



N° : d'ordre : 20 /2006-M/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

USTHB –Alger

Faculté de chimie

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : chimie physique et théorique

Par

Malika CHENNA

Sujet :

**Etude par diffraction X in situ de l'évolution thermique
de la maille de la solution solide α -titane /oxygène**

Soutenu le 19 Novembre 2006 , devant le jury composé de :

Mr C.CHELGHOU	Professeur	U.S.T.H.B	Président
Mr A. AFIR	Maître de conférences	U.S.T.H.B	Directeur de thèse
Mr D.BRADAI	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
Mr D.MEZAOU	Maître de conférences	U.S.T.H.B	Examineur
Mr A.HANNANI	Maître de conférences	U.S.T.H.B	Examineur

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I : Données bibliographiques	03
I- Les diagrammes des phases	04
I-I- Système : titane –oxygène.....	04
I-I-1-Région de Ti à Ti_2O	04
I-I-2- Région de Ti_2O à Ti_2O_3	05
I-I-3- Région de Ti_2O_3 à TiO_2	05
I-II- Système : titane –carbone.....	07
Chapitre II : Résumé des travaux antérieurs relatifs au système Ti-O-C	10
II-I –Réduction carbothermique du dioxyde de titane sous pression contrôlée de monoxyde de carbone	11
II-II- Réduction carbothermique du dioxyde de titane sous vide entretenu.....	12
Chapitre III : Description du protocole expérimentale	15
III -I-Appareillage	16
III -II- Condition de réglage de l'échantillon.....	17
III -II-1- Obtention de diffractogrammes à froid.....	17
III -II-2-Vide et mesures manométriques.....	20
III -II-3- Chauffage.....	20
III -II-4-Détermination de la température	21
III-II-5- Enregistrements des diffractogrammes.....	20
III-III- Les paramètres qui peuvent influencer sur la diffraction X	22
III-III-1-La température.....	22
III-III-2-Evaluation de l'élargissement des pics de diffraction.....	24
III -IV -Produits de départ.....	25
III -V- Mode opératoire.....	25
III -VI- Exploitation des résultats.....	26
III -VII - Présentation des résultats expérimentaux obtenus.....	26

Chapitre IV : Résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'oxycarburation du titane métallique	28
IV- Résultats expérimentaux.....	29
IV -I- Essai effectués sous vide entretenu entre 293 et 1830K.....	29
IV -II-Essai effectués sous pression contrôlée ($P_{CO} \leq 10^5$ entre 293 et 1883K)...	36
Chapitre V : Approche thermodynamique	42
V- Approche thermodynamique.....	43
V-I-Introduction.....	43
V -II -Diagramme de stabilité du système Ti-C-O.....	43
V -III- Tracé du diagramme de stabilité du système Ti-C-O à la température 1000K.....	45
V-IV- Interprétation du diagramme.....	54
Chapitre VI : Analyse radiocristallographique	59
VI - Analyse radiocristallographique.....	60
VI-I- La phase métallique α -Ti hexagonale.....	60
VI-II- la phase monocarboxyde de titane type-NaCl.....	64
VI-III- Manipulations réalisées sous vide dynamique.....	67
VI-III-1- Première hypothèse : TiC_{1-x}	68
VI-III-2- Seconde hypothèse : TiC_xO_y	70
VI-IV- Manipulation réalisées sous pression de monoxyde de carbone.....	72
Conclusion	73
Bibliographie	75

Avant tout Dieu merci
De m'avoir accorder les forces pour réaliser
Ce modeste travail

A la mémoire de ma grand mère.

A la mémoire de ma grand mère.

A mes très chers parents.

Pour leur sacrifice dans mon instruction et mon éducation

Afin de voir ce jour arriver.

A mes chères sœurs et frères

A toute ma famille.

A toute mes amis.

Je dédie cette thèse

À ma grand mère

"Remerciements"

Ce travail a été effectué au laboratoire de thermodynamique aux hautes températures de la Faculté de chimie de l'université des sciences et de la Technologie Houari Boumediène d'Alger sous la direction scientifique de Monsieur Arezki AFIR.

Je tiens à exprimer à Monsieur Arezki AFIR, ma profonde gratitude ainsi que mes remerciements pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet de thèse mais surtout pour l'aide scientifique, morale et matérielle dont il m'a fait bénéficier tout au long de mes recherches.

Qu'il me soit aussi permis d'exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le professeur C.CHELGHOUM notre chef département qui me fait l'honneur de présider ce Jury.

Je remercie également Monsieur D. MEZAOUI, et A.HANNANI, tous deux Maîtres de conférences à la Faculté de chimie ainsi que Monsieur le professeur D.BRADAI, de la Faculté de physique d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à ma collègue Madame H. Afir du laboratoire pour le climat de sympathie qu'elle a su créer.

Enfin, je tiens à exprimer mes remerciements aux travailleurs de la bibliothèque de la Faculté de chimie.

Introduction générale

L'utilisation de la diffractométrie des rayons X aux hautes températures est une méthode originale qui permet de suivre l'évolution des équilibres solide-gaz ou solide-solide et de dissenter sur le comportement thermique et éventuellement la réactivité des composés réfractaires, objet de notre travail.

C'est ainsi qu'en collaboration étroite avec le laboratoire des composés non-stœchiométriques de l'Université de Paris-Sud (Orsay), notre laboratoire s'est investi dans l'utilisation de cette technique expérimentale pour étudier la réactivité d'oxydes réfractaires de certains métaux de transition ; c'est le cas des dioxyde de hafnium [1-4], de zirconium [5,6], de thorium [7], de cérium [8,9], d'uranium [10]. Cette technique " in situ " a été également utilisée pour étudier la réduction carbothermique du dioxyde de titane à structure rutile [11-17] dans des conditions expérimentales telles que le terme final de cette réduction soit toujours une phase monocarboxyde stœchiométrique $TiC_{1-x}O_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

Dans ce travail, nous avons envisagé comme perspective de compléter l'étude du système titane-oxygène-carbone dans le domaine de composition $0 \leq \frac{O}{Ti} \leq 2$ ou $0 \leq \frac{C}{Ti} \leq 1$ en nous intéressant aux diverses phases susceptibles de se former à la surface de pastilles de titane métallique dans sa variété α -hexagonale soumis à des traitements thermiques aussi bien sous vide dynamique que sous pression contrôlée de monoxyde de carbone.

Nous consacrerons le premier chapitre à l'étude bibliographique des diagrammes des phases des systèmes titane-oxygène et titane-carbone.

Le second chapitre portera sur les principaux résultats obtenus lors de la réduction carbothermique du dioxyde de titane [11-17].

Nous aborderons notre protocole expérimental et l'analyse radio cristallographique dans le troisième chapitre.

Enfin dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats de notre étude du comportement du titane métallique aussi bien sous vide dynamique que sous pression contrôlée de monoxyde de carbone et compléterons ainsi l'étude des diagrammes des phases dans tout le domaine de composition $0 \leq \frac{O}{Ti} \leq 2$ ou $0 \leq \frac{C}{Ti} \leq 1$.

