1. (a) Structure de la cémentite. (b) Structure du carbure de Hägg.

faible différence des champs internes des Fers I et II. Les effets quadrupolaires apparents sont négligeables.

Au contraire, un spectre effectué au dessus de  $T_c$  permet de distinguer les deux types de fer (Fig. 2) et de calculer leurs effets quadrupolaires (Tableau II). Le champ interne  $H'$  (Tableau II) a été calculé à partir de l'écartement  $\Delta$  des raies extrêmes ( $H'_{\text{kOe}} = 31.13 \Delta_{\text{mm/s}}$ ) alors que le champ interne  $H$  a été calculé à partir de l'écartement des deux sous-niveaux de l'état fondamental (deuxième et quatrième raies).

La variation du déplacement isomérique s'ajuste très bien avec le modèle de Debye (Fig. 3), pour une température de Debye effective  $\theta_D = 350^\circ\text{K}$ . Cette valeur de  $\theta_D$  est supérieure à celle ( $\sim 210^\circ\text{K}$ ) déduite par Mathalone *et al.* (5), de la variation du facteur Debye-Waller  $f$  avec la température. Cette différence pourrait provenir de la pondération du spectre des fréquences de vibration qui n'est pas la même pour  $f$  et pour l'effet Döppler du second ordre.

TABLEAU I

Fe <sub>3</sub> C	Fe <sub>I</sub>	$m$	1.97	1.99	2.85	3.50
	Fe <sub>II</sub>	1	2.03	2.04	2.37	3.57
Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	Fe <sub>I</sub>	1	1.98	1.99	2.62	2.91
	Fe <sub>II</sub>	1	1.98	2.	2.22	3.61
	Fe <sub>III</sub>	2	2.07	2.07	2.08	2.08

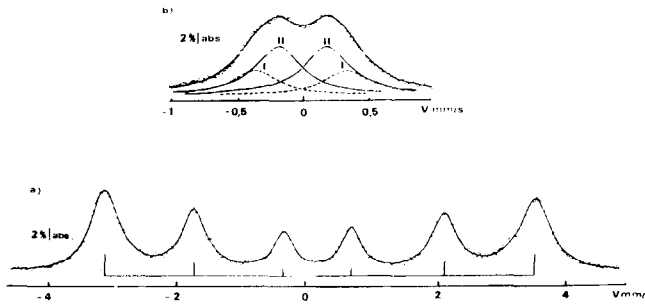


FIG. 2. Spectres Mössbauer de la cémentite. (a) à 296°K; (b) à 551°K.

TABLEAU II

Température (°K)	Champ interne $H'$ ( $\pm 2$ ) kOe	Champ interne $H$ ( $\pm 2$ ) kOe	Déplacement isomérique ( $\pm 0.01$ ) mm/s	Effet quadropolaire $EQ = 2 \varepsilon$ ( $\pm 0.01$ ) mm/s
4	249	247	0.32	0.01
77	246	245	0.31	0.01
296	208	206	0.18	0.02
355	183	180	0.14	0.02
371	173	170	0.13	0.02
423	139	135	0.10	0.04
463	93	88	0.06	0.06
551	—	—	$IS_I = -0.02$ $IS_{II} = 0.01$	$ EQ_p^I  = 0.68 \pm 0.03$ $ EQ^{II}  = 0.32$

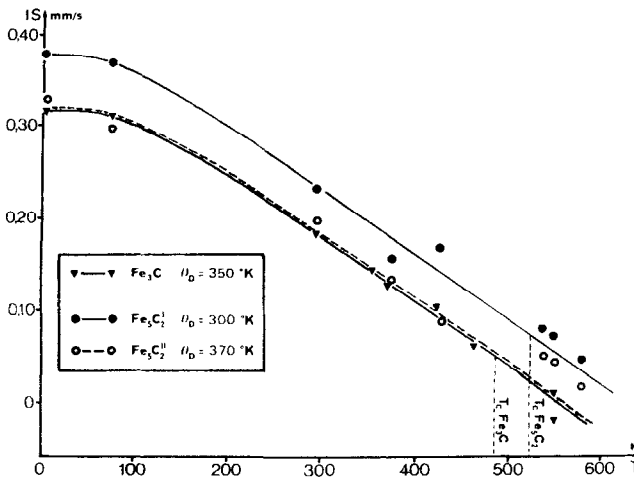


FIG. 3. Variations, avec la température, des déplacements isomériques de  $\text{Fe}_3\text{C}$  et  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ .

