



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>

A Monsieur le Professeur J.P. Lonchamp
Président de l'Université de Metz,
en hommage respectueux et reconnaissant.

C. Baltzinger

THÈSE

présentée

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

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES

par

Christiane BALTZINGER

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19740235
Cote	S/M3 74/7
Loc	Rez-de

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE L'ATTAQUE DES CRISTAUX EN RELATION AVEC LEUR STRUCTURE : CAS PARTICULIER DE L'HÉMATITE

Soutenue le 19 octobre 1974 devant la Commission d'examen :

MM. S. GOLDSZTAUB Président

R. KERN
P. HARTMAN
J.-M. BLOCH
R. BARO

Examineurs



Président : M. LONCHAMP Jean-Pierre

U. E. R. "Sciences Exactes et Naturelles"

Directeur : M. RHIN Georges

PROFESSEURS :

M. LONCHAMP	Jean-Pierre	T.T.P. Physique
M. BARO	Raymond	T. Physique
Mme CAGNIANT	Denise	P.S.C. Chimie
M. LERAY	Joseph	P.S.C. Physique
M. BLOCH	Jean-Michel	T. Chimie
M. KLEIM	Roland	P.S.C. Physique
M. CHARLIER	Alphonse	P.S.C. Physique
M. TAVARD	Claude	P.S.C. Physique
M. WENDLING	Edgar	P.S.C. Chimie
M. PELT	Jean-Marie	T. Biologie végétale

MAITRES DE CONFERENCES :

M. CERTIER	Michel	Physique
M. WEBER	Jean-Daniel	Mécanique
M. BAUDELET	Bernard	Physique
M. CARABATOS	Constantin	Physique
M. FALLER	Pierre	Chimie
M. JOUANY	Jean-Michel	Toxicologie
M. RHIN	Georges	Mathématiques
Mme SEC	Antoinette	Mathématiques
M. DAX	Jean-Pierre	Mathématiques
M. SCHMITT	Bruno	Mathématiques
M. PIHAN	Jean-Claude	Biologie

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE :

M. YUEN	Ping Cheng	Mathématiques
---------	------------	---------------

CHARGE D'ENSEIGNEMENT :

Mme SCHWARTZBROD	Janine	Microbiologie
------------------	--------	---------------

A mes parents

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie Structurale de l'Université de Metz, sous la direction de Monsieur le Professeur R. BARO, qui a bien voulu m'accueillir et m'aider en toutes circonstances. Je suis très heureuse de pouvoir lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée, et pour les conseils prodigués au cours de nombreuses discussions.

Toute ma gratitude va à Mademoiselle M. PEREY, Professeur, qui m'a initiée et fait prendre goût à la recherche. Son exemple et son affection m'ont constamment soutenue.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur le Professeur S. GOLDSZTAUB qui a pris part à ma formation de Chercheur et n'a jamais cessé de manifester son intérêt pour mes activités au cours de mes années de recherche. Ses critiques et suggestions au cours de la rédaction de ce texte m'ont été très utiles.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur P. HARTMAN qui a bien voulu me recevoir et me faire bénéficier de ses connaissances. Je lui suis extrêmement reconnaissante de l'intérêt qu'il a témoigné à mes recherches et des suggestions constructives qu'il m'a faites.

Je tiens à exprimer ma très vive reconnaissance à Monsieur le Professeur R. KERN d'avoir bien voulu accepter de participer au jury malgré ses lourdes charges.

Toute ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur J.M. BLOCH pour ses conseils et son aide. Nous avons en particulier pu effectuer les dosages chimiques dans son Laboratoire.

Je remercie également les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire de Métallurgie Structurale qui par leur sympathie et leur aide ont contribué à la réussite de ce travail.

Je remercie chaleureusement Madame M.F. BECKER pour son aide efficace, en particulier dans la partie expérimentale.

Je remercie particulièrement Madame J. BLUMBERGER pour la patience admirable qu'elle a manifestée dans l'établissement de nombreux histogrammes, Messieurs J.M. PROTH et A. VADON pour la programmation des calculs d'énergie, Monsieur A. THIL pour la qualité exceptionnelle des figures et la réalisation de ce texte, Mademoiselle M.T. PAYSANT pour le soin apporté à la présentation du texte, ainsi que toutes les personnes ayant participé à son impression.

*"L'essentiel, avant de lire, est de se
mettre en face des faits, d'observer, expéri-
menter et réfléchir..."*

G. FRIEDEL

TABLE DES MATIERES

PAGES

INTRODUCTION

I. POSITION DU PROBLÈME	3
1. GENERALITES	3
2. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DE L'HEMATITE	8
2.1. Maille Structurale	10
2.2. Maille morphologique, correspondance avec la maille structurale	13
2.3. Projection stéréographique de la structure	15
2.4. Disposition des ions par rapport à la face examinée	16
2.5. Energie de liaison entre les ions	16
2.6. Morphologie	17
3. CHOIX DES FACES	18
II. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	21
1. CRISTAUX UTILISES	21
1.1. Origine	21
1.2. Pureté	21
1.2.1. Pureté globale	21
1.2.2. Pureté superficielle	22
1.3. Repérage des faces	23
2. ATTAQUE DES CRISTAUX	25
2.1. Agents et conditions d'attaque	25
2.2. Etude quantitative globale : cas particulier de l'attaque par HCl	26
2.3. Moyens d'étude des figures de corrosion	28
2.3.1. Microscopie optique	28
2.3.1.1. Observation en contraste interférentiel .	28
2.3.1.2. Mesure des dénivellations par interféromé- trie	29
2.3.2. Microscopie électronique à balayage	30
2.3.3. Microscopie électronique par transmission (classique).....	32

III. RÉSULTATS	33
1. ETUDE QUANTITATIVE DE L'ATTAQUE DES FACES	33
2. ETUDE DES FIGURES DE CORROSION	43
2.1. Faces {01.2}	43
2.1.1. Résultats expérimentaux	47
2.1.1.1. Etude du contour dans la face	47
2.1.1.2. Progression de l'attaque en profondeur.	65
2.1.2. Interprétation de la forme des figures de corrosion	67
2.1.2.1. Etude géométrique	68
2.1.2.2. Influence de l'énergie de liaison entre les "molécules" du cristal	81
2.1.2.3. Influence du réactif d'attaque	88
2.2. Etude des faces (00.1)	105
2.2.1. Forme des figures de corrosion	105
2.2.1.1. Description générale	105
2.2.1.2. Figures de corrosion en creux	112
2.2.1.3. Figures de corrosion en relief	113
2.2.2. Interprétation des résultats	126
2.2.2.1. Contour dans le plan (00.1) et orien- tation générale des figures	126
2.2.2.2. Pentés des facettes des figures	132
2.3. Etude des autres faces	137
2.3.1. Faces {10.4}	137
2.3.1.1. Forme des figures de corrosion	142
2.3.1.2. Interprétation des résultats	144
2.3.2. Faces {11.0}	148
2.3.3. Face (11.3)	151
2.3.3.1. Forme des figures de corrosion	151
2.3.3.2. Interprétation des résultats	159
RÉSUMÉ ET CONCLUSION	165

APPENDICE

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Lorsqu'un cristal est exposé à l'action ménagée d'une vapeur ou d'un liquide capables de l'attaquer, ses faces ne restent pas parallèles à elles-mêmes mais apparaissent (par exemple à l'observation au microscope optique) comme parsemées de petits dessins. Ces figures sont appelées figures de corrosion, figures d'attaque, "Aetzfiguren", "etch figures".

Elles ont généralement la même allure sur une même plage d'observation ; leurs parois sont composées de facettes plus ou moins incurvées qui se déplacent au cours de l'attaque à des vitesses qui dépendent de leur orientation. L'examen des figures de corrosion constitue donc une méthode puissante pour étudier la sélectivité de l'attaque.

Rappelons que les minéralogistes ont longtemps utilisé la symétrie des figures de corrosion sur certaines

faces cristallines pour préciser la symétrie du réseau cristallin (dans le cadre des 10 groupes de LAUE).

Le problème de l'attaque des cristaux a été soulevé dès 1817, mais est encore mal connu.

Les principales questions qui se posent sont les suivantes :

1) Pourquoi, pour un même agent et une même durée d'attaque la forme et la dimension des figures ne sont-elles souvent pas les mêmes sur une même face et encore moins d'un cristal à l'autre de la même espèce ?

2) Pourquoi n'observe-t-on sur certains types de faces que des figures en creux, sur d'autres que des figures en relief, ou encore simultanément des figures en creux et en relief ?

3) Quelles sont les arêtes et les facettes qui limitent les figures ?

4) Quel est finalement le mécanisme de l'attaque ?

Dans ce travail, nous avons étudié l'exemple de l'hématite en nous efforçant de relier les phénomènes observés à la structure du cristal.

Dans la première partie nous rappellerons la structure de l'hématite et ses représentations pour les utiliser dans la seconde partie lors de l'étude de la forme et de l'évolution des figures de corrosion.

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME

I. POSITION DU PROBLEME

1. GENERALITES

La notion de symétrie dans les phénomènes a été exprimée par Pierre CURIE⁽¹⁾ en 1884 : "la symétrie de la cause doit être sous-groupe ou tout au plus groupe de la symétrie de l'effet".

L'étude de l'attaque des cristaux a été abordée de deux manières :

- soit par l'attaque de sphères (concaves ou convexes)
- soit par l'attaque des faces.

Nous avons retenu cette seconde méthode.

Elle a été utilisée pendant longtemps comme moyen d'investigation de la symétrie du cristal (méthode très intéressante avant l'utilisation des techniques de diffraction des rayons X). En effet, il était admis que la symétrie des figures de corrosion reflétait la symétrie de la face.

Certaines anomalies n'ont pu être expliquées que lorsque FRIEDEL⁽²⁾ établit en 1927 "que ce qui intervient dans la détermination des formes cristallines (croissance ou corrosion), ce n'est pas la seule symétrie du cristal, mais bien la combinaison des deux symétries du cristal et de la solution".

Les travaux de ROYER⁽³⁾ en 1930 montrent très clairement que la symétrie du phénomène de l'attaque dépend non seulement de la symétrie du cristal mais résulte de la symétrie de l'ensemble cristal + milieu.

Enfin les travaux de SHOCKLEY et READ^(4,5) en 1949 ont permis d'établir une corrélation entre points d'émergence des dislocations et localisation des figures de corrosion ; ces travaux ont été précédés par les observations de LACOMBE et BEAUJARD^(6,7).

Dès 1894, BAUMHAUER⁽⁸⁾ a effectué une synthèse des travaux et bien posé le problème. Selon lui :

- Les formes des figures sur une même face sont semblables ; elles dépendent du type de faces et de l'agent d'attaque (nature, concentration, température).

- Le nombre des figures augmente avec la durée de l'attaque ; elles grandissent en s'arrondissant et en perdant en netteté, jusqu'à se rapprocher suffisamment pour que les facettes de creux voisins se rencontrent en formant des monticules de formes régulières ; ces derniers se forment facilement sur les faces qui opposent une faible résistance à l'agent d'attaque c'est-à-dire où les figures en creux sont rapidement présentes.

- Certaines faces d'un cristal ne présentent que des figures en relief lorsque simultanément des faces de types différents du même cristal présentent des figures en creux nettes.

- La forme des figures, en creux ou en relief, est

en relation avec la symétrie de la face.

- L'intersection des facettes avec la face attaquée peut correspondre à une rangée cristallographique ; ces facettes seraient donc probablement des faces vicinales.

De nouvelles mises au point ont été effectuées au cours des années qui ont suivi. Citons entre autres FRIEDEL⁽⁹⁾ en 1926, HONESS⁽¹⁰⁾ en 1927, et SEIFERT⁽¹¹⁾ en 1928.

Enfin, en 1961, JOHNSTON⁽¹²⁾ publie une synthèse sur les études effectuées sur la formation des figures de corrosion dues aux dislocations dans les cristaux non métalliques.

Notons les points suivants :

- Une correspondance biunivoque entre figure de corrosion et dislocation a été établie, que la dislocation soit du type vis ou du type coin. Les rangées de figures serrées peuvent être interprétées.

- L'attaque peut être nettement modifiée par les impuretés : soit favorisée, soit inhibée.

- Les facettes des figures ne correspondent généralement pas à des plans d'indices simples ; les parois sont souvent arrondies et varient avec la composition de l'agent.

- L'observation de la progression en profondeur des figures pyramidales permet de suivre une dislocation, mais un précipité filamenteux provoquera la formation des mêmes figures.

Les figures à fond plat correspondraient à une disparition du défaut au lieu où elles se sont formées. Les figures présentant des marches seraient dues à des précipités en cascade ou à un précipité intermittent le long d'une dislocation.

ZARKA⁽¹³⁾ a montré par topographie aux rayons X de la dolomite et de la magnésite que la forme des figures était indépendante du défaut et qu'en particulier certaines régions denses de figures correspondaient à des bandes d'impuretés.

Les avis des auteurs ne sont pas unanimes sur la cause de la formation des figures en relief :

- Soit qu'elles résultent de la jonction des figures en creux et que si elles présentent la symétrie de la face, ces figures correspondraient à des "growth hillocks"⁽¹⁴⁾.

- Soit qu'elles se forment aux dislocations sur lesquelles se seraient fixées des impuretés inhibitrices (l'attaque autour de ces sites est favorisée)^(15,16).

- Soit qu'elles seraient dues à une contamination de la surface et ne traduiraient pas la perfection intérieure du cristal. D'après BATTERMAN⁽¹⁷⁾ et IRVING⁽¹⁸⁾, la forme des figures en relief et en creux est une conséquence de la variation du degré de réactivité en fonction de l'orientation des facettes.

Depuis les études de KOSSEL⁽¹⁹⁾ et de STRANSKI⁽²⁰⁾, le modèle de surface correspondant à des marches de hauteur monoatomique est souvent utilisé ; la notion de travail moyen de séparation d'une unité de croissance permet de prévoir les sites les plus probables où sont localisés les phénomènes de croissance ou d'attaque d'un cristal. Les unités de croissance situées dans les sites de pas répétable seraient éliminées les premières, en entraînant le départ d'une rangée après l'autre. Il en résulte que les faces stables peuvent être éliminées par plans réticulaires successifs, d'où l'apparition de faces vicinales.

FRANK⁽²¹⁾ a proposé une théorie cinématique de l'attaque, théorie développée par CABRERA⁽²²⁾. Le mécanisme aurait lieu en deux étapes :

1) Création de marches de hauteur atomique ou moléculaire à partir du défaut.

2) Propagation de ces marches parallèlement à une face du cristal, à une vitesse indépendante de la vitesse de l'attaque au défaut. La vitesse à laquelle se déplace une marche dépend entre autres facteurs de la proximité d'autres marches mais l'hypothèse est qu'elle ne dépendra que de ce facteur là.

D'après IVES⁽²³⁾ les figures s'élargissent avec une vitesse indépendante du type de défaut mais les pentes des facettes dépendent des vitesses de l'attaque.

HULETT et YOUNG⁽²⁴⁾ ont montré que les gradins peuvent avoir des hauteurs très différentes tout en se déplaçant à la même vitesse ; ces gradins n'ont pas forcément une hauteur constante lors de la propagation.

En résumé, l'étude de l'attaque est complexe à cause du grand nombre de facteurs qui interviennent dans la formation et l'évolution des figures de corrosion. C'est l'ensemble de la symétrie et des défauts qu'il faut considérer ("Strukturempfindliche Eigenschaften").

C'est pourquoi il nous a paru indispensable d'aborder le problème par étapes successives, à commencer par l'un des facteurs essentiels, la structure du cristal.

2. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DE L'HEMATITE

Le sesquioxyde de fer, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, est connu sous différentes dénominations selon son aspect et son origine^(25, 26, 27, 28) : hématite (du grec hematites ce qui signifie couleur de sang), fer oligiste, oligiste, fer spéculaire, ocre rouge, "Eisenglanz", "Roteisenstein", "Blutstein", "kidney ore", etc. C'est un minéral de fer très répandu.

La structure de l'hématite a été décrite d'abord par BRAGG W.H. et W.L.⁽²⁹⁾ et précisée par MAUGUIN⁽³⁰⁾ puis par PAULING et HENDRICKS⁽³¹⁾. L'hématite appartient au groupe spatial $R\bar{3}c$. La maille rhomboédrique élémentaire contient 4 Fe^{3+} et 6 O^{2-} .

Avant ces travaux, les ouvrages de référence indiquaient une maille rhomboédrique contenant un Fe_2O_3 ⁽³²⁾. Par raison de commodité de nombreux ouvrages continuent à s'y référer. Ainsi que le suggère DANA⁽²⁶⁾ nous désignerons par "maille structurale" la maille contenant 4 Fe^{3+} et 6 O^{2-} et par "maille morphologique" celle contenant 2 Fe^{3+} et 3 O^{2-} . La fig. 1 indique leur orientation relative.

La molécule Fe_2O_3 individualisée n'existe pas réellement dans la structure⁽³¹⁾. Nous avons cependant représenté sur la fig. 1 les groupements d'ions que nous désignerons par "molécules", dans les deux orientations différentes.

Dans la suite de ce travail nous utiliserons généralement les indices correspondant à la maille hexagonale structurale. Pour éviter toute confusion les plans et rangées seront cependant le cas échéant indexés comme suit :

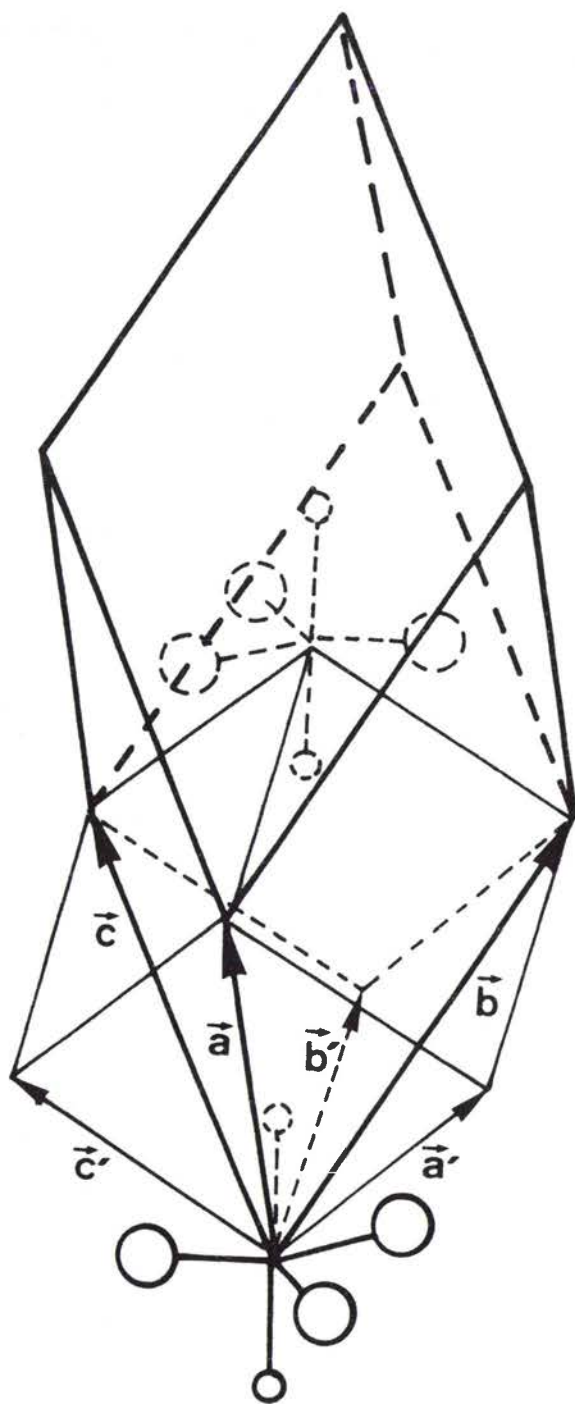


Fig. 1 : Correspondance entre la maille rhomboédrique structurale et la maille rhomboédrique morphologique et orientation des deux "molécules" Fe_2O_3 considérées.

○ Ions fer, ○ ions oxygène.

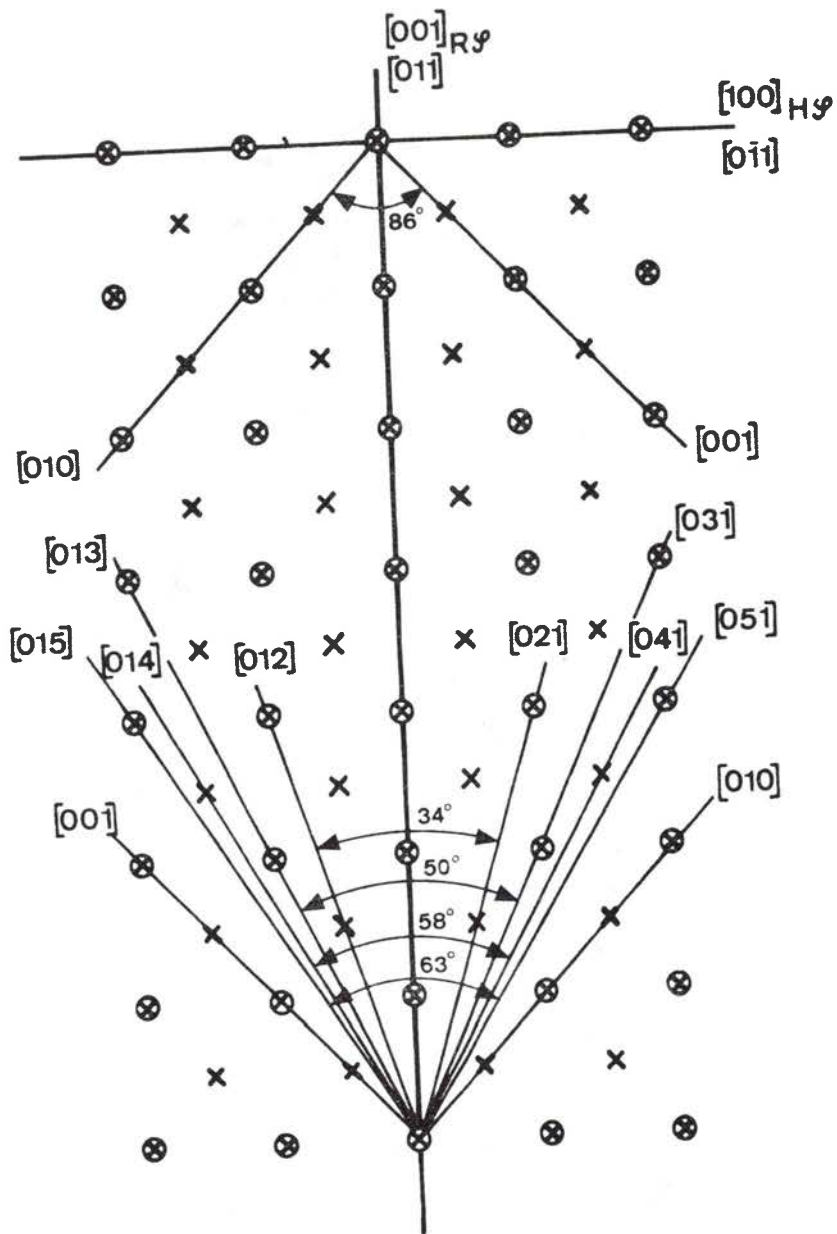


Fig. 31 : Disposition des centres des "molécules" Fe_2O_3 (X), et en particulier des noeuds du réseau (⊗), dans la face $(01.2)_{H\varphi}$ ou $(100)_{R\mathcal{M}}$. Sauf indication, les indices des rangées correspondent à la maille rhomboédrique morphologique.

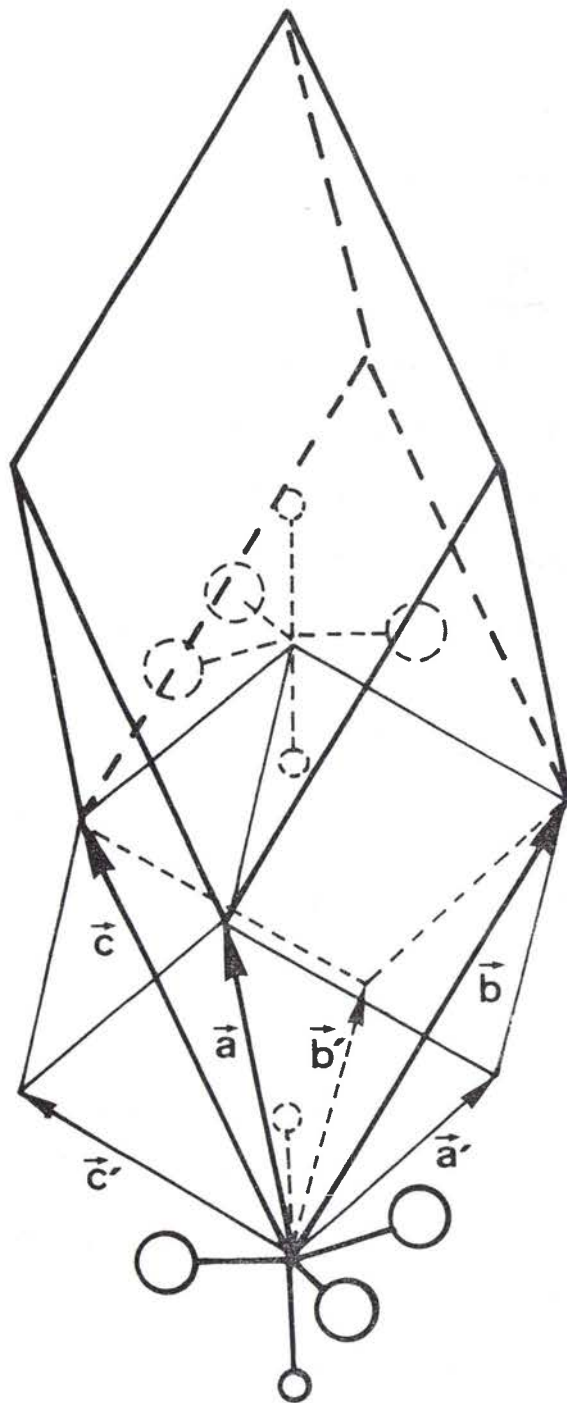


Fig. 1 : Correspondance entre la maille rhomboédrique structurale et la maille rhomboédrique morphologique et orientation des deux "molécules" Fe_2O_3 considérées.

○ Ions fer, ○ ions oxygène.

H $\longrightarrow$ maille hexagonale
 R $\longrightarrow$ maille rhomboédrique
 S $\longrightarrow$ maille structurale
 M $\longrightarrow$ maille morphologique

2.1. MAILLE STRUCTURALE

Les ions d'oxygène forment un empilement hexagonal compact approché ; les ions de fer occupent les deux-tiers des lacunes octaédriques du réseau de l'oxygène (fig. 2).

Par rapport aux vecteurs de base de la maille rhomboédrique structurale⁽³¹⁾, (fig. 1) , les coordonnées des ions de fer sont :

$$(w, w, w) \quad ; \quad (\bar{w}, \bar{w}, \bar{w})$$

$$\left(\frac{1}{2} - w, \frac{1}{2} - w, \frac{1}{2} - w\right) \quad ; \quad \left(\frac{1}{2} + w, \frac{1}{2} + w, \frac{1}{2} + w\right)$$

et celles des ions d'oxygène sont :

$$(u, \bar{u}, 0) \quad , \quad (\bar{u}, 0, u) \quad , \quad (0, u, \bar{u}) \quad ,$$

$$\left(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}\right) \quad , \quad \left(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u\right) \quad , \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u\right)$$

Il est souvent commode d'utiliser la maille multiple hexagonale qui en dérive (Appendice A1, fig. 3) ; elle contient six "molécules" Fe_2O_3 par maille. Les coordonnées des ions fer sont alors :

$$(0, 0, \bar{w}) \quad , \quad (0, 0, w)$$

$$(0, 0, \frac{1}{2} - w) \quad , \quad (0, 0, \frac{1}{2} + w)$$

et celles des ions d'oxygène sont :

$$(u, 0, 0) \quad , \quad (\bar{u}, \bar{u}, 0) \quad , \quad (0, u, 0)$$

$$(\bar{u}, 0, \frac{1}{2}) \quad , \quad (u, u, \frac{1}{2}) \quad , \quad (0, \bar{u}, \frac{1}{2})$$

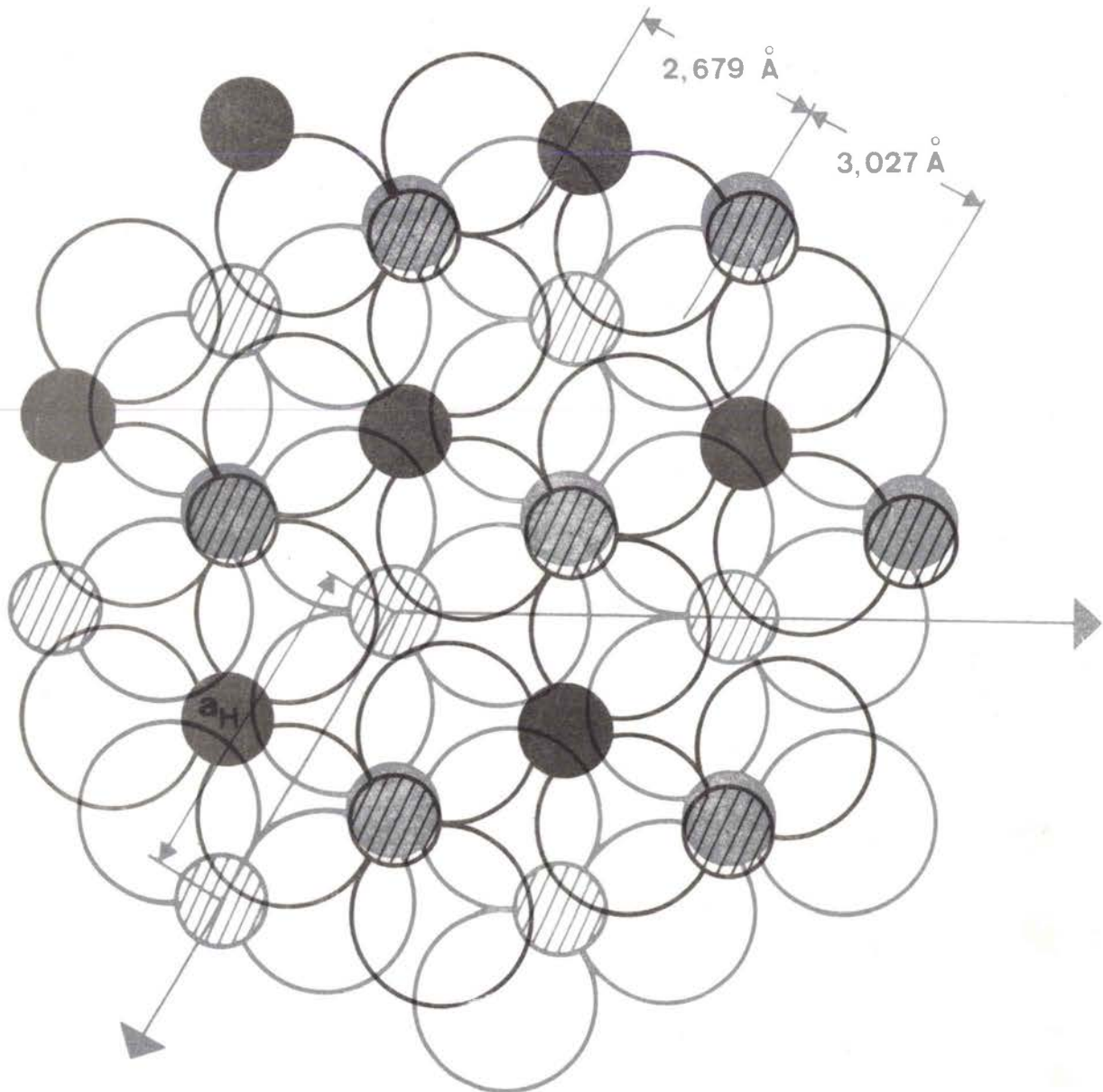


Fig. 2 : Position des ions oxygène  dans deux couches adjacentes parallèles à (00.1) et projection des ions fer.

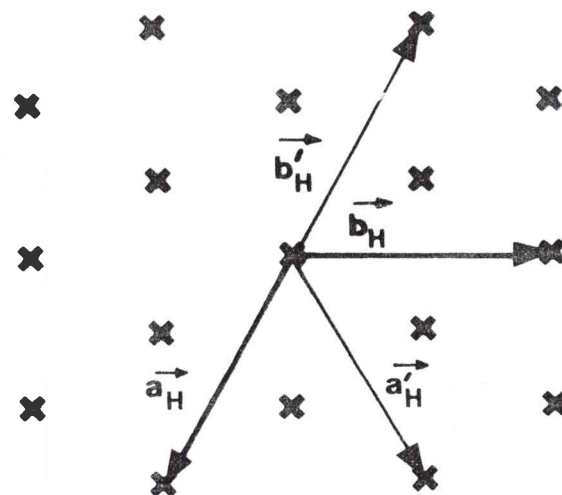
-  ions fer d'une "molécule" dont les ions oxygène sont dans la couche considérée.
-  ions fer d'une "molécule" dont les ions oxygène sont dans la couche supérieure.

Distances les plus courtes oxygène-oxygène dans un plan (00.1) : 2,679 Å et 3,027 Å.

Distances les plus courtes oxygène-fer : 1,941 Å et 2,119 Å.

Cotes ($\times c_H \mu$)

0,1 —
 $\frac{1}{3}$ —
 $\frac{2}{3}$ —
 0,1 —
 $\frac{1}{3}$ —
 $\frac{2}{3}$ —
 0,1 —



Cotes ($\times c_H \varphi$)

— 0, $\frac{1}{2}$, 1
 — $\frac{1}{6}$, $\frac{2}{3}$
 — $\frac{1}{3}$, $\frac{5}{6}$
 — 0, $\frac{1}{2}$, 1
 — $\frac{1}{6}$, $\frac{2}{3}$
 — $\frac{1}{3}$, $\frac{5}{6}$
 — 0, $\frac{1}{2}$, 1

Fig. 3 : Disposition des centres des "molécules" Fe_2O_3 en projection sur (00.1) avec indication de leur cote (entre 0 et C_H)

—— Maille structurale hexagonale (vecteurs de base $\vec{a}_H$ $\vec{b}_H$ $\vec{c}_H$)

—— Maille morphologique hexagonale (vecteurs de base $\vec{a}'_H$ $\vec{b}'_H$ $\vec{c}'_H$)

Les couches d'oxygène sont donc parallèles aux plans (0001) ; les ions de fer d'une même "molécule" se situent sur les axes ternaires.

Le tableau I indique les valeurs des paramètres déterminées entre autres par PAULING⁽³¹⁾, puis avec une plus grande précision par WILLIS et ROOKSBY⁽³³⁾ et BLAKE et al.⁽³⁴⁾, ainsi que les valeurs que nous en avons déduites.

Les différences entre les mesures ne sont pas déterminantes pour notre travail ; nous adopterons celles de BLAKE et al.⁽³⁴⁾ qui correspondent à des cristaux synthétiques.

La variation des paramètres avec la température^(33,35) est négligeable dans nos conditions expérimentales (entre 20°C et 109°C).

2.2. MAILLE MORPHOLOGIQUE, CORRESPONDANCE AVEC LA MAILLE STRUCTURALE

Nous appelons maille morphologique une maille rhomboédrique contenant une "molécule" Fe_2O_3 ; ses paramètres sont⁽³²⁾ :

$$\alpha_{R\mathcal{M}} = 85^\circ 42' \quad \text{et} \quad a_{R\mathcal{M}} = 3,70 \text{ \AA}$$

La maille multiple hexagonale⁽³⁶⁾ qui en dérive est telle que⁽²⁶⁾

$$\frac{c_H}{a_H} = 1,3652$$

d'où

$$c_{H\mathcal{M}} = 6,916 \text{ \AA}$$

et

$$a_{H\mathcal{M}} = a_{H\varphi}$$

Les couches d'oxygène sont donc parallèles aux plans (0001) ; les ions de fer d'une même "molécule" se situent sur les axes ternaires.

Le tableau I indique les valeurs des paramètres déterminées entre autres par PAULING⁽³¹⁾, puis avec une plus grande précision par WILLIS et ROOKSBY⁽³³⁾ et BLAKE et al.⁽³⁴⁾, ainsi que les valeurs que nous en avons déduites.

Les différences entre les mesures ne sont pas déterminantes pour notre travail ; nous adopterons celles de BLAKE et al.⁽³⁴⁾ qui correspondent à des cristaux synthétiques.

La variation des paramètres avec la température^(33,35) est négligeable dans nos conditions expérimentales (entre 20°C et 109°C).

2.2. MAILLE MORPHOLOGIQUE, CORRESPONDANCE AVEC LA MAILLE STRUCTURALE

Nous appelons maille morphologique une maille rhomboédrique contenant une "molécule" Fe_2O_3 ; ses paramètres sont⁽³²⁾ :

$$\alpha_{RM} = 85^\circ 42' \quad \text{et} \quad a_{RM} = 3,70 \text{ \AA}$$

La maille multiple hexagonale⁽³⁶⁾ qui en dérive est telle que⁽²⁶⁾

$$\frac{c_H}{a_H} = 1,3652$$

d'où

$$c_{HM} = 6,916 \text{ \AA}$$

et

$$a_{HM} = a_{H\varphi}$$

	PAULING ⁽³¹⁾	WILLIS et ROOKSBY ⁽³³⁾ (à 20° C)	BLAKE et al. ⁽³⁴⁾ (cristal de l'île d'Elbe)	BLAKE et al. ⁽³⁴⁾ (cristal synthétique)
u	0,292 ± 0,007		0,306	0,3072
w	0,1050 ± 0,0010		0,1053	0,1053
α_R	55°17'	55°15',8	55°13,7'	55°15,7'
a_R (Å)	5,420 ± 0,010	5,4271	5,4346	5,4279
a_H (Å)	5,028 ± 0,030	5,0345	5,038 ± 0,002	5,0346 ± 0,0008
c_H (Å)	13,730 ± 0,030	13,749	13,772 ± 0,012	13,752 ± 0,003
c_H/a_H	2,731 ± 0,06	2,7311	2,733 ± 0,015	2,731 ± 0,004

Tableau I : Valeurs des paramètres correspondant d'une part à la maille rhomboédrique structurale et d'autre part à la maille hexagonale structurale.

La connaissance de la correspondance entre les deux mailles (fig. 1) permet :

- d'abord de comprendre les ouvrages de référence utilisant d'ailleurs encore actuellement la maille morphologique, et en particulier tous ceux antérieurs à l'établissement de la structure par MAUGUIN⁽³⁰⁾, PAULING et HENDRICKS⁽³¹⁾.

- ensuite de mettre plus clairement en évidence certains aspects de nos travaux. En effet, la maille morphologique rhomboédrique ne contenant qu'une "molécule" par maille permet de tenir compte de toutes les "molécules" lors des attaques.

Pour établir cette correspondance, nous avons fait coïncider les axes $[111]$ des deux rhomboèdres et les faces $(100)_M$ et $(110)_P$.

En plaçant ces rhomboèdres en position directe⁽³⁷⁾, nous avons de même établi la correspondance entre les mailles multiples hexagonales qui leur correspondent ; précisons qu'alors les axes $[0001]$ sont communs et les faces $(10.1)_M$ et $(01.2)_P$ parallèles entre elles (fig.1).

Les relations utilisées sont indiquées en Appendice A2.

2.3. PROJECTION STEREOGRAPHIQUE DE LA STRUCTURE

La projection stéréographique est un moyen puissant de représenter simultanément l'orientation relative de tous les plans et de tous les axes. Inversement, elle permet d'identifier rapidement des plans et des axes dont l'angle avec des directions repérées est connu.

Il est commode d'utiliser (Appendice A3) la projection stéréographique de la structure suivant (00.1).

2.4. DISPOSITION DES IONS PAR RAPPORT A LA FACE EXAMINEE

A partir de la structure cristalline, on peut déterminer la position des ions par rapport à un plan réticulaire donné et construire ainsi un modèle constitué par les projections sur une face donnée des centres des "molécules", compte tenu de leur orientation.

Pour des faces équivalentes les représentations se déduisent les unes des autres par les opérations de symétrie correspondantes.

2.5. ENERGIE DE LIAISON ENTRE LES IONS

La liaison entre le fer et l'oxygène est principalement ionique⁽³¹⁾. Nous avons donc calculé les énergies de liaison entre les ions en supposant en première approximation que l'interaction est purement électrostatique.

L'énergie d'interaction entre deux ions a alors été calculée à l'aide de l'expression $\frac{z_1 z_2 e^2}{r_{12}}$, où

$z_1 e$ et $z_2 e$ sont les charges des ions, supposées ponctuelles
 r_{12} est la distance entre les centres des ions.

La valeur de l'énergie de liaison d'un nombre n d'ions i ($n = 5$ pour une "molécule" Fe_2O_3) avec un nombre N d'ions j du cristal est obtenue en additionnant les valeurs des énergies de liaison de chacun des ions i avec l'ensemble des ions j (Appendice A4).

2.6. MORPHOLOGIE

Lors de l'attaque des cristaux se manifeste l'influence des défauts (impuretés, dislocations, etc...). Il est donc important de connaître l'histoire du cristal.

Selon leur origine, les cristaux ont été formés en présence d'impuretés variées et dans des conditions de température et de pression différentes. Il en résulte que les formes connues de l'hématite sont très nombreuses. C'est ainsi que 413 dessins de cristaux sont reproduits⁽³⁸⁾ dans l'atlas de Goldschmidt (v. Eisenglanz). Un classement très important a été effectué par BIASCH⁽³⁹⁾ pour recenser les types de faces les plus fréquentes.

Parmi ces faces, la méthode des P. B. C. (Periodic Bond Chain) établie par HARTMAN et PERDOK^(40,41,42) permet de prévoir lesquelles sont du type F ("flat faces"). Ce classement a été effectué par HARTMAN⁽⁴³⁾ pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en 1962, puis par BESSIERES et al.^(44,45,46) en 1972 pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ce sont par ordre d'importance décroissant, les faces {01.2}, {11.0}, {11.3}, {10.4}, {10.1}, {00.1}.

Remarquons que l'ordre décroissant de l'épaisseur minimale d'une couche de croissance est $d_{01.2}$, $d_{10.4}$, $d_{11.0}$, $d_{00.6}$, $d_{11.3}$, $d_{20.2}$.^{*} En tenant compte de la densité des ions dans une telle couche, le classement serait alors {01.2}, {10.4}, {11.0}, {00.1}, {11.3}, {10.1}.

Cette dernière face n'a pas été observée sur les cristaux dont nous disposons.

*

Suivant la convention de HARTMAN nous désignons par $d_{nh, nk, nl}$ la distance entre deux plans parallèles à (h.k.l) distants de $\frac{d(h\ k\ l)}{n}$

3. CHOIX DES FACES

Nous avons examiné les faces F dont nous disposions. Ce choix est justifié par le fait que la liaison des ions d'une même couche d'épaisseur $d_{nh, nk, nl}$ est prépondérante par rapport à celle de la liaison avec la couche sous-jacente.

L'attaque de différentes faces devrait permettre, en reliant les observations aux modèles théoriques de la disposition des ions de fer et d'oxygène, d'identifier les arêtes et les facettes des figures de corrosion qui sont déterminantes.

La projection stéréographique (fig. 4) montre la disposition des faces étudiées. Ce sont les faces :

$\{0001\}$ (symétrie 3c)

selon SUNAGAWA (47,48) la croissance des cristaux s'effectue de préférence parallèlement à elles ; elles sont parallèles aux couches d'oxygène

$\{01\bar{1}2\}$ (miroir c)

C'est la face la plus dense et la plus stable^(43, 44, 45), c'est une face du rhomboèdre morphologique*

$\{10\bar{1}4\}$ (miroir c)

après $\{01.2\}$, c'est la face la plus dense mais non la plus stable

$\{11\bar{2}0\}$ (axe binaire perpendiculaire à la face)

les miroirs des faces $\{01.2\}$ et $\{10.4\}$ sont de ce type ; elles sont perpendiculaires aux couches d'oxygène

$\{11\bar{2}3\}$ (pas de symétrie)

elle permet donc d'étudier un cas général.

* Nous appellerons rhomboèdre morphologique un rhomboèdre qui coïncide avec une maille élémentaire morphologique et ayant à chacun de ses sommets une "molécule" Fe_2O_3 .

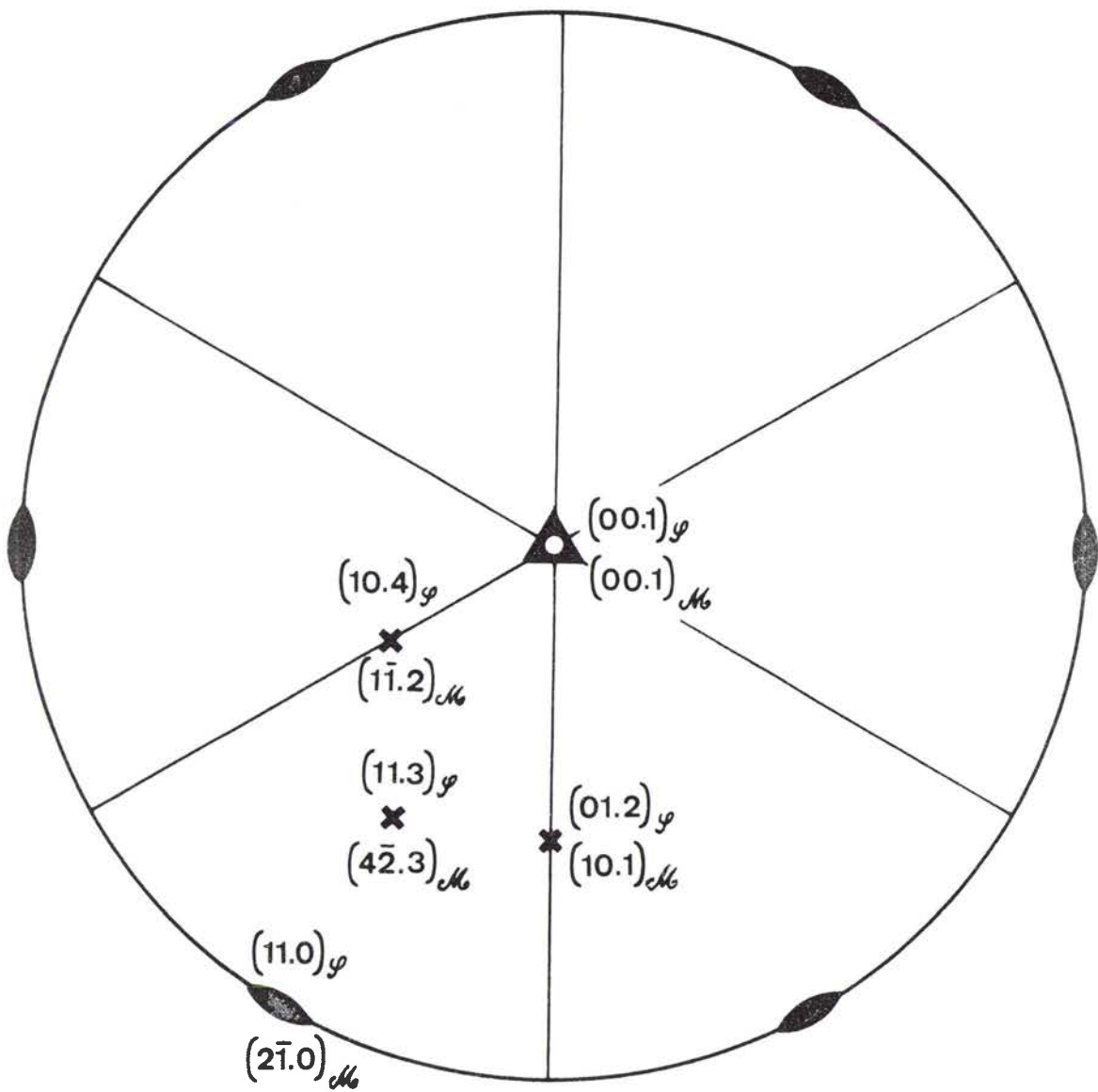


Fig. 4 : Projection stéréographique de l'hématite (groupe spatial $R\bar{3}c$) : faces étudiées.
Correspondance entre les indices des plans :

$\{00.1\}_\varphi$	$\longrightarrow$	$\{00.1\}_{M_6}$
$\{01.2\}_\varphi$	$\longrightarrow$	$\{10.1\}_{M_6}$
$\{10.4\}_\varphi$	$\longrightarrow$	$\{01.2\}_{M_6}$
$\{11.3\}_\varphi$	$\longrightarrow$	$\{22.3\}_{M_6}$
$\{11.0\}_\varphi$	$\longrightarrow$	$\{11.0\}_{M_6}$

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II. METHODES EXPERIMENTALES

1. CRISTAUX UTILISES

1.1. ORIGINE

Nous avons utilisé des cristaux provenant de divers endroits, en particulier de l'île d'Elbe, du Brésil, du Mexique, ainsi que des cristaux produits artificiellement par réaction de transport par J. BESSIERES^(44,49) :



1.2. PURETE

La pureté des cristaux varie avec leur origine. En effet, la localisation des impuretés et la nature des composés chimiques dont elles font partie dépend des conditions de croissance de ces cristaux. C'est en particulier le cas du rapport $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$.