Chapitre I

Données Bibliographiques

I-les diagrammes des phases :

I-I- Système titane – oxygène :

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

Un diagramme partiel entre Ti et TiO₂ a été proposé en 1953 par Bumps et al [18] à partir de leurs résultats d'analyses micrographiques ; par la suite les phases en question ont été redéterminées par Schofield et Bacon [19].

Un diagramme complet allant de Ti à TiO₂ et rassemblant les données bibliographiques existantes a été construit par DeVries et al [20]. La première description basée sur des analyses par diffraction X est due à Bright [21].

Par la suite, Kornilov et al [22] ont établi un nouveau diagramme partiel coté « métal » à partir d'analyses plus fines (diffraction X, mesure de résistance électrique, microscopie).

En 1966, Wahbeck et Gilles [23], en étudiant par diffraction X, notamment les phases TiO, Ti₂O₃ et Ti₃O₅ ont publié le premier diagramme complet que nous reproduisons sur la figure (1) et qui n'a presque pas été modifié à ce jour. Nous pouvons y distinguer différentes régions :

I-I-1-Région de Ti à Ti₂O

Cette région comprend deux phases métalliques polymorphiques caractérisées par une grande solubilité de l'oxygène : La forme α , stable à basse température, de structure hexagonale compacte et la forme β , stable jusqu'à la fusion ($T_F \approx 1998K$) [24] est de structure cubique centrée.

Elle comprend également les phases Ti_6O , Ti_3O et Ti_2O . Certains auteurs [18, 25, 26,27] n'y ont identifié que la phase métallique α plus ou moins riche en oxygène. Par contre, d'autres [28,29] ont pu mettre en évidence, en plus du métal, les phases Ti_2O et Ti_3O ou même la phase Ti_6O [22]; qui ne sont pas représentées sur la figure (1) en raison de leur instabilité aux hautes températures [22, 28,29].

Notons que la transformation polymorphique α -Ti \rightarrow β -Ti a lieu vers 1155K [30-31].

I-I-2-Région de Ti_2O à Ti_2O_3

Dans cette région, existent les formes « basse » et « haute » température du monoxyde TiO qui cristallisent respectivement dans les systèmes monoclinique et cubique, la transition entre les deux variétés ayant été située vers 1264K [32]. La forme « haute » est caractérisée par une structure type-NaCl et un très large domaine d'homogénéité variant, en fonction de la température, dans l'intervalle $0.64 \leq O/Ti \leq 1.25$ [28].

Certains auteurs [18, 33,34] ont constaté l'existence, dans cette région, d'une autre phase notée δ - TiO , n'ayant jamais été observée à l'état pur, elle ne figure également pas sur le diagramme.

I-I-3-Région de Ti_2O_3 à TiO_2

Plusieurs phases figurent dans cette région : Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , ainsi qu'une multitude d'autres phases de formule chimique Ti_nO_{2n-1} dites "phases de Magnéli" et TiO_2 . Le sesquioxyde Ti_2O_3 cristallise dans le système rhomboédrique et possède un assez large domaine d'homogénéité $1.25 \leq O/Ti \leq 1.65$ [28,11].

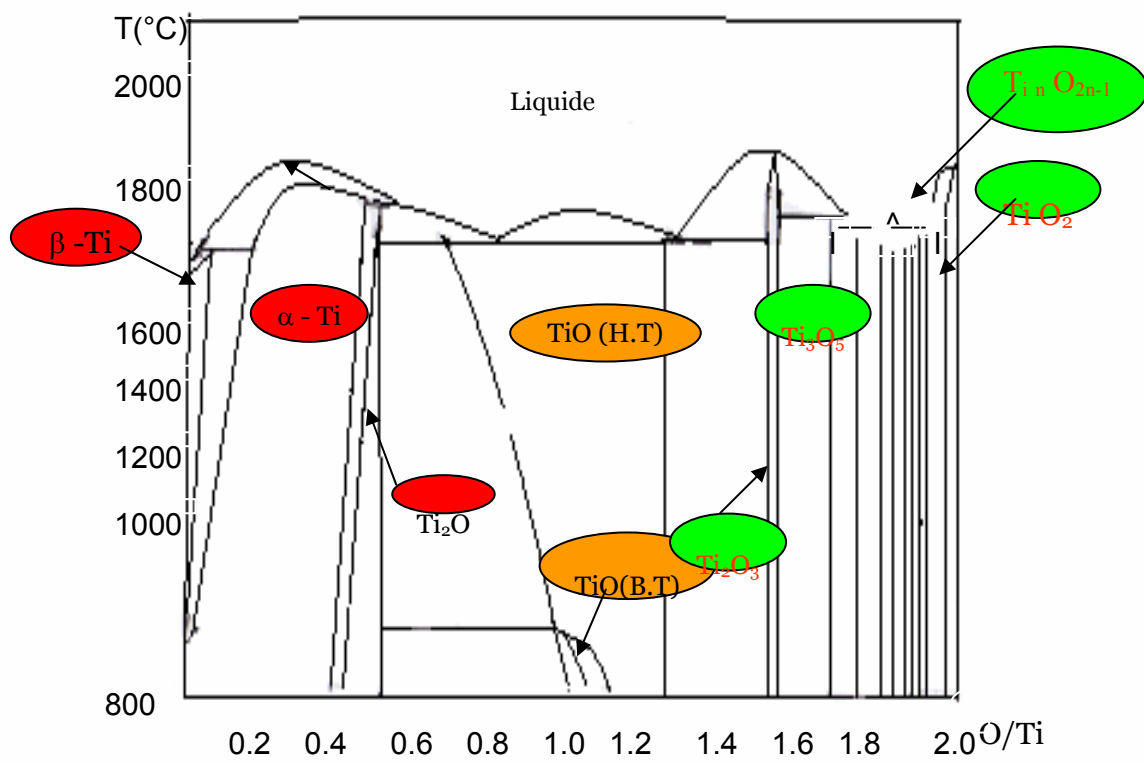


Diagramme de phases du système titane –oxygène

Le pentaoxyde de titane Ti_3O_5 possède au moins trois formes cristallines, toutes de symétrie monoclinique et notées α , β et γ . Il existerait, selon plusieurs auteurs, une transformation polymorphique réversible entre les deux premières formes à 393K [35] ou même à 448K [36]. Une quatrième variété métastable, notée β' , qui ne subit pas l'effet de trempe a été mise en évidence récemment par Afir et al [17].

Les phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} (avec $4 \leq n \leq 10$) cristallisent toutes dans le système triclinique, leur structure a été déterminée dès 1956 [28,37]. Enfin, la phase dioxyde de titane TiO_2 à faible domaine d'homogénéité, existe sous trois formes cristallines : la brookite de symétrie orthorhombique, l'anatase et le rutile de symétrie quadratique. Seul la variété rutile est thermodynamiquement stable. Les transformations polymorphiques brookite \rightarrow rutile et anatase \rightarrow rutile sont irréversibles et ont lieu respectivement à 1023K [38] et 1223K [39].