**Etude du carbure de Hägg de synthèse**

Le carbure de Hägg est monoclinique de paramètres  $a = 11.563 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.573 \text{ \AA}$ ,  $c =$

$5.058 \text{ \AA}$  et  $\beta = 97^\circ 44'$  (11). Ces axes correspondent respectivement aux axes  $c$ ,  $a$ ,  $b$  de la cémentite. Ce carbure peut être décrit par un empilement de nappes prismatiques iden-

tiques à celles de la cémentite. Ces nappes, simples dans  $\text{Fe}_3\text{C}$ , sont jumelées dans  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  avec la mise en commun des faces rectangulaires des prismes. La structure comporte trois types d'atomes de fer (Fig. 1):

— les Fers I qui ont douze atomes de fer premiers voisins à 2.90 Å en moyenne.

— les Fers II qui ont onze atomes de fer premiers voisins à 2.85 Å en moyenne;

— les Fers III qui ont douze atomes de fer premiers voisins à 2.82 Å en moyenne.

Il y a 2 FeI et 2 FeII pour 1 Fe III. Lors du passage de  $\text{Fe}_3\text{C}$  à  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , par exemple par des fautes d'empilement (10), les Fers I de  $\text{Fe}_3\text{C}$  donnent les Fers I de  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  alors que les Fers II donnent les Fers II et III. Le Tableau I donne les distances fer-carbone. Le carbure de Hägg est magnétique et a une température de Curie de 521°K.

Les spectres Mössbauer déjà publiés ont été interprétés à l'aide de trois sites notés I, II, III dans l'ordre des champs internes décroissants. S'il est facile d'attribuer le site III au Fer III, il n'en va pas de même pour les sites I et II car

les Fers I et II sont présents en égales proportions. Les spectres présentent des anomalies apparentes: le dernier groupe de raies, situé aux vitesses positives, présente une forte variation des intensités relatives des sites I et II avec la température ((8) et Fig. 4). Les spectres ont été effectués avec un nombre de points expérimentaux (400) plus important que ceux déjà publiés afin d'obtenir une meilleure définition du dernier groupe de raies. Les spectres (Fig. 4) comportent au minimum dix huit pics pour  $T < T_c$ . Le chevauchement des raies intermédiaires des sites I et II et extrêmes du site III rend très difficile l'obtention précise des paramètres hyperfins de ce dernier site. De plus, la raie du site III indiquée par une flèche est très élargie par rapport à sa symétrique (Fig. 4 et (2)). Nous nous sommes, pour cette raison, essentiellement attachés à caractériser les sites I et II. Cette imprécision sur le site III contribue à une augmentation des valeurs de  $\chi^2$ .

L'élargissement de la raie du site III (Fig. 4) peut être attribuée à l'existence soit de deux

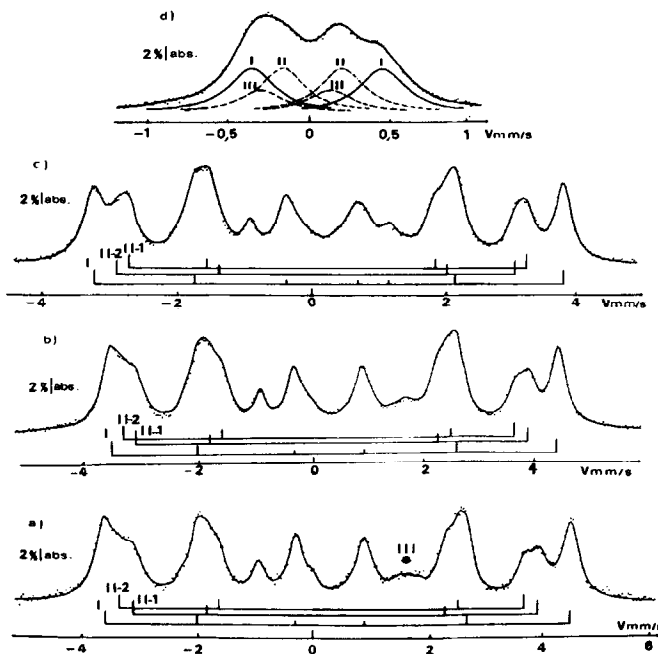


Fig. 4. Spectres Mössbauer du carbure de Hägg. (a) à 4°K; (b) à 77°K; (c) à 296°K; (d) à 549°K. (Seules les raies des sites, I, II-1, II-2 sont indiquées.)

types de sites de paramètres hyperfins différents, soit d'une transition de faible intensité qui résulterait de la combinaison des interactions magnétique hyperfine et quadrupolaire.

Cette observation ne peut s'expliquer par un écart à la stœchiométrie du carbure étudié car cet écart se révélerait également sur les autres sites du fer. Les champs internes calculés à partir des raies isolées du site III figurent au Tableau III.

Les champs  $H_{\text{III}}^*$ , placés entre parenthèses, sont calculés dans l'hypothèse d'existence de deux sites III. Le déplacement isomérique du site III est inférieur à ceux des sites I et II. Il est proche de 0.24 mm/s à 4°K.

