

N° D'ORDRE : 07 / 2007 -/ CH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie
Houari Boumediene



FACULTE DE CHIMIE

THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT D'ETAT

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique

Par :

Mme CHIKH-AFIR Houria

Sujet :

**ETUDE DES PROPRIÉTÉS DU TANTALE MÉTALLIQUE
AUX HAUTES TEMPÉRATURES PAR DIFFRACTION DES
RAYONS-X IN SITU ET SOUS PRESSION CONTRÔLÉE**

Soutenue publiquement le : 03 / 11 / 2007 , devant le Jury composé de :

Mr. KESSAISSIA Zoubir	Professeur	USTHB	Président
Mr. AFIR Arezki	Maître de conf.	USTHB	Directeur de thèse
Mr. BOUMERZOUG Zakaria	Professeur	U.BISKRA	Examineur
Mr. BRADAI Djamel	Professeur	USTHB	Examineur
Mr. CHELGHOUM Chabane	Professeur	USTHB	Examineur
Mr. KHOUIDER Ali	Professeur	USTHB	Examineur
Mr. BERGHEUL Saïd	Maître de conf.	U.BLIDA	Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et sincères remerciements à Monsieur AFIR Arezki pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche.

Durant ma formation, j'ai pu profiter de son expérience et approfondir ainsi mes connaissances dans les domaines de la cristallographie et de la chimie physique.

Je remercie Monsieur le Professeur KESSAISSIA Zoubir de m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen.

Je remercie Monsieur le Professeur CHELGHOUM Chabane pour toute l'aide morale qu'il a su me témoigner durant cette formation et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de ce jury d'examen.

Je remercie Monsieur le professeur BOUMERZOUG Zakaria qui nous a fait l'honneur de se déplacer afin d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur BERGHEUL Said, Maître de conférences qui a également accepté de se déplacer afin d'examiner ce travail.

Monsieur le Professeur BRADAI Djamel nous a témoigné à maintes reprises sa sympathie et sa disponibilité, je le remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime autant de remerciements à Monsieur le Professeur KHOUIDER Ali d'avoir répondu positivement à la demande de juger ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur OUZANE Rachid pour son soutien et sa compréhension.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	Page 1
---	---------------

CHAPITRE II : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	Page 4
---	---------------

II-1 : Le système Tantale – Carbone – Oxygène	Page 5
---	--------

II – 11 : Le système Tantale – Carbone	Page 5
--	--------

II – 12 : Le système Tantale – Oxygène	Page 7
--	--------

II-2 : Les transformations de phases	Page 9
--------------------------------------	--------

CHAPITRE III : DESCRIPTION DU FOUR POUR RAYONS-X	Page 11
---	----------------

III- 1 : Appareillages annexes	Page 16
--------------------------------	---------

III – 11 : Dispositif de vide et de mesure de pressions.	
--	--

III – 12 : Ensemble chauffage - mesure des températures.	
--	--

III- 2 : Enregistrement des diffractogrammes	Page 17
--	---------

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA DIFFRACTION X	Page 18
---	----------------

CHAPITRE V : PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....Page 22

V-1 : Les produits de départ.

V-2 : Mode opératoire..

V-3 : Exploitation des résultats.

CHAPITRE VI : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....Page 25

CHAPITRE VII : EXPLOITATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS.....Page 52

VII-1 Réactivité du tantale métallique sous vide.

VII-11 Modèle I (de Kofstad et de Bouzouita).....Page 54

VII-12 Modèle II (de Chrysanthou).....Page 56

VII-13 Modèle III (Présent travail).....Page 58

VII-2 Etude des phases formées.....Page 63

VII-21 La phase métallique α - tantale.....Page 63

VII-22 Le pentaoxyde de ditantale Ta_2O_5Page 68

VII-23 L'hémi-carbure de tantale Ta_2CPage 78

VII-24 La phase monocarbure de tantale $TaCx$Page 83

CHAPITRE VIII : CONCLUSION.....Page 88

CHAPITRE IX : BIBLIOGRAPHIE.....Page 91

CHAPITRE X : ANNEXE (DOMAINE DE STABILITE DES PHASES).....Page 94

CHAPITRE I

INTRODUCTION.

I - INTRODUCTION.

Le comportement du tantale métallique en présence d'agents oxydants a fait l'objet de nombreuses investigations qui ont conduit à des résultats contradictoires et controversés tant du point de vue cinétique que sur le plan structural, un nombre variable d'étapes réactionnelles ayant été proposé pour rendre compte du phénomène d'oxydation de ce métal.

Ainsi, plusieurs études ont été consacrées à l'oxydation du tantale dans de l'oxygène ou dans de l'air [1-6] à l'issue desquelles il a été établi que cette oxydation était un phénomène très complexe fortement dépendant de la température et de la pression.

Il existe également des travaux similaires effectués sous d'autres atmosphères ; c'est le cas avec la vapeur d'eau [7], le dioxyde de carbone [8-10] ou le monoxyde de carbone [11].

Les résultats publiés à ce jour montrent clairement que les mécanismes réactionnels proposés pour rendre compte de la réactivité du tantale métallique n'étaient pas bien connus et diffèrent d'un auteur à un autre.

Il faut souligner ici que tous les mécanismes proposés dans la bibliographie l'ont été à partir d'analyses et d'identifications faites sur des produits trempés.

Comme il se manifeste souvent des contradictions entre les informations obtenues directement à chaud et celles qui résultent des examens de produits trempés, contradictions qui peuvent être à l'origine de la controverse dont il est question, nous avons estimé utile d'entreprendre la présente étude relative au comportement thermique du tantale métallique sous vide entretenu et sous pression contrôlée de monoxyde de carbone en utilisant la technique de diffractométrie des rayons X aux hautes températures.

Les diffractogrammes ainsi enregistrés ‘in situ’ concernent une mince couche de l'échantillon examiné. Comme cette fine couche superficielle est justement celle qui réagit le plus vite avec la phase gazeuse, nous sommes en droit d'espérer une identification précise des composés qui se forment au moment même où le métal réagit à chaud et d'apporter ainsi des précisions sur le mécanisme réactionnel qui se déroulerait réellement à chaud.

Cette technique de choix qui permet des investigations directement à chaud a antérieurement été utilisée avec succès pour illustrer la complémentarité si longtemps recherchée entre la radiocristallographie, la thermodynamique et la réactivité des solides. Il s'agit des études relatives au comportement thermique du niobium [12], de la réduction carbothermique des dioxydes de zirconium [13], de hafnium [14], de thorium [15], et de titane [16-19].

Ce travail se justifie également par le fait que notre investigation bibliographique a révélé que le système tantale – oxygène – carbone n'a jamais été étudié par diffraction X à chaud.

CHAPITRE II

DONNEES

BIBLIOGRAPHIQUES.

II-1 Le Système Tantale - Carbone - Oxygène.

II – 11 Le système Tantale - Carbone.

Le système tantale - carbone a fait l'objet de très nombreuses investigations qui se trouvent bien résumées dans les ouvrages de Storms [20] ou de Toth [21] et dans l'article de Frisk et al [22].

D'après ce qui précède, le système tantale - carbone comporte uniquement trois phases (figure 1) : l'hémicarbure Ta_2C_x , le monocarbure TaC_x et la phase Ta_4C_{3-x} dite phase 'zêta'. Chacune de ces trois phases se caractérise par un assez large domaine de composition dont les limites, imprécises du reste, varient d'un auteur à un autre.

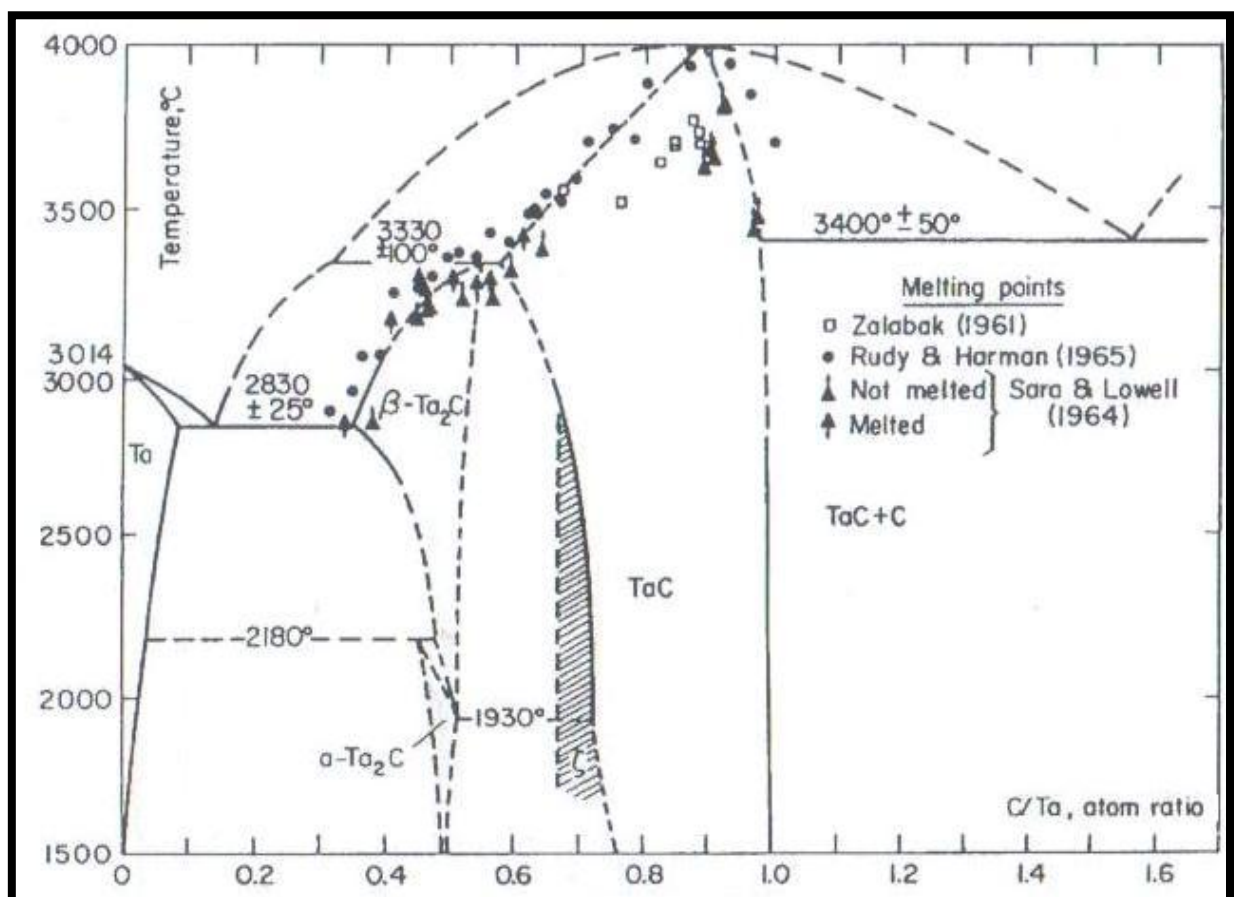


Figure 1 : Diagramme des phases du système tantale – carbone [20].

a) La phase métallique.

Sous sa forme stable, dite α , le tantale métallique cristallise dans le système cubique centré et peut dissoudre dans ses sites interstitiels octaédriques jusqu'à 7,5 % atomique de carbone ; il possède un point de fusion élevé ($\approx 3300\text{K}$).

b) La phase hémicarbure de tantale Ta_2C_x .

Cette phase se caractérise par deux polymorphismes et une température de transition qui se situe entre 2123 et 2453K.

Les 2 variétés polymorphiques, qui sont notées α (basse température) et β (haute température), cristallisent respectivement dans la symétrie hexagonale compacte type C_6 (α) et L'_3 (β).

La structure C_6 résulte de la mise en ordre des atomes de carbone dans la structure mère L'_3 : c'est la raison pour laquelle la variété α est considérée comme une surstructure de la variété β .

L'hémicarbure Ta_2C_x possède un point de fusion élevé dont la valeur, qui est comprise entre 3600K et 3773K, dépend de la composition ' x ' ($0,36 \leq x \leq 0,5$).

c) La phase 'zêta'.

Elle se forme à partir du monocarbure de tantale le plus sous stoechiométrique. Elle est considérée comme métastable : c'est pourquoi elle a rarement été observée et n'a, à notre connaissance, jamais fait l'objet d'une investigation poussée ; c'est sans doute cela qui explique l'absence de toute donnée structurale la concernant, hormis son hypothétique composition en carbone qui varie de 38 à 39 % atomique.

d) La phase monocarbure de tantale TaC_x .

Le monocarbure de tantale TaC_x cristallise dans une maille cubique à faces centrées type NaCl et se caractérise par un vaste domaine de stabilité ($0,58 \leq x \leq 1$) qui explique l'étendue de l'intervalle de son haut point de fusion (3800K à 4258K).

Son paramètre cristallin 'a' varie, en fonction de la composition 'x', selon la loi linéaire bien connue de Végard : $a \text{ (nm)} = 0,429087 + 0,01673 x$ [19]

II – 12 Le système tantale - oxygène.

Le système tantale – oxygène comporte plusieurs oxydes : Ta_4O , Ta_2O , TaO , TaO_2 et Ta_2O_5 . Cependant, seule le pentaoxyde Ta_2O_5 a été formellement identifié par plusieurs auteurs, c'est la raison pour laquelle le diagramme des phases de ce système (figure 2) ne contient pas les autres oxydes.

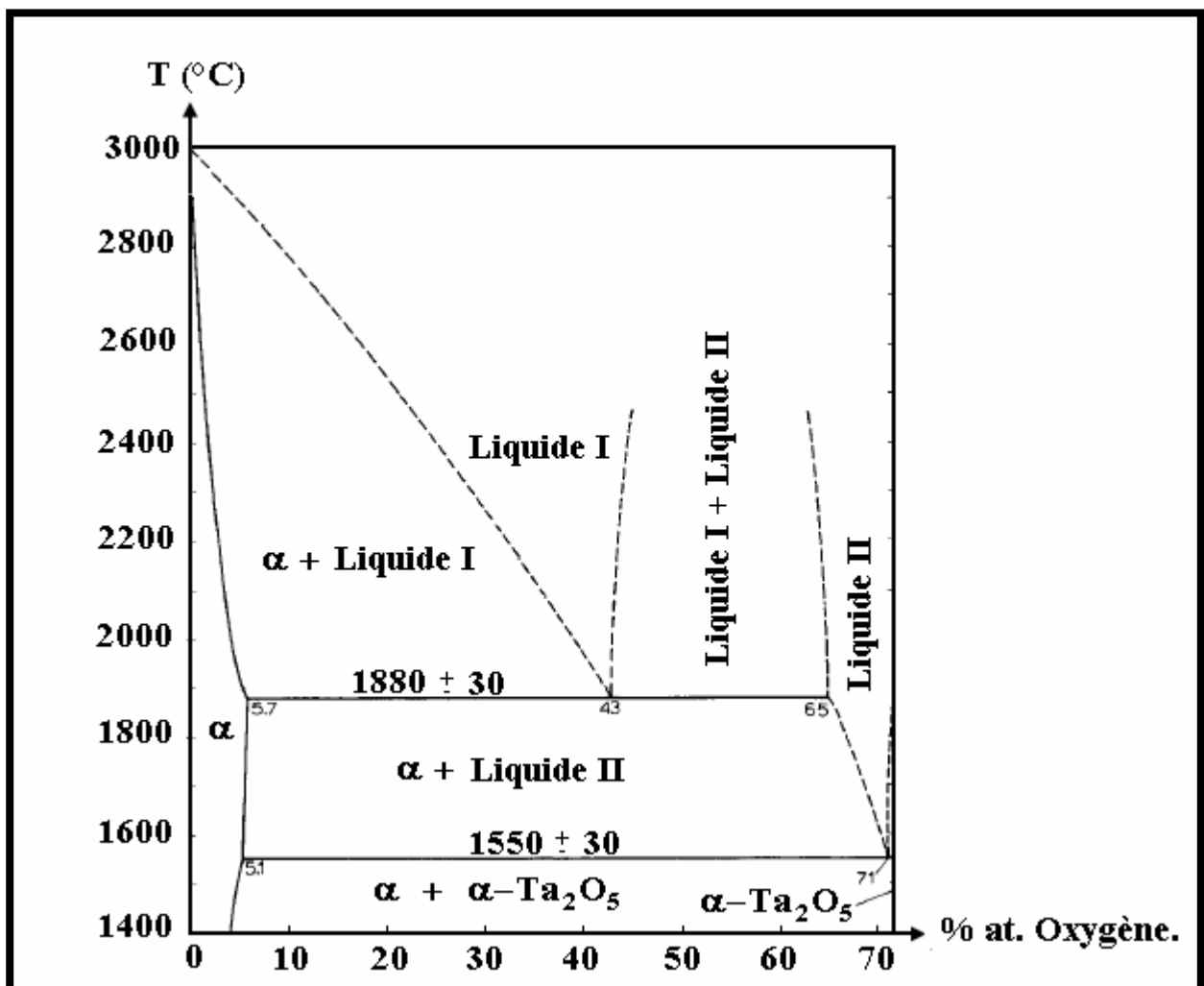


Figure 2 : Diagramme des phases du système tantale – oxygène [23]

Les caractéristiques cristallines des différents oxydes sont les suivantes :

- Le sous oxyde Ta_4O cristallise dans une maille élémentaire orthorhombique de paramètres cristallins : $a = 0,7194 \text{ nm}$, $b = 0,3266 \text{ nm}$ et $c = 0,3204 \text{ nm}$.
- Le sous oxyde Ta_2O est également de symétrie orthorhombique, ses paramètres cristallins valent : $a = 0,529 \text{ nm}$, $b = 0,492 \text{ nm}$, $c = 0,315 \text{ nm}$.
- Le monoxyde TaO qui cristallise dans une maille cubique c.f.c ($a = 0,4422 \text{ nm}$).
- Le dioxyde TaO_2 de maille tétragonale : $a = 0,4709 \text{ nm}$ et $c = 0,3065 \text{ nm}$.
- Le pentaoxyde Ta_2O_5 qui existe sous deux formes allotropiques : la variété basse température ou β - Ta_2O_5 orthorhombique et la variété haute température α - Ta_2O_5 de symétrie monoclinique ou tétragonale.

La transition entre ces deux variétés est réversible et se situe entre 1593K et 1634K.

II -2 Les transformations de phases [24, 25].

Une transformation allotropique est une transformation qui permet à un élément chimique pur ou à un alliage homogène de passer d'une forme à une autre sous l'effet d'une contrainte extérieure comme par exemple la variation de température.

Cette transformation s'accompagne systématiquement d'une modification des spectres de diffraction X qui résulte à la fois du changement de symétrie et de celui des dimensions de la maille élémentaire.

Sous l'effet des traitements thermiques, les matériaux solides peuvent être le siège de transformations structurales qu'il convient de bien identifier.

Généralement, les transformations de phases se définissent quantitativement par les variations que subissent certaines grandeurs intensives (telles que la température T , le champ électrique E) et qualitativement par le changement de symétrie qui accompagne la transformation.

Du point de vue strictement thermodynamique, il est distingué deux types de transformation : Les transformations de premier ordre et celles du second ordre.

a) **Transformation du premier ordre**

b)

C'est une transition qui s'accompagne de discontinuité dans les variations thermiques des dérivées premières de l'énergie libre G du système formé par les deux variétés allotropiques.

Comme
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

et que
$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] = H$$

On dira simplement qu'une transition est du premier ordre s'il existe une discontinuité dans les variations thermiques de l'entropie ou de l'enthalpie du système ; cette discontinuité a lieu au voisinage de la température de transition.

b) **Transformation du second ordre**

Ici la discontinuité concerne les variations thermiques des dérivées secondes de l'énergie libre ; les dérivées premières étant, elles, continues.

Cette discontinuité est visible principalement dans les variations thermiques des chaleurs spécifiques.

Plus généralement, une transformation est d'ordre ' n ' si les dérivées d'ordre n de l'énergie libre présentent des discontinuités, les dérivées d'ordre inférieur à ' n ' étant elles, continues.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DU FOUR POUR RAYONS-X.

III - DESCRIPTION DU FOUR POUR RAYONS-X.

La partie expérimentale du présent travail a été réalisée à l'université de Paris Sud (centre d'Orsay) ; elle a nécessité l'utilisation d'un four pour rayons X original conçu et réalisé par Monsieur le Professeur André Pialoux [26].

Pour une bonne compréhension des manipulations, nous nous proposons d'en faire une description sommaire, les figures 3 à 5 en sont une représentation.

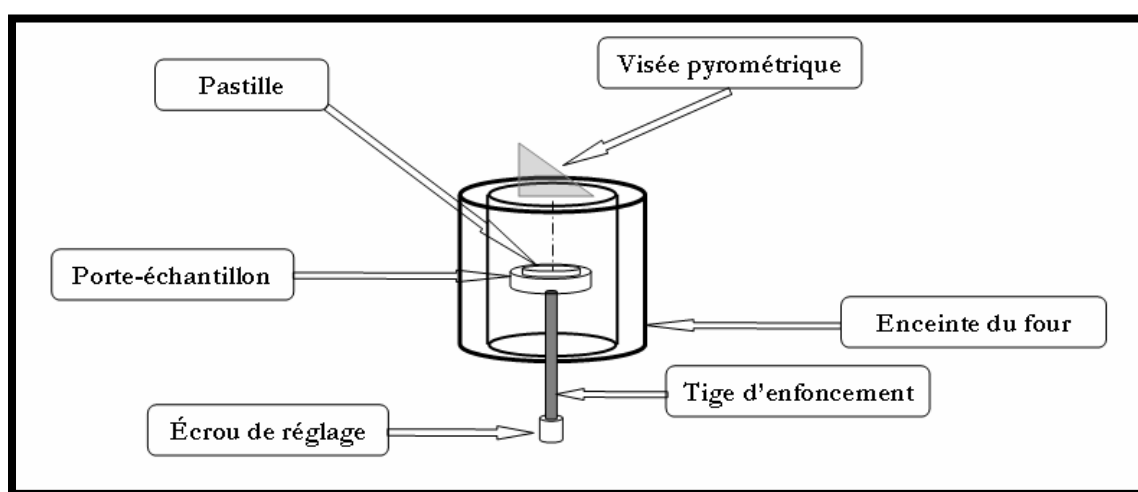


Figure 3 : Schématisation du four.

