

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE
Faculté de Chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister
EN CHIMIE

Spécialité : Thermodynamique des hautes températures
Option : Chimie Physique et Théorique

Par

M^{elle} CHEURF SAMIRA

Thème

*Comportement thermique de la phase monoxyde de titane
TiO obtenue lors de la réduction du dioxyde de titane TiO₂
par le titane métallique ou par le carbone.
Etude par diffraction X, in situ, entre 20 et 1750°C*

Soutenu publiquement le 14/04/2011, devant le jury composé de :

Mr A. KHOUIDER	Professeur à l'U.S.T.H.B	Président
Mr A.AFIR	Professeur à l'U.S.T.H.B	Directeur de mémoire
M^{me} R. NEDJAR-REMMAL	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur
Mr D.MEZAOUI	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur
Mr K. TAIBI	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur

Chapitre IV : Interprétation et discussion

Interprétations et discussion	42
Conclusion générale	53
Bibliographie	55
Annexe	60
Liste des figures	65

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La réduction thermique d'un oxyde réfractaire d'un métal de transition aussi bien par le carbone que par son métal, passe très souvent par plusieurs étapes qui ne sont pas toujours bien connues et qui peuvent n'avoir lieu qu'aux hautes températures : en effet, il arrive que certaines phases ne subissant pas l'effet de trempe, soient bien présentes à chaud et inexistantes à température ambiante. Un tel inconvénient, majeur la plupart du temps, ne peut être contourné que si l'on procède à des observations et autres analyses directement à chaud. C'est dans cette perspective que nous avons utilisé comme technique d'analyse la diffractométrie des rayons X aux hautes températures.

Cette technique expérimentale qui permet de pertinentes observations in situ, combine un four et un diffractomètre de poudres ; elle a déjà été utilisée par d'autres chercheurs, et a donné des résultats originaux dans la mesure où il a été possible d'expliquer certaines contradictions entre les informations obtenues directement à chaud et celles qui avaient résulté d'examen de produits trempés. C'est le cas notamment du suivi de la réduction thermique des dioxydes de hafnium [1-4], de zirconium [5,6], de thorium [7], de cérium [8,9], d'uranium [10] et de titane [11-17], et du suivi du comportement thermique des métaux de transition tels que le niobium [18], le titane [19] et le tantale [20,21].

Dans le présent travail, nous avons envisagé comme perspective de compléter l'étude, in situ, des phases du système ternaire titane-oxygène-carbone en nous intéressant particulièrement au domaine de composition atomique $0 \leq A/Ti \leq 1,3$ (A = oxygène ou carbone).

Pour ce faire, nous avons fait réagir directement à chaud et sous vide dynamique du dioxyde de titane tantôt avec du graphite et tantôt avec le titane métallique. Notre intérêt pour le domaine de composition précité a été dicté par les précédents résultats obtenus lors du suivi, par diffraction-X directement à chaud, de la réduction du TiO_2 à structure rutile par le graphite ou par le titane [11-17] et de l'oxydation du métal α -Ti de symétrie hexagonale [19].

A l'issue des travaux cités [11-17], il a été constaté que l'ultime phase réduite observée lors de la réduction carbothermique du dioxyde de titane était la phase monocarboxyde

de titane « TiOC », tandis que l'oxydation du métal [19] n'avait pas dépassé la composition TiO, c'est donc tout naturellement que notre intérêt s'est porté sur l'étude de la phase « monoxyde de titane » : En effet, il est curieux et bien remarquable que la réduction du TiO₂ et l'oxydation du métal se trouvent limitées par la même composition O/Ti ~ 1.

Notre ambition se limite précisément à l'étude de la phase monoxyde de titane et a pour principal but, l'étude des éventuelles variations de sa composition en fonction de la température.

Nous consacrerons le premier chapitre à une étude bibliographique relative aux différentes phases qui existent dans les diagrammes binaires des phases des systèmes titane-oxygène et titane-carbone, ainsi qu'aux principaux résultats précédemment obtenus lors de la réduction thermique du dioxyde de titane par la technique de la diffractométrie des rayons-X aux hautes températures [11-17].

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons le protocole expérimental utilisé, nous décrirons l'appareillage utilisé dans ce travail et nous parlerons de l'influence de la température sur la diffraction X.

Dans le troisième chapitre, nous donnerons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs analyses radiocristallographiques.

Le quatrième et dernier chapitre, nous le consacrerons à la discussion et à l'interprétation de nos résultats relatifs au comportement thermique du monoxyde de titane.

Nous terminerons ce travail, bien évidemment, par une conclusion générale.



Chapitre I
Etude bibliographique des phases du système Ti-O-C

I. Etude bibliographique des phases du système Ti-O-C

I.1. Etablissement des diagrammes des phases des systèmes « titane-oxygène » et « titane-carbone »

Le système titane-oxygène comprend de très nombreuses phases dans l'intervalle de composition $2 \geq O/Ti \geq 0$.

Certaines phases ont été déterminées sur un diagramme partiel une première fois en 1953 par Bumps et al [22], puis une seconde fois par Schofield et Bacon [23] en 1955.

En 1961, un diagramme couvrant le domaine de composition de Ti à TiO_2 et rassemblant les données bibliographiques déjà existantes, a été construit et proposé par DeVries et al [24]

La première description, basée sur des analyses par diffraction des rayons-X est due à Bright [25] En 1961, et en 1963, un nouveau diagramme, coté métal, a été établi par Kornilov et al [26], à partir d'analyses fines (diffraction des rayons-X, mesure de résistance électrique, microscopie...)

Le premier diagramme complet (figure I-1) a été publié en 1966 par Wehlbeck et Gilles [27]. Les travaux de ces deux derniers auteurs, réalisés essentiellement par diffraction des rayons-X, avaient concerné particulièrement les polymorphismes et les domaines de composition des phases TiO , Ti_2O_3 et Ti_3O_5 . Ils ont inclus tout naturellement, dans leur diagramme des phases, valable à ce jour, toutes les informations expérimentales antérieures à 1966. Nous pouvons distinguer, sur ce diagramme, plusieurs régions :

➤ **Région de composition atomique $0 \leq O/Ti \leq 1/2$:**

Cette première région comprend deux phases stables :

1. La phase métallique « Ti » qui présente un polymorphisme : la variété « basse température » dite forme α de symétrie hexagonale, et la variété « haute température » dite forme β de symétrie cubique.

Notons que la transformation polymorphique « α -Ti \longrightarrow β -Ti » a lieu vers 1155K [28].

2. La phase hémioxyde « Ti_2O », dont le rapport O/Ti, d'après de nombreux auteurs [22,29-31], est susceptible de varier selon les conditions de son obtention. Signalons qu'il existerait, selon certains travaux [26,32,33], d'autres sous oxydes tels que Ti_3O et Ti_6O , qui ont été considérés comme étant métastables aux hautes températures : c'est pourquoi, ils n'ont pas été figurés sur le diagramme de la figure I-1.

➤ **Région de composition atomique $1/2 \leq O/Ti \leq 3/2$:**

Dans cette région existent les formes « basse » et « haute » température du monoxyde TiO qui cristallisent respectivement dans les systèmes monoclinique et cubique, la transition étant située vers 1264K. La forme « haute » est caractérisée par une structure type-NaCl désordonnée et un très large domaine d'homogénéité variant, en fonction de la température, dans l'intervalle $0.64 \leq O/Ti \leq 1.25$ [32], elle appartient aussi à la classe appelée « phase d'insertion hautement non stœchiométrique » [34-36] Certains auteurs [22,37,38] ont constaté l'existence, dans cette région, d'une autre phase notée $\delta-TiO_y$; n'ayant jamais été obtenue dans un état pur, elle ne figure pas sur le diagramme.

➤ **Région de composition atomique $3/2 \leq O/Ti \leq 2$:**

Plusieurs phases figurent dans cette région Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , plusieurs autres phases de formule chimique Ti_nO_{2n-1} dites « phases de Magnéli » et TiO_2 .

Le sesquioxyde Ti_2O_3 cristallise dans le système rhomboédrique et possède un assez large domaine d'homogénéité [32].

Le pentaoxyde de tritane Ti_3O_5 possède trois formes cristallines, toutes de symétrie monoclinique, généralement notées α , β et γ . Il existerait, selon plusieurs auteurs, une transformation polymorphique réversible entre les deux premières formes qui a lieu à 393K [39] et même à 448K [40].

Les phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} (avec $4 \leq n \leq 10$) cristallisent toutes dans le système triclinique, leur structure a été déterminée dès 1956 [32,41].

Enfin la phase dioxyde de titane TiO_2 à faible domaine d'homogénéité, existe sous trois formes cristallines : la brookite de symétrie orthorhombique, l'anatase et le rutile de symétrie quadrique ; seul le rutile est thermodynamiquement stable.

Les transformations « brookite \rightarrow rutile » et « anatase \rightarrow rutile » sont irréversibles et ont lieu respectivement à 1023K [42] et 1223K [43-45].

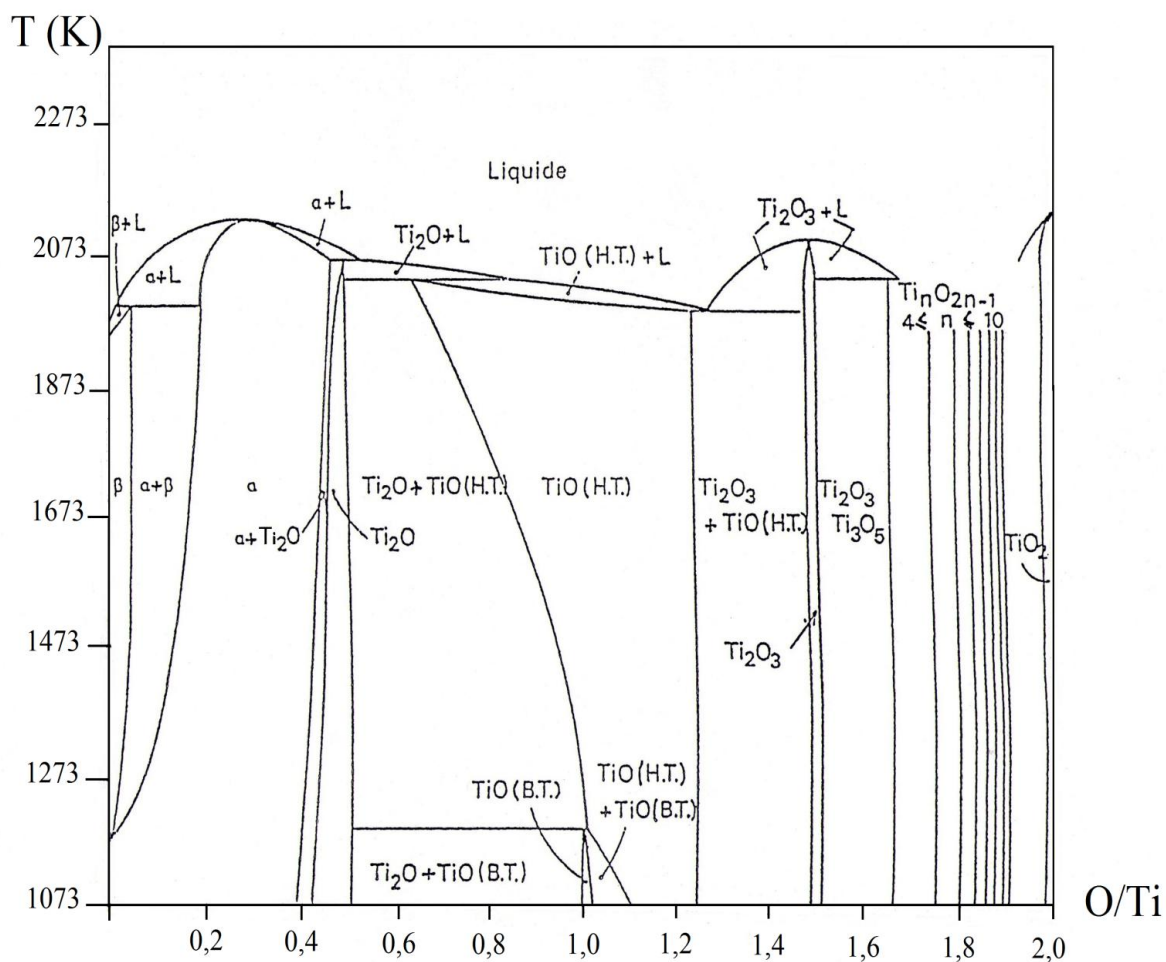


Figure I-1 : Diagramme des phases du système titane-oxygène [27]

Si dans le système titane-oxygène, il a été identifié plus d'une vingtaine de phases oxydes, le système titane-carbone (figure I-2) [46,47] quant à lui, ne présente qu'une seule phase, c'est le monocarbure de titane TiC à large domaine de composition ($0.47 \leq C/Ti \leq 1$).

Le carbure de titane présente un intérêt potentiel dans la technologie moderne, car c'est une structure hautement réfractaire, qui possède des propriétés mécaniques et thermiques remarquables et est chimiquement pratiquement inerte.

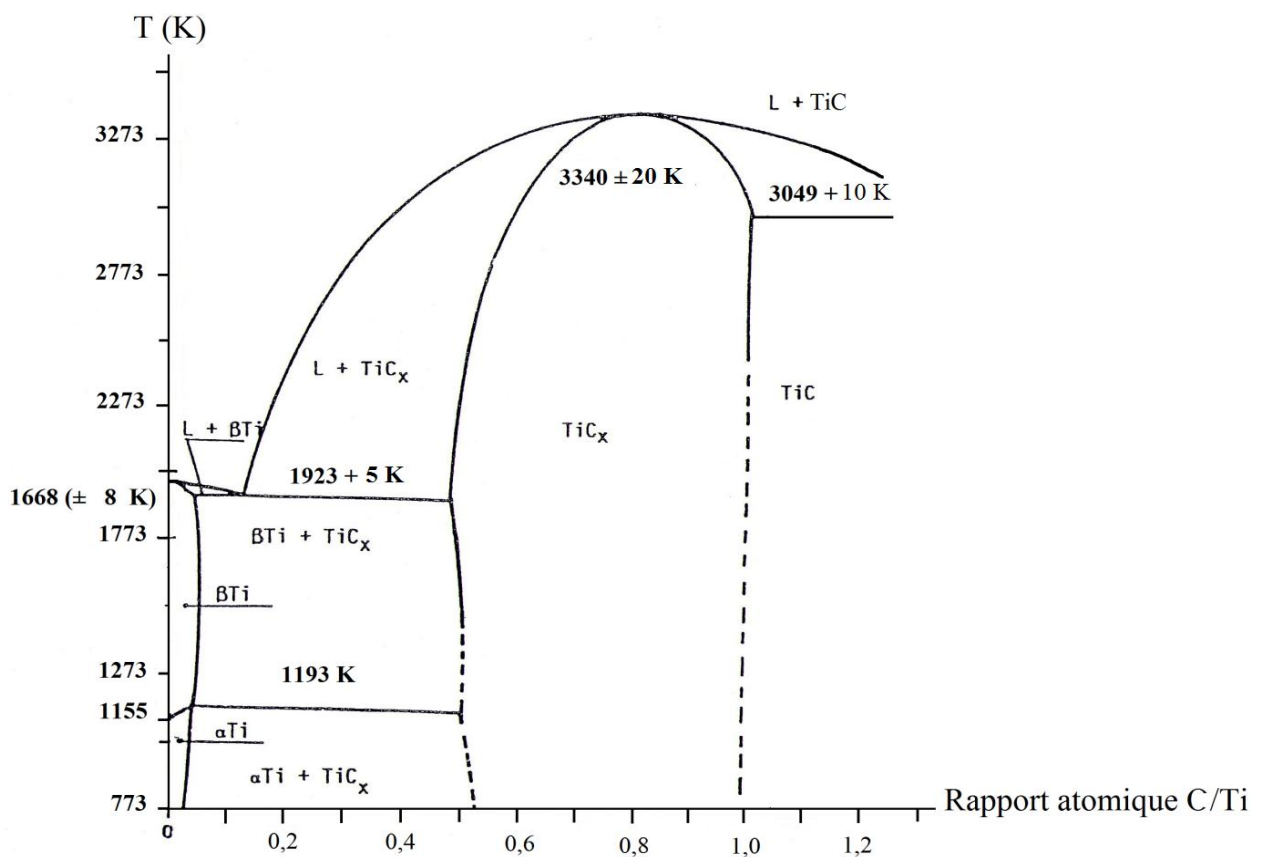


Figure I-2 : Diagramme des phases du système titane-carbone [46,47]

1.2. Etude du système titane-oxygène par diffraction des rayons X, in situ, aux hautes températures [11-17,19]

Le système Ti-O-C a été précédemment étudié en suivant directement, par la technique de diffractométrie des rayons-X à haute température, l'évolution progressive de la réduction dans les mélanges « dioxyde de titane - graphite » et « dioxyde de titane - titane métallique » aussi bien sous vide entretenu que sous pression contrôlée de CO, et dont nous résumons les principaux résultats obtenus.