### Existence de deux sites II et calcul des spectres

Les raies les mieux résolues des sites I et II sont les raies extrêmes situées aux vitesses positives. La raie qui correspond au site II (Figs. 4 a et 5) a une amplitude plus faible et une largeur à mi-hauteur  $\Gamma_{\text{II}}$  plus forte que celle qui correspond au site I ( $\Gamma_{\text{II}}/\Gamma_{\text{I}} = 2$  à 4°K et 1.9 à 77°K). A 4°K le rapport de l'aire du site II à celle du site I vaut 0.94. La différence entre les facteurs Debye-Waller  $f_{\text{I}}$  et  $f_{\text{II}}$  doit donc être faible et ne pourrait expliquer la valeur du rapport des largeurs. Un raisonne-

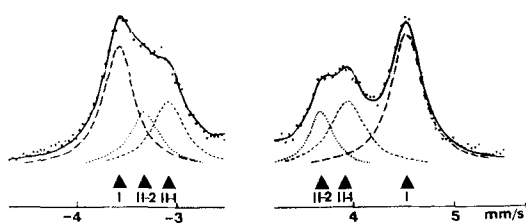


FIG. 5. Détails du spectre de  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  à 4°K.

ment fondé sur la comparaison de  $\text{Fe}_3\text{C}$  et  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (dernier paragraphe) aboutit à la même conclusion. Enfin les meilleurs dépouillements avec un site I et un site II conduisent, pour un même site, à des raies dissymétriques. De plus, les rapports d'intensités des raies extrêmes aux autres raies sont très éloignés des rapports théoriques. Nous avons alors tenté de décrire les spectres à l'aide de deux sites II.1 et II.2 (Fig. 5) qui correspondent à un seul type d'atome de fer. Nous avons donc supposé l'égalité des déplacements isomériques des sites II.1 et II.2. Les raies extrêmes, aux vitesses positives, permettent de fixer la largeur et l'amplitude des raies correspondantes aux vitesses négatives. La différence  $\Delta\varepsilon_{\text{II}} = \varepsilon_{\text{II-1}} - \varepsilon_{\text{II-2}}$  est donnée avec une bonne précision à partir de l'écartement des raies extrêmes des

TABLEAU III

$T(^{\circ}\text{K})$		4	77	296	375	428
Site I	$H_{\text{I}}' (\pm 2)$ kOe <sup>a</sup>	252	248	216	193	171
	$\varepsilon_{\text{I}} (\pm 0.02)$ mm/s	0.08	0.08	0.04	0.04	0.02
	$IS_{\text{I}} (\pm 0.02)$ mm/s	0.38	0.37	0.23	0.16	0.17
Site II	$H_{\text{II-1}}' (\pm 2)$ kOe <sup>a</sup>	220	217	185	164	144
	$\varepsilon_{\text{II-1}} (\pm 0.02)$ mm/s	0.12	0.10	0.05	0.07	0.09
	$IS_{\text{II-1}} (\pm 0.02)$ mm/s	0.33	0.30	0.20	0.13	0.09
	$H_{\text{II-2}}' (\pm 2)$ kOe <sup>a</sup>	220	217	185	165	144
	$\varepsilon_{\text{II-2}} (\pm 0.02)$ mm/s	-0.14	-0.13	-0.12	-0.08	-0.07
	$\Delta\varepsilon_{\text{II}} (\pm 0.02)$ mm/s	0.26	0.23	0.17	0.15	0.16
Site III	$H_{\text{III}} (\pm 4)$ kOe	134 (147)	126 (144)	124 (112)	100	85 (97)
	$\frac{A_{\text{II}}}{A_{\text{I}}} = \frac{A_{\text{II-1}} + A_{\text{II-2}}}{A_{\text{I}}}$	0.94	0.96	0.92	1.03	1.3
		$\pm 0.08$	$\pm 0.06$	$\pm 0.09$	$\pm 0.06$	$\pm 0.2$

<sup>a</sup> Champs internes calculés à partir des raies extrêmes.  $\varepsilon$  = Moitié de l'effet quadrupolaire total.  $IS$  = déplacement isomérique ( $IS_{\text{II-2}} = IS_{\text{II-1}}$ ).

sites II.1 et II.2 car les champs hyperfins  $H_{II-1}$  et  $H_{II-2}$  sont égaux à moins de 2 kOe près.

La position de toutes les raies de ces deux sites peut alors être fixée, au premier ordre, dès que l'on se donne une valeur du déplacement isomérique. Cette valeur, initialement prise égale à celle que l'on obtient avec un seul site II, a été ensuite améliorée par une série d'essais.

Les valeurs initiales des positions des raies extrêmes du site III sont estimées à partir des raies moyennes bien séparées des autres.