Notons enfin que le titane métallique peut dissoudre une grande quantité d'oxygène, la phase hexagonale demeurant homogène jusqu'à une composition voisine de $TiO_{0.33}$ [40-42]. Les atomes d'oxygène sont supposés être distribués au hasard sur les interstices octaédriques du réseau hexagonal compact du métal.

I-II- Système Titane-carbone :

Le carbure de titane présente un intérêt potentiel dans la technologie moderne car c'est une matière structurale de haute température qui possède des propriétés mécaniques et thermiques remarquables. De plus, il est très stable chimiquement.

Dans ce système, les diagrammes des phases proposés [43-45] ne mentionnent qu'un seul carbure : le monocarbure "TiC" de structure type- NaCl à large domaine d'homogénéité $0.47 \leq C/Ti \leq 1$.

Dans cette phase, la distribution des atomes de carbone dans les sites octaédriques du réseau hexagonal du titane est aléatoire jusqu'à la composition ($C/Ti \approx 0.47$), et une phase ordonnée commence à se manifester au dessus de cette composition limite [46].

La solubilité du carbone dans le titane (α) est faible et n'excède pas 8% en atome : cette faible valeur de la solubilité comparée à celle, plus importante, de l'oxygène ($O/Ti \approx 0.33$) peut s'expliquer par la grande valeur du rayon atomique du carbone ($r_c = 0.077 \text{ nm}$) par rapport à celui de l'oxygène ($r_o = 0.066 \text{ nm}$) : la taille du carbone incorporé provoque une plus "rapide" déformation de la maille du métal qui passe alors de la symétrie hexagonale à la symétrie cubique. Il a été signalé [47] que la présence de traces d'oxygène ou d'azote favorise davantage la solubilité du carbone dans le métal.

Les limites de composition de cette solution solide sont très discutées et controversées, en raison de la grande affinité que possède le métal pour l'azote et l'oxygène.

D'après les différents diagrammes Ti-C publiés [43-45,48], nous avons relevé que le domaine de stabilité de la phase carbure de titane se rétrécit lorsque la température décroît.

A l'inverse de la plupart des diagrammes métal de transition-carbone où existe un hémicarbure M_2C , dans le système titane-carbone, cette phase Ti_2C n'a jamais été signalée à ce jour.

Température (°c)

Liquide

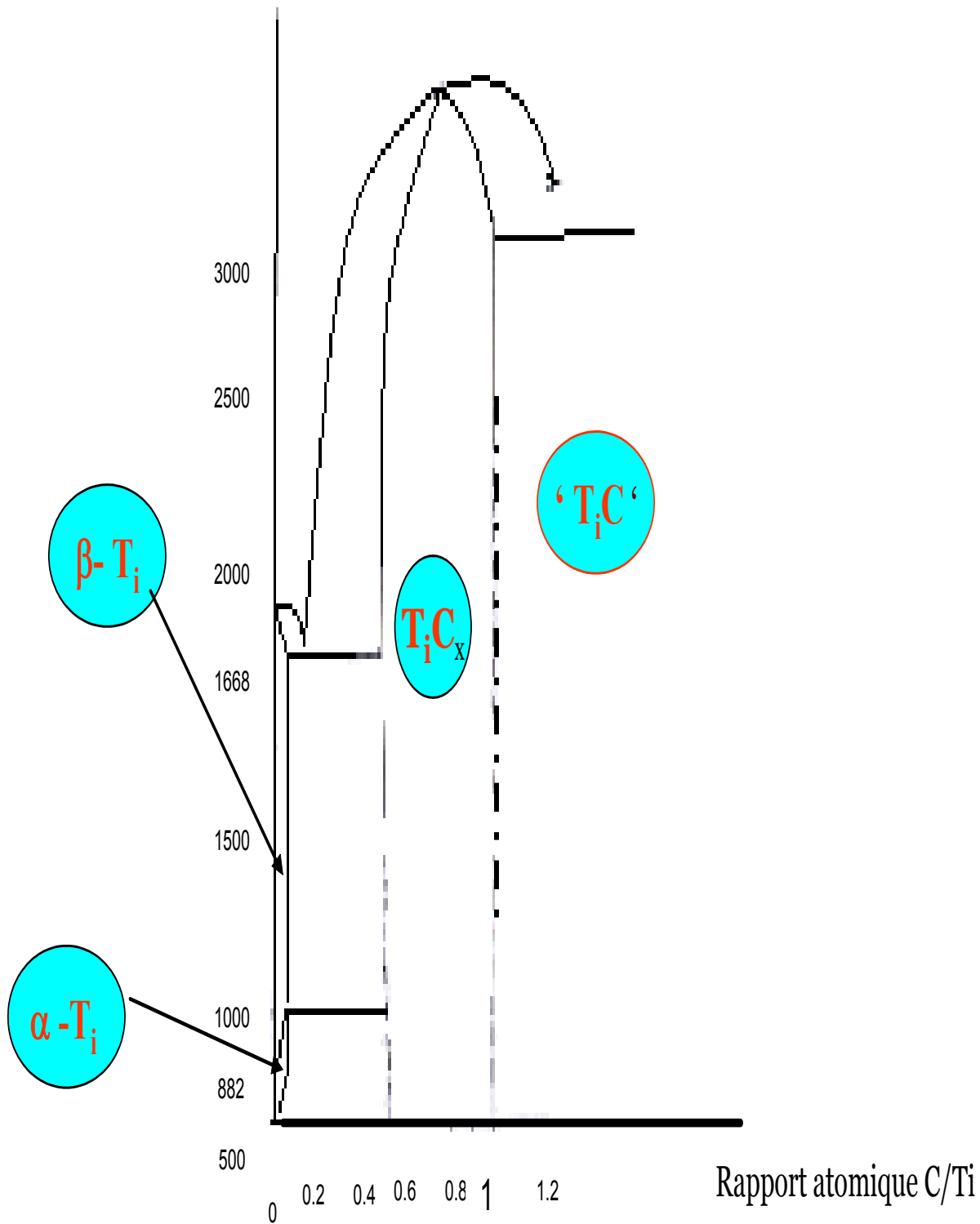


Diagramme des phases du système titane – carbone

chapitre II
Résumé des travaux antérieur
relatifs au système Ti-O-C

La technique de la diffractométrie des rayons X aux hautes températures à permis de suivre directement l'évolution progressive des réactions dans les mélanges dioxyde de titane-graphite et dioxyde de titane-titane métallique. L'existence des phases solides qui se forment durant le processus de carboréduction, lors de traitements sous vide dynamique et sous pression de monoxyde de carbone, s'est déroulée dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique [11,17].