Sous pression contrôlée de CO, il a été observé tour à tour :

➤ La réduction du TiO_2 en sous-oxydes de Magnéli inférieurs $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 4$ et 5), puis en pentaoxyde Ti_3O_5 , et enfin en monocarboxyde $\text{TiO}_{x-1}\text{C}_x$ dont la composition « x » a été estimée.

➤ Une nouvelle variété monoclinique β' - Ti_3O_5 mise en évidence pour la première fois dans cette étude.

➤ La transition polymorphique « monoclinique \longrightarrow orthorhombique », caractérisant la phase pentaoxyde Ti_3O_5 , avait été observée à des températures bien supérieures à celles généralement admises ; un tel accroissement constaté sur la température de cette transition, selon les conditions thermodynamiques de son apparition, a été interprété comme consécutif à l'augmentation de la teneur en oxygène de cette phase.

➤ A l'inverse des dioxydes de hafnium [1-4], de zirconium [5,6] et de thorium [7] qui existent et sont stables dans un équilibre thermodynamique monovariant avec leurs monocarbures respectifs, le graphite et le monoxyde de carbone, le dioxyde de titane, quant à lui, s'était singularisé par l'absence totale de ce plateau monovariant.

Un tel écart au comportement général caractéristique des éléments du groupe IVB est sans doute en relation directe avec l'évolution des propriétés physico-chimiques dans le tableau périodique des éléments.

Sous vide entretenu, ces mêmes précédentes études avaient permis d'aboutir aux résultats significatifs suivants :

➤ Le TiO_2 se réduit, sous l'action du graphite, en sous oxyde de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ supérieurs ($10 \geq n \geq 4$), en sesquioxyde Ti_2O_3 , en monocarboxyde $\text{TiO}_{x-1}\text{C}_x$ puis en monocarbure TiC. Quant à la formation du pentoxyde Ti_3O_5 , elle n'avait été qu'aléatoire.

➤ La réduction par le titane métallique s'est révélée plus rapide et plus accentuée.

Au cours de cette précédente étude, une nouvelle forme réduite du sesquioxyde Ti_2O_3 a été mise en évidence. Cette forme, qui ne subit pas l'effet de trempe, s'est manifestée indépendamment de la forme Ti_2O_3 oxydée. Le pentaoxyde, quant à lui, s'est présenté aux hautes températures sous ses deux variétés α et β ($T \geq 1778\text{K}$) ; une telle observation, in situ, avait permis d'affirmer l'inexistence d'une quelconque transformation polymorphique réversible entre les variétés α et β , comme cela avait été affirmé par plusieurs auteurs [5,6].

Il a été également constaté que plus la température était élevée plus la réduction de TiO_2 par le titane métallique était plus rapide, aussi, la formation de l'ultime phase réduite TiO avait lieu à des températures d'autant plus faibles que les échantillons de départ étaient riches en métal.

La variation linéaire des volumes molaires des sous oxydes de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ représente bien « le cisaillement cristallographique » existant au sein de ses structures de Magnéli à haute température.

La réduction du dioxyde de titane telle qu'elle a été rapportée ci-dessus, avait abouti à la formation d'une phase ultime qui était le monoxyde de titane. Une étude autre a été réalisée sur le titane métallique ; elle avait consisté à suivre l'oxydation de ce métal [19], et il a été constaté, lors des traitements thermiques, se produire :

➤ Un comportement isotrope et une dilatation pratiquement linéaire des paramètres cristallins de la maille hexagonale du titane métallique entre 293 et 883K, preuve de la constance de sa composition.

➤ Une brusque expansion des paramètres cristallins du métal entre 1063K et 1173K, qui correspond au début de la formation de l'oxycarbure.

➤ Une stabilisation de la taille de la maille du métal entre 1273K et 1473 K, qui résulte d'un compromis entre son expansion thermique et sa contraction avec l'accroissement du nombre de lacunes.

➤ Non observation de la transformation polymorphique

α -Ti hexagonal \longrightarrow β -Ti cubique centré, qui normalement se produit vers 1155K [28], et cela a été interprété comme dû au fait que ce genre de métal soit capable de piéger, dans une partie de ses sites octaédriques, des atomes d'oxygène conférant au métal un véritable rôle de piège à oxygène ou « getter » d'oxygène.

Quant à la phase oxycarbure qui s'était manifestée lors de la réduction carbothermique du TiO_2 dans les conditions de température et de pression variables, il lui a été attribué, à froid, les compositions suivantes :

- ✓ $\text{TiC}_{0,53}\text{O}_{0,47}$ pour l'oxycarbure trempé depuis 1830K
- ✓ $\text{TiC}_{0,46}\text{O}_{0,54}$ pour l'oxycarbure trempé depuis 1170K
- ✓ $\text{TiC}_{0,2}\text{O}_{0,5} \square_{0,3}$ pour la phase de paramètre $a = 0,4251 \text{ nm}$
- ✓ $\text{TiC}_{0,52}\text{O}_{0,18} \square_{0,3}$ pour la phase de paramètre $a = 0,4302 \text{ nm}$



Chapitre II
Technique expérimentale

II. *Technique expérimentale*

II.1. *Description du four pour rayons X [48]*

Afin de pouvoir faire des investigations in-situ aux hautes températures, A.Pialoux, professeur à l'université de Paris-Sud-Centre d'Orsay (France) a eu l'idée de concevoir un four pour rayons X (figure II-1) permettant d'entreprendre ce genre d'études. Sa description, même sommaire et superficielle, est un préalable nécessaire à la compréhension de nos manipulations.

Comme le montre les figures II-2 et II-3, l'enceinte du four est une cavité usinée dans un bloc cylindrique de cuivre pouvant loger un résistor de graphite muni de ses écrous : elle est percée de deux trous cylindriques A et B, diamétralement opposés, par où peuvent passer deux électrodes en laiton munies d'écrans E1 et E2.

En vue du passage des rayons X incidents et diffractés, enceinte, résistor et écrans comportent deux fentes F1 et F2 diamétralement opposées et de plan médian passant par l'axe des cavités A et B ; sur chaque fente est collée une mince feuille de béryllium étanche (figure II-2 et figure II-3). La tubulure de l'électrode supérieure sert aux visées pyrométriques à travers un prisme P à réflexion totale, celle de l'électrode inférieure à la mise en place du porte-échantillon PE ; ce dernier est soutenu par un système de deux tiges t et T et deux écrous E3 et E4, conçu pour permettre le réglage de l'enfoncement du PE, aussi bien à froid qu'à haute température, de sorte que l'échantillon soit irradié par rapport au faisceau de rayons X incidents. L'enceinte est fermée, de manière étanche, en avant par un couvercle relié par un rodage métallique R et un tombac à des appareillages annexes. Enceinte, électrodes et couvercles sont refroidis par circulation d'eau.

Le four est fixé dans l'axe d'un goniomètre vertical Philips PW 1050 monté sur une unité diffractométrique Philips PW 1011 à anticathode de cuivre. Il faut souligner qu'avec un tel dispositif, il est aisé d'aligner l'axe du faisceau de rayons X, des fentes et du porte-échantillon pour assurer le réglage de l'échantillon dans les conditions qui suivent :

- Le compteur du goniomètre étant à zéro, on fait varier au moyen de l'écrou E4 l'inclinaison de l'échantillon par rapport aux rayons X par rotation de l'axe du goniomètre jusqu'à l'obtention d'un maximum d'intensité, puis on bloque les axes du four et du goniomètre.
- L'excentricité de la pastille par rapport à l'axe du goniomètre, provoquée généralement par le chauffage, est systématiquement corrigée en agissant sur l'écrou E4.

Par construction, il n'est possible d'obtenir des spectrogrammes que dans le domaine angulaire $0 \leq 2\theta$ (degrés) ≤ 135 , mais cet intervalle est assez suffisant pour identifier les nouvelles phases qui apparaissent et pour évaluer avec une très bonne précision les variations de leurs paramètres cristallins.

II.2. Appareillage annexe

II.2.1. Dispositif de vide et de mesure de pression

Le dispositif de vide et de mesure de pression est composé d'un système d'échange de gaz avec le four et d'un ensemble de chauffage et de mesure de la température.

Il comporte une pompe à palettes à deux étages, une pompe à diffusion de mercure, une jauge de McLéod, un ensemble en verrerie étalonné pour l'introduction et le prélèvement de gaz, un manomètre à mercure et un cathétomètre permettant de mesurer des pressions jusqu'à 10^5 Pa à 2,5 Pa près. La pression du vide réalisé demeure inférieure à 10^{-2} Pa pendant près de 24 heures à température ambiante et inférieure à 133 Pa aux hautes températures en raison du dégazage du résistor. Il est aussi à noter que la pression est lue en millimètre de mercure (mmHg).

II.2.2. Ensemble chauffage-mesure des températures

Le four est alimenté en basse tension à l'aide d'un transformateur branché lui-même sur deux transformateurs variables montés en série et reliés à la tension stabilisée du réseau

urbain de 220 Volts. La température du four dépendant de la puissance consommée, un étalonnage préalable a été nécessaire.

Le débit d'eau de refroidissement, bien réglé de 700 l/h, limite à 4 degrés l'augmentation de la température de l'eau à sa sortie du four quand celui-ci est poussé à ces limites (2300K).

La mesure de la température est d'une importance capitale dans ce travail. Aussi fallait-il s'assurer de tous les éléments de sa maîtrise.

D'après des résultats obtenus avec cet appareillage [1,6,48,49], il a été constaté que la température de l'échantillon (et de son pouvoir émissif) ne dépend que de la puissance dissipée dans le résistor, nous pouvons estimer la température de la surface à mieux de 10 degrés aux hautes températures.

L'étalonnage « température vraie-puissance consommée » a été effectué à l'aide d'un pyromètre « MECI PM 130 » en utilisant une pastille de graphite comme surface émissive sur laquelle a été placé un mince fil de platine. La température lue T_L au début de la fusion du fil est de 1973K au lieu de 2042K [50], la véritable température T_V de fusion du métal ; la valeur $17,12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la constante A de la formule qui relie T_L à T_V [1,48] a alors été déduite :

$$\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_V} = A$$

En définitive, quels que soient les échantillons examinés et la pression régnant dans le four (dont le gradient de chauffage a, du reste, été déterminé), la température de la face supérieure du comprimé est connue à mieux de 10K au dessus de 1273K ; la même précision a été confirmée au dessous de cette température après un autre étalonnage basé sur la dilatation, parfaitement linéaire, du carbonitride d'uranium $UC_{0,26}N_{0,74}$ et sur la puissance consommée par le four [51].

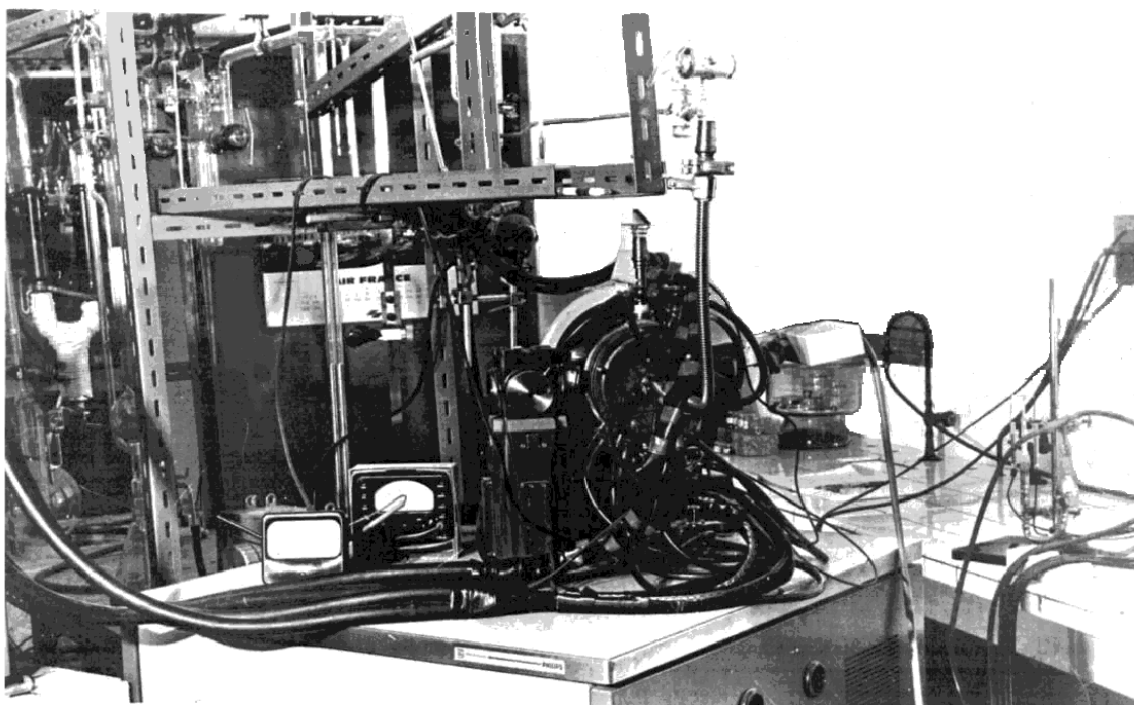


Figure II-1: four pour rayons X [48] : vue générale

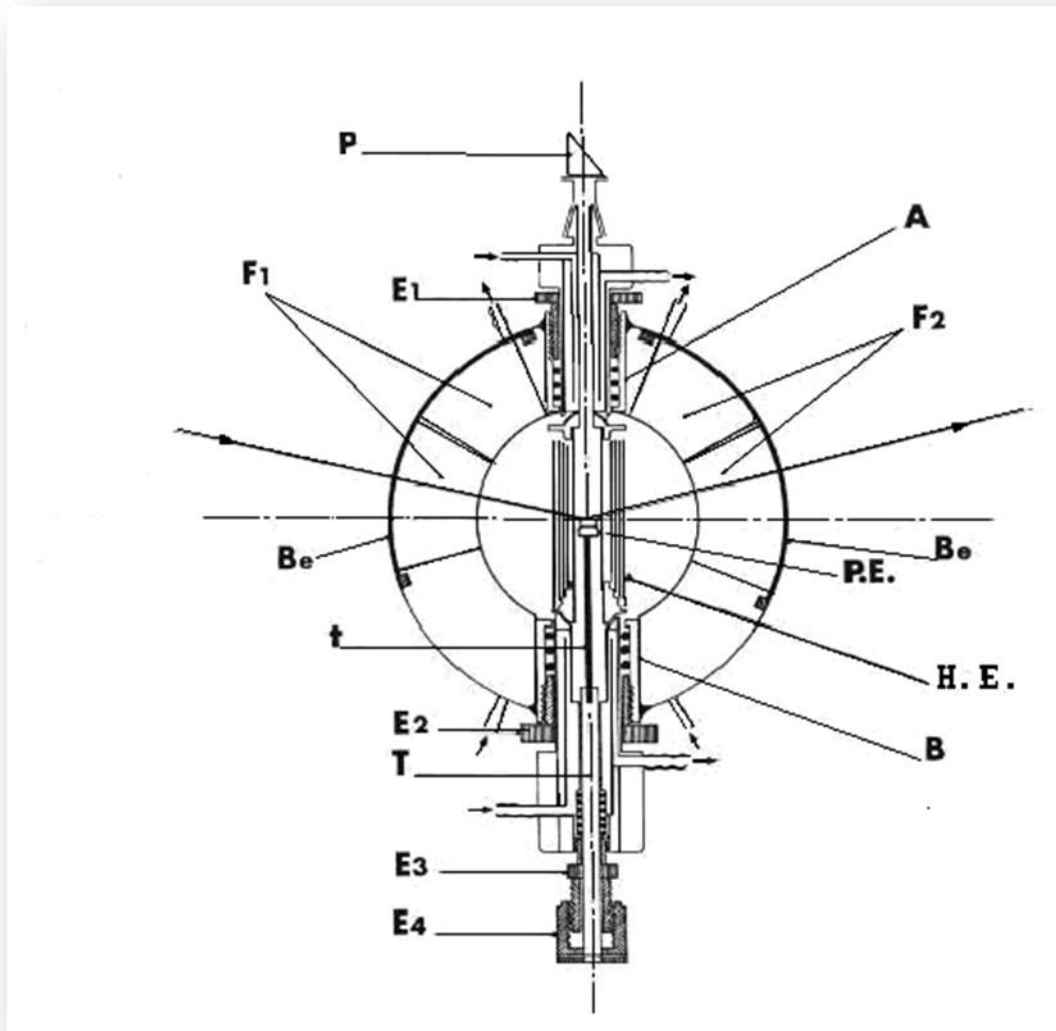


Figure II-2 : Coupe médiane du four : vue de face [48]