1.2.1. PURETE GLOBALE

De nombreux ouvrages de référence indiquent les impuretés mises en évidence. Les principales seraient⁽⁵⁰⁾ SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 (sous forme d'ilménite s'il est en quantités notables), et un peu de FeO et MnO . Cette liste est bien entendu incomplète. Citons en particulier les analyses indiquées par DOELTER⁽²⁵⁾, SUNAGAWA⁽⁵¹⁾, BLAKE et COLL⁽³⁴⁾.

Nous-mêmes avons pu obtenir quelques analyses par spectrométrie de flamme* de quelques cristaux de même origine que ceux utilisés dans la suite de ce travail (île d'Elbe, Brésil, Mexique). Les principaux éléments présents sont Al et Si dans tous les cristaux. En plus ont été décelés Mg, Sn, Na, Ti, V, W.

Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons volumineux et ne révèlent pas la répartition des impuretés à la surface. Or c'est elle qui intervient lors de l'attaque des cristaux.

1.2.2. PURETE SUPERFICIELLE

Rappelons l'existence sur les cristaux naturels d'une couche superficielle irisée dont la nature est mal connue. On cite la limonite qui ne correspond à aucun composé bien défini⁽²⁶⁾ mais à un mélange d'oxydes de fer hydratés, ou encore l'oxyde Fe_2O_3 mal recristallisé. A la température ambiante, elle semble beaucoup plus soluble dans NO_3H concentré que dans HCl concentré. Elle est rapidement éliminée dans HCl bouillant.

Les impuretés ont été détectées soit avant, soit après élimination de cette couche superficielle irisée, par spectroscopie X au microscope électronique à balayage (analyseur à longueur d'onde dispersive ou analyseur non dispersif). Seuls les éléments de numéro atomique supérieur à celui du sodium peuvent être détectés. Citons, en plus de ceux déjà

* Nous remercions le Service de Chimie Analytique Appliquée du Commissariat à l'Energie Atomique pour ces analyses.

décelés précédemment (et dont certains l'ont été déjà par ailleurs, par d'autres auteurs sur des cristaux d'origine différente) P, S, K, Ni, Sc, Cr, Cu, Ca, etc. A l'état de trace, les éléments présents en surface peuvent être très nombreux. La fig. 5 en montre un exemple. Signalons cependant que les cristaux examinés présentent des zones déficientes en fer, jusqu'à 5% en poids de fer, déficience non expliquée par les impuretés (la présence de Fe_3O_4 ou de FeO se traduirait par un excès de fer).

1.3. REPERAGE DES FACES

Pour repérer les faces, il suffit de connaître la position de leur pôle sur la projection stéréographique. Pour cela il faut déterminer les angles des normales avec les normales aux faces de référence.

Nous avons utilisé :

1) Les rayons X.

- Diagrammes de LAUE en retour.

Un faisceau polychromatique de rayons X tombe en incidence normale sur la face. La longueur d'onde des radiations du faisceau réfléchi dépend de la distance réticulaire des plans réflecteurs. Nous avons comparé nos clichés aux clichés de référence dépouillés par J.J. HEIZMANN⁽⁵²⁾.

- Méthode du cristal tournant.

Un faisceau monochromatique de rayons X tombe en incidence rasante sur la face du cristal. En déterminant, à l'aide d'un compteur, la direction dans laquelle l'intensité

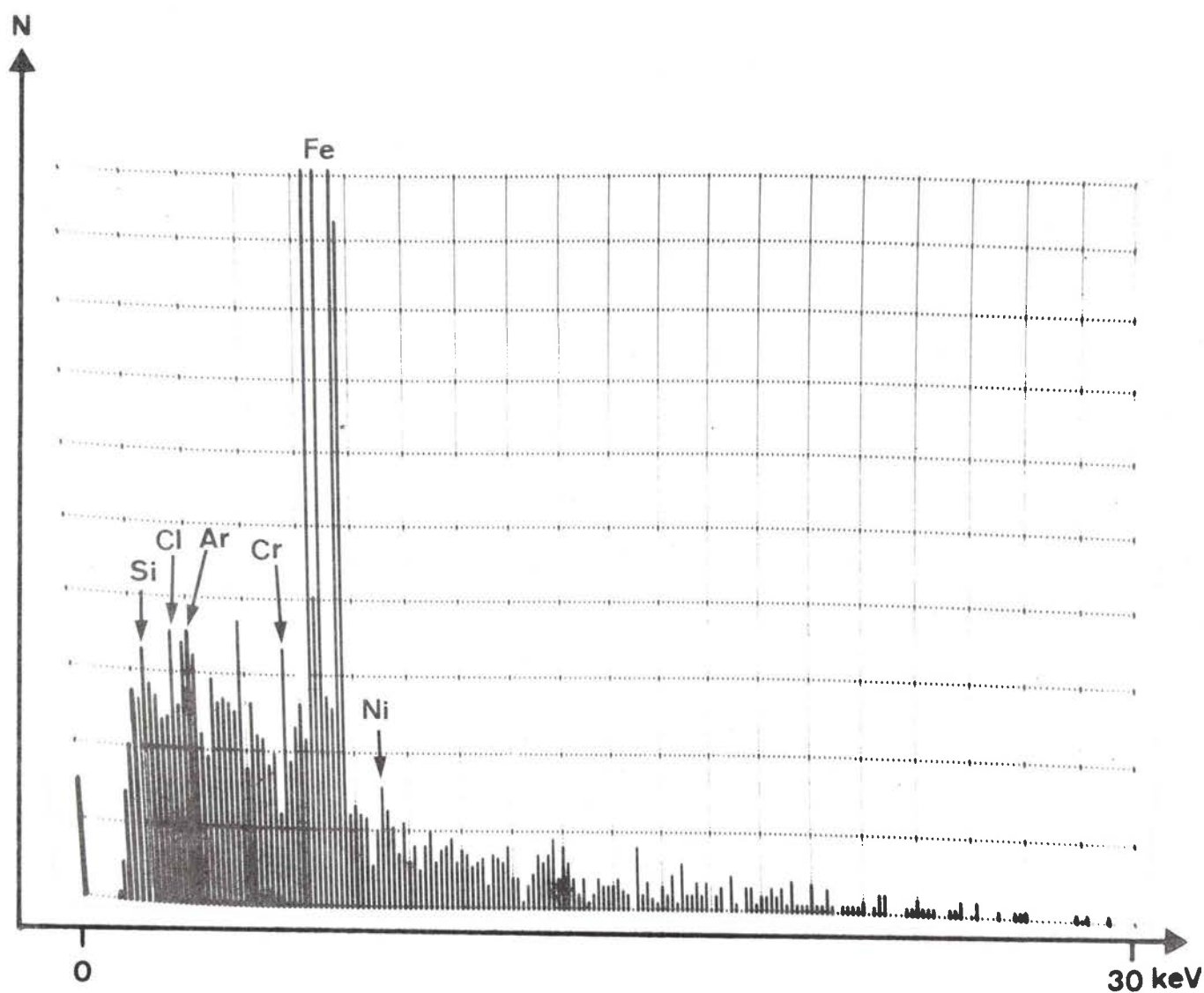


Fig. 5 : Analyse des impuretés à la surface d'un cristal d'hématite au microscope électronique à balayage muni d'un accessoire de spectrométrie X (système non dispersif) : N est le nombre d'impulsions enregistrées en fonction de l'énergie des rayons X émis.

des rayons X est maximale, la loi de BRAGG permet de calculer $d_{(hk.l)}$.

2) Le goniomètre optique.

Nous avons mesuré l'angle entre faces adjacentes à l'aide d'un goniomètre à un cercle.

3) La stéréométrie au microscope électronique à balayage^(53,54).

4) L'observation de la forme des figures de corrosion.

La mesure des angles entre les arêtes qui limitent les faces permet souvent de déterminer leur notation.

Signalons que l'habitude et les dessins de cristaux des ouvrages de référence permettent souvent d'identifier des formes fréquentes sans aucune manipulation.

2. ATTAQUE DES CRISTAUX

2.1. AGENTS ET CONDITIONS D'ATTAQUE

Le choix des agents d'attaque est conditionné par les facteurs suivants :

- Obtenir des figures de corrosion observables et bien formées.
- Obtenir un produit de réaction soluble dans l'agent d'attaque pour ne pas perturber les attaques ultérieures par une couche insoluble à la surface du cristal.

Les figures les mieux formées s'observent généralement sur les faces qui opposent une grande résistance à l'attaque. C'est le cas de l'hématite. Il est donc inutile d'ajouter un inhibiteur. Nous avons généralement utilisé l'acide chlorhydrique en solution aqueuse qui répond à ces conditions. De plus, une méthode sensible de dosage de la quantité de fer éliminée a pu être utilisée.

Après avoir utilisé HCl concentré pur à la température ambiante d'une part et à ébullition d'autre part, nous avons précisé les conditions de travail. Nous avons choisi l'azéotrope, à 20,2 % en masse, pour les raisons suivantes :

- Le dispositif expérimental est simple car la température d'ébullition à l'air libre est constante et égale à 109°C.
- La couche superficielle irisée de l'échantillon est très rapidement éliminée.
- L'ébullition entraîne une agitation à la surface attaquée et les figures de corrosion sont nettes.

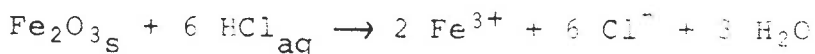
2.2. ETUDE QUANTITATIVE GLOBALE : CAS PARTICULIER DE L'ATTAQUE PAR HCl

Les échantillons attaqués à la température ambiante ont été nettoyés aux ultra-sons par l'acétone et enrobés dans la résine Mecaprex KM*. A cette température la quantité d'hématite éliminée est très faible et il faut utiliser un minimum d'acide pour pouvoir effectuer des dosages.

* de P.R.E.S.I. (Procédés et Equipement pour les Sciences et l'Industrie).

A ébullition, nous avons retenu le ciment Ultra-temp 516* après plusieurs essais ; il présente cependant des inconvénients : il nécessite un traitement thermique du cristal (l'ensemble est porté à 96°C pendant une nuit), le ciment est légèrement poreux et contient un peu de fer (éliminé d'ailleurs après la première attaque).

La réaction d'attaque est :



La méthode de dosage de la quantité de fer éliminée que nous avons utilisée est celle indiquée par CHARLOT⁽⁵⁵⁾ :

Fe (III) est réduit en Fe (II) à l'aide de chlorhydrate d'hydroxylamine ; après formation d'un complexe avec la phénantroline 1,10, une coloration rouge apparaît.

La quantité de fer présente sera alors estimée par spectrophotométrie ; remarquons cependant qu'ainsi nous dosons la totalité du fer présent : Fe (II) + Fe (III).

La quantité de fer dosée dans l'acide avant attaque (Prolabo, Rhône-Poulenc) n'est pas négligeable et a été retranchée des résultats.

L'épaisseur moyenne de la couche d'hématite éliminée sera donc obtenue de la manière suivante. On détermine :

- la masse d'hématite éliminée à partir du dosage du fer
- l'aire des surfaces attaquées par planimétrie sur des photographies agrandies.

* de Aremco Products, Inc.

Les valeurs de la densité de l'hématite indiquées dans la littérature sont variées ; la valeur de 5,23⁽³⁴⁾ donne les correspondances suivantes :

1 cm d'hématite $\rightarrow$ 5,23 g/cm² de Fe₂O₃

1 μ m d'hématite $\rightarrow$ 5,23 μ g/mm² de Fe₂O₃

comme $\frac{\text{Masse de fer}}{\text{Masse de Fe}_2\text{O}_3} = 69,94 \%$

1 μ m d'hématite $\rightarrow$ 3,66 μ g/mm² de fer.

2.3. MOYENS D'ETUDE DES FIGURES DE CORROSION

Qu'appelons-nous figures "visibles" ? Les critères retenus correspondent à l'appareillage dont nous avons disposé au cours de ces travaux.

Puisque c'est la forme des figures que nous voulions connaître, nos principaux outils ont été les microscopes, en utilisant leurs propriétés respectives en fonction du renseignement cherché.

2.3.1. MICROSCOPIE OPTIQUE

Les échantillons ont été observés directement par réflexion. La localisation des détails est donc immédiate. La faible profondeur de champ facilite l'identification des arêtes situées dans un même plan.

2.3.1.1. Observation en contraste interférentiel

Le fonctionnement du dispositif à contraste interférentiel de NOMARSKI repose sur les phénomènes d'interférence

en lumière polarisée. Il comporte essentiellement une double lame composée de 2 prismes en quartz d'angle inférieur à 1° et est placé entre l'objectif du microscope et l'illuminateur vertical.

L'observation entre polarisateurs croisés rend visible le relief de l'échantillon.

Notons que sur les faces non attaquées des cristaux, des détails non visibles en observation normale ont pu être observés. Une conséquence importante en est la modification du critère de perfection de la face.

2.3.1.2. Mesure des dénivellations par interférométrie

A. ACCESSOIRE DE LEITZ

Un miroir semi-transparent est fixé par une bague à la monture de l'objectif. Il peut être déplacé verticalement et incliné, donc amené pratiquement au contact de l'échantillon étudié pour former un coin d'air. La source lumineuse utilisée est une lampe à vapeur de mercure ; un filtre est intercalé pour obtenir des franges d'interférences nettes (interférences à ondes multiples).

B. LE MICROSCOPE INTERFERENTIEL DE ZEISS

C'est un microscope interférentiel à deux faisceaux : un faisceau de référence se réfléchit sur un miroir fixe, le second faisceau se réfléchit sur l'échantillon. Le phénomène d'interférences dû à la recombinaison des deux faisceaux permet d'étudier la topographie de la surface. La source lumineuse est une lampe au thallium.

Nous avons utilisé ces méthodes pour déterminer les pentes des facettes des figures de corrosion par rapport à la face principale. Cependant les valeurs supérieures à environ 38° ne peuvent être mesurées ; la limitation est due à la difficulté de mesurer la distance entre les franges d'interférence trop voisines. Le microscope de ZEISS permet des observations très rapides, donc l'établissement d'histogrammes.

2.3.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Des échantillons de forme absolument quelconque peuvent être observés par réflexion. La possibilité de faire varier d'une manière continue le grandissement à partir de 15x, permet de couvrir à la fois les domaines du microscope optique, du microscope électronique par transmission, ainsi que les valeurs intermédiaires, tout en gardant les facilités de localisation. La limite supérieure du grandissement est liée à la limite de résolution qui est de $150 \text{ \AA}$.

Grâce à la grande profondeur de champ, il est même possible d'examiner plusieurs faces simultanément, quelles que soient leurs orientations relatives, ou des failles. En utilisant la dérivée du signal, des détails supplémentaires peuvent être mis en évidence (fig. 6). La mesure des angles entre facettes a été effectuée à l'aide de méthodes stéréoscopiques ; les étalonnages de l'appareil dont nous disposons ont été faits⁽⁵³⁾ et l'application de ces méthodes stéréoscopiques à l'exploration des figures de corrosion mise au point par WAGNER et al. (53,54).

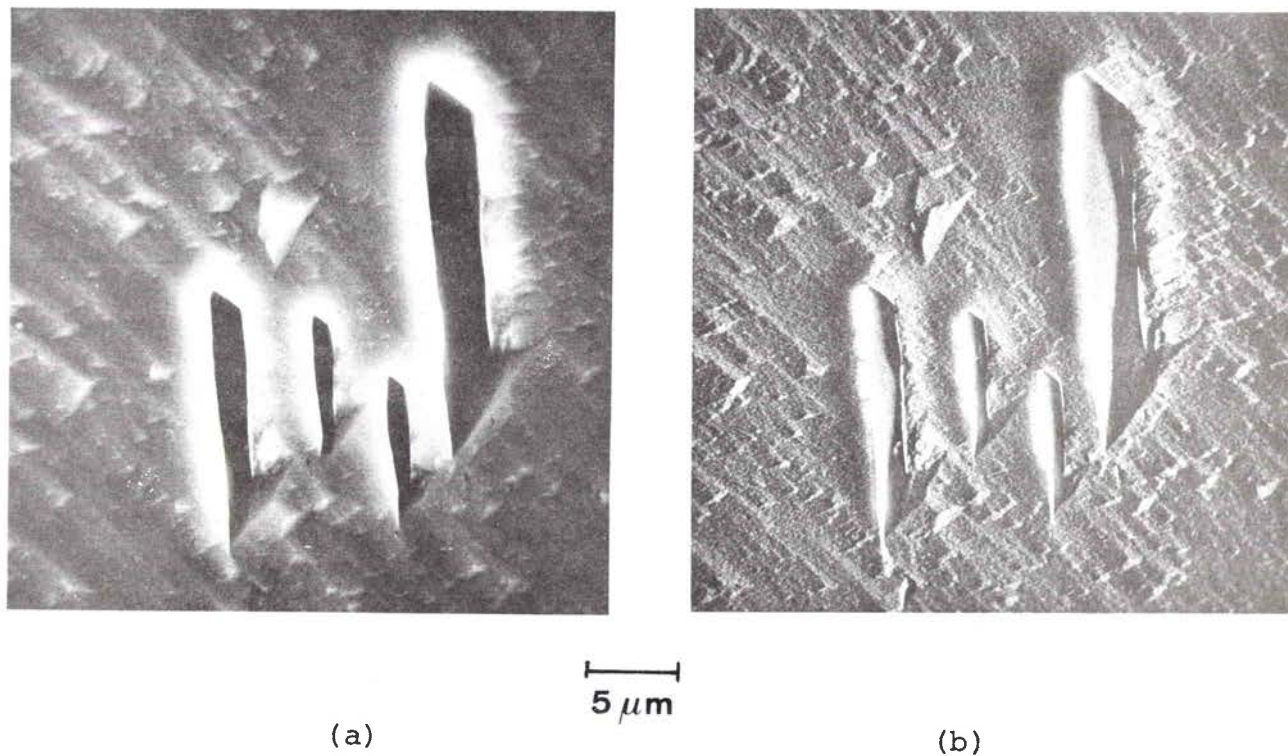


Fig. 6 : Figures de corrosion observées au microscope électronique à balayage sur une face (11.3) d'un cristal originaire de l'île d'Elbe, attaquée par HCl (à 20,2%) à ébullition pendant 4 heures.

(a) image normale

(b) image obtenue avec la dérivée du signal.

2.3.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION
(classique)

L'hématite ne se clive pas. Les observations doivent donc être effectuées sur répliques, ce qui entraîne une préparation fastidieuse des échantillons, une difficulté de localisation, et introduit des artefacts (par exemple des déchirures dans le cas de failles étroites). L'intérêt de cette technique est une amélioration de la résolution (toutefois limitée par la qualité de la réplique).

Nous avons pris les empreintes à l'aide de vernis JACQUET* ou LADD*, vaporisé un film de carbone comme support, et ombré par métallisation sous vide, soit par de l'or, soit par un alliage d'or-palladium. Ces films doivent avoir quelques centaines d'angströms d'épaisseur pour être observés par transmission ; la dissolution du vernis ainsi que la mise en place sur les grilles d'observation est donc délicate.

Remarque :

Dans tous les cas, les figures de corrosion ont été étudiées à l'aide des photographies prises lors des observations. Rappelons que lors des mesures des angles entre les arêtes à l'aide d'un rapporteur, nous mesurons l'angle entre les projections sur le plan d'observation.

Les distorsions peuvent être négligées.

* de la Société d'Applications de procédés électrolytiques.
* de Ladd Research Industries.

CHAPITRE III

R E S U L T A T S

III. RESULTATS

1. ETUDE QUANTITATIVE DE L'ATTAQUE DES FACES

Le dosage de la quantité de fer éliminée par unité de surface et par unité de temps apporte des renseignements préliminaires sur la sélectivité de l'attaque en fonction du type de la face attaquée et de sa perfection.

WARREN et al.⁽⁵⁶⁾ ont poli des échantillons originaires du Brésil (Itabira) et les ont attaqués par HCl 5N à 85°C, en milieu agité, pendant une durée totale de 6 heures ; ils ont mesuré les réactivités correspondant aux différentes faces à intervalles réguliers de 30 minutes ou de 60 minutes selon les cas.

Nous-mêmes⁽⁵⁷⁾ avons attaqué des échantillons originaires de l'île d'Elbe, du Brésil, et du Mexique, non polis. En effet, le polissage introduit des désorientations de quelques degrés⁽⁵⁶⁾, désorientations comparables dans plusieurs cas à celles des facettes des figures de corrosion.

A cause des problèmes posés par l'enrobage des cristaux, nous avons retenu les dosages effectués après attaques à la température ambiante par HCl concentré pur. Ces attaques ont lieu en milieu stagnant, avec un minimum d'acide (1 à 2 ml selon l'aire de la face étudiée), renouvelé après chaque dosage.

La fig. 7 montre à titre d'exemple les résultats obtenus après attaques successives d'une face {01.2} d'un cristal originaire du Brésil (Itabira), pendant des durées de 20 minutes, ainsi que la courbe cumulative correspondante (courbe indiquant la quantité totale de fer éliminée en fonction de la durée totale de l'attaque de la face). Les résultats sont assez dispersés, ainsi que l'ont d'ailleurs déjà signalé WARREN et al. (56).

D'une manière générale, notons les remarques suivantes :

- La présence de la couche irisée superficielle perturbe les premiers résultats. En effet, elle est éliminée plus ou moins rapidement et plus ou moins uniformément. La quantité de fer dosée après la première attaque est d'ailleurs toujours plus élevée qu'après les suivantes (par unité de temps). Pour un cristal originaire de l'île d'Elbe, nous avons même enregistré au moment de l'élimination totale de la couche irisée un point d'inflexion sur la courbe cumulative.

- Le tri des cristaux est délicat. En effet, la cinétique de réaction dépend non seulement de la présence d'impuretés mais également de l'état de surface. Les défauts, par l'orientation des plans cristallographiques qui les délimitent, modifient les résultats des dosages.

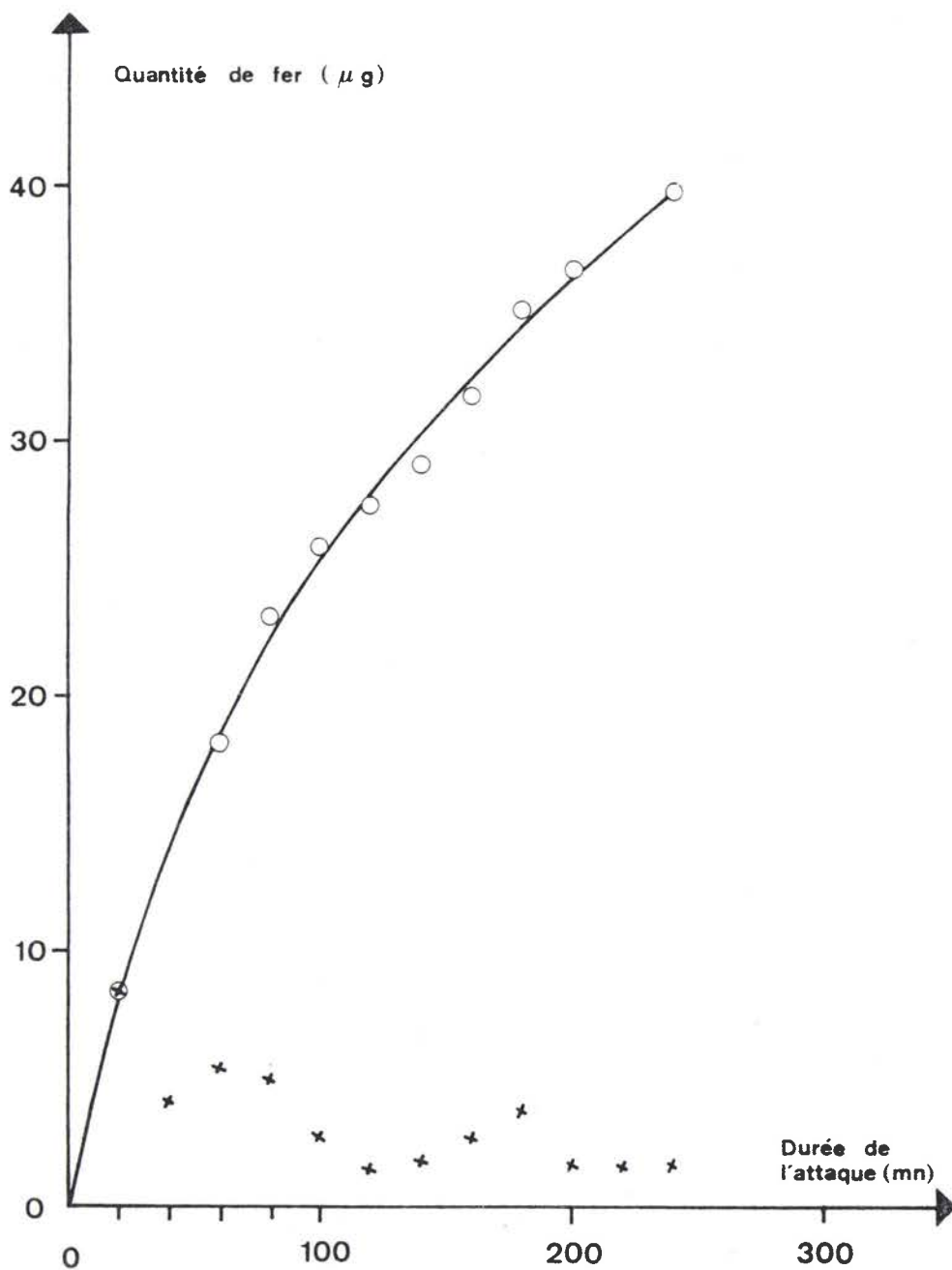


Fig. 7 : Attaques successives d'une face {01.2} par HCl concentré à température ambiante.
X Quantités de fer dosées toutes les 20 minutes.
O Courbe cumulative correspondante.

Les marches de croissance sont bien entendu présentes dès le début, mais des failles peuvent apparaître en cours d'attaque. WARREN et al.⁽⁵⁶⁾ suggèrent une influence sensible des facettes (00.1) à l'intérieur des failles, facettes dont nous avons pu montrer la présence. La fig. 8 en montre un exemple dans le cas d'une face (01.2) d'un cristal originaire du Brésil.

La fig. 9 montre une face (01.2) d'un cristal originaire de l'île d'Elbe, sur laquelle sont apparues des zones de qualité variable. Sur la fig. 10 nous voyons qu'une face (00.1) d'un cristal originaire du Mexique peut être très résistante à l'attaque.

Tous ces défauts, lorsqu'ils apparaissent, entraînent des variations brusques de la quantité dosée.

- Ni les faibles variations de température au cours d'une série de dosages, ni les impuretés de Fe^{++} , ne peuvent provoquer de dispersions sensibles.

- Lorsque l'agent d'attaque est renouvelé moins fréquemment (par exemple toutes les 40 ou 80 minutes), la quantité dissoute par unité de temps diminue.

- Pour certains cristaux, même lorsque l'acide est renouvelé à intervalles réguliers, la quantité dissoute diminue légèrement après un grand nombre d'attaques. Ceci pourrait être dû à une amélioration de la qualité du cristal.

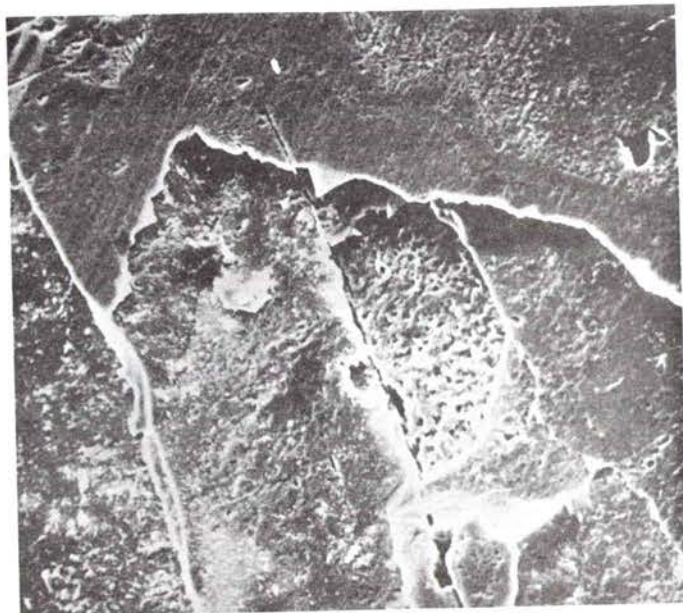
Toutes ces remarques nous ont amenés à travailler dans les conditions suivantes :

- Utilisation de cristaux originaires du Brésil, car la couche irisée est éliminée rapidement ; les résultats du premier dosage ont été rejetés.



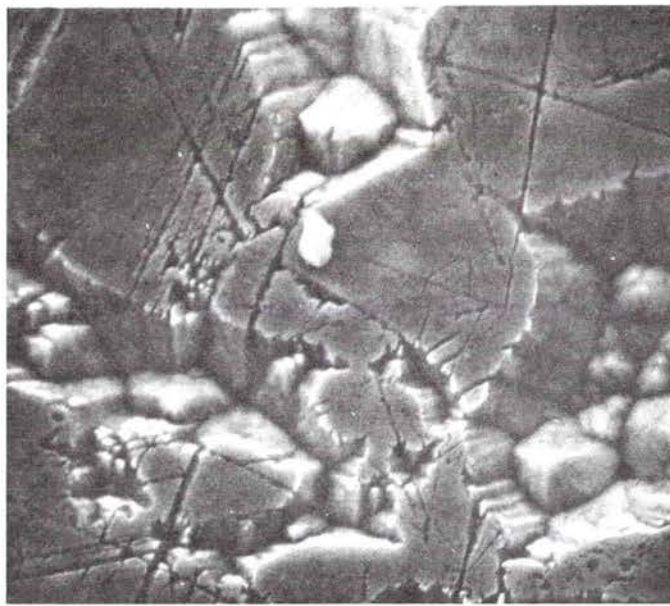
50 μm

Fig. 8 : Face {01.2} d'un cristal originaire du Brésil, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 25 minutes (microscope électronique à balayage).



20 μm

Fig. 9 : Face {01.2} d'un cristal originaire de l'île d'Elbe, attaquée par HCl concentré à la température ambiante pendant 5 h 30 mn (microscope électronique à balayage).



10 μm

Fig. 10 : Face (00.1) d'un cristal originaire du Mexique, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 7 mn (microscopie électronique à balayage).

- Attaques par HCl concentré pur à température ambiante en milieu stagnant à intervalles réguliers de 20 minutes.

- Durée totale de l'attaque constante pour toutes les faces (4 heures).

- Degré de l'attaque estimé à partir de la moyenne des quantités dosées pendant les dernières 220 minutes.

Malgré les précautions prises, les résultats restent dispersés, même pour des faces homologues* d'un même cristal ; les difficultés sont certainement liées à la perfection de la face elle-même. Remarquons cependant, que malgré la présence fréquente de marches de croissance sur les faces {10.4} et l'aspect lisse au départ des faces {01.2} et {11.3}, les résultats sont moins dispersés pour la première ; la face semble plus compacte (les failles sont rares).

Nous avons retenu les résultats d'une série de trois dosages (après avoir pris un maximum de précautions). Pour la face {10.4}, la quantité de fer éliminée est en moyenne de $0,0101 \pm 0,0010 \text{ } \mu\text{g/mn.mm}^2 \rightarrow 0,0028 \text{ } \mu\text{m/mn d'hématite.}$

Nos résultats, ainsi que ceux de WARREN et al.⁽⁵⁶⁾ sont regroupés dans le tableau II, excepté pour la face {00.1} qui réagit environ 10 fois plus rapidement que les autres faces.

* Nous appelons faces homologues d'un même cristal des faces de même type mais dont les conditions de formation n'ont pas été identiques.

T A B L E A U I I

TYPE DE FACE	{hk.l}	{hk.l}	$\frac{d\{10.1\}}{d\{hk.l\}}$	$\frac{d\{01.2\}}{d\{hk.l\}}$	$\frac{\text{Réactivité } \{hk.l\}}{\text{Réactivité } \{01.2\}}$	
					HCl 5N à 85°C (d'après WARREN et al.)	HCl concentré pur à 22°C
S	{30.0}	(30.0)	2,53	2,53	2,9	
F	{11.3}	(22.3)	3,34	1,67	1,7	1,4
F	{11.0}	(11.0)	1,46	1,46	1,6	
F	{10.4}	(01.2)	1,36	1,36		1,2
F	{01.2}	(10.1)	1,00	1,00	1,0	1,0

Les indices des faces étudiées sont donnés par rapport à la maille morphologique : $\{hk.l\}_m$ et par rapport à la maille structurale $\{hk.l\}_s$. Dans ce même tableau sont reportées les valeurs des distances interréticulaires avec celles des réactivités des faces en prenant comme référence la face $\{01.2\}$.

Ce tableau suggère que la réactivité des faces F considérées varie comme l'inverse de l'épaisseur minimale^(41, 42, 43, 44, 45) de leur couche de croissance. Plus la couche est dense (et les ions fortement liés), moins elle sera réactive ; c'est donc la vitesse de l'attaque d'une couche de croissance qui prédominera dans la cinétique globale de l'attaque des faces.

Toutefois, la dispersion des résultats et le peu de connaissance de la surface réelle présente au réactif, nous amènent à aborder le problème de l'anisotropie de l'attaque par une méthode plus fine que celle que nous venons de voir et qui est l'étude de la forme des figures de corrosion.

2. ETUDE DES FIGURES DE CORROSION

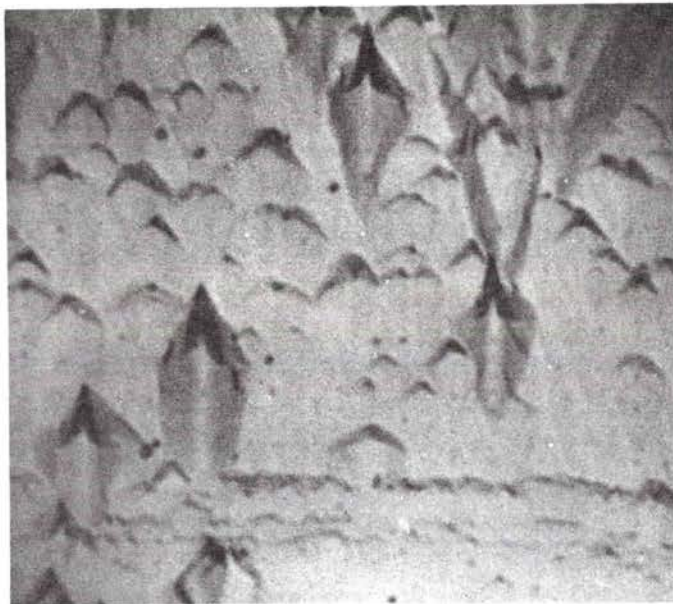
2.1. FACES {01.2}

Les figures de corrosion, bien que présentant généralement la symétrie de la face, peuvent présenter des formes très variées (fig. 11,12,13,14).

La dimension et la forme de ces figures ne sont caractéristiques, ni des conditions de l'attaque, ni de la cinétique de l'attaque. En effet, pour des conditions d'attaque données, des formes variées en étendue et en profondeur ont été observées, non seulement d'un cristal à l'autre, mais aussi sur une même face. Nous observons des figures à fond plat, pyramidales, à marches plus ou moins étroites.

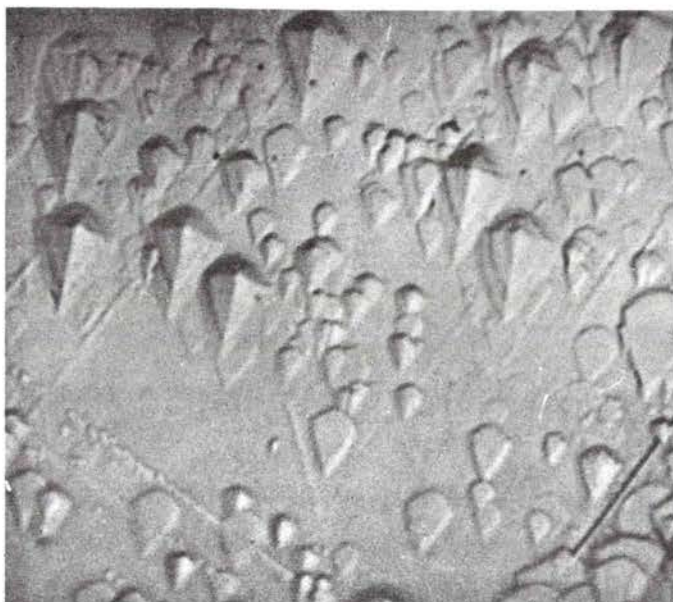
MELCZER⁽³⁶⁾, le premier, a décrit quelques formes de figures de corrosion observées sur les faces {01.2} après attaque par l'acide chlorhydrique et a indiqué leur orientation générale.

JANOT et al.^(58,59,60,61) en ont entrepris une étude plus détaillée. La forme des figures résulterait des grandes valeurs des vitesses dans les trois directions orthogonales (dans le miroir et perpendiculairement au miroir). La progression dissymétrique de l'attaque et la valeur de l'angle de 34° entre les arêtes qui limitent la partie aiguë de la figure serait expliquée par la disposition du fer par rapport à la face. Cette valeur de 34° a été observée après attaque à la température ambiante. La valeur plus élevée de cet angle (45° à 50°) après




5 μ m

Fig. 11 : Cristal (n°1) de l'île d'Elbe, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 35 mn (microscopie optique classique).



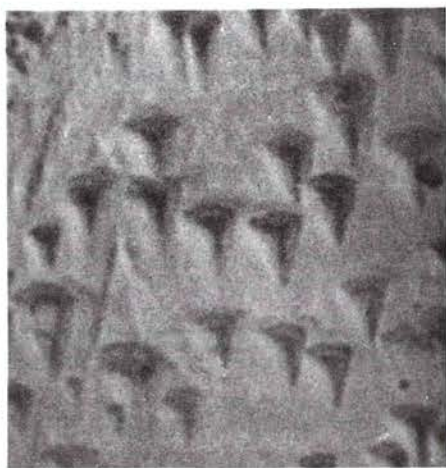

10 μ m

Fig. 12 : Cristal (n°2) de l'île d'Elbe, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 23 mn (microscopie optique classique).



2 μ m

Fig. 13 : Cristal de l'île d'Elbe, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 15 mn (microscopie électronique par transmission, réplique C/Au - Pd).



5 μ m

Fig. 14 : Cristal de l'île d'Elbe, attaqué par HCl concentré à 22°C pendant 24 h (microscopie optique classique).

attaque à ébullition, serait due à la difficulté de dégagement de matière à la pointe.

Or, la face $\{01.2\}$ est une face $\{100\}$ du rhomboèdre morphologique. D'après la théorie de HARTMAN^(43,44,45), ces faces sont les plus stables parmi les faces F. Ce sont aussi les seules sur lesquelles nous n'avons pas observé de figures en relief. Ces constatations nous ont amenés à l'étudier de manière plus approfondie que les autres faces.

Nous venons de voir (§ III.1) que, pour des conditions d'attaque données, le nombre de "molécules" Fe_2O_3 éliminées par unité de temps et de surface est inversement proportionnel à $d_{(01.2)}$ donc au nombre de "molécules" contenues par unité de surface dans une couche d'épaisseur minimale. Il en résulte que la cinétique d'attaque est déterminée par l'élimination d'un nombre constant de groupes d'ions de la couche.

Nous allons essayer d'une part, de déterminer comment s'effectue cette élimination à l'intérieur d'une telle couche d'ions en étudiant le contour des figures de corrosion^(62,63) et d'autre part, de déterminer comment s'effectue le passage d'une couche à l'autre en examinant l'attaque en profondeur^(53,54,64,65).

Deux possibilités peuvent être envisagées :

- soit que les arêtes ne correspondent qu'aux intersections de facettes caractéristiques avec la face (01.2)
- soit que les arêtes correspondent à des rangées bien définies, c'est-à-dire à des directions du plan (01.2) le long desquelles les ions sont fortement liés entre eux.

2.1.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1.1.1. Etude du contour dans la face

La fig. 15 indique la forme la plus générale des figures de corrosion observées sur les faces (01.2).



5 μ m

Fig. 15 : Cristal (n°2) originaire de l'île d'Elbe, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition, pendant 20 mn (microscope électronique par transmission, réplique C/Au).

La fig. 16 représente le contour de cette figure de corrosion et permet de définir les paramètres étudiés.

Ces figures sont symétriques par rapport à un plan perpendiculaire à la face. Nous appelons "avant" la partie aiguë de la figure, "arrière" la partie obtuse.

φ_a et φ_{mi} sont les angles mesurés entre les parties rectilignes équivalentes, t et l_i les dimensions dans les directions de développement les plus grandes ; les angles

$\varphi_{ci} = 2 \arctg \frac{t}{l_i}$ caractérisent le rapport des vitesses dans ces directions.

La vitesse perpendiculaire au miroir aura pour valeur V_t , les vitesses parallèles au miroir auront pour valeur V_{zi} .

A. ATTAQUES PAR HCl (à 20,2 %) A EBULLITION

a) Résultats globaux

• A "l'avant" des figures de corrosion

- Valeurs de φ_{m1} .

Les angles φ_{m1} ont été mesurés pour un grand nombre de ces figures sur les faces {01.2} de différents échantillons et sur des faces homologues d'un même cristal. La mesure de ces paramètres permet d'établir des histogrammes représentant le nombre N de valeurs de φ_{m1} mesurées dans un intervalle de un degré (fig. 17,18,19,20,21,22).

L'examen de ces courbes appelle les remarques suivantes :

- Toutes les formes observables de figures d'attaque n'apparaissent pas simultanément sur une même face. Les valeurs des angles couvrent un large domaine. Pour bien mettre en évidence les valeurs prépondérantes de ces angles (compte tenu des erreurs de mesure), une méthode de lissage basée sur le développement en polynômes de LEGENDRE a été utilisée*.
- Pour de faibles durées d'attaque nous observons une répartition analogue à la fig. 17, c'est-à-dire un large

* Nous remercions Monsieur CLAUSS du Laboratoire de Minéralogie de Strasbourg, pour ces lissages effectués sur ordinateur.

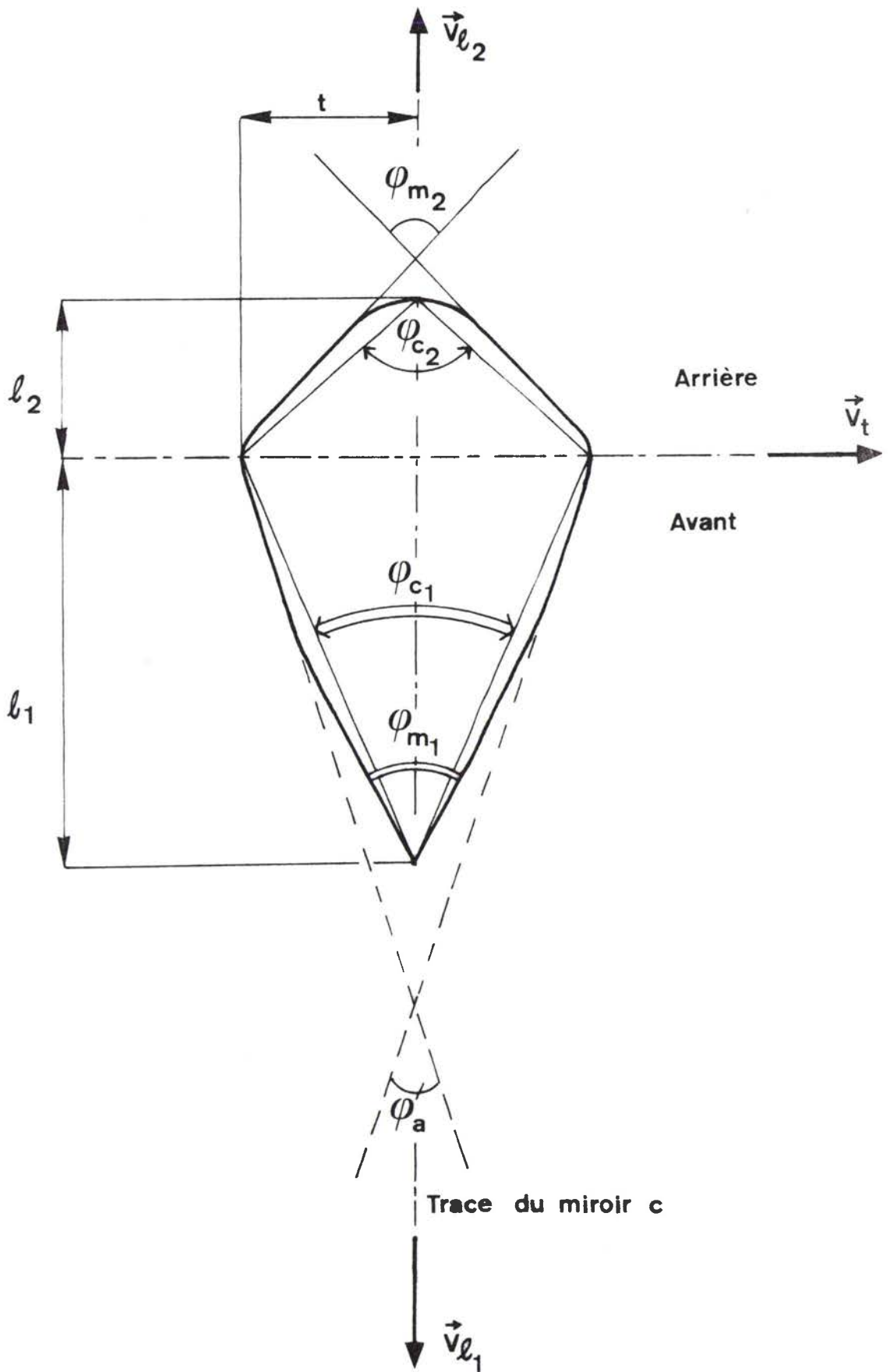


Fig. 16 : Forme générale du contour des figures de corrosion dans la face (01.2), et définition des paramètres étudiés.

pic (environ 8° à 12° à mi-hauteur) autour d'une valeur moyenne de 40° .

- Cette large répartition subsiste pendant de longues durées d'attaque (fig. 18). Toutefois les valeurs à 40° et à 50° sont les plus marquées.

- Lorsque la durée de l'attaque est prolongée, le domaine des valeurs mesurées se déplace vers les valeurs de plus en plus élevées.

Trois pics étroits (environ 3° de largeur à mi-hauteur) correspondant aux valeurs de 50° , 58° et 63° (fig. 18,19,20,21,22) peuvent apparaître.

- Pour des conditions d'attaque données, les valeurs dépendent de la perfection de la face. Les fig. 21 et 22 représentent les histogrammes correspondant à deux faces homologues d'un même cristal. La fig. 21 présente deux pics, l'un à 50° , l'autre à 58° , la fig. 22 présente deux pics voisins à 58° et à 63° . L'observation de ces faces en contraste interférentiel montre (fig. 23) que la face pour laquelle les angles d'ouverture sont les plus grands est la plus perturbée.

- Valeurs de φ_{cl}

De même que précédemment, nous avons établi des histogrammes représentant le nombre N de valeurs de φ_{cl} mesurées dans un intervalle de un degré.

- Les valeurs de φ_{cl} couvrent également un large domaine. Ce domaine correspond généralement à des valeurs plus faibles que dans le cas des mesures φ_{ml} .