II-I- Réduction carbothermique du dioxyde de titane sous pression contrôlée de monoxyde de carbone [11,13,17]

Il a été utilisé quatre échantillons de compositions globales initiales $\text{TiO}_2 + n\text{C}$ (avec $n=3$ pour trois d'entre eux et $n=0.5$ pour le quatrième). l'un des essais concernant un échantillon ($\text{TiO}_2 + \text{C}$) a été réalisé à la température constante de 1503K sous une pression initiale de $33,7 \cdot 10^3 \text{ Pa}$; il a été observé se produire tour à tour :

-La disparition immédiate des pics du rutile et leur remplacement par un ensemble de pics caractéristiques des sous oxydes Ti_5O_9 , Ti_4O_7 [49,50] et l'oxyde Ti_3O_5 monoclinique dans sa forme γ [51] et une autre variété haute température notée β qui s'apparente d'avantage à la forme D de Iwasak ; et al [52] qui a la forme « haute température » de Asbrink et al [35].

-Une augmentation près de 8% de la pression de CO après 3 heures de maintien à 1503K s'est soldée par la persistance du seul oxyde β - Ti_3O_5 ainsi que l'apparition d'un oxycarbure "TiOC" isomorphe des phases cubiques type- NaCl TiO [28] et TiC[47].

-L'amélioration progressive de l'état de cristallisation de cet oxycarbure et l'accroissement de sa proportion aux dépens de celle de l'oxyde β - Ti_3O_5 , la proportion de graphite étant, quant à elle, demeurée pratiquement constante.

-Il a été effectué un recuit isotherme à 1503 K, sous une pression de monoxyde de carbone imposée à environ $42 \cdot 10^3$ Pa : 6 heures ont été suffisantes pour provoquer la disparition de tout oxyde au seul bénéfice de "TiOC" coexistant avec le graphite.

-Un élargissement des pics de diffraction de cette phase cubique a été observé comme d'ailleurs sur ceux d'autres oxycarbures isomorphes [2.5.7] : cela a été attribué à la lente diffusion du carbone dans l'état solide tant que la température est peu élevée. Le changement des conditions opératoires à entraîner la rapide disparition de l'oxyde Ti_3O_5 et l'amélioration de la cristallisation de l'oxycarbure attestée par la résolution des raies α_1 - α_2 des angles de Bragg 2θ égale à 36° .

II-II- Réduction carbothermique du dioxyde de titane

sous vide entretenu

Nous résumons ici les résultats qui concernent les observations radiocristallographiques qui ont été faites sous vide dynamique sur deux pastilles de composition (TiO_2+3C) et (TiO_2+3Ti) .

La première a subi six traitements thermiques à différentes températures comprises entre 293 et 2288K et autant de trempes, dès 1198K et jusqu'à 1303K, la forme anatase de TiO_2 est progressivement remplacée par la forme rutil. Notons que la transition irréversible anatase \rightarrow rutil se situe vers 1223K [39]. Dès que la température dépasse 1458K, la réduction du rutil s'amorce, illustrée par la présence de nombreux pics de diffraction de faibles intensités, en effet à

1508K il a été identifié 4 phases de la série homologue Ti_nO_{2n-1} dite de Magnéli [49-50].

Une nouvelle élévation de la température jusqu'à 1718K provoque successivement la disparition des oxydes autres que Ti_4O_7 , l'apparition transitoire du sesquioxyde rhomboédrique Ti_2O_3 , ainsi que celle de 2 phases cubiques type- NaCl "TiC" et "TiOC" assez mal cristallisé. La diminution progressive de la température jusqu'à 1453K entraîne la formation de la variété $\alpha-Ti_3O_5$ et la diminution des proportions des phases "TiC" et "TiOC". Une autre élévation de la température jusqu'à 1938K révèle une surface de l'échantillon constituée de "TiC" très bien cristallisé en présence du seul graphite.

La seconde pastille permet des résultats expérimentaux complémentaires: dès le début d'un chauffage à 1408K, les phases TiO_2 et $\alpha-Ti$ disparaissent au profit des phases $\beta-Ti_3O_5$, Ti_2O_3 et "TiOC", à température plus élevée, le processus de réduction se poursuit, provoquant alors la disparition des oxydes $\beta-Ti_3O_5$ et Ti_2O_3 au seul profit du monoxyde TiO .

On résume

Les diverses phases solides observées dans ces conditions sont respectivement : le dioxyde de titane certainement sous stoechiométrique TiO_{2-x} , les sous oxydes de Magnéli Ti_nO_{2n-1} ($9 \geq n \geq 4$), le sesquioxyde Ti_2O_3 , le monoxyde TiO , le monocarboxyde $TiC_{1-x}O_x$ et enfin le monocarbure TiC ; le pentaoxyde Ti_3O_5 étant apparu transitoirement. Il a été également constaté que plus la température est élevée plus la réduction de TiO_2 par le titane métallique était plus importante, allant même jusqu'à terme sous oxyde Ti_2O .

IL a été proposé pour chacune des phases un mécanisme réactionnel qui permet d'expliquer leur formation à haute température. Les caractéristiques cristallines de toutes ces phases, et notamment celles relatives aux phases de

Magnéli, ont été déterminées aussi bien à froid qu'aux hautes températures. En outre, il a été proposé une évaluation de leurs compositions à chaud.

La variation linéaire des volumes molaires des oxydes de Magnéli Ti_nO_{2n-1} mesurés en fonction de l'indice n à température donnée, représente bien l'existence du " cisaillement cristallographique " au sein de ces structures à haute température.

chapitre III Description du protocole expérimentale

III-I- Appareillage [53] :

L'enceinte du four est constituée par un cylindre de cuivre massif de 180 mm de diamètre à l'intérieur duquel a été creusée une cavité de 100mm de diamètre et de 60 mm de profondeur où se logera le Résistor de graphite entouré de ses écrans ; deux trous cylindriques opposés A et B, axés sur un même diamètre, servent au passage des électrodes, celles-ci sont des pièces en laiton, creusées suivant leur axe, refroidies par circulation d'eau, et dont les bases, de forme hémisphériques, viennent s'appliquer sur les parties correspondantes des embouts en graphite dans lesquels coulisse le Résistor [54]. Résistor et écrans comportent tous deux fentes diamétralement opposées, de 2 mm de largeur et de 60 mm de long, qu'on y a pratiquées en vue du passage des rayons X (longueur de l'élément chauffant 10 cm, diamètre intérieur 14 mm, épaisseur 1 mm).

La tubulure de l'électrode supérieure sert aux visées pyrométriques, celle de l'autre électrode à la mise en place de l'échantillon étudié ; l'étanchéité et l'isolement électrique d'avec la chambre sont obtenus grâce à un jeu de joints toriques alternant avec des rondelles isolantes et comprimées par les écrous de serrage E_1 et E_2 . Une tige en acier poli T, de 8mm de diamètre, pouvant coulisser dans la tubulure de l'électrode inférieure est maintenue sommairement en place grâce à un écrou de serrage E_3 comprimant six petits joints toriques alternant avec des rondelles en laiton.