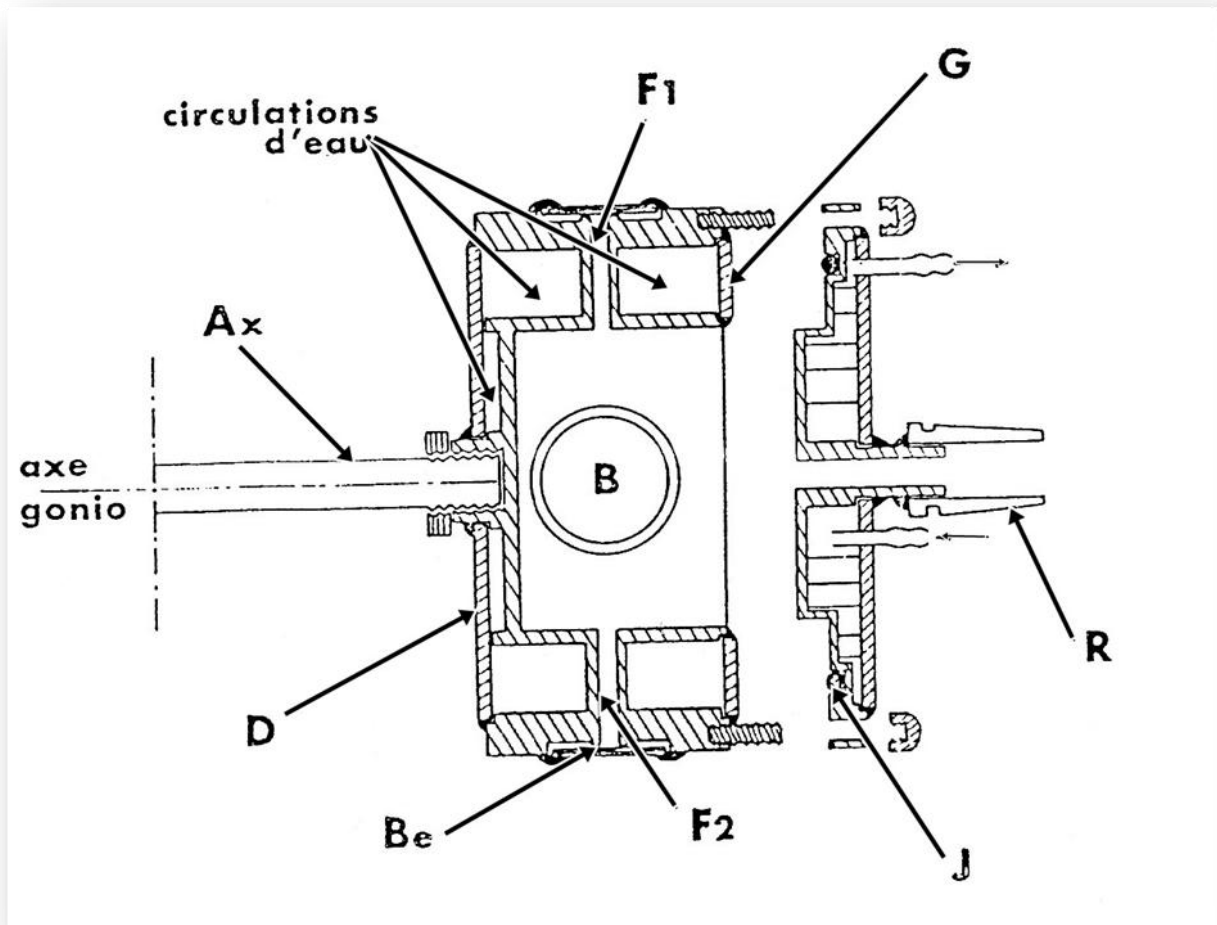


Figure II-3 : Coupe transversale de la chambre et du couvercle :
Vue de dessus [48]

II.3. Enregistrement des diffractogrammes

Les conditions d'enregistrement des spectres de diffraction des phases existantes à la surface des échantillons sont les suivantes:

- Anticathode de cuivre, filtre de nickel
- Longueur d'onde du faisceau incident ($K\alpha_1 = 0,15405$ nm et $K\alpha_2 = 0,15443$ nm)
- Régime : 40 KV x 20 mA
- Sensibilité : $10 \leq$ coups par seconde ≤ 2000
- Inertie : 1,4 et 10 secondes
- Enregistrement avec discrimination
- Vitesse de rotation du compteur : 1/4 de degré par minute aux petits angles et 1/16 de degré par minute aux grands angles ($2\theta \geq 60^\circ$)

II.4. Influence de la température sur la diffraction X

L'utilisation de la diffractométrie des rayons X à haute température a longtemps posé un double problème : réaliser un dispositif expérimental fiable et justifier la validité théorique d'une telle technique. Les fondements théoriques des problèmes techniques très ardues se trouvent dans le modèle d'Einstein du solide, l'article de A. Guinier [52] et l'ouvrage de G. Kittel [53], nous en donnons un aperçu.

Du point de vue structural, l'élévation de température se traduit par une augmentation de l'amplitude du mouvement d'agitation des atomes dans le cristal ; l'onde incidente rencontre des atomes qui se déplacent hors des nœuds du réseau périodique. Comme la période du rayonnement (10^{-18} s) est très courte par rapport à celle des vibrations atomiques dues au chauffage (10^{-12} s) et que le rayonnement X met près de 10^{-14} s pour traverser un domaine diffractant d'un micron (soit le centième de la période de vibration), on peut alors conclure que les phénomènes d'interférences ne font intervenir que les positions atomiques à un même instant. Or, la diffraction des rayons X a pour origine la régularité de la disposition des atomes diffractant, comment l'expliquer en dépit de l'agitation thermique des atomes ?

D'après Guinier, l'agitation thermique, aussi intense soit elle, ne détruit pas l'ordre à grande distance du cristal ; les atomes vibrent de telle sorte que leurs positions moyennes dans le temps coïncident avec les nœuds d'un réseau cristallin régulier.

Soit à température ambiante, un axe du cristal idéal le long duquel les atomes (supposés quasi ponctuel) sont distants l'un de l'autre de l'intervalle « a ». À haute température, l'agitation thermique fait que la distance instantanée entre atomes voisins numérotés A_0 et A_1 vaut « $a + \Delta a$ » et « $na + \Delta'a$ » par rapport au $n^{\text{ième}}$ voisin de A_0 . Dire qu'il existe un ordre à grande distance revient à considérer les quantités Δa et $\Delta'a$ comme pratiquement égales quel que soit le nombre n ; il résulte de cet ordre que si un atome de l'ensemble est déplacé, l'interaction avec et entre ses voisins, qui, à leur tour se comportent de la même manière avec leurs voisins ; il y a donc un mouvement d'ensemble dû à l'élévation de température et par conséquent des déplacements d'atomes parfaitement ordonnés à grande distance ; nous retrouvons ainsi un modèle de structure parfaitement périodique qui donne alors naissance à des phénomènes de diffraction cristalline.

Le diagramme obtenu à chaud, comparé à celui obtenu à froid, possède les caractéristiques suivantes :

- La finesse et la résolution des pics de diffraction restent absolument inchangées
- Leur intensité est réduite par le facteur de Debye-Waller qui, dans le cas de vibrations isotropes, est donnée par l'expression suivante :

$$f_j = \text{Exp} \left[- \frac{(4.\pi.\sin\theta/\lambda)^2 . 424 . T}{(3.M.T_c^2)} \right]$$

Où : M est la masse (en u.m.a) de l'atome (180,95 u.m.a pour le titane)

T_c est la température critique de Debye (240 K pour le titane)

λ est la longueur d'onde (Å) du faisceau incident

Ainsi, pour le titane et pour $\theta = 90^\circ$, le facteur de Debye-Waller vaut environ 26% et 16% respectivement à 1500 et 2000K.

Remarque : pour un même pic de diffraction et pour deux températures T_1 et T_2 , il est aisé de déduire la relation entre facteur de Debye-Waller :

$$\text{Ln } f_2 = (T_2/T_1) \cdot \text{Ln } f_1$$

L'intensité du pic aux deux températures étant $I_1 = I_0 \times f_1$ et $I_2 = I_0 \times f_2$

(I_0 = intensité du pic à 293K) nous pouvons déduire : $\text{Ln } I_2 - \text{Ln } I_1 = \text{Ln } f_2 - \text{Ln } f_1$

De l'équation de Debye-Waller et cette dernière, on peut déduire :

$$\text{Ln } I_2 = \text{Ln } I_1 + [(T_2 - T_1)/ T_1] \cdot \text{Ln } (I_1/I_0)$$

C'est cette dernière équation qui est la base de notre appréciation des variations des proportions relatives des différentes phases formées ainsi que la réactivité de celles-ci ; en effet, c'est en considérant les deux ou trois pics les plus intenses pour chacune d'elles et en mesurant leurs intensités au planimètre I_0 , I_1 et I_2 que nous pouvons vérifier que la dernière formule est applicable (nous déduisons alors une constante de proportion relative entre I_1 et I_2) ou non (variation des proportions entre I_1 et I_2).

II.5. Protocole expérimental

II.5.1. Produits de départ

Les échantillons qui ont été utilisés pour mener à terme cette étude ont été confectionnés à partir de mélanges appropriés de produits dont nous donnons les fiches techniques: le dioxyde de titane (mélange rutile/anatase), le graphite et le titane métallique (variété α -hexagonale).

Fournisseur	produit	fiche technique
Johnson-Matthey	Graphite	Qualité specpure ($< 10^{-5}$)
Aldrich	α -Titane	99,999 % - 20 mesch
Kock-Light	TiO ₂ (Rutile + anatase)	99,97 %

II.5.2. Mode opératoire :

La partie expérimentale de cette présente étude a été faite intégralement à l'université de Paris-Sud, centre d'Orsay par le professeur A.Pialoux ; notre travail a consisté uniquement à exploiter les diffractogrammes enregistrés.

Des mélanges ont été réalisés dont les compositions globales initiales étaient de (TiO₂ + nC), lorsque l'agent réducteur utilisé est le graphite, ou de (TiO₂ + mTi), quand la réduction est assurée par le titane métallique. Après un broyage au mortier d'agate, chaque mélange est compacté sous une pression de 100MPa environ de façon à obtenir un comprimé cylindrique de 8 mm de diamètre et de 2 à 3 mm d'épaisseur. La pastille ainsi obtenue est alors disposée dans le porte-échantillon en iridium, sa surface dépassant légèrement les parois de celui-ci ; tout contact entre la pastille et son support est évité grâce à une chemise et une rondelle de tungstène. Après quoi, l'échantillon est lentement remonté dans la zone de chauffage homogène du four ; un dégazage préliminaire de l'enceinte est réalisé à environ 1000K.

La manipulation proprement dite peut alors être entreprise. Elle consiste, le four étant porté à la température désirée, à opérer sous vide dynamique puis à vérifier directement à chaud l'alignement du faisceau incident avec la surface de l'échantillon et enfin à enregistrer

de temps à autre des diffractogrammes de cette surface en suivant en même temps l'évolution de la pression qui règne dans l'enceinte. Dans celle-ci, on maîtrise la température, la pression et la composition globale du système où sont identifiées les phases présentes.

II.6. Exploitation des résultats

Le dépouillement des diffractogrammes revient tout d'abord à repérer les angles 2θ (degrés) de tous les pics avec une précision de lecture égale à $\pm 0.05^\circ$, à identifier ensuite les différentes phases cristallines et enfin à calculer les paramètres cristallins de leurs mailles élémentaires grâce à un micro ordinateur Apple IIC utilisant un programme basé sur un calcul par moindre carrés ; ce programme (Index et Affin) permet d'indexer tous les pics caractéristiques d'une phase donnée, quel que soit le système cristallin envisagé, et d'en affiner les paramètres cristallins.

II.7. Présentation des résultats expérimentaux obtenus

Les résultats expérimentaux auxquels nous avons aboutis, sont présentés dans des tableaux comportant, chacun, 5 colonnes et un certain nombre de lignes dont chacune correspond à une température de travail bien déterminée :

- **1° colonne T (K):** Température de l'enregistrement
- **2° colonne t (h) :** Temps de régulation isotherme à T donnée, précédant chaque enregistrement
- **3° colonne P (Pa):** Pression à l'intérieur du four, après chaque régulation et juste avant enregistrement.
- **4° colonne :** La phase cristalline



Chapitre III

***Réduction du TiO_2 par le graphite et par le titane
métallique sous vide dynamique***

III. Réduction du TiO₂ par le graphite et par le titane métallique sous vide dynamique**III.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous proposons de mettre en évidence les phases qui se forment lors de la réduction du TiO₂ par le graphite et par le titane métallique. Nous nous sommes intéressés, plus particulièrement, à la phase monoxyde de Titane « TiO ».

III.2. Résultats expérimentaux

Pour mener à terme ce travail, quatre pastilles relatives à quatre échantillons ont fait l'objet de cette étude dont les compositions nominales de départ sont:

TiO ₂ + 0,7 C	pour le premier échantillon
0,6 TiO ₂ + 0,35 α-Ti	pour le second et le troisième échantillon
0,35 TiO ₂ + 0,7 α-Ti	pour le dernier échantillon

Un traitement thermique sur chacune des pastilles, est ensuite entrepris, sous vide dynamique. Ces traitements consistent en des séries de chauffages par paliers de températures croissants et successifs (chaque palier dure de 15mn à 2h, selon le besoin) ; lorsque la température maximale désirée est atteinte, la trempe de la pastille a lieu en coupant simplement l'alimentation électrique du four : la température ambiante est atteinte en moins d'une minute. Les diffractogrammes de poudre sont systématiquement enregistrés durant chaque palier de température.

L'analyse préliminaire à 293K, a permis d'observer et ainsi de connaître la forme du dioxyde TiO₂ utilisé, la figure III-1 montre clairement que le dioxyde utilisé est constitué de mélange de ses deux formes : anatase et rutile.