L'enceinte du four (figures 4 et 5) est constituée par un cylindre de cuivre massif à l'intérieur duquel a été creusée une cavité où se logera le résistor de graphite entouré de ses écrans ; elle est percée de deux trous cylindriques A et B, diamétralement opposés, par où peuvent passer deux électrodes en laiton munies d'écrans E_1 et E_2 .

En vue du passage des rayons X incidents et diffractés, enceinte, résistor et écrans comportent deux fentes F_1 et F_2 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.

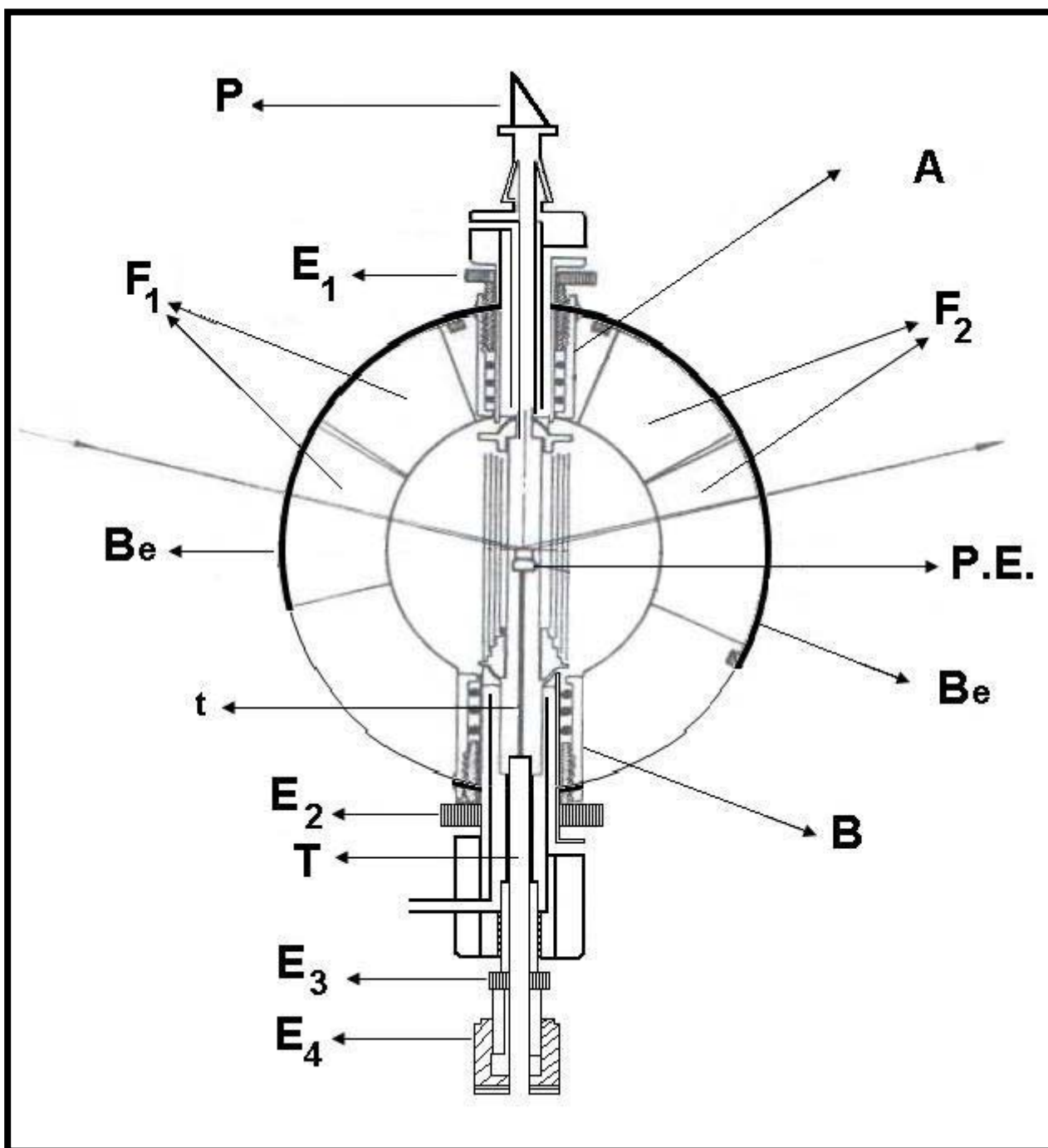


Figure 4 : Coupe médiane du four. Vue de face.

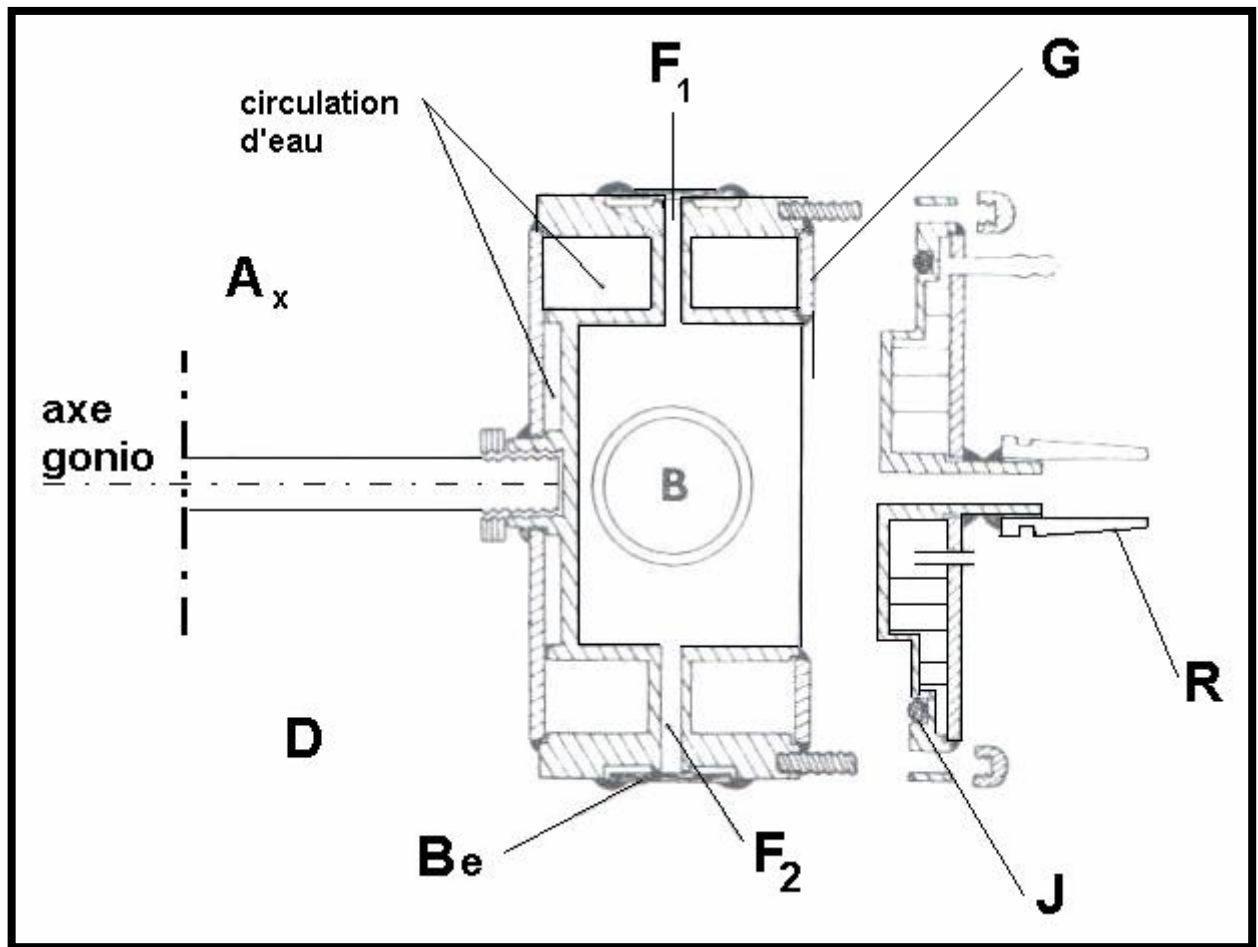


Figure 5 : Coupe transversale de la chambre et du couvercle. Vue de dessus.

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 E_3 et E_4 , conçu pour permettre le réglage de l'enfoncement du porte échantillon aussi bien à froid qu'à chaud de sorte que l'échantillon soit irradié en permanence par le faisceau incident de rayons X.

L'enceinte du four 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 un plan vertical, à l'axe d'un goniomètre Philips PW1050 monté sur une unité diffractométrique Philips PW 1011 à anticathode de cuivre. Il faut souligner qu'avec ce dispositif, il est facile d'aligner l'axe du faisceau de rayon 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 E_4 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 E_4 .

Par construction, il n'est possible d'obtenir des spectrogrammes que dans le domaine angulaire 2θ ($0 - 135^\circ$) ; cependant cet intervalle est assez suffisant aussi bien pour identifier les nouvelles phases qui apparaissent que pour évaluer avec une très bonne précision les variations de leurs paramètres cristallins.

III -1 Appareillages annexes.

III – 11 Dispositif de vide et de mesure de pressions.

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 MacLeod, 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.

III- 12 Ensemble chauffage - mesure des températures.

Le four est alimenté en basse tension à l'aide d'un transformateur branché lui-même sur 2 transformateurs variables montés en série et reliés à la tension stabilisée du réseau urbain de 220 volts. Comme la température du four dépend de la puissance consommée, un étalonnage est donc nécessaire.

Le débit d'eau qui assure le refroidissement des parois du four est de 700 litres par heure ; la température de l'eau à la sortie n'augmente que de 4° quand l'échantillon passe de la température ambiante à 2273K.

Un dispositif de sécurité coupe le courant dès que la pression en eau diminue.

D'après les nombreux résultats obtenus avec cet appareillage [26-29], la température de l'échantillon (donc de son pouvoir émissif) ne dépend que de la puissance dissipée dans le résistor et l'on estime que la variation de la température à sa surface ne dépasse pas 10K aux hautes températures.

La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique MECI-PM-130, avec une précision égale à ± 30 K entre 1073 et 2300 K.

Comme la température de la pastille ne dépend que de la puissance électrique dissipée dans le résistor, l'étalonnage température vraie / puissance consommée a été effectué en utilisant une pastille de graphite comme surface émissive.

Le pyromètre étant fourni étalonné par rapport au corps noir, une correction est donc nécessaire pour tenir compte de l'émissivité réelle du graphite et de l'absorption par les différents éléments optiques traversés et éventuellement par le gaz contenu dans le four ; cette correction a été déterminée en examinant la fusion d'un mince fil de platine placé à la surface de la pastille de graphite : la température lue (T_L) au début de la fusion est de 1973K au lieu de 2042K, la vraie température (T_V) de fusion du platine. Il est alors aisé de déduire la valeur de la constante de la formule classique ($1/T_L - 1/T_V = A$) par laquelle on obtient la température réelle (T_V) à partir de la température lue (T_L) sur une surface de graphite, soit $A = 17,126 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Il est ainsi possible, le résistor étant en place, de procéder à l'étalonnage température vraie - puissance consommée.

III-2 Enregistrement des diffractogrammes.

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

- Anticathode de cuivre, filtre de Nickel
(Longueurs d'onde des rayons X : $K\alpha_1 = 0,15405 \text{ nm}$ et $K\alpha_2 = 0,154433 \text{ nm}$)
- Régime: 40 Kilovolts - 20 Milliampères
- Sensibilité : $10 \leq \text{coups par seconde} \leq 2000$
- Enregistrement avec discrimination
- Vitesses de rotation du compteur : $1/4$ de degré par minute aux petits angles et $1/16$ de degré par minute aux grands angles.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA
TEMPERATURE
SUR LA DIFFRACTION -X.

IV – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE **SUR LA DIFFRACTION – X.**

Dans ce travail, nous nous sommes basé sur l'article de A. Guignier [30] qui traite de l'influence de la température sur le phénomène de diffraction.

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 du rayonnement X rencontre un ensemble d'atomes qui se déplacent hors des nœuds du réseau périodique.

Etant donné que la période de vibration des rayons X ($\approx 10^{-18}$ seconde) est très courte par rapport à celle des vibrations atomiques dues au chauffage ($\approx 10^{-12}$ s) et que le temps que met l'onde incidente pour traverser un domaine diffractant d'épaisseur 1 micron est d'environ 10^{-14} s (soit le centième de la période de vibration atomique) on peut conclure alors que les phénomènes d'interférence ne font intervenir que les positions atomiques à un même instant.

Comme la diffraction des rayons X par les cristaux a justement pour origine la régularité de la disposition des atomes diffractants, comment expliquer cette diffraction en dépit de l'agitation thermique des atomes ?

D'après Guignier, l'agitation thermique, aussi intense soit elle, ne détruit pas l'ordre à grande distance du cristal. Autrement dit, les atomes vibrent de 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 ponctuels) sont distants l'un de l'autre de la distance 'a'. A haute température, l'agitation thermique fait que la distance instantanée entre atomes voisins 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 la valeur du nombre 'n'. Il résulte de cet ordre à grande distance que si un atome de l'ensemble est déplacé, l'interaction avec ses voisins agit sur ceux-ci qui, à leur tour, affectent leurs voisins ; il y a donc un mouvement d'ensemble dû à l'élévation de température, nous assistons par conséquent à 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 diffractogramme obtenu à haute température, comparé à celui obtenu à froid, possède les caractéristiques suivantes:

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

$$f = \exp \left\{ -\frac{424T}{3M T_C^2} \left[\frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda} \right]^2 \right\}$$

- T est la température qui règne dans le four.
- M est la masse atomique du tantale (180.95 u.m.a).
- T_C est la température critique de Debye (240 K pour le tantale).
- λ est la longueur d'onde (Å) du faisceau incident.
- 2Θ est l'angle de Bragg

Ainsi pour le tantale et pour un angle θ de 90° ; le facteur de Debye-Waller vaut 26% et 16% respectivement à 1500 et 2000K.

Pour un même pic de diffraction et pour deux températures T_1 et T_2 , il est aisé de déduire une relation entre les facteurs de Debye-Waller :

$$\ln(f_2) = \frac{T_2}{T_1} \ln(f_1) \quad (1)$$

Les intensités du pic aux températures T_1 et T_2 étant I_1 et I_2 , avec :

$$I_1 = I_0 \cdot f_1$$

$$I_2 = I_0 \cdot f_2$$

I_0 étant l'intensité du pic à 293K

Nous pouvons déduire alors :

$$\ln(I_2) - \ln(I_1) = \ln(f_2) - \ln(f_1) \quad (2)$$

Des équations (1) et (2) on peut déduire :

$$\ln(I_2) = \ln(I_1) + \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (3)$$

C'est cette équation (3) qui est la base de notre appréciation des variations des proportions relatives des différentes phases formées ainsi que de la réactivité de celles-ci ; en effet c'est en considérant les principaux pics les plus intenses pour chacune d'elles et en mesurant leurs intensités aux températures T_0 , T_1 et T_2 que nous pouvons vérifier que l'égalité (3) est valable ou non (variation des proportions relatives quand on passe de T_1 à T_2) .

CHAPITRE V

PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

V – PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

V-1 Les produits de départ.

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été confectionnés à partir du tantale métallique de qualité specpure ($<10^{-5}$) fourni par Johnson-Matthey, nous avons utilisé également du monoxyde de carbone pratiquement pur ($<10^{-4}$) fourni par Air Liquide.

V-2 Mode Opérateur.

Après un broyage au mortier d'agate, le tantale est compacté sous une pression de 10^7 Pa environ de façon à obtenir un comprimé cylindrique de 8mm de diamètre et de 2 à 3 mm d'épaisseur.

La pastille ainsi obtenue est disposée dans le porte échantillon en graphite, 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, la pastille est lentement remontée dans la zone de chauffage homogène du four ; nous procédons alors au dégazage préliminaire de l'enceinte à environ 1000K.

La manipulation peut alors être entreprise.

Elle consiste à fixer la température désirée du four, et à imposer une pression voulue de monoxyde de carbone ou à opérer sous vide dynamique puis à vérifier 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 du système où sont identifiées les phases présentes.

V-3 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 $\pm 0,005^\circ$, à identifier ensuite les différentes phases cristallines et enfin à calculer les paramètres cristallins de leurs mailles élémentaires à l'aide d'un programme basé sur un calcul par moindres carrés, ce programme (Index et Affin) permet d'indexer tous les pics caractéristiques d'une phase donnée, quelque soit le système

CHAPITRE VI

RESULTATS

EXPERIMENTAUX.

V- RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Dans cette partie, nous allons décrire les différents traitements thermiques que nous avons fait subir à chacune des trois pastilles et cela dans l'ordre chronologique du déroulement des essais.

Une constante réticulaire 'a' égale à 0,3308 nm caractérise à froid le tantale métallique à structure cubique centrée I [20, 31] très bien cristallisé constituant chacune des trois pastilles de départ.

Ces pastilles ont servi pour le suivi par diffraction X in situ de l'évolution du comportement thermique du métal aussi bien sous vide dynamique que sous pression contrôlée de monoxyde de carbone.

Le premier essai a consisté d'abord en un lent chauffage progressif sous vide dynamique ($1088 \leq T \text{ (K)} \leq 1508$; $1.3 \cdot 10^{-4} \leq P \text{ (Pa)} \leq 1.3 \cdot 10^{-1}$).

L'exploitation des diffractogrammes de poudre enregistrés à différents paliers de température nous a permis de constater, dès 1088K :

- Une diminution progressive de l'intensité des principaux pics de diffraction de la phase métallique.
- La détérioration de sa cristallinité.
- La présence de nouveaux pics de diffraction que nous avons identifiés sans ambiguïté comme étant ceux de deux sous oxydes de tantale : L'hémioxyde Ta_2O à structure cubique [32] en très faible proportion et la variété 'basse température' du pentaoxyde de ditantale $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ à structure monoclinique [33].
- Signalons ici que lors de 2 enregistrements à chaud, nous avons noté la présence d'un pic 'insolite' (que nous n'avons pas indexé) sur les spectres correspondants à l'oxyde $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, nous l'avons repéré aux angles de diffraction $2\theta = 25,81^\circ$ et $25,65^\circ$ respectivement aux températures 1298K et 1393K, nous y reviendront.

- Le nombre et l'intensité des pics de diffraction de la phase β -Ta₂O₅ augmentent manifestement avec le chauffage en même temps que continu de diminuer la proportion de métal et cela jusqu'à 1298 K.
- A cette température, nous avons constaté la disparition de l'hémioxyde Ta₂O.
- La présence de nouveaux pics de diffraction qui se sont avéré être ceux de la phase hémicarbure α -Ta₂C de symétrie hexagonale [20, 34] assez mal cristallisée et dont la proportion n'a cessé d'augmenter à mesure que la température augmentait en même temps que continuait de diminuer la quantité de métal.
- Il se manifeste sur les diffractogrammes enregistrés à 1298K, 1393K et 1508K la constance de l'intensité des pics de diffraction de β -Ta₂O₅ : une telle constance nous permet, bien entendu, de conclure à la formation de la phase α -Ta₂C directement à partir du métal.

Une première trempe depuis 1508K permet de constater la coexistence, à 293K, des phases β -Ta₂O₅ et α -Ta₂C avec Ta dont le paramètre cristallin ($a = 0,3316\text{nm}$) s'est avéré légèrement supérieur à celui du produit de départ.

Les spectres enregistrés à différents paliers de température lors du premier recuit ($1618 \leq T(K) \leq 1933$; $0,13 \leq P(\text{Pa}) \leq 0,53$) nous ont permis de constater qu'il se produisait, à la surface de la pastille, successivement :

- La disparition du métal et son remplacement par la variété α -Ta₂O₅ dite 'forme haute température' tétragonale [35] dès le début du recuit.
- L'augmentation de la proportion d'hémicarbure α -Ta₂C au détriment de celle des phases β -Ta₂O₅ et α -Ta₂O₅ entre 1618K et 1723K.
- La réapparition spectaculaire et progressive du métal à partir de 1833K concomitante à la diminution des proportions des deux pentaoxydes et de l'hémicarbure jusqu'à disparition de ces trois phases vers 1933K.

Dans cet intervalle de température sont apparus plusieurs nouveaux pics de très faible intensité correspondants à au moins deux phases : probablement l'un des nombreux sous oxydes de tantale (de composition $0 \leq \text{O/Ta} \leq 0,5$) signalés dans la bibliographie.

La seconde trempe révèle la présence de la seule phase métallique dans un excellent état de cristallisation avec une constante réticulaire ($a = 0,3316\text{nm}$) qui reste inchangée par rapport à la trempe précédente.

Un second recuit effectué sous vide dynamique entre 1883 et 2278K durant une heure nous a permis de constater que la brusque montée en température provoque la recarburation partielle du métal (attestée par la réapparition de la phase $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$).

Au dessus de 1978K, seul le métal est présent à la surface de la pastille.

Ce second recuit permet en outre de constater l'absence de toute réactivité du métal aux hautes températures hormis la dilatation thermique de sa maille ($0,3316 \leq a(\text{nm}) \leq 0,3369$ pour $293 \leq T(\text{K}) \leq 2278$).

Nous nous sommes alors proposés d'étudier le comportement du métal sous atmosphère contrôlée et avons réalisé un troisième recuit isotherme à 2033K au cours duquel nous avons procédé à des introductions successives de faibles quantités de monoxyde de carbone et avons observé ce qui suit :

- Une première introduction de gaz ($P_{\text{co}} \approx 2266\text{Pa}$) s'est soldée par son absorption immédiate et a provoqué le remplacement du métal par l'hémi-carbure $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$.
- Nous avons effectué une seconde introduction isotherme ($P_{\text{co}} \approx 4133\text{Pa}$), nous avons alors assisté à la lente absorption du gaz qui s'est traduite par la disparition de toute trace d'hémi-carbure et l'apparition de nouveaux pics de diffraction correspondants au monocarbure de tantale 'TaC' très bien cristallisé dans une maille cubique type NaCl.

D'après la valeur du paramètre cristallin que nous avons déduit de nos spectres à 293K ($a = 0,4456\text{nm}$) et de données bibliographiques [20, 21, 36-43], ce monocarbure a une composition proche de la stoechiométrie.