La base de la tige est solidaire avec l'écrou E_3 , de pas qui se visse dans E_3 ; **on peut ainsi, par simple coulissage, régler l'enfoncement de la tige T à mieux de 1/10 mm près sous vide et à chaud**. Le porte-échantillon lui-même P.E. est soutenu par une tige de graphite t de 3mm de diamètre dont l'autre bout s'emboîte étroitement dans l'extrémité supérieure de la tige coulissante T ; il reçoit une pastille de 8 mm de diamètre, de 3 mm de hauteur, ayant été obtenue par compression sous 100 MPa et qui dépasse un peu le

bord du creuset de 0,5 mm environ. Afin de permettre le passage des rayons X, le bloc de cuivre comporte deux fentes F_1 et F_2 , de 3mm de large chacune, s'étendant chacune sur un secteur de 90° et dont le plan médian passe par l'axe des deux trous A et B. Extérieurement, et encadrant chaque fenêtre, la chambre présente une gorge circulaire polie sur laquelle est collée une feuille de Béryllium de 0,5 mm d'épaisseur, étanche au vide et ayant été préalablement cintrée au même rayon que celui de la surface de la gorge.

De profondes cavités, ne laissant aux parois intérieures de la chambre qu'une épaisseur de 3 mm ont enfin été réalisées sur l'avant et sur l'arrière de la pièce en vue des circulations d'eau. Ces cavités sont ensuite recouvertes à l'arrière par un disque D et à l'avant par une couronne G que l'on brase extérieurement sur la chambre.

La chambre se ferme à l'aide d'un couvercle refroidi par circulation d'eau que l'on fixe à l'aide de 6 goujons ; l'étanchéité est assurée par un joint torique J qui s'applique sur la couronne G. Une tubulure centrale munie d'un rodage R sur lequel peut s'appliquer un tombac leybold permet de mettre la chambre en relation avec les appareillages annexes de mesure de pression et d'introduction de gaz.

III-II-Condition de réglage de l'échantillon :

III-II-1-Obtention de diffractogrammes à froid :

Le four que nous avons décrit complète une unité diffractométrique avec baie transistorisée et goniomètre vertical PW1050. Ce dernier a dû être reculé de 46 mm par rapport au trajet du faisceau pour tenir compte de la taille du four.

Le four est maintenu solidement dans un plan vertical grâce à un axe d'acier Ax de diamètre 16 mm vissé au centre de la face arrière de la chambre et qui s'introduit à frottements doux dans l'axe creux du goniomètre.

Il est ainsi facile, par une simple translation horizontale, d'aligner l'axe du faisceau avec le plan axial des fentes de la chambre et l'axe du porte_échantillon.

Le compteur étant au zéro, on amène la surface de l'échantillon en contact avec l'axe du faisceau en agissant sur l'écrou E_4 , ensuite il suffit de faire varier l'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau en faisant tourner l'axe du goniomètre jusqu'à obtention d'un maximum d'intensité. On bloque alors l'axe du four et l'axe du goniomètre. Ces réglages sont réalisables soit avec un écran fluorescent soit à l'aide du compteur lui-même, ce qui est plus précis, c'est cette façon là que nous avons opérée.

La mise en fonctionnement du four provoque généralement l'apparition d'une petite excentricité de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre. Notre appareil permet de corriger cette excentricité même à chaud : c'est l'originalité de cet appareillage, c'est pour cela qu'il a été usiné au laboratoire. Cette excentricité se corrige aisément en cours même du travail, en agissant sur l'écrou E_4 , cela à tout instant, et quelle que soit la température : c'est ce qui constitue l'atout principal de cet appareil.

Aucun obstacle n'interceptant le faisceau, il est possible d'effectuer un réglage précis de **l'échantillon sans avoir à retoucher le vernier du goniomètre**, Par contre il n'en est pas de même avec les fours qui existent dans le commerce qui sont à éléments chauffant horizontal [55-57]. Avec notre appareillage, il est en outre possible de balayer le domaine angulaire $0 \leq 2\theta \leq 135$. C'est là un intervalle suffisant pour identifier l'apparition de phases nouvelles, même en faibles proportions, et pour évaluer des variations de paramètres avec une précision satisfaisante. La résolution entre les composantes α_1 et α_2 du cuivre est alors tout à fait satisfaisante et permet très facilement un repérage des crêtes à $\pm 0.001^\circ$

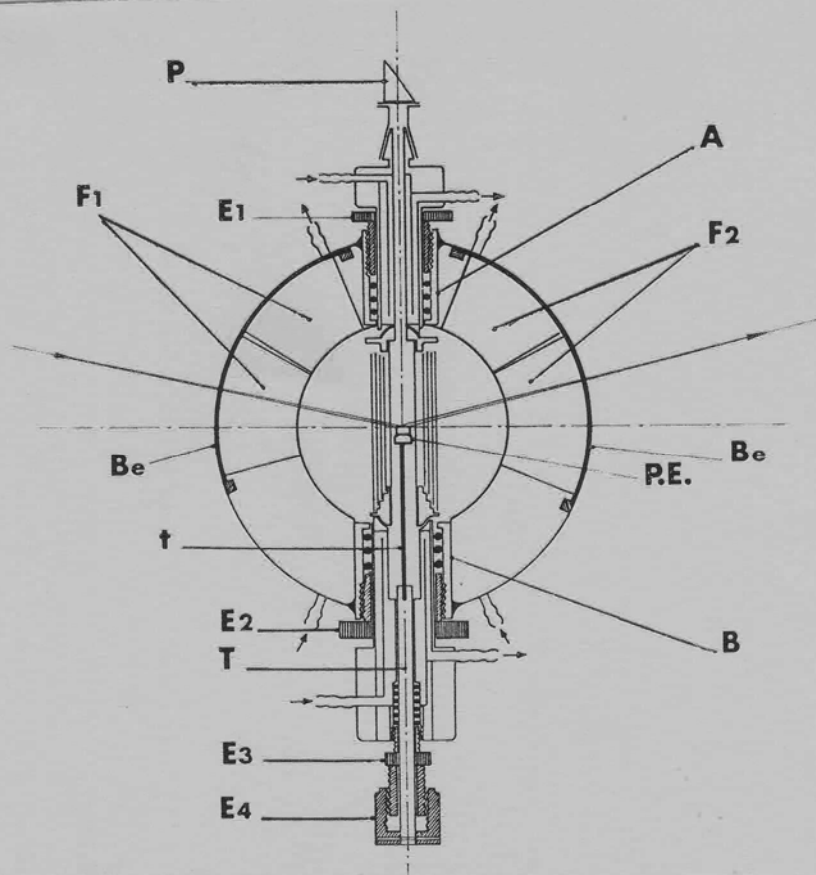


Figure 3 : coupe médiane du four. Vue de face.