L'ensemble de ces contraintes permet de diminuer le nombre de paramètres à calculer et conduit aux courbes en traits pleins des Figs. 4 et 5 et aux résultats du Tableau III. Ainsi à 4°K, la valeur de  $\chi^2$  est de 440 pour 400 points expérimentaux alors qu'elle était de 485 pour un dépouillement à un seul site II. Les largeurs, à 4°K, valent  $\Gamma_{II-1} = 0.34$  mm/s,  $\Gamma_{II-2} = 0.39$  mm/s,  $\Gamma_I = 0.37$  mm/s. Elles se comparent alors de manière satisfaisante.

La Fig. 6 montre les variations des champs internes avec la température. (Seul le champ  $H_{III}^*$  a été représenté.)

Le rapport  $A_{II}/A_I$  des aires des sites I et II (Tableau III) est proche de 1, comme la structure permet de le prévoir. Le rapport  $A_{III}/A_I$ , estimé à partir des raies bien isolées, est proche de 0.5.

Enfin, le rapport  $A_{II-1}/A_{II-2}$  vaut  $(0.8 \pm 0.2)$ .

Les valeurs des effets quadrupolaires,  $|EQ_p^I|$  et  $|EQ_p^{II}|$ , dans l'état paramagnétique (Tableau IV) ne changent pas si on calcule les spectres expérimentaux avec quatre ou six raies: une erreur sur le calcul de  $|EQ_p^{III}|$  et  $IS_{III}$  ne modifie donc pas les valeurs de  $|EQ_p^I|$ ,  $IS_I$  ( $i = I, II$ ).

Nous avons calculé l'ordre de grandeur de la température de Debye effective pour les Fers I et II, en ne prenant que les valeurs de

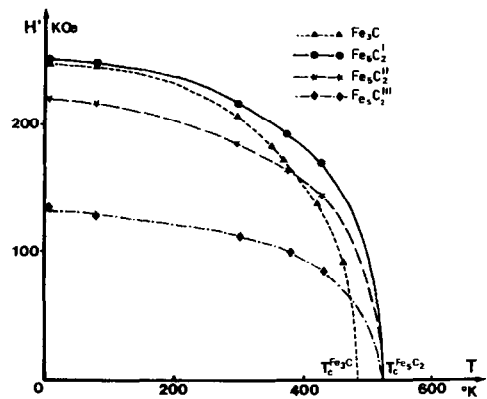


FIG. 6. Variations, avec la température, des champs hyperfins de  $Fe_3C$  et  $Fe_5C_2$ .

déplacement isomérique telles que  $T < T_c$ . Nous obtenons  $\theta_I = 300^\circ K$  et  $\theta_{II} = 370^\circ K$  (Fig. 3). Ces températures sont plus élevées si l'on inclut les points situés au dessus de  $T_c$ . Dans tous les cas cependant,  $\theta_{II} > \theta_I$ .

### Discussion

Nous discuterons tout d'abord les valeurs des effets quadrupolaires de part et d'autre de  $T_c$ .

#### Effets quadrupolaires au dessus de $T_c$

Pour  $Fe_3C$ , nos valeurs expérimentales  $|EQ_p^I|$  et  $|EQ_p^{II}|$  se comparent assez bien à celles de Ron *et al.* (6)  $EQ_p^I = -0.58$  mm/s et  $EQ_p^{II} = 0.32$  mm/s.

Pour  $Fe_5C_2$ , seuls Huffman *et al.* (3) ont, à notre connaissance, proposé des valeurs de ces effets quadrupolaires. Ils ont obtenu un spectre paramagnétique de  $(Fe_{1,1}Mn_{3,9})C_2$  et n'ont pu résoudre les trois sites. Leurs valeurs sont:  $|EQ_p^I| = |EQ_p^{II}| = (0.548 \pm 0.004)$  mm/s,  $|EQ_p^{III}| = (0.562 \pm 0.012)$  mm/s et  $IS_{III}$

TABLEAU IV

$T(^{\circ}K)$	$ EQ_p^I $ ( $\pm 0.02$ ) mm/s	$IS_I$ ( $\pm 0.02$ ) mm/s	$ EQ_p^{II} $ ( $\pm 0.02$ ) mm/s	$IS_{II}$ ( $\pm 0.02$ ) mm/s	$ EQ_p^{III} $ ( $\pm 0.04$ ) mm/s	$IS_{III}$ ( $\pm 0.04$ ) mm/s
539	0.79	0.08	0.37	0.05	0.45	-0.04
549	0.81	0.07	0.37	0.04	0.44	-0.05
580	0.82	0.05	0.37	0.02	0.44	-0.09

—  $IS_{\text{I ou II}} = (0.172 \pm 0.008)$  mm/s. Notre indetaxation diffère complètement de celle qu'ils proposent. La différence de déplacement isomérique que ces auteurs ont obtenue est trop importante et de signe contraire à celle que l'on trouve au-dessous du point de Curie. La Fig. 3 montre la variation des déplacements isomériques qui est en faveur de notre interprétation.