Nous avons fait subir à la pastille un dernier recuit tout d'abord sous vide dynamique ($1293 \leq T(\text{K}) \leq 1933$; $0,13 \leq P(\text{Pa}) \leq 0,67$) puis sous vide statique jusqu'à 2258K ; nous avons alors constaté un lent accroissement de la pression à l'intérieur du four ($80 \leq P_{\text{stat.}}(\text{Pa}) \leq 933$; $2033 \leq T(\text{K}) \leq 2258$; $0 \leq t(\text{h}) \leq 3$).

Les différents spectres enregistrés à ces températures et sous vide statique ont permis de conclure à une diminution de la proportion de la phase TaC jusqu'à sa disparition et son remplacement par la phase $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ puis de cette dernière par la phase métallique. Nul doute que l'accroissement de pression observé en régime statique correspond à une décarburation progressive de la pastille.

Nous donnons sur la figure 6 qui suit un exemple de diffractogramme enregistré à chaud.

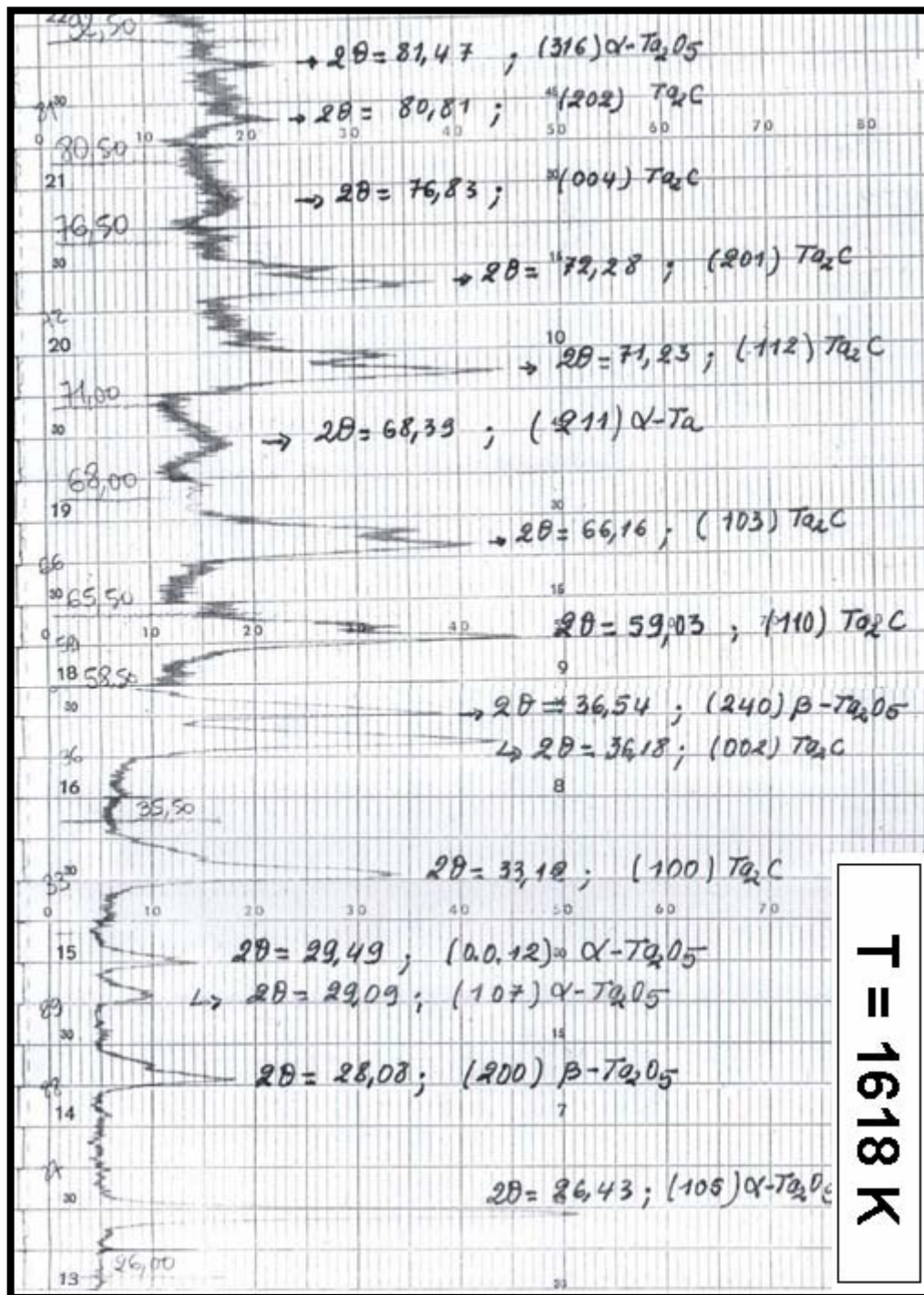


Figure 6 : Un exemple d'enregistrement à chaud.

Nous avons utilisé une seconde pastille pour réaliser un autre essai.

A l'inverse de l'essai précédent, ici le premier chauffage a consisté tout d'abord en une montée rapide en température ($1343 \leq T(K) \leq 1828$).

Les spectres enregistrés dans cet intervalle ont permis de constater la disparition du métal et son remplacement par deux carbures :

- La phase α -Ta₂C dont la cristallisation et la proportion se sont améliorées avec les gradients de température.
- Une autre phase isomorphe du carbure TaC dans un mauvais état de cristallisation avec une proportion qui diminue à mesure que la température augmente et une valeur de son paramètre cristallin ($a = 0,4469$ nm à 1733K) faible par rapport à celle attribuée au TaC stoechiométrique qui s'est manifesté lors du 4^e recuit du premier essai ($a = 0,4505$ nm à 1733K).
- De ce constat et compte tenu des valeurs à froid qui caractérisent les phases stoechiométriques TaC ($0,4454 \leq a(\text{nm}) \leq 0,44568$ [36, 39, 41, 44] et TaO ($0,4422 \leq a(\text{nm}) \leq 0,4439$ [44]) nous avons alors déduit que cette phase c.f.c pouvait être soit un monocarboxyde stoechiométrique 'TaOC' ou un monocarbure lacunaire TaC_x dont la carburation s'est accrue avec l'élévation de température puisque la valeur de son paramètre cristallin avait convergé vers celle qui caractérise le TaC stoechiométrique.

Un diffractogramme enregistré à 293K après trempe depuis 1733K a permis de constater que la surface de la pastille était constituée uniquement de la phase α -Ta₂C.

Lors du premier recuit effectué sous vide entretenu entre 1073K et 1958K, nous avons également assisté au remplacement progressif, dès 1883K, de α -Ta₂C par le métal dont la valeur du paramètre cristallin ($a = 0,3316$ nm à 293K) laisse présager qu'il s'agirait de la même phase métallique que celle qui est réapparue lors de l'essai précédent.

Nous avons effectué un second recuit tout d'abord sous vide dynamique puis sous pression contrôlée de CO.

La montée en température jusqu'à 2108K nous a permis de constater également l'absence de toute réactivité de ce métal.

Nous avons introduit dans le four (maintenu toujours à 2108K) près de 2666 Pa de CO. Nous avons constaté :

- d'une part son absorption immédiate ($P_{CO} \approx 93$ Pa en 30 minutes de régulation isotherme)
- et d'autre part le remplacement de tous les pics de diffraction du métal par ceux de l'hémi-carbure α -Ta₂C dans un très bon état de cristallisation.

Une légère montée en température ($2108 \leq T(K) \leq 2243$) sous pression statique nous a permis de constater que la phase hémi-carbure était restée seule à la surface de la pastille.

C'est après avoir procédé à un pompage et rétabli un régime dynamique à 2243K que nous avons constaté sur deux diffractogrammes enregistrés à 2 heures d'intervalle le remplacement total de la phase α -Ta₂C par le monocarbure de tantale stoechiométrique TaC ($a = 0,4456$ nm à 293 K) .

Il faut remarquer ici qu'on s'attendait à ce que le pompage provoque le remplacement de la phase α -Ta₂C par le métal comme cela a été constaté lors du 4^o recuit sous vide de l'essai précédent.

La présence du TaC à la surface de cette seconde pastille est sans doute la conséquence d'une contamination par le monocarbure présent sous la couche superficielle.

Un dernier recuit effectué sous vide entretenu durant près de 3h a révélé l'absence de tout composé autre que la phase TaC dont la valeur du paramètre cristallin avait régulièrement augmenté avec l'augmentation de la température ($0,4478 \leq a(\text{nm}) \leq 0,4513$ pour $1073 \leq T(K) \leq 2098$).

Afin de confirmer l'ensemble des précédentes observations, nous avons effectué un dernier essai avec une 3^e pastille mais cette fois-ci en prolongeant le temps de régulation avant chaque enregistrement.

Le premier chauffage sous vide est comparable à celui réalisé lors du 1^{er} essai : un lent chauffage durant 3h ($1193 \leq T(K) \leq 1343$; $0,1 \leq P(\text{Pa}) \leq 0,04$).

Les enregistrements réalisés dans cet intervalle de température ont permis de constater la détérioration de l'état de cristallisation du métal ainsi que la diminution de sa proportion concomitamment à son remplacement tour à tour par les phases Ta_2O , $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ et $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$.

Tout comme lors des essais précédents, nous constatons ici tout d'abord une oxydation de la surface de la pastille due au CO_2 [44] suivie d'une carburation largement facilitée par l'élévation de température et le temps de séjour à chaud.

La première trempe révèle la coexistence, à la surface de la pastille, du pentaoxyde, de l'hémi-carbure et du métal de paramètre cristallin ($a=0,3316 \text{ nm}$) légèrement supérieur au produit de départ : à l'instar des métaux de transition des groupes IV_B et V_B [12, 16, 45, 46], le tantale a sans doute incorporé dans ses sites interstitiels octaédriques des atomes d'oxygène lui conférant ainsi un rôle de 'getter'.

Les diffractogrammes enregistrés lors du premier recuit, qui a duré 1 heure entre 1088 et 1618K, nous ont permis de conclure à la diminution de la quantité de métal (jusqu'à sa disparition vers 1618K) et à son remplacement par la forme 'haute' du pentaoxyde $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ qui coexiste avec les 2 précédentes phases $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ et $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$.

Une régulation isotherme à 1618K durant 3h a provoqué la transformation réversible $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ à la faveur d'une diminution de pression.

La disparition des 2 variétés du pentaoxyde au profit de l'hémi-carbure $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ est en outre obtenue par une augmentation de la température ($\Delta T = +160\text{K}$).

Nous avons effectué un second recuit sous vide ($1188 \leq T(K) \leq 1998$) et avons assisté à la transformation progressive de la phase $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ en $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ puis de cette dernière en phase métallique dès 1883K.

A froid, la surface de la pastille est de nouveau constituée que de la phase métallique dans un excellent état de cristallisation.

Les enregistrements faits lors d'un 3^o recuit sous vide jusqu'à 2000K ont permis de vérifier l'absence de réactivité de la phase métallique.

C'est en ayant procédé à des introductions successives de faibles quantités de CO entre 1998 et 2288K que nous avons provoqué une carburation partielle de la surface de la pastille.

Ainsi 2 introductions successives ($P_{CO} \approx 1330$ Pa) à 2008K puis à 2063K se sont soldées par :

- L'absorption immédiate du gaz.
- La disparition du métal.
- Son remplacement par l'hémi-carbure α -Ta₂C.

Nous avons ensuite effectué un 4^o recuit isotherme à 2123K durant près de 5h. Le début de ce recuit a été mené sous vide dynamique ; il nous a permis d'assister encore une fois au remplacement progressif de l'hémi-carbure par la phase métallique.

Nous avons enfin effectué 4 introductions successives de CO ($P_{CO}=2660$ Pa à chaque fois) : nous avons assisté à son absorption immédiate qui s'est traduite, sur nos enregistrements, par le remplacement du métal par la phase α -Ta₂C puis de cette dernière par le monocarbure TaC.

En fin de recuit, nous avons procédé à un pompage dynamique et avons provoqué une décarburation partielle attestée par la réapparition de l'hémi-carbure et la phase métallique.

Nous présentons dans le tableau synoptique I et sur la figure 7 qui suivent, les différentes phases qui se sont manifestées en fonction de la température.

	500K	1073K	1203K	1273K	1623K	1723K	1833K
α - Ta	X	X	X	X	X		X
Ta ₂ O		X	X				
β -Ta ₂ O ₅			X	X	X	X	
Ta ₂ C					X	X	
α -Ta ₂ O ₅						X	X

Tableau I. Phases identifiées (x) à la surface des pastilles en fonction de la température et sous vide dynamique ($10^{-2} \leq P(\text{Pa}) \leq 30 \cdot 10^{-2}$).

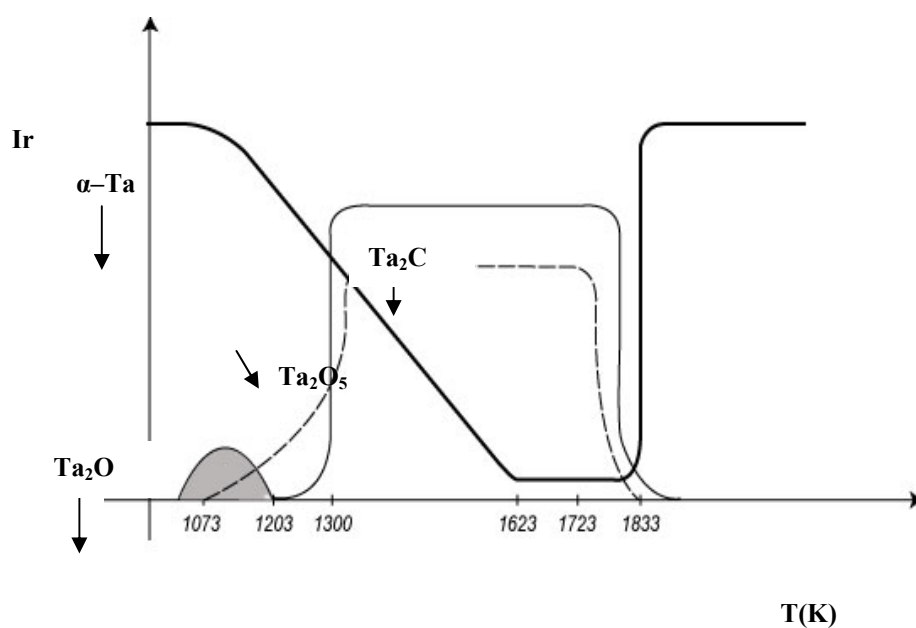


Figure 7. Représentation schématique des phases qui se forment à la surface d'une pastille de tantale chauffée sous vide dynamique ($10^{-2} \leq P(\text{Pa}) \leq 30 \cdot 10^{-2}$).

Nous consignons dans les tableaux II, III et IV qui suivent, les conditions d'obtention des diffractogrammes de poudre ainsi que les résultats des calculs.

Pour chaque température de travail, les colonnes suivantes :

1^{ère} colonne : T(K) = température corrigée d'enregistrement des spectres .

2^{ème} colonne : P(Pa) = pression qui règne à l'intérieur du four, après régulation et juste avant l'enregistrement.

3^{ème} colonne : Phases identifiées à la surface de la pastille avec les valeurs des paramètres cristallins de leurs mailles et entre parenthèses l'incertitude sur leur dernier chiffre, résultat de l'affinement.

Les symboles $\uparrow$, $\downarrow$ ou $\approx$ qui précèdent le nom de chaque phase signifient (compte tenu de l'intensité des pics les plus intenses à température donnée) que la proportion de cette phase a augmenté, diminué ou est restée constante par rapport à ce qu'elle était lors de l'enregistrement précédent.

Nous donnons également que le nom des phases apparus et pour lesquelles le calcul des paramètres cristallins de leurs mailles n'était pas possible soit en raison d'une très mauvaise cristallisation soit en raison de la faiblesse des intensités de leurs pics de diffraction.

Tableau II : Premier essai, cinq cycles de chauffage

T (K)	P (Pa)	Phases présentes et paramètres cristallins (nm et nm ³)
293	$1,33 \cdot 10^{-2}$	α - Ta : $a = 0,3308$ (1) ; $v = 0,03620$
<i>Premier chauffage sous vide dynamique</i>		
1088	$1,33 \cdot 10^{-1}$	↓ α - Ta : $a = 0,3334$ (2) ; $v = 0,03706$ apparition du pentaoxyde β -Ta ₂ O ₅ Ta ₂ O
1208	10^{-1}	≈ α - Ta : $a = 0,3338$ (2) ; $v = 0,03719$ ↑ β -Ta ₂ O ₅ : $a = 0,735$ (3) ; $b = 1,556$ (2) ; $c = 2,1835$ (2) ; $\beta = 120,4^\circ$ (1) ; $v = 2,1554$ ↓ Ta ₂ O
1298	$2,67 \cdot 10^{-2}$	↓ α - Ta : $a = 0,3340$ (2) ; $v = 0,03725$ ↑ β -Ta ₂ O ₅ : $a = 0,735$ (2) ; $b = 1,557$ (2) ; $c = 2,184$ (1) ; $\beta = 120,3^\circ$ (1) ; $v = 2,1572$ apparition de l'hémicarbure Ta ₂ C <i>Pic 'C' de Moser à $2\theta = 25,81$</i>
1393	$8 \cdot 10^{-2}$	↓ α - Ta : $a = 0,3343$ (1) ; $v = 0,03736$ ↓ β -Ta ₂ O ₅ : $a = 0,735$ (2) ; $b = 1,557$ (3) ; $c = 2,186$ (2) ; $\beta = 120,3^\circ$ (1) ; $v = 2,1587$ ↑ Ta ₂ C : $a = 0,3119$ (2) ; $c = 0,4949$ (2) ; $v = 0,04171$ <i>Pic 'C' de Moser à $2\theta = 25,65$</i>
1508	$1,33 \cdot 10^{-1}$	≈ α - Ta: $a = 0,3348$ (1) ; $v = 0,03755$ ↓ β -Ta ₂ O ₅ : $a = 0,7345$ (4) ; $b = 1,557$ (1) ; $c = 2,190$ (2) ; $\beta = 120,2^\circ$ (3) ; $v = 2,1634$ ↑ Ta ₂ C : $a = 0,3122$ (1) ; $c = 0,4954$ (1) ; $v = 0,04183$
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	α - Ta : $a = 0,3316$ (2) ; $v = 0,03645$ β -Ta ₂ O ₅ : $a = 0,733$ (2) ; $b = 1,555$ (2) ; $c = 2,167$ (1) ; $\beta = 120,5^\circ$ (1) ; $v = 2,1277$ Ta ₂ C : $a = 0,3106$ (2) ; $c = 0,4930$ (1) ; $v = 0,04115$

<i>Deuxième chauffage sous vide dynamique</i>		
1618	$1,33 \cdot 10^{-1}$	↓ α- Ta ↓ β-Ta₂O₅ : a = 0,735 (2) ; b = 1,557 (3) ; c = 2,191 (2) ; β = 120,2° (1) ; v = 2,1664 Ta₂C : a = 0,3125 (2) ; c = 0,4959 (2) ; v = 0,04197 apparition de ↑ α-Ta₂O₅ : a = 0,381 (1) , c = 3,635 (1) ; v = 0,52780
1723	$1,6 \cdot 10^{-1}$	disparition de la phase métallique α- Ta: ↓ β-Ta₂O₅ ↑ Ta₂C : a = 0,3129 (2) ; c = 0,4965 (1) ; v = 0,04209 ↓ Ta₂O₅ (H-T) : a = 0,381 (1) , c = 3,640 (1) ; v = 0,53010
1833	$2,67 \cdot 10^{-3}$	réapparition de la phase métallique ↑ α- Ta ↑ β-Ta₂O₅ : a = 0,735 (1) ; b = 1,563 (2) ; c = 2,178 (1) ; β = 120,3° (2) ; v = 2,1590 ↓ Ta₂C : a = 0,3131 (2) ; c = 0,4970 (1) ; v = 0,04218 ↓ α-Ta₂O₅ : a = 0,381(1) , c = 3,648 (1) ; v = 0,53037 pics de la phase 'zéta'
1933	$5,33 \cdot 10^{-1}$	↑ α- Ta: a = 0,3363 (1) ; v = 0,03803 Ta₂C et pics de la phase 'zéta' ; disparition des deux pentaoxydes α-Ta₂O₅ et β-Ta₂O₅
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	≈ α- Ta : a = 0,3316 (1) ; v = 0,03645
<i>Troisième chauffage sous vide dynamique</i>		
1883	$6,67 \cdot 10^{-1}$	≈ α- Ta : a = 0,3362 (1) ; v = 0,03800
1978	$4 \cdot 10^{-1}$	≈ α- Ta : a = 0,3365 (1) ; v = 0,03809
2083	1,07	≈ α- Ta : a = 0,3367 (1) ; v = 0,03817
2183	1,33	≈ α- Ta : a = 0,3370 (1) ; v = 0,03827
2278	2,67	≈ α- Ta : a = 0,3372 (1) ; v = 0,03834
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	≈ α- Ta : a = 0,3316 (1) ; v = 0,03645
<i>Quatrième chauffage sous vide puis sous pression de CO</i>		
2033	$1,07 \cdot 10^{-1}$	≈ α- Ta
2033	P _{stat} -2,67	α- Ta
2033	1° introduction de P_{co} = 2267 puis P_{co} = 20 après 20 mn de régulation réapparition de Ta₂C : a = 0,3124 (2) ; c = 0,4990 (1) ; v = 0,04216	

2033	2° introduction de. Pco = 4134 puis Pco = 80 après 2 heures de régulation <i>disparition</i> de Ta ₂ C <i>apparition</i> de ↑ TaC : a = 0,45114 (2) ; v = 0,09182	
293	1,33 10 ⁻⁴	≈ TaC : a = 0,44569 (1) ; v = 0,08853
<i>Cinquième chauffage sous vide puis sous pression de CO</i>		
1293	1,33 10 ⁻¹	≈ TaC: a = 0,44863 (1) ; v = 0,09030
1488	1,33 10 ⁻¹	≈ TaC: a = 0,44928 (1) ; v = 0,09069
1723	0,67	≈ TaC: a = 0,45000 (1) ; v = 0,09112
1828	0,67	≈ TaC: a = 0,45041 (1) ; v = 0,09138
1933	0,67	≈ TaC: a = 0,45078 (1) ; v = 0,09160
2033	P _{stat} 80	≈ TaC: a = 0,45114 (1) ; v = 0,09182
2158	P _{stat} 520	≈ TaC: a = 0,45161 (1) ; v = 0,09211
2258	P _{stat} 933	≈ TaC: a = 0,45202 (1) ; v = 0,09236
2258	1,93	↓ TaC: a = 0,45201 (1) ; v = 0,09235
2258	0,93	<i>réapparition de la phase métallique</i> ↑ α- Ta TaC : a = 0,45201(2) ; v = 0,09235
293	1,33 10 ⁻⁴	↑ α- Ta: a = 0,3316 (2) ; v = 0,03646 ↓ TaC: a = 0,4456 (2) ; v = 0,08850