Le premier traitement a consisté à chauffer la première pastille de composition globale initiale de (TiO₂ + 0,7 C) pratiquement en isotherme (1215K puis 1232K). Notre indexation des spectres de diffraction permet de constater le remplacement progressif de la variété anatase [54] par la variété rutile [55] du dioxyde TiO₂ : un tel constat est conforme aux très nombreuses données bibliographiques dont les références [43-45] selon lesquelles la transition « anatase → rutile »

est irréversible et se situe à environ 1223K ; nos propres observations sont tout à fait en accord avec cette donnée ; en effet, la trempe depuis 1232K révèle une surface très pauvre en anatase et plus riche en rutile comparée à ce qu'était la pastille au départ.

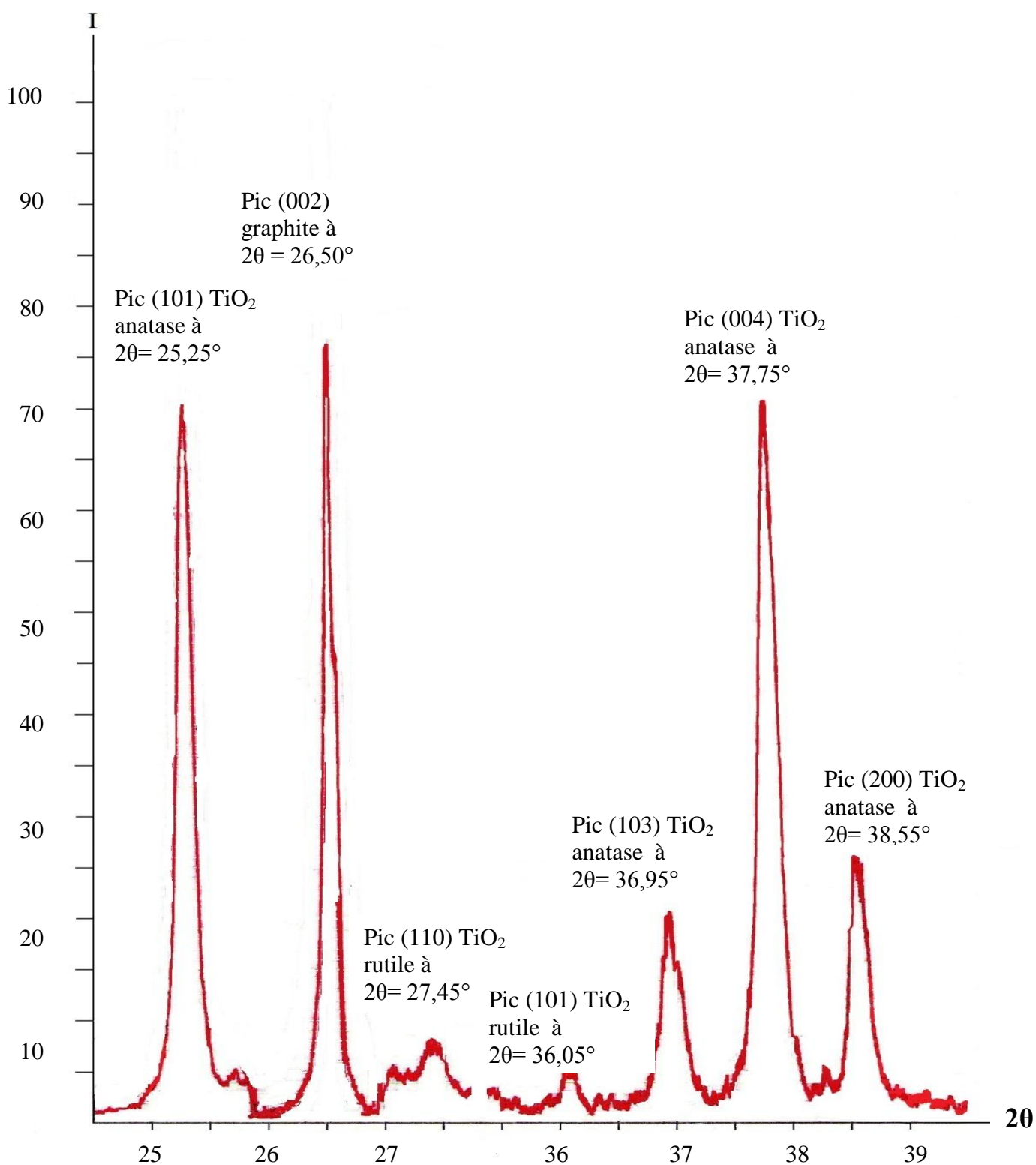


Figure III-1 : diffractogramme enregistré à 293K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition $\text{TiO}_2 + 0,7 \text{ C}$

Le second cycle de chauffage a consisté en une brusque montée en température jusqu'à 1475K suivie d'un second palier à 1609K, les diffractogrammes de rayons X, enregistrés à ces deux paliers, révèlent tout d'abord la disparition définitive de la variété anatase et ensuite l'apparition de plusieurs nouveaux pics de diffraction, qui, après indexation, se sont avérés être ceux de deux sous oxydes de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$: Ti_5O_9 et Ti_4O_7 toutes deux de symétrie triclinique [56, 57] ainsi que ceux de la phase pentaoxyde Ti_3O_5 dans sa variété β de symétrie monoclinique [58].

La température est ensuite augmentée par paliers d'une centaine de degrés : une accentuation de la réduction de la pastille est alors observée : en effet, à 1711K, il a été constaté :

- La disparition de l'oxyde Ti_5O_9 .
- La diminution de la proportion de la phase Ti_4O_7 concomitante à l'augmentation de la proportion de la phase β - Ti_3O_5 attestées par la diminution de l'intensité des principaux pics de diffraction de l'un et l'augmentation de l'intensité de ceux de l'autre.

L'enregistrement fait lors du dernier palier à 1786K a permis de confirmer le phénomène de réduction carbothermique puisqu'il ne subsiste, à la surface de la pastille, aucun pic de Magnéli, en outre il se manifeste un autre sous-oxyde de titane encore plus réduit : le sesquioxyde Ti_2O_3 à structure hexagonale [59].

Il faut remarquer qu'à cette dernière température, nous avons constaté la coexistence de deux variétés de la phase Ti_3O_5 (les variétés γ de symétrie monoclinique [60] et β) et qu'à la trempe depuis 1786K, une troisième variété qui se manifeste : la variété α de symétrie monoclinique [61].

Un troisième et dernier cycle de chauffage a eu lieu en deux paliers isothermes : à 1829K puis à 2005K (figure III-2) : là également nous avons constaté la formation de $\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$ et l'augmentation de la proportion du sesquioxyde Ti_2O_3 en même temps que disparaissait toute forme de pentaoxyde Ti_3O_5 concomitamment à la diminution (jusqu'à disparition) de la quantité de graphite : c'est là une preuve incontestable des phénomènes de réduction par le graphite.

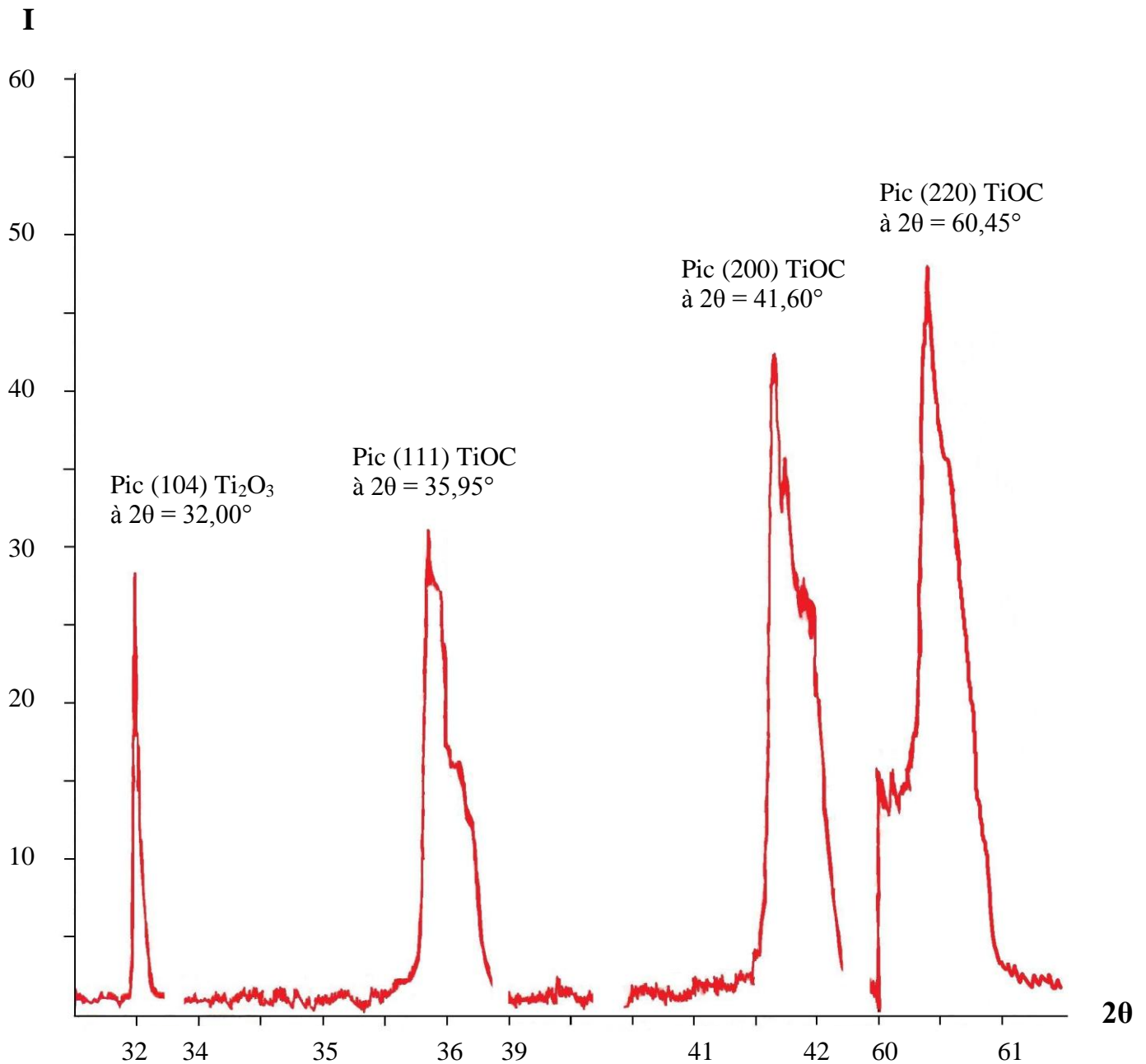


Figure III-2 : diffractogramme enregistré à 2005K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition ($\text{TiO}_2 + 0,7 \text{ C}$)

La trempe depuis 2005K révèle une surface de notre pastille constituée principalement d'une phase cubique que nous avons identifiée comme étant un oxycarbure de composition $\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$ et d'un peu de sesquioxyde Ti_2O_3 .

En conclusion de ce premier essai, force est de constater que la réduction carbothermique n'avait pas abouti au résultat envisagé : la formation d'une phase monoxyde de titane exempt de carbone.

Alors, une réduction du dioxyde de titane par le titane métallique a été envisagée ; en effet, il a déjà été constaté que le remplacement du graphite par le titane métallique comme agent réducteur engendrait un processus de réduction beaucoup plus lent [11].

C'est ainsi que les différents traitements thermiques qu'a subie la seconde pastille de composition initiale ($0,65 \text{ TiO}_2 + 0,35 \alpha\text{-Ti}$) a donné lieu à des enregistrements qui ont permis de faire les observations qui suivent :

Le premier chauffage a donné lieu aux phases supérieures de la série homologue de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, puisque l'indice « n » s'est révélé plus élevé, ($4 \leq n \leq 10$) de symétrie triclinique [32,41] à 1250K. La température a ensuite été augmentée d'une centaine de degrés au deuxième chauffage, une accentuation de la réduction a eu lieu ; En effet, à 1502K, une disparition des sous oxydes de Magnéli et une apparition du pentaoxyde $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et au sesquioxyde Ti_2O_3 est observée. (Figure III-3). Comme nous pouvons le remarquer, un pic caractéristique au graphite a été bien enregistré, cela est dû au transfert du carbone depuis les parties chaudes du résistor jusqu'à la surface de l'échantillon.

Un troisième chauffage est entrepris, à 1722K, et les spectres obtenus à cette même température montrent :

- la formation du monoxyde TiO .
- Un dédoublement des pics de diffraction correspondant à la phase Ti_2O_3 , ce dédoublement a déjà été observé lors d'une étude antérieure [11,14] et qui est la manifestation de la présence des deux formes du Ti_2O_3 : « la forme oxydée » et « la forme réduite ». (Figure III-4)

Après avoir procéder au polissage de la face de travail, les pics de diffraction enregistrés révèlent l'existence du sesquioxyde Ti_2O_3 et du monoxyde TiO bien cristallisé à sa surface.

L'étude a été poursuivie en faisant subir à une troisième pastille de composition identique à la seconde, un autre traitement thermique, à une température assez élevée : 1722K ; la réduction a tout de suite eu lieu en donnant le sesquioxyde Ti_2O_3 et le monoxyde TiO que nous avons aussi pu identifier après indexation des spectres de diffraction obtenus sur la face de travail après polissage à 293K.

Le deuxième cycle de chauffage a été entrepris à 1080K, les enregistrements obtenus nous ont permis d'identifier outre que des pics Ti_2O_3 et TiO , d'autres correspondant à l'oxycarbure $\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

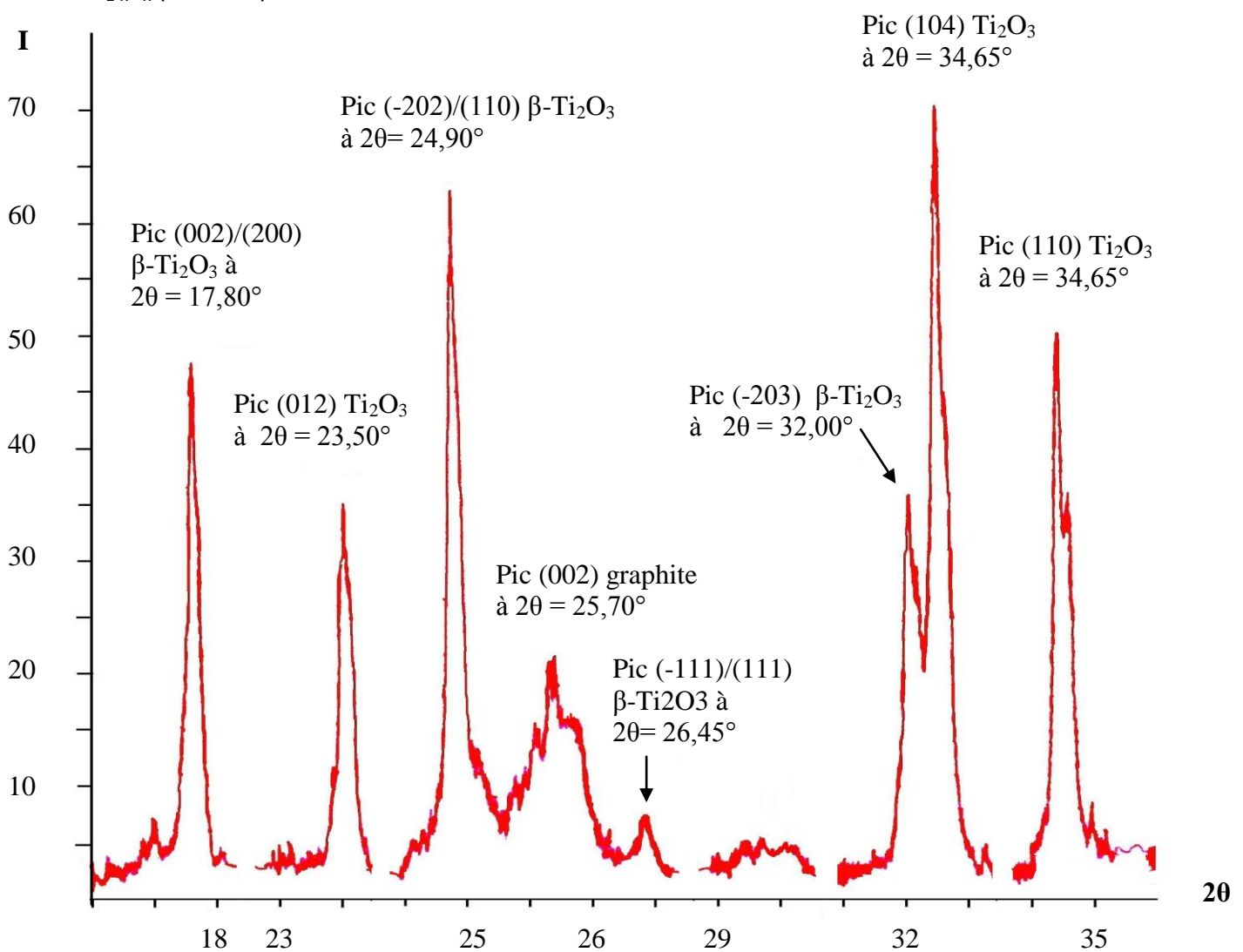


Figure III-3 : diffractogramme enregistré à 1502K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition (0,65 TiO_2 + 0,35 $\alpha\text{-Ti}$)