La comparaison des effets quadrupolaires des deux carbures nous permet de proposer une identification des sites I et II de  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . Les Fers I et II des deux carbures se correspondent (Tableau I et Fig. 1). Les atomes de Fer I ont trois atomes de carbone proches qui déterminent pour l'essentiel leurs gradients de champ électrique. Ces quatre atomes sont situés dans un même plan perpendiculaire à l'axe  $c$  pour  $\text{Fe}_3\text{C}$  et sensiblement perpendiculaire à  $a$  pour  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . Les atomes  $\text{Fe}_{\text{II}}$  peuvent également se comparer. Les Tableau II et IV montrent enfin que :

$$\begin{cases} |EQ_p^{\text{I}}| \text{Fe}_3\text{C} \sim |EQ_p^{\text{I}}| \text{Fe}_5\text{C}_2, \\ |EQ_p^{\text{II}}| \text{Fe}_3\text{C} \sim |EQ_p^{\text{II}}| \text{Fe}_5\text{C}_2. \end{cases}$$

L'analogie structural des deux carbures nous permet donc d'attribuer le site I du carbure de Hägg au Fer I et le site II au Fer II.

#### Effets quadrupolaires au dessous de $T_c$

L'effet quadrupolaire  $\varepsilon$  ( $EQ/2$ ) qui est observé, dans l'état magnétique, est donné au premier ordre par :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi). \quad (1)$$

Les angles  $\theta$  et  $\phi$ , définis dans le système des axes principaux du tenseur G.C.E., repèrent la direction du champ magnétique interne  $H$  (Fig. 7a). Si l'effet quadrupolaire ne varie pas avec la température,  $\varepsilon_0$  est lié à  $EQ_p$ , effet quadrupolaire dans l'état paramagnétique, par :

$$2\varepsilon_0 = \frac{EQ_p}{(1 + \eta^2/3)^{1/2}} \quad (2)$$

$\eta$ , paramètre d'asymétrie, est tel que :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|. \quad (3)$$

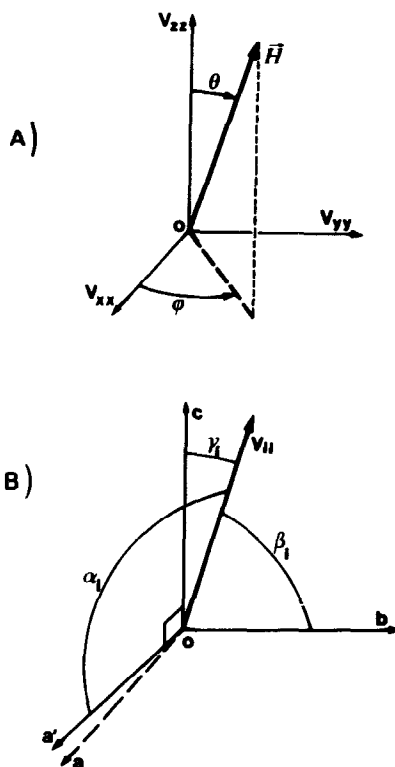


FIG. 7. (a) Champ magnétique interne dans le système des axes principaux du tenseur G.C.E. (b) Axe principal  $V_{ii}$  ( $i = x, y, z$ ) dans le système d'axes  $a', b, c$

Pour tirer parti de la relation (1), il faut connaître la position des axes principaux du tenseur G.C.E. par rapport aux axes cristallographiques. Nous avons alors effectué des calculs, dans un modèle de charges ponctuelles pour voir l'influence de la symétrie cristalline sur la position de ces axes.

#### Modèle de charges ponctuelles

Les charges attribuées aux différents atomes figurent au Tableau V.

Nous avons alors fait varier  $q$ ,  $q_1$  et  $q_2$ . Compte-tenu de la validité physique limitée d'un tel modèle, nous n'avons retenu que les résultats indépendants des charges attribuées. Nous n'avons, en particulier, attaché aucune valeur aux effets quadrupolaires déduits de ce modèle. Un tel calcul confirme la similarité des Fers I et II des deux carbures.

TABLEAU V

	Fe <sub>I</sub>	Fe <sub>II</sub>	Fe <sub>III</sub>	C
Fe <sub>3</sub> C	1	$q$	—	$-(1+2q)$
Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	1	$q_1$	$q_2$	$-(1+q_1+0.5q_2)$

Il fournit alors des relations caractéristiques des propriétés géométriques de ces deux réseaux.

(1) Quelle que soit la valeur de  $q$ , il y a toujours un axe principal relatif au Fer I de Fe<sub>3</sub>C qui est parallèle à l'axe  $c$ . (Ce résultat n'est pas surprenant, puisque les Fers I et les trois atomes de Carbone proches sont coplanaires, il est conforme à la présence de l'élément de symétrie  $m$  (Tableau I).