Tableau III : Deuxième essai, quatre cycles de chauffage

T (K)	P (Pa)	Phases présentes et paramètres cristallins (nm et nm ³)
293	$1,33 \cdot 10^{-2}$	α - Ta : a = 0,3308 (1) ; v = 0,03618
<i>Premier chauffage sous vide dynamique</i>		
1343	$2,67 \cdot 10^{-1}$	apparition de l'hémi-carbure et du monocarbure $\uparrow$ Ta ₂ C $\uparrow$ TaC _x : a = 0,44811(1) ; v = 0,08998 $\downarrow$ α - Ta
1723	$1,07 \cdot 10^{-1}$	disparition du métal $\uparrow$ Ta ₂ C : a = 0,3129 (2) ; c = 0,4965 (1) ; v = 0,04211 $\downarrow$ TaC _x a = 0,4500 (1) ; v = 0,09113
1828	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$\uparrow$ Ta ₂ C : a = 0,3131(1) ; c = 0,4969 (1) ; v = 0,04218 $\downarrow$ TaC : a = 0,45041(1) ; v = 0,09137
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$\uparrow$ Ta ₂ C : a = 0,3106 (1) ; c = 0,4931 ; v = 0,04114 $\downarrow$ TaC _x : pics de la phase 'zéta'
<i>Deuxième chauffage sous vide dynamique</i>		
1073	$1,07 \cdot 10^{-1}$	disparition de TaC $\uparrow$ Ta ₂ C : a = 0,3114 (2) ; c = 0,4942 (2) ; v = 0,04151 pics de la phase 'zéta'
1303	$9,33 \cdot 10^{-2}$	$\approx$ Ta ₂ C : a = 0,3120 (2) ; c = 0,4949 (2) ; v = 0,04170 pics de la phase 'zéta'
1493	$9,33 \cdot 10^{-2}$	$\approx$ Ta ₂ C : a = 0,3124 (3) ; c = 0,4958 (2) ; v = 0,04188 pics de la phase 'zéta'

1883	$9,33 \cdot 10^{-1}$	<i>réapparition du métal</i> ↓ Ta ₂ C : a = 0,3134 (3) ; c = 0,4973 (3) ; v = 0,04229 pics de la phase 'zéta'
1958	$1,33 \cdot 10^{-1}$	<i>disparition de la phase Ta₂C</i> ↑ α- Ta : a = 0,3364 ; v = 0,03807 pics de la phase 'zéta'
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	≈ α- Ta : a = 0,3316 (1) ; v = 0,03645
<i>Troisième chauffage sous pression de CO</i>		
2108	$9,33 \cdot 10^{-1}$	α- Ta : a = 0,33675 (3) ; v = 0,03818
2108	1° introduction de Pco = 2267 puis Pco = 93 après 30 mn de régulation <i>apparition de</i> : Ta ₂ C : a = 0,31255 (3) ; c = 0,4994 (1) ; v = 0,04221 <i>disparition de la phase métallique</i>	
2173	Pco = 66,7 puis Pco = 146,7 après 30 mn de régulation Ta ₂ C : a = 0,3128 (2) ; c = 0,4997 (2) ; v = 0,04235	
2243	Pco = 160 puis Pco = 373,4 après 15 mn de régulation ↓ Ta ₂ C : a = 0,3130 (1) ; c = 0,4996 (1) ; v = 0,04240 ↑ TaC	
2243	$2,67 \cdot 10^{-1}$	≈ TaC : a = 0,45195 (1) ; v = 0,09231
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	≈ TaC : a = 0,44559 (1) ; v = 0,08847
<i>Quatrième chauffage sous vide dynamique</i>		
1073	$2,67 \cdot 10^{-1}$	≈ TaC : a = 0,44777 (1) ; v = 0,08978
1193	$1,33 \cdot 10^{-1}$	≈ TaC : a = 0,44819 (1) ; v = 0,09003

1403	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$\approx \text{TaC} : a = 0,44888 (1) ; v = 0,09044$
1933	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$\approx \text{TaC} : a = 0,45065 (1) ; v = 0,09152$
2098	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$\approx \text{TaC} : a = 0,45132 (1) ; v = 0,09193$
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$\approx \text{TaC} : a = 0,44558 (1) ; v = 0,08847$

Tableau IV : Troisième essai, six cycles de chauffage

T (K)	P (Pa)	Phases présentes et paramètres cristallins (nm et nm ³)
293	1,33 10 ⁻²	α - Ta : a = 0,3308 (1) ; v = 0,03620
<i>Premier chauffage sous vide dynamique</i>		
1193	1,07 10 ⁻¹	$\downarrow$ α - Ta : a = 0,3336 (1) ; v = 0,03713 <i>apparition des phases Ta₂O₅ (B-T)</i> $\uparrow$ β -Ta ₂ O ₅ : a = 0,735 (2) , b = 1,557 (2) ; c = 2,180 (1) ; β = 120,5° (2) ; v = 2,1492
1343	4 10 ⁻²	<i>apparition de l'hémi-carbure Ta₂C</i> α - Ta : a = 0,3341 (1) ; v = 0,03729 $\uparrow$ β -Ta ₂ O ₅ : a = 0,735 (2) ; b = 1,556 (1) ; c = 2,184 (2) ; β = 120,3°(2) ; v = 2,1544 $\uparrow$ Ta ₂ C
293	1,33 10 ⁻³	$\downarrow$ α - Ta : a = 0,3316 (2) ; v = 0,03646 $\downarrow$ β -Ta ₂ O ₅ : a = 0,733 (2) , b = 1,555 (2) ; c = 2,167 (2) ; β = 120,5° (2) ; v = 2,1273 $\uparrow$ Ta ₂ C : a = 0,3106 (1) ; c = 0,4931 (1) ; v = 0,04119
<i>Deuxième chauffage sous vide dynamique</i>		
1088	8 10 ⁻²	$\uparrow$ β -Ta ₂ O ₅ : a = 0,735 (3) , b = 1,558 (2) ; c = 2,176 (3) ; β = 120,5° (3) ; v = 2,1455 Ta ₂ C $\downarrow$ α - Ta : a = 0,3334 (2) ; v = 0,03706
1568	1,33 10 ⁻¹	$\downarrow$ α - Ta , β -Ta ₂ O ₅ : a = 0,737 (1) ; b = 1,555 (2) ; c = 2,187 (2) ; β = 120,3° (2) ; v = 2,1627 $\uparrow$ Ta ₂ C
1618	1,33 10 ⁻¹	<i>disparition de la phase métallique α- Ta</i> $\downarrow$ β -Ta ₂ O ₅ : a = 0,737 (2) , b = 1,553 (1) ; c = 2,193 (2) ; β = 120,2° (1) ; v = 2,1693 $\uparrow$ Ta ₂ C : a = 0,3125 (2) ; c = 0,4959 (1) ; v = 0,04193

1778	$2,67 \cdot 10^{-1}$	$\uparrow$ Ta ₂ C : a = 0,3130 (1) ; c = 0,4967 (2) ; v = 0,04216 $\downarrow$ β -Ta ₂ O ₅
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	<i>disparition du pentaoxyde β-Ta₂O₅</i> $\approx$ Ta ₂ C : a = 0,3106 (2) ; c = 0,4930 (1) ; v = 0,04118 pics de la phase 'zéta'
<i>Troisième chauffage sous vide dynamique</i>		
1188	$2,67 \cdot 10^{-1}$	$\downarrow$ Ta ₂ C : a = 0,3117 (2) ; c = 0,4945 (2) ; v = 0,04161 β -Ta ₂ O ₅ $\uparrow$ pics de la phase 'zéta'
1398	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$\uparrow$ β -Ta ₂ O ₅ $\downarrow$ Ta ₂ C : a = 0,3126 (1) ; c = 0,4962 (1) ; v = 0,04199 $\uparrow$ pics de la phase 'zéta'
1938	9,33	<i>réapparition du métal</i> $\uparrow$ Ta ₂ C : a = 0,3135 (2) ; c = 0,4975 (2) ; v = 0,04234 $\uparrow$ pics de la phase 'zéta'
1998	$4 \cdot 10^{-1}$	<i>disparition des phases Ta₂C et 'zéta'</i> $\uparrow$ α -Ta : a = 0,3366 (1) ; v = 0,03816
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$\approx$ α -Ta : a = 0,3316 (1) ; v = 0,03646
<i>Quatrième chauffage sous vide puis sous pression de CO</i>		
1998	$2,67 \cdot 10^{-1}$	α -Ta : a = 0,3366 (1) ; v = 0,03816
2008	1° introduction de. Pco = 1333,5 puis Pco = 26,7 après 40 mn de régulation <i>réapparition de</i> $\uparrow$ Ta ₂ C : a = 0,3136 (2) ; c = 0,4978 (2) ; v = 0,04239 $\downarrow$ α -Ta : a = 0,3374 (1) ; v = 0,03841	
2063	2° introduction de. Pco = 1333,5 puis Pco = 66,7 après 15 mn de régulation <i>formation de 2 hémicarbures</i> $\uparrow$ Ta ₂ C (1) : a = 0,3138 (2) ; c = 0,4981 (2) ; v = 0,04247 Ta ₂ C (2) : a = 0,3125 (4) ; c = 0,4987 (4) ; v = 0,04217 $\downarrow$ α -Ta:	

2163	$P_{\text{stat}} 200$	<i>disparition de la phase métallique</i> homogénéisation des phases Ta_2C (1) et Ta_2C (2) $\uparrow \text{Ta}_2\text{C}$: $a = 0,3141$ (3) ; $c = 0,4986$ (4) ; $v = 0,04260$
2278	$P_{\text{stat}} 800$	$\approx \text{Ta}_2\text{C}$: $a = 0,3144$ (2) ; $c = 0,4991$ (2) ; $v = 0,04272$
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	<i>apparition de la phase TaC_{1-x}</i> $\downarrow \text{Ta}_2\text{C}$: $a = 0,3107$ (1) ; $c = 0,4932$ (1) ; $v = 0,04123$
Cinquième chauffage sous vide puis sous pression de CO		
2118	5,33	<i>disparition de Ta_2C</i> <i>réapparition de $\uparrow \alpha\text{-Ta}$</i> <i>réapparition de $\uparrow \text{TaC}$</i> : $a = 0,45155$ (1) ; $v = 0,09206$
2118	$2,67 \cdot 10^{-1}$	$\uparrow \alpha\text{-Ta}$ $\downarrow \text{TaC}$: $a = 0,45156$ (1) ; $v = 0,09207$
2118	1° introduction de $P_{\text{co}} = 2667$ puis $P_{\text{co}} = 13,3$ après 5 mn de régulation <i>disparition du métal</i> <i>réapparition de $\uparrow \text{Ta}_2\text{C}$</i> <i>réapparition de $\uparrow \text{TaC}$</i> : $a = 0,45156$ (1) ; $v = 0,09207$	
2118	2° introduction de $P_{\text{co}} = 2667$ puis $P_{\text{co}} = 26,7$ après 30 mn de régulation $\downarrow \text{Ta}_2\text{C}$ $\uparrow \text{TaC}$ $a = 0,45156$ (1) ; $v = 0,09207$	
2118	3° introduction de $P_{\text{co}} = 2667$ puis $P_{\text{co}} = 53,3$ après 15 mn de régulation $\uparrow \text{TaC}_x$ et $\uparrow \text{TaC}$ $a = 0,45156$ (1) ; $v = 0,09207$	
2118	4° introduction de $P_{\text{co}} = 2667$ puis $P_{\text{co}} = 93,3$ après 30 mn de régulation <i>homogénéisation des phases $\uparrow \text{TaC}$ et $\downarrow \text{TaC}_x$</i> TaC : $a = 0,45156$ (1) ; $v = 0,09207$	
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	<i>réapparition du métal</i> : $\uparrow \alpha\text{-Ta}$: $a = 0,3316$; $v = 0,03646$ $\downarrow \text{TaC}$: $a = 0,44567$ (1) ; $v = 0,08852$ $\uparrow \text{Ta}_2\text{C}$

<i>Sixième chauffage sous vide dynamique (après deux mois)</i>		
1243	1,33	<i>disparition du métal</i> TaC : $a = 0,44850 (1)$; $v = 0,09022$ TaC _x ; $a = 0,44720 (1)$; $v = 0,08943$
1778	$6,67 \cdot 10^{-3}$	TaC : $a = 0,45018 (1)$; $v = 0,09123$ TaC _x ; $a = 0,44960 (1)$; $v = 0,09088$
2077	10^{-2}	↑ TaC : $a = 0,45136 (1)$; $v = 0,09195$ ↓ TaC _x ; $a = 0,45050 (1)$; $v = 0,09143$
2203	1,07	↑ TaC : $a = 0,45187 (1)$; $v = 0,09227$ ↓ TaC _x ; $a = 0,45110 (1)$; $v = 0,09179$
293	$1,33 \cdot 10^{-4}$	<i>réapparition du métal</i> : ↑ α - Ta : $a = 0,3317$; $v = 0,03649$ ↓ TaC : $a = 0,44571 (1)$; $v = 0,08854$

CHAPITRE VII

EXPLOITATION

ET INTERPRETATION

DES RESULTATS.

VII- EXPLOITATION ET INTERPRETATION

DES RESULTATS.

Nous avons exploité nos résultats expérimentaux tout d'abord du point de vue de la réactivité du tantale métallique à chaud et sous vide dynamique puis du point de vue de l'évolution thermique des différentes structures cristallines qui se sont manifestées à la surface de nos pastilles.

VII-1- REACTIVITE DU TANTALE METALLIQUE SOUS

VIDE.

L'oxydation du tantale à chaud sous différentes atmosphères a fait l'objet de nombreuses investigations à l'issue desquelles il a été proposé, en plus des lois cinétiques d'oxydation, les différentes étapes réactionnelles qui ont lieu.

Notre étude bibliographique de la réactivité chimique dans le système tantale – oxygène – carbone nous a permis de conclure qu'il est proposé principalement deux modèles réactionnels.

Le premier modèle concerne le comportement du tantale vis-à-vis de l'oxygène [1, 4, 47] ou du dioxyde de carbone [10] : pour ces deux atmosphères, il est proposé un même mécanisme réactionnel que nous noterons ici modèle I. Quant au modèle II, il est relatif à une atmosphère composée essentiellement de monoxyde de carbone.

VII-11 Modèle I (de Kofstad et de Bouzouita).

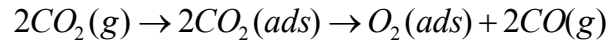
Dans son étude relative à l'oxydation du tantale métallique aux faibles pressions d'oxygène ($1,33 \cdot 10^{-2} \leq PO_2(\text{Pa}) \leq 133,6$) et aux hautes températures ($1573 \leq T(\text{K}) \leq 2073$), Kofstad [47] a utilisé une pastille de tantale polycristallin dont il a suivi les variations du gain massique par thermogravimétrie ; il en a déduit les cinétiques d'oxydation après avoir identifié par diffraction X à froid toutes les phases formées et par chromatographie tous les gaz dégagés.

Kofstad a résumé le processus d'oxydation en trois principales étapes :

- Etape initiale à cinétique d'oxydation linéaire qui correspond au phénomène de dissolution de l'oxygène dans le réseau métallique.
- Etape intermédiaire d'oxydation parabolique à vitesse décroissante qui est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la pastille et correspond à la formation d'un oxyde inférieur (TaO_x ou Ta_2O).
- Etape finale caractérisée par une vitesse d'oxydation croissante et qui correspond à la formation du pentaoxyde Ta_2O_5 .

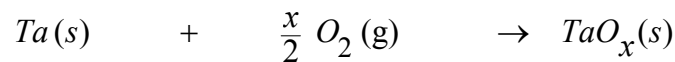
Dans une autre étude consacrée à l'oxydation du métal par le dioxyde de carbone, Bouzouita et Desmaison [10] ont proposé les mêmes précédentes étapes. Ils ont fait recuire des plaquettes de tantale massif entre 973K et 1153K sous 100 KPa de CO_2 et ont déterminé les cinétiques par le suivi du gain massique à la microbalance et l'identification des phases par diffraction X à froid.

Dans cette étude, les auteurs [10] ont expliqué que l'oxygène provient du double phénomène d'adsorption et de décomposition du CO_2 suivi de la désorption du CO sur la surface métallique conformément à la réaction qui suit :

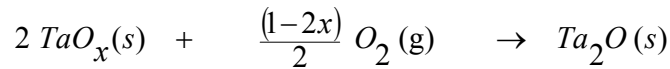


Les trois étapes s'écrivent alors :

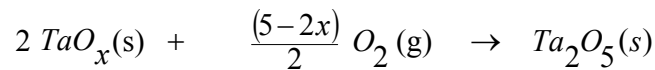
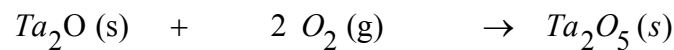
- dissolution de l'oxygène dans le réseau métallique et formation d'une solution solide primaire TaO_x cubique centrée



- formation, à partir de cette solution solide, de l'oxyde Ta_2O



- formation du pentaoxyde Ta_2O_5



VII-12 Modèle II (de Chrysanthou).

Il en va tout autrement du comportement thermique du tantale métallique en présence de monoxyde de carbone ou du mélange gazeux CO/CO₂.

En effet, Chrysanthou et Grieveson [11] ont proposé d'autres étapes réactionnelles pour interpréter leurs observations. Des pastilles de tantale polycristallin ont été progressivement chauffées dans une microbalance entre 1073 et 1573K sous flux gazeux de CO ou du mélange CO/CO₂.

Le gain massique a été suivi en isotherme en fonction du temps, les phases formées ont été identifiées à froid par diffraction X.

Ces auteurs ont observé que le tantale se carburait et s'oxydait simultanément par le CO et le CO₂ respectivement.

A la suite de quoi ils ont proposé un mécanisme réactionnel en quatre étapes bien distinctes : il s'agit en l'occurrence d'une carburation par le CO(g) et d'une oxydation par le CO₂ (g) à 1373 K selon les étapes suivantes :

- formation de l'hémicarbure Ta₂C



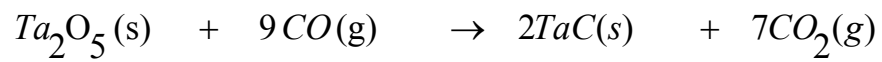
- formation du monocarbure Ta C



- Ces deux précédentes réactions génèrent suffisamment de CO₂ (g) qui pénètre à l'intérieur de l'échantillon pour oxyder le métal selon :



- Il se produit enfin la carburation de ce pentaoxyde



Il s'agit là d'un profond changement de mécanisme réactionnel où le dioxyde de carbone produit par la carburation est capable de diffuser vers l'intérieur de la pastille pour oxyder le métal.

VII-13 Modèle III (Présent travail).

Notre observation de la pastille métallique qui s'oxyde puis se carbure aux hautes températures et sous vide dynamique comme indiqué sur la figure 7 et le tableau I peut se comprendre à la lumière de la thermodynamique.

En effet, d'après les données thermochimiques de Turkdogan [49] et Kubaschewski [50], l'oxydation du tantale selon la réaction : $(4 Ta(s) + 5 O_2(g) \rightarrow 2 Ta_2O_5(s))$ nécessite des pressions d'oxygène tellement faibles ($10^{-71} \leq PO_2$ (Pa) $\leq 2,5 \cdot 10^{-17}$ dans l'intervalle de température $500 < T(K) < 1400$) que ce matériau s'oxyde spontanément même sous un vide poussé à l'extrême et cela d'autant plus aisément que la température est faible : ce sont là nos propres conditions expérimentales.

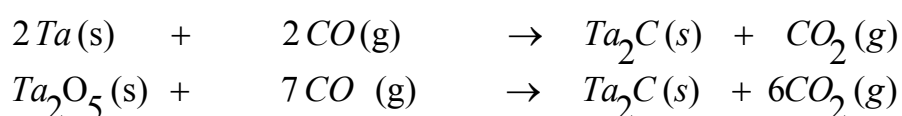
Bien entendu, la formation d'un oxyde inférieur tel que Ta_2O est, dans ces mêmes conditions expérimentales, très aisées. Nous rejoignons là les conclusions des études relatives à l'oxydation du tantale par le dioxyde de carbone [11] ou par l'oxygène [48] selon lesquelles les faibles pressions d'oxygène stabilisent le sous oxyde Ta_2O et empêchent la formation directe du pentaoxyde Ta_2O_5 .

Après l'oxydation partielle de la surface de la pastille, l'hémicarbone de tantale Ta_2C commence à se manifester dès 1298K dans un vide dynamique de l'ordre de $2,7 \cdot 10^{-2}$ Pa, l'agent carburant étant le monoxyde de carbone.

En effet, conformément aux très nombreux résultats obtenus avec le dispositif expérimental utilisé pour réaliser la présente étude [12–19, 26], nous envisageons, à la faveur de l'équilibre de Boudouard, l'existence d'un transfert de carbone (noté C^*) depuis les parties chaudes du résistor en graphite jusqu'à la surface de la pastille et cela grâce au dioxyde de carbone existant inévitablement dans notre atmosphère résiduelle ($CO_2(g) + C^*(s) \rightarrow 2CO(g)$).

Cette réaction est, d'après les données [49, 50], spontanée au dessus de 978 K : c'est le CO ainsi formé qui est le principal agent carburant dans le cas de nos manipulations sous vide entretenu.

D'après la figure 8 et le tableau I, le composé Ta₂C coexiste avec le métal et le pentaoxyde Ta₂O₅ dès 1298 K, cet hémicarbure se forme donc à partir de l'un ou de l'autre selon :



Nous avons utilisé les données de Turkdogan [49] et avons évalué les pressions de CO minimales pour que les deux précédentes réactions aient lieu à 1298K en admettant que l'atmosphère résiduelle ($2,7 \cdot 10^{-2}$ Pa) était constituée essentiellement d'un mélange CO/CO₂.