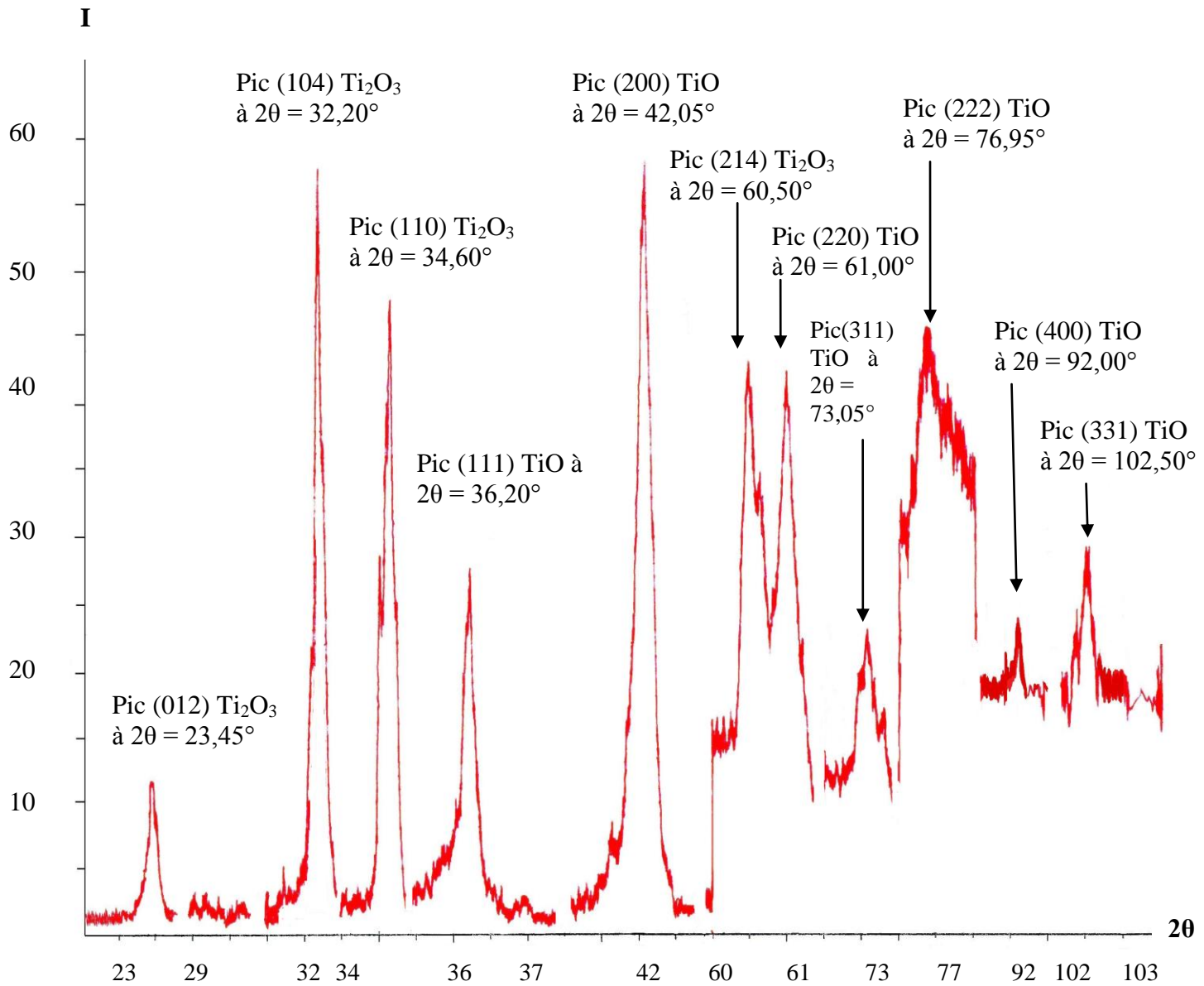


Figure III-4 : Diffractogramme enregistré à 1722K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition (0,65 TiO_2 + 0,35 $\alpha\text{-Ti}$)

La température a ensuite été élevée d'un gradient plus grand (200 K), cela a provoqué une réoxydation partielle superficielle qui s'est traduite par la réapparition de quelques pics de la phase $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$. La trempe confirme, par le diffractogramme correspondant, la coexistence de la phase $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ avec Ti_2O_3 et $\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

La pastille est ensuite broyée, l'analyse de sa surface a permis de constater la coexistence, au sein de la pastille, du pentaoxyde $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$, du sesquioxyde Ti_2O_3 et de la phase monoxyde « TiO ».

A l'issue de cet essai, nous avons constaté à notre tour, qu'effectivement, le titane métallique était, de loin, infiniment plus réducteur que le graphite : en effet, d'une part, la formation et la disparition des phases de Magnéli ont été observées à des températures d'autant plus faibles que l'on passait du graphite au titane métallique comme agent réducteur et d'autre part, le terme de la réduction par le graphite était le sesquioxyde Ti_2O_3 , alors que ce même terme arrivait à la composition monoxyde TiO en présence du titane métallique.

Avec cette pastille de composition de départ ($0,65 \text{TiO}_2 + 0,35 \alpha\text{-Ti}$), la phase objet de ce travail (c'est à dire le monoxyde TiO) s'est manifestée, systématiquement à la surface de la pastille, en présence des phases Ti_2O_3 et $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$. Une augmentation de la teneur en titane métallique dans la pastille de départ a alors été envisagée.

Le dernier essai a alors consisté à étudier le comportement thermique d'une pastille de composition plus riche en titane métallique ($0,35 \text{Ti}_2\text{O} + 0,7 \alpha\text{-Ti}$), avec comme objectif, l'éventuelle obtention de la phase TiO en absence de tout autre sous oxyde de titane. Cette nouvelle pastille est d'abord chauffée à 1829K puis trempée et analysée : une nouvelle phase qui n'a pas été observée sur les trois précédents échantillons est apparue dans une très faible proportion, il s'agit du Ti_2O de symétrie hexagonale [62].

Le second chauffage a eu lieu en deux paliers successifs : 1406K puis 1502K (figure III-5), et nous avons alors identifié sur les diffractogrammes enregistrés, in situ, à ces deux températures les phases $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$, Ti_2O_3 et TiO.

A des températures plus élevées, le processus de réduction se poursuit, et l'apparition du monoxyde TiO est alors favorisée. Nous donnons, à titre d'exemple, l'enregistrement obtenu à $T = 1615\text{K}$ (figure III-6), ou l'on peut voir la formation du monoxyde « TiO » en passant de 1502K à 1615K.

Afin de mieux analyser la composition de la pastille dans son intérieur, celle-ci est polie et après l'analyse, les enregistrements révèlent, outre la présence des phases précédentes ($\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$, Ti_2O_3) celle de Ti_2O et de TiO que l'on identifie, par la suite aussi, au cours du troisième et du quatrième chauffage.

Aux termes de l'investigation réservée à cette dernière pastille après son polissage, nous avons déduit du diffractogramme, la présence des sous oxydes Ti_2O_3 , TiO et Ti_2O à sa surface.

Nous avons délimité, sur nos figures III-5 et III-6, deux zones notées zone 1 et zone 2, et nous pouvons alors constater, dans la zone 1, à la fois sur les deux figures l'absence du pic $(-202)/(110)$ de la phase $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ déjà observé dans la même zone (vers $2\theta = 24,90^\circ$) et à la même température ($T = 1502\text{K}$) sur la figure III-3.

La zone 2, quant à elle, se distingue par l'apparition du pic (111) qui correspond à la phase monoxyde TiO quand on passe de la figure III-5 à la figure III-6 : en effet, ce pic est bien visible sur cette dernière vers $2\theta = 36^\circ$.

Même si la phase monoxyde TiO n'a pu être obtenue seule au cours de ce dernier essai puisqu'elle a été plutôt observée en présence de l'oxyde Ti_2O_3 et en absence de Ti_3O_5 , nous pouvons alors conclure que l'augmentation de la proportion du métal dans la pastille de départ accélère le phénomène de la réduction: à titre comparatif, les figures III-3 et III-5 représentants, respectivement, les enregistrements faits à la même température ($T = 1502\text{K}$) pour les pastilles ($0,65 \text{TiO}_2 + 0,35 \alpha\text{-Ti}$) et ($0,35 \text{TiO}_2 + 0,7 \alpha\text{-Ti}$), montrent clairement la présence de l'oxyde supérieurs $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ sur la figure III-3 et son absence sur la figure III-5.

L'ensemble de nos observations faites sur les quatre pastilles est résumé dans les tableaux 1 à 4 (voir pages annexe)

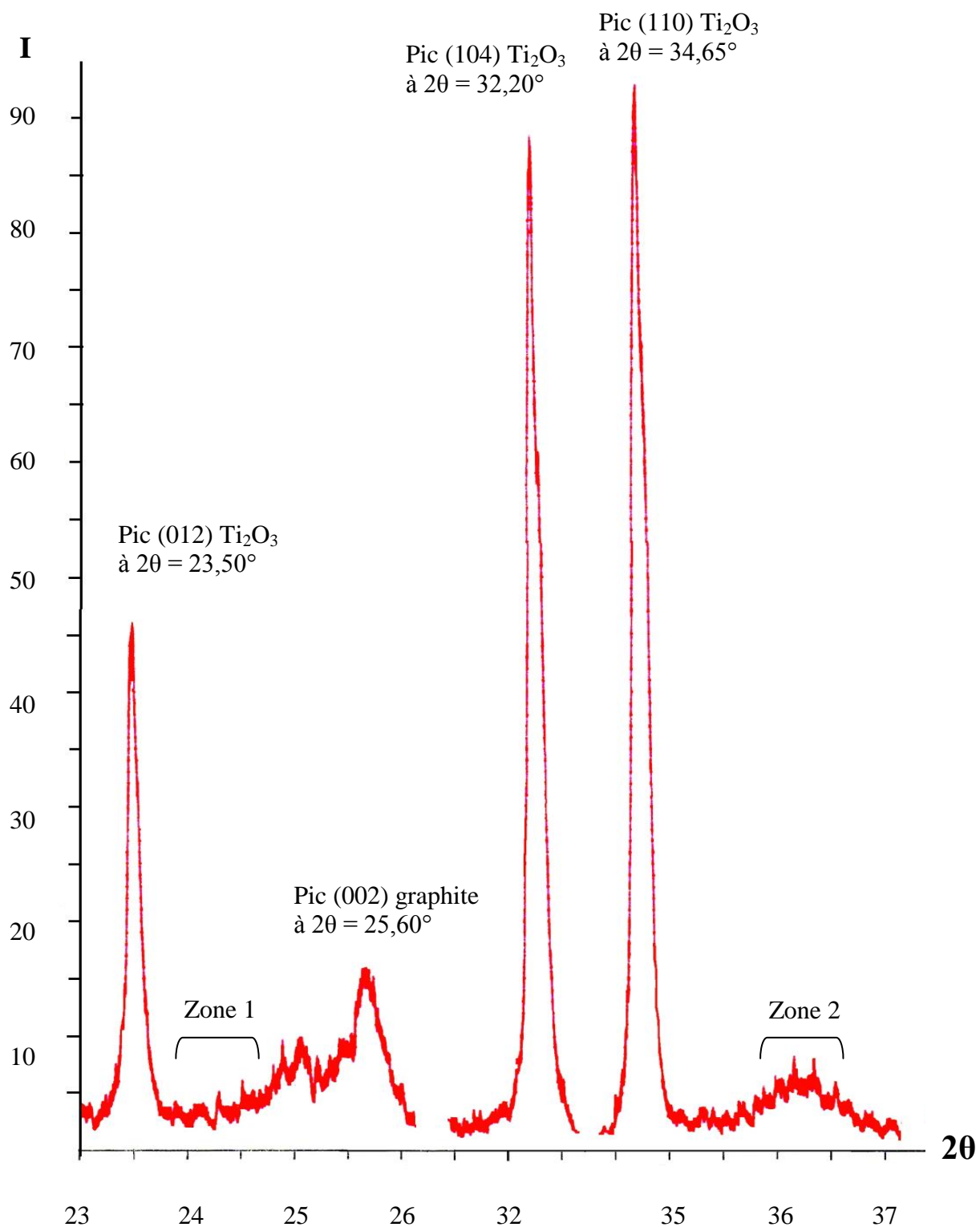


Figure III-5 : Diffractogramme enregistré à 1502K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition (0,35 TiO_2 + 0,7 $\alpha\text{-Ti}$)