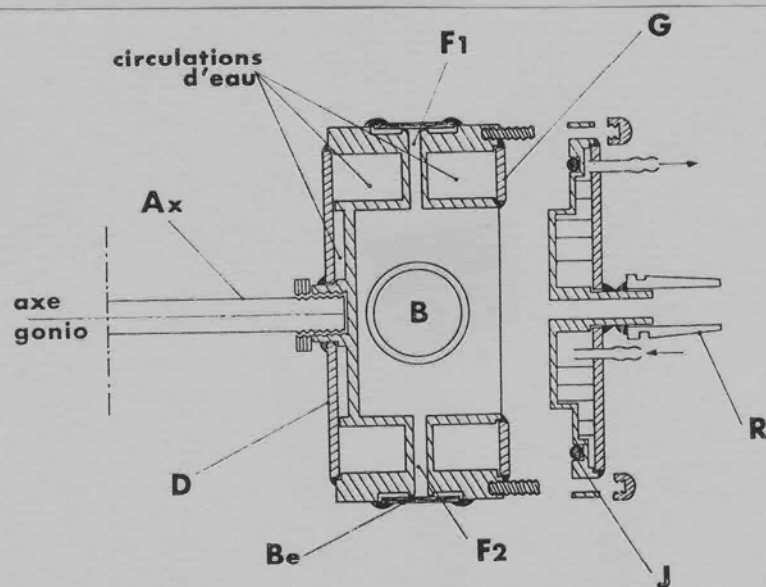


Figure 4: coupe transversale de la chambre et du couvercle.
Vue de dessus.

III-II-2-Vide et mesures manométriques

Le four est relié par l'intermédiaire du tombac leybold à un dispositif comportant une pompe à palettes Beaudouin à deux étages, une pompe à diffusion de mercure, une jauge de Mac leod et un dispositif d'introduction et de prélèvement de monoxyde de carbone . Un manomètre à mercure et un cathétomètre permettent de mesurer des pressions jusqu'à $6.57 \cdot 10^4$ Pa. Après un pompage prolongé à froid la pression demeure inférieure à $5.2 \cdot 10^{-2}$ Pa pendant environ 24 heures il n'en est plus de même à chaud en raison d'un important dégazage du graphite, et la pression peut atteindre $6.57 \cdot 10^3$ Pa à 2273K. A près un dégazage prolongé effectué à haute température, la pression demeure inférieure au millimètre de mercure pendant plusieurs heures.

III-II-3- chauffage :

Le four est alimenté en basse tension à l'aide d'un transformateur de 7KVA branché lui-même sur deux transformateurs variables montés en série et reliés à la tension du réseau de 220 volts, après régulation de celle-ci par un stabilisateur de tension Philips P.E.1004. La puissance consommée varie de 3 à 5KVA aux hautes températures.

Le débit d'eau qui assure le refroidissement des parois du four est constant il est de l'ordre de 700 litres/heures ; 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 évidemment le courant dès que la pression d'alimentation en eau diminue.

III-II-4- détermination de la température

Le pouvoir émissif de la pastille en cours d'étude ayant toute chance de se modifier de façon compliquée à mesure que la réaction se poursuit, cela non seulement du fait de l'évolution de la composition globale mais aussi en raison de la modification des proportions et peut-être aussi de la répartition des différentes phases présentes. Nous n'avons pas cherché à obtenir la température réelle de la pastille à partir de lectures faites au pyromètre optique, nous avons admis qu'avec un Résistor donné et toutes choses égales par ailleurs, la température de la pastille ne dépendait que de la puissance dissipée dans le Résistor. Il a été observé [1, 53,58] qu'entre $1.3 \cdot 10^3$ et $5.2 \cdot 10^4$ Pa de CO, la puissance nécessaire pour atteindre une température donnée est indépendante de la pression du CO.

Quant au gradient de température, suivant l'axe de l'élément chauffant et au voisinage de l'axe du goniomètre, il est de l'ordre de 2° par mm à 1973K ; il approche de 10° par mm à 2273K et ce fait nous a conduit à n'utiliser que des pastilles ne dépassant jamais 3mm de hauteur.

L'étalonnage température-puissance consommée, a été effectué à l'aide d'un pyromètre MECI PM130 [1,58].

- T_1 est la température lue au pyromètre.

- T_v et la température réelle de l'échantillon.

Il a été établi la relation suivant [17]

$$T_v = a T_1 + b$$

Avec $a = 10.57 \cdot 10^{-1}$

$$b = -10.45K$$

En définitive, quels que soient les échantillons examinés et la pression régnant dans le four la température de la face supérieure du comprimé est

connue à mieux de 30 K au dessus de 1273K ; la même précision a été confirmée au dessous de cette température après un autre étalonnage basé sur la dilatation, parfaitement linéaire, du carbonitride d'uranium $UC_{0.26}N_{0.74}$ et sur la puissance consommée par le four [58].

III-II-5-Enregistrements des diffractogrammes :

Les conditions d'examen adoptées pour l'enregistrement des spectres des phases existantes à la surface des échantillons sont les suivantes.

- Anticathode de cuivre, filtre de nickel.
- Longueur d'onde du faisceau incident : $K\alpha_1=0.15405\text{nm}$ et $K\alpha_2=0.154241\text{nm}$
- régime 40 KV \times 20 mA pour le diffractomètre
- sensibilité $10 \leq \text{coups par seconde} < 2000$
- inertie 1.4 et 10 secondes
- enregistrement avec discrimination
- vitesse de rotation du compteur : $\frac{1}{4}$ de degré par minute aux petits angles.
 $\frac{1}{16}$ degré par minute aux grands angles.

III - III – Les paramètres qui peuvent influencer sur la diffraction X

III-III-1-La température:

L'identification des phases cristallines et la connaissance des structures atomiques sont des données de base pour la compréhension des propriétés des solides à haute température, d'où l'utilisation de la méthode diffractométrique de rayons X à haute température. Celle-ci a posé pendant longtemps deux problèmes : réaliser un dispositif expérimental fiable et justifier la validité théorique d'une telle technique.

Les fondements théoriques sont dans le modèle d'Einstein du solide, l'article de A. Guinier [59] et l'ouvrage de G. Kittel [60] ; nous donnons un aperçu ci-dessous :

Du point de vue structural, l'élévation de la température se traduit par une augmentation de l'amplitude des mouvements d'agitation des atomes dans le cristal. L'ensemble des atomes qui se déplacent hors des nœuds du réseau périodique rencontre l'onde incidente du rayonnement X , comme la période du rayonnement ($\approx 10^{-18}$ s) est très courte par rapport à celle des vibrations atomiques dues au chauffage ($\approx 10^{-12}$ s) et que le rayonnement X met près de (10^{-14} s) pour traverser un domaine diffractant de 1μ , soit 1/100 de la période de vibration, on peut conclure que les phénomènes d'interférence ne font intervenir que les positions des atomes dans ce domaine à un même instant, or la diffraction des rayons X a pour origine la régularité de la dispositions des atomes diffractants.