Nous avons abouti à des valeurs de pression suffisamment proches ($2,44 \cdot 10^{-2}$ Pa et $2,68 \cdot 10^{-2}$ Pa respectivement pour les deux réactions) qui montrent bien que dans nos conditions expérimentales, ces 2 réactions sont pratiquement concomitantes.

Notre observation du tantale qui s'oxyde et se carbure simultanément nous a amené à réfléchir aux conditions de stabilité thermodynamique des phases.

Nous avons tout naturellement entrepris le tracé d'un diagramme de stabilité des phases du système tantale–oxygène–carbone. Pour ce faire, nous avons utilisé les données thermochimiques de Turkdogan sous une pression totale résiduelle de 10^{-2} Pa et à 1400K à titre d'exemple (figure 8).

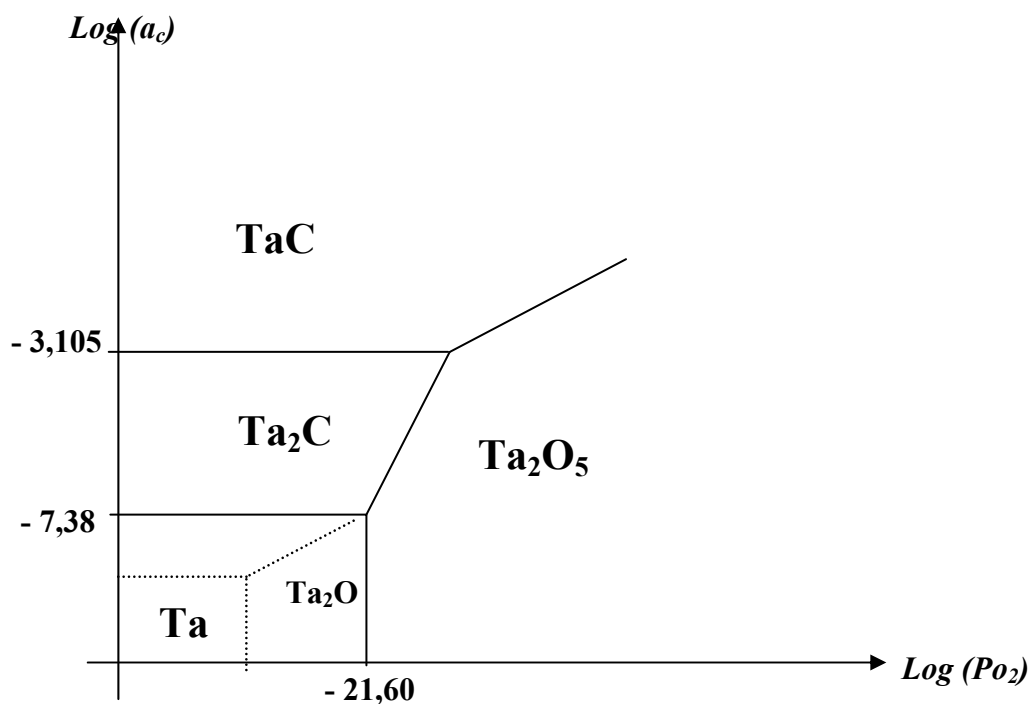


Figure 8 : Diagramme de prédominance des phases solides du système Ta-O-C à 1400K sous une pression résiduelle de 10^{-2} Pa.

L'allure générale de ce diagramme reste inchangée à toute température comme le montrent bien les valeurs consignées dans le tableau V.

T (K)	800	1000	1200	1400	1600	1800	1950
log a (Réaction R ₁)	- 13,00	- 10,38	- 8,52	- 7,38	- 6,45	- 5,72	- 5,27
log a (Réaction R ₄)	- 5,446	- 4,354	- 3,625	- 3,105	- 2,715	- 2,411	- 2,224
log PO ₂ Réaction R ₃)	- 44,27	- 33,70	-26,64	- 21,60	- 17,83	- 14,89	- 13,08

Tableau V : Diagramme de prédominance des phases solides du système Ta-O-C à différentes températures.

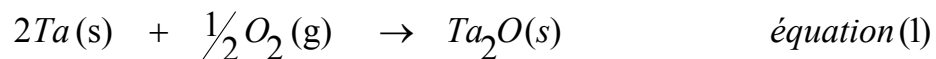
Nous avons consigné en pages annexes tous les calculs qui nous ont permis de tracer la figure 8 et de dresser le tableau V.

L'exploitation des figures 7 et 8 nous permet de conclure qu'il s'agit tout d'abord d'une oxydation puis d'une carburation.

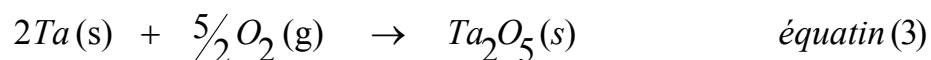
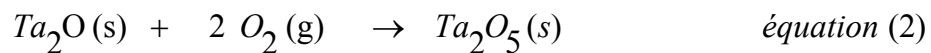
Par ailleurs le diagramme de prédominance des phases solides montre bien que l'oxydation du métal est immédiate y compris pour des pressions partielles d'oxygène insignifiantes. Par contre, sa carburation ou celle d'un oxyde nécessite une quantité de carbone relativement appréciable : c'est cela qui nous autorise à proposer la succession des réactions suivantes pour rendre compte du comportement thermique du tantale sous vide dynamique.

Cette succession est constituée de 2 principales étapes qui sont un compromis des précédents modèles proposés : une oxydation par l'oxygène résiduel (*équations 1 à 3*) qui s'accorde parfaitement avec le modèle I proposé et une carburation par le monoxyde de carbone conforme au modèle II.

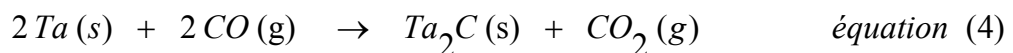
- formation, à partir du métal, du sous oxyde Ta_2O :



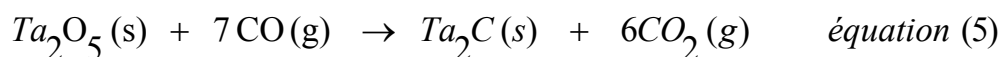
- formation du pentaoxyde Ta_2O_5 à partir du sous oxyde Ta_2O ou à partir du métal :



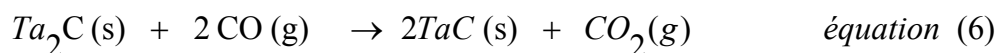
- carburation du métal :



- carburation du pentaoxyde :



- Sous pression de CO, la carburation se poursuit selon :



Signalons que la transformation polymorphique $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ qui a lieu normalement vers 1633K [51] a été observée ici à 1623K.

Nos observations expérimentales in situ entre 293 et 2300K nous conduisent aux conclusions suivantes :

1. Le tantale métallique s'oxyde spontanément sous vide dynamique d'autant plus facilement que la température est faible.
2. L'oxydation est suivie d'une carburation partielle due au monoxyde de carbone qui est généré par la réaction de Boudouard : $(\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}^*(\text{s}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g}))$
3. Au delà de 1816K, seule la phase métallique persiste et s'épure progressivement en oxygène.
4. Un traitement thermodynamique approprié justifie les différentes étapes réactionnelles proposées pour interpréter la réactivité du tantale métallique sous vide.

VII-2. ETUDE DES PHASES FORMÉES.

VII-21. La phase métallique α - tantale.

Le tantale est un métal réfractaire ($T_F \approx 3300K$). Il existe sous deux formes cristallographiques : la variété α de symétrie cubique centrée [20, 31, 52] et la variété β de symétrie tétragonale [52b] ; seule la première variété est stable.

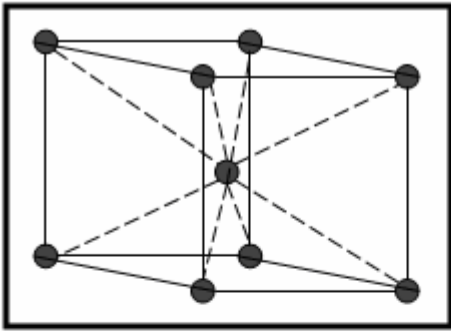
Le diagramme des phases du système Ta-C présenté par Storms [20] montre bien que la variété α du métal peut dissoudre au plus 7,5 % atomique de carbone dans les sites octaédriques de sa structure (cf. figure 9). Cette variété n'est stable qu'au voisinage d'une composition proche du métal pur [22] : c'est pourquoi, à l'instar des autres métaux réfractaires, le tantale s'oxyde et se carbure facilement aux hautes températures.

Le tantale a rarement fait l'objet d'investigations aux hautes températures ; les rares études expérimentales qui lui furent consacrées sont assez récentes et n'ont concerné que des échantillons massifs.

Ces études ne traitaient que de certaines propriétés thermophysiques, c'est le cas notamment de l'article de Milosevic [53] relatif aux variations de la résistivité électrique et de la capacité calorifique C_p entre 300K et 2300K ou de l'article de Takahashi [54] relatif aux variations de C_p entre 80K et 1000K.

Rappelons que dans nos conditions expérimentales, le métal a manifesté 2 comportements distincts à chaud :

- Une première étape dite de 'réactivité' ou l'on avait assisté à l'oxydation ménagée puis à la carburation partielle du métal et cela jusqu'à 1833K.
- A partir de 1833K le processus inverse s'amorce et provoque la réapparition de la phase métallique : c'est le début de la seconde étape dite 'd'absence de réactivité' car suivie de nombreux traitements thermiques au cours desquels le métal n'avait subi que la dilatation thermique.



Dans sa variété α , le tantale métallique cristallise dans une maille cubique centrée.

Cette structure possède 2 types de sites interstitiels octaédriques :

- Au milieu de chaque face.
- Au milieu de chaque arête.

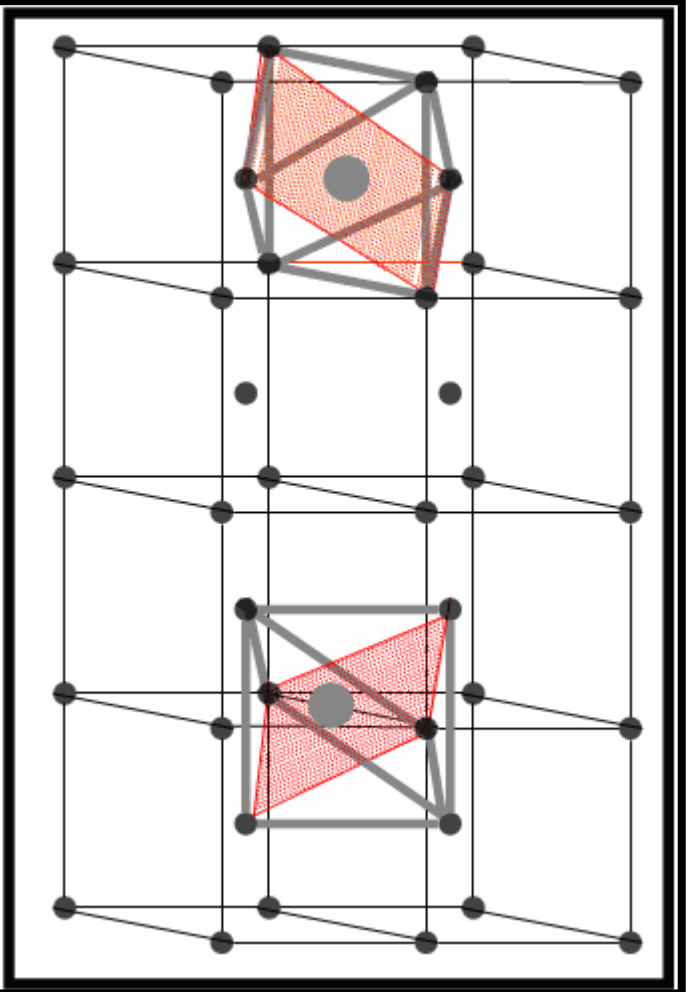


Figure 9 : Maille élémentaire et sites octaédriques de la structure cubique centrée du tantale.

Nous donnons dans le tableau VI qui suit nos mesures expérimentales du paramètre cristallin de la phase métallique α -Ta en fonction de la température pour les deux étapes ci-dessus. Nous y avons également inclus les valeurs à froid de ce paramètre trouvées dans la bibliographie.

Etape 'Réactivité'

T (K)	293	1088	1193	1208	1298	1343	1393	1508
a (nm)	0,3308	0,3334	0,3336	0,3338	0,3340	0,3341	0,3343	0,3348

Etape 'Absence de réactivité'

T (K)	293	1883	1933	1958	1978	1998	2083	2108	2183	2278
a (nm)	0,3316	0,3362	0,3363	0,3364	0,3365	0,3366	0,3367	0,33675	0,3370	0,3372

Paramètre cristallin du métal à froid

a (nm)	0,33025	0,33058	0,3305	0,3303	0,3304	0,3303
références	[20]	[31]	[55]	[56]	[47]	[47]

Tableau VI. Paramètre cristallin du tantale α -cubique en fonction de la température.

Nous avons représenté sur la figure 10 les variations de ce paramètre en fonction de la température.

Les points expérimentaux correspondants au métal en état de réactivité se distribuent :

- Selon la droite 1 (symbole ■) avec un coefficient moyen de dilatation linéaire $\alpha_1 = 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- Selon la droite 2 (symbole ▲) avec un coefficient moyen $\alpha_2 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la phase métallique stable aux hautes températures.

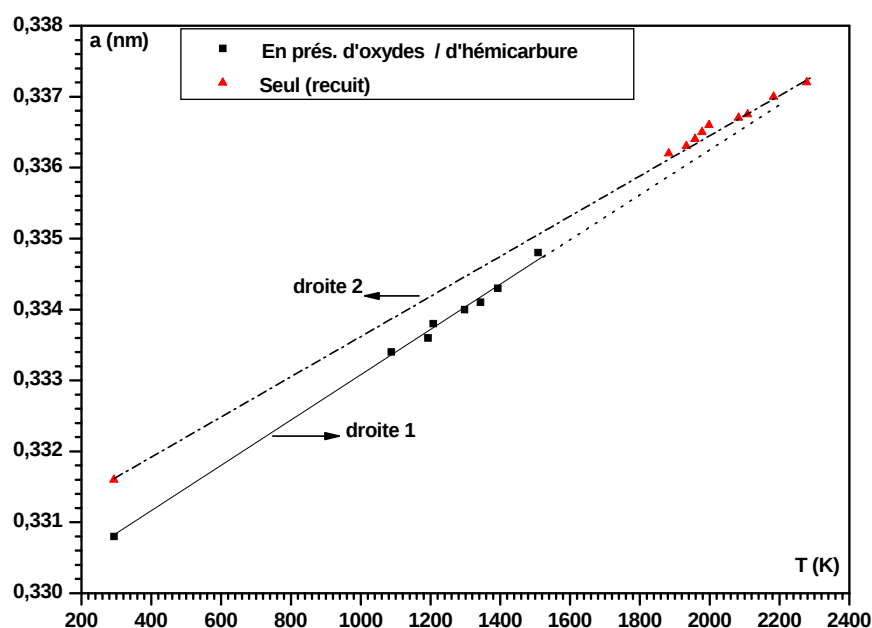


Figure 10. Variations du paramètre cristallin du tantale métallique en fonction de la température.

L'existence de deux droites distinctes qui rendent compte de l'expansion de la maille du tantale ne peut être imputée aux inévitables erreurs commises lors de la détermination des distances réticulaires ou des mesures de température.

Une explication plus satisfaisante consiste à admettre que cette anomalie résulte de variations de composition : des atomes d'oxygène (ou de carbone quand la température dépasse 1773K) peuvent en effet entrer en insertion en occupant quelques sites octaédriques du réseau métallique formant ainsi une solution solide d'insertion dans des proportions atomiques pouvant atteindre 7,5% en carbone [52] ou même 30% en oxygène [57].

Rappelons qu'il existe le même type de solution solide avec les métaux des groupes IV_B et V_B dont les taux atomiques en oxygène sont de 28,6 ; 20,6 ; 24 et 3,5% respectivement pour le zirconium [45], le hafnium [46], le titane [16] et le niobium [12].

L'accroissement observé sur le paramètre cristallin du tantale métallique à froid (figure 10) est essentiellement dû à une contamination par l'oxygène.

Tout comme pour les métaux des groupes IV_B et V_B , le tantale joue un rôle de 'getter' vis-à-vis de l'oxygène.

Il est en effet bien connu que l'insertion d'oxygène ou de carbone dans ces métaux a pour effet de stabiliser leur forme aux hautes températures : la réapparition systématique du métal au dessus de 1833K s'explique selon nous par un rapide appauvrissement en carbone de la phase hémicarbone puis en oxygène du pentaoxyde de sorte que le métal ainsi réapparu reste suffisamment contaminé par de l'oxygène ; ce type de contamination confère au métal une certaine stabilité qui explique l'absence de réactivité du métal fritté.

VII-22. Le pentaoxyde de ditantale Ta_2O_5

Le sous oxyde Ta_2O_5 existe sous au moins quatre formes distinctes :

A : La forme basse température (dite phase β - Ta_2O_5)

Cette variété possède un diffractogramme qui se caractérise par des pics de diffraction dont les plus intenses s'indexent parfaitement dans une maille orthorhombique élémentaire (a_0, b_0, c_0) ou multiple ($a_0, b_1 = m.b_0, c_0$).

Compte tenu de l'existence de raies de faible intensité (dont le nombre dépend du traitement thermique), il a été proposé des mailles monocliniques qui se déduisent toutes de la maille élémentaire orthorhombique.

Dans cette variété 'basse température', l'indice de coordination du métal prend deux valeurs : la valeur 6 dans un environnement pyramidal à base carrée (dit également octaèdre) pour le polyèdre TaO_6 et la valeur 7 pour un autre environnement bipyramidal à base pentagonale TaO_7 [58].

Sa structure est décrite [59] comme constituée de chaînes de bipyramides pentagonales TaO_7 à arêtes communes.

La figure 11 relative à la projection de cette structure sur le plan (a, b) montre bien que ces chaînes sont régulièrement pliées au niveau des plans (010) et prennent alors l'allure d'une sinusoïde qui s'étire le long de l'axe [010].

Ces chaînes sinusoïdales sont reliées entre elles le long des axes [100] et [001] par mise en commun de sommets de polyèdres TaO_7 créant ainsi des zones interchaînes qui sont occupées par des octaèdres TaO_6 isolés et par des paires d'octaèdres à sommet commun.

Chaque chaînon contient un nombre pair 'n' d'unités TaO_7 . La maille orthorhombique de cette variété β - Ta_2O_5 est telle que $2m = 3n - 2$ (avec $n \geq 4$). En raison de l'étendue de son domaine de stabilité ($293 \leq T \text{ (K)} \leq 1630$), cette variété se situe entre la surstructure $m = 14$ et la surstructure $m = 11$.

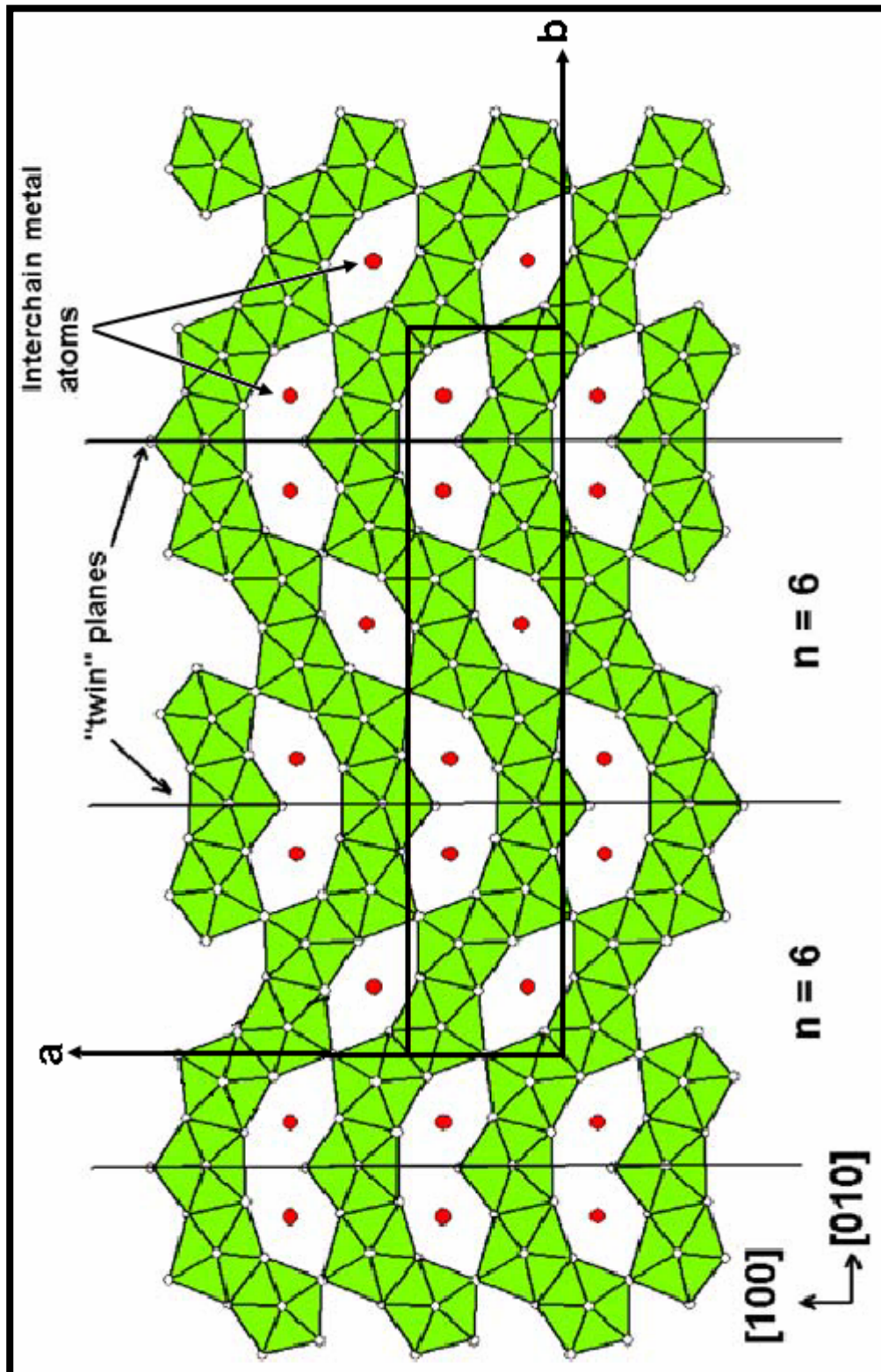


Figure 11. Projection de la structure cristalline orthorhombique du pentaoxyde $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ le long de l'axe $[001]$ [59].