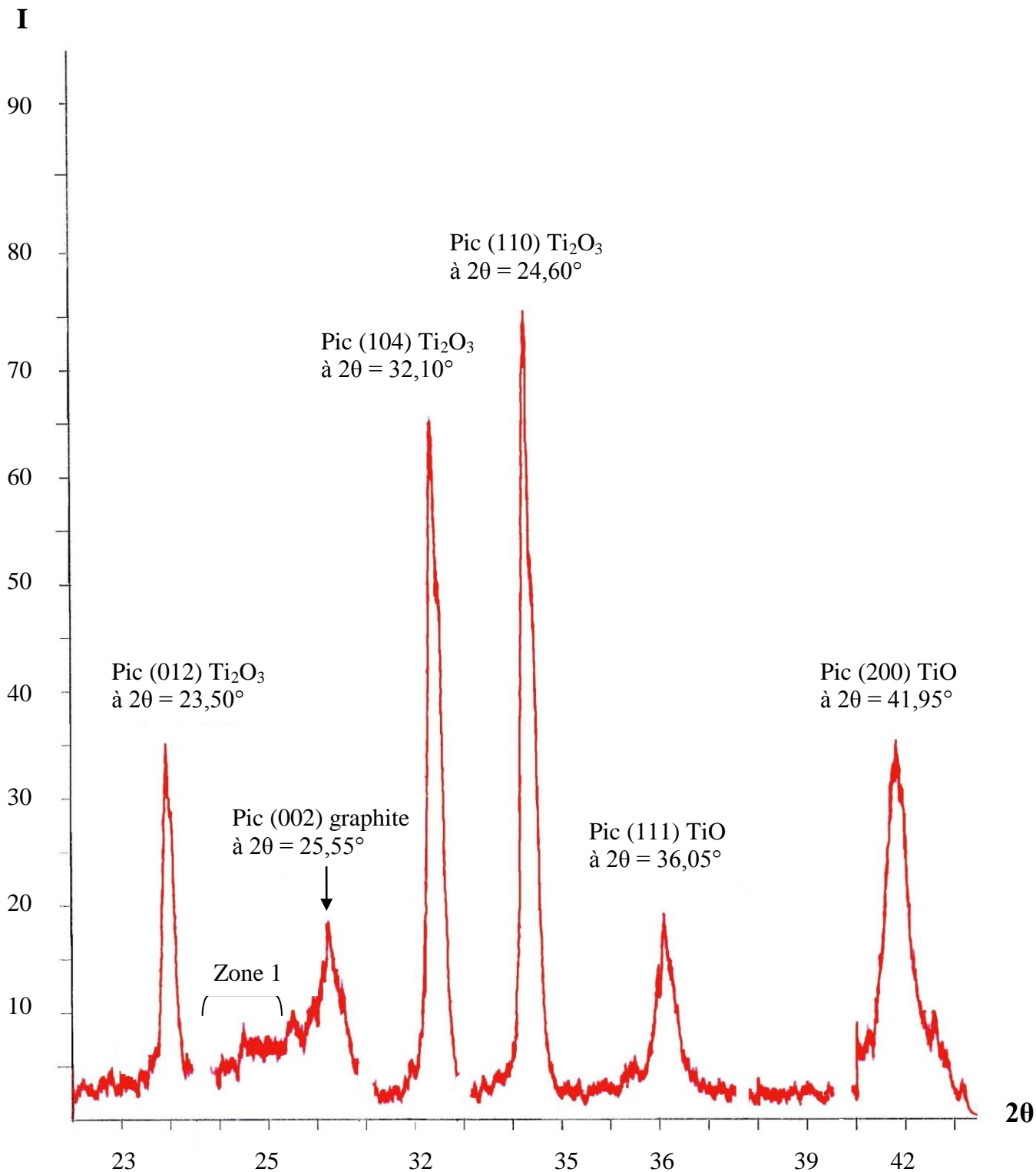


Figure III-6 : Diffractogramme enregistré à 1615K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition $(0,35 \text{ TiO}_2 + 0,7 \alpha\text{-Ti})$

Nous donnons, dans les tableaux suivants, les valeurs du paramètre cristallin et du volume de la phase monoxyde TiO obtenues dans nos conditions de température et de pression :

Conditions d'examination	T(K)	t (mn)	P(Pa)	Paramètre cristallin de la phase TiO	
				a (nm)	Vx10 ³ (nm ³)
Trempe 1	293		1,33 10 ⁻⁴	0,4202	74,180
Après polissage	293		10 ⁻⁵	0,4193	73,701

Tableau III-1 : Echantillon 1 de composition (TiO₂ + 0,7 C) sous vide entretenu

Conditions d'examination	T(K)	t(mn)	P(Pa)	Paramètre cristallin de la phase TiO	
				a (nm)	Vx10 ³ (nm ³)
Chauffage 3	1722	90	0,093	0,4292	79,114
Face 2	293			0,4227	75,522

Tableau III-2 : Echantillon 2 de composition (0,65 TiO₂ + 0,35 α-Ti) sous vide entretenu

Conditions d'examination	T(K)	t(mn)	P(Pa)	Paramètre cristallin de la phase TiO	
				a (nm)	Vx10 ³ (nm ³)
Chauffage 1	1722	120	0,105	0,4323	80,775
Face exposée, après polissage	293		10 ⁻⁵	0,4167	72,361
	293		10 ⁻⁵	0,4165	72,263
Chauffage 2	1080	135	≤ 0,066	0,4211	74,700

Tableau III-3 : Echantillon 3 de composition (0,65 TiO₂ + 0,35 α-Ti) sous vide entretenu

Conditions d'examination	T(K)	t(mn)	P(Pa)	Paramètre cristallin de la phase TiO	
				a(nm)	Vx10 ³ (nm ³)
Chauffage 2	1406	60	0,066	0,4255	77,016
	1503	30	0,133	0,4272	77,981
Polissage	293		10 ⁻⁵	0,4188	73,452
Chauffage 3	1059	90	0,053	0,4236	76,000
	1155	60	0,133	0,4244	76,416
	1289	30	< 0,100	0,4238	76,140
Chauffage 4	1562	20	0,140	0,4282	78,537
Polissage	293		10 ⁻⁵	0,4198	74,000

Tableau III-4 : Echantillon 4 de composition (0,35 TiO₂ + 0,7 α-Ti) sous vide entretenu



Chapitre IV
Interprétation et discussion

IV. Interprétation et discussion :

Nous avons représenté respectivement sur la figure IV-1 et la figure IV-2 qui suivent, les variations thermiques du paramètre cristallin « a », ainsi que celles du volume « V » de la maille cubique de la phase monoxyde de titane TiO.

Ces figures montrent clairement que la phase TiO se dilate linéairement en fonction de la température selon deux droites d1 et d2 bien distinctes et dont les coefficients d'expansion thermique sont les suivants :

$$\begin{aligned} \alpha_{a1} &= 31,50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} & \alpha_{a2} &= 34,60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{v1} &= 94,75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} & \alpha_{v2} &= 103,88 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de bien vérifier la relation $\alpha_v = 3 \alpha_a$ qui caractérise toute maille cubique.

Par ailleurs, nos valeurs du paramètre cristallin de la phase monoxyde TiO à la température ambiante, à savoir 293K se situent dans l'intervalle allant de 0,4165 nm à 0,4202 nm. Chaque paramètre contenu dans cet intervalle lui correspond, bien entendu, une composition bien précise de la phase monoxyde TiO_{1-x}.

Afin de bien évaluer la composition du monoxyde obtenu dans ce travail, nous avons suivi d'une part la méthode graphique où nous nous sommes basés sur la figure IV-3 qui représente, d'après de nombreuses études bibliographiques compilées par R.Tetot [63], les variations de la valeur du paramètre cristallin « a » de la phase TiO cubique en fonction de la composition « x », où « x » correspond à la valeur du rapport O/Ti.

D'autre part, la méthode analytique qui consistait à appliquer l'équation (1) de la droite moyenne, donnée par l'étude de Banus et al [64] relative aussi aux valeurs du paramètre cristallin « a » de la phase TiO lacunaire en fonction de la composition « x » :

$$a_{nm} (\text{TiO}_{1-x}) = 0,4183 + 0,005 x \quad (1)$$

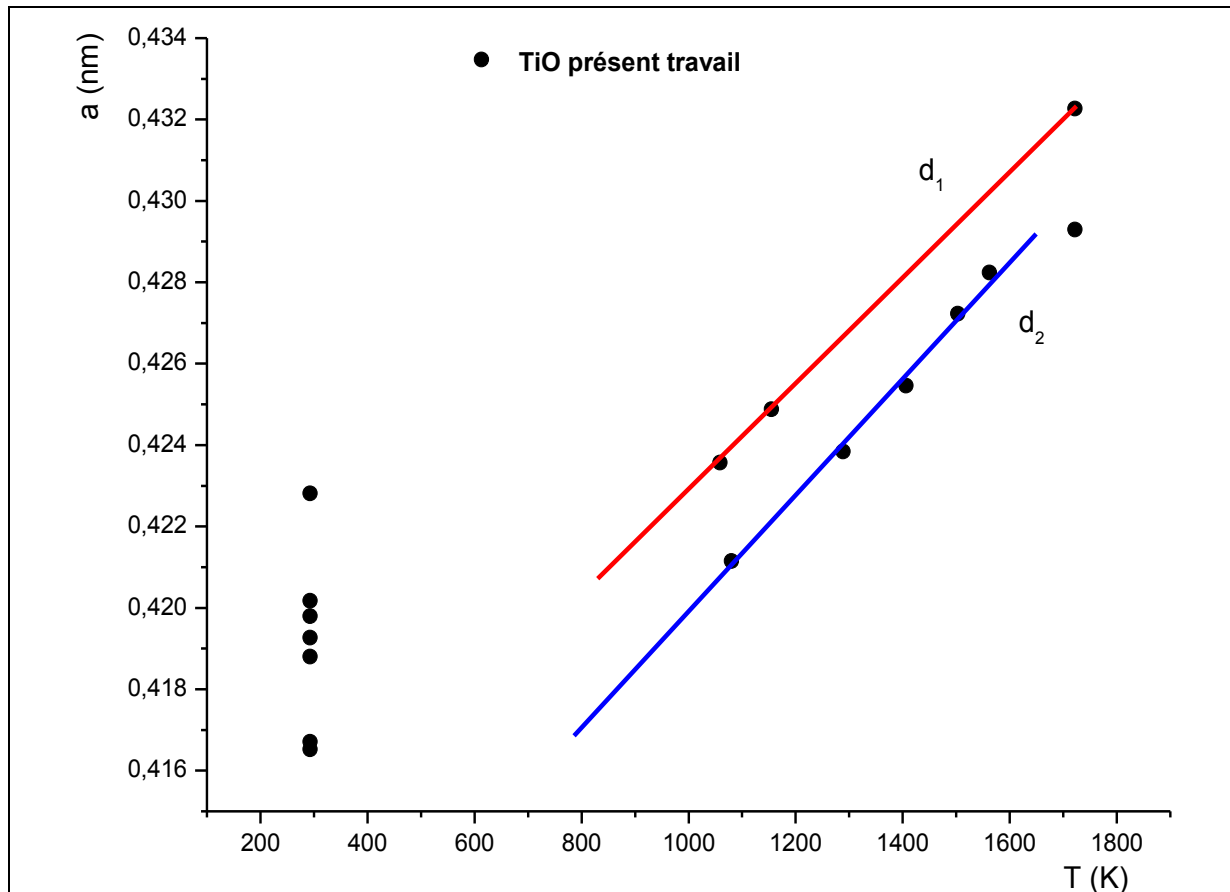


Figure IV-1 : Variation du paramètre cristallin « a » de la phase TiO cubique en fonction de la température

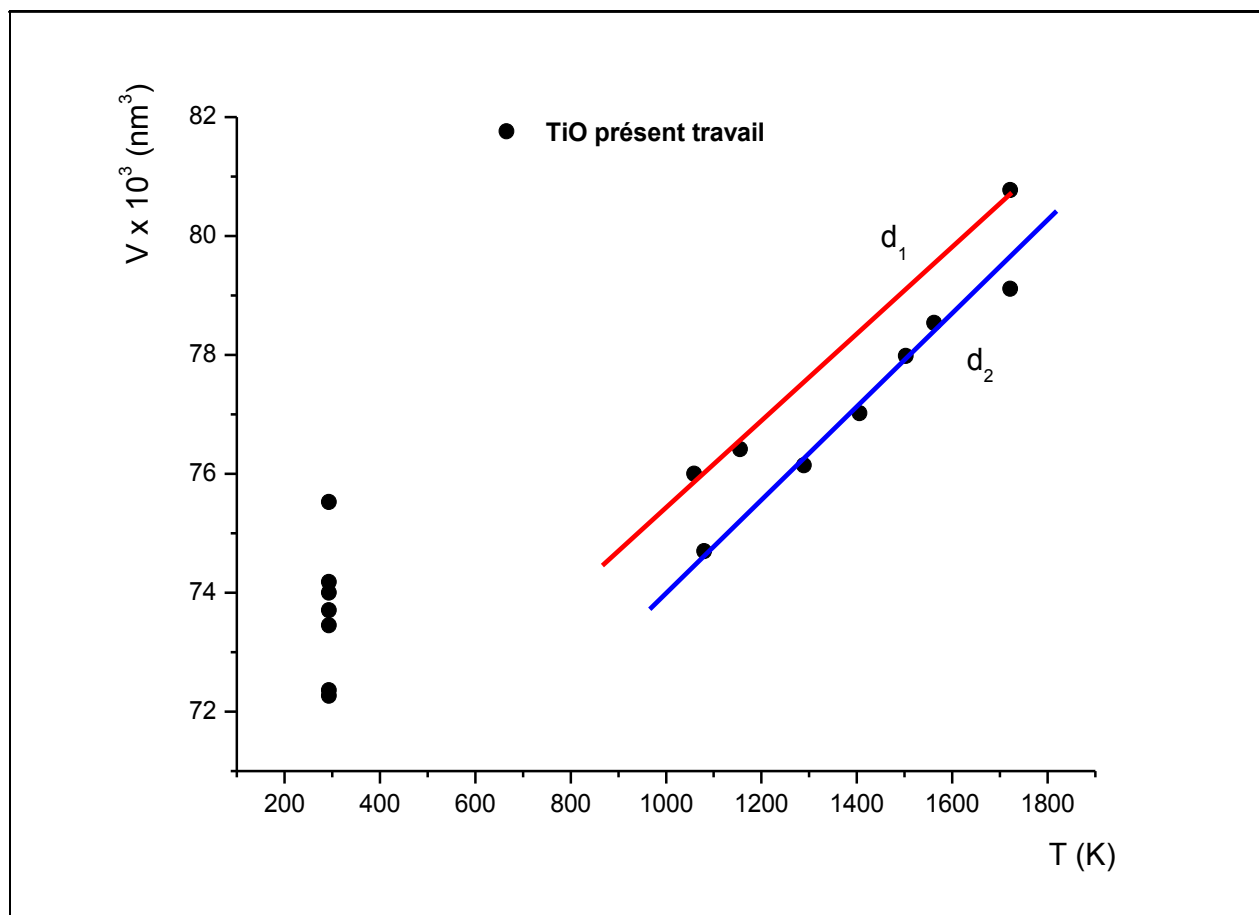


Figure IV-2 : Variation du volume « V » de la maille cubique de la phase TiO en fonction de la température

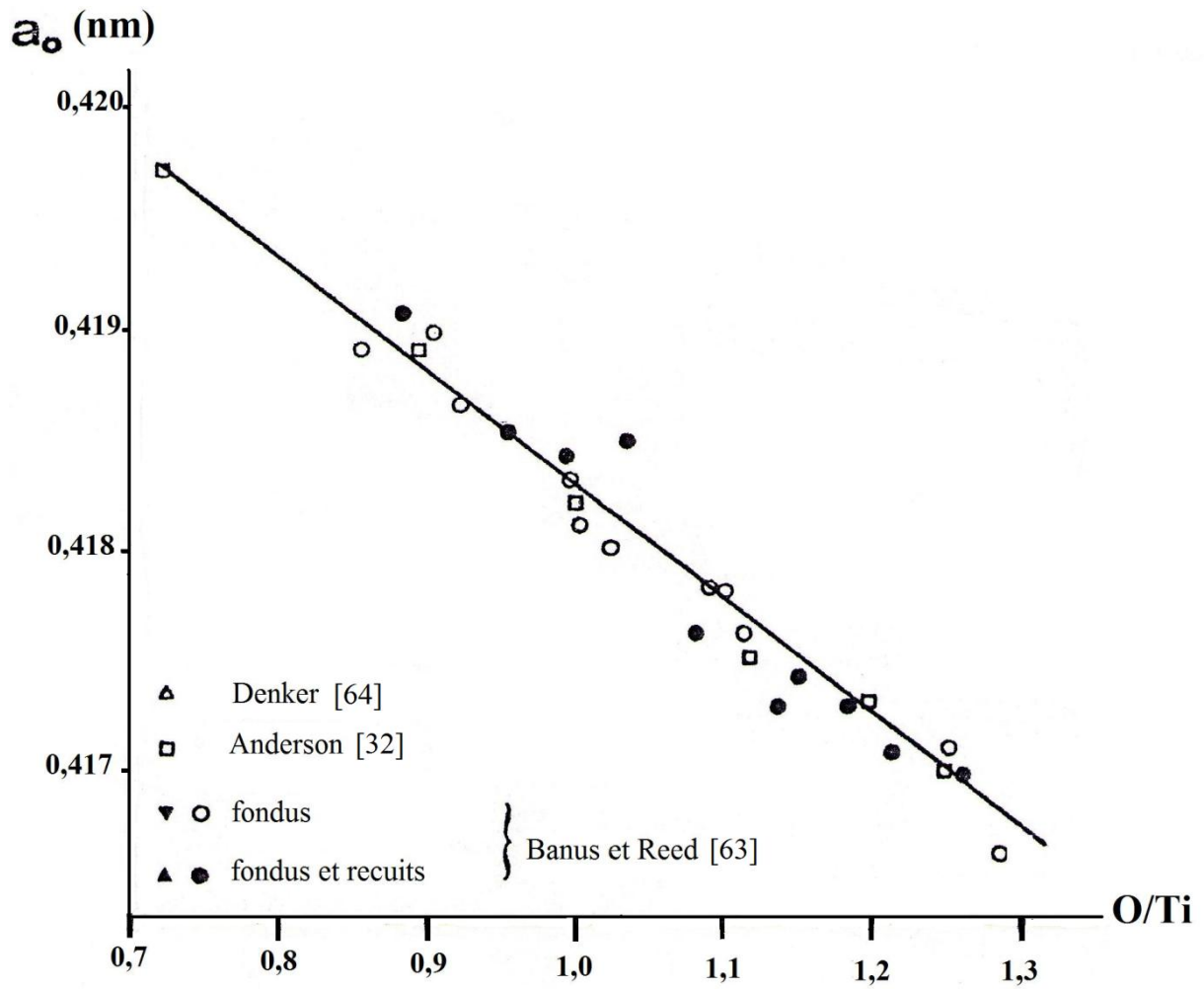


Figure IV-3 : Variation du paramètre cristallin en fonction de la composition O/Ti [63]