D'après A. Guinier, l'agitation thermique ne détruit pas l'ordre à grande distance du cristal [59]. A basse température quand les atomes sont au repos, l'ordre des atomes du cristal est l'état de minimum d'énergie interne. L'agitation thermique crée un écart à la structure régulière et le déplacement d'un atome de l'ensemble affecte les atomes voisins qui à leurs tours affectent leurs voisins. Ainsi les atomes ne peuvent pas avoir un mouvement indépendant, et de ce fait, chaque atome s'agite autour d'un centre qui est un nœud du réseau cristallin régulier.

III-III-2-Evaluation de l'élargissement des pics de diffraction :

La réflexion d'un réseau cristallin a lieu seulement pour les valeurs de la distance interreticulaire correspondant aux plans du réseau soumis aux rayons X satisfaisant à la relation de Bragg, le spectre de diffraction doit être donc composé en principe de lignes verticales, qui correspondraient à des atomes strictement ponctuels. En réalité nous obtenons des pics plus ou moins étroits qui ont une allure plutôt gaussienne comme on peut bien le voir sur la figure (5).

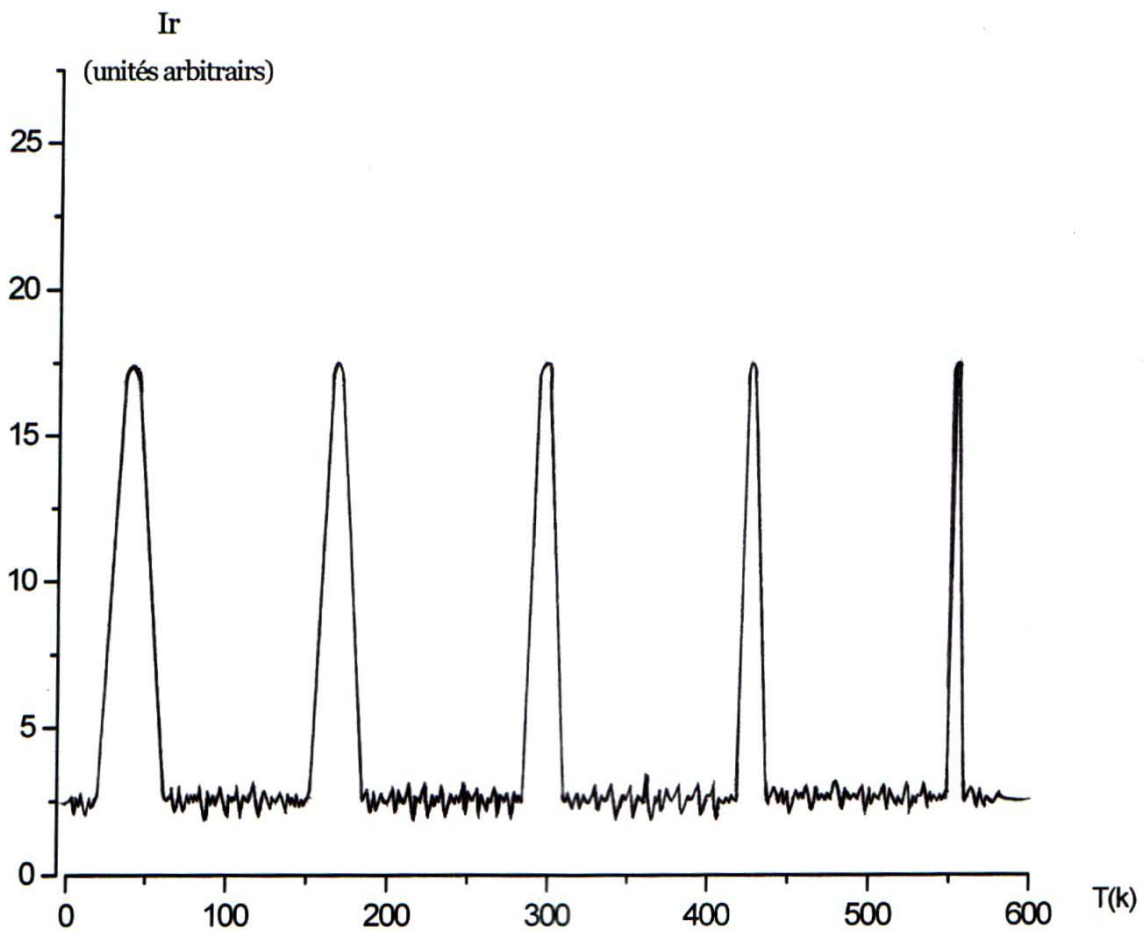


Figure (5) : Evaluation de l'élargissement des pics de diffraction de la température

L'élargissement (AB) d'une raie est, selon A. Guinier [59], indépendant de la température de l'échantillon analysé; il peut par contre être une conséquence de la taille des atomes (qui ne sont pas du tout ponctuels), de l'hétérogénéité des cristallites qui forment la surface analysée aux rayons X tant du point de vue taille que de la distribution de certains défauts de croissance cristalline telles que les macles [61].

Dans la pratique, réduire au mieux cet élargissement revient tout simplement à préparer minutieusement l'échantillon à analyser en le broyant le plus finement possible de sorte à assurer au mieux une finesse des grains et une homogénéité superficielle.

III-IV- Produits de départ :

Les échantillons que nous avons utilisés dans cette étude ont été confectionnés à partir de titane métallique dans sa variété α -hexagonale fourni par ALDRICH (pureté 99,99%, granulométrie 20 mesh).

Le monoxyde de carbone utilisé a été fourni par Air Liquide (impureté $<10^{-4}$ p.p.m)

III-V-Mode opératoire

Nous avons utilisé trois pastilles, chacune ayant fait l'objet d'un traitement thermique particulier dont il sera question par la suite, elles prendront le qualificatif d'échantillon E_1 , E_2 et E_3 .

Chaque pastille est obtenue après avoir compacté du titane métallique sous une pression de 100Mpa de façon à obtenir un comprimé cylindrique de 8mm de diamètre et de 3mm d'épaisseur. La pastille ainsi obtenue est alors disposée dans le porte-échantillon en graphite, sa surface dépassant légèrement les parois de celui-ci afin de permettre la diffraction; tout contact entre la pastille et son support est évité grâce à une chemise et une rondelle de tungstène. Après quoi,

l'échantillon est lentement remonté dans la zone de chauffage homogène du four ; nous procédons alors au dégazage préliminaire de l'enceinte à environ 673K afin d'éliminer les "impuretés" éventuelles.

III-VI- 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 grâce à un programme utilisant la méthode des moindres carrés. Ce programme (index et affin) permet d'indexer tous les pics caractéristiques d'une phase donnée, quel que soit le système cristallin envisagé et d'en affiner les paramètres cristallins.