(2) De même un axe principal du Fer I de Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> fait toujours un angle voisin de 0° avec l'axe  $a$ .

(3) Quelles que soient les valeurs de  $q_1$  et  $q_2$ , il existe deux systèmes d'axes principaux pour les Fers I et II de Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> alors qu'il n'y en a qu'un seul de Fer III.

Ainsi, la moitié des Fe I (ou Fe II) ont leurs axes principaux tels que :

$$j = \text{I ou II} \quad V_{xx}^j \begin{cases} \alpha_1^j \\ \beta_1^j \\ \gamma_1^j \end{cases} \quad V_{yy}^j \begin{cases} \alpha_2^j \\ \beta_2^j \\ \gamma_2^j \end{cases} \quad V_{zz}^j \begin{cases} \alpha_3^j \\ \beta_3^j \\ \gamma_3^j \end{cases} \quad (4)$$

alors que pour l'autre moitié :

$$V_{xx}^j \begin{cases} \alpha_1^j \\ \pi - \beta_1^j \\ \gamma_1^j \end{cases} \quad V_{yy}^j \begin{cases} \alpha_2^j \\ \pi - \beta_2^j \\ \gamma_2^j \end{cases} \quad V_{zz}^j \begin{cases} \pi - \alpha_3^j \\ \beta_3^j \\ \pi - \gamma_3^j \end{cases} \quad (5)$$

où  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont les angles qui repèrent la direction des axes principaux du tenseur G.C.E. des atomes de fer  $j$  avec les axes  $a'$ ,  $b$ ,  $c$  (Fig. 7b) (l'axe  $a'$  est perpendiculaire au plan  $(b, c)$  et fait 7°44' avec  $a$ ). Des relations semblables sont obtenues pour Fe<sub>3</sub>C. L'existence de plusieurs orientations d'axes principaux pour un même type d'atome est d'ailleurs commune à de nombreuses structures.

*Applications de ce modèle: Fe<sub>3</sub>C*

L'effet quadrupolaire observé au dessous de  $T_c$  est faible, le facteur angulaire de la relation (1) est donc voisin de zéro. Ceci n'est possible

que si l'axe principal parallèle à  $c$  n'est pas l'axe  $V_{zz}^I$ . Comme le champ hyperfin  $H$  est parallèle à  $c$ , l'angle  $\theta_I$  vaut  $\pi/2$ ;  $\varepsilon_I$  est faible si  $\phi_I = 0$  ou  $\pi$  soit :

$$\varepsilon_I = \frac{\varepsilon_0^I}{2} (\eta_I - 1). \quad (6)$$

Nous formulons donc l'hypothèse suivante: l'axe principal  $V_{xx}$  relatif au Fer I est porté par l'axe  $c$ , le paramètre d'asymétrie  $\eta_I$  est élevé et proche de 1 (de l'ordre de 0.8, 0.9).

L'utilisation des diagrammes de Kündig (15) montre qu'il y a un très bon accord entre les positions des raies et celles qui sont déduites de ces diagrammes pour  $\eta \geq 0.8$ ,  $\theta = 90^\circ$  et  $\phi = 0^\circ$ .

Cette hypothèse diffère de celle de Ron *et al.* (6) qui avaient pris  $\eta = 0$  pour les Fers I et II.

Des orientations aussi remarquables que celles que nous obtenons pour le Fer I ne sont pas valables pour le Fer II.

Au contraire, l'angle  $\theta_{II}$  varie avec  $q$ . Il reste cependant voisin de 110°, sauf pour  $-1 \leq q \leq -0.3$ . Pour cette valeur de  $\theta$

$$\varepsilon_{II} = e_0^{II} (0.442\eta_{II} \cos 2\phi_{II} - 0.324). \quad (7)$$

Cette relation, donnée à titre indicatif, conduit à l'hypothèse que  $\eta_{II} \neq 0$ , comme  $\eta_I$ .

*Application au cas de Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>*

Nous discuterons le cas où il y a une direction de spin commune aux atomes de fer (I ou II) définis par (4) et (5).

L'existence de deux sites II, et d'un site I, dans l'état magnétique, jointe à celle de deux systèmes d'axes principaux des Fers I et II dûs aux symétries cristallines, permet de faire des hypothèses sur les directions des spins des Fers I et II.

En effet, une direction arbitraire du champ hyperfin devrait conduire à deux sites I et deux sites II en proportions égales. Comme le site I n'est pas dédoublé, il en résulte que la direction du champ hyperfin  $H_I$  doit se situer dans des régions de l'espace bien définies.

Il faut déjà noter que le rapport des populations des sites II-1 et II-2 est en accord avec celui mis en évidence par les relations (4) et (5).