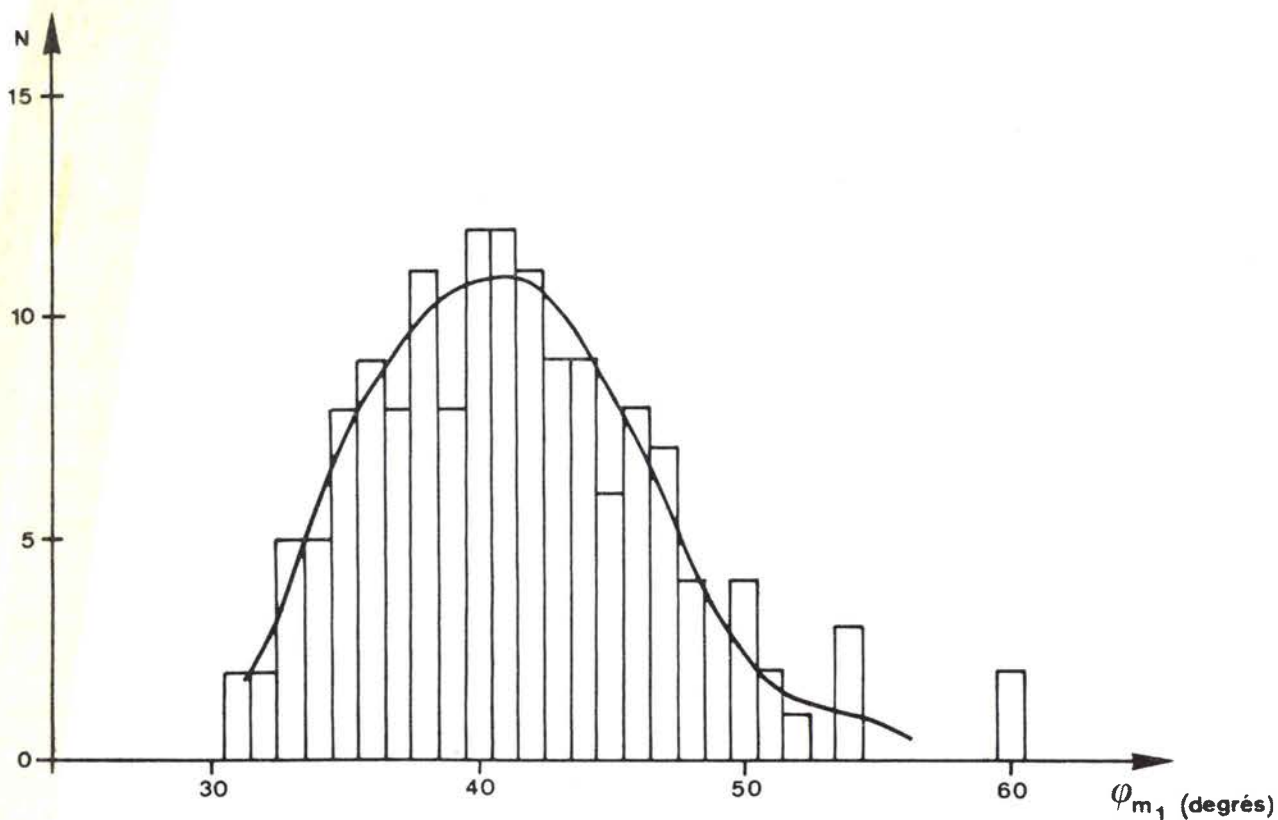


Fig. 17 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture ϕ_{m1} et courbe lissée correspondante (face a du cristal n°1, originaire de l'île d'Elbe, attaqué pendant 5 mn par HCl à 20,2 %, à ébullition).

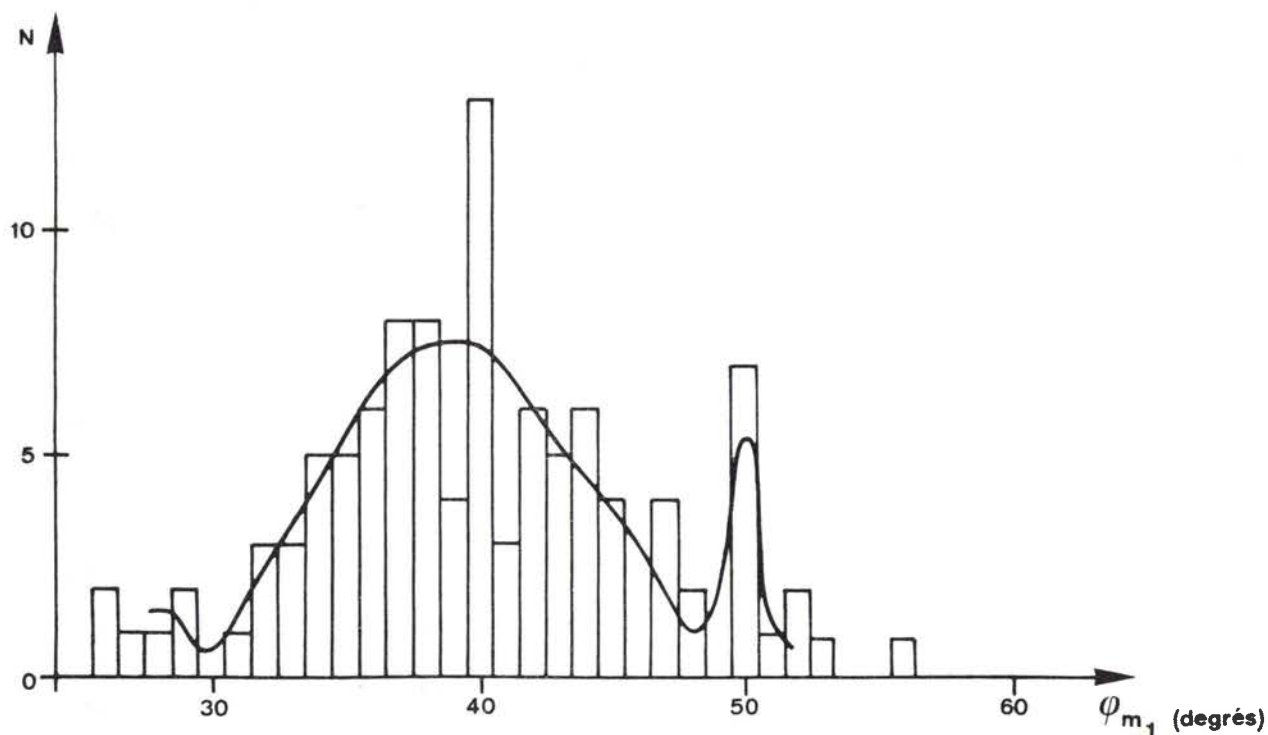


Fig. 18 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture ϕ_{m1} et courbe lissée correspondante (face a du cristal n°1, originaire de l'île d'Elbe, attaqué pendant 45 mn par HCl à 20,2 %, à ébullition).

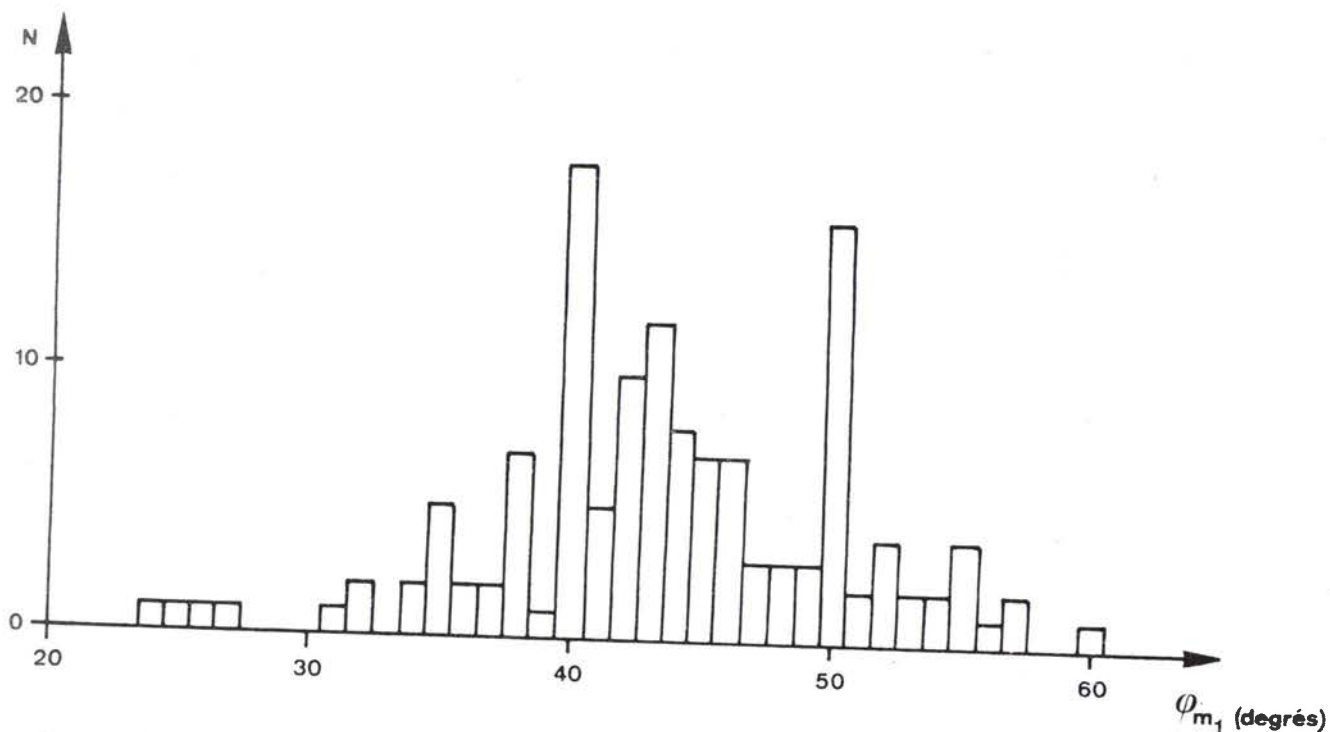


Fig. 19 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture φ_{m1} (face b du cristal n°1, originaire de l'île d'Elbe, attaqué pendant 45 mn par HCl à 20,2 %, à ébullition).

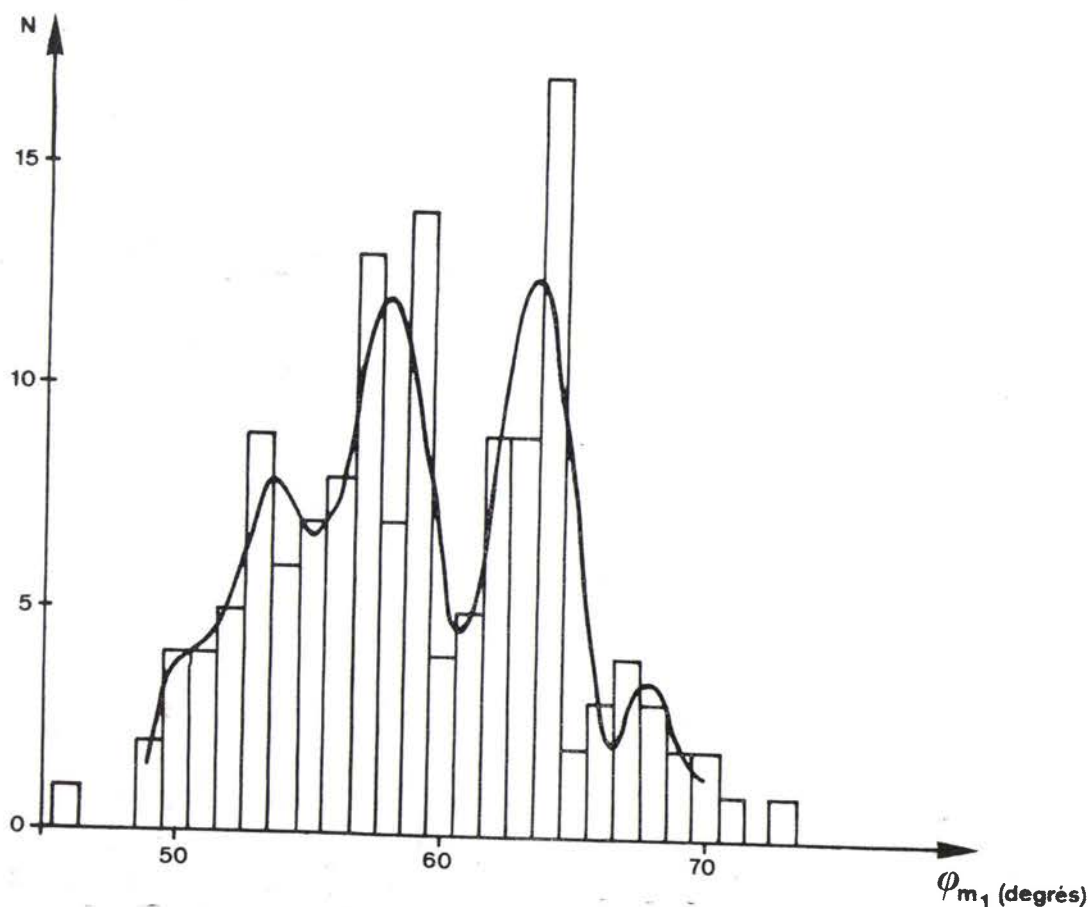


Fig. 20 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture φ_{m1} et courbe lissée correspondante (face du cristal n°2, originaire de l'île d'Elbe, attaqué pendant 23 mn par HCl à 20,2 %, à ébullition).

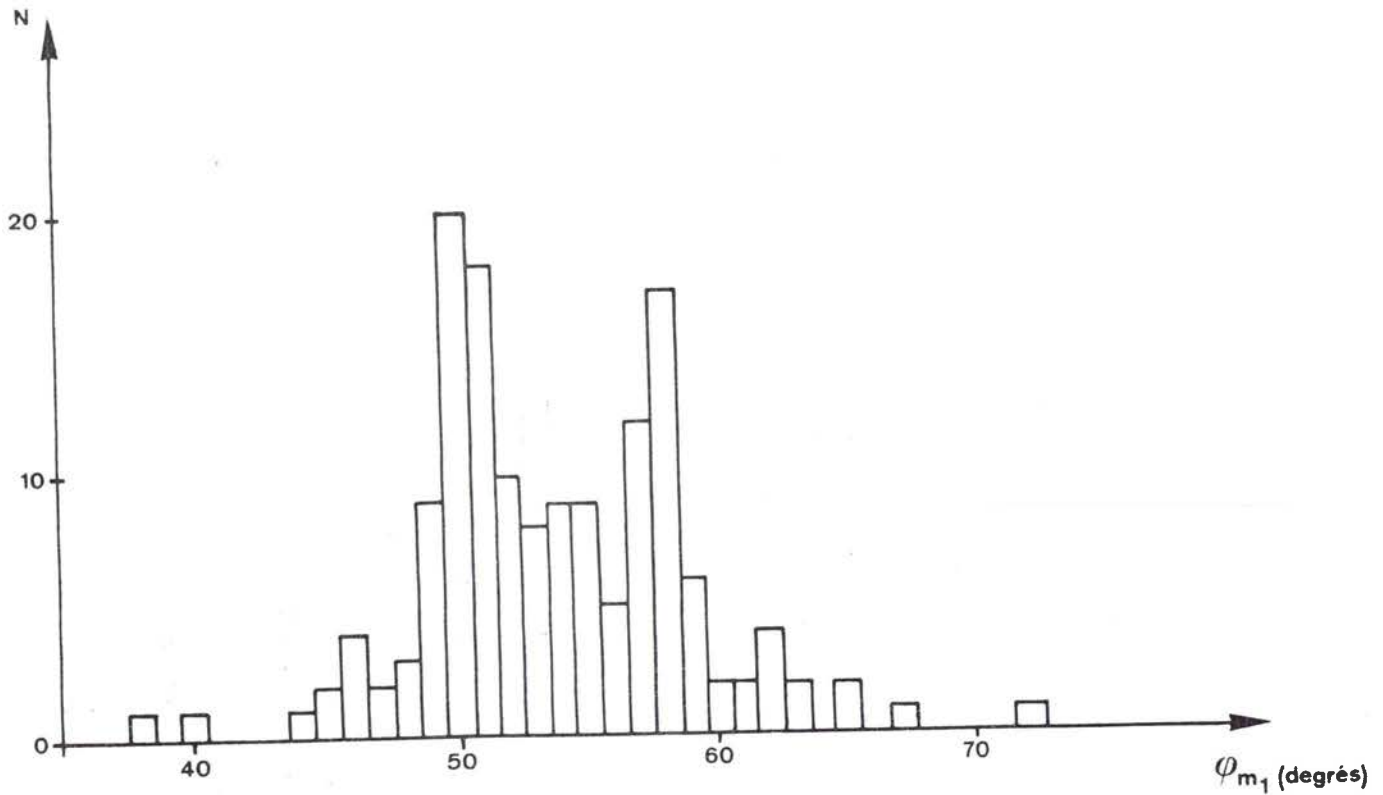


Fig. 21 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture φ_{m1} (face a du cristal n°3, synthétique, attaqué pendant 13 mn par HCl à 20,2 %, à ébullition).

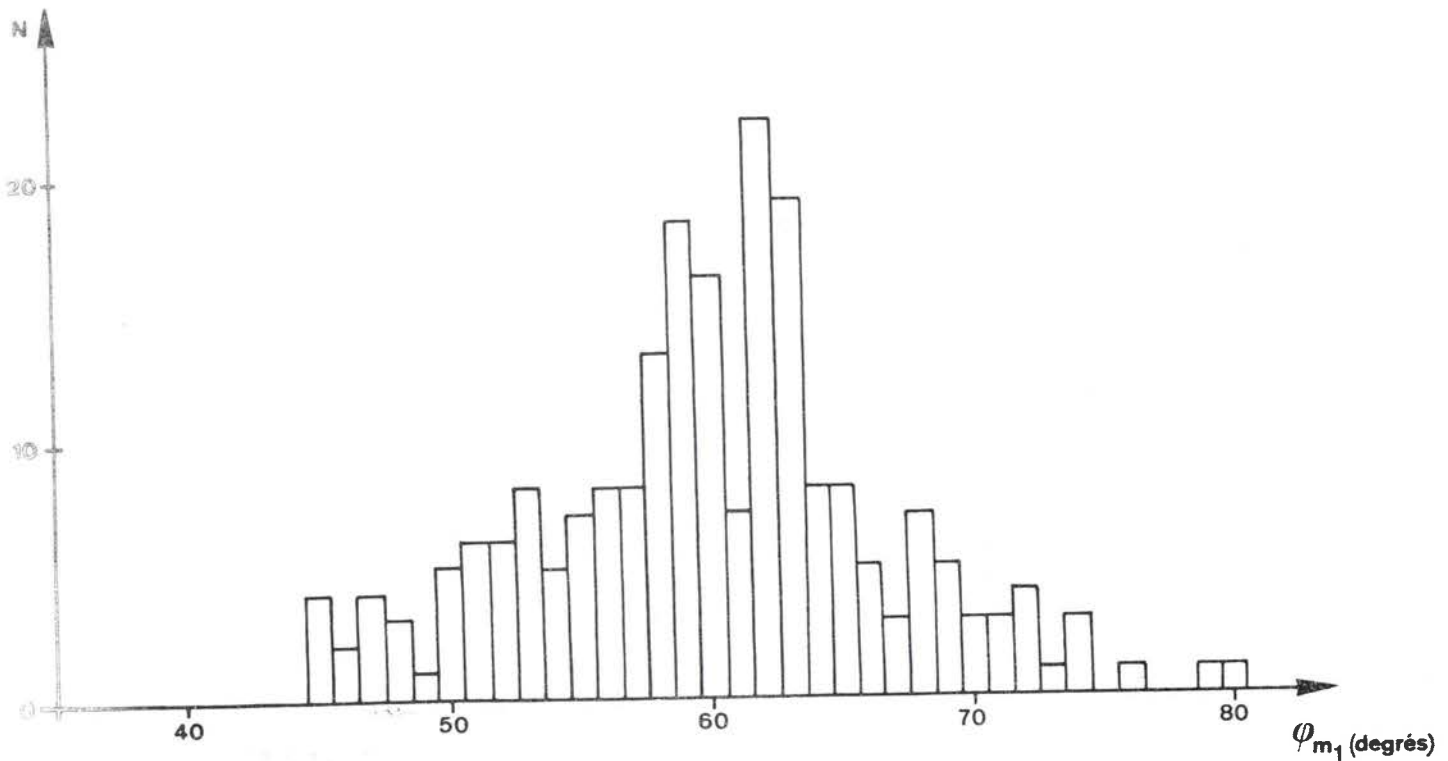
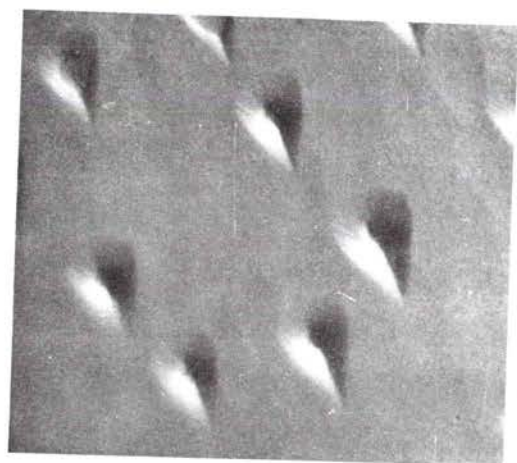
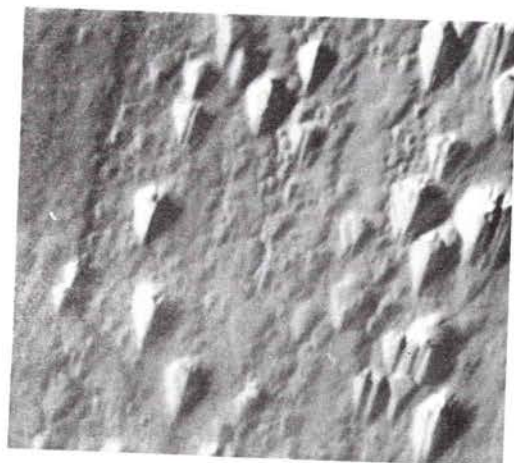


Fig. 22 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture φ_{m1} (face b du cristal n°3, synthétique, attaqué pendant 13 mn par HCl à 20,2 %, à ébullition).



10 μm

(a)



10 μm

(b)

Fig. 23 : Cristal (n°3), synthétique, attaqué par HCl à 20,2 %, à ébullition, pendant 13 mn (microscopie optique, en contraste interférentiel)

a) Aspect de la face a (elle correspond à l'histogramme de la fig. 21)

b) Aspect de la face b (elle correspond à l'histogramme de la fig. 22).

- Lorsque la durée de l'attaque augmente, il se déplace vers les valeurs des angles les plus grandes.
- D'une manière générale, $\varphi_{c1} < \varphi_{m1}$, parfois $\varphi_{c1} \simeq \varphi_{m1}$.

• A "l'arrière" des figures de corrosion

- Valeurs de φ_{m2}

A "l'arrière" les figures peuvent être plus ou moins bien formées. Cependant, la répartition des valeurs de φ_{m2} obtenue est le plus généralement analogue à celle représentée à la fig. 24. Quelques petits pics peuvent apparaître sur les histogrammes mais la valeur de $\varphi_{m2} = 90^\circ$ est prédominante.

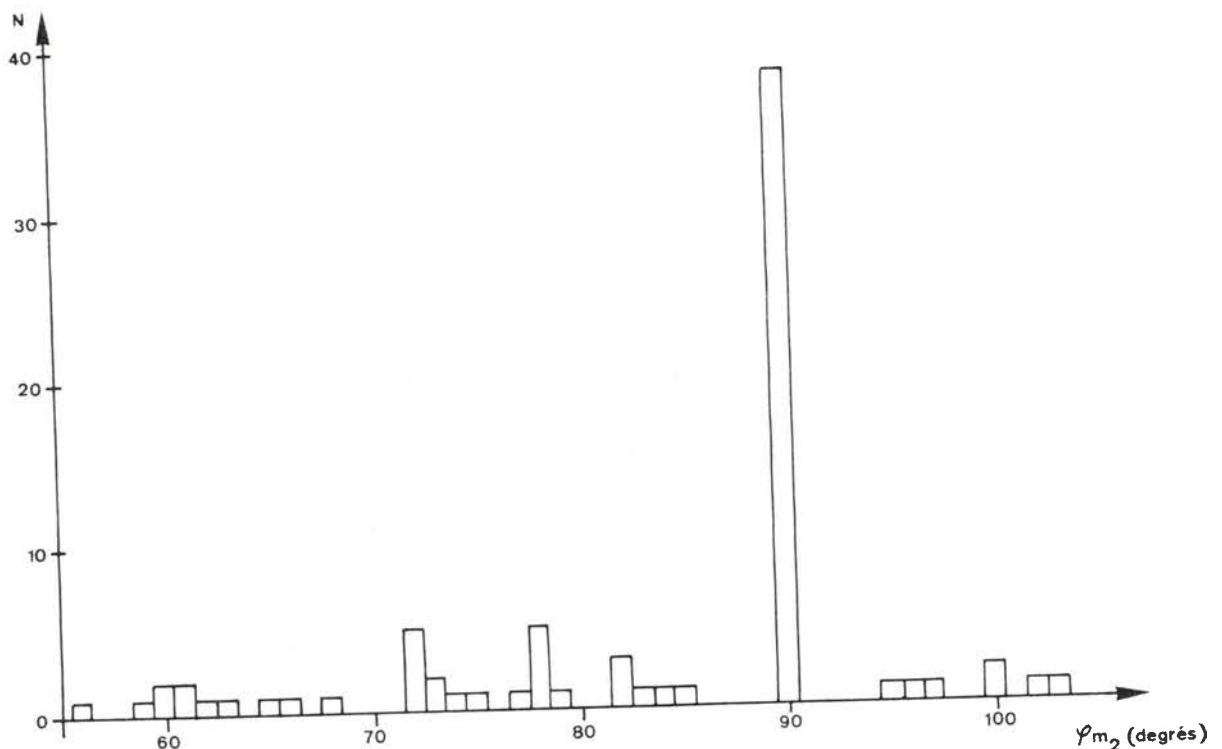


Fig. 24 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture φ_{m2} (face a du cristal n°1, originaire de l'île d'Elbe attaqué pendant 5 mn par HCl, à 20,2 %, à ébullition).

- Valeurs de φ_{c2}

Généralement $\varphi_{c2} > \varphi_{m2}$.

b) Evolution des figures repérées

Nous avons étudié l'évolution d'une quinzaine de figures de corrosion repérées (cinq figures sur trois plages différentes) sur la face (01.2) du cristal n°2. Dans ce but, nous avons mesuré les paramètres à l'aide de micrographies optiques, pour des durées d'attaque θ comprises entre 20 minutes et 27 minutes, durée pendant laquelle ces figures ont été nettement repérables et bien formées.

- Valeurs de φ_{m1} .

La progression de l'attaque perpendiculairement aux rangées peut être étudiée à l'aide des valeurs de φ_{m1} . Dans le cas du cristal examiné les valeurs les plus faibles sont égales à 44° . Le domaine à considérer est donc tel que $\varphi_{m1} > 44^\circ$.

Pour certaines figures la variation est linéaire :
 φ_{m1} (degrés) = $2,86\theta$ (mn) - 7,9 pour l'ensemble des trois plages (les équations ont été obtenues par la méthode des moindres carrés).

Pour d'autres figures φ_{m1} fluctue autour ou entre des valeurs moyennes constantes. Ces valeurs sont celles qui correspondent aux pics aigus des histogrammes précédents (fig. 20,21,22). Des fluctuations autour de $\varphi_{m1} = 50^\circ$

ont déjà été signalées par ailleurs^(53,54).

Nous constatons donc, comme à propos des histogrammes, que l'apparition de certaines arêtes est très probable.

- Valeurs de φ_a .

Sur ce cristal nous avons observé des parties rectilignes près du centre de l'attaque et avons mesuré l'angle φ_a entre ces segments (fig. 16). Les valeurs oscillent autour de 40° , valeur fréquente pour φ_{m1} .

$\varphi_a = 40^\circ \pm 2^\circ$ quel que soit θ ; pendant le même intervalle de temps φ_{m1} a augmenté d'environ 20° .

Notons que dans la partie correspondante de la figure de corrosion l'espace disponible pour l'agent d'attaque est grand. Cette valeur de 40° si fréquente ne peut donc pas être la conséquence d'une difficulté d'évacuation de matière à la pointe "avant" de la figure^(58, 61) mais devrait correspondre à un mécanisme d'attaque particulier.

- Valeurs de l_1 et de t .

La mesure des valeurs de l_1 et de t à différents temps d'attaque permet de déterminer les vitesses de progression de l'attaque v_{l_1} et v_t dans les directions de développement les plus grandes.

Dans l'intervalle de temps considéré, l'évolution est linéaire. A titre d'exemple, nous avons calculé les

relations en regroupant les résultats pour deux des plages examinées :

$$\text{Plage 1 : } l_1 = 0,22 \theta + 4,1 \quad t = 0,20 \theta - 0,7$$

$$\text{Plage 2 : } l_1 = 0,63 \theta - 6,6 \quad t = 0,33 \theta - 3,8$$

avec l_1 et t en μm , et $20 \leq \theta (\text{mn}) \leq 27$

Les relations diffèrent ; mais l'aspect des figures est le même. Nous constatons que :

- Les valeurs absolues des vitesses "à l'avant" sont comparables à celles mesurées par ailleurs^(53,54) mais ne sont pas constantes.
- En extrapolant les droites représentant les variations de l_1 et de t jusqu'à l'origine des temps, les valeurs de t peuvent être négatives, quel que soit le signe de l_1 .

Lorsque l_1 et t sont tous deux négatifs pour $\theta = 0$, il est probable que la figure a été initiée à $\theta > 0$ (par exemple par un filin d'impuretés sous la face) ou que la cinétique de la réaction est très différente pour des faibles durées d'attaque.

Pour d'autres figures, $l_1 > 0$ et $t < 0$ à $\theta = 0$. Il est donc probable que la progression de l'attaque "à l'avant" dans le miroir est prépondérante.

- Valeurs de φ_{c_1} .

Nous constatons à nouveau que $\varphi_{c_1} \leq \varphi_{m_1}$.

Nous n'avons pas constaté de corrélation entre variation linéaire de φ_{m_1} et variation linéaire de φ_{c_1} .

Dans le premier cas la figure reste homothétique à elle-même à la pointe "avant", dans le second cas l'ensemble de la figure reste homothétique à lui-même.

Dans le cas où la variation est linéaire,

φ_{c_1} (degrés) = $1,55 \theta$ (mn) + 12,9. Dans l'intervalle de temps considéré, la variation de φ_{c_1} n'est que de 11° .

Remarquons que pour $\theta = 0$, $\varphi_{c_1} = 13^\circ$; cette valeur correspond à un rapport $(\frac{t}{\tau_1})_{\theta=0} = 0 = \operatorname{tg} 6,5^\circ = 0,11$.

B. RESULTATS OBTENUS DANS D'AUTRES CONDITIONS D'ATTAQUE

a) Attaques par HCl à température ambiante.

Nous avons utilisé des cristaux naturels. Les résultats doivent être examinés avec prudence car l'élimination de la couche irisée ne se produit pas simultanément sur toute la face.

• Attaques par HCl à 20,2 %

Après 11 jours d'attaque les figures sont à peine observables. Nous avons donc dû utiliser des solutions plus concentrées.

• Attaques par HCl concentré pur

Les histogrammes obtenus à partir des mesures de φ_{mi} et de φ_{ci} sont analogues à ceux obtenus dans le cas de l'attaque par HCl (à 20,2 %) à ébullition.

Les fig. 25 et 26 montrent que les valeurs de φ_{m1}

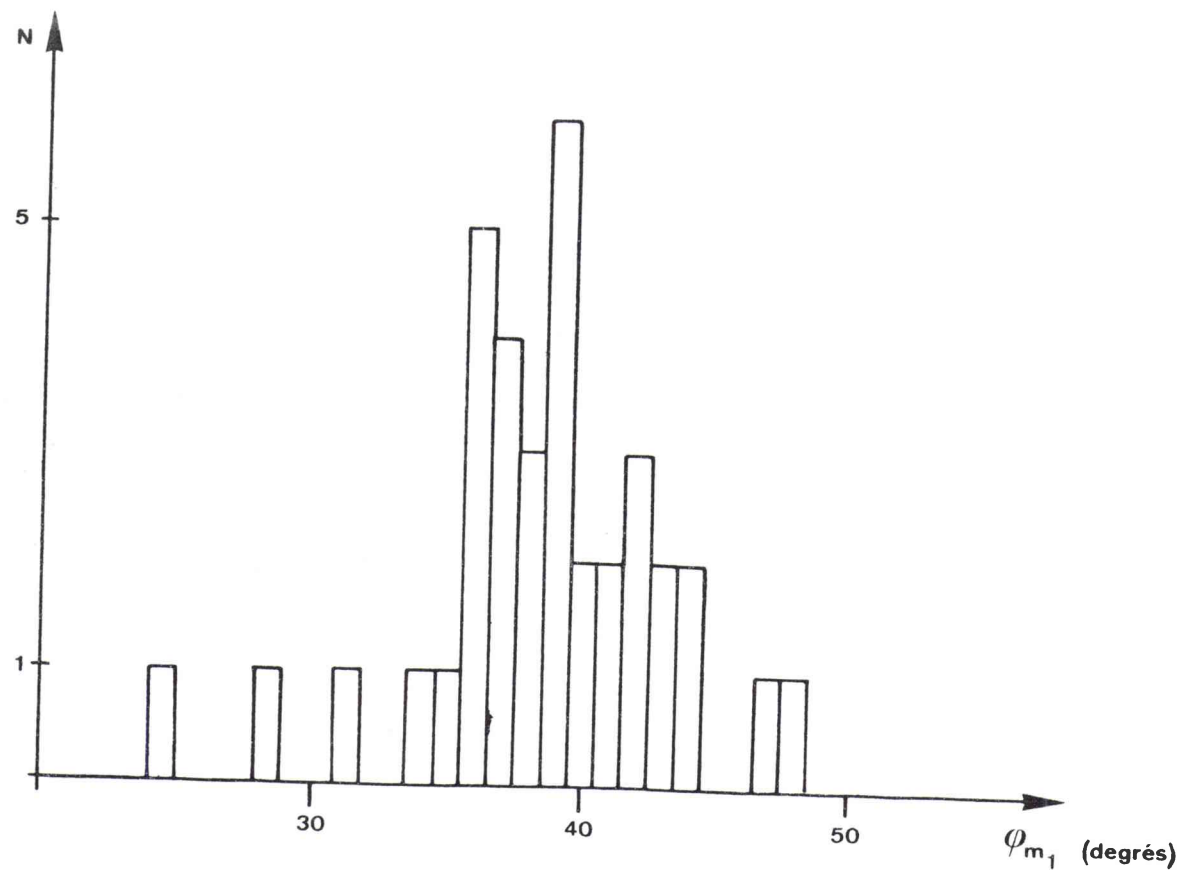


Fig. 25 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture φ_{m1} (cristal n°4, originaire de l'île d'Elbe, attaqué pendant 25 h par HCl concentré à température ambiante).

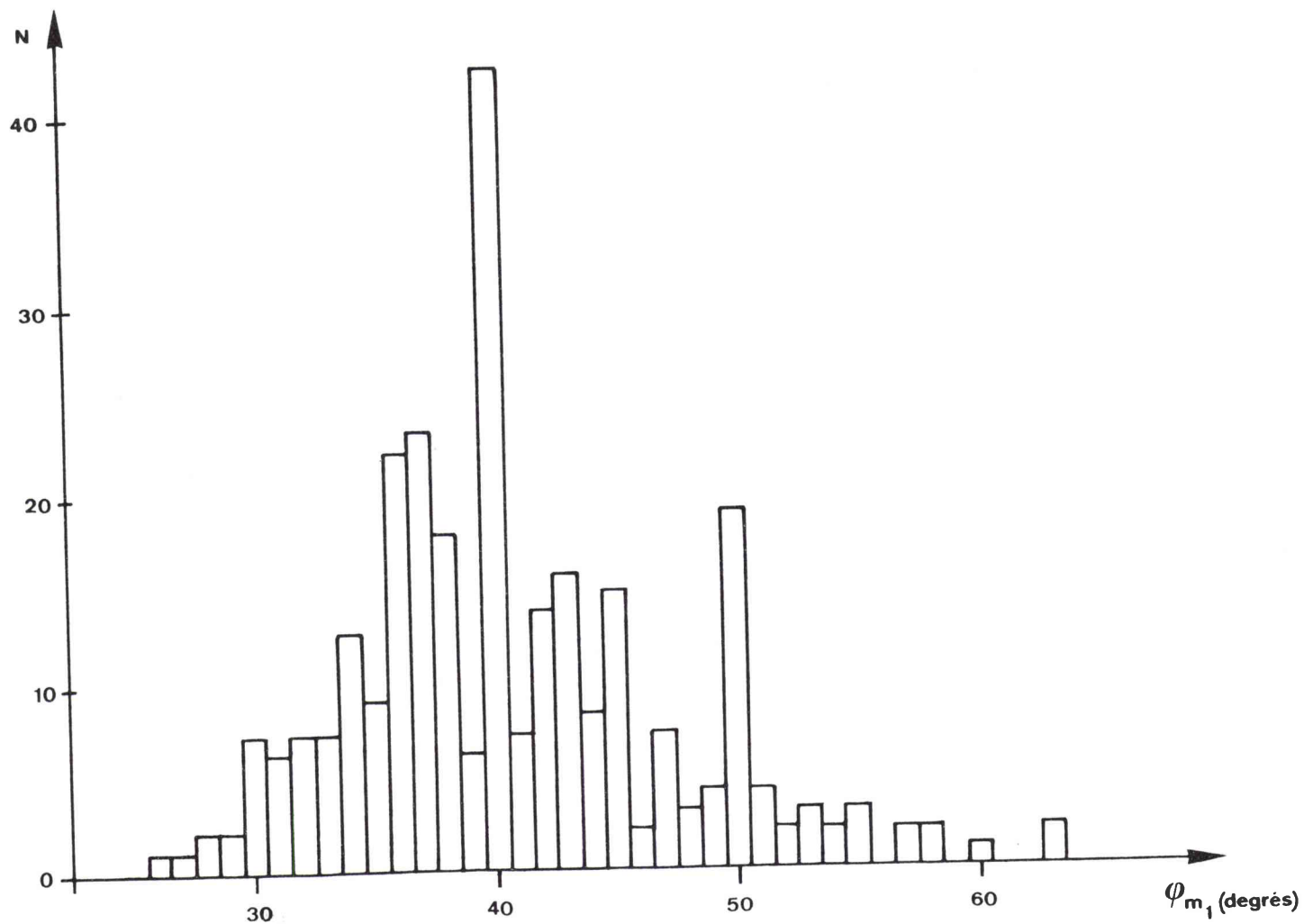


Fig. 26 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture φ_{m1} (cristal n°4, originaire de l'île d'Elbe, attaqué pendant 4 j par HCl concentré à la température ambiante).

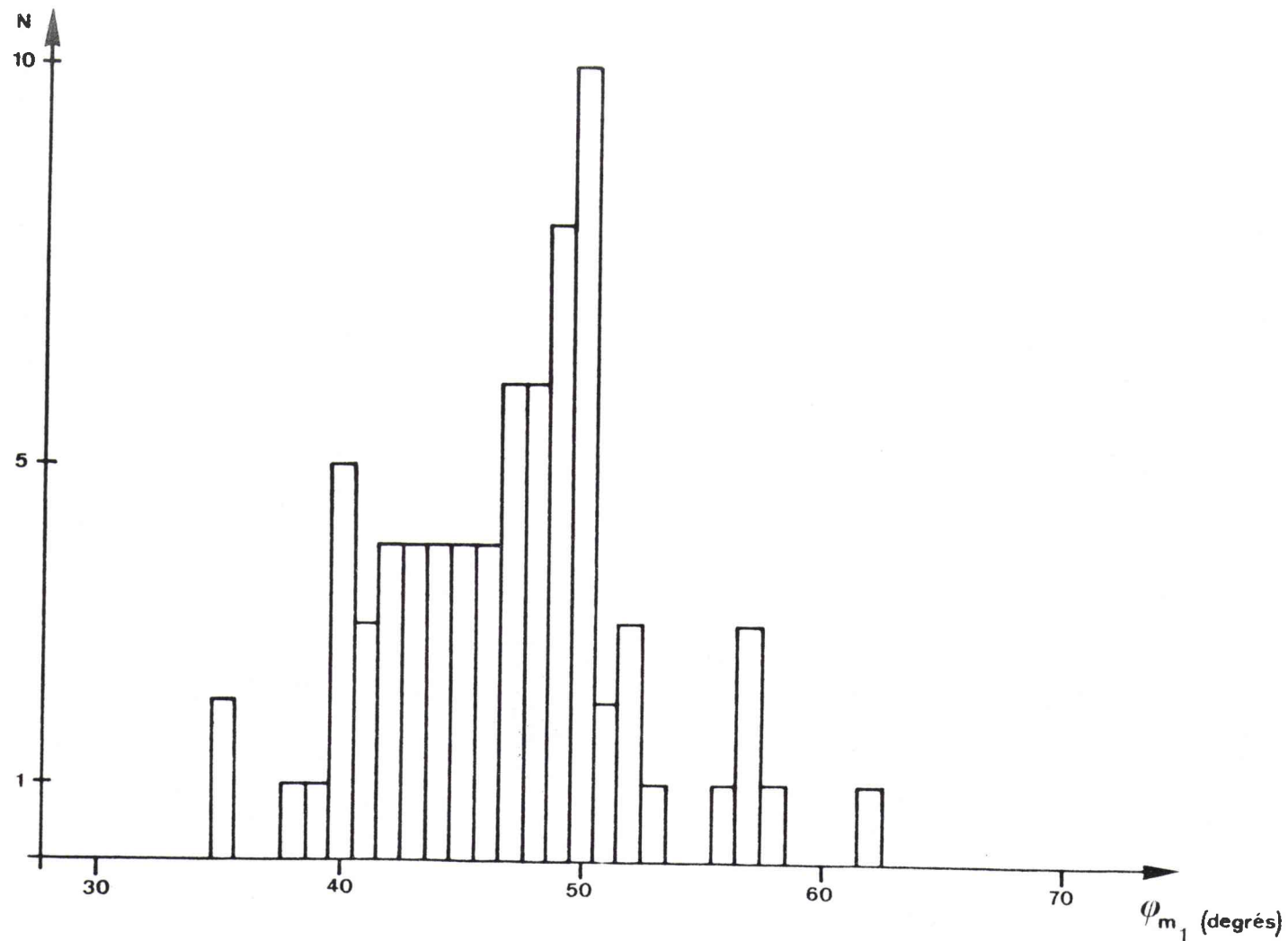


Fig. 27 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture φ_{m_1} (cristal n°5 originaire de l'île d'Elbe, attaqué pendant 24 h par HCl concentré à la température ambiante).

évoluent comme dans le cas du cristal n°1 attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition (valeurs réparties autour de 38° puis valeurs marquées à 40° et à 50°) ; la fig. 27 représente un stade de l'évolution de la valeur de 40° vers la valeur fréquente de 50°.

En ce qui concerne les valeurs de φ_{m2} , les valeurs de 90° sont à nouveau très fréquentes.

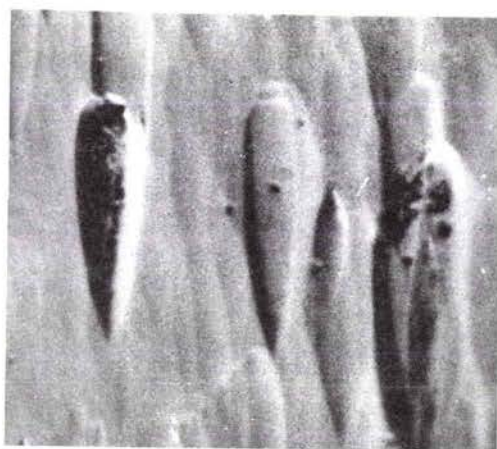
Notons cependant que :

- Les valeurs peuvent être plus faibles pour de courtes durées d'attaque.
- Les valeurs élevées (cas de la fig. 14) correspondent à une forme rare de figure de corrosion.

b) Attaque par l'acide phosphorique.

Le rapport des vitesses de progression de l'attaque dans différentes directions peut varier avec la nature de l'agent d'attaque⁽⁸⁾.

La fig. 28 montre un exemple de figures de corrosion observées sur une face (01.2) attaquée par l'acide phosphorique H_3PO_4 concentré pur à ébullition pendant deux minutes.



10 μm

Fig. 28 : Cristal originaire de l'île d'Elbe, attaqué par H_3PO_4 concentré à ébullition, pendant 2 mn (microscopie optique classique).

Nous constatons que les figures de corrosion sont beaucoup plus allongées "à l'avant" qu'après attaque par HCl. Les mesures des angles φ_{m1} ont été effectuées pour 23 figures ; de même que précédemment, le domaine des valeurs est grand (23° à 49°) ; la moyenne des valeurs est à nouveau égale à 38° .

2.1.1.2. Progression de l'attaque en profondeur

La progression de l'attaque perpendiculairement à la face est favorisée le long d'un défaut.

La fig. 29 représente une coupe à travers la figure de corrosion, suivant le miroir c. Les paramètres caractéristiques sont l_1 , l_2 , la profondeur maximale h , et l'angle d'inclinaison β de l'arête à "l'avant".

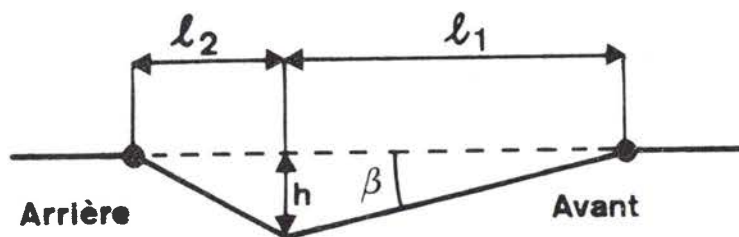


Fig. 29 : Coupe à travers la figure de corrosion suivant le miroir c.

Nous venons de voir que le contour des figures de corrosion comporte des parties rectilignes dont certaines sont parallèles à des directions qui apparaissent de manière fréquente. WAGNER et al. (53,54,64,65) ont montré que les valeurs de β sont sensiblement constantes et égales à $3^\circ 20'$, que les figures soient pyramidales ou à fond plat, que l'agent d'attaque soit HCl ou H_3PO_4 . Les valeurs mesurées pour les pentes des facettes latérales ne sont qu'une conséquence des valeurs de φ_{m_1} .

Or cette constance de β est vraie quelles que soient les valeurs de φ_{m_1} , en particulier pour $\varphi_{m_1} = 40^\circ$. Nous en verrons une conséquence dans l'interprétation des résultats.

2.1.2. INTERPRETATION DE LA FORME DES FIGURES DE CORROSION

Le défaut qui initie la figure de corrosion entraîne une cinétique d'attaque particulière dans son voisinage⁽²²⁾. Cependant les résultats expérimentaux n'ont pas permis de mettre en évidence une différence de cinétique d'attaque entre figures pyramidales et figures à fond plat. Nous avons même constaté que les bords des gradins peuvent être parallèles aux arêtes des figures de corrosion et vérifié (par interférométrie) dans le cas de la fig. 30 que la pente de la facette de la figure à "l'avant" était égale à celle de la contre-marche.




20 μm

Fig. 30 : Face (01.2) d'un cristal originaire du Brésil, attaquée par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 40 mn.

Nous sommes donc amenés à chercher une interprétation de l'anisotropie de l'attaque indépendamment du défaut.

L'expérience montre que la répartition des valeurs des angles d'ouverture φ_{mi} à "l'avant" et à "l'arrière" des figures de corrosion n'est pas quelconque (fig. 18,19,20,21, 22,24), mais que les directions de certaines arêtes apparaissent plus fréquemment que d'autres.

Pour essayer de comprendre ce résultat, nous allons repérer ces arêtes par rapport au réseau cristallin et comparer leurs directions à celles des rangées.

2.1.2.1. Etude géométrique.

La fig. 31 représente la position des centres des "molécules" Fe_2O_3 dans un plan (01.2). Nous avons comparé les angles φ_{mi} mesurés sur les figures de corrosion aux angles que font entre elles les rangées symétriques par rapport au miroir.

Nous constatons que :

- La valeur extrêmement fréquente de $\varphi_{m2} = 90^\circ$ pourrait correspondre à l'angle entre les rangées les plus denses $[010]_{Rm}$ et $[001]_{Rm}$, c'est-à-dire à l'angle de la face (100) du rhomboèdre morphologique.

- Les valeurs de φ_{m1} égales à 50° , 58° et 63° , correspondent à l'angle entre des rangées voisines "denses" en "molécules", c'est-à-dire à l'angle entre les rangées $[013]_{Rm}$ et $[031]_{Rm}$, $[014]_{Rm}$ et $[041]_{Rm}$, $[015]_{Rm}$ et $[051]_{Rm}$.