Nous résumons dans le tableau VII, les données bibliographiques relatives aux données cristallines de la variété ‘basse température’ β -Ta₂O₅.

Système	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	10 ³ V (nm ³)	Réf.
orthorhombique	0,620	0,366	0,389	-	-	-	88,27	[60]
orthorhombique	0,618	0,366	0,388	-	-	-	87,76	[61]
orthorhombique	0,6198	4,029	0,3888	-	-	-	970,90	[62]
orthorhombique	0,6175	2,929	0,3874	-	-	-	700,67	[63]
orthorhombique	0,6188	4,756	0,3857	-	-	-	1135,12	[63]
orthorhombique	0,618	4,393	0,389	-	-	-	1056,08	[60]
orthorhombique	0,620	6,960	0,390	-	-	-	1682,93	[60]
orthorhombique	1,238	0,7320	0,779	-	-	-	705,94	[60]
orthorhombique	0,6198	4,0291	0,388	-	-	-	970,93	[64]
monoclinique	0,7316	1,5536	2,1549	-	120,58	-	2108,64	[33]
monoclinique	0,61939	6,9549	0,38895	-	90	-	1675,50	[59]
monoclinique	0,732	1,555	1,079	-	120,6	-	1057,15	[63]

Tableau VII. Caractéristiques cristallographiques de la phase β -Ta₂O₅.

B : La forme haute température (dite phase α -Ta₂O₅)

Cette seconde variété de pentaoxyde ne subissant pas l’effet de trempe, elle n’a pu être étudiée à température ambiante qu’après avoir été stabilisée par ajout de faibles quantités de Sc₂O₃ [58] ou de lithium [59]. Tout comme la précédente structure, celle de cette variété se caractérise également par les mêmes polyèdres TaO₆ et TaO₇.

La structure de α -Ta₂O₅ [70] est composée de blocs type α -UO₃ dans lesquels les bipyramides TaO₇ sont reliées entre elles par mise en commun de sommets et d’arêtes de sorte à former des tunnels à section trigonale. La figure 12 montre que ces blocs s’étendent à l’infini dans 2 directions et sont séparés de blocs similaires le long de la 3^e direction par des régions où le tantale est entouré d’un octaèdre TaO₆ légèrement déformé.

Le tableau VIII résume les données bibliographiques relatives à la maille élémentaire de α -Ta₂O₅.

Système	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	$10^3V(\text{nm}^3)$	Réf.
triclinique	0,3801	0,3785	3,574	90,91	90,19	89,99	514,20	[65]
tétragonal	0,3801	0,3801	3,5688	-	-	-	515,60	[35]
tétragonal	0,3810	0,3810	3,5764	-	-	-	519,15	[58]
monoclinique	0,3810	0,3810	3,5966	-	96,11	-	519,12	[58]
monoclinique	0,3784	0,3802	3,582	-	91	-	515,33	[62]

Tableau VIII. Caractéristiques cristallographiques de la phase α -Ta₂O₅.

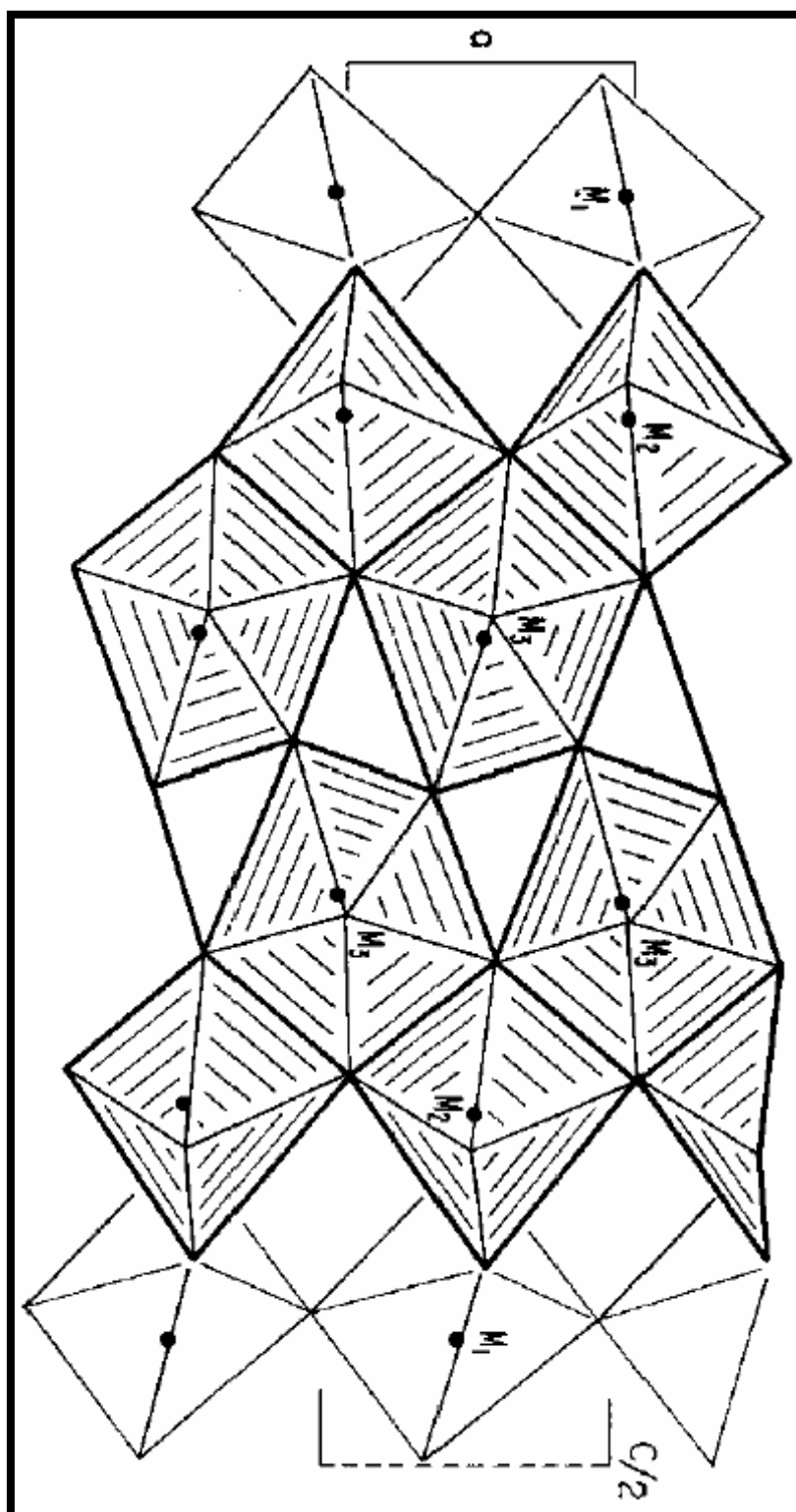


Figure 12. Projection de la structure cristalline idéalisée du pentaoxyde α -Ta₂O₅ [58]

C : La forme haute pression (dite phase ϵ -Ta₂O₅)

Cette variété a été synthétisée par voie hydrothermale [66] entre 570K et 620K ou par traitement thermique de β -Ta₂O₅ dans une chambre à hautes pressions à 1470K [67].

A l'inverse des 2 précédentes variétés, la structure de ϵ -Ta₂O₅ qui est isomorphe de celle l'oxyde β -Nb₂O₅ est constituée d'un agencement d'octaèdres TaO₆ du type rutile.

Nous résumons dans le tableau IX les données bibliographiques relatives à la maille élémentaire monoclinique de l'oxyde ϵ -Ta₂O₅.

a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	$10^3 V$ (nm ³)	Réf.
1,279	0,4856	0,5527	104,3	332,64	[78]
1,27853	0,48537	0,55272	104,26	332,43	[79]

Tableau IX. Caractéristiques cristallographiques de la phase ϵ -Ta₂O₅.

D : La forme haute pression (dite phase δ -Ta₂O₅)

Cette autre variété a été obtenue en chauffant un échantillon de la variété β -Ta₂O₅ dans une chambre à haute pression sous 8GPa et à 1470K [67]. Elle possède une structure isomorphe de celle de Z-Nb₂O₅ [79] et est constituée d'enchaînements de polyèdres TaO₇ où les 7 oxygènes se distribuent sur 2 plans situés de part et d'autre de l'atome de tantale et contenant 3 et 4 oxygènes.

Cette structure est, d'après Zibrov [67], un agencement de blocs de polyèdres TaO_7 à arêtes communes et de largeur 2 polyèdres.

Dans cette variété $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, les blocs sont du type rutile. La maille élémentaire de $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ est monoclinique ($a = 0,52252 \text{ nm}$, $b = 0,46991 \text{ nm}$, $c = 0,58534 \text{ nm}$, $\beta = 108,2^\circ$).

E : Les transitions de phases

L'oxyde Ta_2O_5 est le siège de plusieurs transitions de phases :

- La transformation réversible $\beta \rightleftharpoons \alpha$ que de nombreux auteurs situent entre 1593K et 1634K [51, 55, 62, 68, 69].
- La transition irréversible $\varepsilon \rightarrow \beta$ qui se produit vers 1160K [66] ou au dessus de 1070K [65].
- La transition irréversible $\delta \rightarrow \varepsilon$ qui a lieu vers 770K [44].

Dans ce travail, l'oxyde Ta_2O_5 s'est manifesté sous sa forme 'basse température' jusqu'à 1618K puis sous forme 'haute température' de 1618K à 1883K. Nos enregistrements nous permettent de situer le point de transition à 1618K puisque les variétés $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ et $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coexistent uniquement à cette température et que lors du premier recuit isotherme ($T = 1618\text{K}$) de notre 3^e échantillon, nous avons assisté à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$.

Le pic de diffraction que nous n'avons pas indexé et qui s'est manifesté par 2 fois sur les spectres de la variété $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ($2\theta = 25,81^\circ$ et $25,65^\circ$ à 1298K et 1393K respectivement) correspond, d'après notre étude bibliographique, à la ligne 'C' de Moser [69].

En effet, dans son étude de la variété β -Ta₂O₅, Moser a remarqué dans ses spectres de diffraction X la présence d'une raie qui se manifeste à froid dans l'intervalle $25 \leq 2\theta (^{\circ}) \leq 27$ (λ -Cu) et la surnommé 'C-line'. Par la suite, Marinder [70] a montré que cette ligne se manifestait lorsque la phase β -Ta₂O₅ atteignait un certain ordre.

Pour notre part, nous avons relevé que la ligne C ne se manifestait qu'à des températures légèrement inférieures au point de transition, nous en avons conclu que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ ne se produisait que si la phase β -Ta₂O₅ était ordonnée. Nous donnons dans les tableaux X et XI qui suivent les paramètres cristallins des formes 'haute' et 'basse' température du pentaoxyde Ta₂O₅ qui se sont manifestées à la surface de nos pastilles.

T (K)	a (nm)	c (nm)	V (nm ³)
1618	0,381	3,635	0,5277
1723	0,381	3,640	0,5284
1833	0,381	3,648	0,5295

Tableau X. Caractéristiques cristallographiques de la phase tétragonale α -Ta₂O₅.

T (K)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\beta(^{\circ})$	V (nm ³)
* 293	0,733	1,555	2,167	120,5	2,128
* 1208	0,735	1,556	2,1835	120,4	2,154
* 1298	0,735	1,557	2,184	120,3	2,158
* 1393	0,735	1,557	2,186	120,3	2,160
* 1508	0,7345	1,557	2,190	120,2	2,164
* 1618	0,735	1,557	2,191	120,2	2,167
** 293	0,733	1,555	2,167	120,5	2,128
** 1088	0,735	1,558	2,176	120,5	2,147
** 1193	0,735	1,557	2,180	120,5	2,150
** 1343	0,735	1,556	2,184	120,3	2,1565
** 1568	0,737	1,555	2,187	120,3	2,164
** 1618	0,737	1,553	2,193	120,2	2,169

Tableau XI. Caractéristiques cristallographiques de la phase monoclinique β -Ta₂O₅. (*) pour l'échantillon n°1 et () pour l'échantillon n°3.**

Les valeurs consignées dans le tableau XI montrent bien qu'aux hautes températures, la maille élémentaire monoclinique de β -Ta₂O₅ se caractérise par une constance de ses paramètres cristallins 'a' et 'b' autour de 0,735nm et 1,557nm respectivement, seul le paramètre 'c' varie notablement avec la température.

Ces variations se traduisent sur la figure 13 par une expansion thermique pratiquement linéaire du volume de maille avec un coefficient moyen de dilatation $\alpha_v = 13,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

La droite représentant cette expansion linéaire (droite 1, figure 13) correspond aux points expérimentaux obtenus avec le premier échantillon dont les spectres de diffraction de la variété $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ comprennent justement la ligne C de Moser qui, rappelons le ici, traduit l'existence d'une phase ordonnée. Quant à la droite 2, elle correspond à des enregistrements relatifs au troisième échantillon qui ne contiennent pas la ligne de Moser : la phase $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ est dans ce cas relativement désordonnée notamment aux faibles températures et devient de mieux en mieux ordonnée avec l'augmentation de la température puisque la droite 2 converge vers la droite 1 à mesure que l'on se rapproche de la température de transition.

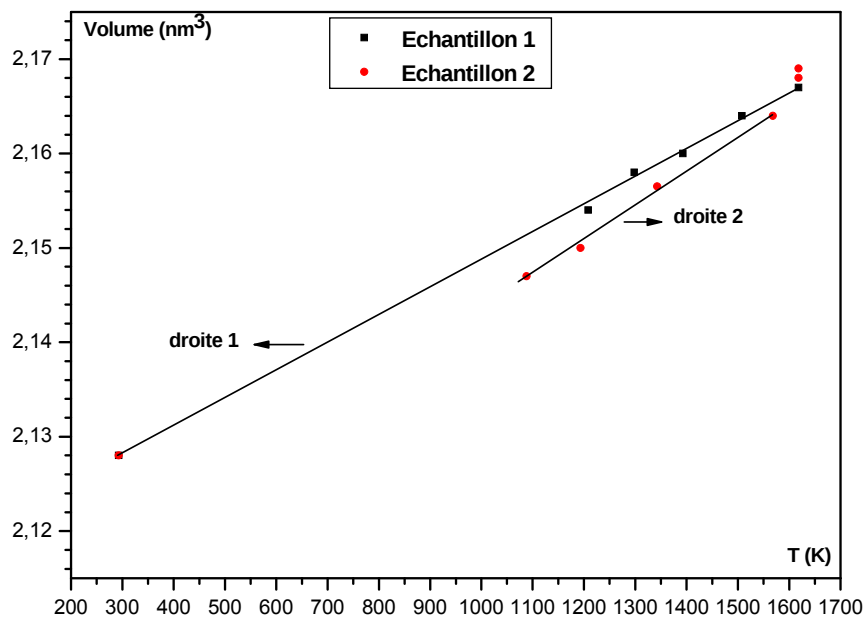


Figure 13. Variations du volume de maille du pentaoxyde $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ en fonction de la température.

VII-23. L'hémi-carbure de tantale Ta_2C

L'hémi-carbure Ta_2C se manifeste sous deux formes cristallines : la variété 'basse température' dite α - Ta_2C de structure rhomboédrique (structure type C6, groupe d'espace $P\bar{3}m$) et la variété 'haute' dite β - Ta_2C de symétrie hexagonale (structure type L'_3 , groupe d'espace $P6_3/mmc$) [20].

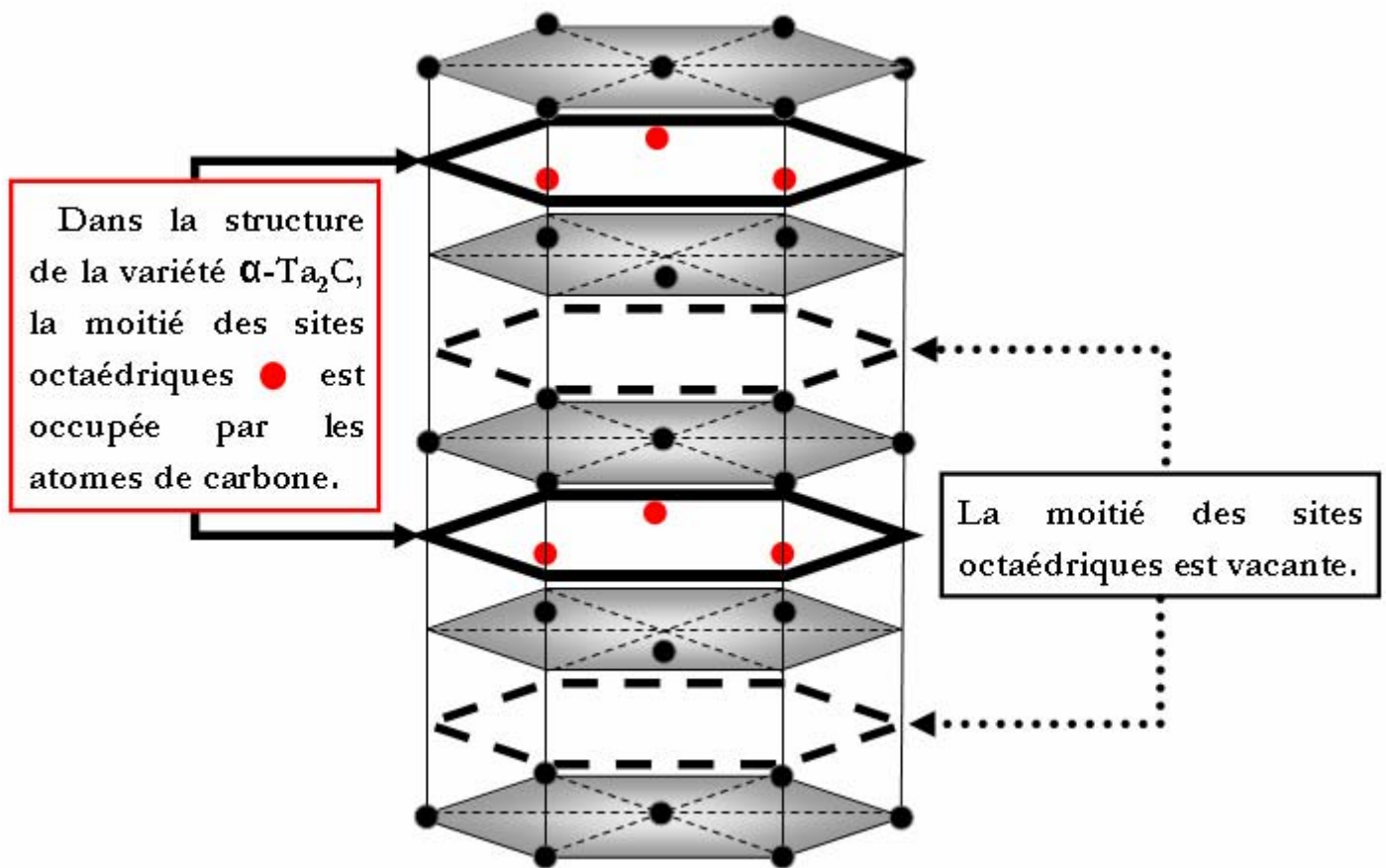
La structure de α - Ta_2C (figure 14) se décrit comme un empilement hexagonal compact des atomes de tantale où le carbone occupe la moitié des sites octaédriques conférant à ce carbure une structure lamellaire où, entre les plans de tantale, se succèdent alternativement une couche de carbone et un plan inoccupé [71, 72].

D'après Toth [21], les structures de deux variétés α - et β - Ta_2C se décrivent par le même empilement hexagonal compact mais, dans la variété β - Ta_2C , les carbones se distribuent statistiquement sur la moitié des sites octaédriques.

Cette similitude structurale est à l'origine de la superposition des pics de diffraction de la variété β - Ta_2C sur ceux de la variété α - Ta_2C , cette dernière possédant en 6 pics supplémentaires qui sont autant de pics de surstructure. Cette surstructure traduit une mise en ordre des atomes de carbone aux basses températures.

La transition de phases entre les deux formes est réversible et se situe dans l'intervalle 2123K - 2453K [20, 21, 73, 74].

Les deux variétés de l'hémi-carbure se caractérisent par un assez large domaine d'homogénéité ($0,38 \leq C/Ta \leq 0,5$; $0,3100 \leq a \text{ (nm)} \leq 0,3106$; $0,4930 \leq c \text{ (nm)} \leq 0,4951$) [20, 21, 34, 38, 41, 74, 75]



La structure de α -Ta₂C est un assemblage hexagonal compact d'atomes de tantale dont la moitié des 6 sites octaédriques de cet assemblage est occupée par les atomes de carbone de sorte à obtenir une couche de carbone qui alterne avec un plan inoccupé.

Figure 14. Structure cristalline de l'hémi-carbure α -Ta₂C

Dans ce travail, nous avons clairement établi [76] que l'hémi-carbure se formait soit directement à partir du tantale soit à partir du pentaoxyde β -Ta₂O₅.

Nous donnons dans le tableau XII qui suit les valeurs des paramètres cristallins de la variété α -Ta₂C ainsi obtenue dans ce travail.