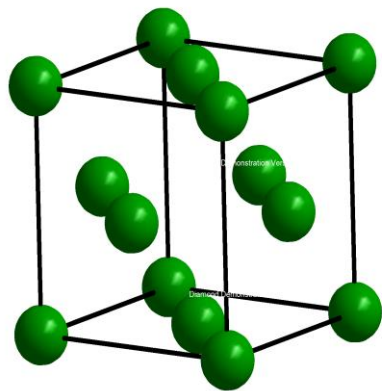
Les compositions obtenues par les deux méthodes étaient identiques, et elles sont portées dans le tableau (IV-1) qui suit:

Paramètre cristallin (nm)	Composition TiO_{1-x}
0,4165	$\text{TiO}_{1,36}$
0,4167	$\text{TiO}_{1,30}$
0,4188	$\text{TiO}_{0,90}$
0,4193	$\text{TiO}_{0,80}$
0,4198	$\text{TiO}_{0,70}$
0,4202	$\text{TiO}_{0,62}$

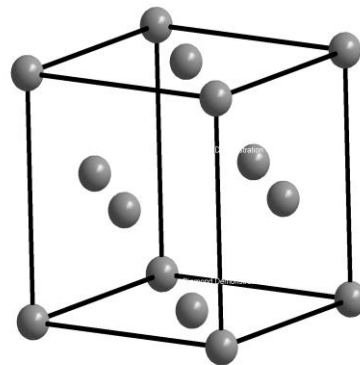
Tableau IV-1 : paramètres et compositions du monoxyde TiO_{1-x} à 293K

Nous pouvons aisément constater que nos valeurs sont bien conformes aux données représentées sur la figure IV-3. Nous remarquons alors que la composition « 1-x » est inversement proportionnelle au paramètre cristallin « a », autrement dit, la composition « 1-x » diminue au fur et à mesure que le paramètre « a » augmente, et inversement, ce qui veut dire aussi que la teneur en oxygène du TiO diminue avec l'accroissement de « a », ceci peut être expliqué comme suit :

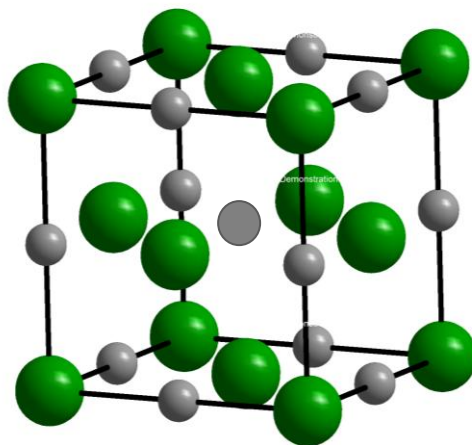
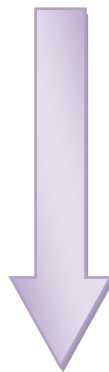
Le monoxyde de titane cubique de structure type NaCl, répond alors aux conditions de stabilité : $0,414 \leq (R_{\text{cation}} / R_{\text{anion}}) \leq 0,732$, il résulte de la superposition des deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (c.f.c) formés par les deux atomes titane et oxygène, tout deux de côté « a », comme l'illustre la figure IV-4.



Réseau c.f.c du Titane



Réseau c.f.c de l'Oxygène



Réseau c.f.c type NaCl du monoxyde de titane

Figure IV-4 : Structure cristalline du monoxyde de titane TiO

Cet empilage donne lieu à des sites octaédriques, qui sont occupés aussi bien par les atomes de titane que par les atomes d'oxygène, autrement dit chacun des deux atomes occupe les sites octaédriques du réseau c.f.c formé par l'autre atome.

Afin de déterminer le rayon de ce site, on suppose que la structure est idéale, dont la compacité est maximale ($C = 0,732$), dans ce cas, la diagonale d'une face est constituée par 3 des atomes formant le réseau c.f.c, et dont le rayon peut être déterminé comme suit :

$$R_{\text{at}} = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

Le paramètre « a », représentant la distance entre deux atomes, est la somme de deux rayons de l'atome et de deux rayons du site octaédrique, nous pouvons alors l'exprimer par la relation suivante :

$$a = 2 R_{\text{at}} + 2 R_{\text{oct}} \quad (3)$$

où

R_{at} : rayon de l'atome formant le réseau c.f.c

R_{oct} : rayon du site octaédrique

Des deux relations (2) et (3), nous déduisons : $R_{\text{oct}} = \frac{a}{4} (2 - \sqrt{2})$

d'où l'expression finale de ce rayon :

$$R_{\text{oct}} = 0,1464 \cdot a \quad (4)$$

Les rayons atomiques du titane et de l'oxygène sont respectivement : 0,146nm [65] et 0,066nm [66], si l'on considère que TiO est ionique, les rayons anioniques et cationiques seront respectivement : 0,140 [67-69] et 0,090 [67,70], dans ce cas : $(R_{\text{cation}} / R_{\text{anion}}) = (0,090 / 0,140) = 0,643$, ce rapport confirme la structure type NaCl déjà citée, où la valeur 0,643 est bien comprise entre 0,414 et 0,732, sauf que sa compacité n'est pas maximale, ce qui veut dire que les atomes sont un peu plus loin les uns des autres. De ce fait, le rayon de son site octaédrique doit être un peu plus grand que celui attendu théoriquement (La relation 4).

Les valeurs du paramètre « a » du TiO obtenu dans ce travail sont comprises entre 0,4193nm et 0,4202nm à 293K, si l'on applique la relation (4), nous aurons alors des rayons théoriques des sites octaédriques compris entre 0,061nm et 0,062nm.

Nous pouvons constater que les rayons de ces sites sont inférieurs au rayon de l'atome d'oxygène (à savoir 0,066nm) pour que cet atome puisse y loger, la taille de ces sites doivent être supérieure à la taille théorique de 6 % ou de 8 % à 293K, cette proportion est tout à fait envisageable car la compacité est moindre de 12 %.

Nous avons calculé les valeurs théoriques et réelles des rayons des sites octaédriques dont les premières ont été déterminées à partir de la relation (4) et les secondes on appliquant la suivante :

$$R_{\text{réel}} = R_{\text{théo}} + 0,12 \cdot R_{\text{théo}}$$

0,12 soit encore un écart voisin de 12%

Les valeurs du paramètre ainsi que le rayon des sites octaédriques sont présentées dans le tableau (IV-2) :

T (K)	a (nm)	R th _{oct}	R ^{reel} _{oct}
1059	0,4236	0,062	0,070
1289	0,4238	0,062	0,070
1406	0,4255	0,062	0,070
1503	0,4272	0,063	0,070
1562	0,4282	0,063	0,070
1722	0,4323	0,063	0,071

Tableau IV-2 : valeurs du paramètre cristallin et du rayon des sites octaédriques en fonction de la température

Nous constatons qu'au fur et à mesure que la température augmente, le rayon du site octaédrique augmente, cela rend l'atome d'oxygène plus libre, et de ce fait, il lui devient très facile de quitter son site et créer alors une lacune.

Selon plusieurs auteurs, le monoxyde de titane peut contenir autant de lacunes anioniques que de lacunes cationiques, dans notre cas, nous remarquons que le rayon de l'atome de titane est plus grand que le rayons du site octaédrique que nous avons calculé, cela nous mène à conclure que les lacunes obtenues ne peuvent être que des lacunes anioniques, autrement dit le monoxyde formé lors de ce travail est pauvre en oxygène et non en titane.

Cela nous permet de conclure que plus la température est importante, plus le monoxyde TiO devient moins oxygéné, on passera alors de TiO_{1+x} ($x \geq 0$) à TiO_{1-x} ($x \leq 0$).

Nous pouvons alors dire que le monoxyde TiO obtenu lors de la réduction du dioxyde TiO_2 par le titane métallique est d'abord sur-stœchiométrique au début de sa formation et sa teneur en oxygène diminue à mesure que la température augmente pour donner lieu à un monoxyde TiO sous-stœchiométrique au terme de la réduction.

Quant à la phase dont le paramètre vaut $a = 0,4227\text{nm}$, elle ne peut pas correspondre au monoxyde de titane : en effet, pour ce dernier et quelle que soit sa composition ($0,62 \leq \text{O}/\text{Ti} \leq 1,36$), son paramètre est limité dans l'intervalle : $0,4165 \leq a(\text{nm}) \leq 0,4202$.

Comme dans nos conditions expérimentales et dans des conditions similaires aux nôtres [11,13,17] il y a inévitablement du graphite, et que ce paramètre ($a = 0,4227\text{nm}$) se trouve justement compris entre celui attribué aux phases stœchiométriques TiC ($a = 0,4328\text{nm}$ [71]) et TiO ($a = 0,4183\text{nm}$ [72]), nous avons admis avec de précédents résultats (figure IV-5) [11,13,17] qu'il s'agissait d'un monocarboxyde de titane $\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$ dont la composition est la suivante :

$a = 0,4227\text{nm}$ correspond à la composition $\text{TiO}_{0,89}\text{C}_{0,11}$



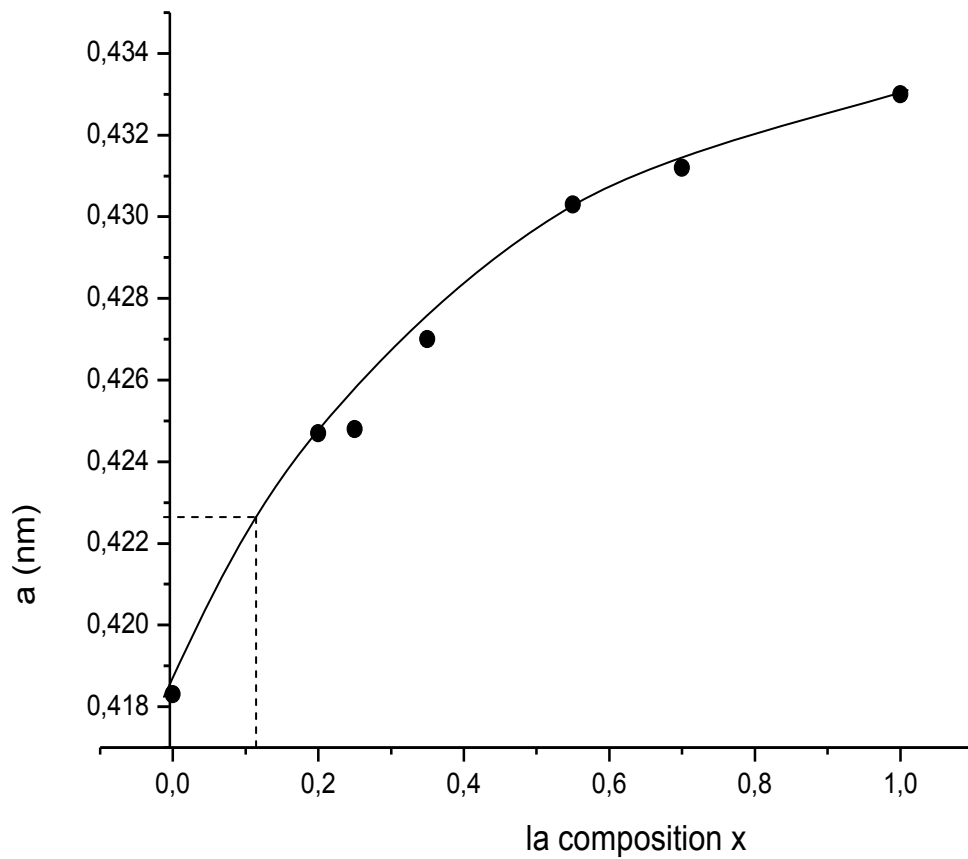


Figure IV-5 : Variation du paramètre cristallin « a » de la phase $\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$ cubique en fonction de la composition x

Conclusion générale

L'utilisation de la technique de la diffractométrie des rayons x aux hautes températures nous a permis d'envisager et d'entreprendre la réduction thermique du dioxyde de titane en utilisant, comme agents réducteurs, tour à tour, le graphite et le titane métallique.

Cette étude, in situ, nous a conduit à établir, de façon originale, les conditions expérimentales (température, pression et composition de départ) dans lesquelles la phase monoxyde de titane « TiO » se forme.

Au terme de la réduction carbothermique et compte tenu de notre exploitation des différents diffractogrammes enregistrés à différentes températures élevées, nous avons conclu que la phase « TiO » ne se formait, sous vide dynamique, qu'à partir de 1989K.

Quant au processus de réduction sous vide entretenu par le titane métallique, il nous a permis de conclure à l'abaissement drastique de la température à partir de laquelle pouvait se manifester le monoxyde de titane ; en effet, c'est à partir de 1722K voir même 1401K quand la réduction d'une mole de TiO₂ est assurée respectivement par 0,35 et 0,70 mole de titane métallique, un tel résultat était, pour nous, tout à fait prévisible puisque l'on sait, de part notre étude bibliographique, que les éléments de transition sont les meilleurs réducteurs de leurs oxydes supérieurs.

Ce travail nous a permis de déduire, sans aucune ambiguïté, que le graphite, connu pour être un excellent réducteur des oxydes des métaux, s'est révélé infiniment moins réducteur que le titane métallique au regard du dioxyde TiO₂ ; en outre, la proportion relative de titane métallique dans les échantillons de départ est d'une importance capitale dans la mesure où le doublement de cette proportion a permis un abaissement de température de 300K ; autant dire un gain énergétique absolument appréciable si ce procédé de réduction pouvait faire l'objet d'un intérêt industriel.