CORRESPONDANCE ENTRE LES INDICES
DES RANGEES, COMPTE TENU DE LA MAILLE DE REFERENCE

Maille hexagonale structurale (H _g)	Maille rhomboé- drique morpholo- gique (R _m)	Maille rhomboé- drique structu- rale (R _s)
1 0 0 2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$ 1	1 $\bar{1}$ 0
$\bar{1}$ $\bar{2}$ 1 0 $\bar{1}$ 1 1	0 1 1	0 0 1
$\bar{4}$ $\bar{2}$ 1 $\bar{2}$ 0 2 1	0 1 0	$\bar{1}$ 1 1
0 $\bar{2}$ 1 2 $\bar{4}$ 2 3	0 1 2	1 $\bar{1}$ 3
1 $\bar{4}$ 2 2 $\bar{3}$ 1 2	0 1 3	1 $\bar{1}$ 2
4 $\bar{1}$ 0 5 6 $\bar{8}$ 2 5	0 1 4	3 $\bar{3}$ 5
1 $\bar{2}$ 1 4 $\bar{5}$ 1 3	0 1 5	2 $\bar{2}$ 3
2 4 1 0 2 $\bar{2}$ 1	1 0 0	1 1 $\bar{1}$

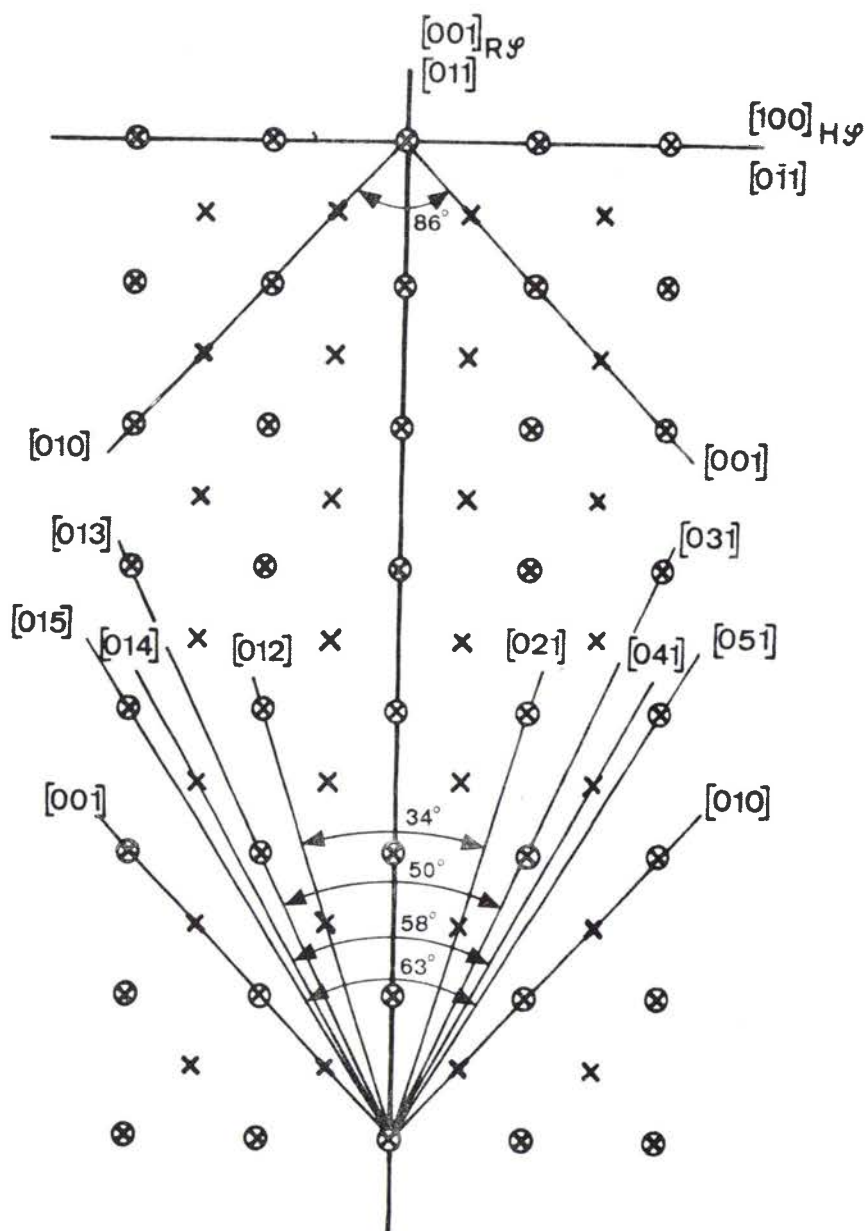


Fig. 31 : Disposition des centres des "molécules" Fe_2O_3 (X), et en particulier des noeuds du réseau (⊗), dans la face $(01.2)_{\text{H}\psi}$ ou $(100)_{\text{R}\mathcal{M}}$. Sauf indication, les indices des rangées correspondent à la maille rhomboédrique morphologique.

Nous avons représenté sur la fig. 32 la "densité" des rangées (c'est-à-dire l'inverse de la distance entre les centres des "molécules") en fonction de l'angle φ_m .

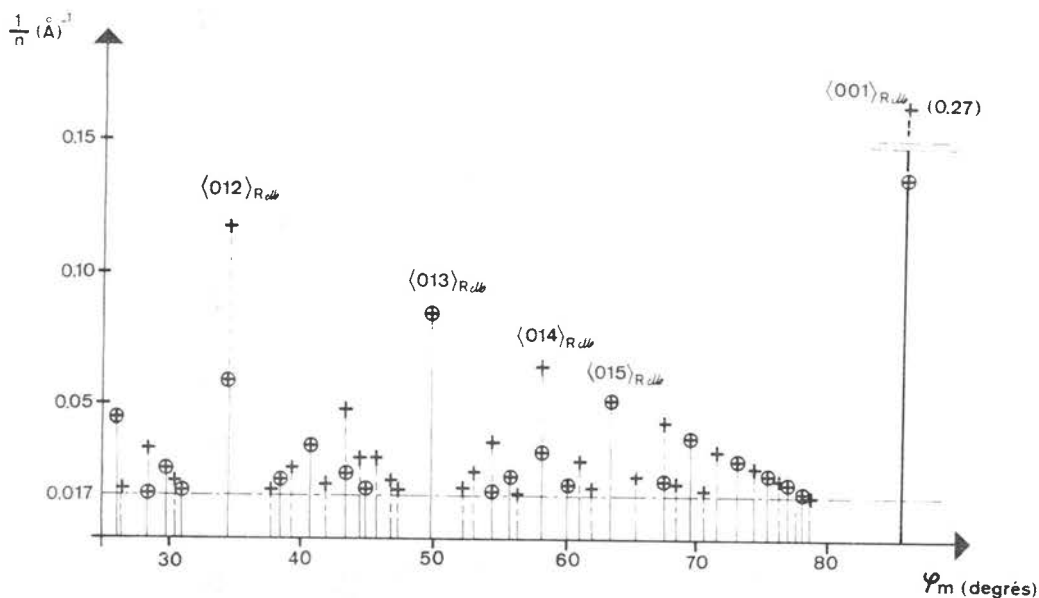


Fig. 32 : Inverse des plus courtes distances $n(\text{\AA})$ entre centres des "molécules" Fe_2O_3 (+), et en particulier entre noeuds du réseau (⊕), en fonction des angles φ_m entre rangées équivalentes du plan (01.2).

Cette fig. 32 permet de comprendre pourquoi les rangées $\langle 001 \rangle_{Rdl}$ limitent les figures de corrosion à "l'arrière" mais non pourquoi elles ne les limitent pas à "l'avant".

Les rangées denses qui limitent les figures de corrosion à "l'avant" ne sont pas toutes contenues dans des plans caractéristiques. En effet (v. Appendice A3), à part les rangées $\langle 013 \rangle_{Rdl}$ qui sont les traces de plans $\{11.3\}$, les rangées $\langle 014 \rangle_{Rdl}$ et $\langle 015 \rangle_{Rdl}$ n'apparaissent pas en tant qu'intersections

entre le plan dense (01.2) et d'autres plans significatifs.

Nous devons donc faire appel à une autre hypothèse pour essayer de comprendre les résultats.

Les faits expérimentaux seraient compatibles avec l'existence d'une ligne brisée au lieu d'une arête rectiligne.*

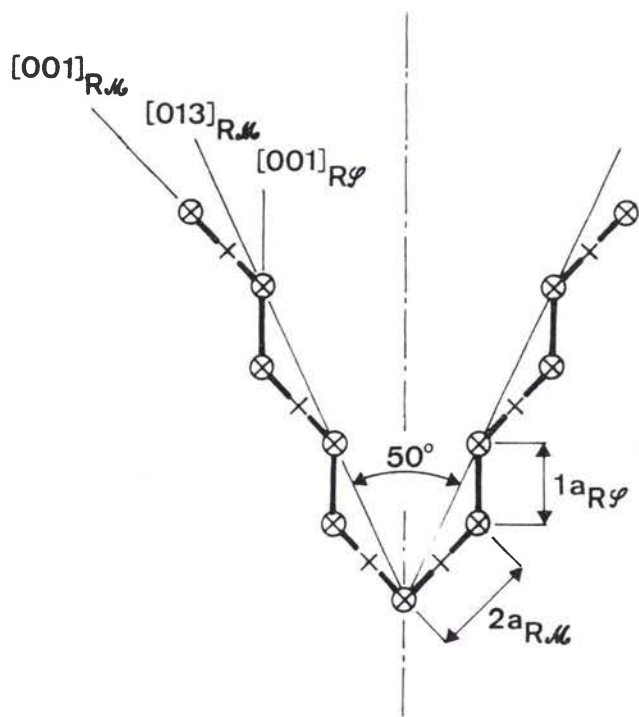
Toute rangée sera assimilée à une succession de portions de rangées "denses" en "molécules" dont l'ensemble a l'aspect d'une ligne brisée. Les segments de cette ligne brisée, très courts, sont les uns parallèles au miroir, les autres parallèles à $\langle 001 \rangle_{R_{M}}$ (fig. 33)

Le tableau III indique les rapports des longueurs des segments parallèles au miroir et à $\langle 001 \rangle_{R_{M}}$ pour les valeurs les plus fréquentes de φ_{m1} .

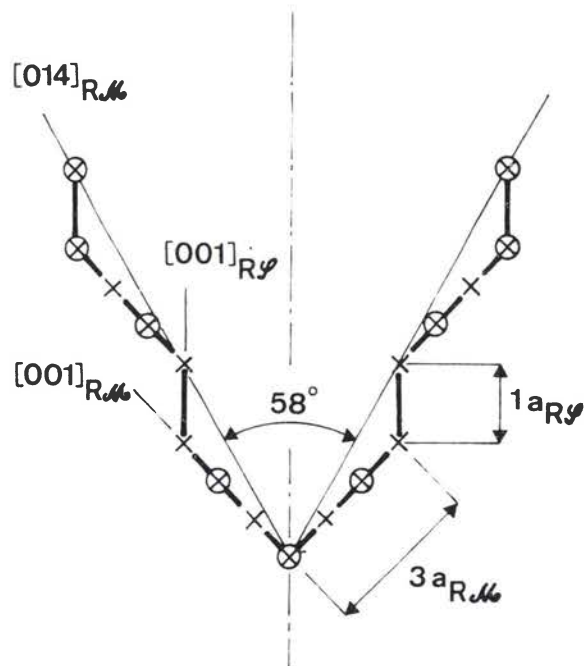
φ_{m1}	40°	50°	58°	63°
Rapport $\left(r = \frac{a_{R_{\varphi}}}{a_{R_{M}}}\right)$	$\frac{3}{4} r$	$\frac{1}{2} r$	$\frac{1}{3} r$	$\frac{1}{4} r$

Tableau III

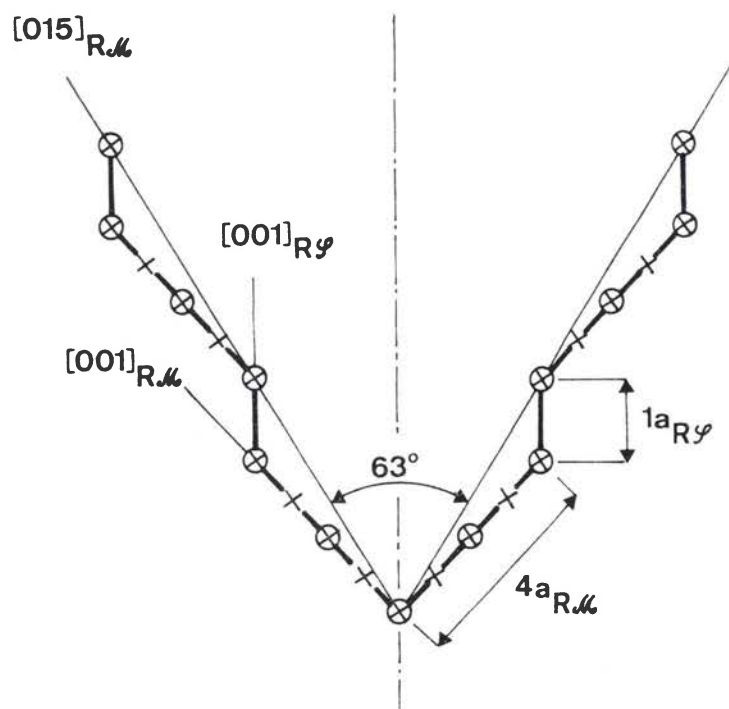
* Les arêtes rectilignes observées sur répliques au microscope électronique paraissent continues ; la résolution est cependant limitée par la qualité de la réplique ; c'est pourquoi des discontinuités à courte distance ne pourraient être décelées.



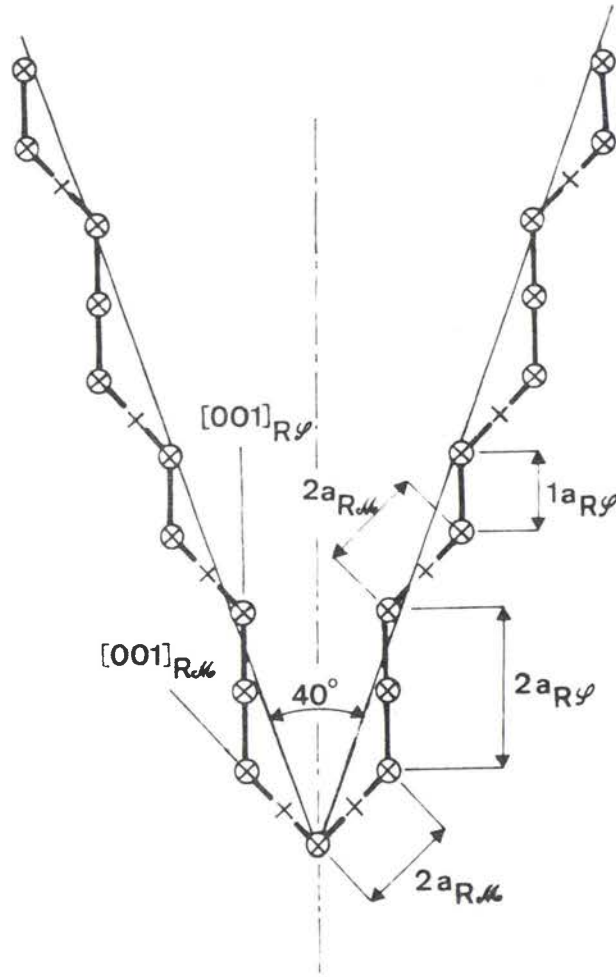
a)



b)



c)



d)

Fig. 33 : Contours "avant" des figures de corrosion correspondant aux ouvertures les plus fréquentes.

a) $\varphi_{m_1} = 50^\circ$

c) $\varphi_{m_1} = 63^\circ$

b) $\varphi_{m_1} = 58^\circ$

d) $\varphi_{m_1} = 40^\circ$

La fig. 33 représente les formes du contour qui s'en déduisent pour les figures de corrosion ayant les ouvertures correspondantes.

Les pics aigus des histogrammes (fig. 19,20,21,22) correspondent aux arêtes pour lesquelles la longueur du segment parallèle au miroir est minimale (fig. 33a,33b,33c).

On voit donc que la progression de l'attaque peut être considérée comme un phénomène statistique.

La répartition autour de 40° correspond à un effet moyen sur deux configurations (fig. 33d) : l'une pour laquelle le rapport des segments est égal à $\frac{1}{2} \frac{a_{R\varphi}}{a_{RM}}$, l'autre pour laquelle ce rapport est égal à $\frac{2}{2} \frac{a_{R\varphi}}{a_{RM}}$.

Cet effet de moyenne permet d'expliquer pourquoi après de faibles durées d'attaque, la répartition des valeurs des angles est large (fig. 17), pour devenir aiguë après de plus longues durées d'attaque (fig. 18,19).

La longueur maximale du segment parallèle au miroir serait donc égale à $2 a_{R\varphi}$, la longueur du segment parallèle à la rangée la plus dense étant égale à $2 a_{RM}$, $3 a_{RM}$, ou $4 a_{RM}$.

Remarque : la valeur la plus faible mesurée (rarement d'ailleurs) était égale à 23° . Un rapport des longueurs des segments égal à $\frac{2}{1} \frac{a_{R\varphi}}{a_{RM}}$ équivaut à une valeur de $\varphi_{m1} = 21^\circ$.

RETOUR SUR "L'ARRIERE" DES FIGURES

A "l'arrière" des figures de corrosion, la valeur de l'angle d'ouverture $\varphi_{m2} = 90^\circ$ est extrêmement fréquente et les dispersions des mesures faibles.

Si les figures étaient uniquement limitées par les rangées $\langle 100 \rangle_{RM}$, l'ouverture serait égale à $85^\circ 42'$ *. Un écart systématique de 4° ne peut pas être expliqué par les erreurs de mesure.

En reprenant notre raisonnement précédent, une ouverture $\varphi_{m2} = 90^\circ$ correspondrait à la configuration représentée sur la fig. 34.

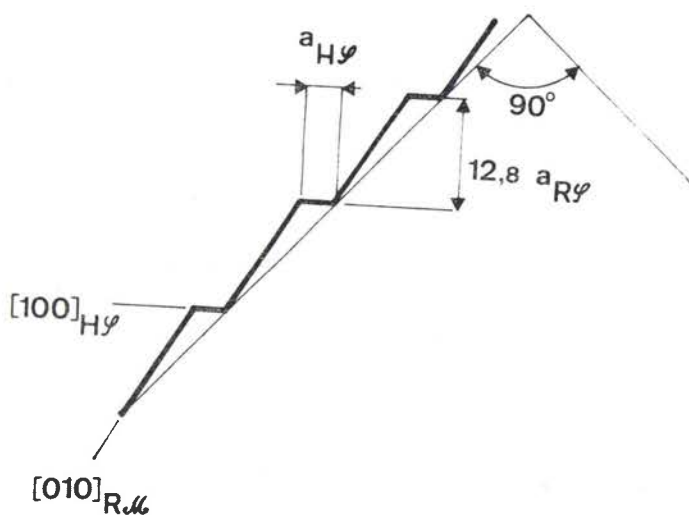


Fig. 34 : Contour "arrière" des figures de corrosion.

* Elle a effectivement été mesurée sur des figures très développées (cristal négatif à l'arrière) ou des franges d'interférence (courbes de niveau).

DEVELOPPEMENT EN PROFONDEUR

Rappelons que les mesures ont fait apparaître, quelle que soit la valeur de l'angle d'ouverture φ_{m1} , un paramètre sensiblement constant^(53,54,64) : c'est l'angle $\beta \approx 3^\circ 20'$. Cet angle mesure l'inclinaison de l'intersection des deux facettes de la figure de corrosion par rapport à la face (01.2). La rangée parallèle à cette arête serait la rangée $[\bar{1} \ 9 \ 9]_{R.M.}$ qui est très peu dense. La fig. 35 représente schématiquement une coupe à travers la figure de corrosion suivant le miroir c. L'arête d'inclinaison β correspond à une droite qui joint les "molécules" situées au bord de chaque couche d'épaisseur $d_{(01.2)}$ dans le miroir. Nous pouvons alors définir une longueur minimale $\ell_1 \text{ min.}$ du segment parallèle au miroir :

$$\ell_1 \text{ min.} = \frac{d_{(01.2)}}{\operatorname{tg} \beta} = 63 \text{ \AA} = 11,6 \text{ a}_{R\varphi}$$

On peut remarquer que cette valeur est proche de celle déterminée dans le modèle que nous avons proposé pour le développement latéral "arrière" des figures.

Puisque les figures sont plus allongées à "l'avant" qu'à "l'arrière", il paraît donc plausible d'admettre que la hauteur minimale des contre-marches est égale à $d_{(01.2)}$ à "l'avant" et à $2 d_{(01.2)}$ à "l'arrière". La fig. 35 représente la forme de la figure en coupe à travers le miroir qui en découle, la fig. 36 un schéma en perspective.

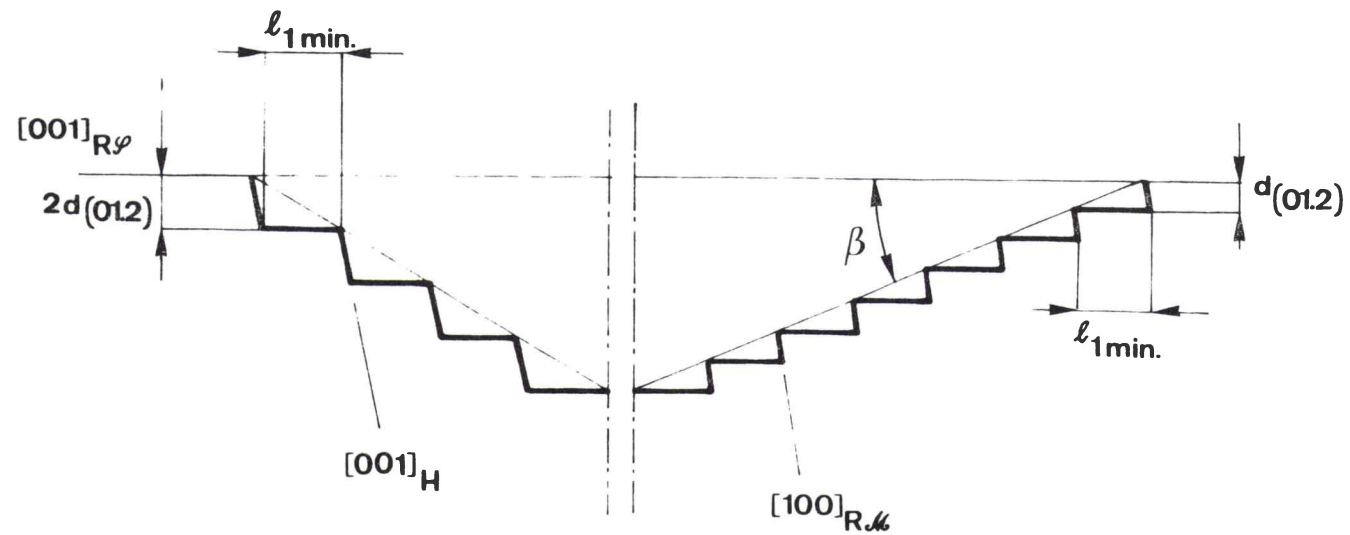


Fig. 35 : Coupe suivant le miroir c d'une figure de corrosion

—— direction moyenne

—— contour réel

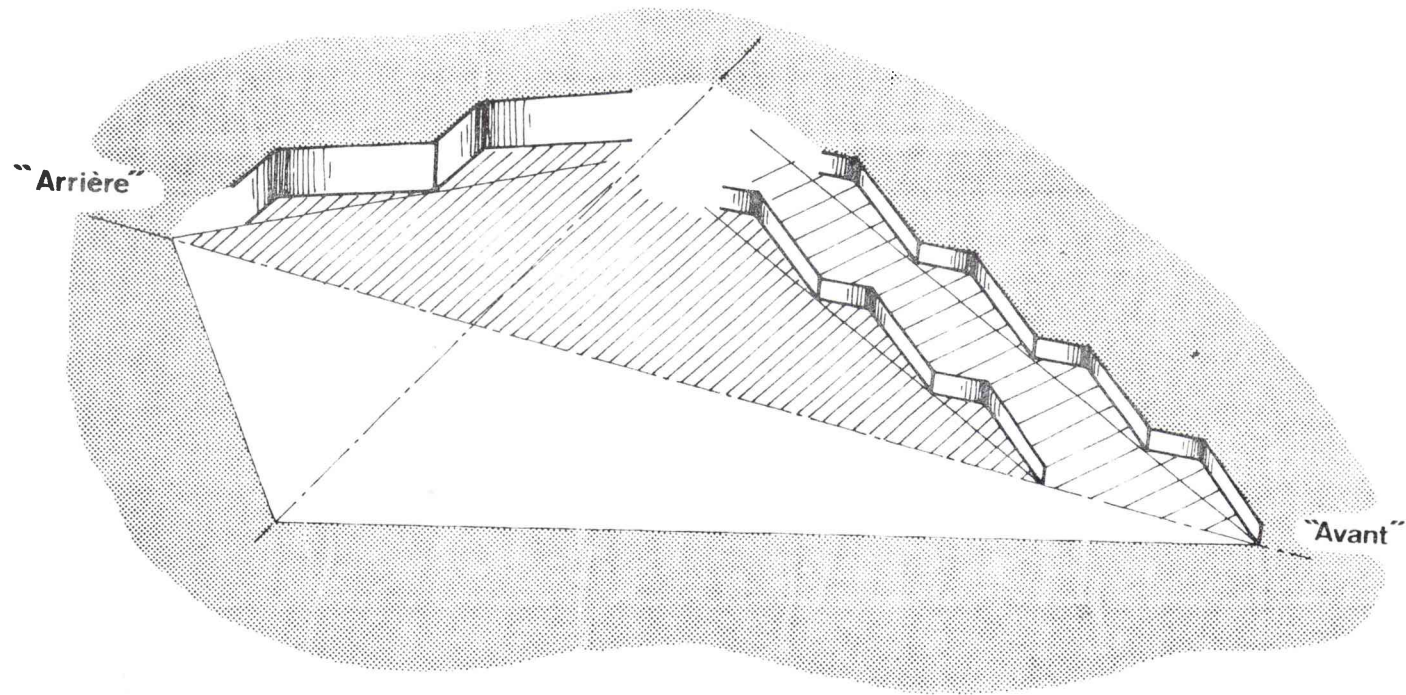


Fig. 36 : Schéma en perspective du contour des figures de corrosion déduit de l'étude géométrique.

La différence des longueurs minimales étant égale à 1 à "l'avant" et à "l'arrière", l'intersection des contre-marches à "l'arrière" pourrait être parallèle à $[001]_H$. Ce résultat concorderait avec :

- le fait que la "molécule" fait partie d'une unité de croissance commune à (01.2) et $\{11.0\}$ (43)
- des mesures de pentes antérieures. (53, 64)

CONCLUSION

L'étude géométrique que nous venons d'entreprendre, a permis de définir, à partir de la direction des arêtes rectilignes fréquentes, certaines configurations reproductibles. Ces configurations résultent de la substitution à ces arêtes d'une ligne brisée constituée de segments très courts. La cause de leur apparition n'est pas expliquée pour autant.

C'est pourquoi nous allons calculer la stabilité des lisières fréquentes (on appellera lisière le bord d'une demi-couche d'épaisseur $d_{(01.2)}$ limitée par une droite parallèle à une rangée).

2.1.2.2. Influence de l'énergie de liaison entre les "molécules" du cristal.

Nous connaissons les directions générales des P.B.C. (43,44,45). Nous pourrions nous attendre à ce que les figures de corrosion soient limitées par ces chaînes le long desquelles les ions sont fortement liés.

Cependant, la projection stéréographique (Appendice A5) construite à partir de cette liste (basée sur l'étude géométrique de la recherche des premiers voisins) montre qu'elles ne limitent pas les figures de corrosion à "l'avant".

Puisque la réaction d'attaque se produit par élimination de Fe_2O_3 , nous allons calculer l'énergie qui lie une "molécule" Fe_2O_3 au cristal.

Nous admettons que les figures de corrosion sont limitées par des "molécules" pour les raisons suivantes :

- Les résultats expérimentaux peuvent être reliés à l'arrangement des centres des "molécules".

- D'après les fig. 37 et 38 représentant la position des ions de fer et d'oxygène, respectivement par rapport à la face (01.2) et en projection sur le miroir, le groupement Fe_2O_3 le plus compact est la "molécule".

- La liaison est partiellement covalente.

- L'examen des chaînes de P.B.C. (43,44,45) montre que l'ensemble de deux "molécules" constitue une unité de croissance (donc un groupement a priori stable) au bout d'une chaîne parallèle à la rangée $\langle 100 \rangle_{RM}$ (la rangée la plus "dense" mise en évidence à "l'arrière" des figures de corrosion). Elle est dans une couche $d_{(01.2)}$ stable⁽⁴³⁾.

Fig. 37 : Projection sur la face (01.2) des centres des ions fer ● et des ions oxygène ○ contenus dans une couche d'épaisseur $d_{(01.2)}$.

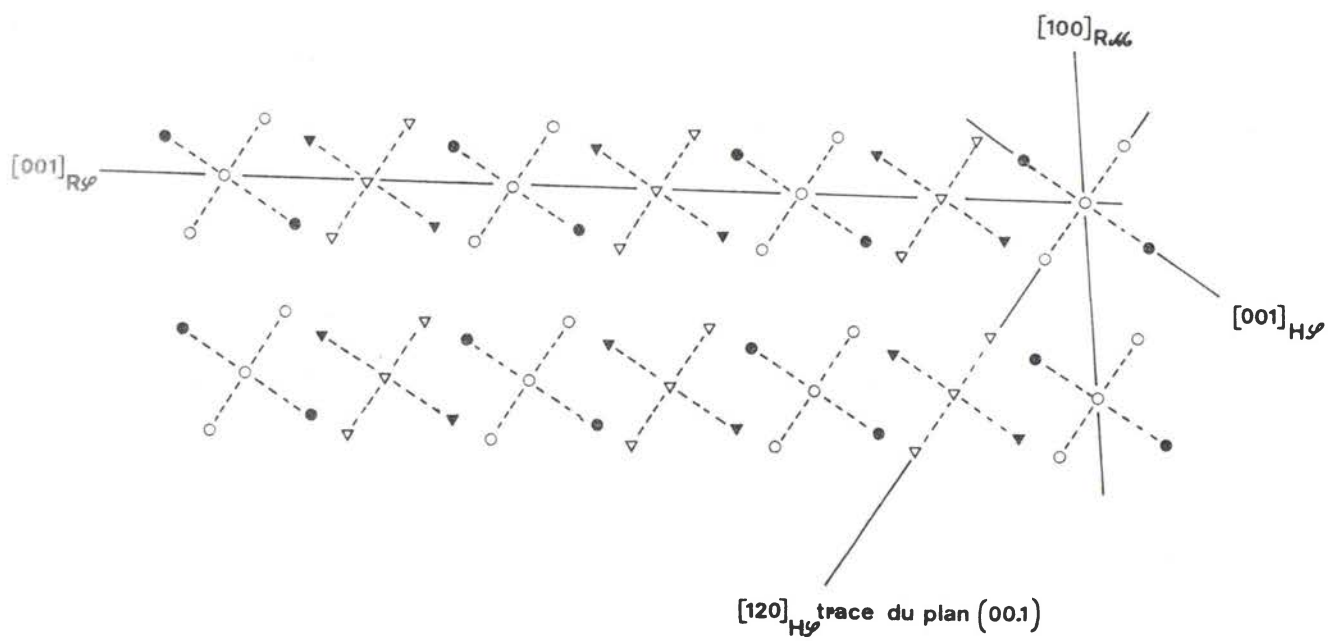
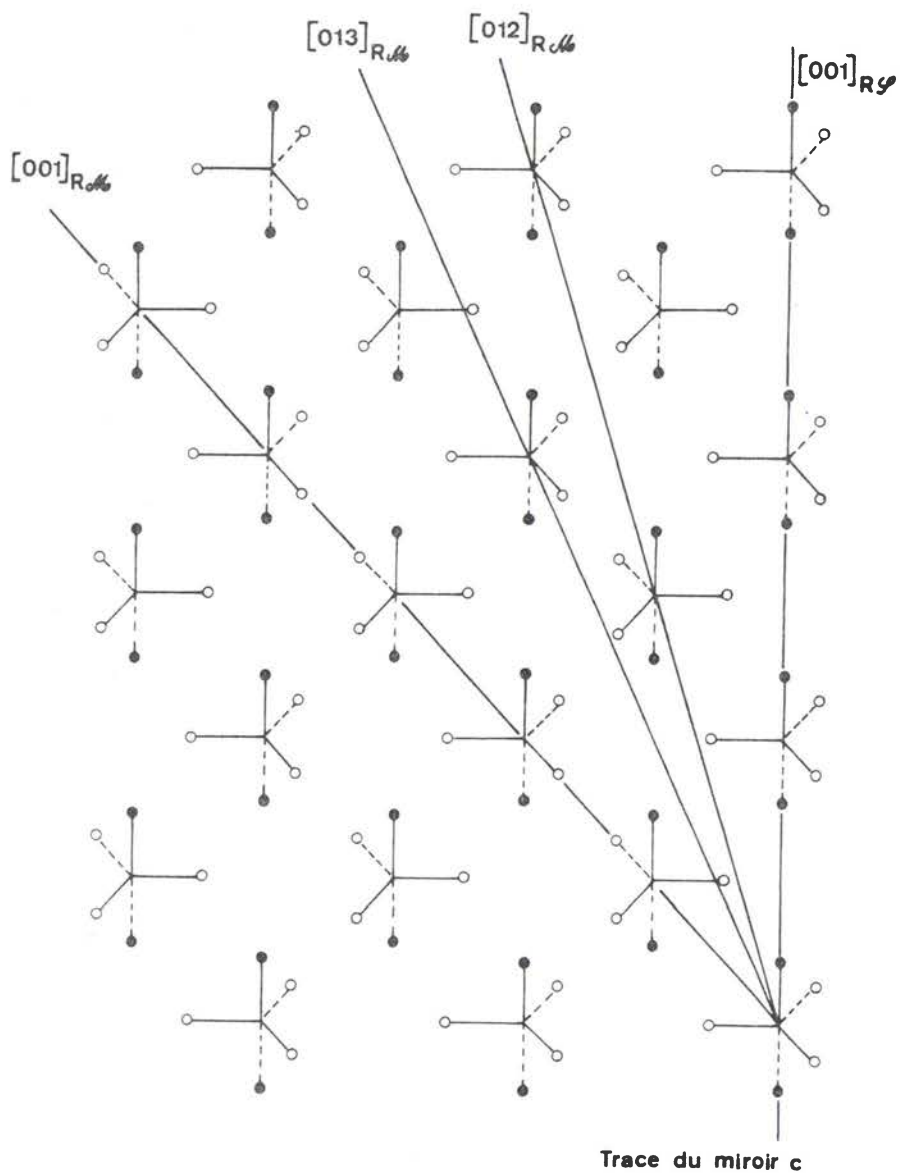
Diamètre des ions fer = $1,28 \text{ \AA}$

Diamètre des ions oxygène = $2,64 \text{ \AA}$.

Fig. 38 : Projection sur le miroir des centres des ions de fer et d'oxygène respectivement contenus :

● ○ : dans une couche d'épaisseur $d_{(2 \bar{1}.0)}$

▲ △ : dans la couche sous-jacente



Pour délimiter le problème, nous avons calculé l'énergie qui lie une seule "molécule" C aux autres "molécules" du cristal (Ch. I, § 2.5.; Appendice A4). Notre calcul n'est qu'approché mais est suffisant dans un travail destiné à cerner l'essentiel des phénomènes.

Nous avons estimé séparément l'énergie qui lie la "molécule" C, située sur le contour de la figure de corrosion, aux autres ions de la face, et celle qui la lie aux couches d'épaisseur $d_{(01.2)}$ sous-jacentes. L'énergie qui lie la "molécule" C au cristal est égale à la somme de ces contributions.

Ces valeurs ont été reportées sur la fig. 39.

Nous constatons que :

- L'énergie qui lie entre eux les ions d'une même "molécule" est de loin la plus élevée.
- Une "molécule" C est beaucoup plus fortement liée à un ensemble de "molécules" de la même couche qu'à l'ensemble des ions de la couche sous-jacente (ce qui justifie la présence de marches sur les figures de corrosion).
- L'énergie qui lie une "molécule" C d'une lisière aux autres ions de la même demi-couche est (fig. 39) à peu près égale au produit de la valeur de l'énergie de liaison de deux plus proches "molécules" (c'est-à-dire situées à la distance a_{RM} l'une de l'autre) par le nombre de plus proches "molécules" qui lui restent (déduit de la fig. 31).
- Pour vérifier que ce résultat est général, nous avons calculé les énergies qui lient deux "molécules" voisines situées sur différentes rangées denses.

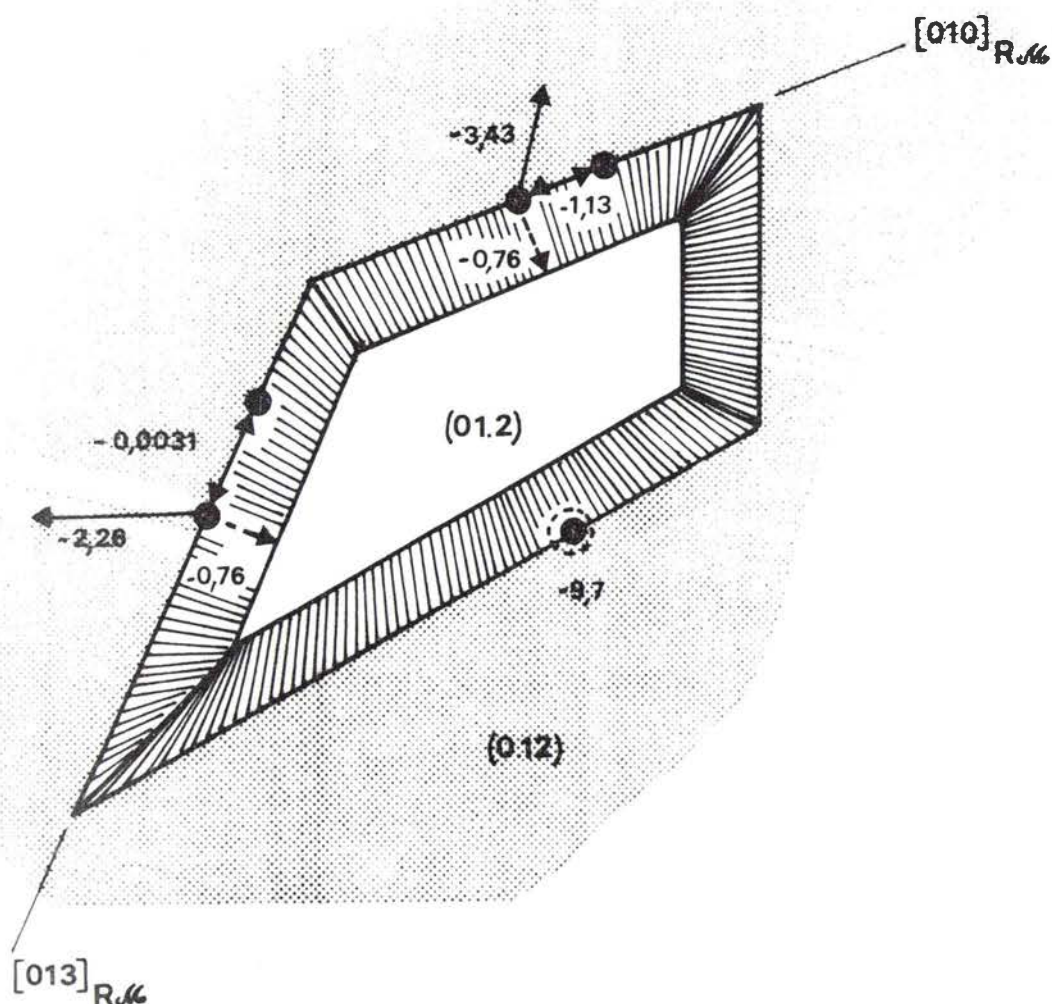


Fig. 39 : Energie de liaison d'une "molécule" avec :

- ↔ la "molécule" la plus proche de la même rangée
- ← les autres "molécules" de la même demi-couche d_(01.2), (en admettant que la lisière est infinie)
- ← - - la couche sous-jacente d_(01.2) complète.

○ Energie de cohésion d'une "molécule".

N.B. Les énergies sont exprimées en $\text{e}^2\text{\AA}^{-1}$. La valeur de $-0,76 \text{ e}^2\text{\AA}^{-1}$ ($- 252 \text{ kcal/mol}$) est proche de celle de l'énergie d'attachement ($- 251,38 \text{ kcal/mol}$) calculée par P.HARTMAN dans le cas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (66).

Ces valeurs sont faibles par rapport à l'énergie de liaison de deux plus proches "molécules" (fig. 40).

Toutes les lisières seraient donc stables.

Ces calculs concordent avec la présence du plan de symétrie et le contour "arrière" des figures de corrosion, mais n'expliquent ni la forme allongée à "l'avant" ni la fréquence d'apparition de certaines lisières ; les faibles différences de stabilité des lisières à "l'avant" ne font que justifier leur égale probabilité de présence.

Seules les interactions à courte distance sont déterminantes. C'est pourquoi nous avons indiqué sur la fig. 40 l'énergie de liaison d'une "molécule" C avec les "molécules" voisines de la même couche d'ions d'épaisseur $d_{(01.2)}$ et de la couche sous-jacente.

Cette fig. 40 permet de préciser les résultats déduits de l'étude géométrique, en particulier la forme des gradins. La facilité d'élimination d'une "molécule" sera basée sur le nombre de plus proches voisins qu'elle a, compte tenu de la forme du contour sur lequel elle sera située.

Elle doit donc permettre de définir les configurations initiales les plus probables.

Nous ne pouvons cependant proposer un mécanisme d'attaque avant d'avoir compris la cause de la forme allongée des figures à "l'avant". Pour progresser dans la compréhension des phénomènes, nous ne pouvons plus tenir compte uniquement du cristal lui-même, mais aussi de la présence de l'agent d'attaque.

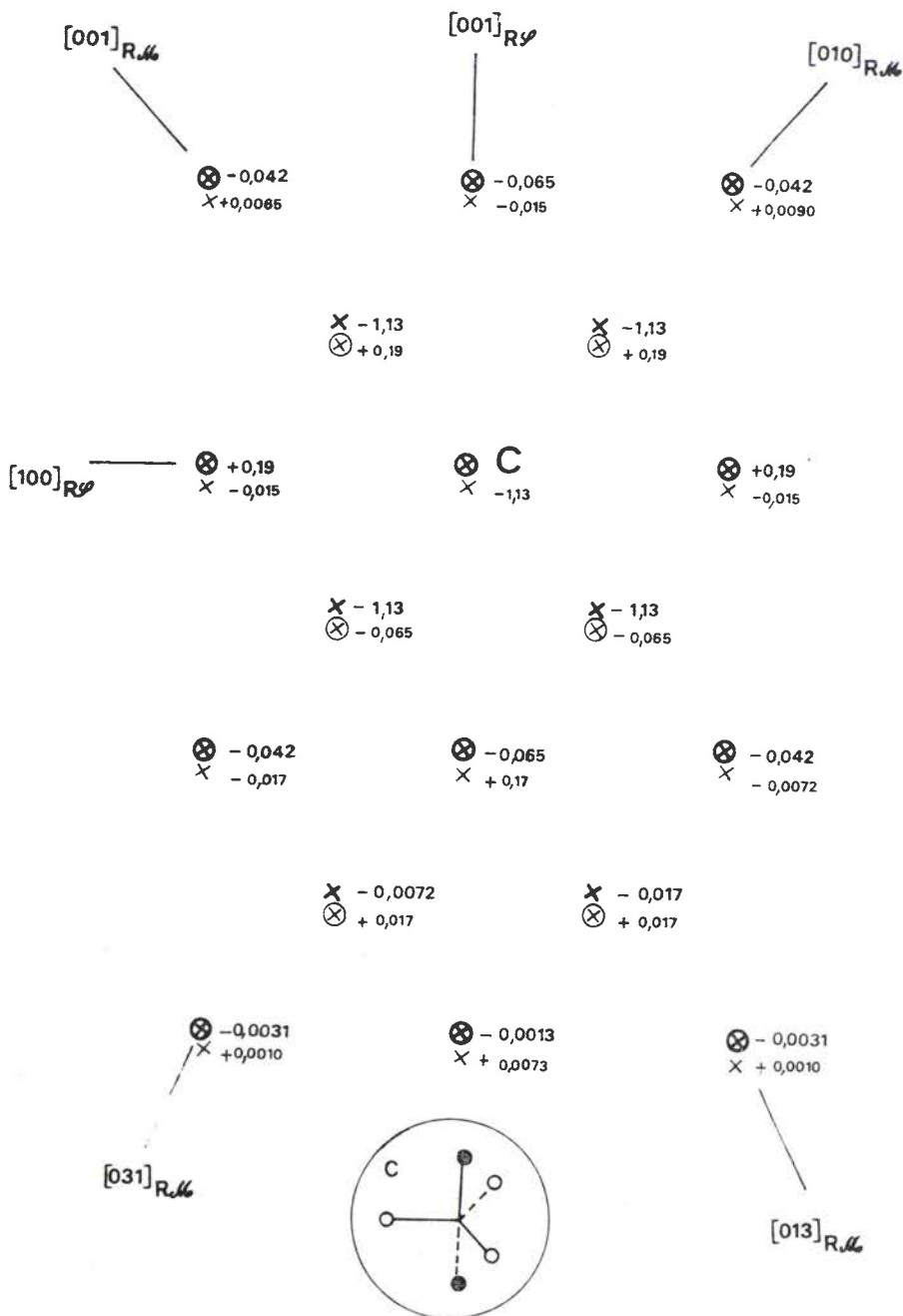


Fig. 40 : Energie de liaison (en $e^2\text{\AA}^{-1}$) d'une "molécule" C avec les "molécules" X (et en particulier les noeuds $\otimes$) les plus proches de la même face (01.2) et avec les "molécules" X (et en particulier les noeuds $\otimes$) les plus proches de la couche sous-jacente. Les centres des "molécules" sont représentés en projection sur la face (01.2). En médaillon, l'orientation de la "molécule" C par rapport à la face.

2.1.2.3. Influence du réactif d'attaque

Dans la réaction d'attaque :



l'acide chlorhydrique est en phase aqueuse ; nous sommes donc en présence d'une réaction ionique.

C'est pourquoi nous devons tenir compte, non seulement de l'énergie de liaison d'une "molécule" dans son ensemble mais aussi de celle des ions individuels ainsi que du nombre de liaisons libres.

Rappelons que dans le cristal d'hématite, les ions fer sont intercalés entre des couches quasi-compactes d'ions oxygène (sur la fig. 38 les centres des ions oxygène sont représentés par $\bigcirc$ ou $\triangle$). Cet empilement d'ions est interrompu à la surface et le long du contour créé par l'attaque autour d'un défaut.

Par rapport à ce contour, l'orientation des "molécules" est différente à "l'avant" et à "l'arrière" des figures de corrosion, donc l'énergie de liaison d'un ion individuel et le nombre de liaisons libres le seront aussi.

A. NOMBRE DE LIAISONS LIBRES

Un ion fer est situé dans des lacunes octaédriques (fig. 2, § I.2.) du réseau de l'oxygène. Chaque ion fer est donc entouré à l'intérieur du cristal de six ions oxygène proches (les différences entre les distances sont négligeables). Ce sont d'une part les trois ions oxygène de la même "molécule", d'autre part un ion oxygène de chacune des "molécules" les plus proches de l'ion fer considéré. La fig. 41 indique le nombre de liaisons libres des ions fer, compte tenu de l'emplacement de la "molécule" dont ils font partie. Il est au minimum égal à 1 pour les ions les plus proches de la face (absence de la couche $d_{(01.2)}$ supérieure). Chaque liaison correspond à une charge de $\frac{3}{6}^+ = \frac{1}{2}^+$.

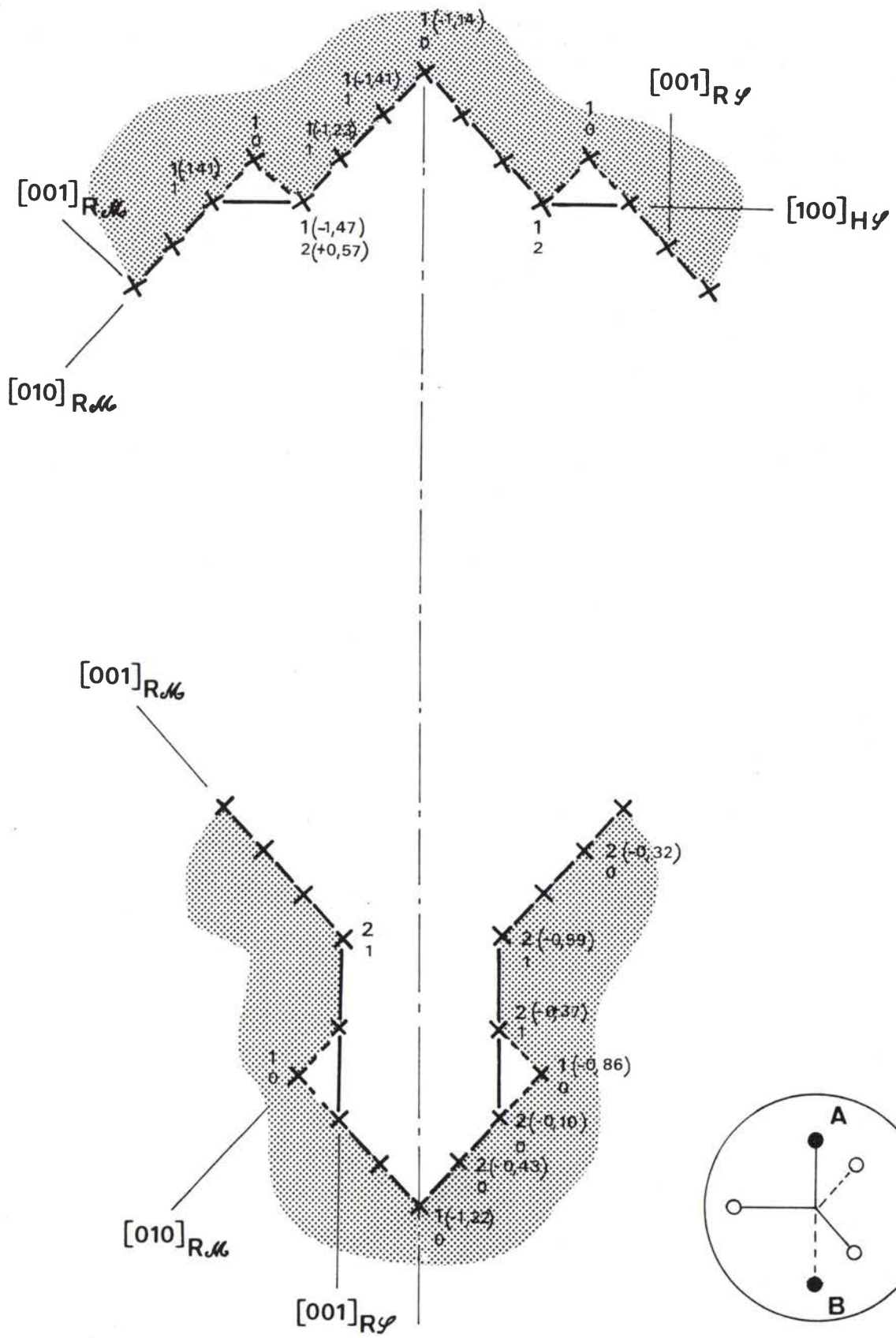
Un ion oxygène est entouré à l'intérieur du cristal de quatre ions fer. Ce sont d'une part les deux ions fer de la même "molécule", d'autre part un ion fer de chacune des "molécules" les plus proches de l'ion oxygène considéré. Chaque liaison correspond à une charge de $\frac{2}{4}^- = \frac{1}{2}^-$. Nous avons vérifié que le nombre total de liaisons libres est le même pour l'ensemble des trois ions oxygène des "molécules" dont les centres sont symétriques par rapport au miroir. Ce nombre est égal à la somme des liaisons libres des deux ions fer de la même "molécule". Il n'apporte donc a priori pas d'information supplémentaire.