Soient  $\alpha^j$ ,  $\beta^j$ ,  $\gamma^j$  ( $j = \text{I ou II}$ ) les angles que fait le champ interne du fer  $j$  avec les axes



$a'$ ,  $b$ ,  $c$ . La relation (1) permet de calculer la différence  $\Delta\varepsilon_j$  d'effets quadrupolaires entre les atomes de fer définis par la relation (4) et ceux définis par (5).

$$j = \text{I ou II} \quad \Delta\varepsilon_j = 2 \varepsilon_0^j \cos \beta_j [K_1^j \cos \alpha^j + K_2^j \cos \gamma^j] \quad (8)$$

avec:

$$\begin{cases} K_1^j = (3 + \eta_j) \cos \alpha_3^j \cos \beta_3^j + 2 \eta_j \cos \alpha_1^j \cos \beta_1^j \\ K_2^j = (3 + \eta_j) \cos \gamma_3^j \cos \beta_3^j + 2 \eta_j \cos \gamma_1^j \cos \beta_1^j. \end{cases} \quad (9)$$

Pour  $\beta_j$  et  $\beta_3^j$  fixés,  $|\Delta\varepsilon_j|$  maximum vaut:

$$\begin{cases} \Delta\varepsilon_j^M = \frac{|\varepsilon_0^j (3 + \eta_j) \sin 2\beta_j \sin 2\beta_3^j|}{2} & (\beta_3^j \neq \pm\pi/2) \\ \Delta\varepsilon_j^M = |\eta_j \varepsilon_0^j \sin 2\beta_j| & (\beta_3^j = \pm\pi/2). \end{cases} \quad (10)$$

Les relations (8) et (9) montrent que les sites ne sont pas dédoublés ( $\Delta\varepsilon_j = 0$ ) si l'axe  $V_{ii}^j$  ( $i = x, y, z$ ) est parallèle à  $b$  ( $K_1^j = K_2^j = 0$ ) ou si les directions des spins des atomes de fer sont situées dans le plan ( $a, c$ ) ( $\beta_j = \pi/2$ ) ou selon  $b$  ( $\alpha_j = \gamma_j = \pi/2$ ). C'est ce dernier cas qui est observé dans la cémentite. Comme nous l'avons déjà souligné, un des axes principaux du Fer I est proche de  $a$ . Si nous faisons l'hypothèse que cet axe est  $V_{xx}^I$ , comme pour Fe<sub>3</sub>C, alors  $\alpha_3^I \simeq \pi/2$ ,  $\beta_1^I = \pi/2$ ,  $\alpha_1^I \simeq 0$ ,  $\gamma_1^I \simeq \pi/2$ . Dans ce cas  $K_1^I \simeq 0$  (9). La relation (8) montre alors que le site I n'est pas dédoublé pour:

$$\cos \beta^I \cos \gamma^I \simeq 0. \quad (11)$$

Si de plus, l'axe  $V_{zz}^I$  est selon  $b$  ou  $c$  ( $K_1^I = K_2^I = 0$ ), la faible valeur de  $\varepsilon_I$  (Tableau III) montre que, comme pour la cémentite, la direction des spins des Fers I serait parallèle à  $a$  ou très proche de  $a$ . En conclusion, les directions des spins des atomes de Fer I sont situées:

- soit dans le plan ( $a, c$ )
- soit dans le plan ( $a, b$ ) (hypothèse sur  $V_{xx}^I$ )

(ou au voisinage immédiat de ces plans).

Pour le fer II, écrivons que  $\Delta\varepsilon_{II}^M$  (10) est au moins égal à  $\Delta\varepsilon_{II}$  expérimental (Tableau III). Soit:

$$|\sin 2\beta^{II}| \geq \left| \frac{2 \Delta\varepsilon_{II}}{\varepsilon_0^{II} (3 + \eta_{II}) \sin 2\beta_3^{II}} \right|. \quad (12)$$

TABLEAU VI

$\eta_{II} = 0$	$\eta_{II} = 0.5$	$\eta_{II} = 1$
$35^\circ \leq \beta_{II} \leq 55^\circ$	$28^\circ \leq \beta^{II} \leq 62^\circ$	$27^\circ \leq \beta_{II} \leq 63^\circ$

Toutes les quantités du second membre sont connues sauf  $\eta_{II}$  et  $\sin 2\beta_3^{II}$ . La relation (12) permet alors de déduire les domaines angulaires dans lesquels doit se situer  $\beta^{II}$ . Le domaine d'ouverture maximum est obtenu pour  $|\sin 2\beta_3^{II}| = 1$ . Les calculs G.C.E. donnent d'ailleurs une valeur toujours proche de 1. Ainsi à 4°K, nous obtenons (Tableau VI).

Ces valeurs (et celles que l'on obtient en ajoutant 90°) permettent d'obtenir deux cônes entre lesquels doivent être situées les directions des spins des Fers II.