Ce travail nous a également permis d'étudier les variations de la composition et du paramètre cristallin de la maille élémentaire de la phase « TiO » ; les expansions thermiques se faisant alors selon deux droites bien distinctes :

$$\alpha_{a1} = 31,50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{a2} = 34,60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{v1} = 94,75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{v2} = 103,88 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Bibliographie

Bibliographie

1. M.Achour, **Doctorat Es-Sciences**, Université d'Alger (1974)
2. M.Achour, P.Delamoye et A.Pialoux, **Rev.int.Hautes temp.Réfract.**, 12(1975)273
3. M.Achour, P.Delamoye et A.Pialoux, **Rev.int.Hautes temp.Réfract.**, 12(1975)281
4. M.Achour, P.Delamoye et A.Pialoux, **Rev.int.Hautes temp.Réfract.**, 12(1975)289
5. A. Ouensanga, A.Pialoux et M.Dodé, **Rev.int.Hautes temp.Réfract.**, 11(1974)289
6. A. Ouensanga, **Doctorat Es-Sciences**, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay (1975)
7. A.Pialoux et J.Zaug, **J.nucl.mater.**, 61(1976)131
8. A.Pialoux : reactivity of solids, **Materials Science Monographs**, Volume 288, Elsevier, Amsterdam (1975)1133
9. A.Pialoux, **J.Less-common Met.**, 143(1988)219
10. A.Pialoux et M.Dodé, **J.nucl.mater.**, 56(1975)221
11. A.Afir, **Doctorat Es-Sciences**, USTHB 1998
12. N.Saoula, **Thèse de magister**, USTHB 1998
13. A.Afir, M.Achour et A.Pialoux, **J.Alloys Comp.**, 210(1994)201
14. A.Pialoux, A.Afir et M.Achour, **C.R.Acad.Sci.Paris**, tome 320, série IIb(1995)667
15. N.Saoula, A.Afir, M.Achour et A.Pialoux, **J.Soc.Alger.Chim.**, 7-2(1997)299
16. A.Afir, M.Achour et A.Pialoux, **J.Soc.Alger.Chim.**, 4(2) (1994)179
17. A.Afir, M.Achour, N.Saoula, **J.Alloys Comp.**, 288(1999)124
18. A.Pialoux, M.L.Joyeux, G.Gizeron, **J.Less-common Met.**, volume 87, 1(1982)1
19. M.Chenna, **Thèse de magister**, USTHB 2006
20. H.Chikh-Afir, **Doctorat d'état**, USTHB 2007
21. H-Chikh, A.Afir et A.Pialoux, **Ann.Chim.Sci.Metals.**, 31(2006)621
22. E.S.Bump, H.D.Kessler et M.Hensen, **Trans.Am.soc.Metals.**, 45[8], (1953)1008
23. T.H.Schofield et A.E.Bacon, **J.Inst.Metals.**, 84[2], (1955/1956)47
24. R.C.DeVeries et W.Roy, **Am.Seram.Soc.Bull.**, 33, [12], (1954)370

25. N.F.H.Bright «advances in X-rays analysis » volume 4,(1961) edité par W.M.Mueller,
Plenum press Inc., New York
26. I.Kornilov et V.V.Glasova, **Dok.Acad.Nauk SSSR**, 150[2], (1963) 313
27. P.G.Wahlbeck et P.W.Gilles, **J.Amer.Ceram.Soc.**, 49[4], (1966) 180
28. **JANAF Thermochemical tables**
* NSEDS, Publié par the American Chemical Society et the American institute of physics
for the National Bureau of Standrads, volume 4, Numero 1(1975)
* Seconde edition NSRDS-NBS, B7 (1971)
29. H.Nishiumura et H.Kimura, **J.Jpn.Indt.Met.**, 20 (1956) 589
30. H.Nishiumura et H.Kimura, **Bull.Eng.Res.Inst.**, Kyoto Univ., -(1954) 19
31. H.Nishiumura et H.Kimura, **J.Jpn.Inst.Met.**, (Sendai), 20 (1956) 524
32. S.Andersson, B.Collén, U.Kuylenstierna et A.Magnéli, **Acta Chem.Scand.**,
11(1957)1641
33. B.Holmberg, **Acta Chem.Scand.**, 16 [5], (1959) 415
34. Gusev,A.I, Disorder and long-range order in Nonstoichiometric Interstitial
compounds : transition metal carbides, Nitrides, and oxides, phys.status solidi B,
volume 163, n° 1, (1991) 17-54
35. Gusev,A.I, Fizicheskaya khimiya nestekhiometricches-kikh tugoplavkikh soedinenii
(physical chemistry of nonstoichiometric refractory compounds) , **Moscow: Nauka**,
(1991)
36. Gusev,A.I, Oreder-Disorder transformations and phase equilibria in High
Nonstoichiometric compounds, **Usp.Fiz.Nauk**, volume 170, n° 1, (2000) 3-40
37. S.Andersson, **Acta Chem.Scand.**, volume 13, n° 3, (1959) 415
38. S.Andersson, **Ark.Kem.**, 15, [21] (1960) 247
39. S.Abrink et A.Magnéli, **Acta crystallogr.**, 12 (1959) 575
40. B.F.Taylor, **J.Am.Chem.Soc.**, 68 [6] (1946) 1077
41. S.Andersson et A.Magnéli, **Naturwissenschaften**, 43 [21] (1956) 495
42. R.D.Shannon et J.A.Pask, **J.Am.Chem.Soc.**, 48 [8] (1965) 391
43. Florence Lagnel, **Doctorat ES Sciences**, Université de Paris-Sud, centre d'orsay (1998)

44. J.L.Murray et H.A.Wriedt, **Bulletin of Alloy Phase Diagram**, [8] (1987) 148
45. A.Dschanvres et B.Raveau , **Rev.Chem.Min.**, 5 (1968) 201
46. I.Cadoff et J.P.Nielsen, Titanium-carbon phase diagram, **J.Met.**, 2 (1953) 248
47. R.L.Bickerdike et G.Hughes, An Examination of part of the titanium-carbon system, **J.Less-Common Met.**, 1 (1959) 42
48. A.Pialoux, **Doctorat Es-Sciences**, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay (1973)
49. A.Pialoux et M.Dodé, **Rev .Int.Hautes temp.Réfract.**, 8 (1971) 155
50. B.Riley, **Rev.Int. Hautes temp.Réfract.**, 3 (1966) 327
51. A.Pialoux , **J.Nucl.Matr.**, 74 (1978) 328
52. A.Guinier, « **Etude des transformations cristallines à haute température** » **Colloque Internationaux**, CNRS, N°205 (1971) 17
53. C.Kittel « **Physique de l'état solide** » **Dunod Université**, 5° édition, Paris (1983)
54. **ASTM**, N° 21-1272 (1969)
55. **ASTM**, N° 21-1276 (1969)
56. **ASTM**, N° 11-193 (1951)
57. **ASTM**, N° 18-1402 (1664)
58. **ASTM**, N° 23-606 (1969)
59. **ASTM**, N° 10-63 (1958)
60. **ASTM**, N° 27-905 (1971)
61. **ASTM**, N° 11-217 (1957)
62. R.Tetot, **Doctorat Es-Sciences**, Université de Paris XI, Centre d'Orsay
63. M.D.Banus et T.B.Reed « **Proceeding of the institute for advanced on the chemistry of extended defects in non metallic solid** », (1970), 488 edité par L.E.Yring et M.O.Keeffe, north.holland publishing compagny, Amsterdam
64. S.P.Denker, **J.Appl.Phys.**, 37 [1], (1966) 142
65. p. 117 in Derek W. Smith. **Inorganic Substances: A Prelude to the Study of Descriptive Inorganic Chemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, (1990).

66. Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán, and Santiago Alvarez. "Covalent Radii Revisited." **Dalton Transactions**, number 21, (2008) 2832–2838
67. Gregory S. Rohrer. Structure and Bonding in Crystalline Materials. **Cambridge: Cambridge University Press**, (2001) 478.
68. Francis S. Galasso. Structure and Properties of Inorganic Solids. **Oxford: Pergamon Press**, (1970) 10.
69. Linus Pauling. The Nature of the Chemical Bond, 3rd edition. **Ithaca, NY: Cornell University Press**, (1960) 514.
70. Linus Pauling. The Nature of the Chemical Bond, 3rd edition. **Ithaca, NY: Cornell University Press**, (1960) 518.
71. E.K.Storm "**The refractory carbides**" Academic Press, New York, 1967
72. N.A.Ivanov et L.P.Andreeva, **Sov.Pow.Met.Ceram.**, 17[8] (1978) 613



ANNEXE

Tableau 1: Résultats relatifs à l'échantillon E1 de composition initiale (TiO₂ + 0,7 C) traité à chaud sous vide dynamique

T (K)	t (mn)	P (Pa)	Les phases présentes
293		à l'air	TiO ₂ anatase Graphite TiO ₂ rutile
chauffage 1			
1215	30	0,67	TiO ₂ anatase↓ Graphite TiO ₂ rutile
1232	10	0,27	TiO ₂ anatase↓ Graphite TiO ₂ rutile ↑
trempe 1		1,33 10 ⁻⁴	TiO ₂ anatase↓ graphite TiO ₂ rutile
chauffage 2			
1475	30	0,67	Ti ₅ O ₉ graphite β-Ti ₃ O ₅
1610	45	0,27	Ti ₅ O ₉ Ti ₄ O ₇ β-Ti ₃ O ₅ graphite
1711	15	1,33	Ti ₄ O ₇ β-Ti ₃ O ₅ graphite
1786	10	5,33	γ-Ti ₃ O ₅ β-Ti ₃ O ₅ graphite Ti ₂ O ₃
trempe 2 depuis 1733 K et pastillage de E 1			
293		1,33 10 ⁻³	Ti ₄ O ₇ α-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ graphite
chauffage 3			
1829	30	2,67	Ti ₂ O ₃ TiOC graphite
			Ti ₂ O ₃ TiOC
trempe 3 293		1,33 10 ⁻⁴	Ti ₂ O ₃ TiOC TiO: a = 0,42 nm V = 74,18 10 ⁻³ nm ³
face de travail après polissage		à l'air	TiOC TiO : a = 0,4200 nm V = 73,70 10 ⁻³ nm ³

Tableau 2: Résultats relatifs à l'échantillon E2 de composition initiale (0,65 TiO₂ + 0,35 α-Ti) traité à chaud sous vide dynamique

T (K)	t (mn)	P (Pa)	Les phases présentes
293		1,33 10 ⁻⁴	TiO ₂ anatase TiO ₂ rutile α- Ti graphite
trempe 1 293			Ti ₁₀ O ₁₉ , Ti ₉ O ₁₇ , Ti ₈ O ₁₅ , Ti ₇ O ₁₃ , Ti ₆ O ₁₁ graphite α- Ti
chauffage 2			
1502	75	0,09	Ti ₄ O ₇ β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ graphite
1502		0,09	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃
1561	30	0,13	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃
1615	50	0,11	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃
1668	20	0,13	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ TiOC
chauffage 3			
1722	90	0,09	Ti ₂ O ₃ TiOC
trempe 3 293		1,33 10 ⁻⁴	TiOC Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O ₃ '
face 2		10 ⁻⁵	TiOC Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O ₃ ' TiO : a = 0,42 nm V = 75,52 10 ⁻³ nm ³
face de travail après polissage		10 ⁻⁵	Ti ₂ O ₃ TiOC

Tableau 3: Résultats relatifs à l'échantillon E3 de composition initiale (0,65 TiO₂ + 0,35 α-Ti) traité à chaud sous vide dynamique

T (K)	t (mn)	P (Pa)	Les phases présentes
293		0,13	TiO ₂ anatase TiO ₂ rutile α- Ti
			Ti ₁₀ O ₁₉ , Ti ₉ O ₁₇ , Ti ₈ O ₁₅ , Ti ₇ O ₁₃ , Ti ₆ O ₁₁ graphite
chauffage 1			
1722	120	0,11	Ti ₂ O ₃ TiO : a = 0,43 nm V = 80,77 10 ⁻³ nm ³
trempe 1 293		1,33 10 ⁻⁴	Ti ₂ O ₃ TiOC
face de travail après polissage		10 ⁻⁵	Ti ₂ O ₃ TiO : a = 0,42 nm V = 72,37 10 ⁻³ nm ³
293		10 ⁻⁵	Ti ₂ O ₃ TiO : a = 0,42 nm V = 72,26 10 ⁻³ nm ³
chauffage 2			
1080	105	0,07	Ti ₂ O ₃ TiOC TiO : a = 0,42 nm V = 74,70 10 ⁻³ nm ³
1294	20	0,13	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ TiOC
trempe 2 293			β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ TiOC

Tableau 4: Résultats relatifs à l'échantillon E4 de composition initiale (0,35 TiO₂ + 0,7 α-Ti) traité à chaud sous vide dynamique

T (K)	t (mn)	P (Pa)	Les phases présentes
293			TiO ₂ anatase TiO ₂ rutile α- Ti graphite
chauffage 1			
1080		1,33 10 ⁻⁴	TiO ₂ anatase TiO ₂ rutile α- Ti graphite
trempe 1 293		1,33 10 ⁻⁴	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O
chauffage 2			
1288	10	0,11	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ graphite
1406	60	0,07	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ graphite TiO : a = 0,43 nm V = 77,02 10 ⁻³ nm ³
1505	30	0,13	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ graphite TiO : a = 0,43 nm V = 77,98 10 ⁻³ nm ³
1615	15	0,13	Ti ₂ O ₃ TiOC graphite
trempe 2 293		1,33 10 ⁻⁴	Ti ₂ O ₃ TiOC graphite γ-Ti ₃ O ₅
face de travail après polissage			β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O TiOC TiO : a = 0,42 nm V = 73,45 10 ⁻³ nm ³
chauffage 3			
1058	90	0,05	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O TiO : a = 0,42 nm V = 76,01 10 ⁻³ nm ³

Suite du tableau 4 :

T (K)	t (mn)	P (Pa)	Les phases présentes
1155	60	0,13	Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O Graphite TiO : a = 0,42 nm V = 76,42 10 ⁻³ nm ³
1288	30	0,13	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ Graphite TiO : a = 0,42 nm V = 76,14 10 ⁻³ nm ³
chauffage 4			
1460	45	0,04	β-Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃ Graphite TiOC
2050	20	0,11	Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O Graphite TiO : a = 0,43 nm V = 78,54 10 ⁻³ nm ³
1695	15	0,13	Ti ₂ O ₃ TiOC Graphite
trempe 4 293		0,13	Ti ₂ O ₃ TiOC graphite
face de travail après polissage		10 ⁻⁵	Ti ₂ O ₃ Ti ₂ O TiO : a = 0,42 nm V = 74,00 10 ⁻³ nm ³

LISTES DES FIGURES

PAGE

Figure I.1 : Diagramme des phases du système titane-oxygène	9
Figure I.2 : Diagramme des phases du système titane-carbone	10
Figure II-1 : Four pour rayons X	18
Figure II-2 : Coupe médiane du four : vue de face	19
Figure II-3 : Coupe transversale de la chambre et du couvercle :	
Vue de dessus	20
Figure III-1 : Diffractogramme enregistré à 293K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition ($\text{TiO}_2 + 0,7 \text{ C}$)	29
Figure III-2 : Diffractogramme enregistré à 2005K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition ($\text{TiO}_2 + 0,7 \text{ C}$)	31
Figure III-3 : Diffractogramme enregistré à 1502K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition ($0,65 \text{ TiO}_2 + 0,35 \alpha\text{-Ti}$)	33
Figure III-4 : Diffractogramme enregistré à 1722K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition ($0,65 \text{ TiO}_2 + 0,35 \alpha\text{-Ti}$)	34
Figure III-5 : Diffractogramme enregistré à 1502K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition ($0,35 \text{ TiO}_2 + 0,7 \alpha\text{-Ti}$)	37
Figure III-6 : Diffractogramme enregistré à 1615K, sous vide dynamique, sur la pastille de composition ($0,35 \text{ TiO}_2 + 0,7 \alpha\text{-Ti}$)	38
Figure IV-1 : Variation du paramètre cristallin « a » de la phase TiO cubique en fonction de la température	43
Figure IV-2 : Variation du volume « V » de la maille cubique de la phase TiO en fonction de la température	44
Figure IV-3 : Variation du paramètre cristallin en fonction de la composition O/Ti	45
Figure IV-4 : Structure cristalline du monoxyde de titane TiO	47
Figure IV-5 : Variation du paramètre cristallin « a » de la phase $\text{TiO}_{1-x} \text{C}_x$ cubique	51
en fonction de la composition x	