Fig. 41 : Nombre de liaisons rompues entre un ion fer et les ions oxygène les plus proches, compte tenu de l'emplacement sur le contour de la figure de corrosion de la "molécule" dont ils font partie.

Les nombres en caractères gras correspondent à l'ion fer le plus proche de la surface (A), les autres nombres à l'ion fer le plus proche de la couche sous-jacente (B).

Entre parenthèses sont indiquées les valeurs approchées des énergies de liaison de chacun des ions fer avec les "molécules" voisines de la face (01.2). Les valeurs sont exprimées en $\text{e}^2\text{\AA}^{-1}$ (elles correspondent aux ions fer dont la "molécule" a l'orientation indiquée en médaillon).

L'énergie de liaison d'un ion fer avec la "molécule" dont il fait partie est égale à $- 5,39 \text{ e}^2\text{\AA}^{-1}$.



B. ENERGIE DE LIAISON DES IONS

Par suite de l'agitation thermique, il paraît difficile d'essayer de comprendre le mécanisme d'attaque dans le détail. Les énergies de liaison d'un ion fer et d'un ion oxygène avec la "molécule" dont ils font partie sont constantes quelle que soit la "molécule". Mais on peut admettre que parmi toutes les "molécules" ayant le même nombre de plus proches voisins, celles qui seront éliminées de préférence seront celles pour lesquelles les ions individuels ont le plus de liaisons libres et sont le moins liés au cristal. Puisque la figure de corrosion ne traduit pas la dissymétrie due à la position des ions oxygène, nous allons examiner l'influence des seuls ions fer.

La fig. 42 indique les valeurs de l'énergie de liaison de l'ion fer A le plus proche de la face avec les "molécules" voisines, ainsi que celles de l'ion fer B le plus éloigné de la face avec ces mêmes "molécules". Les ions fer A sont repoussés par la couche d_(O1.2) sous-jacente, les ions fer B sont attirés par elle.

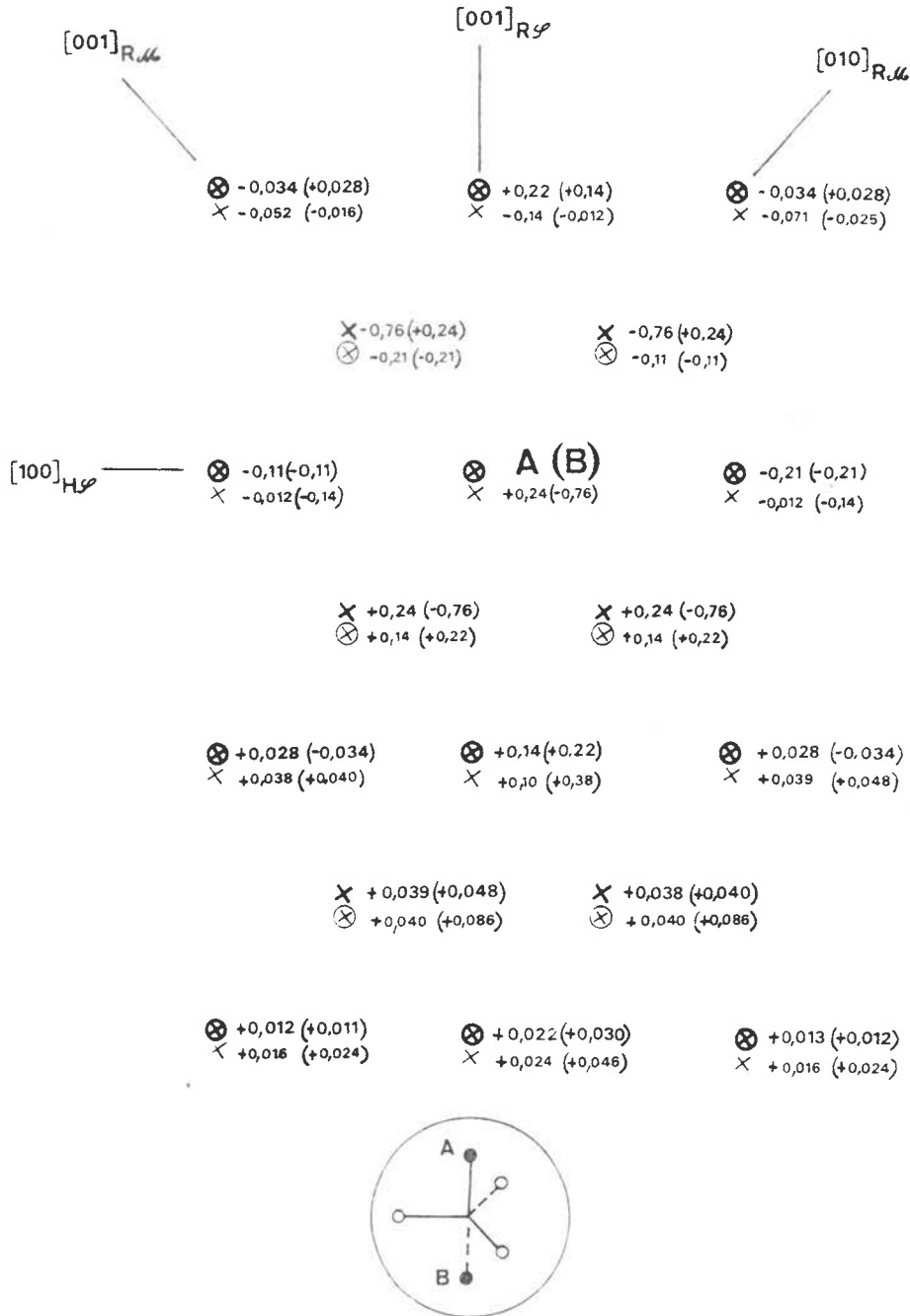


Fig. 42 : Valeurs des énergies de liaison de l'ion fer A le plus proche de la face avec les "molécules" voisines de la face et de la couche $d_{(01.2)}$ sous-jacente. Les valeurs sont exprimées en $e^2\text{\AA}^{-1}$.

Entre parenthèses sont indiquées les valeurs correspondant à l'ion B le plus éloigné de la face.

L'énergie de liaison d'un ion fer avec la "molécule" dont il fait partie est égale à $-5,39 e^2\text{\AA}^{-1}$.

C. DISCUSSION

a) Lisières perpendiculaires au miroir.

L'expérience a montré que dans la direction parallèle au miroir, la progression de l'attaque semble régulière à "l'avant" et difficile à "l'arrière". Sur la fig. 43* nous avons représenté les deux cas à envisager.

Le nombre de plus proches voisins d'une "molécule" de la lisière est le même à "l'avant" et à "l'arrière" (fig. 31). Si nous ne tenions pas compte de l'énergie de liaison avec la "molécule" elle-même, les ions fer A et B seraient liés à "l'arrière", ainsi que le serait l'ion B à "l'avant" ; l'ion A le plus proche de la surface serait repoussé à "l'avant" ; l'ion A comporte de plus à lui seul trois liaisons libres. La différence des valeurs des énergies de liaison de l'ion A dans les deux cas est environ égale à $-2 e^2 \text{ \AA}^{-1}$, valeur non négligeable par rapport à l'énergie de liaison avec la "molécule" (égale à $-5,39 e^2 \text{ \AA}^{-1}$).

Ce résultat est bien compatible avec la forme des figures de corrosion.

* Les valeurs des énergies de liaison des ions fer indiquées sur les fig. 41, 43 et 44, ne tiennent compte que des "molécules" voisines de la couche (01.2). Un calcul plus précis nous conduirait au même classement, ce qui ne modifierait pas les conclusions.

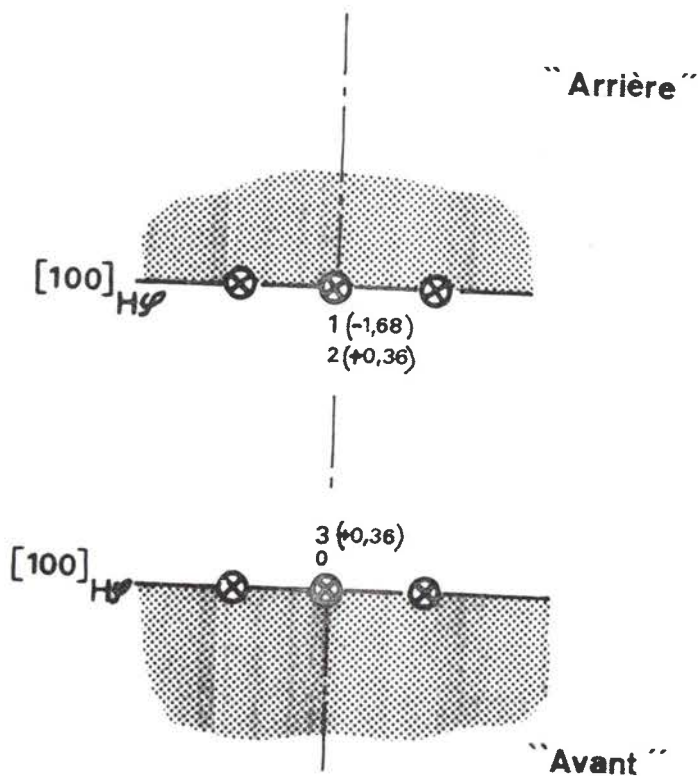


Fig. 43 : cas des lisières perpendiculaires au miroir :

En caractères gras : nombre de liaisons libres de l'ion fer A.

En caractères fins : nombre de liaisons libres de l'ion fer B.

Entre parenthèses : énergie de liaison des ions fer avec les "molécules" voisines de la face (en $e^2\text{\AA}^{-1}$).

b) Contours déduits de l'étude géométrique (fig. 41).

- Soit une lisière parallèle à $\langle 001 \rangle_{R_{11}}$

A nombre égal de plus proches voisins à "l'avant" et à "l'arrière", le nombre total de liaisons libres est le même, mais à "l'avant" les ions sont moins liés.

Le nombre de liaisons libres d'un ion A à "l'avant" est le double de celui d'un ion A à "l'arrière".

Ces deux faits réunis concordent avec une plus grande réactivité à "l'avant".

- Cas des discontinuités à "l'arrière"

Nous avons vu lors de l'étude géométrique qu'une valeur de $\varphi_{m2} = 90^\circ$ correspond au cas (a) de la fig. 44. Le cas (b) correspond à une ouverture $\varphi_{m2} < 86^\circ$, valeur mesurée en particulier après de faibles durées d'attaque, mais sans être fréquente.

Dans les deux cas le nombre de plus proches voisins est le même, le nombre total de liaisons libres aussi. L'étude géométrique a cependant montré que le cas (a) est le plus probable. Ce résultat joint aux différences d'énergie de liaison des ions fer (fig. 41), nous incite à penser que malgré l'orientation plus favorable de la "molécule" à "l'arrière" pour une élimination de l'ion le plus éloigné de la face, c'est la "vulnérabilité" de l'ion A le plus proche de la face qui détermine la configuration la plus probable.

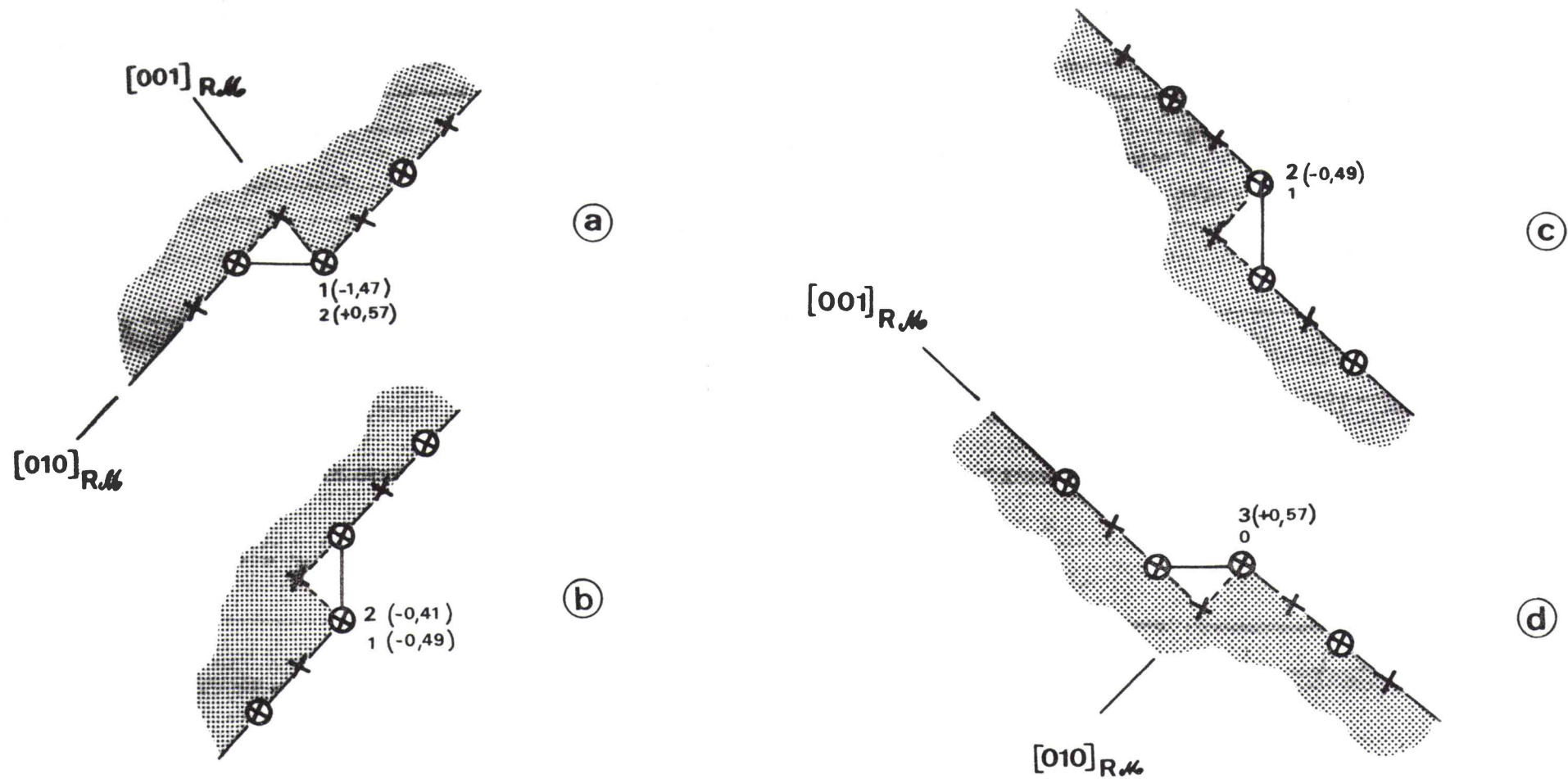


Fig. 44 : Configurations possibles à "l'arrière" (cas a et b) et à "l'avant" (cas c et d) des figures de corrosion.

En caractères gras : nombre de liaisons libres de l'ion fer A.

En caractères fins : nombre de liaisons libres de l'ion fer B.

Entre parenthèses : énergie de liaison des ions fer avec les "molécules" voisines de la face (en $e^2\text{\AA}^{-1}$).

• Cas des discontinuités à "l'avant"

A "l'avant", l'ion fer A a plus de liaisons libres et est moins lié qu'un ion fer A à "l'arrière".

Comparons les stabilités des deux configurations limitées par des arêtes parallèles à $\langle 001 \rangle_{RM}$ ainsi que l'indique la fig. 44 (cas c et d).

Dans le cas (d) le nombre de liaisons libres de l'ion fer A est plus grand que dans le cas (c). La différence des valeurs des énergies de liaison du fer A est environ égale à $-1 \text{ e}^2 \text{ \AA}^{-1}$, donc n'est pas négligeable par rapport à l'énergie de liaison d'un ion fer avec la "molécule" ($-5,39 \text{ e}^2 \text{ \AA}^{-1}$). Il en résulte que la configuration du cas c est plus probable que celle du cas d.

La comparaison de la stabilité des différentes configurations entraîne une ouverture de $\varphi_{m_2} > 86^\circ$ à "l'arrière" et de $\varphi_{m_1} < 86^\circ$ à "l'avant". Il en résulte pour des raisons purement géométriques que les figures de corrosion sont plus allongées à "l'avant".

* * *

Nous ignorons la forme initiale du contour de la figure de corrosion. Les études précédentes nous permettent cependant d'aborder une discussion sur le mécanisme de progression de l'attaque. La réaction, initiée à l'ion fer le plus "vulnérable", sera cependant contrôlée par le nombre de "molécules" éliminées.

- A "l'arrière" le nombre de chaînes $\langle 100 \rangle_{R\mathcal{M}}$ rompues est le même qu'à "l'avant".

- A "l'avant" l'attaque progresse dans la direction du miroir. La fig. 45 représente les différents cas que nous pouvons imaginer. L'élimination simultanée du groupe de trois "molécules" indiqué paraît favorable pour les raisons suivantes :

- les deux "molécules" situées au bord de la figure ne sont liées qu'à deux plus proches voisins,

- dans ces deux "molécules", les deux ions fer A les plus proches de la face, sont géométriquement en position favorable pour éliminer Fe_2O_3 dans la réaction d'attaque ; à eux deux ils ont quatre liaisons libres.

- lorsque les deux "molécules" du bord du gradin sont éliminées, la troisième "molécule" du groupe est en position très favorable (cas 3 de la fig.45) pour l'être elle aussi.

Nous sommes amenés à penser que le long du contour s'établit un système analogue à celui créé à la pointe. Un développement homothétique correspond à l'élimination du groupe de trois "molécules" parallèlement au miroir et des "molécules" situées aux extrémités des rangées $\langle 001 \rangle_{R\mathcal{M}}$, suivie de proche en proche de celle des "molécules" le long des rangées $\langle 001 \rangle_{R\mathcal{M}}$.

Fig. 45 : Position des centres des "molécules" qui constituent le contour initial à "l'avant" des figures de corrosion.

Cas 1 : Lisière initiale parallèle à $[100]_{H\psi}$

Elimination de deux groupes de trois "molécules" dans le miroir ; elle entraîne une ouverture inférieure à 50° .

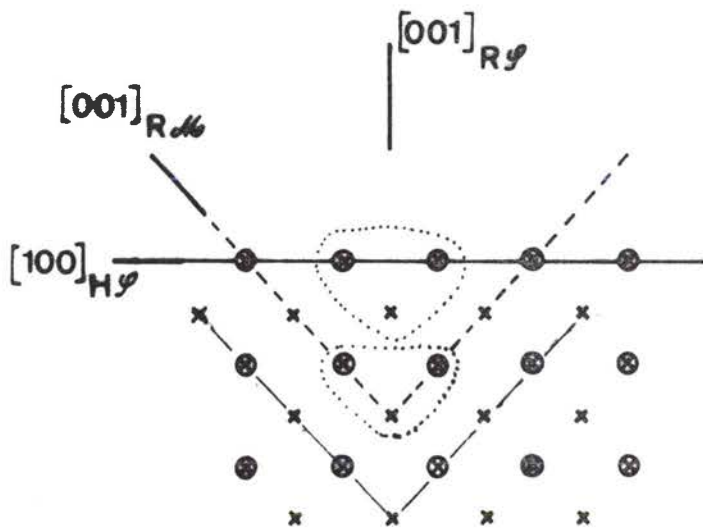
Cas 2 : Lisière initiale parallèle à $[100]_{H\psi}$

Elimination d'une "molécule" suivie de celle d'un groupe de trois "molécules" ; l'ouverture est égale à 50° .

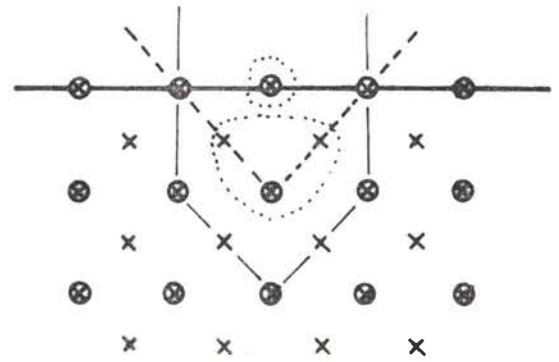
Cas 3 : Retour au cas 1 après élimination d'une "molécule" peu liée.

Cas 4 : Peu probable (une "molécule" liée à quatre plus proches voisins est absente).

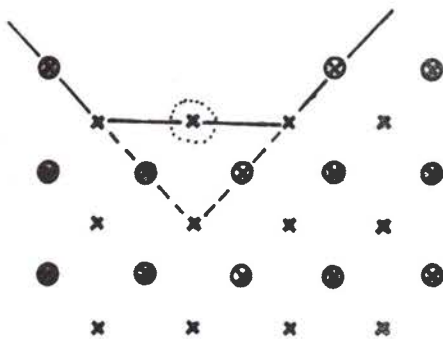
Cas 5 : Peu probable (une "molécule" peu exposée à l'agent d'attaque et liée à trois plus proches voisins est absente).



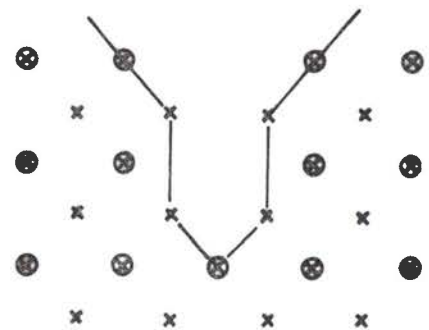
Cas 1



Cas 2

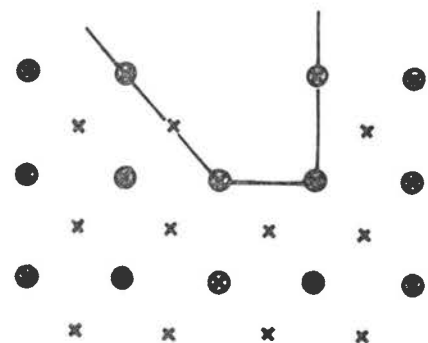


Cas 3



Cas 4

— Bord initial
 --- 1ère étape
 — 2ème étape
 ○ "Molécules" éliminées



Cas 5

L'allongement des segments parallèles à $\langle 100 \rangle_{R\mathcal{M}}$ (rangée la plus stable) entraîne une augmentation de φ_{m1} .

Le domaine des valeurs fréquentes de φ_{m1} est limité :

- pour les faibles ouvertures nous n'observons pas les rangées denses $\langle 012 \rangle_{R\mathcal{M}}$. Pour obtenir une figure de corrosion limitée à la pointe par ces rangées il faudrait arracher une "molécule" à quatre plus proches voisins (fig. 45, cas 4), ce qui est peu probable.

- pour les grandes ouvertures, nous n'observons plus les rangées $\langle 016 \rangle_{R\mathcal{M}}$. Une telle configuration correspond à l'élimination parallèlement au miroir de trois groupes de trois "molécules" au lieu d'un ou deux (cas 1 et 2 de la fig. 45), c'est-à-dire à un changement de cinétique d'attaque, ce qui est peu probable.

En conclusion, l'étude de la forme et de l'évolution des figures de corrosion observées sur les faces $\{01.2\}$ de l'hématite, attaquées par l'acide chlorhydrique, nous amène à proposer un mécanisme en deux étapes :

1) Amorce de l'attaque aux ions fer les plus proches de la face qui ont le plus de liaisons libres et sont le moins liés au cristal.

2) Elimination des "molécules" parallèlement aux rangées $\langle 100 \rangle_{Rm}$; l'attaque est contrôlée par la rupture des fortes liaisons entre les "molécules" les plus proches.

Malgré la diversité des formes des figures de corrosion, ce modèle permet de regrouper les résultats de l'attaque à "l'arrière" et à "l'avant", et de justifier dans ce second cas l'égale probabilité d'apparition de certaines directions ainsi que le grand domaine de valeurs possibles pour l'angle entre les arêtes. Il permet aussi de montrer pourquoi les facettes des figures ne correspondent pas à des plans réticulaires particuliers, mais sont constituées par un système de marches et de contre-marches.

Les faces $\{01.2\}$ possèdent cependant une propriété particulière: elles sont parallèles aux faces du rhomboèdre morphologique. La forme des figures peut d'après le modèle précédent être interprétée par la liaison entre les ions contenus dans une couche d'épaisseur $d_{(01.2)}$.

Or l'un des problèmes qui se pose lors de l'étude de la forme des figures de corrosion observées sur les faces F est de savoir si leur contour peut être entièrement expliqué

par les liaisons entre les ions d'une même couche de croissance d'épaisseur minimale, ou si un mécanisme plus général pourrait permettre d'interpréter l'attaque de l'ensemble des faces du cristal.

L'étude des faces $\{01.2\}$ ne nous permet pas de trancher cette question.

C'est pourquoi, le rôle déterminant que semble jouer l'orientation des couches d'oxygène par rapport à la face attaquée, nous a amenés à poursuivre ce travail par l'étude de l'attaque de la face qui leur est parallèle, c'est-à-dire la face (00.1) .

2.2. ETUDE DES FACES (00.1)

2.2.1. FORME DES FIGURES DE CORROSION

2.2.1.1. Description générale

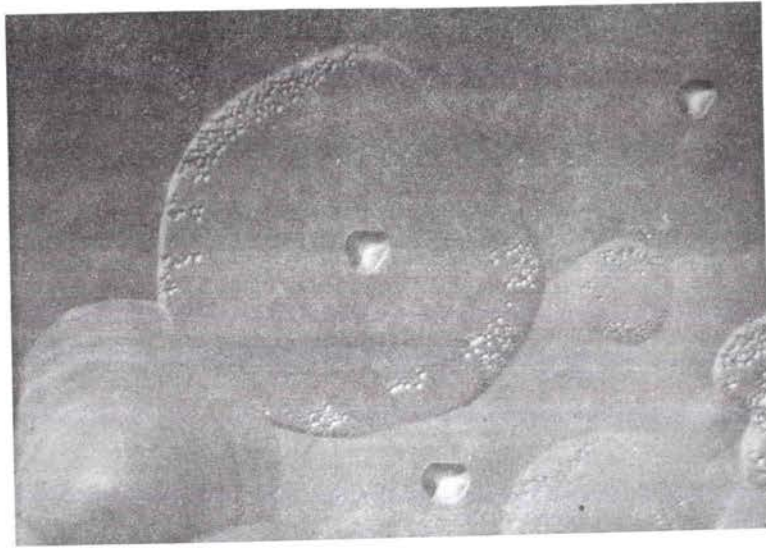
A. OBSERVATIONS

Pour de faibles durées d'attaque, nous observons des figures en creux. Lorsque la durée de l'attaque augmente, nous observons simultanément des figures en creux et des figures en relief.

Les fig. 46, 47 montrent quelques exemples de figures de corrosion. Les figures en relief apparaissent plus sombres sur les micrographies optiques que les figures en creux. Leur nature a été identifiée en faisant varier la mise au point du microscope optique. Sur le cliché pris au microscope électronique à balayage la différenciation est immédiate.

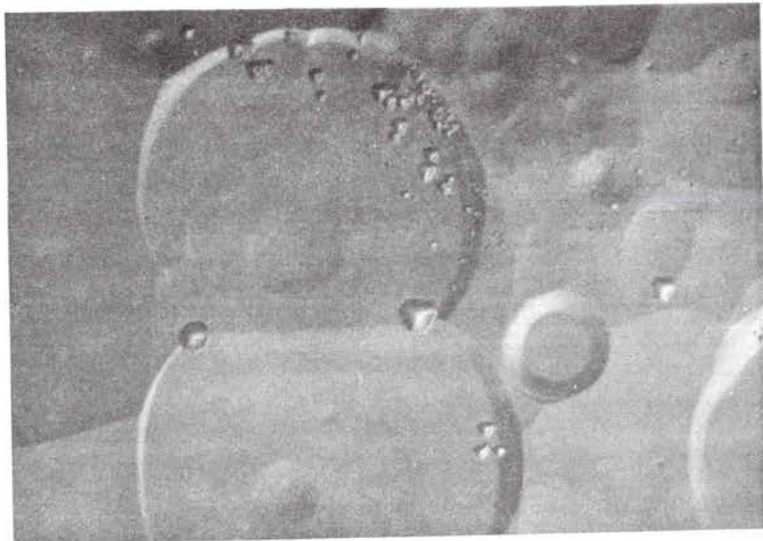
Les figures en creux sont d'une manière générale plus étendues et moins profondes que les figures en relief ; elles peuvent comporter de larges marches parallèles à la face. Elles sont soit triangulaires (observées sur les cristaux originaux du Brésil), soit arrondies.

Les figures en relief n'apparaissent pas systématiquement au centre des figures en creux ainsi que cela devrait se produire si elles correspondaient à une résistance à l'atta-



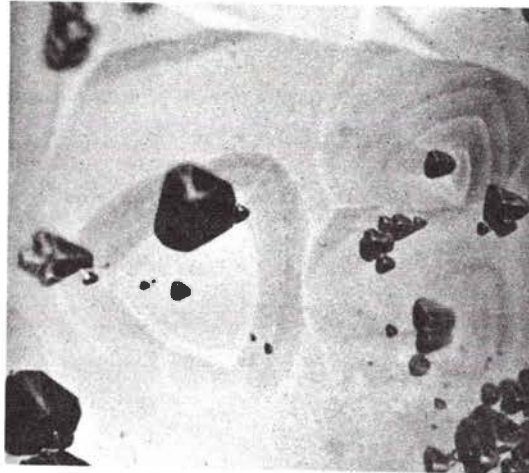
20 μm

a)



20 μm

b)



5 μm

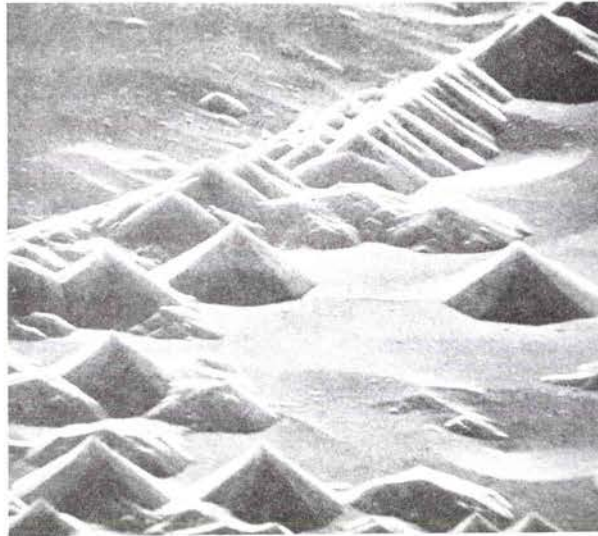
c)

Fig. 46 :

Figures de corrosion observées sur les faces (00.1) après attaque par HCl (à 20,2 %) à ébullition.

a et b) Figures en creux et en relief sur un cristal synthétique, attaqué pendant 5 mn (microscopie optique, contraste interférentiel).

c) Figures en creux triangulaires et figures en relief, cristal originaire du Brésil, attaqué pendant 5 mn (microscopie optique classique).



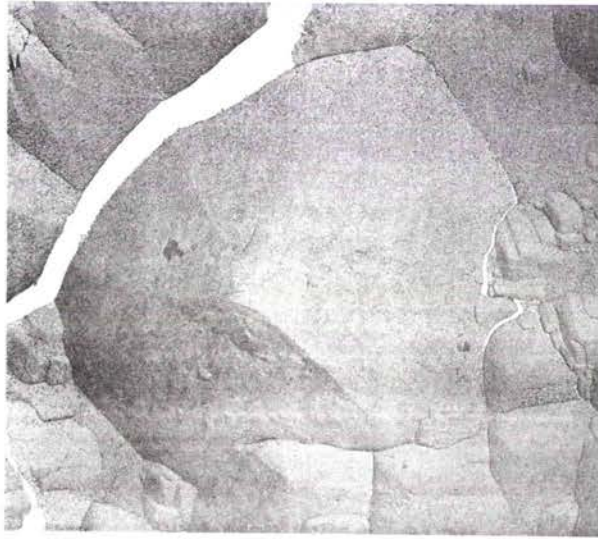
10 μ m

a)

Fig. 47 :

Figures de corrosion observées sur les faces (00.1) après attaque par HCl (à 20,2 %) à ébullition).

- a) Figures en creux et en relief, sur un cristal originaire du Mexique, attaqué pendant 5 mn (microscopie électronique à balayage).
- b) Figure en relief surmontée d'une partie à 3 facettes sur un cristal originaire du Brésil, attaqué pendant 5 mn (microscopie électronique par transmission, réplique C/Au).
- c) Figures en relief avec marches parallèles aux facettes, formées sur un cristal originaire du Brésil, attaqué pendant 5 mn (microscopie électronique par transmission, réplique C/Au-Pd)



b)



c)

que en creux. Certaines d'entre elles apparaissent effectivement au centre de creux, d'autres dans des positions quelconques en apparence. Une multitude de petites figures se présente parfois en bordure des creux arrondis. Lorsque des marches peuvent être observées, nous remarquons qu'elles sont parallèles aux facettes de la figure en relief.

B. ORIENTATIONS

La direction des arêtes qui constituent le contour des figures dans la face est repérée en mesurant leur angle avec les arêtes qui limitent la face (00.1). Les indexations sont obtenues à partir d'une projection stéréographique.

La fig. 48 indique l'orientation générale des figures.

Lorsque les figures en creux sont triangulaires, leurs arêtes sont parallèles aux rangées $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Leurs facettes ainsi que celles des petites figures triangulaires en relief admettent $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ comme axe de zone. Les contours des deux types de figures se déduisent l'un de l'autre par une rotation de 60° autour de l'axe $[0001]$ (fig. 48, figures n°1), orientations relatives signalées par SUNAGAWA^(47,67,68) pour des figures observées sur des faces naturelles (non attaquées ultérieurement).

Les figures en relief n'ont pas toutes une base triangulaire. Nous appellerons "facettes principales" les facettes en zone avec les rangées $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Lorsque les figures sont plus grandes, les arêtes sont attaquées et remplacées par deux petites facettes (fig. 48,

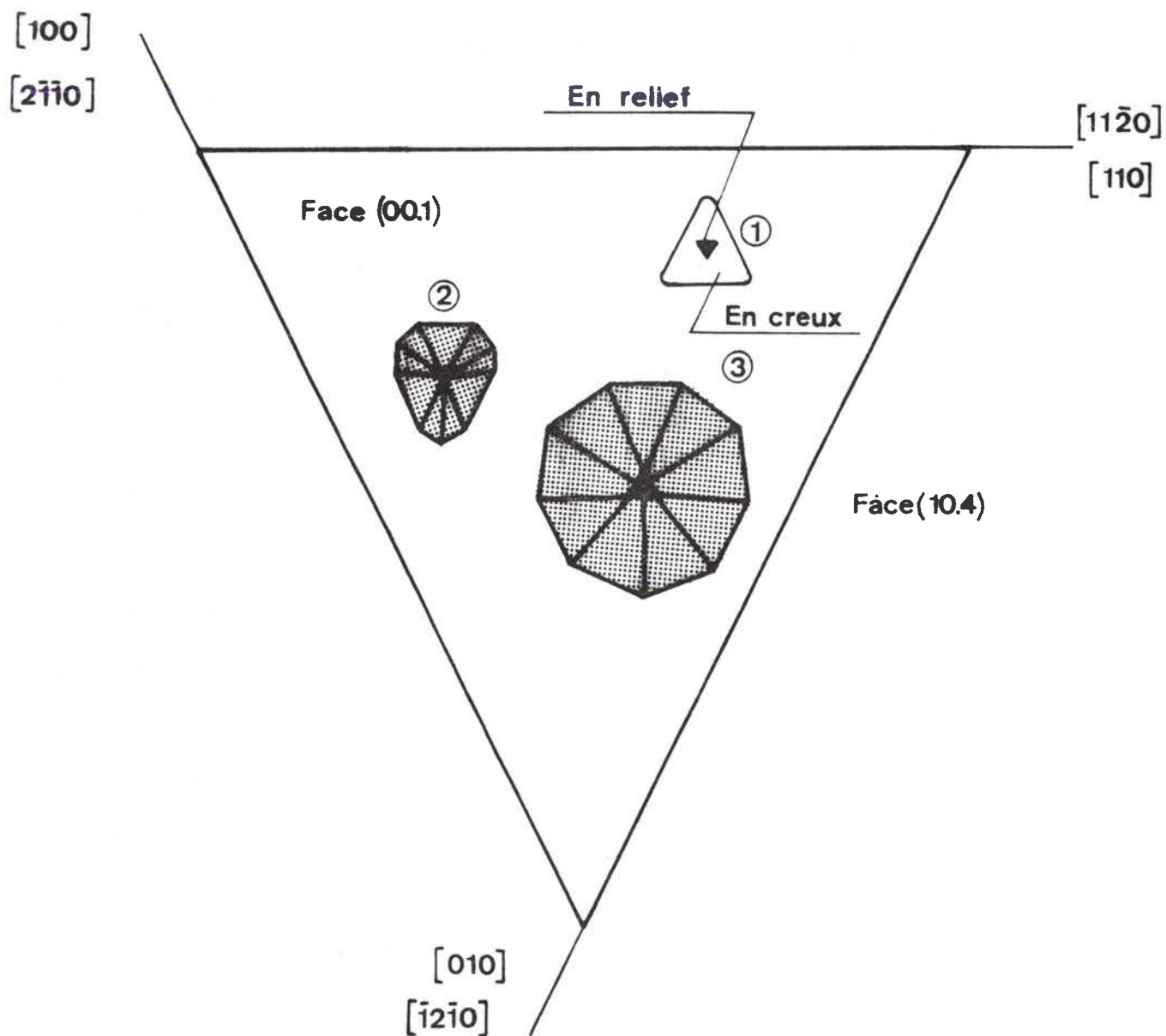


Fig. 48 : Orientation des figures en creux et des figures en relief observées sur la face (00.1).



Fig. 49 : Coupe à travers une figure en relief (correspondant au cas ③ de la fig. 48), située au centre d'une figure en creux.

figure n°2) que nous appellerons "facettes secondaires", et qui peuvent devenir aussi importantes que les "facettes principales" (fig. 48, figure n°3). Certaines de ces figures à 9 facettes sont surmontées à nouveau d'une petite pyramide triangulaire (fig. 48, figure n°3), dont les facettes ont des pentes plus fortes que celles des 9 facettes ; le contour de leur base est orienté comme celui des figures en creux et non comme celui des petites figures en relief (fig. 48). La fig. 49 représente à titre d'illustration la coupe d'une figure en relief (figure n°3 de la fig. 48) au centre d'une figure en creux.

Déjà, MELCZER⁽³⁶⁾ avait signalé la présence de figures de corrosion à 3, 6 ou 9 facettes sur les faces (00.1) mais les croyait en creux. Nous-mêmes avons très rarement observé des figures à 6 facettes. Elles correspondent généralement à des figures à 9 facettes pour lesquelles l'angle entre les "facettes secondaires" adjacentes est faible ce qui les fait apparaître à 6 facettes à l'observation.

2.2.1.2. Figures de corrosion en creux

Nous venons de voir que les facettes des figures sont en zone avec les rangées $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Leur orientation est telle qu'elles sont du type $\{h0.\bar{1}\}^+$ lorsque le contour est triangulaire. Lorsque les figures sont arrondies, nous pouvons penser que les vitesses de progression de l'attaque sont telles que la présence des facettes du type $\{0k.\bar{1}\}^+$ est également probable.

La mesure de leurs pentes permet de les indexer.

Les valeurs obtenues sont diverses.

En effet, sur un cristal originaire du Mexique, les mesures effectuées sur une trentaine de figures quelconques (généralement trois mesures par figure) varient entre 5° et 21° .

Le domaine des valeurs mesurées étant très grand, et les figures rapprochées, nous pouvons penser que les bords des figures sont perturbés par les figures en relief qui ont des pentes plus fortes. C'est pourquoi, nous avons effectué une série de mesures sur des figures étendues (même face et même durée d'attaque que précédemment). Les valeurs varient entre 5° et 10° , la moyenne des valeurs est voisine de 8° (égale à $8^\circ 19'$).

Remarquons que ces mesures ont été effectuées sur des figures arrondies. Pour un cristal originaire du Brésil, pour lequel nous n'avions qu'une dizaine de figures bien développées, mais triangulaires, les valeurs étaient réparties dans le même domaine (5° à 12°), et la moyenne des valeurs voisine de 8° (égale à $8^\circ 17'$).

2.2.1.3. Figures de corrosion en relief

Plusieurs séries de mesures ont été effectuées sur le cristal précédent, originaire du Mexique, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant cinq minutes.

A. CONTOUR DANS LA FACE (00.1).

L'histogramme de la fig. 50 représente la répartition des valeurs des angles ψ_{pp} entre les arêtes de base des "facettes principales". Bien que la valeur moyenne soit égale à 60° comme prévu (fig. 48), nous relevons deux groupes de valeurs, l'un autour de 55° , l'autre autour de 65° . Ce phénomène est certainement lié au mode de croissance du cristal, car les mêmes angles peuvent être mesurés entre rangées de figures (fig. 52).

L'histogramme de la fig. 51 représente la répartition des valeurs des angles ψ_{ps} entre les intersections de (00.1) avec les "facettes principales" et les "facettes secondaires" adjacentes. Le domaine des valeurs mesurées est grand (29° à 50°) ; une valeur maximale apparaît vers 42° , valeur qui correspond aux rangées $\langle 2\bar{1}0 \rangle_{H\varphi}$.

B. FACETTES.

Sur la fig. 53 nous constatons que la dimension des figures en relief, la forme de leur contour dans la face, et les pentes des facettes, ne sont pas liés entre eux.

Sur la fig. 54 nous voyons la diversité des valeurs des pentes qui peuvent être mesurées.

a) Petites figures (à base triangulaire).

Pour déterminer la nature des facettes les plus probables, nous avons admis que l'angle entre les arêtes de la base était égal à la valeur moyenne de 60° donc que ces arêtes étaient effectivement formées de rangées $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

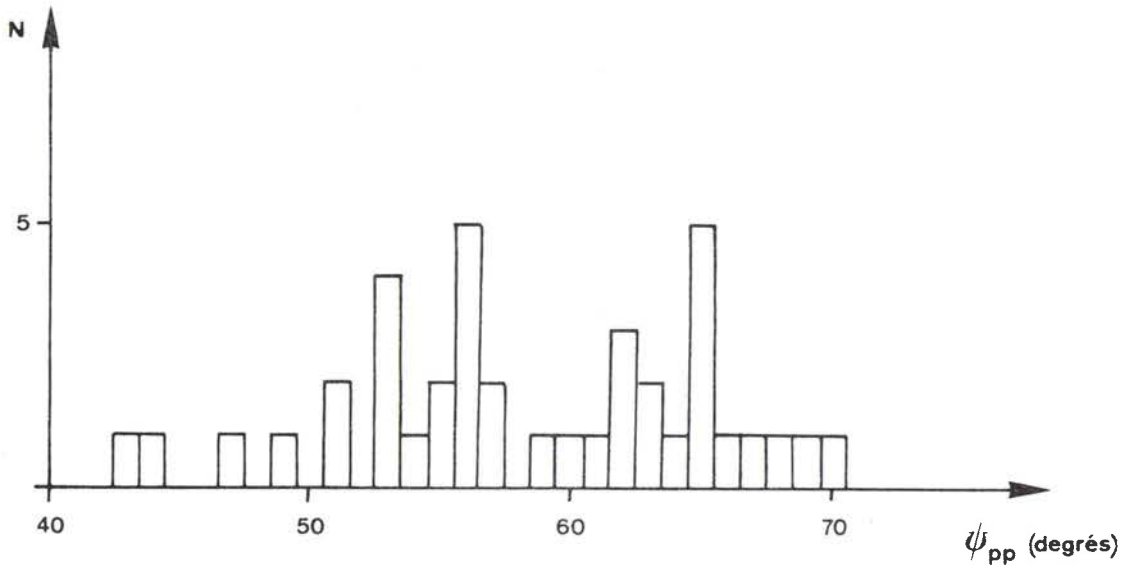


Fig. 50 : Répartition des valeurs des angles ψ_{pp} entre les arêtes de base des "facettes principales" des figures de corrosion en relief d'une face (00.1) d'un cristal originaire du Mexique, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition, pendant 5 mn.

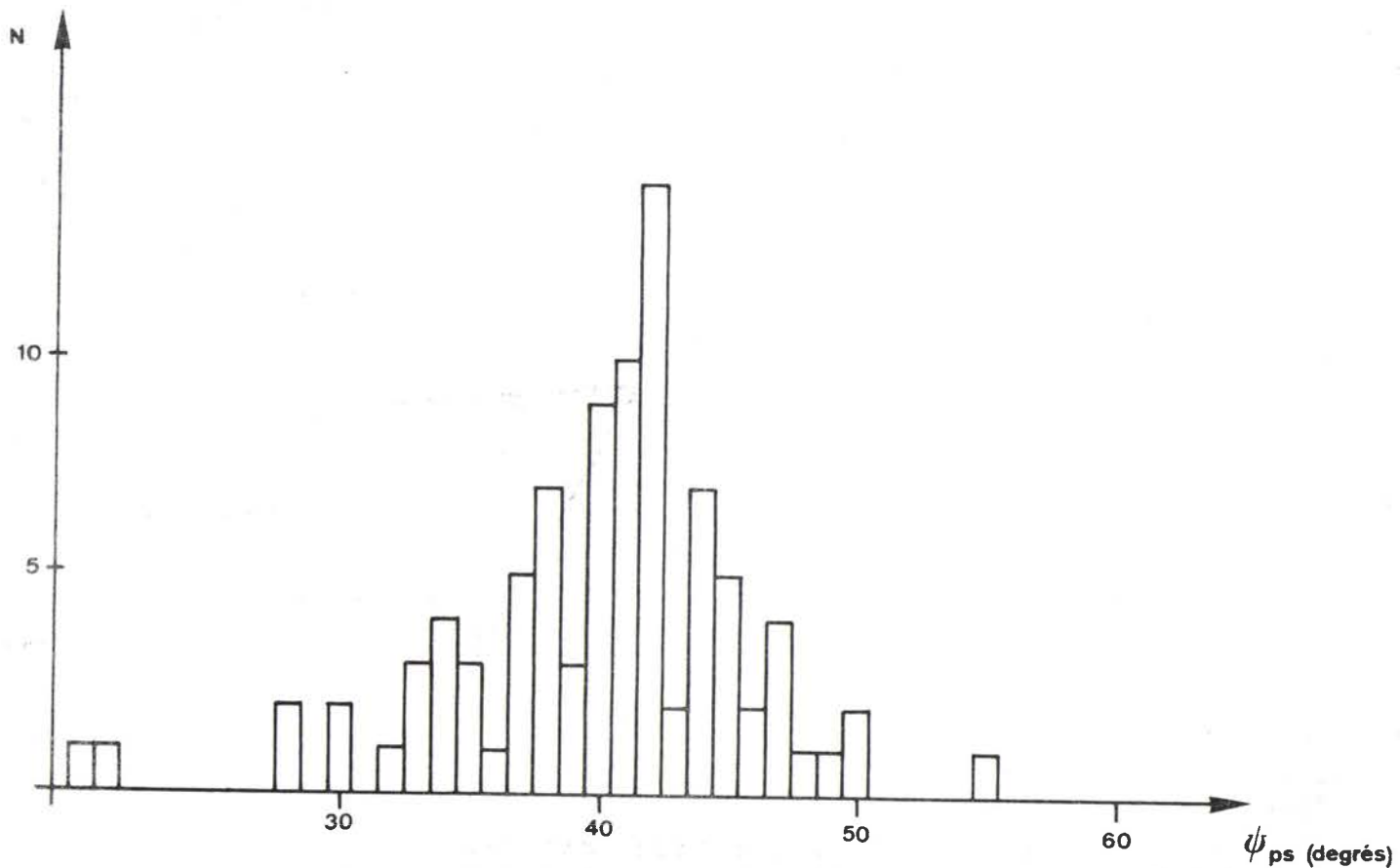
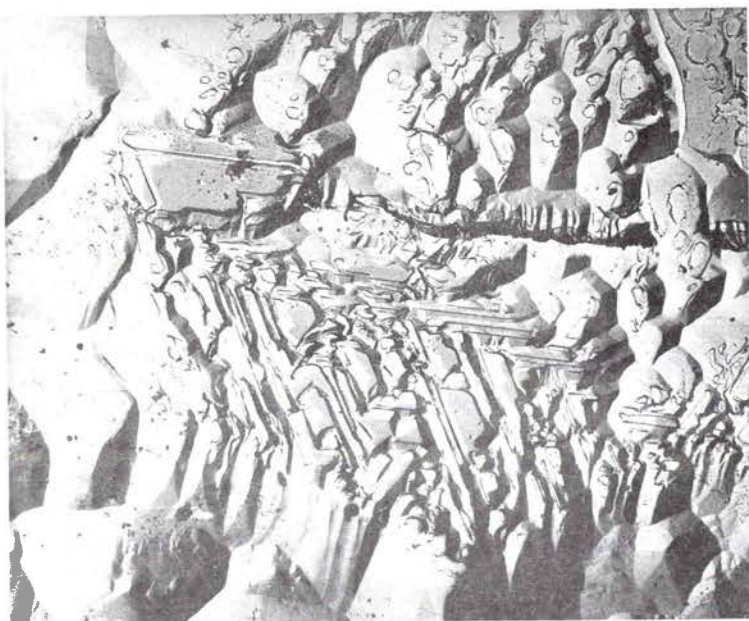
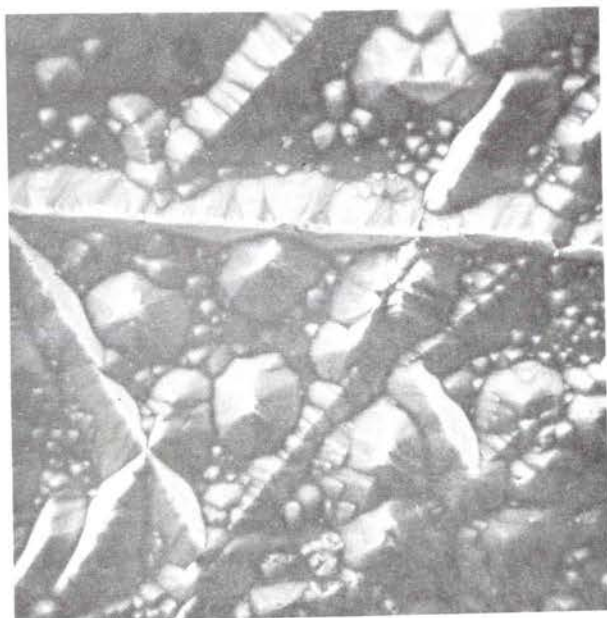
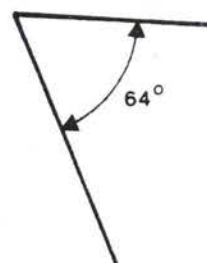


Fig. 51 : Répartition des valeurs des angles ψ_{ps} entre les arêtes de base des facettes "principales" et des facettes "secondaires" adjacentes, de figures de corrosion en relief à 9 facettes (cas correspondant à celui de la fig. 50).