Si le carbure de Hägg est ferromagnétique, la discussion précédente montre que la direction commune des spins serait dans le plan ( $a, b$ ) ou dans son voisinage immédiat.

S'il n'existait qu'un site II, il ne pourrait y avoir qu'une seule direction de spin pour le Fer II, soit dans le plan ( $a, c$ ), soit selon  $b$ . Les conclusions que l'on peut tirer, dans le cas où il existe plusieurs directions de spins pour un même type d'atome, sont trop générales pour être présentées.

Notons enfin que  $\Delta\varepsilon_{II}$  (Tableau III) varie avec la température et semble tendre vers une valeur de l'ordre de 0.16 mm/s. Ce phénomène traduit une réorientation des spins avec la température.

La mauvaise connaissance des paramètres hyperfins du site III ne permet pas une discussion détaillée. S'il existe deux types de sites III, il y a alors au moins deux directions de spins.

#### Comparaison des deux carbures

L'analogie structurale des deux carbures entraîne des propriétés physiques voisines.

Ainsi, les températures de Debye que nous obtenons sont très proches. Contrairement à l'hypothèse de Maksimov *et al.* (8), l'étude de Fasiska et Jeffrey (13) montre que les propriétés vibratoires des atomes de Fer I et II de Fe<sub>3</sub>C sont pratiquement identiques. Les distances fer-carbone (Tableau I) des Fers I

et II des deux carbures sont respectivement très proches. Une faible différence des propriétés vibratoires des Fers I et II de  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  serait alors plutôt liée aux atomes de fer. Comme les distances  $\text{Fe}_I\text{-Fe}$  sont légèrement plus grandes que les distances  $\text{Fe}_{II}\text{-Fe}$ , nous serions amenés à supposer que les sites I et II correspondent respectivement aux Fers I et II. En effet, le rapport  $A_{II}/A_I$  (Tableau III) est en accord avec  $\theta_{II} > \theta_I$ , surtout à haute température. Cette identification rejoint celle que nous avons tirée des effets quadrupolaires et diffère de celle de Maksimov *et al.* (8).

Bernas *et al.* (2) ont montré, qu'à la température ambiante, le rapport du champ hyperfin moyen  $\bar{H}$  au moment magnétique moyen  $\bar{\mu}$  vaut  $130 \text{ kOe}/\mu_B$ . Cette relation est également vérifiée à  $4^\circ\text{K}$  où ce rapport vaut  $(130 \pm 2) \text{ kOe}/\mu_B$ .

### Remerciements

Nous remercions Monsieur B. Schmitt du Laboratoire de Génie Métallurgique de l'E.N.S.M.I.M. qui nous a fourni les échantillons de cémentite extraite et Monsieur F. Mesnil du Laboratoire de Chimie Structurale de l'Université de Bordeaux I qui a effectué les spectres de  $\text{Fe}_3\text{C}$  et  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  à  $4^\circ\text{K}$ .

### Bibliographie

1. T. SHINJO, F. ITOH, H. TAKAKI, Y. NAKAMURA, AND N. SHIZAKONO, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1252 (1964).
2. H. BERNAS, I. A. CAMPBELL, AND R. FRUCHART, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 17 (1967).
3. G. P. HUFFMAN, P. R. ERRINGTON, AND R. M. FISHER, *Phys. Status Solidi* **22**, 473 (1967).
4. H. INO, T. MORIYA, F. FUJITA, Y. MAEDA, Y. ONO, AND Y. INOKUTI, *J. Phys. Soc. Japan* **25**, 88 (1968).
5. Z. MATHALONE, M. RON, AND H. SCHECHTER, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 32 (1970).
6. M. RON AND Z. MATHALONE, *Phys. Rev. B* **4**, 774 (1971).
7. U. GONSER, M. RON, H. RUPPERSBERG, W. KEUNE, AND A. TRAUTWEIN, *Phys. Status Solidi (a)* **10**, 493 (1972).
8. Y. V. MAKSIMOV, I. P. SUZDALEV, AND R. A. ARENTS, *Sov. Phys. Solid State* **14**, 2832 (1973).
9. R. A. ARENTS, Y. V. MAKSIMOV, I. P. SUZDALEV, V. K. IMSHENNIK, AND Y. F. KRUPYANSKIY, *Phys. Met. Metallography*, **36**, 46 (1973).
10. B. SCHMITT, *Thèse d'Etat, Nancy* (1971).
11. J. P. SENATEUR, *Ann. Chim.* **2**, 103 (1967).
12. G. LE CAER, *Thèse d'Etat, Nancy* (1974).
13. E. FASISKA AND G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr.* **19**, 463 (1965).
14. P. BLUM AND R. PAUTHENET, *C.R. Acad. Sci.* **237**, 1501 (1953).
15. W. KÜNDIG, *Nucl. Instrum. Methods* **48**, 219 (1967).