T (K)	a (nm)	c (nm)	c/a	10 ³ V (nm ³)
1508	0,3122	0,4954	1,587	41,82
293	0,3106	0,4930	1,587	41,19
1618	0,3125	0,4959	1,587	41,94
1723	0,3129	0,4965	1,587	42,10
1833	0,3131	0,4970	1,587	42,19
2033	0,3124	0,4990	1,597	42,17
1733	0,3129	0,4965	1,587	42,10
1828	0,3131	0,4969	1,587	42,185
293	0,3106	0,4931	1,587	41,20
1073	0,3114	0,4942	1,587	41,50
1303	0,3120	0,4949	1,586	41,69
1493	0,3124	0,4958	1,587	41,90
1883	0,3134	0,4973	1,587	42,30
2108	0,31255	0,4994	1,597	42,25
2173	0,3128	0,4997	1,597	42,34
2243	0,3130	0,4999	1,597	42,41
1778	0,3130	0,4967	1,587	42,14
293	0,3106	0,4930	1,587	41,19
1188	0,3117	0,4945	1,586	41,61
1938	0,3135	0,4975	1,587	42,34
2008	0,3136	0,4978	1,587	42,40
2063	0,3138	0,4981	1,587	42,48
2063	0,3125	0,4992	1,597	42,22
2163	0,3141	0,4986	1,587	42,60
2278	0,3144	0,4991	1,587	42,73
293	0,3107	0,4932	1,587	41,23

Tableau XII. Paramètres cristallins de la phase hexagonale α -Ta₂C.

Nous avons représenté sur les figures 15a à 15c les variations, en fonction de la température, des paramètres cristallins a et c ainsi que celles du volume de la maille hexagonale de la variété 'basse température' α -Ta₂C.

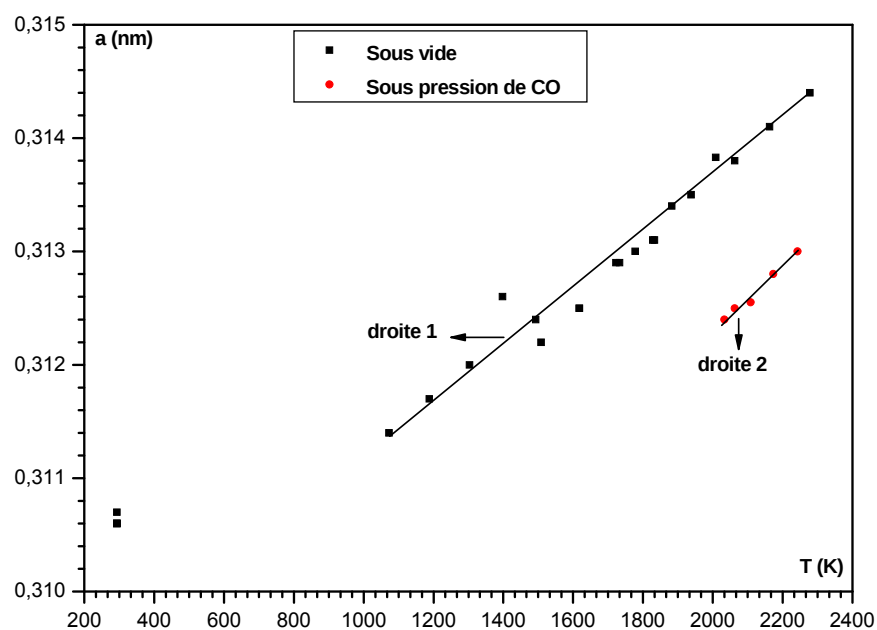


Figure 15a. Variations du paramètre 'a' de la maille de α -Ta₂C en fonction de la température.

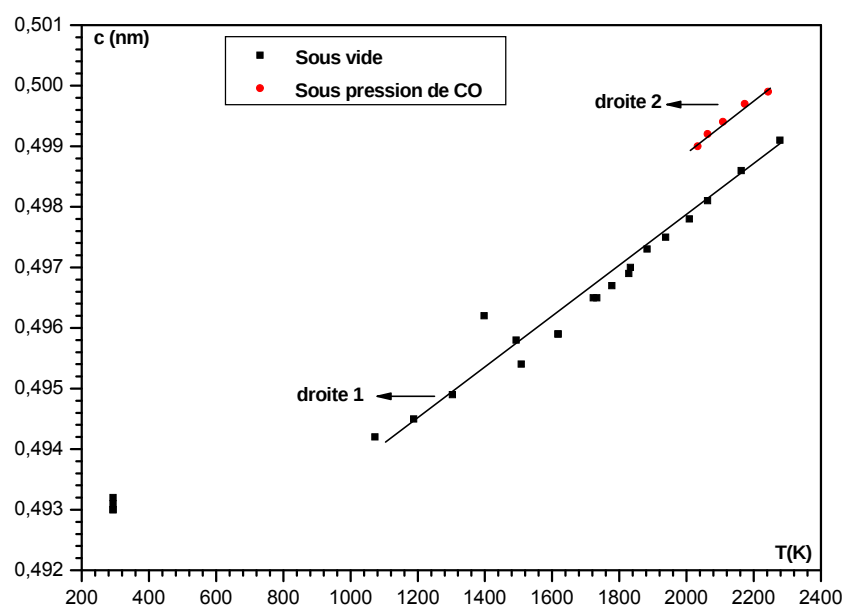


Figure 15b. Variations du paramètre 'c' de la maille de α -Ta₂C en fonction de la température.

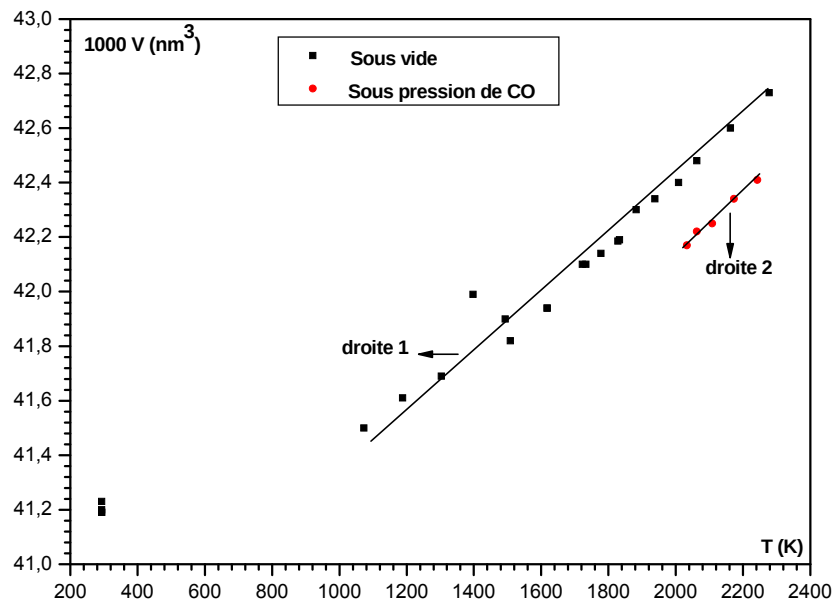


Figure 15c. Variations du volume de la maille de $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ en fonction de la température.

D'après les trois figures précédentes, ces variations se font sensiblement selon des droites bien distinctes : la droite 1 pour l'hémi-carbure que nous avons obtenu sous vide dynamique et cela quelles que soient les phases qui coexistent avec lui à la surface de nos pastilles et selon la droite 2 pour l'hémi-carbure qui s'est manifesté seul sous pression de monoxyde de carbone.

Ces droites se caractérisent par des valeurs de coefficients moyens de dilatation linéaire qui vérifient bien la relation $\alpha_v = 2\alpha_a + \alpha_c$ comme le montrent bien les valeurs qui suivent :

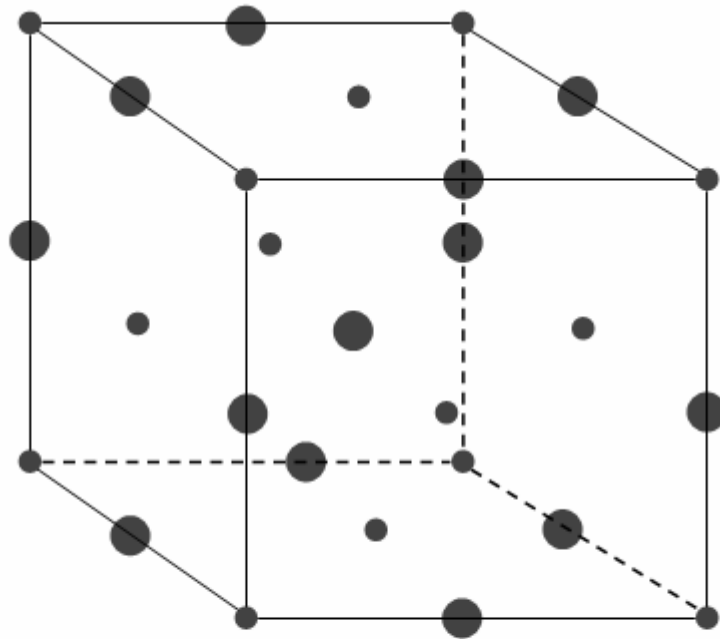
$$\begin{aligned} \text{droite 1 : } \alpha_a &= 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} & \alpha_c &= 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} & \alpha_v &= 28,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \text{droite 2 : } \alpha_a &= 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} & \alpha_c &= 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} & \alpha_v &= 27,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

VII-24. La phase monocarbure de tantale TaC_x

Le monoxyde de tantale TaC_x cristallise dans une maille cubique à faces centrées type NaCl (groupe spatial $Fm\bar{3}m$, structure type B_1).

Cette structure qui est représentée sur la figure 16, est stable dans un large domaine de composition dont la limite inférieure varie d'une étude à une autre ($x \geq 0,58$ [10, 20, 23] ou $x \geq 0,7$ [20, 23, 78-81]).

En raison sans doute de l'étendue de ce domaine, la température de fusion de cette phase, très élevée du reste, se situe entre 3813K et 4258K [3, 20, 21, 53, 55, 56].



**Les atomes de tantale occupent les sommets du cube et le centre des faces.
Les atomes de carbone occupent le milieu des arêtes et le centre du cube.**

Figure 16. Structure cristalline du monocarbure TaC

Par ailleurs et à l'inverse de la plupart des monocarbures des métaux de transition, le monocarbure de tantale TaC_x présente une variation linéaire de son paramètre cristallin 'a' avec la composition 'x' : cette linéarité est, bien entendu, une traduction de la loi bien connue de Végard.

D'après notre étude bibliographique, cette loi de Végard se traduit par 2 équations possibles qui résultent de la compilation de valeurs expérimentales obtenues avant 1961 (équation 1 de Storms [20]) ou avant 1967 (équation 2 de Bowman [82]).

Pour notre part, nous avons représenté sur la figure 17 les variations du paramètre 'a' en tenant compte des valeurs expérimentales récentes (cf. tableau XIII) et avons déduit une 3^e équation qui est très proche des deux précédentes.

Nous avons utilisé l'équation 3 pour proposer une composition à la phase TaC_x que nous avons obtenue dans ce travail [88].

$$\begin{array}{ll} a \text{ (nm)} = 0,429087 + 0,01673 x & (0,72 \leq x \leq 0,990) \quad \text{équation 1} \\ a \text{ (nm)} = 0,430070 + 0,01563 x & (0,71 \leq x \leq 0,994) \quad \text{équation 2} \\ a \text{ (nm)} = 0,430360 + 0,01524 x & (0,70 \leq x \leq 1,02) \quad \text{équation 3} \end{array}$$

Dans ce travail, la phase monocarbure s'est manifestée sous vide ou sous pression de CO. Nous avons consigné dans le tableau XIV les valeurs de son paramètre à différentes températures.

x	1,02	1	1	1	1	0,994	0,99	0,99
a (nm)	0,4458	0,4472	0,44568	0,4456	0,4455	0,44551	0,4454	0,4456
Ref.	[83]	[41]	[81]	[36]	[80]	[43, 84]	[21]	[20]

x	0,943	0,94	0,935	0,907	0,89	0,79	0,74	0,70
a (nm)	0,44474	0,4447	0,44463	0,44425	0,4440	0,4424	0,4412	0,4410
Ref.	[85, 86]	[83]	[85, 86]	[85, 86]	[83]	[83]	[21]	[20]

Tableau XIII. Variations du paramètre cristallin de TaC_x en fonction de la composition à 293K.

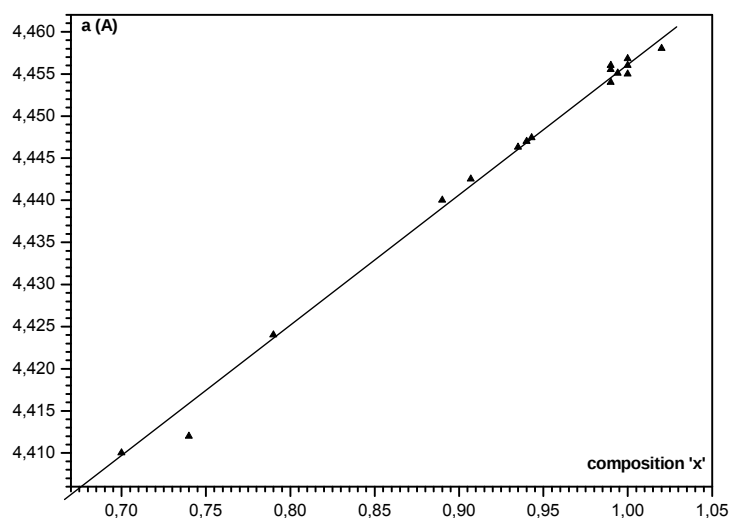


Figure 17. Variation du paramètre du carbure TaC_x en fonction de la composition "x" à 293K.

<u>Echantillon 1</u>		<u>Echantillon 2</u>		<u>Echantillon 3</u>	
T (K)	a (nm)	T (K)	a (nm)	T (K)	a (nm)
*2033	0,45115	1343	0,44811	*2118	0,45156
293	0,44569	2243	0,45195	293	0,44567
1293	0,44863	293	0,44559	293	0,44370
1488	0,44928	1073	0,44777	1243	0,44850
1723	0,45000	1193	0,44819	1243	0,44720
1828	0,45041	1403	0,44888	1778	0,45018
1933	0,45078	1933	0,45065	1778	0,44960
*2033	0,45114	2098	0,45132	2203	0,45110
*2158	0,45161	293	0,44558	2203	0,45187
*2258	0,45202			293	0,44571
2258	0,45201			2073	0,45136
293	0,44560			2073	0,4507

Tableau XIV. Paramètre cristallin du monocarbure de tantale TaC_x en fonction de la température. (* sous pression de CO)

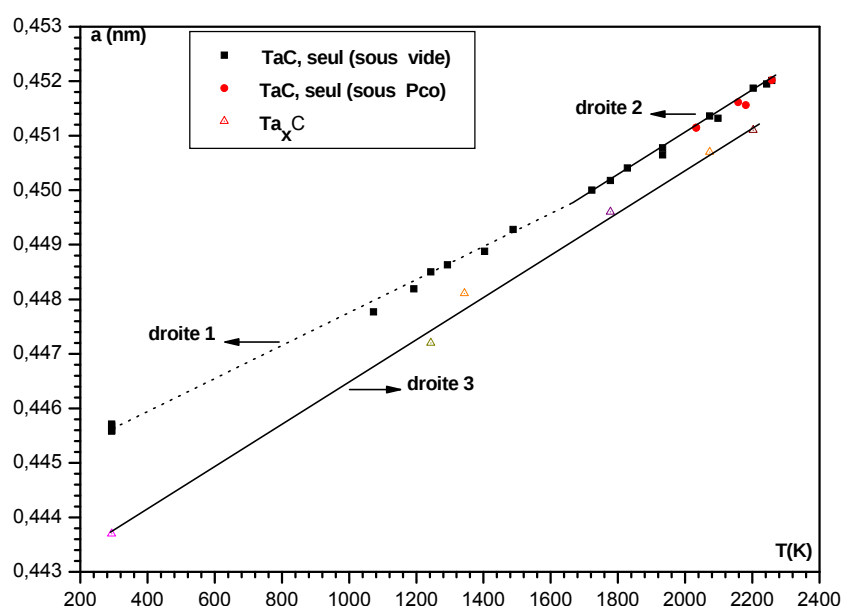


Figure 18. Variations du paramètre cristallin du monocarbure TaC_x en fonction de la température.

La figure 18 représente les variations du paramètre cristallin de la phase ‘monocarbure’ en fonction de la température.

Nous pouvons y constater une expansion thermique linéaire de la maille cubique de cette phase stoechiométrique ($0,44558 \leq a(\text{nm}) \leq 0,44571$ à 293K) tout d’abord selon la droite 1 (de coefficient de dilatation linéaire $\alpha_1 = 6,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) dans l’intervalle $293 \leq T(\text{K}) \leq 1623$ puis selon la droite 2 ($\alpha_2 = 8,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) au dessus de 1623K.

Ce changement de pente au voisinage de 1623K traduit, bien entendu, une variation de composition dont il a déjà été question dans la littérature : en effet, d’après Storms [20] et Jun [87], la teneur en carbone du monocarbure de tantale diminue quand la température augmente et s’explique par la vaporisation du carbone aux hautes températures.

Compte tenu de l'équation 3 et de l'extrapolation de la droite 2 à froid ($a_0 = 0,4444$ nm) nous déduisons la composition $\text{TaC}_{0,92}$ pour la phase monocarbure qui se forme au dessus de 1623K.

Nous pouvons constater également sur la *figure 18* une expansion linéaire selon la droite 3 ($\alpha_3 = 8,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) pour le monocarbure lacunaire qui s'est manifesté en présence de carbures, cette phase lacunaire possède un paramètre cristallin à 293K ($a_0 = 0,4437$ nm) qui correspond, d'après l'équation 3, à la composition $\text{TaC}_{0,875}$.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION.

VIII – CONCLUSION.

Dans ce travail consacré à l'étude par diffraction X aux hautes températures du comportement thermique du tantale métallique nous avons mis en évidence les différentes étapes par lesquelles ce métal réagissait à chaud et cela en nous basant sur nos observations in situ.

Un traitement thermodynamique approprié justifie les différentes étapes réactionnelles proposées ici.

Nos observations expérimentales in situ entre 293 et 2300K nous conduisent aux conclusions suivantes :

- Le tantale métallique s'oxyde spontanément sous vide dynamique d'autant plus facilement que la température est faible.
- L'oxydation est suivie d'une carburation partielle due au monoxyde de carbone qui est généré par la réaction de Boudouard : $(\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{C}^* (\text{s}) \rightarrow 2\text{CO} (\text{g}))$
- Au delà de 1816K, seule la phase métallique persiste et s'épure progressivement en oxygène.

Sur le plan de l'évolution thermique des structures, nous avons abouti aux conclusions suivantes :

- Le tantale se caractérise par deux comportements à chaud, tout d'abord une expansion thermique linéaire ($\alpha_1 = 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) au terme de laquelle le métal a manifesté un rôle de 'getter' vis-à-vis de l'oxygène puis une autre expansion, également linéaire ($\alpha_2 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) pour le métal ainsi inhibé.
- Le pentaoxyde Ta_2O_5 s'est manifesté sous ses formes 'basse' et 'haute température' avec une transition que nous situons à 1618K et une expansion linéaire de son volume ($\alpha_v = 13,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).
- Une dilatation linéaire de la maille hexagonale de l'hémi-carbure $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ selon deux droites :

$$\text{sous vide : } \alpha_a = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_c = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_v = 28,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{sous } P_{\text{CO}} : \alpha_a = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_c = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_v = 27,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

- Un paramètre cristallin de la maille cubique du monocarbure TaC_x qui suit la loi de Végard selon l'équation ($a \text{ (nm)} = 0,430360 + 0,01524 x$) et une composition qui dépend du traitement thermique et des phases présentes : les compositions 'TaC' entre 293 et 1623K et ' $\text{TaC}_{0,92}$ ' au dessus de 1623K quand cette phase est seule à la surface des pastilles et enfin la composition $\text{TaC}_{0,875}$ en présence de carbures.

CHAPITRE IX

BIBLIOGRAPHIE.

IX – BIBLIOGRAPHIE.

- [1] P. Kofstad, High Temperature Oxidation of Metals, Wiley, New York (1966) 191.
- [2] J. Stringer, Reviews on High-Temperature Materials, Freund, Tel Aviv (1973).
- [3] M.G. Cowgill, J. Stringer, J. Less-Common Met. 2 (1960) 233-240.
- [4] J.N. Ong, Trans. Met. Soc. AIME 224 (1962) 991-998.
- [5] M.G. Cowgill, J. Stringer, J. Less-Common Met. 2 (1960) 233-240.
- [6] V.B. Voltovitch, V.A. Lavrenko, V.M. Adejev, E.I. Golovko, Oxid. Met. 43(1995) 509.
- [7] L.M. Adelsberg, G.R. St Pierre, R. Speisen, Trans. Met. Soc. AIME 239(4)(1967) 490.
- [8] K.J. Richards, US Dept. Com., Office Tech. Serv. AD283, 133 (1962) 48-98.
- [9] K.J. Richards, M.E. Wadsworth, Trans. Met. Soc. AIME 230 (1) (1964) 33-38.
- [10] K. Bouzouita, J. Desmaison, J. Alloys Comp. 336 (2002) 270 - 279.
- [11] A. Chrysanthou, P. Grieveson, Mater.Sci. Eng. A194 (1995) L11-L14.
- [12] A. Pialoux, M.L. Joyeux, G. Ciseron, J. Less-Common Met. 87(1982)1-19.
- [13] A.Ouensanga, A. Pialoux, M. Dodé, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 11 (1974) 289.
- [14] M. Achour, P. Delamoye, A. Pialoux, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 12 (1975) 273.
- [15] A. Pialoux, J. Zaugg, J. Nucl. Mater. 61 (1976) 131-148.
- [16] A. Afir, M. Achour, A. Pialoux, J. Alloys Comp. 210 (1994) 201-208.
- [17] A. Pialoux, A. Afir, M. Achour, C. R. Acad. Sci. Paris, t 320, série II b (1995) 667.
- [18] A. Afir, M. Achour, A. Pialoux, J. Soc. Alger. Chim. 4 (2) (1994) 179 - 188.
- [19] A. Afir, M. Achour, N. Saoula, J. Alloys Comp. 288 (1999) 124 - 140.
- [20] E. K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press, New York (1967).
- [21] L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press (1971) New York
- [22] K. Frisk, A.F. Guillermet, J. Alloys Comp. 238 (1996) 167 - 179.
- [23] M. Hansen, Constitution of binary alloys, Mc Graw-Hill, New York (2^eéd, 1958).
- [24] J. Bénard, Métallurgie Générale, Masson et Cie, Paris (1969).
- [25] A.P Rollet, L'Analyse Thermique (Tome 1), Gauthier- Villars, Paris (1972).
- [26] A. Pialoux, M. Dodé, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 8 (1971) 155-160.
- [27] M. Achour, Doctorat Es Sciences, Université d'Alger (1974).
- [28] A. Ouensanga, Doctorat Es Sciences, Université de Paris-Sud, Orsay (1974).
- [29] A. Pialoux, Doctorat Es Sciences, Université de Paris-Sud, Orsay (1973).
- [30] A. Guignier, Colloques Internationaux du C.N.R.S. numéro 205 (1971) 17.
- [31] ASTM Diffraction Files, Card N° 04 – 0788.
- [32] ASTM Diffraction Files, Card N° 18 – 1302.
- [33] ASTM Diffraction Files, Card N° 19 – 1298.
- [34] ASTM Diffraction Files, Card N° 18 – 1296.
- [35] ASTM Diffraction Files, Card N° 19 – 1300.
- [36] ASTM Diffraction Files, Card N° 06 – 0524.
- [37] C.K. Jun, P.T.B. Schaffer, J. Less-Common Met. 23 (1971) 367.
- [38] M. Desmaison-Brut, N. Alexandre, J. Desmaison, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 1325.
- [39] A. Krojewski, L. D'alessio, G. de Maria, Cryst. Res. Technol. 33 (3) (1998) 341.
- [40] A. Fukunaga, S. Chu, M.E. Mc-Henry, Synthesis, J. Mater. Res. 13 (9) (1998) 2465.
- [41] A. Raveh, A. Danon, J. Hayon, L. Martinu, Thin Solid Films 392 (2001) 56.
- [42] D.H. Kwon, S.H. Hong, B.K. Kim, Materials Letters. 58 (2004) 3863.
- [43] L. Lopez-de-la-Torre, B. Winkler, K. Knorr, Solid State Commun. 134 (2005) 245
- [44] R.W. Wyckoff, Crystal structures, Interscience publishers, New York (2^e éd., 1963).