2 μm

(a)



20 μm

(b)

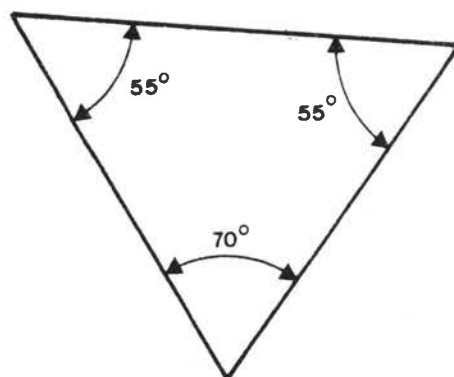
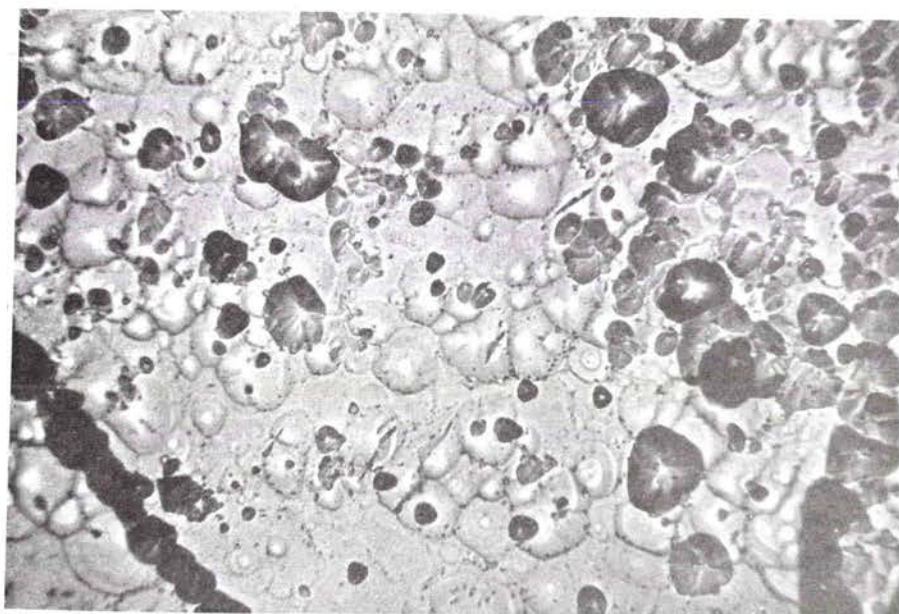


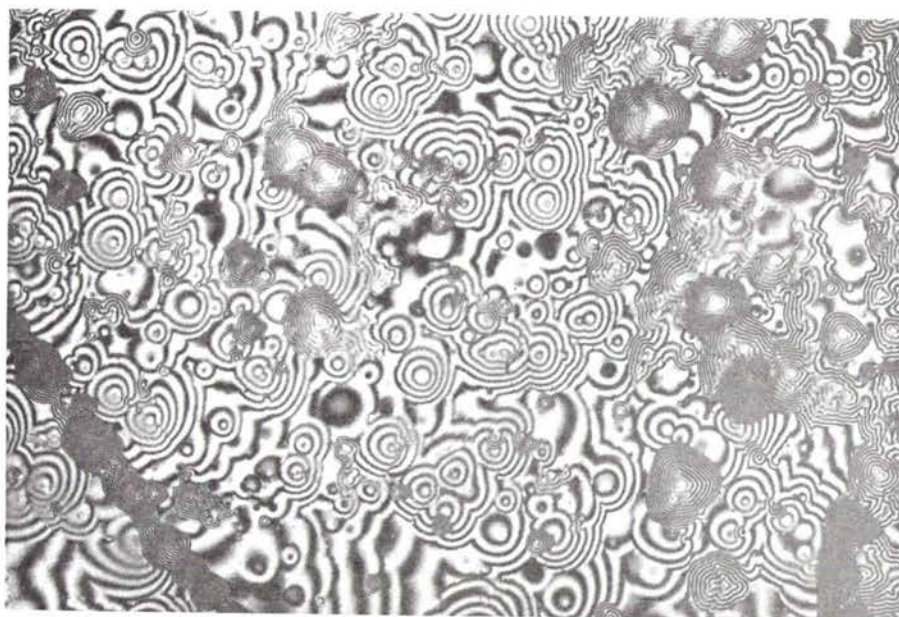
Fig. 52 : Faces (00.1) de cristaux originaires du Mexique attaqués par HCl (à 20,2 %) à ébullition mettant en évidence certaines directions privilégiées.

- a) Attaque de 5 mn (observation au microscope électronique par transmission d'une réplique C/Au)
- b) Attaque de 7 mn (observation au microscope électronique à balayage sous incidence normale).



20 μ m

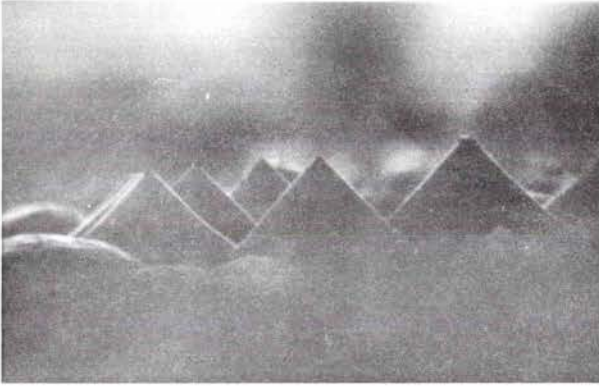
a)



20 μ m

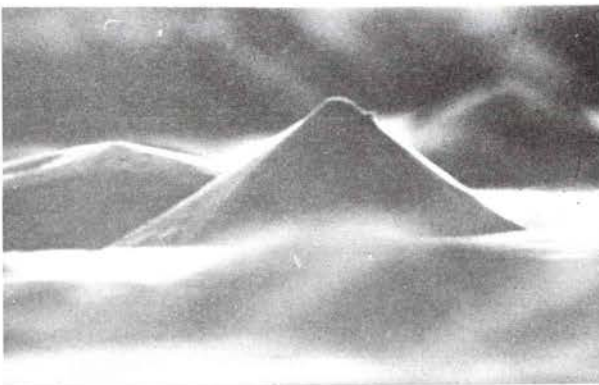
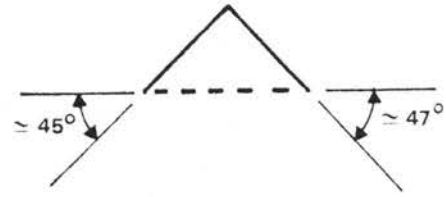
b)

Fig. 53 : Figures en creux et en relief observées sur une face (00.1) d'un cristal originaire du Mexique attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 5 mn.
a) observation en microscopie optique classique
b) observation au microscope interférentiel Zeiss.



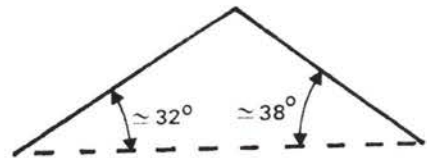
$2\mu\text{m}$

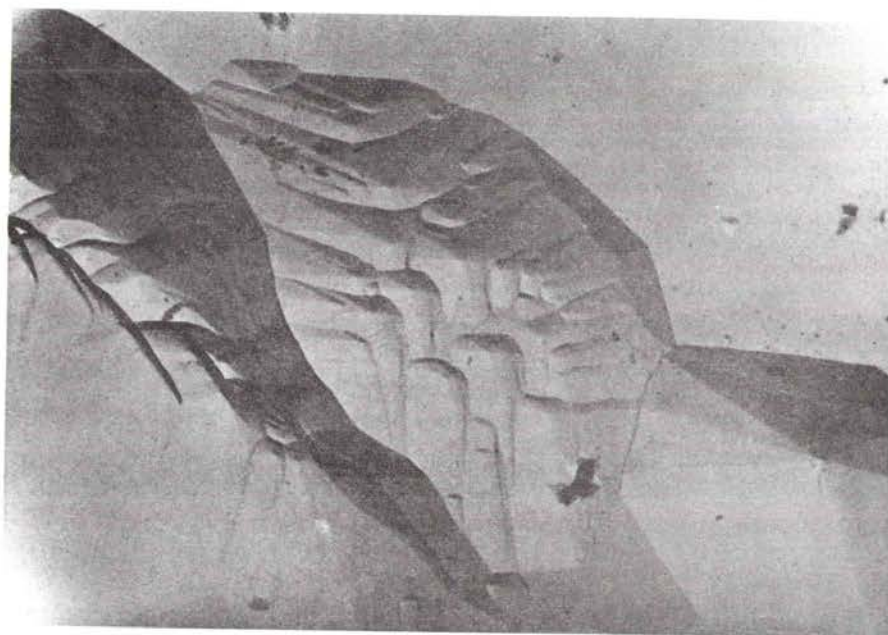
a)



$2\mu\text{m}$

b)






2 μ m

c)

Fig. 54 :

Figures de corrosion en relief observées sur les faces (00.1) après attaque par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 5 mn illustrant la diversité des pentes des facettes.

a et b) Figures observées sous incidence rasante au microscope électronique à balayage, sur un cristal originaire du Mexique.

c) Figure "composée" et figure simple observées sur un cristal originaire du Brésil (réplique C/Au-Pd, microscopie électronique par transmission).

L'histogramme de la fig. 55 indique la répartition des valeurs γ des pentes mesurées par intervalles de $30'$. Elles sont comprises entre 18° et 26° . La moyenne des valeurs est égale à $21^\circ 30'$. Cette valeur est intermédiaire entre celle des pentes des faces {10.7} pour lesquelles $\gamma = 24^\circ 15'$ et {10.10} pour lesquelles $\gamma = 17^\circ 30'$. Tout se passe comme si les facettes étaient soit du type {10.7}, soit du type {10.10}, soit composées de facettes des deux types.

b) Figures à 9 facettes.

L'histogramme de la fig. 56 représente la répartition des valeurs γ des pentes mesurées sur un ensemble de figures quelconques (en général trois valeurs par figure). La courbe lissée correspondante indique une valeur moyenne d'environ $28^\circ 15'$. Cette valeur est intermédiaire entre celles des pentes des faces {10.4} pour lesquelles $\gamma = 38^\circ 15'$ (fig. 54b) et des faces {10.7} pour lesquelles $\gamma = 24^\circ 15'$.

Pour environ un tiers des figures observées sur le cristal, les pentes ne sont pas mesurables avec le montage interférométrique utilisé (les franges sont trop rapprochées pour être différenciées nettement).

Nous avons alors sélectionné une dizaine de figures bien formées et avons mesuré non seulement les pentes des facettes mais aussi celles des arêtes puisque celles-ci sont parallèles aux marches des facettes lorsqu'elles apparaissent.

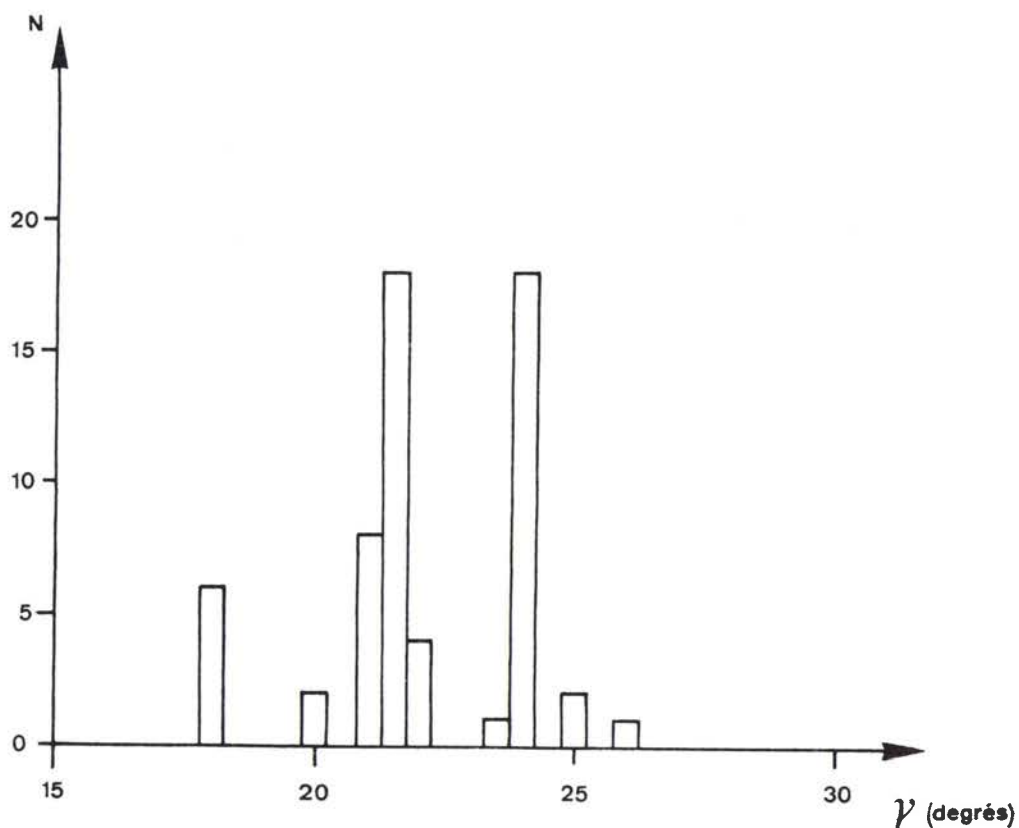


Fig. 55 : Répartition des valeurs γ des pentes des facettes des figures de corrosion en relief à base triangulaire (cristal originaire du Mexique, attaqué par HCl , à 20,2 %, à ébullition pendant 5 mn).

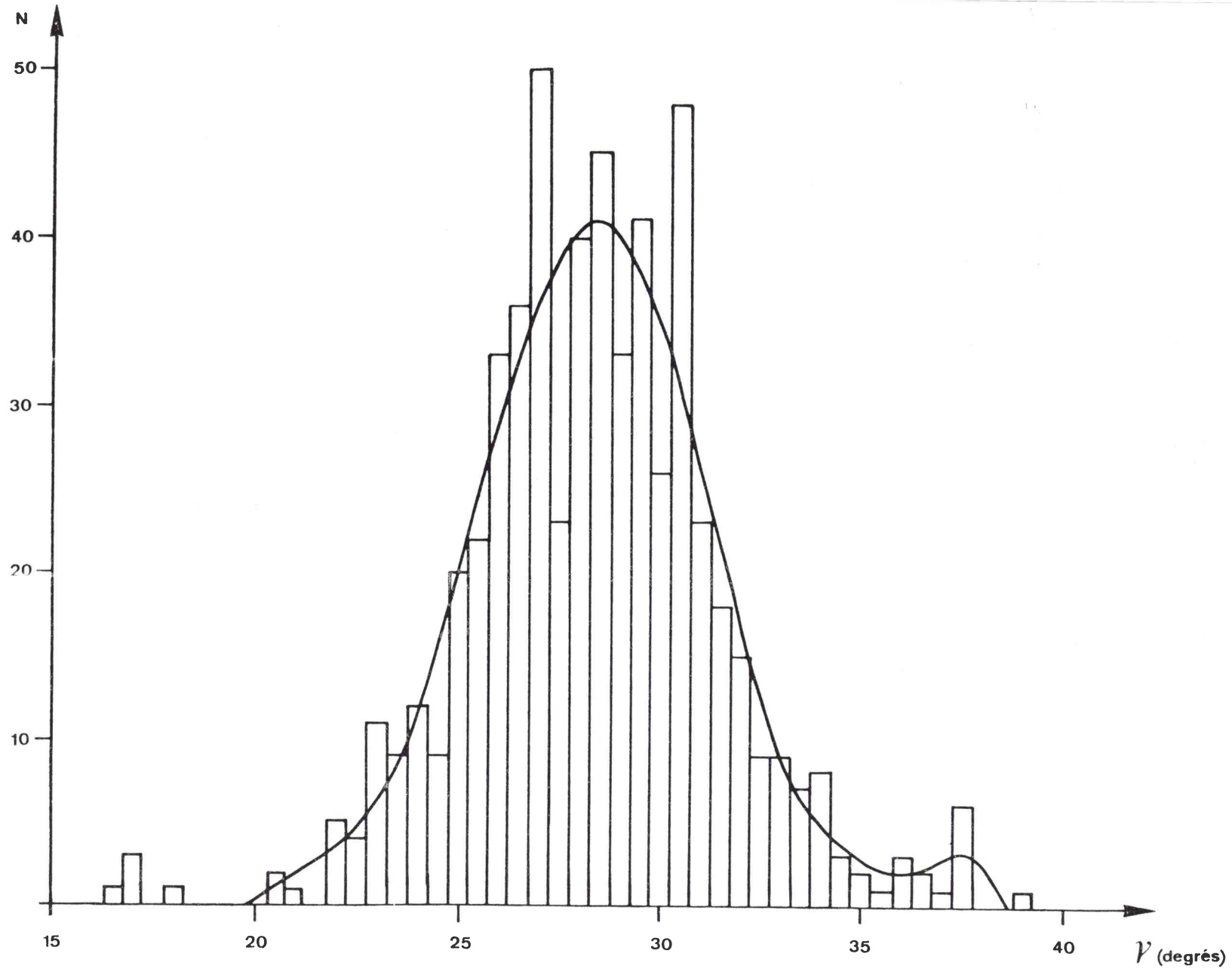


Fig. 56 : Répartition des valeurs des pentes des "facettes principales" des figures de corrosion en relief à 9 facettes, mesurées par interférométrie (cristal originaire du Mexique, attaqué pendant 5 mn par HCl, à 20,2 %, à ébullition), et courbe lissée correspondante.

Nous constatons à nouveau une grande diversité dans les résultats.

Les indexations des facettes et des arêtes ne nous ont pas permis de dégager un point commun entre ces figures. Nous avons alors essayé d'interpréter les valeurs les plus probables. La fig. 57a indique les moyennes des valeurs des mesures effectuées sur l'ensemble des figures. Remarquons que la pente indiquée pour la "facette principale" est proche de celle mesurée sur les petites figures et que l'angle entre les intersections des "facettes principales" et des "facettes secondaires" adjacentes, dans le plan (00.1), est analogue à celui suggéré par l'histogramme de la fig. 51.

A titre d'exemple, nous avons porté sur la fig. 57b les indexations qui découleraient de la présence de facettes {10.7}. Nous remarquerons que dans ce cas les arêtes communes aux "facettes secondaires" adjacentes sont parallèles à une direction générale de P.B.C., c'est-à-dire à $\langle \bar{4} \bar{8} 1 \rangle_{H\psi}$. Ces rangées sont en zone avec les faces {10.4} ; elles sont parallèles à une diagonale du rhomboèdre morphologique.

Rappelons que WARREN⁽⁵⁶⁾ met en évidence par les rayons X des facettes {10.4} et éventuellement {01.2} et que KALB⁽⁶⁹⁾ suggère la présence de facettes {10.4} et {01.5}.

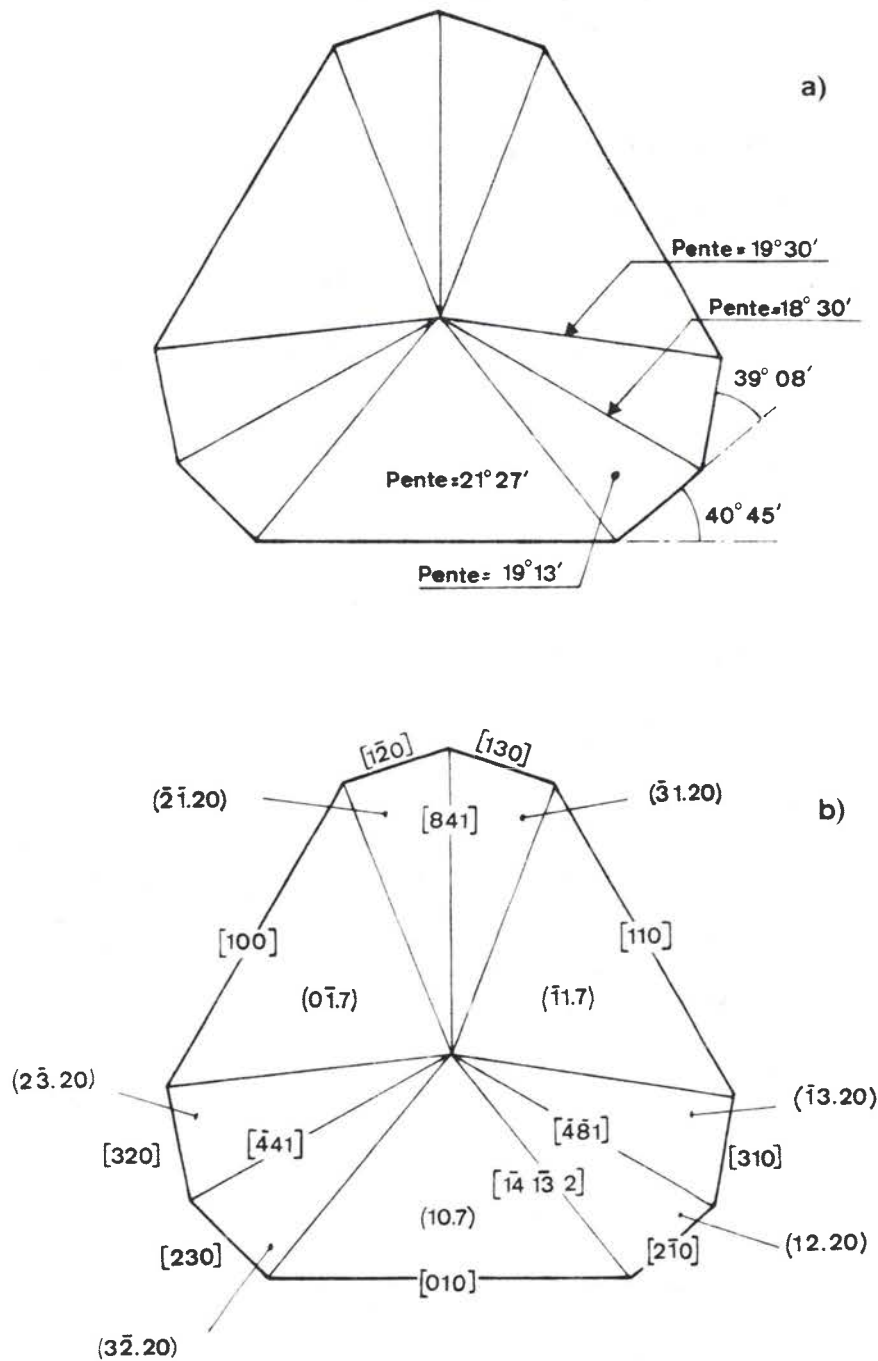


Fig. 57 : Forme des figures de corrosion en relief à 9 facettes.

a) Moyenne des valeurs des pentes mesurées sur une dizaine de figures bien formées.

b) Indexation des arêtes et des facettes dans un cas particulier.

En résumé, nous constatons que :

1. Les marches des figures en creux sont parallèles à la face (00.1) tandis que celles des figures en relief sont parallèles aux facettes.

2. Quelles que soient les formes des figures en creux (triangulaires ou arrondies), les figures en relief sont semblables sur tous les cristaux.

3. Les valeurs des pentes des facettes couvrent un large domaine. Les facettes des figures en creux et les "facettes principales" des figures en relief sont du type $\{h0.\bar{1}\}^+$; pour les "facettes secondaires", le type $\{12.\bar{1}\}^+$ paraît le plus probable.

Les moyennes des valeurs des pentes sont égales à 8° pour les facettes des figures en creux, à $21^\circ 30'$ ou 28° pour les "facettes principales" des figures en relief (dans le domaine des valeurs mesurables par interférométrie). Ces valeurs ne correspondent à aucun plan caractéristique qui permettrait de déduire de ces résultats un mécanisme de l'attaque de la face (00.1).

2.2.2. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les problèmes qui se posent sont les suivants :

1. Pourquoi les facettes des figures en creux et les "facettes principales" sont-elles du type $\{h0.\bar{1}\}^+$ et non $\{0k.\bar{1}\}^+$? Puisque les faces $\{01.2\}$ sont les plus stables nous aurions en effet pu nous attendre à ce que les facettes soient constituées de marches parallèles à (00.1) et de contre-marches parallèles à $\{01.2\}$.

2. Comment expliquer l'apparition des rangées $\langle 2\bar{1}0 \rangle_{H_2}$ dans le contour des figures en relief ?

3. Comment interpréter les valeurs des pentes des facettes ?

2.2.2.1. Contour dans le plan (00.1) et orientation générale des figures

Pour tenter de répondre aux questions posées, nous avons examiné la disposition des ions par rapport à la face (00.1) . Les couches compactes d'oxygène sont parallèles à la face. La fig. 58 représente la position des centres des "molécules" en projection sur la face. La position des ions fer est identique sur cette projection à celle des centres des "molécules". On retrouve les mêmes positions en effectuant une translation $\frac{\vec{c}_{H_2}}{2}$. Les P.B.C. parallèles à la face (00.1) sont parallèles aux rangées $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, c'est-à-dire aux arêtes des

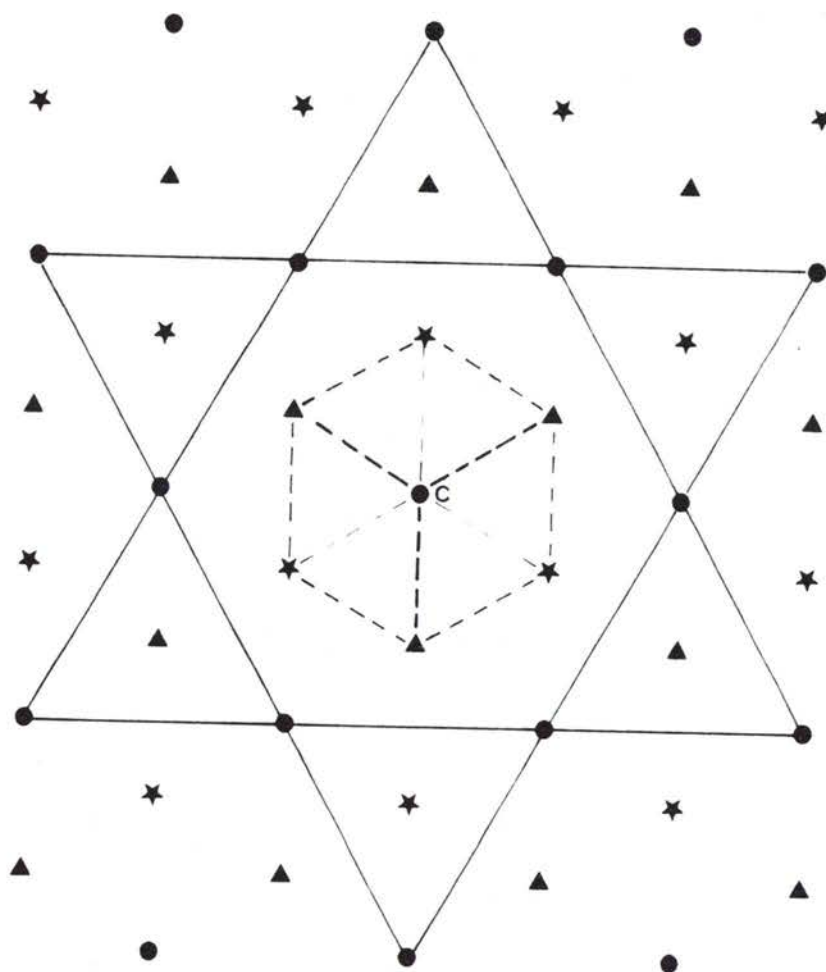


Fig. 58 : Position des centres des "molécules"

- Dans la face (00.1)
- ▲ Dans le plan sous-jacent, à la distance $\frac{c_{H_2O}}{6}$ de la face
- ★ Dans le plan sous-jacent, à la distance $\frac{c_{H_2O}}{3}$ de la face
- Dans le plan sous-jacent, à la distance $\frac{c_{H_2O}}{2}$ de la face

— Contours dans la face (00.1) des figures de corrosion

--- Projection du rhomboèdre morphologique

figures de corrosion triangulaires. Pour mettre en évidence les directions de liaisons fortes intervenues précédemment, nous avons aussi repéré la maille morphologique.

A. FIGURES A CONTOUR TRIANGULAIRE.

En éliminant la "molécule" C et en reliant entre eux les centres des "molécules" voisines situés dans la face elle-même, nous pouvons tracer les deux contours observés, l'un pour les figures en creux, l'autre pour les figures en relief.

Reste à expliquer l'orientation générale des facettes. Le choix du contour en résultera.

Nous sommes donc amenés (fig. 59a) à examiner la position des ions par rapport aux rangées $\langle 010 \rangle_{H\varphi}$. Par raison de symétrie (ternaire), il suffit de considérer deux de ces rangées par exemple $[010]$, parallèle à la face (10.4), et $[100]$, parallèle à la face (01.2). En reliant les "molécules" voisines situées sur les arêtes du rhomboèdre morphologique, nous constatons une différence entre les deux gradins qui peuvent être envisagés. Chaque "molécule" des deux rangées $\langle 100 \rangle$ a le même nombre de plus proches voisins (égal à trois). Pour chaque ion fer de la surface le nombre de liaisons rompues est le même (égal à trois). Cependant, pour chacune des "molécules" de la lisière, les ions fer de deux plus proches voisins sont exposés à l'action de l'agent d'attaque dans le cas d'une face $\{01.2\}$, et d'un plus proche voisin seulement dans le cas d'une

face $\{10.4\}$. Nous pouvons donc nous attendre à ce que les faces $\{Ok.\overset{+}{2}\}$ soient plus rapidement attaquées que les faces $\{hO.\overset{+}{2}\}$, ce qui rend probable l'apparition des facettes $\{hO.\overset{+}{2}\}$, que les figures soient en creux ou en relief.

En résumé, nous pouvons penser que l'attaque progresse par élimination de groupes d'ions parallèlement aux rangées $\langle 100 \rangle_{Hy}$. Ces groupes pourraient être constitués chacun par une "molécule" du plan et les "molécules" les plus proches exposées à l'action de l'agent d'attaque. Remarquons que le groupe de 3 "molécules" éliminées simultanément dans le cas des facettes $\{Ok.\overset{+}{2}\}$ est le même que celui que nous avons proposé précédemment pour interpréter la progression de l'attaque à "l'avant" des figures de corrosion observées sur les faces $\{01.2\}$.

B. FIGURES EN RELIEF A 9 FACETTES

Ces figures sont limitées dans le plan (00.1) non seulement par des arêtes parallèles aux rangées $\langle 100 \rangle$ mais aussi par des arêtes dont les directions les plus probables paraissent être parallèles aux rangées $\langle 2\bar{1}0 \rangle_{Hy}$.

Ces figures sont déjà assez développées.

Nous raisonnerons donc à partir d'une figure en relief à base triangulaire.

Pour l'ensemble de la figure, les endroits les plus vulnérables sont le sommet et les arêtes inclinées par rapport à la face. Les traces de ces arêtes sur (00.1) sont les centres des "molécules" situés aux sommets du triangle délimitant le contour (fig. 58). En réalité le contour est légèrement arrondi

Fig. 59a): Position des centres des "molécules":

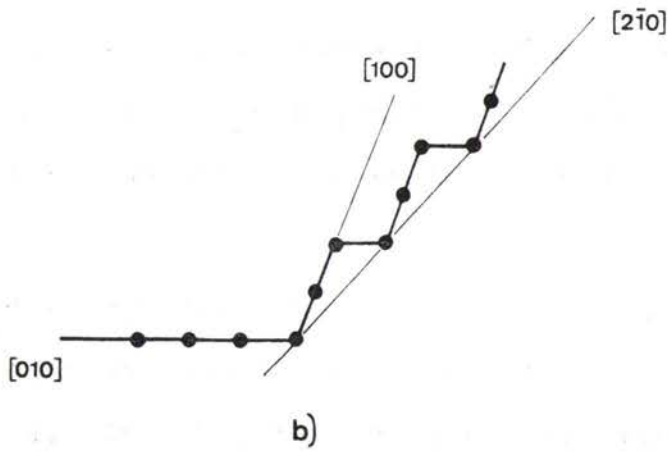
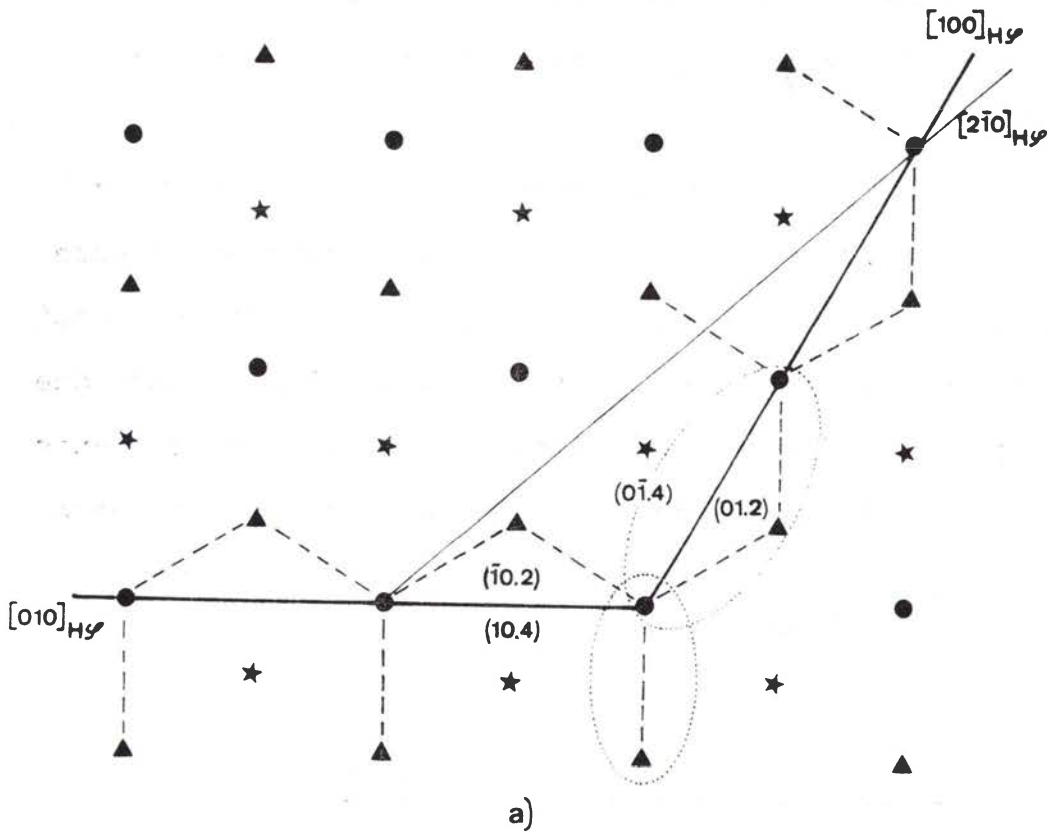
- Dans la face (00.1)
- ▲ Dans le plan sous-jacent, à la distance $\frac{c_{H_2}}{6}$ de la face
- ★ Dans le plan sous-jacent, à la distance $\frac{c_{H_2}}{3}$ de la face
- Dans le plan sous-jacent, à la distance $\frac{c_{H_2}}{2}$ de la face

==== Rangées qui limitent les figures de corrosion
(en relief) à 9 facettes, dans la face (00.1)

----- Directions de forte liaison.

..... Molécules éliminées

b) Partie du contour des figures de corrosion à 9 facettes



à ces endroits vulnérables. L'agent d'attaque peut éliminer à la fois les deux groupes de "molécules" envisagés dans la discussion précédente (fig. 59a). Nous voyons sur la fig. 59 qu'une partie du contour sera alors parallèle à une rangée $[2 \bar{1} 0]$.

La fig. 59 b représente la forme du contour qui découle de ce mécanisme d'attaque. La dispersion des mesures des angles ψ_{ps} entre les arêtes de base des "facettes principales" et des "facettes secondaires" (fig. 51) peut être due à des rapports variés entre la longueur moyenne des segments parallèles à $[010]$ et la longueur moyenne des segments parallèles à $[100]$.

2.2.2.2. Pentes des facettes des figures.

A. "FACETTES PRINCIPALES" DES FIGURES EN RELIEF

Sur la fig. 60a représentant la disposition des centres des "molécules" dans deux plans $(\bar{1}2.0)$ voisins, nous avons indiqué la direction de certaines rangées et l'angle qu'elles font avec (00.1) .

Nous constatons que les rangées dont l'angle d'inclinaison est égal aux valeurs moyennes des pentes estimées précédemment ne sont pas les plus "denses" (valeurs égales à $21^{\circ}30'$ et 28°). Ces rangées sont telles que l'intersection des facettes dont elles sont ligne de plus grande pente, avec le plan situé à une hauteur $c_{H.M.}$ au-dessus de la face soit une rangée de "molécules".

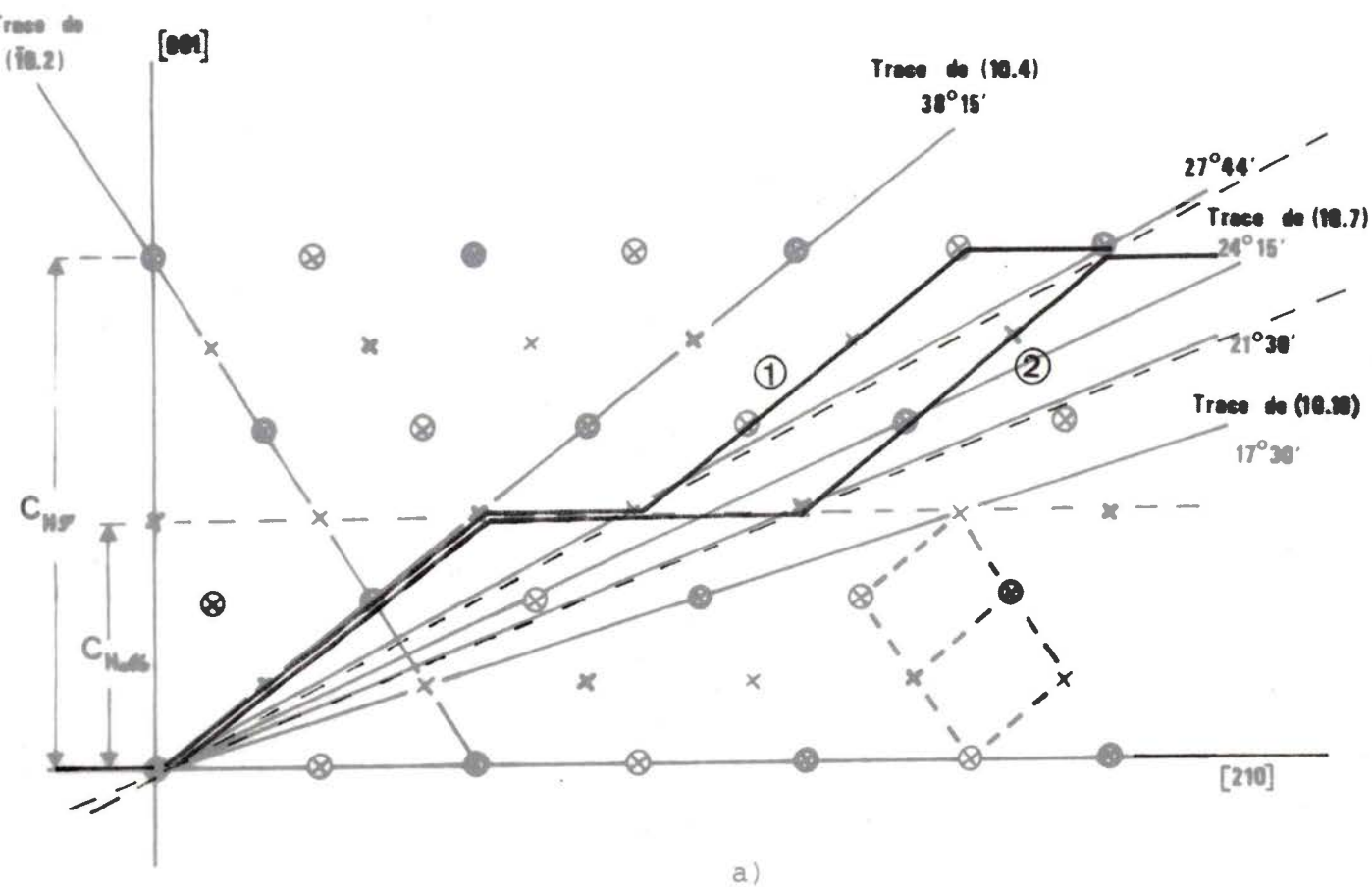


Fig. 60 : a) Position des centres respectivement des "molécules" $\times$ et en particulier des noeuds $\odot$ dans le plan $(\bar{1}2.0)$ et dans le plan sous-jacent $\times, \otimes$ avec indication des valeurs des angles de certaines rangées avec le plan (00.1)

— — — Projection du rhomboèdre morphologique

b) Calque :

- ① Système de marches correspondant à la pente égale à 28° .
- ② Système de marches correspondant à la pente égale à $21^\circ 30'$.

Nous pouvons alors penser qu'une facette (10.1) est constituée par une succession de marches parallèles à (00.1) et de contre-marches parallèles à (10.4) ; les deux systèmes les plus probables se différencient simplement par la largeur de la marche (fig. 60b). La différence de hauteur minimale entre deux marches est égale à $c_{H\mathcal{M}}$.

Notons que des couches de croissance de hauteur $\frac{c_{H\mathcal{M}}}{3}$ ont été observées par SUNAGAWA⁽⁷⁰⁾ sur des faces naturelles d'hématite.

Rapprochons ces résultats de l'observation suivante effectuée à une autre échelle : sur des cristaux originaires du Brésil, des marches et des contre-marches parallèles aux faces (00.1) et (10.4) sont présentes au voisinage de l'arête commune aux deux faces.

B. FACETTES DES FIGURES EN CREUX

Les pentes des facettes sont faibles. La largeur de la marche correspondant à une contre-marche de hauteur $c_{H\mathcal{M}}$ calculée à partir de la moyenne des valeurs des pentes est égale à $47 \text{ \AA}$, c'est-à-dire à 10,8 fois la distance entre deux rangées [010].

Remarque : lorsque les figures sont arrondies, les valeurs de ces pentes sont les mêmes pour les facettes en zone avec (01.2). Nous pouvons alors rapprocher cette valeur de 10,8 de celle de 11,6 déterminée lors de l'étude de l'attaque de la face (01.2), valeur égale au nombre de chaînes $\langle 100 \rangle_{R\mathcal{M}}$ rompues, en moyenne, à "l'avant" des figures de corrosion.

En conclusion, la forme des figures de corrosion, en creux ou en relief, observées sur la face (00.1) est principalement déterminée par l'élimination d'une "molécule" de la face avec les "molécules" les plus proches exposées à l'agent d'attaque. L'attaque se poursuit par élimination de "molécules" parallèlement aux rangées $\langle 100 \rangle$. L'orientation des facettes résulte du nombre de plus proches voisins du plan sous-jacent exposés à l'action de l'agent d'attaque. Les pentes des facettes sont variées, mais des valeurs moyennes peuvent être reliées à un système de marches de largeur égale à la distance entre deux rangées $[010]$, ou à un multiple de cette distance, et de contre-marches de hauteur égale à $c_{H.M.}$ (ou éventuellement à $2 \times c_{H.M.}$; les arguments en faveur de cette dernière suggestion ne sont pas suffisants pour l'étayer).

Cette étude apporte donc des arguments supplémentaires à l'appui du mécanisme d'attaque proposé lors de l'interprétation des figures de corrosion observées sur les faces $\{01.2\}$.

Pour la compléter, il sera intéressant d'étudier la face (10.4) qui intervient lors de l'attaque des faces (00.1), et éventuellement du miroir.

C'est cependant l'étude d'un cas général, c'est à-dire celui de la face (11.3), qui n'est ni parallèle aux couches d'oxygène, ni parallèle à une arête du rhomboèdre morphologique, qui permettra de trancher si le mécanisme d'attaque avancé peut être étendu ou non à l'interprétation de l'attaque de l'hématite en général.

2.3. ETUDE DES AUTRES FACES

2.3.1. FACES {10.4}

La face (10.4) a le même élément de symétrie que la face (01.2), c'est-à-dire un miroir c .

Les figures de corrosion sont donc symétriques par rapport à un plan perpendiculaire à la face⁽⁶²⁾.

L'allure générale de certaines de ces figures a été décrite par JANOT et al.^(58,59,60). Les figures en creux dites "élémentaires" sont effilées ; elles peuvent former par juxtaposition des figures dites "composées" (fig. 61, 62).

Les fig. 63 et 64, représentant la position des centres des "molécules" et celles des ions par rapport à la face (10.4), permettent de les orienter par rapport au cristal.

La partie la plus aiguë des figures (que nous appellerons à nouveau "avant" de la figure) a la même orientation par rapport aux couches d'oxygène que dans le cas des figures formées sur les faces {01.2}.

La partie "arrière" des figures est différente.



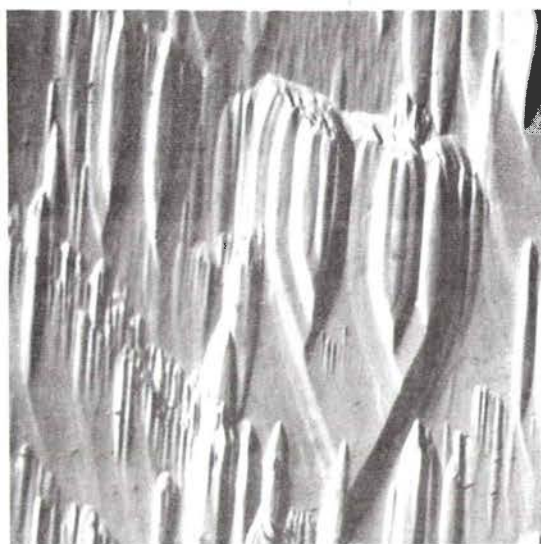
┌
2 μ m

Fig. 61 : Figures de corrosion effilées et "composées" observées sur une face (10.4) d'un cristal originaire de l'île d'Elbe attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 15 mn (réplique C/Au-Pd, microscopie électronique par transmission).



20 μ m

a)



10 μ m

b)

Fig. 62 : Figures de corrosion "élémentaires" et "composées" formées sur les faces (10.4) après attaque par HCl (à 20,2 %) à ébullition

- a) cristal originaire du Brésil attaqué pendant 5 mn (microscopie optique classique)
- b) cristal originaire de l'île d'Elbe (observation en contraste interférentiel).

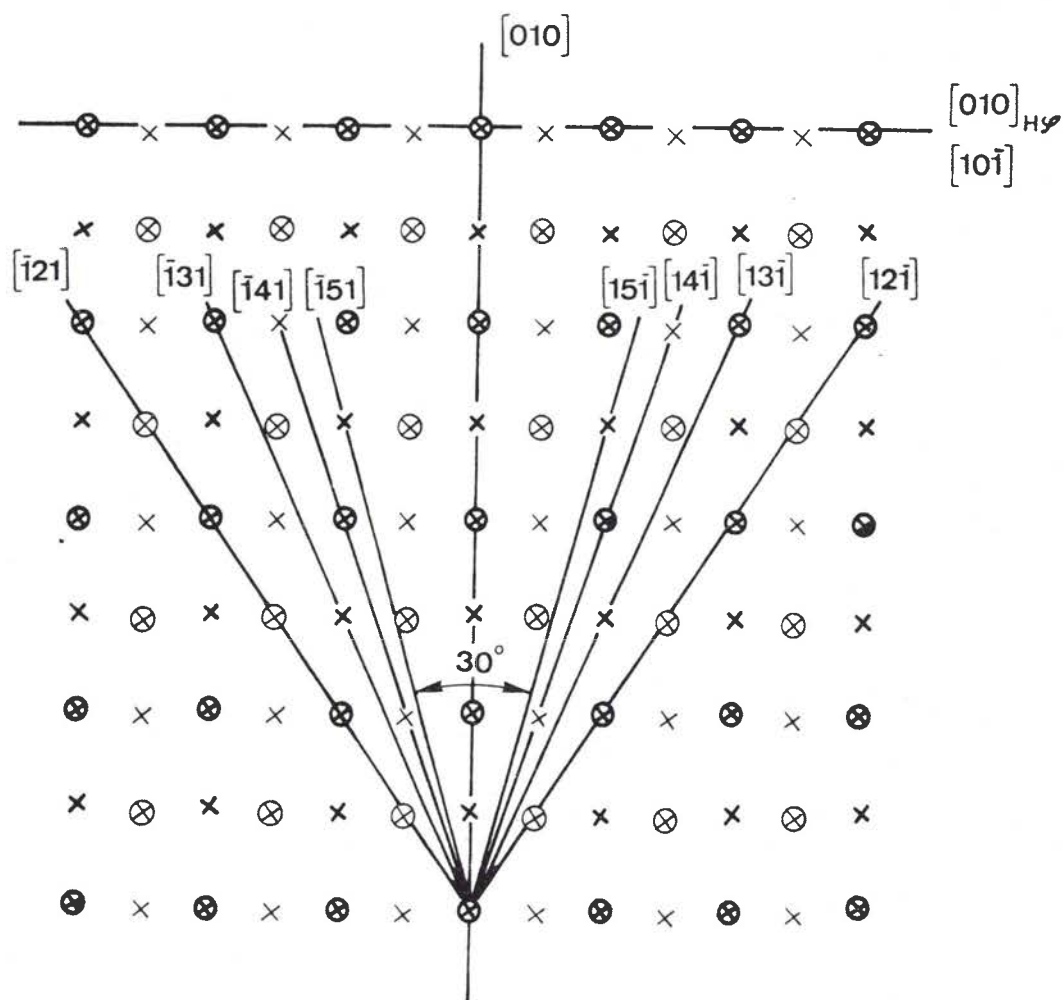


Fig.63: Disposition respectivement des centres des "molécules" $\times$ et en particulier des noeuds $\otimes$ dans la face (10.4) et dans le plan sous-jacent $\times, \otimes$. Sauf indication, les indices des rangées correspondent à la maille rhomboédrique morphologique.

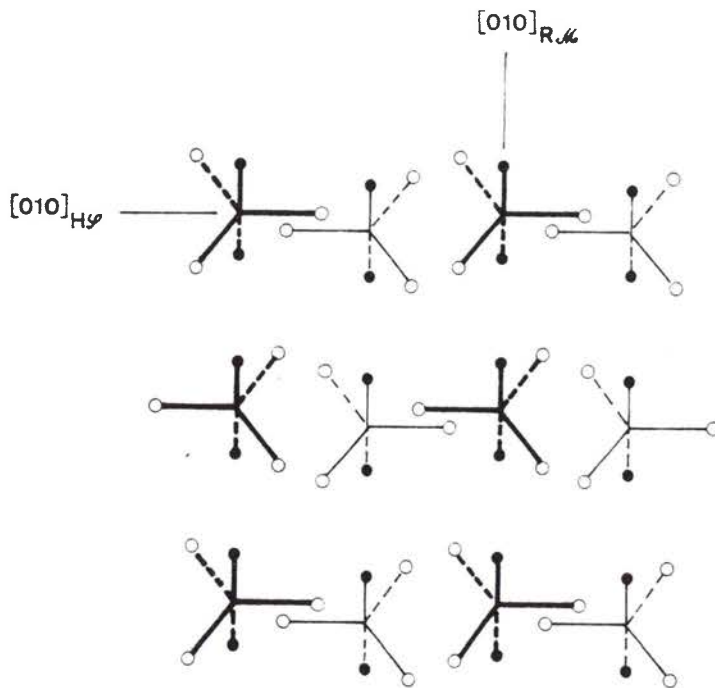


Fig. 64 : Centres des ions fer ● et des ions oxygène O en projection sur la face (10.4),
situés dans une couche d'épaisseur $d_{(10.4)}$ —
dans la couche sous-jacente —

2.3.1.1. Forme des figures de corrosion

Les figures "élémentaires" sont presque symétriques par rapport à un plan perpendiculaire au miroir. Ce résultat est en accord avec l'énergie de liaison d'une "molécule" C avec les "molécules" voisines du cristal (fig. 40).

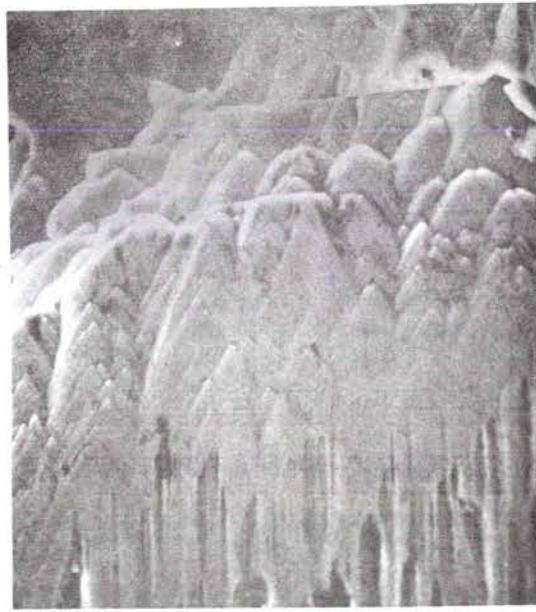
En ce qui concerne les figures "composées", les contours "arrière" sont peu reproductibles et dépendent des imperfections de la face (fig. 62).

Nous n'observons pas de véritables figures en relief, mais des résidus triangulaires de l'attaque vers "l'avant" (fig. 62, 65) :

- Dans les figures "composées" (fig. 65b), les mesures des angles entre les arêtes varient entre 44° et 58° , la valeur moyenne étant égale à 51° ; cette valeur est proche de celle de l'angle entre les rangées $\langle \bar{1} \ 3 \ 1 \rangle_{R_{M}}$, traces de plans $\{10.0\}$.

- Près de défauts ou de l'arête commune avec la face (00.1) , (fig. 65a), des valeurs plus grandes ont été mesurées pour les angles entre les arêtes ; elles sont égales soit à 80° soit à 90° . Ces arêtes ne correspondent à aucune rangée caractéristique. Elles sont telles que les rapports des longueurs minimales des segments, l'un perpendiculaire au miroir, l'autre parallèle au miroir, sont respectivement égaux à

$$\frac{2,5 \ a_{H\varphi}}{2 \times 2 \ a_{R_{M}}} \quad \text{et} \quad \frac{3 \ a_{H\varphi}}{2 \times 2 \ a_{R_{M}}} .$$



10 μ m (a)



5 μ m (b)

Fig. 65 : Parties triangulaires "résistantes" observées au microscope électronique à balayage sur une face (10.4) d'un cristal originaire de l'île d'Elbe attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 15 mn
a) Près d'une faille
b) A l'intérieur d'une figure "composée".

Pour repérer les arêtes qui limitent les figures de corrosion à "l'avant", nous avons, pour une face (10.4) d'un cristal donné, et une durée d'attaque donnée, déterminé la répartition des valeurs des angles d'ouverture φ_{m1} . La fig. 66 correspond aux figures "élémentaires", la fig. 67 correspond aux figures "composées". Les rangées indiquées sur ces fig. sont les rangées parallèles aux arêtes qui limitent les figures à "l'avant" pour l'ouverture correspondante (rangées "denses" en "molécules").

La comparaison des directions des arêtes à celles des rangées n'est pas aussi concluante pour la face (10.4) qu'elle ne l'a été pour la face (01.2). Cela est probablement dû au fait que la projection sur la face des centres des "molécules" de la couche sous-jacente, est très différente de la position des centres des "molécules" dans la face elle-même (fig. 63,64) ; l'apparition de rangées de "densités" voisines dans les deux couches peut entraîner des valeurs de φ_{m1} intermédiaires.

Notons cependant la petite répartition des valeurs de φ_{m1} autour de 30° . Les figures "élémentaires" les plus fines seraient limitées par des arêtes parallèles aux rangées $\langle 1 \ 5 \ \bar{1} \rangle_{R_{110}}$.

2.3.1.2. Interprétation des résultats

La trace du miroir (fig. 63) est parallèle à la rangée $[010]_{R_{110}}$. La forme effilée des figures et la difficulté

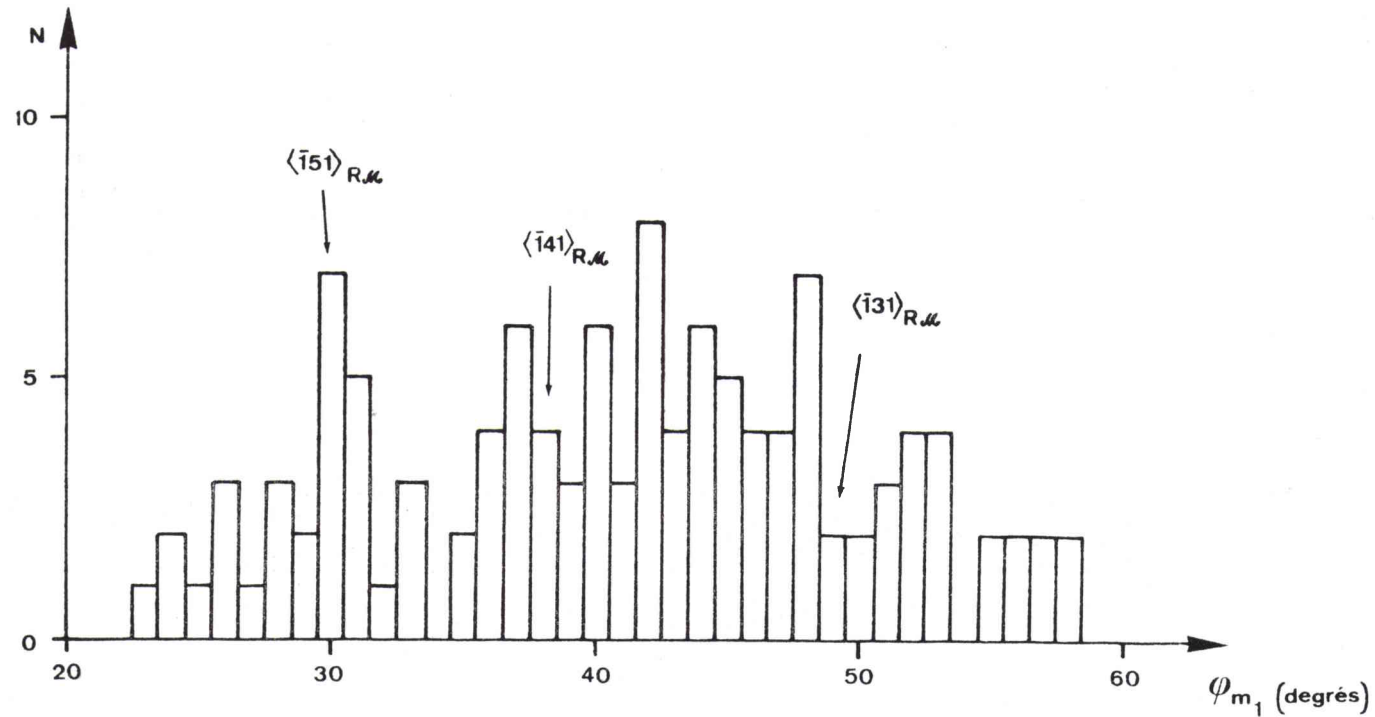


Fig. 66: Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture ϕ_{m1} : cas des figures "élémentaires" observées sur une face (10.4) d'un cristal originaire de l'île d'Elbe, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 15 mn.
Les rangées indiquées sont parallèles aux arêtes qui limitent une figure de corrosion pour la valeur correspondante de l'ouverture.

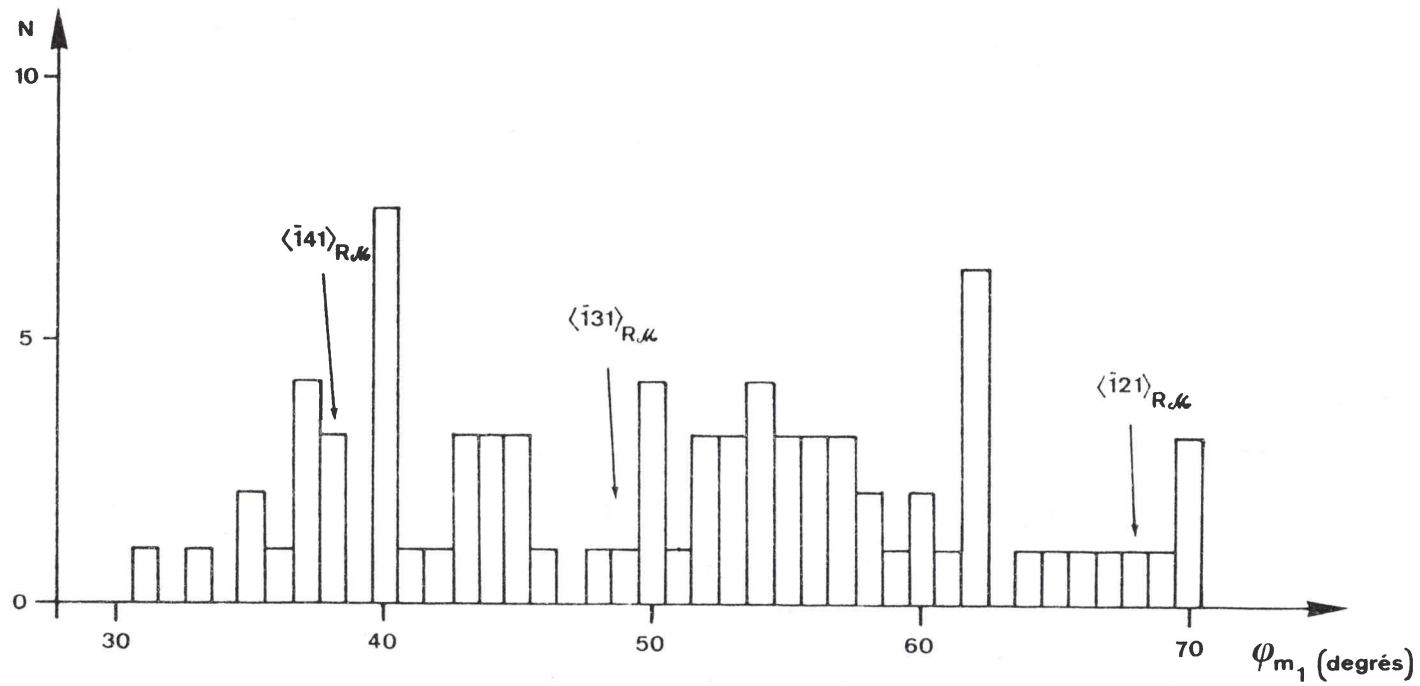


Fig. 67 : Répartition des valeurs de l'angle d'ouverture φ_{m1} : cas des figures "composées" (correspondant au cas de la fig.66).

de progression latérale (juxtaposition des figures) s'expliquent si l'attaque est, comme dans les cas précédents, contrôlée par la rupture des liaisons entre les plus "proches molécules", et progresse par élimination de "molécules" parallèlement aux rangées $\langle 100 \rangle_{R_{M}}$.

L'ouverture des figures à "l'avant" est cependant plus faible qu'à "l'arrière". Ce résultat concorde avec les faits suivants :

- à "l'avant" l'ion fer le plus proche de la surface a trois liaisons rompues, à "l'arrière" il en a deux seulement

- à "l'avant" l'ion fer le plus proche de la surface est repoussé par les "molécules" voisines de la rangée $[010]_{R_{M}}$, à "l'arrière" il est attiré par les autres "molécules" de la rangée $[010]_{R_{M}}$.

Il en résulte que l'attaque à "l'avant" dans le miroir pourrait à nouveau être déterminante. Si nous admettons que la cinétique est contrôlée par l'élimination simultanée d'un groupe de deux plus proches "molécules" (même groupe que dans le cas de l'attaque des faces (00.1) et unité de croissance), l'ouverture $\varphi_{m1} = 30^\circ$ correspond à une configuration pour laquelle cinq "molécules" ont été éliminées, c'est-à-dire moins de trois groupes de deux "molécules". Cette remarque est à rapprocher de celle faite à propos de l'attaque des faces $\{01.2\}$: la rangée fréquente pour laquelle le segment parallèle à $\langle 100 \rangle_{R_{M}}$ était le plus long était la rangée $\langle 015 \rangle_{R_{M}}$; elle correspondait à une élimination dans le miroir d'un nombre de groupes de "molécules" inférieur à trois.

En conclusion, le mécanisme d'attaque suggéré lors de l'étude des faces $\{01.2\}$ et $\{00.1\}$ est compatible avec les résultats obtenus sur les faces $\{10.4\}$.

2.3.2. FACES $\{11.0\}$

Nous avons peu étudié l'attaque des faces $\{11.0\}$, faces parallèles aux miroirs des faces $\{01.2\}$ et $\{10.4\}$, car elles n'existaient que sur les cristaux de synthèse et étaient absentes sur les cristaux naturels dont nous disposions.

Les figures en creux sont en forme de losange (fig. 68). Pour quelques figures bien formées, les photographies agrandies ont permis de repérer des arêtes parallèles aux rangées $\langle 100 \rangle_{Rm}$ et $[0001]$. Les modèles représentant la disposition des centres des "molécules" par rapport à la face, permettent de voir que l'absence d'une "molécule" de la face entraîne un contour de cette forme dans la face.

Les figures en relief sont plus rares et moins bien formées que les figures en creux (fig. 68).

L'examen des faces $\{11.0\}$ ne nous a donc apporté aucun nouvel élément d'information dans l'immédiat.

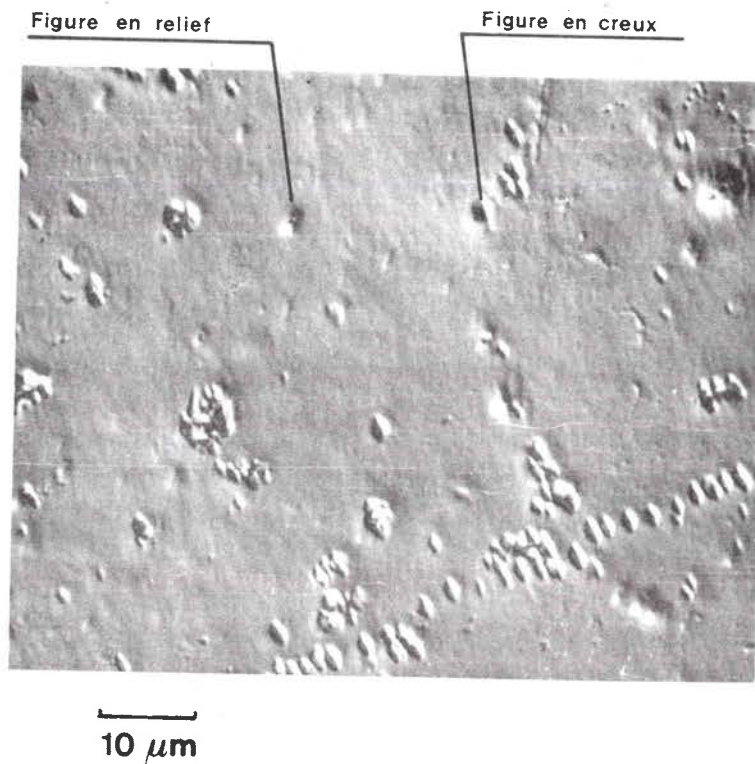


Fig. 68 : Figures de corrosion en creux et en relief formées sur une face (11.0) d'un cristal synthétique attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 13 mn (microscopie optique en contraste interférentiel : les figures en creux se distinguent des figures en relief par la différence d'éclairement).

2.3.3. FACE (11.3)

Les faces {11.3} sont les seules faces F ne possédant aucun élément de symétrie.

2.3.3.1. Forme des figures de corrosion

De petites figures en relief réparties uniformément sur toute la surface ont été signalées par JANOT et al. (58,59,60). De petites figures en creux peuvent cependant être observées après des attaques de faible durée (62).

Nous avons repéré les directions de nombreuses arêtes limitant les figures de corrosion, en creux et en relief, et les avons comparées aux directions des rangées. Quelques-unes d'entre elles sont indiquées sur les fig. 69,70,71,72,73,74,75, à titre de repère.

Malgré la grande diversité des formes des figures, nous avons relevé quelques traits marquants :

- Les rangées denses parallèles à la face sont bien entendu présentes mais ne jouent aucun rôle caractéristique dans le contour des figures de corrosion. Elles peuvent être parallèles à des rangées de figures (fig. 76).

- Les petites figures en creux sont soit isolées (fig. 69), soit assemblées (observation faite sur des cristaux non attaqués) parallèlement à la rangée $[\bar{3} \bar{3} 2]$. Les formes de ces figures sont très variées d'un cristal à l'autre ; nous

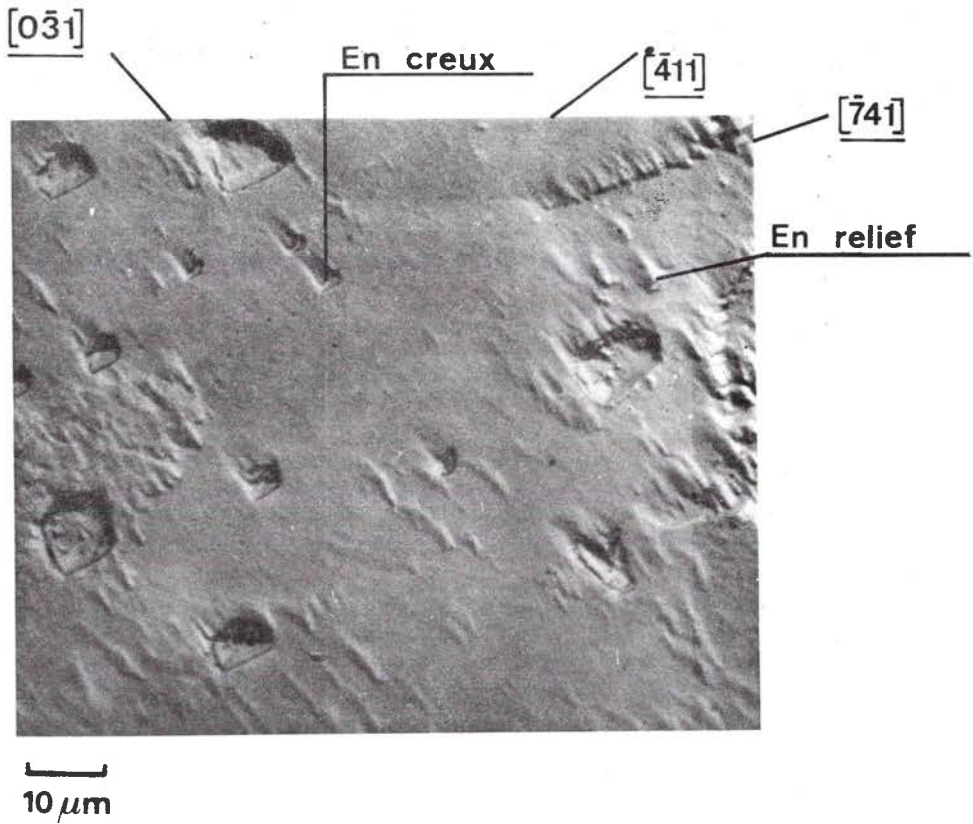


Fig. 69 : Cristal originaire de l'île d'Elbe, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 3 mn (microscopie optique, en contraste interférentiel).

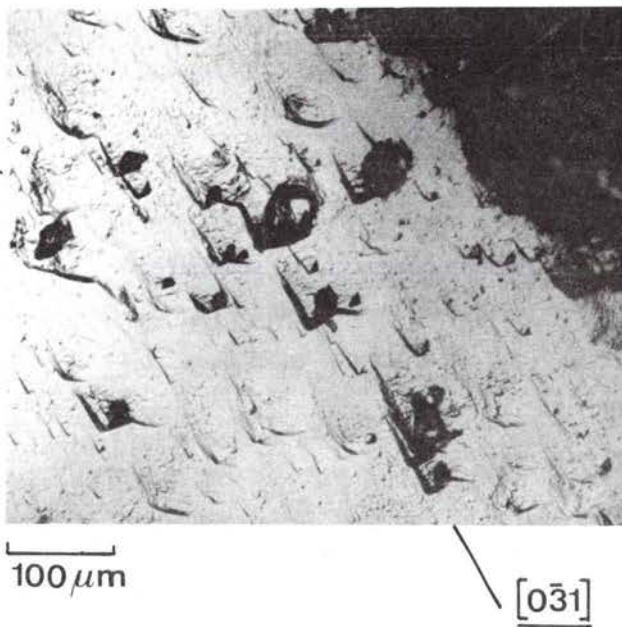


Fig. 70 : Cristal originaire de l'île d'Elbe attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 50 mn (microscopie optique classique).

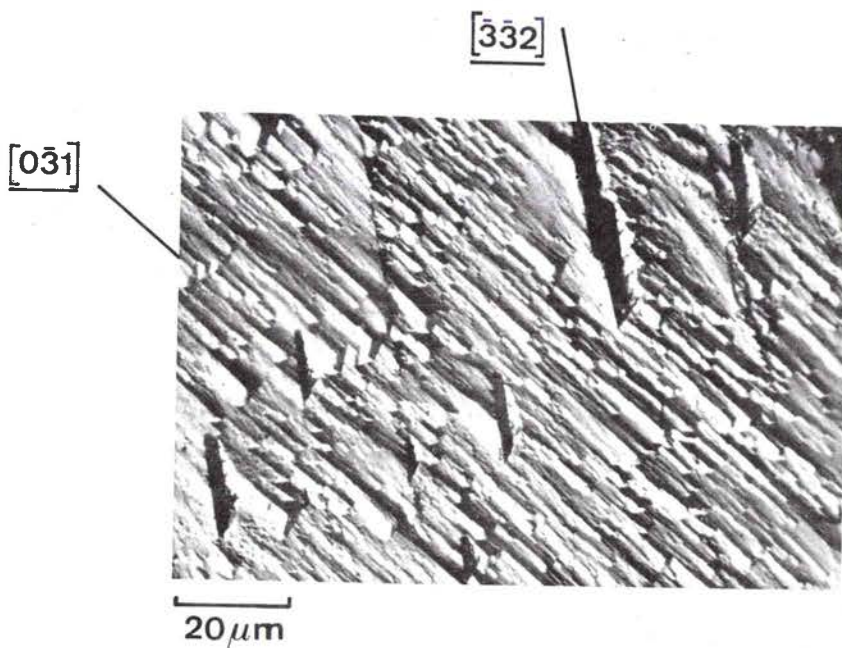


Fig. 71 : Cristal originaire de l'île d'Elbe, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 4 h (microscopie optique, en contraste interférentiel).

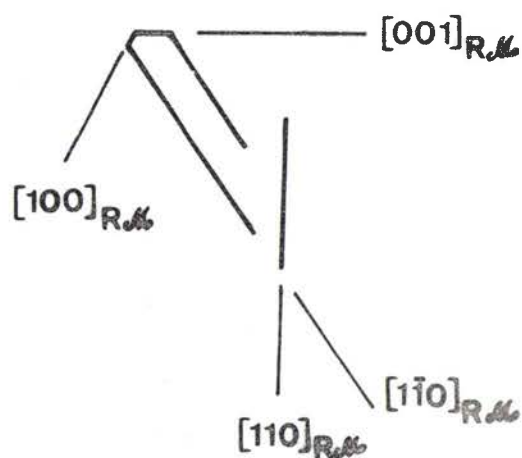
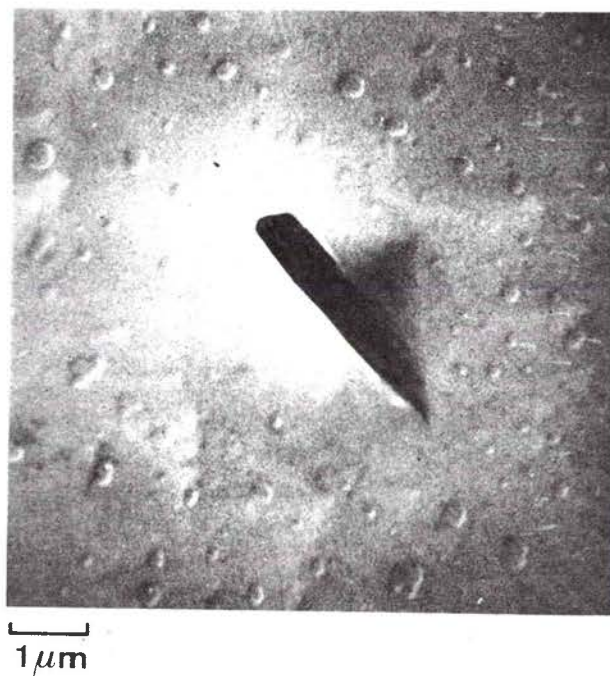


Fig. 72 : Cristal originaire de l'île d'Elbe (le même qu'à la fig. 70), attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 50 mn (microscopie électronique à balayage).

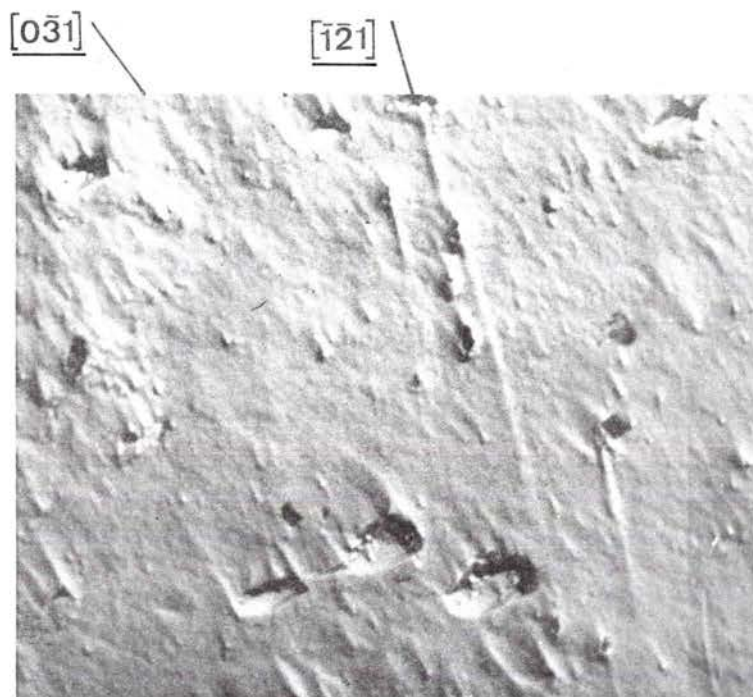


Fig. 73 : Cristal originaire de l'île d'Elbe (le même qu'à la fig. 69), attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 13,5 mn (microscopie optique, en contraste interférentiel).

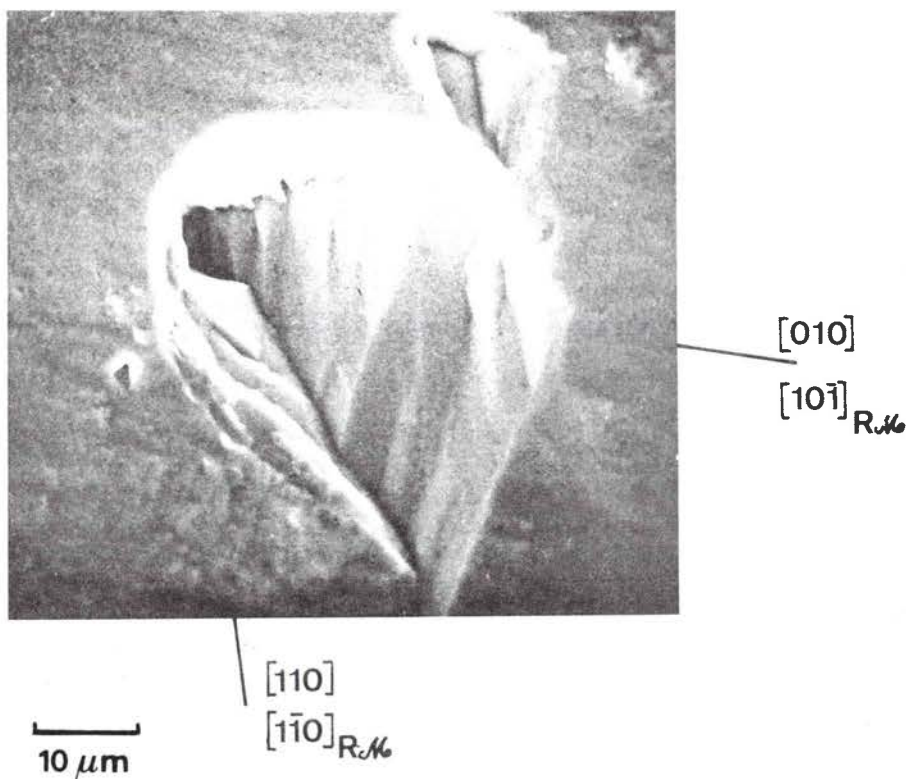


Fig. 74 : Cristal originaire de l'île d'Elbe (le même qu'à la fig. 70), attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 50 mn (microscopie électronique à balayage).



a)

b)

Fig. 75 : Cristal originaire de l'île d'Elbe (le même qu'à la fig. 69), attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 13,5 mn (microscopie électronique à balayage).

(a) image normale

(b) image obtenue avec la dérivée du signal

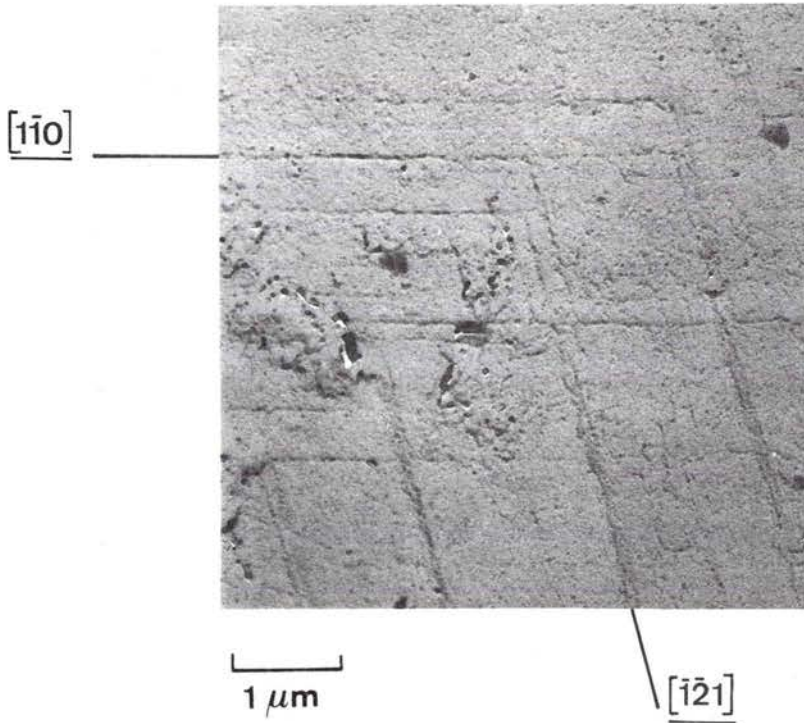


Fig. 76 : Cristal originaire de l'île d'Elbe, attaqué par HCl (à 20,2 %) à ébullition pendant 15 sec (microscopie électronique par transmission, réplique C/Au).

avons cependant constaté que lorsque des figures étaient présentes avant attaque (grandes figures de la fig. 69), les figures formées après attaque avaient une allure analogue aux précédentes (petites figures de la fig. 69).

Il faut être prudent dans les indexations des rangées et des facettes ainsi que le montrent les fig. 75a et 75b ; seule l'utilisation du microscope électronique à balayage muni de la dérivation du signal permet dans certains cas de définir facette et arête rectiligne. Nous décelons en particulier des marches bien formées non parallèles à la face.

- Les petites figures en relief se forment également sur les zones lisses et dans les grands creux (fig. 69 et 70) ; la direction générale de ces grands creux est à peu près parallèle à la rangée $[0 \bar{3} 1]$. L'arête en relief de certaines figures en relief l'est elle aussi (fig. 71). Les fig. 70 et 71 montrent les difficultés qui surgissent lors de l'indexation correcte des directions : le plan de la face est très mal défini.

- Des figures en creux profondes peuvent être observées (fig. 70, 71, 72 et 74). Lorsqu'elles sont étroites, leur direction générale est parallèle à la rangée $[\bar{3} \bar{3} 2]$, direction déjà mise en évidence pour l'assemblage des petites figures en creux. Elles peuvent être présentes avant attaque, plus particulièrement près de l'arête commune avec la face (01.2), mais aussi apparaître sur toute la face après des attaques de longue durée.

- Il y a donc une très grande variété de figures d'attaque sur les faces (11.3).

2.3.3.2. Interprétation des résultats

Dans l'hypothèse où la liaison entre les ions contenus dans une couche d'épaisseur égale à l'épaisseur minimale de la couche de croissance est déterminante, les rangées denses parallèles à la face ou peu inclinées par rapport à la face devraient limiter les figures de corrosion.

Nous avons représenté sur la fig. 77a la position des centres des "molécules" dans la face et dans les plans sous-jacents, en projection sur la face (11.3). La distance entre deux plans adjacents est égale à $\frac{1}{2} d_{(11.3)}$, l'épaisseur minimale d'une couche de croissance est égale à $d_{(11.3)}$.

Nous constatons que :

- La rangée $[\bar{3} \bar{3} 2]$ dont le rôle semble déterminant n'est pas dense du tout (fig. 77a). Une rangée plus dense que celle-ci, la rangée $[0001]$, se projetterait suivant cette direction (Appendice A3) ; nous ne pourrions cependant pas non plus expliquer son rôle.
- Les arêtes des petites figures en relief ne peuvent être indexées correctement.

Nous avons alors repris l'idée directrice qui s'est dégagée des études précédentes (recherche des plus proches voisins) et cherché à voir quelles étaient les orientations par rapport à la face des arêtes et des diagonales du rhomboèdre morphologique (fig. 77b et 77c). Nous constatons que :

- Les plus proches "molécules" ne sont pas toutes

Fig. 77 :

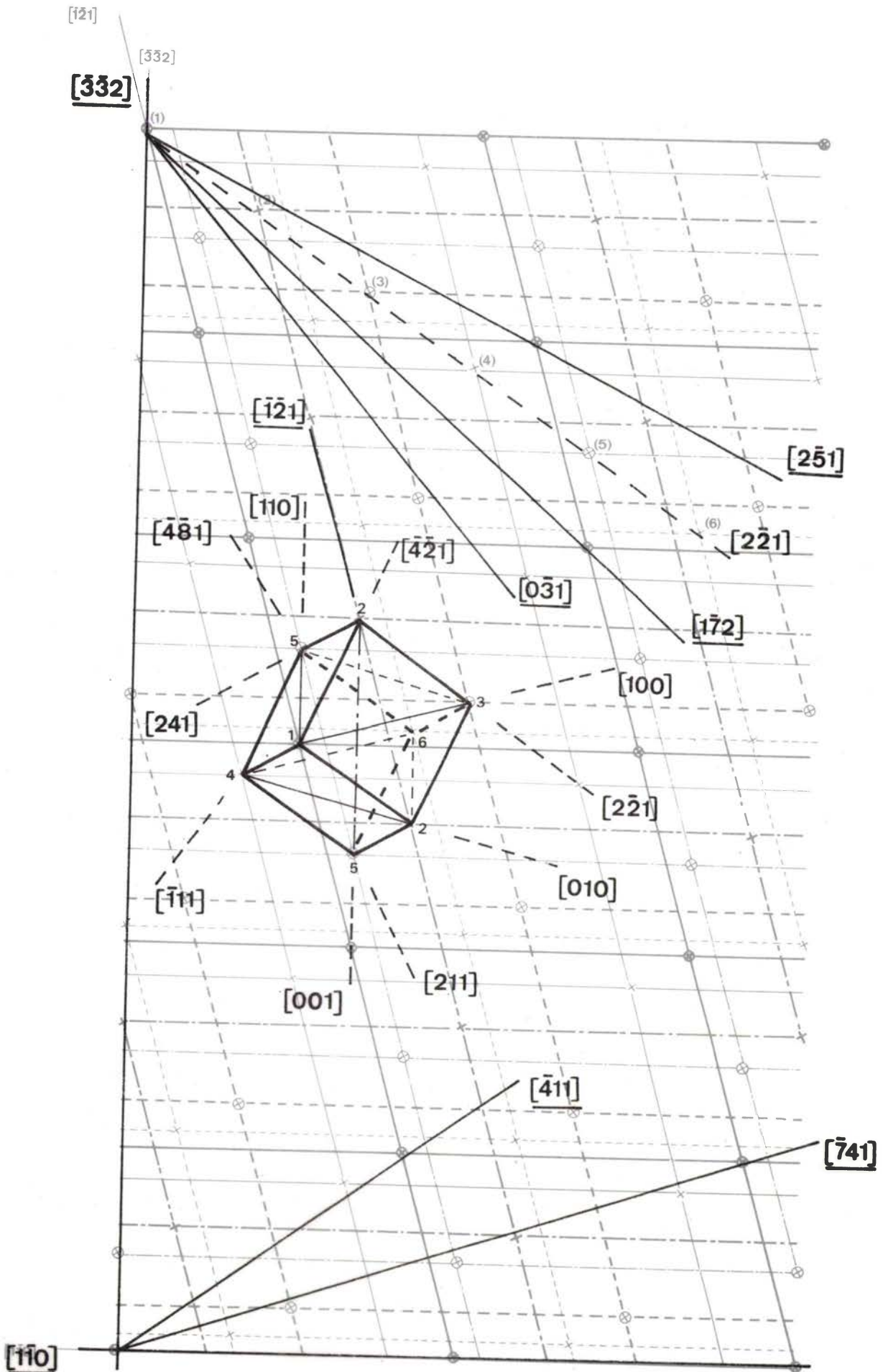
(a) Position des centres des molécules χ , et en particulier des noeuds $\otimes$, dans le

- (1) plan de la face (11.3) —————
- (2) plan sous-jacent à la distance $\frac{1}{2} d_{(11.3)}$ - - - - -
- (3) plan sous-jacent à la distance $\frac{1}{3} d_{(11.3)}$ - - - - -
- (4) plan sous-jacent à la distance $\frac{2}{3} d_{(11.3)}$ —————
- (5) plan sous-jacent à la distance $\frac{1}{2} d_{(11.3)}$ - - - - -
- (6) plan sous-jacent à la distance $\frac{5}{2} d_{(11.3)}$ - - - - -

de la face.

(b) Directions de rangées et orientation du rhomboèdre morphologique par rapport à la face (11.3) ; (les indices des rangées parallèles à la face sont soulignés).

(c) Représentation complète de l'orientation du rhomboèdre morphologique par rapport à la face (11.3) avec indexation des arêtes et des diagonales par rapport à la maille hexagonale structurale et par rapport à la maille rhomboédrique morphologique.



a)

b)

contenues dans une couche d'épaisseur $d_{(11.3)}$.

- La rangée $[\bar{3} \bar{3} 2]$ dont nous n'avons pu comprendre le rôle est en fait parallèle à la diagonale d'une face du rhomboèdre. Cette rangée a une signification particulière puisqu'elle est parallèle aux couches d'oxygène.

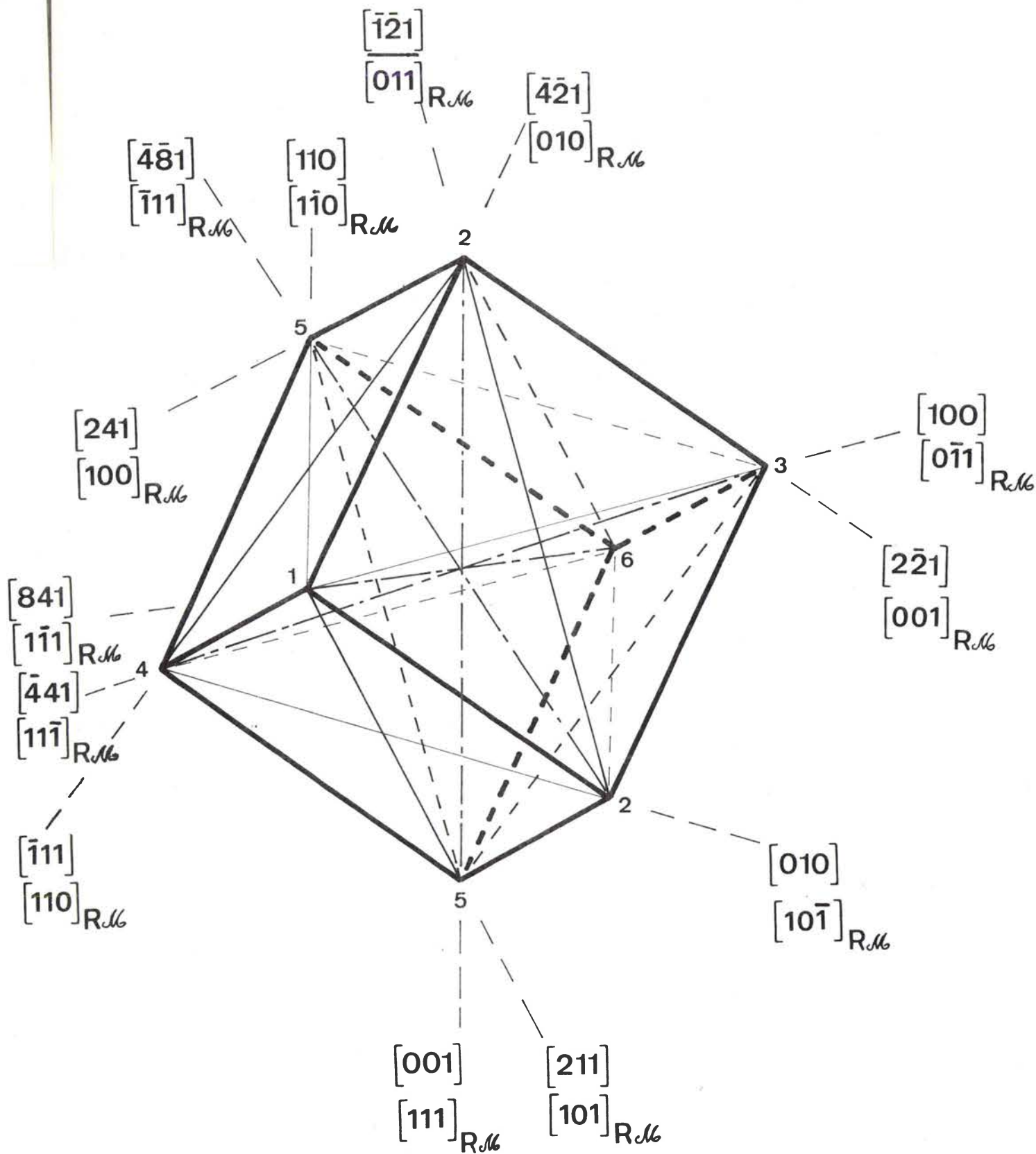
- La figure en relief esquissée par JANOT et al. (58,59) indexée à titre d'exemple, permet de vérifier que, mis à part, le contour extérieur formé bien entendu de rangées contenues dans la face, les autres arêtes sont parallèles à des directions importantes du rhomboèdre morphologique (fig. 78) (en projection).