- [45] B. Holmberg, T. Dagerhamn, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 919.
- [46] High temperature oxides 5-II (1970). Edited by Allen M. Alper, Academic Press.
- [47] P. Kofstad, *J. Less-Common Met.* 7 (1964) 241.
- [48] P. Kofstad, O.J. Krudtaa, *J. Less-Common Met.* 5 (1963) 477.
- [49] E.T. Turkdogan, *Physical Chem. of High Temp. Technol.*, Academic Press, N Y (1980).
- [50] O. Kubaschewski, E. Evans, *La Thermoch. en Métallurgie*, Gauthier- Villars, Paris 1964.
- [51] Y. Wang, C. Zuolin, Z. Zhang, *Materials Letters*. 58 (2004) 3017-3020.
- [52] A. Jiang, A. Yohannan, T.A. Tyson, S.L. Lee, *Thin Solid Films* 437 (2003) 116.
- [52b] ASTM Diffraction Files, Card N° 19 – 1290.
- [53] N.D. Milosevic, G.S. Vukovic, K.D. Maglic, *Int. J. Thermophys.* 20 (4) (1999) 1129.
- [54] Y. Takahashi, J.I. Nakamura, *Thermochim. Acta* 282/283 (1996) 317-322.
- [55] R. Bredesen, P. Kofstad, *Solid State Ionics* 27 (1988) 11-18.
- [56] M.P. Lissitski, D. Perez Lara, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 520 (2004) 243.
- [57] M. Stavrev, D. Fischer, C. Wenzel, N. Mattern, *Thin Solid Films* 307 (1997) 79.
- [58] N.C. Stephenson, R.S. Roth, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 145-153.
- [59] I.E. Grey, W.G. Mumme, R.S. Roth, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3308.
- [60] K. Lehovc, *J. Less-Common Met.* 7 (1964) 397.
- [61] ASTM Diffraction Files, Card N° 08.
- [62] J. Lingfei, Y. Jang, *Materials Letters*. 60 (2006) 86.
- [63] R.S. Roth, J.L. Waring, H.S. Parker, *J. Solid State Chem.* 2 (1970) 445.
- [64] J.L. Dellis, J.L. Carpentier, J.C. Picot, P. Tellier, *J. Alloys Comp.* 189 (1992) 157.
- [65] ASTM Diffraction Files, Card N° 21.
- [66] F. Izumi, H. Kodama, *J. Less-Common Met.* 63 (1979) 305233-307.
- [67] I.P. Zibrov, V.P. Filonenko, M. Sundberg, P.E. Werner, *Acta Cryst. B* 56 (2000) 659
- [68] J.L. Carpentier, J.L. Dellis, P. Tellier, J.C. Picot, *J. Less-Common Met.* 168 (1991) 295.
- [69] R. Moser, *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* 45 (1) (1965) 35.
- [70] B.O. Marinder, *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 62.
- [71] A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press Oxford (4° éd., 1975).
- [72] M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupond, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Edition Peeters, Louvain-la-Neuve (3° édition, 1984)
- [73] G. Horz, K. Lindenmaier, R. Klaiss, *J. Less-Common Met.* 35 (1974) 97.
- [74] H. Wiesenberger, W. Lengauer, P. Ettmayer, *Acta Mater.* 46 (2) (1998) 651.
- [75] ASTM Diffraction Files, Card N° 14 – 484.
- [76] H. Chikh, A. Afir, A. Pialoux, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 31 (5) (2006) 621.
- [77] H.P. Liermann, B. Manoun, C.S. Zha, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 23 (2005) 109..
- [78] A. Krojewski, L. D'alessio, G. de Maria, *Cryst. Res. Technol.* 33 (3) (1998) 341.
- [79] C.L. Yeh, E.W. Liu, *J. Alloys Comp.* 415 (1/2) (2006).66.
- [80] D.H. Kwon, S.H. Hong, B.K. Kim, *Materials Letters* 58 (2004) 3863.
- [81] A.L. Bowman, *J. Phys. Chem.* 65 (9) (1961) 1596.
- [82] A. Fukunaga, S. Chu, M.E. Mc-Henry, *J. Mater. Res.* 13 (9) (1998) 2465.
- [83] C.K. Jun, P.T.B. Schaffer, *J. Less-Common Met.* 23 (1971) 367.
- [84] Y.J. Chen, J.B. Li, Q.M. Wei, H.Z. Zhai, *J. Cryst. Growth* 224 (2001) 244.
- [85] W. Wasserbach, *Defect and diffusion forum* 203/205 (2002) 245.
- [86] C.K. Jun, P.T.B. Shaffer, *J. Less-Common Met.* 24 (1971) 323..
- [87] H. Chikh, A. Afir, A. Pialoux, *Ann. Chim. Sci. Mat.* A paraitre.

CHAPITRE X

ANNEXE.

X – ANNEXE.

DOMAINE DE STABILITE DES PHASES SOLIDES

Une réaction chimique se caractérise à l'état standard par des fonctions thermodynamiques qui dépendent de la température. Ainsi, pour les fonctions d'état enthalpie H, entropie S et enthalpie libre G, leurs variations entre deux températures T_0 et T sont données par :

$$\Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_P(R) dT \quad (\text{équation 1})$$

$$\Delta S_R^0(T) = \Delta S_R^0(T_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta C_P(R)}{T} \right) dT \quad (\text{équation 2})$$

$$\Delta G_R^0(T) = \Delta H_R^0(T) - T \Delta S_R^0(T) \quad (\text{équation 3})$$

Comme la capacité calorifique C_P d'un composé donné, qu'il soit solide, liquide ou gaz varie en fonction de la température généralement selon une relation empirique du type :

$$C_P(T) = a + bT + cT^2 \quad [47] \quad (\text{équation 4})$$

Turkdogan [46] a estimé que pour les réactions chimiques qui font intervenir des phases solides, la valeur ΔC_P était assez faible et que l'on pouvait alors se contenter d'une équation linéaire pour rendre compte des variations de la fonction $G = f(T)$ à condition de considérer les variations des fonctions H et S constamment égales à des valeurs moyennes $\Delta \bar{H}$ et $\Delta \bar{S}$ dans un intervalle donné de température.

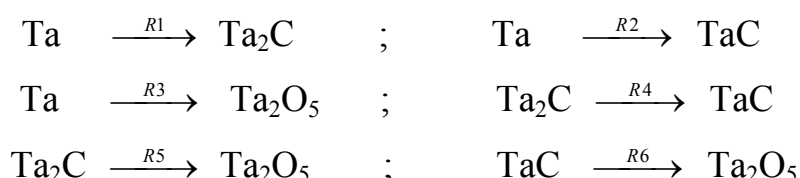
$$\Delta G_R^0(T) = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} \quad (\text{équation 5})$$

Par ailleurs, Turkdogan considère que même si la valeur de ΔC_p n'était pas faible, on pouvait toujours utiliser l'équation (5) car les variations de $\Delta \bar{H}$ tendent à annuler celles de $\Delta \bar{S}$ de sorte que l'écart à la linéarité soit très faible et n'excède jamais 200 calories pour $\Delta G_R^0(T)$.

Des tables de Turkdogan nous avons extrait toutes les données thermochimiques relatives aux réactions chimiques susceptibles de se produire durant les traitements thermiques qu'a subit le tantale métallique, nous n'avons considéré que les phases solides stables qui existent dans le système Ta-O-C, à savoir : Ta ; Ta₂C ; TaC et Ta₂O₅, nous les résumons dans le tableau qui suit.

Réaction chimique	$\Delta \bar{H}$ (cal)	$\Delta \bar{S}$ (cal K ⁻¹)	T ₀ - T (K)
Ta ₂ C (s) $\xrightarrow{T1}$ 2 Ta (s) + C (s)	48000	0,50	298-1973
TaC (s) $\xrightarrow{T2}$ Ta (s) + C (s)	34000	0,29	298-1973
Ta ₂ O ₅ (s) $\xrightarrow{T3}$ 2 Ta (s) + 5/2 O ₂ (g)	484000	98,60	298-2150
CO (g) $\xrightarrow{T4}$ C (s) + 1/2 O ₂ (g)	27340	- 20,50	773-2273
CO ₂ (g) $\xrightarrow{T5}$ C (s) + O ₂ (g)	94490	- 0,13	773-2273

Les possibles réactions chimiques entre les quatre phases stables, au nombre de 6, sont les suivantes :



Nous utiliserons l'équation (5) pour chaque réaction et déterminerons le domaine de stabilité de chaque phase solide entre 800 et 1950K.

Les calculs qui suivent sont faits à la température de 1400K à titre d'exemple ($R = 1,987 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).



A l'équilibre thermodynamique, cette réaction se caractérise par :

$$\Delta G_R(T) = \Delta G_R^O(T) + RT \ln K_p = 0$$

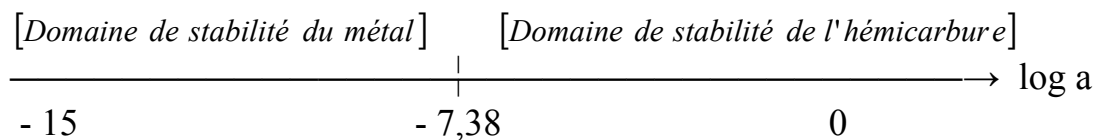
$$\text{Soit encore : } \Delta G_R^O(T) = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} = -RT \ln K_p \quad \text{avec } K_p = \left(\frac{1}{a}\right)$$

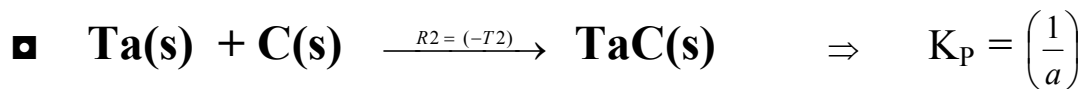
Dans l'expression précédente, 'a' désigne l'activité du carbone qui est définie en prenant comme référence le carbone pur.

$$\text{D'où l'on déduit aisément : } \Delta G_R^O(T) = -RT \ln \left(\frac{1}{a}\right) \Rightarrow \log a = \frac{\Delta H - T \Delta S}{RT \ln 10}$$

$$\text{Les calculs numériques donnent : } \log a = \frac{-48000 + 1400 \times 0,50}{1,987 \times 1400 \times \ln 10} = -7,38$$

Cette valeur (-7,38) délimite deux domaines de stabilité : celui du métal aux faibles valeurs de l'activité du carbone et aux valeurs supérieures le domaine de stabilité de l'hémi-carbure Ta₂C. La représentation schématique et partielle du diagramme de stabilité est du type :

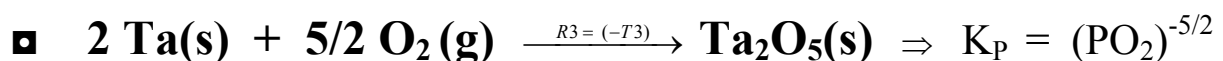




De la même manière que précédemment, on écrira pour cette réaction :

$$\log a = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT \text{ Ln}10} = \frac{-34000 + 1400 \times 0,29}{1,987 \times 1400 \times \text{Ln}10} = -5,24$$

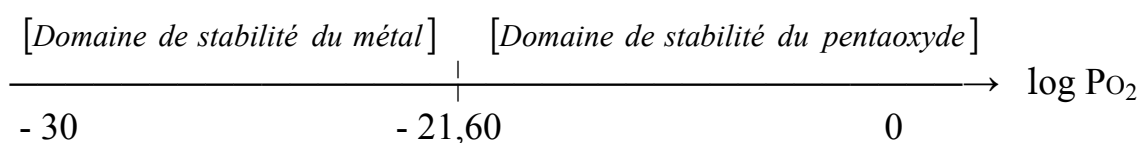
Cette valeur indique que le métal serait stable pour $\log a < (-5,24)$; or, d'après les calculs relatifs à la réaction précédente, entre les valeurs $(-7,38)$ et $(-5,24)$ le métal se transforme déjà en hémicarbure Ta_2C : le tantale ne peut donc pas donner directement le monocarbure TaC ; on conclue que cette réaction ne peut pas avoir lieu : **la réaction R_2 est donc à éliminer.**

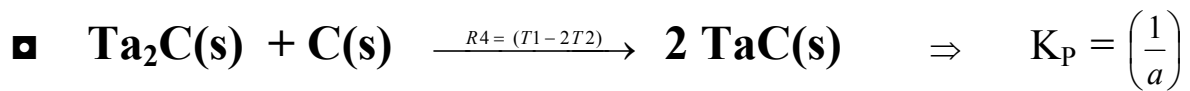


$$\Delta G_r^o(T) = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} = -RT \text{ Ln} K_P$$

$$\log \text{PO}_2 = \frac{2(-484000 + 1400 \times 98,60)}{5 \times 1,987 \times 1400 \times \text{Ln}10} = -21,60$$

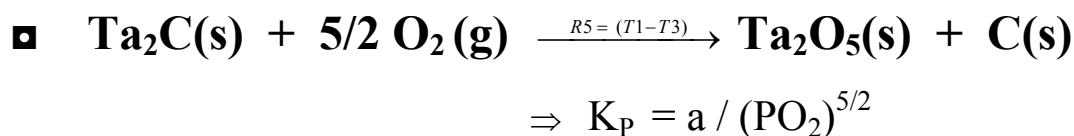
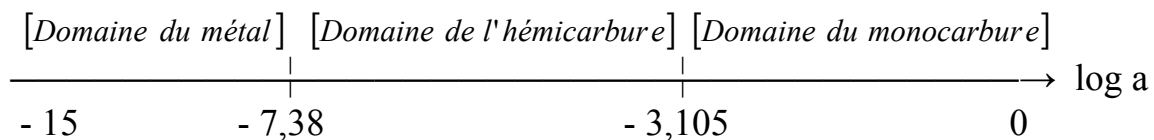
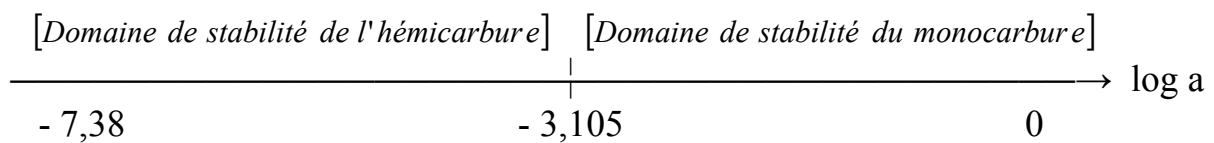
Cette valeur $(-21,60)$ délimite deux domaines de stabilité : celui du métal aux faibles pressions d'oxygène et celui du pentaoxyde Ta_2O_5 aux plus hautes pressions.





$$\text{Nous avons : } \log a = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT \ln 10} = \frac{-20000 + 1400 \times 0,08}{1,987 \times 1400 \times \ln 10} = -3,105$$

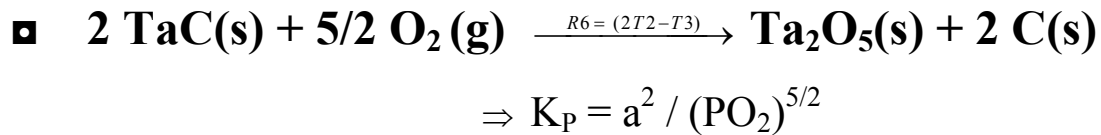
Cette valeur (-3,105) délimite deux domaines de stabilité : celui de la phase hémicarbure Ta₂C aux faibles valeurs de l'activité du carbone et aux valeurs supérieures le domaine de stabilité du monocarbure TaC.



$$\text{Nous avons : } \log a - 5/2 \log \text{PO}_2 = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT \ln 10} = \frac{-436000 + 1400 \times 98,10}{1,987 \times 1400 \times \ln 10}$$

$$\text{Soit encore : } \log a = 5/2 \log \text{PO}_2 + 46,63$$

Cette droite de pente 5/2 (et donc d'angle 68,2°) sépare les domaines de stabilité des phases Ta₂C et Ta₂O₅ : aux faibles PO₂ c'est l'hémicarbure qui est stable et aux hautes pressions c'est le domaine de stabilité du pentaoxyde



$$\text{Nous avons : } 2 \log a - 5/2 \log \text{PO}_2 = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT \ln 10} = \frac{-416000 + 1400 \times 98,02}{1,987 \times 1400 \times \ln 10}$$

$$\text{Soit encore : } \log a = 5/4 \log \text{PO}_2 + 21,76$$

Cette droite de pente 5/4 (et donc d'angle 51,3°) sépare les domaines de stabilité des phases TaC et Ta₂O₅ : aux faibles pressions d'oxygène c'est le monocarbure qui est stable et aux hautes pressions c'est le domaine de stabilité du pentaoxyde

En choisissant dans un repaire orthonormé comme abscisse (log a) et comme ordonnée (log PO₂) nous aboutissons très facilement à une représentation très expressive des différents domaines de stabilité que nous venons d'établir pour chacune des phases.

En dépit de l'absence de données thermodynamiques relatives à l'oxyde inférieur Ta₂O que nous avons clairement identifié dans nos différents essais, il est bien entendu tout à fait évident que son domaine de stabilité se situe entre celui du métal et celui du pentaoxyde, nous l'avons fait figurer en pointillés à titre indicatif.

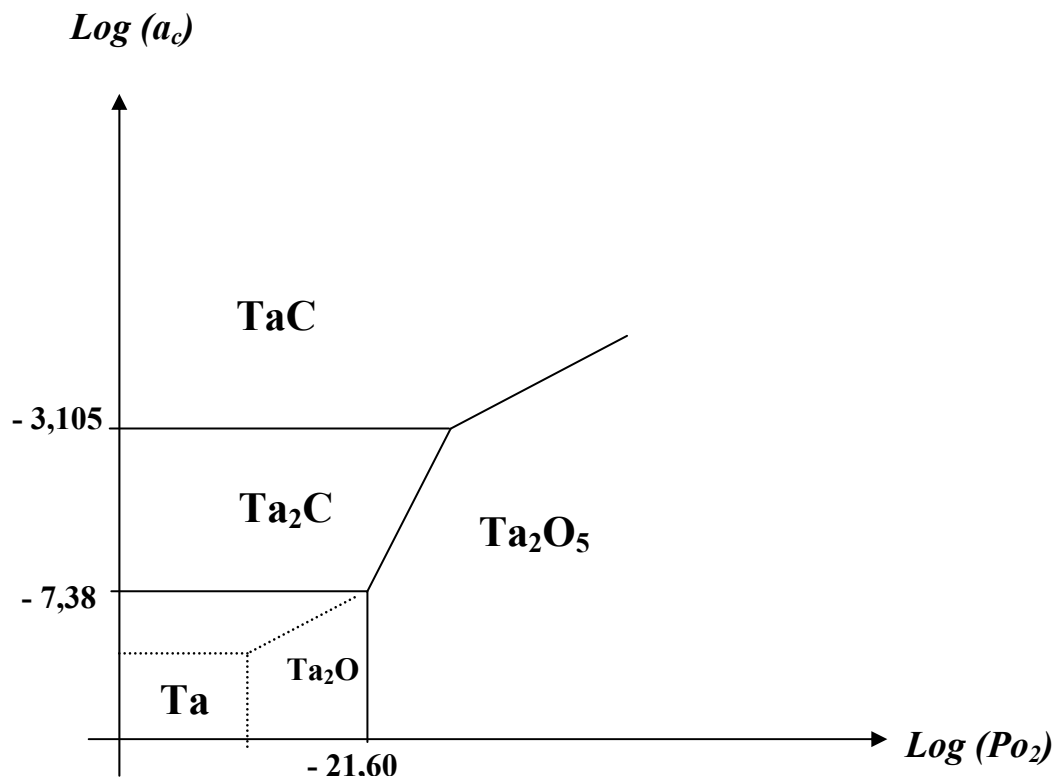


Diagramme de prédominance des phases solides du système Ta-O-C à 1400K sous une pression résiduelle de 10^{-2} Pa.

Nous avons fait tous les calculs qui permettent de tracer le même diagramme de stabilité à d'autres températures : nous les résumons dans le tableau qui suit :

T (K)	800	1000	1200	1400	1600	1800	1950
log a (Réaction R ₁)	- 13,00	- 10,38	- 8,52	- 7,38	- 6,45	- 5,72	- 5,27
log a (Réaction R ₄)	- 5,446	- 4,354	- 3,625	- 3,105	- 2,715	- 2,411	- 2,224
log PO ₂ Réaction R ₃)	- 44,27	- 33,70	-26,64	- 21,60	- 17,83	- 14,89	- 13,08