La présence d'arêtes à peu près parallèles à la rangée $[0 \bar{3} 1]$, à la fois sur les figures en creux et sur les figures en relief, peut être interprétée de la manière suivante :

- Lorsque la figure est en creux l'arête pourrait correspondre à la projection de la rangée $\langle 013 \rangle_{Rm}$ mise en évidence lors de l'attaque des faces $\{01.2\}$.

- Lorsque la figure est en relief, l'arête pourrait correspondre à la projection de la ligne brisée constituée d'un segment parallèle à la diagonale $[\bar{1} 1 1]_{Rm}$ et d'un segment parallèle à $[001]_{Rm}$.

Les indexations d'autres figures sont compatibles avec ce point de vue. Pour une figure donnée, les écarts entre les directions déduites du rhomboèdre morphologique et les directions des arêtes peuvent être de quelques degrés mais ce fait se traduirait sur des histogrammes par des répartitions plus ou moins aiguës.



contenues dans une couche d'épaisseur $d_{(11.3)}$.

- La rangée $[\bar{3} \bar{3} 2]$ dont nous n'avons pu comprendre le rôle est en fait parallèle à la diagonale d'une face du rhomboèdre. Cette rangée a une signification particulière puisqu'elle est parallèle aux couches d'oxygène.

- La figure en relief esquissée par JANOT et al. (58,59) indexée à titre d'exemple, permet de vérifier que, mis à part, le contour extérieur formé bien entendu de rangées contenues dans la face, les autres arêtes sont parallèles à des directions importantes du rhomboèdre morphologique (fig. 78) (en projection).

La présence d'arêtes à peu près parallèles à la rangée $[0 \bar{3} 1]$, à la fois sur les figures en creux et sur les figures en relief, peut être interprétée de la manière suivante :

- Lorsque la figure est en creux l'arête pourrait correspondre à la projection de la rangée $\langle 013 \rangle_{R.M.}$ mise en évidence lors de l'attaque des faces $\{01.2\}$.

- Lorsque la figure est en relief, l'arête pourrait correspondre à la projection de la ligne brisée constituée d'un segment parallèle à la diagonale $[\bar{1} 1 1]_{R.M.}$ et d'un segment parallèle à $[001]_{R.M.}$.

Les indexations d'autres figures sont compatibles avec ce point de vue. Pour une figure donnée, les écarts entre les directions déduites du rhomboèdre morphologique et les directions des arêtes peuvent être de quelques degrés mais ce fait se traduirait sur des histogrammes par des répartitions plus ou moins aiguës.

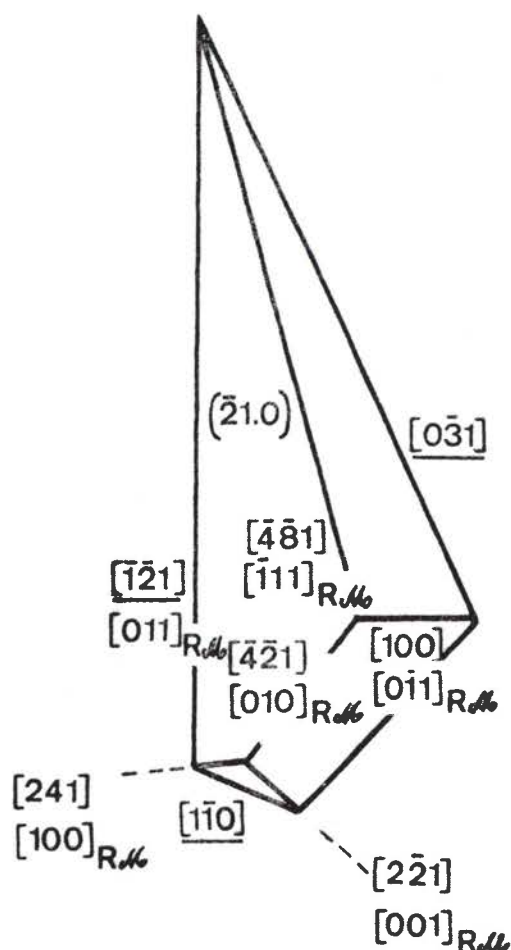


Fig. 78: Figure en relief observée sur une face (11.3) par JANOT et al. (58,59), et indexation des arêtes par rapport à la maille hexagonale structurale et par rapport à la maille rhomboédrique morphologique. Les indices des rangées parallèles à la face sont soulignés (pourtour de la figure). Chacune des autres droites correspond à la projection d'une arête constituée par des portions de rangées denses d'indices non soulignés.

En conclusion, la forme des figures de corrosion, en creux ou en relief, formées sur les faces $\{11.3\}$, est définie non seulement par certaines rangées contenues dans la face mais aussi de manière déterminante par les directions importantes du rhomboèdre morphologique. Ce résultat concorde avec le modèle mis au point précédemment.

RESUME ET CONCLUSION

RESUME ET CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié l'anisotropie de l'attaque de l'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en relation avec sa structure.

Les cristaux ont été attaqués par l'acide chlorhydrique, car le produit de la réaction est soluble et ne perturbe pas la réaction ultérieure.

Les cristaux étudiés étaient soit des cristaux naturels provenant d'origines diverses (île d'Elbe, Brésil, Mexique), soit des cristaux synthétiques. Nous nous sommes limités à l'étude des faces F (faces qui croissent couche par couche selon HARTMAN).

Dans une première étape nous avons pu montrer, en dosant la quantité de fer éliminée par unité de surface et par unité de temps que le nombre de "molécules" Fe_2O_3 éliminées est inversement proportionnel à l'épaisseur minimale d'une couche de croissance, donc au nombre de "molécules" contenues dans une telle couche par unité de surface.

Pour déterminer comment s'effectue l'élimination des ions, nous avons étudié la forme et l'évolution des figures de corrosion.

Ces figures, dont on peut admettre qu'elles apparaissent au voisinage d'un défaut, présentent des formes très variées qui dépendent entre autres facteurs de la perfection de la face.

Une partie très importante de notre travail a été consacrée à l'étude de la face (01.2), qui est la plus stable.

Nous avons pu montrer que les arêtes qui limitent dans le plan les figures de corrosion, ne correspondent pas toutes à des rangées cristallographiques denses ; nous avons émis l'hypothèse qu'elles étaient constituées d'une succession de segments très courts parallèles aux rangées les plus denses. Ceci revient à considérer que la progression de l'attaque est un phénomène statistique, hypothèse corroborée par l'évolution en fonction du temps d'attaque des histogrammes décrivant les caractéristiques géométriques des figures.

Un calcul de l'énergie de liaison des ions fer et des "molécules" a permis de justifier les configurations les plus probables déduites de l'étude géométrique. Ces résultats permettent de justifier la dissymétrie des figures, l'égale probabilité d'apparition de certaines arêtes, ainsi que les valeurs moyennes des angles d'ouverture des figures.

Nous admettons donc que l'attaque est contrôlée par la rupture des fortes liaisons entre les plus proches "molécules". Elle est amorcée aux ions fer les plus proches de la face qui ont le plus grand nombre de liaisons libres et sont les moins liés au cristal. L'attaque se poursuit ensuite parallèlement aux rangées les plus denses.

Ce modèle est compatible avec tous les résultats de l'étude expérimentale. Il implique que les parois qui apparaissent à l'observation comme des facettes limitant les figures de corrosion sont en fait constituées d'un système de marches et de contre-marches trop fines pour être décelées à l'observation directe.

Les faces $\{01.2\}$ présentent la particularité d'être parallèles aux faces du rhomboèdre morphologique. Il convenait donc de poursuivre l'étude sur d'autres faces afin de pouvoir vérifier si le mécanisme proposé pour la face (01.2) pouvait être généralisé ou non. C'est pourquoi, nous avons étudié les figures d'attaque formées sur les faces $F \{00.1\}$, $\{10.4\}$ et $\{11.3\}$.

La face (00.1) est parallèle aux couches quasi-compactes d'oxygène ; les ions fer d'une même "molécule" sont donc situés de part et d'autre d'une de ces couches. Nous avons pu vérifier que les hypothèses formulées pour la formation des figures d'attaque dans la face (01.2) étaient parfaitement compatibles avec les observations faites sur les faces (00.1) . Il en va de même pour les faces $\{10.4\}$ qui présentent la même symétrie que les faces $\{01.2\}$.

La face (11.3) ne possède pas d'élément de symétrie. Elle présente des figures d'attaque en relief ou en creux.

Les arêtes qui délimitent ces figures sont parallèles à des rangées importantes du rhomboèdre morphologique, ou encore sont des lignes brisées correspondant au modèle dégagé sur les faces $\{01.2\}$.

Le modèle que nous avons proposé dans cette étude tient donc compte de toutes les observations expérimentales, tant sur les figures en creux qu'en relief et sur des faces de natures très différentes.

APPENDICE

CORRESPONDANCE ENTRE LES INDICES DES PLANS ET DES RANGEES
OBTENUS A PARTIR DE LA MAILLE RHOMBOEDRIQUE,
RESPECTIVEMENT (h_R, k_R, l_R) et (p_R, q_R, r_R) ,
ET DE LA MAILLE MULTIPLE HEXAGONALE CORRESPONDANTE, RESPECTI-
VEMENT (h_H, k_H, l_H) et (p_H, q_H, r_H) (37)

$$\begin{pmatrix} h_R \\ k_R \\ l_R \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_H \\ k_H \\ l_H \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} h_H \\ k_H \\ l_H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_R \\ k_R \\ l_R \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} p_R \\ q_R \\ r_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_H \\ q_H \\ r_H \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} p_H \\ q_H \\ r_H \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_R \\ q_R \\ r_R \end{pmatrix}$$

CORRESPONDANCE ENTRE LES INDICES DES PLANS ET DES RANGEES OBTENUS
A PARTIR DE LA MAILLE STRUCTURALE, RESPECTIVEMENT (h,k,l) et (p,q,r) ,
ET DE LA MAILLE MORPHOLOGIQUE, RESPECTIVEMENT (h',k',l')
et (p',q',r')

Cas des mailles rhomboédriques

$$\begin{pmatrix} h_R \\ k_R \\ l_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h'_R \\ k'_R \\ l'_R \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} h'_R \\ k'_R \\ l'_R \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_R \\ k_R \\ l_R \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} p_R \\ q_R \\ r_R \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p'_R \\ q'_R \\ r'_R \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} p'_R \\ q'_R \\ r'_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_R \\ q_R \\ r_R \end{pmatrix}$$

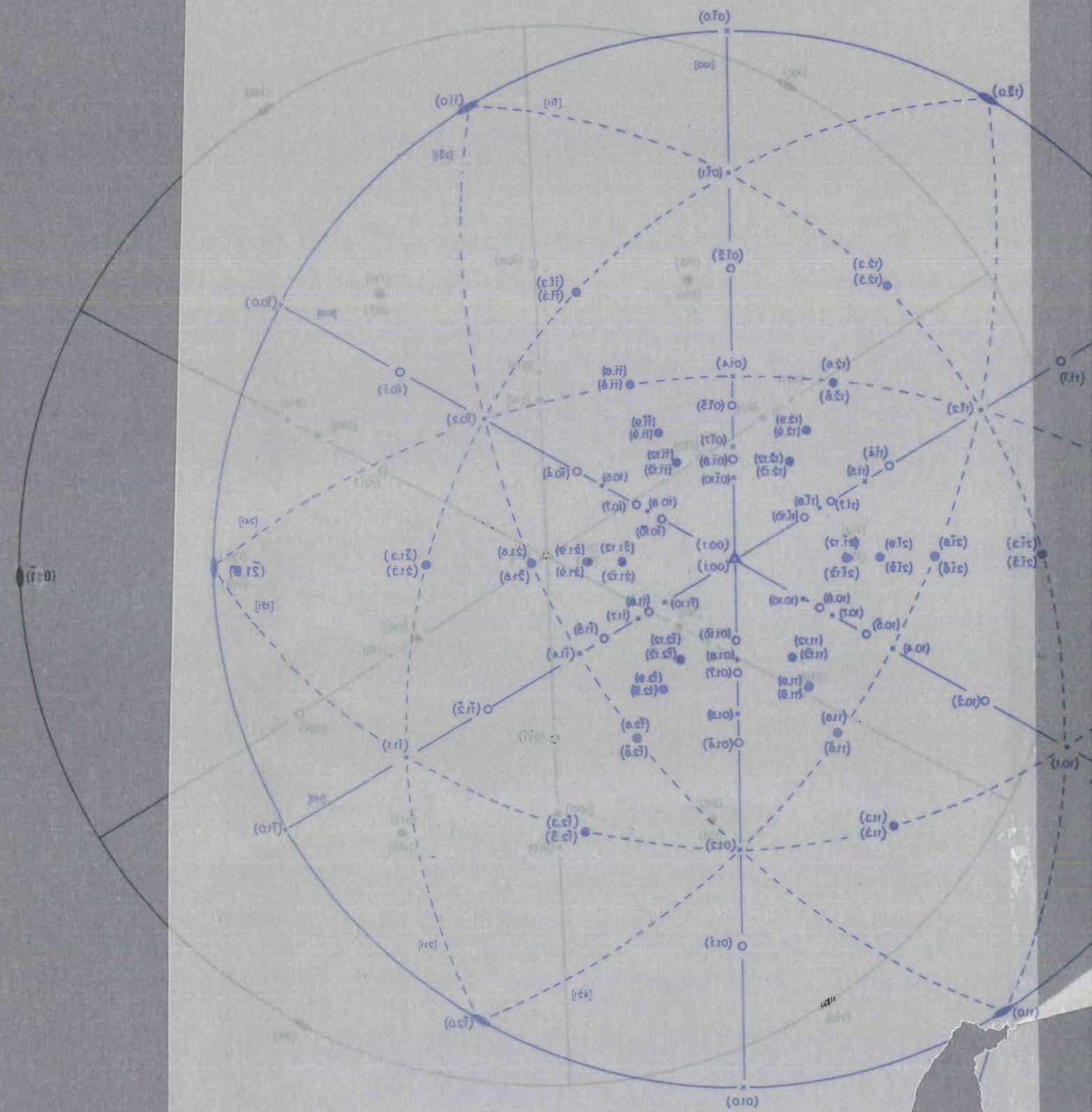
Cas des mailles hexagonales qui en dérivent

$$\begin{pmatrix} h_H \\ k_H \\ l_H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h'_H \\ k'_H \\ l'_H \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} h'_H \\ k'_H \\ l'_H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_H \\ k_H \\ l_H \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} p_H \\ q_H \\ r_H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p'_H \\ q'_H \\ r'_H \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} p'_H \\ q'_H \\ r'_H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_H \\ q_H \\ r_H \end{pmatrix}$$

PROJECTIONS STEREOGRAPHIQUES DE LA STRUCTURE DE L'HEMATITE
SUIVANT (00.1) INDIQUANT LES POLES DES FACES ET DES RANGEES
LES PLUS UTILISES DANS CE TRAVAIL.

- a) Pôles des rangées et plans (de l'hémisphère supérieur) en zone.
Les indices correspondent à la maille hexagonale structurale.
- b) Pôles des faces et plans de zone (repérés par les indices de l'axe de zone).
 - ✕ Faces de l'hémisphère supérieur.
 - Faces de l'hémisphère inférieur.Les indices correspondent à la maille hexagonale structurale.
- c) Correspondance dans la maille morphologique rhomboédrique des indices des pôles principaux repérés dans a) et b).



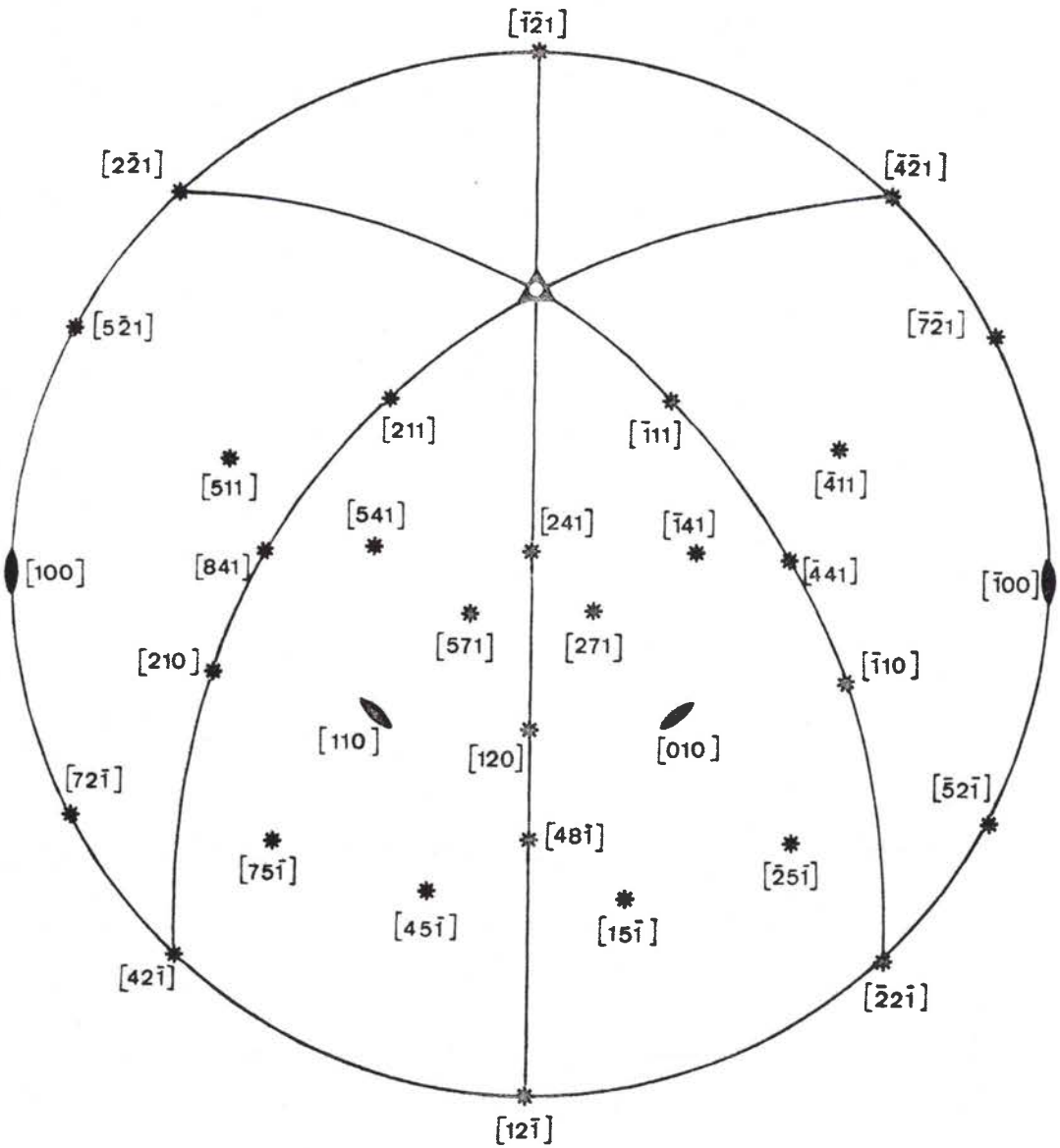
Le calcul a été effectué sur ordinateur* à l'aide de la relation

$$\sum_{i=1}^n z_i e \sum_{j=1}^N \sum_{m=m_1}^{m_2} z_j e a_{R\varphi}^{-1} \left\{ (X'_j - X_i + mp)^2 + (Y'_j - Y_i + mq)^2 + (Z'_j - Z_i + mr)^2 + 2[(X'_j - X_i + mp)(Y'_j - Y_i + mq) + (Y'_j - Y_i + mq)(Z'_j - Z_i + mr) + (Z'_j - Z_i + mr)(X'_j - X_i + mp)] \cos \alpha_{R\varphi} \right\}^{-1/2}$$

Notons à titre d'exemple que l'interaction d'une "molécule" avec les "molécules" de la même rangée $\langle 100 \rangle_{R\varphi}$, rangée la plus dense, est négligeable à partir de $m = 4$.

Pour calculer l'énergie de liaison des ions i avec un plus grand nombre d'ions, par exemple celle d'une "molécule" située au bord d'un gradin avec les ions d'une même couche d'épaisseur d_{hkl} ou avec les ions d'une couche sous-jacente, nous répétons le calcul précédent en effectuant en plus une translation parallèlement à une rangée adéquate ; l'ordinateur additionnera donc les valeurs obtenues rangée par rangée.

* Nous remercions Monsieur VADON et Monsieur PROTH de l'Université de Metz pour la programmation des calculs sur ordinateurs.



Projection stéréographique suivant (01.2) : rangées parallèles aux directions générales des P.B.C. (43,44,45) ; les indexations correspondent à la maille hexagonale structurale.

CORRESPONDANCE ENTRE LES INDICES D'UNE MEME RANGEE
COMPTE TENU DE LA MAILLE DE REFERENCE.

Hexagonale structurale		Rhomboé- drique structu- rale	Rhomboé- drique morpholo- gique	Hexagonale morphologique	
0 0 1	0 0 0 1	1 1 1	1 1 1	0 0 1	0 0 0 1
2 4 1	0 2 $\bar{2}$ 1	1 1 $\bar{1}$	1 0 0	$\frac{2}{1}$ $\frac{1}{2}$ 1	1 0 $\bar{1}$ 1
$\frac{2}{4}$ $\frac{2}{2}$ 1	$\frac{2}{2}$ $\frac{2}{0}$ 1	$\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 1	0 0 1	$\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 1	0 $\frac{1}{1}$ 1 1
$\frac{4}{2}$ 2 1	$\frac{2}{0}$ 2 1	$\frac{1}{1}$ 1 1	0 1 0		$\frac{1}{1}$ 1 0 1
$\frac{2}{1}$ $\frac{1}{2}$ 1	1 0 $\bar{1}$ 1	1 0 0	1 0 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{1}$ 2	1 $\bar{1}$ 0 2
$\frac{1}{1}$ $\frac{1}{2}$ 1	0 $\bar{1}$ 1 1	0 0 1	0 1 1	$\frac{2}{1}$ $\frac{1}{2}$ 2	$\bar{1}$ 0 $\frac{1}{2}$ 2
$\frac{1}{1}$ 1 1	$\frac{1}{1}$ 1 0 1	0 1 0	1 1 0	1 2 2	0 1 $\bar{1}$ 2
0 1 0	$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0	0 1 $\bar{1}$	1 0 $\bar{1}$	1 1 0	1 1 $\bar{2}$ 0
1 1 0	1 $\frac{1}{1}$ $\frac{2}{0}$ 0	1 0 $\bar{1}$	1 $\frac{1}{1}$ 0	1 0 0	2 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 0
1 0 0	2 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 0	1 $\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$ 1	0 $\bar{1}$ 0	1 $\frac{2}{2}$ 1 0
$\frac{4}{4}$ $\frac{8}{4}$ 1	0 $\frac{4}{4}$ 4 1	$\frac{1}{1}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{3}{1}$	$\bar{1}$ 1 $\frac{1}{1}$	$\frac{4}{2}$ $\frac{2}{1}$ 1	$\bar{2}$ 0 $\frac{2}{2}$ 1
$\frac{4}{4}$ 4 1	$\frac{4}{4}$ 4 0 1	$\frac{1}{1}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{1}{1}$	1 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$	2 4 1	0 $\frac{2}{2}$ $\frac{2}{2}$ 1
8 4 1	4 0 $\frac{4}{4}$ 1	3 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$	1 $\frac{1}{1}$ 1	2 $\frac{2}{2}$ 1	2 $\frac{2}{2}$ 0 1
1 2 0	0 1 $\bar{1}$ 0	1 1 $\bar{2}$	2 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$	2 1 0	1 0 $\bar{1}$ 0
2 $\frac{1}{1}$ 0	1 0 $\bar{1}$ 0	2 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$ $\frac{2}{2}$ 1	$\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 0	1 $\frac{1}{1}$ 0 0
1 $\frac{1}{1}$ 0	1 $\frac{1}{1}$ 0 0	1 $\frac{2}{2}$ 1	$\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 2	$\frac{1}{1}$ $\frac{2}{2}$ 0	0 $\frac{1}{1}$ 1 0
$\frac{1}{4}$ $\frac{5}{5}$ 1	1 $\frac{3}{2}$ 2 1	0 $\bar{1}$ 2	$\bar{1}$ 1 2	$\frac{5}{5}$ $\frac{4}{1}$ 2	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 3 2
$\frac{4}{5}$ $\frac{5}{5}$ 1	$\frac{1}{1}$ $\frac{2}{2}$ 3 1	$\frac{1}{1}$ 0 2	$\bar{1}$ 2 1	$\frac{5}{5}$ $\frac{1}{1}$ 2	$\frac{3}{3}$ 1 $\frac{2}{2}$ 2
$\frac{4}{4}$ 1 1	$\frac{3}{2}$ 2 $\frac{1}{1}$ 1	$\frac{1}{1}$ 2 0	1 2 $\frac{1}{1}$	1 5 2	$\frac{1}{1}$ 3 $\frac{2}{2}$ 2
$\frac{1}{1}$ 4 1	$\frac{2}{2}$ 3 $\frac{1}{1}$ 1	0 2 $\frac{1}{1}$	2 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$	4 5 2	1 2 $\frac{3}{3}$ 2
5 4 1	2 $\frac{1}{1}$ $\frac{3}{3}$ 1	2 0 $\frac{1}{1}$	2 $\frac{1}{1}$ 1	4 $\frac{1}{1}$ 2	3 $\frac{2}{2}$ $\frac{1}{1}$ 2
5 1 1	3 $\frac{1}{1}$ $\frac{2}{2}$ 1	2 $\frac{1}{1}$ 0	1 $\frac{1}{1}$ 2	1 $\frac{4}{4}$ 2	2 $\frac{3}{3}$ 1 2
2 7 1	$\bar{1}$ 4 $\frac{3}{3}$ 1	1 2 $\bar{2}$	3 0 $\bar{1}$	7 5 2	3 1 $\frac{4}{4}$ 2
5 7 1	1 $\frac{3}{3}$ $\frac{4}{4}$ 1	2 $\frac{1}{1}$ $\bar{2}$	3 $\frac{1}{1}$ 0	7 2 2	4 $\frac{1}{1}$ $\frac{3}{3}$ 2
5 $\frac{2}{2}$ 1	4 $\frac{3}{3}$ $\frac{1}{1}$ 1	2 $\frac{2}{2}$ 1	0 $\frac{1}{1}$ 3	$\frac{2}{2}$ $\frac{7}{7}$ 2	1 $\frac{4}{4}$ 3 2
2 $\frac{5}{5}$ 1	3 $\frac{4}{4}$ 1 1	1 $\frac{2}{2}$ 2	$\frac{1}{1}$ 0 3	$\frac{5}{5}$ $\frac{7}{7}$ 2	$\frac{1}{1}$ $\frac{3}{3}$ 4 2
$\frac{7}{7}$ $\frac{5}{5}$ 1	$\frac{3}{3}$ $\frac{1}{1}$ 4 1	$\frac{2}{2}$ 1 2	$\frac{1}{1}$ 3 0	$\frac{5}{5}$ 2 2	$\frac{4}{4}$ 3 $\frac{1}{1}$ 2
$\frac{7}{2}$ 1	$\frac{4}{4}$ 1 3 1	$\frac{2}{2}$ 2 1	0 3 $\frac{1}{1}$	$\frac{2}{2}$ 5 2	$\frac{3}{3}$ 4 $\frac{1}{1}$ 2

Hexagonale structurale		Rhomboé- drique structu- rale	Rhomboé- drique morpholo- gique	Hexagonale morphologique	
$\frac{0}{2}$ $\frac{2}{2}$ 1 $\frac{1}{5}$ $\frac{4}{4}$ 2 $\frac{4}{14}$ $\frac{10}{10}$ 5 $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{2}$ 1 8 $\frac{14}{14}$ 7	$\frac{2}{2}$ $\frac{4}{2}$ 2 3 $\frac{2}{2}$ $\frac{3}{3}$ 4 3 $\frac{2}{2}$ $\frac{1}{1}$ 3 2 $\frac{6}{6}$ $\frac{8}{2}$ 2 5 $\frac{4}{6}$ $\frac{5}{2}$ 8 5 $\frac{4}{4}$ $\frac{1}{5}$ 1 3 10 $\frac{12}{12}$ 2 7	$\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 3 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 3 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 2 $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ 5 $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ 5 $\frac{2}{2}$ $\frac{2}{2}$ 3 $\frac{2}{2}$ $\frac{2}{2}$ 3 5 $\frac{5}{5}$ 7	0 1 2 0 2 1 0 1 3 0 3 1 0 1 4 0 4 1 0 1 5 0 5 1 0 1 6	$\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 1 $\frac{1}{1}$ $\frac{0}{5}$ 1 $\frac{4}{4}$ $\frac{5}{4}$ 4 $\frac{4}{4}$ $\frac{1}{7}$ 4 $\frac{5}{5}$ $\frac{2}{3}$ 5 $\frac{5}{2}$ $\frac{3}{3}$ 2 $\frac{2}{2}$ $\frac{1}{1}$ 2 $\frac{7}{11}$ $\frac{11}{11}$ 7	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2 3 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1 3 $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 3 4 $\frac{1}{3}$ $\frac{3}{4}$ 1 4 $\frac{4}{4}$ $\frac{3}{3}$ 4 5 $\frac{1}{4}$ $\frac{4}{5}$ 1 5 $\frac{1}{4}$ $\frac{4}{5}$ 6 $\frac{5}{5}$ $\frac{4}{4}$ 1 6 $\frac{1}{5}$ $\frac{6}{6}$ 6 7
$\frac{4}{8}$ $\frac{4}{7}$ 1 $\frac{20}{16}$ $\frac{16}{16}$ 5 $\frac{4}{7}$ $\frac{11}{11}$ 1 $\frac{1}{7}$ $\frac{11}{11}$ 1 1 $\frac{3}{7}$ 2 0 $\frac{3}{3}$ 1 $\frac{2}{2}$ $\frac{3}{3}$ 2 $\frac{2}{2}$ $\frac{1}{1}$ 1 $\frac{2}{2}$ $\frac{1}{1}$ 2 $\frac{8}{4}$ $\frac{4}{4}$ 1 $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ 1 0 $\frac{3}{3}$ 2 0 $\frac{4}{4}$ 1	$\frac{4}{3}$ $\frac{4}{2}$ 8 3 $\frac{3}{8}$ $\frac{2}{4}$ 5 2 $\frac{8}{4}$ $\frac{12}{12}$ 5 1 $\frac{6}{5}$ 5 1 $\frac{1}{1}$ $\frac{5}{6}$ 6 1 3 $\frac{5}{2}$ 2 2 1 $\frac{2}{1}$ 1 1 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{2}$ 2 2 $\frac{1}{1}$ 0 1 1 $\frac{1}{1}$ 0 1 2 $\frac{4}{4}$ 0 4 1 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{2}$ 1 2 1 $\frac{2}{1}$ 1 2 4 $\frac{8}{4}$ 4 3	$\frac{3}{2}$ 1 5 $\frac{2}{2}$ 1 3 $\frac{5}{5}$ $\frac{3}{3}$ 7 $\frac{1}{1}$ $\frac{2}{2}$ 4 $\frac{2}{2}$ $\frac{1}{1}$ 4 1 $\frac{2}{2}$ 3 $\frac{1}{1}$ $\frac{2}{2}$ 4 $\frac{1}{1}$ 2 5 $\frac{1}{1}$ 2 2 0 1 1 $\frac{7}{7}$ 5 5 $\frac{2}{2}$ $\frac{1}{1}$ 4 2 $\frac{1}{3}$ 5 1 $\frac{3}{3}$ 5	$\frac{1}{1}$ 3 1 $\frac{1}{1}$ 4 1 $\frac{1}{1}$ 5 1 $\frac{3}{3}$ 2 3 $\frac{3}{3}$ 3 2 $\frac{1}{1}$ 1 4 $\frac{1}{1}$ 2 5 1 7 4 1 4 1 1 2 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 5 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ 5 2 $\frac{1}{1}$ 4 7 $\frac{1}{1}$ 1 3	$\frac{2}{7}$ 0 1 $\frac{7}{8}$ 1 4 $\frac{8}{2}$ 2 5 $\frac{11}{11}$ $\frac{7}{4}$ 2 $\frac{11}{11}$ $\frac{4}{2}$ 2 $\frac{7}{3}$ $\frac{8}{3}$ 4 $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ 2 $\frac{3}{3}$ 0 4 $\frac{1}{1}$ 1 2 $\frac{1}{1}$ 1 4 $\frac{1}{1}$ 1 2 $\frac{2}{2}$ 2 1 $\frac{3}{3}$ 0 2 $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ 4 $\frac{2}{2}$ $\frac{2}{2}$ 1	$\frac{4}{5}$ 2 2 3 $\frac{5}{3}$ 3 2 4 $\frac{6}{4}$ 4 2 5 $\frac{5}{1}$ 6 2 $\frac{6}{5}$ $\frac{1}{1}$ 5 2 $\frac{2}{3}$ $\frac{3}{5}$ 4 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{2}$ 2 2 $\frac{1}{1}$ 1 1 4 $\frac{1}{1}$ 1 0 2 $\frac{1}{1}$ 1 0 4 $\frac{2}{2}$ 2 0 1 $\frac{2}{2}$ $\frac{1}{1}$ 1 2 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{2}$ 2 4 $\frac{2}{2}$ $\frac{4}{4}$ 3

CORRESPONDANCE ENTRE LES INDICES D'UN MEME PLAN,
COMPTE TENU LA MAILLE DE REFERENCE.

Hexagonale structurale	Rhomboédrique structurale	Rhomboédrique morphologique	Hexagonale morphologique
0 0.1	1 1 1	1 1 1	0 0.1
0 1.2	1 1 0	1 0 0	$\frac{1}{2}$ 0.1
$\frac{1}{2}$ 0.2	0 1 1	0 1 0	$\frac{1}{2}$ 1.1
1 $\frac{1}{2}$.2	1 0 1	0 0 1	0 $\frac{1}{2}$.1
$\frac{1}{2}$ 0.4	2 1 1	1 0 1	1 $\frac{1}{2}$.2
$\frac{1}{2}$ 1.4	1 2 1	1 1 0	0 1.2
0 $\frac{1}{2}$.4	1 1 2	0 1 1	$\frac{1}{2}$ 0.2
$\frac{1}{2}$ 1.0	1 0 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$ 0	$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}$.0
$\frac{1}{2}$ 1.0	$\frac{1}{2}$ 1 0	0 1 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 2.0
1 $\frac{1}{2}$.0	0 $\frac{1}{2}$ 1	$\frac{1}{2}$ 0 1	$\frac{1}{2}$ 1.0
$\frac{1}{2}$ 1.0	$\frac{1}{2}$ 0 1	1 $\frac{1}{2}$ 0	$\frac{2}{3}$ 1.0
$\frac{2}{3}$ 1.0	1 $\frac{1}{2}$ 0	0 1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{2}{3}$.0
$\frac{1}{2}$ 2.0	0 1 $\frac{1}{2}$	1 0 $\frac{1}{2}$	1 1.0
$\frac{1}{2}$ 1.3	2 1 0	3 $\frac{1}{2}$ 1	4 $\frac{2}{3}$.3
$\frac{2}{3}$ 1.3	0 2 1	$\frac{1}{2}$ 3 $\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$ 4.3
1 $\frac{2}{3}$.3	1 0 2	$\frac{1}{2}$ 1 3	$\frac{2}{3}$ $\frac{2}{3}$.3
$\frac{1}{2}$ 1.3	0 1 2	1 3 1	4 $\frac{2}{3}$.3
2 $\frac{1}{2}$.3	2 0 1	1 $\frac{1}{2}$ 3	2 4.3
1 2.3	1 2 0	3 1 $\frac{1}{2}$	2 2.3
1 0.0	2 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 $\frac{2}{3}$ 1	1 $\frac{1}{2}$.0
0 1.0	$\frac{1}{2}$ 1 $\frac{2}{3}$	2 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 0.0
$\frac{1}{2}$ 1.0	$\frac{1}{2}$ 2 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 1 $\frac{2}{3}$	0 1.0
$\frac{1}{2}$ 0.0	$\frac{2}{3}$ 1 1	$\frac{1}{2}$ 2 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 1.0
0 $\frac{1}{2}$.0	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2	$\frac{2}{3}$ 1 1	1 0.0
1 $\frac{1}{2}$.0	1 $\frac{2}{3}$ 1	$\frac{1}{2}$ 1 2	0 $\frac{1}{2}$.0

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1) CURIE P., 1884
Sur la symétrie.
Bull. Soc. fr. Minéralogie, 7, 418-457
- 2) FRIEDEL G., 1927
Sur la controverse récente entre MM. Hettich et Valetton.
Les formes hémiedres holoaxes n'impliquent pas nécessairement l'hémiédrie du cristal.
C.R.Ac.Sci., 184, 789-791
- 3) ROYER M.L., 1930
Sur la décroissance du cristal dans un milieu isotrope actif.
Bull. Soc. fr. Minéralogie, 53, 350-374
- 4) SHOCKLEY W., READ W.T., 1949
Quantitative predictions from dislocation models of crystal grain boundaries.
Phys. Rev., 75, 692
- 5) READ W.T., SHOCKLEY W., 1950
Dislocation models of crystal grain boundaries.
Phys. Rev., 78, 275-289
- 6) LACOMBE P., 1947
"Sub-boundary" and boundary structures in high purity aluminium.
Report of Conference on Strength of Solids, 91-94
The Physical Society of London.
- 7) LACOMBE P., BEAUJARD L., 1948
The application of etch-figures on pure aluminium to the study of some micrographic problems.
J. Inst. Metals, 74, 1-16
- 8) BAUMHAUER H., 1894
Die Resultate der Aetzmethode in der Krystallographischen Forschung, an einer Reihe von Krystallisirten Körpern dargestellt.
Engelmann W., LEIPZIG

- 9) FRIEDEL G., 1926
Leçons de cristallographie, 289-297
A. Blanchard, PARIS
- 10) HONESS A.P., 1927
The nature, origin and interpretation of the etch figures
on crystals.
J. Wiley & Sons, NEW-YORK
- 11) SEIFERT H., 1928
Kristallwachstum und Kristallauflösung.
Zeitschr. Kristallogr. Mineral., R95-R119
- 12) JOHNSTON W.G., 1962
Dislocation etch pits in non-metallic crystals
in : Progr. Cer. Sci., 2, 1-75
éd. : Burke J.E., Pergamon Press, OXFORD, LONDON, NEW-YORK,
PARIS
- 13) ZARKA A., 1969
Etude par topographies aux rayons X des défauts cristallins
dans la dolomite et la magnésite.
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 92, 160-171
- 14) BUCKLEY H.E., 1951
Crystal Growth
J. Wiley & Sons, NEW-YORK, LONDON
- 15) PATEL A.R., MATHAI K., 1972
Etch hillocks on carbon faces of SiC.
J. Phys. D : Appl. Phys., 5, 390-393
- 16) HONDA K., HIROKAWA T., 1972
Dislocation etch hillock formation in white tin single crystals.
Japanese J. Appl. Phys., 11, 1763-1774
- 17) BATTERMAN B.W., 1957
Hillocks, pits, and etch rate in germanium crystals.
J. Appl. Phys., 28, 1236-1241
- 18) IRVING B.A., 1960
Shapes of etch hillocks and pits and their correlation with
measured etch rates.
J. Appl. Phys., 31, 109-111

- 19) KOSSEL W., 1927
Zur Theorie des Kristallwachstums.
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. - Physik. Kl., 135-143
- 20) STRANSKI I.N., 1932
Wachstum und Auflösen der Kristalle vom NaCl-Typ.
Z. Physikal. Chem., B17, 127-153
- 21) FRANK F.C., 1958
On the kinematic theory of crystal growth and dissolution processes
in : Growth and Perfection of Crystals, 411-418
éd. : Doremus R.H., Roberts B.W., Turnbull D. - J. Wiley,
NEW-YORK, LONDON
- 22) CABRERA N., 1961
Kinematic theory of crystal dissolution and its application to etching
in : Reactivity of Solids, 345-351
éd. : de Boer J.H., Elsevier, AMSTERDAM
- 23) IVES M.B., MCAUSLAND D.D., 1968
On the Slope of etch pits.
Surface Science, 12, 189-207
- 24) HULETT L.D., Jr., YOUNG F.W., Jr., 1966
Ledge formation on the (111) surface of copper.
J. Electrochem. Soc., 113, 410-415
- 25) DOELTER, 1926
Handbuch der Mineralchemie, III 2, 629-639
Th. Steinkopf, DRESDEN, LEIPZIG
- 26) PALACHE C., BERMAN H., FRONDEL C., 1944
Dana's system of Mineralogy, 7th edition, vol. I
J. Wiley & Sons, NEW-YORK, LONDON
- 27) de LAPPARENT A., 1908
Cours de Minéralogie.
Masson & Cie, PARIS
- 28) RAMDOHR P., STRUNZ H., 1967
Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie.
Ferdinand Enke Verlag STUTTGART

- 29) BRAGG W.H., BRAGG W.L., 1921
Rayons X et structure cristalline, 153-155
Gauthier-Villars & Cie, PARIS
- 30) MAUGUIN CH., 1924
Sur la structure cristalline du corindon et de l'oligiste.
C.R.Ac.Sci., 178, 785-787.
- 31) PAULING L., HENDRICKS S.B., 1925
The crystal structures of hematite and corundum.
J. Amer. Chem. Soc., 47, 781-790
- 32) GROTH P., 1906
Chemische Krystallographie, I, 105-106
Engelmann, LEIPZIG
- 33) WILLIS B.T.M., ROOKSBY H.P., 1952
Crystal structure and antiferromagnetism in haematite.
Proc. Phys. Soc., B65, 950-954
- 34) BLAKE R.L., ZOLTAI T., HESSEVICK R.E., FINGER L.W., 1970
Refinement of hematite crystal structure.
U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Report of
investigations 7384
- 35) ISERENTAT C.M., ROBBRECHT G.G., DOCLO R.J., 1964
On the magnetic transitions in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
Phys. Letters, 11, 14-15
- 36) MELCZER G., 1903
Über die Symmetrie und das Axenverhältniss des Hämatit.
Zeitschr. f. Kristallogr. u. Mineral., 37, 580-602
- 37) International Tables for X-Ray Crystallography, I, 1952
The Kynoch Press, BIRMINGHAM, ENGLAND
- 38) GOLDSCHMIDT V., 1916
Atlas der Krystallformen, III
Carl WINTERS, Universitätsbuchhandlung, HEIDELBERG
- 39) BIÄSCH H., 1929
Morphologische Untersuchung am Hämatit, unter besonderer
Berücksichtigung des Vorkommens vom Piz Cavradi.
Zeitschr. f. Kristallogr., 70, 1-159

- 40) HARTMAN P., PERDOK W.G., 1952
A theory of crystal morphology.
Proc. K. Ned. Akad. Wet. B, 55, 134-139
- 41) HARTMAN P., 1963
Structure, growth and morphology of crystals.
Zeitschr. Kristallogr., 119, 65-68
- 42) HARTMAN P., 1973
Structure and Morphology
in : Crystal Growth : an introduction, 367-402
éd. : Hartman P., North Holland Publ. Co
- 43) HARTMAN P., 1962
"Structure et morphologie du corindon".
Bulletin de la Société Minéralogique de l'U.R.S.S., 2ème Série,
91ème Partie, 672-682
- 44) BESSIERES J., 1972
Application de la méthode de P. Hartman à l'étude théorique
et expérimentale de la forme d'équilibre des cristaux
d'hématite α -Fe₂O₃.
Thèse 3ème Cycle, METZ
- 45) BESSIERES J., BARO R., 1973
Détermination de la forme d'équilibre de cristaux d'hématite
 α -Fe₂O₃. I : Prévision théorique par la méthode de P. Hartman.
J. Crystal Growth, 18, 225-226
- 46) BESSIERES J., BALTZINGER C., BARO R., 1972
Application de la méthode de P. Hartman à l'étude théorique
et expérimentale de la forme d'équilibre des cristaux
d'hématite α -Fe₂O₃.
Communication à la Société Française de Minéralogie et de
Cristallographie le 12 octobre 1972
- 47) SUNAGAWA I., 1960
Mechanism of crystal growth, etching and twin formation of
hematite.
Mineral. J., 3, 59-89
- 48) SUNAGAWA I., 1962
Mechanism of growth of hematite.
Amer. Mineral., 47, 1139-1155

- 49) BESSIERES J., BARO R., 1973
Détermination de la forme d'équilibre de cristaux d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. II. Etude expérimentale.
J. Crystal Growth, 19, 218-220
- 50) DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSMAN J., 1962
Rock forming minerals, 5, 21-27
Longmans, Green & Co. Ltd, LONDON
- 51) SUNAGAWA I., 1965
Effect of impurities upon growth patterns
in : Adsorption et croissance cristalline
Colloques internationaux du C.N.R.S., n°152, 665-674
- 52) HEIZMANN J.J., BARO R., 1967
Méthode directe convergente pour la détermination de
l'orientation d'un cristal de structure connue à l'aide
d'un cliché de Laue.
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 90, 41-43
- 53) WAGNER F., 1973
Contribution à l'étude des figures d'attaque sur les
faces {01.2} de l'hématite par microscopie interférentielle
et stéréoscopie au microscope électronique à balayage.
Thèse 3ème Cycle, METZ
- 54) WAGNER F., BALTZINGER C., BARO R., 1974
Stéréoscopie au microscope électronique à balayage : appli-
cation à l'étude des figures de corrosion de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
J. Microscopie, 19, 201-206
- 55) CHARLOT G., 1966
Les méthodes de la chimie analytique : Analyse quantitative
minérale, 742-743
Masson & Cie, PARIS
- 56) WARREN I.H., BATH M.D., PROSSER A.P., ARMSTRONG J.T., 1969
Anisotropic dissolution of hematite.
The Inst. of Mining and Met. Trans., 78, C21-C27
- 57) BALTZINGER C., BARO R., 1973
Sur l'anisotropie de dissolution de l'hématite par l'acide
chlorhydrique.
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 96, 199-200

- 58) JANOT A., 1967
Contribution à l'étude physique des attaques chimiques de l'oxyde de fer α -Fe₂O₃ par microscopie optique et électronique.
Thèse C.N.A.M.
- 59) JANOT A., BARO R., 1968
Contribution à l'étude physique de l'attaque chimique de cristaux d'hématite Fe₂O₃- α par l'acide chlorhydrique.
I. Description de la forme des figures d'attaque.
J. Microscopie, 7, 323-330
- 60) BARO R., JANOT A., BALTZINGER C., 1968
Contribution à l'étude physique de l'attaque de cristaux d'hématite Fe₂O₃- α par HCl.
Fourth European Regional Conference on Electron Microscopy, I, 539-540, ROME
- 61) BARO R., JANOT A., 1969
Contribution à l'étude physique de l'attaque chimique de cristaux d'hématite Fe₂O₃- α par l'acide chlorhydrique.
II. Mécanisme de l'attaque dans le plan (01.2).
J. Microscopie, 8, 431-438
- 62) BALTZINGER C., BARO R., 1971
Zur Entwicklung von Atzfiguren auf Hämatit durch Salzsäure.
Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl., 4/2, 615-623.
éd. : G. Pfefferkorn, Verlag Remy, MUNSTER
- 63) BALTZINGER C., BARO R., 1973
Sur l'interprétation de la forme des figures de corrosion observées sur les faces {01.2} de l'hématite.
J. Crystal Growth, 19, 294-300
- 64) WAGNER F., BALTZINGER C., BARO R., 1973
Contribution à l'étude des figures d'attaque sur les faces {01.2} de l'hématite α -Fe₂O₃ par microscopie interférentielle.
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 96, 201-205
- 65) WAGNER F., BALTZINGER C., BARO R., 1973
Contribution à l'étude des figures d'attaque sur les faces de α -Fe₂O₃ par microscopie interférentielle et stéréoscopie au microscope électronique à balayage.
Communication à la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie le 8 mars 1973
- 66) HARTMAN P.
Communication privée.

- 67) SUNAGAWA I., 1960
Growth and etch features of hematite crystals from the Azores
Islands, Portugal
Serviços Geologicos de Portugal, Memoria N°6
(Nova Série), LISBOA
- 68) SUNAGAWA I., 1962
Mechanism of natural etching of hematite crystals.
Amer. Mineral., 47, 1332-1345
- 69) KALB G., 1924
Erzmikroskopische Untersuchung von Magnetit und Eisenglanz.
Centralblatt Mineral., 712-716
- 70) SUNAGAWA I., 1961
Step height of spirals of natural hematite crystals.
Amer. Mineral., 46, 1216-1226
- 71) MADELUNG E., 1918
Das elektrische Feld in Systemen von regelmässig angeordneten
Punktladungen.
Physik. Zeitschr., 19, 524-533
- 72) HARTMAN P., 1956
An approximate calculation of attachment energies for ionic
crystals.
Acta Cryst., 9, 569-572