III-VII-Présentation des résultats expérimentaux obtenus

Pour présenter les conditions d'obtention des diffractogrammes de poudre ainsi que les résultats des calculs nous optons pour une forme de tableaux avec, pour chaque température de travail, des colonnes :

-1° colonne T (K) : température vraie (T_v) à laquelle a été réalisé l'enregistrement.

-2° colonne t (h) : temps de régulation isotherme à T donnée, précédant chaque enregistrement

-3° colonne P (Pa) : pression à l'intérieur du four, après régulation et juste avant l'enregistrement

-4° colonne : phases identifiées sans équivoque à la surface de la pastille.

Les symboles \uparrow, \downarrow qui suivent le nom de chaque phase signifient que la proportion de cette phase a augmenté, ou diminué respectivement par rapport à ce qu'elle était lors de l'enregistrement précédent

-5^o à 6^o colonne : paramètres cristallins des mailles des phases identifiées, résultat de l'affinement

-7^o colonne v (nm³) : volume de la maille élémentaire de la phase

chapitre IV Résultats
expérimentaux relatifs à l'étude de
l'oxycarburation du titane métallique

IV- Résultats expérimentaux :

Notre travail consiste à suivre directement l'évolution progressive des paramètres de la maille en fonction de la température et de mettre en évidence les phases qui prennent naissance à haute température.

Chaque échantillon comprimé est soumis à un certain nombre de cycles thermiques sous vide entretenu ($10^{-6} \leq Pa \leq 10^{-2}$) ou sous pression de monoxyde de carbone ($58 \leq P_{co} (Pa) \leq 280$).

L'évolution des phases solides et de leurs paramètres cristallins est contrôlée aux rayons X pour chacune des températures de travail maintenues constantes durant un temps de régulation qui peut aller jusqu'à 6 heures. L'enregistrement du spectre à froid du métal de départ nous a permis de conclure à son mauvais état de cristallisation puisque la discrimination des crêtes α_1/α_2 n'a pas été observée. Ces paramètres cristallins sont $a = 0.2950$ nm, $c = 0.4681$ nm, $c/a = 1.59$.

IV-I- Essais effectués sous vide entretenu entre 293 et 1830K

Au cours du premier et deuxième cycle de chauffage de l'échantillon E_1 sous vide entretenu, nous avons d'abord constaté qu'aucune réaction significative ne se développe dans l'intervalle de température ($293 \leq T (K) \leq 883$) : effectivement, les spectres de rayons X enregistrés dans ces conditions ne révèlent que les pics caractéristiques de la phase hexagonale α - Titane.

En effet, ces spectres sont très comparables à ceux obtenus à l'ambiante et ne diffèrent que par le déplacement des pics de diffraction vers les petits angles ; leur exploitation révèle un comportement isotrope de la phase hexagonale : comme on peut le constater sur les figures (6a) et (6b), relatives aux variations

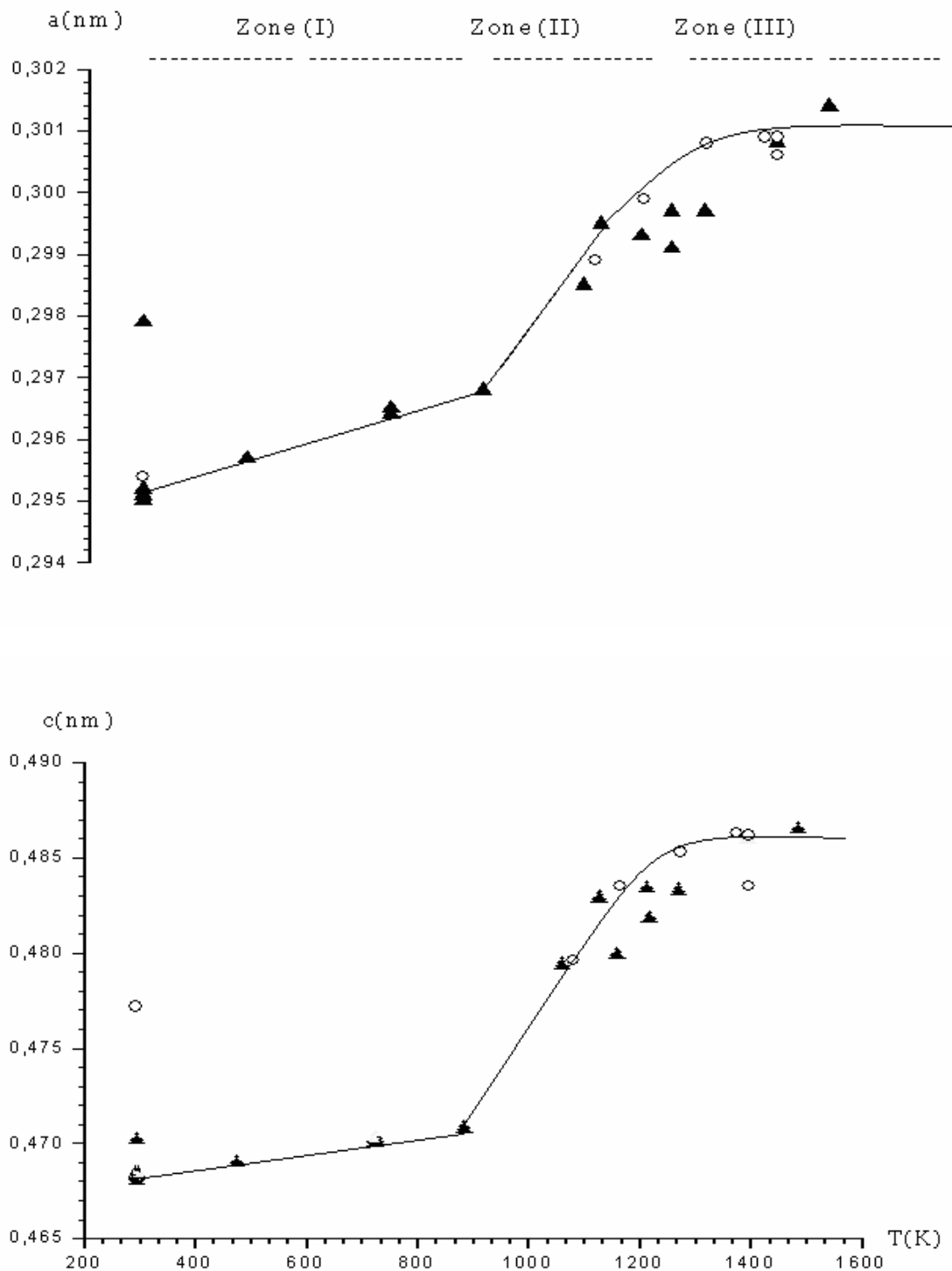


Figure (6a): variations des paramètres cristallins de la phase α -Ti hexagonale en fonction de la température (\blacktriangle métal seul; \circ métal en présence de la phase oxycarbure)

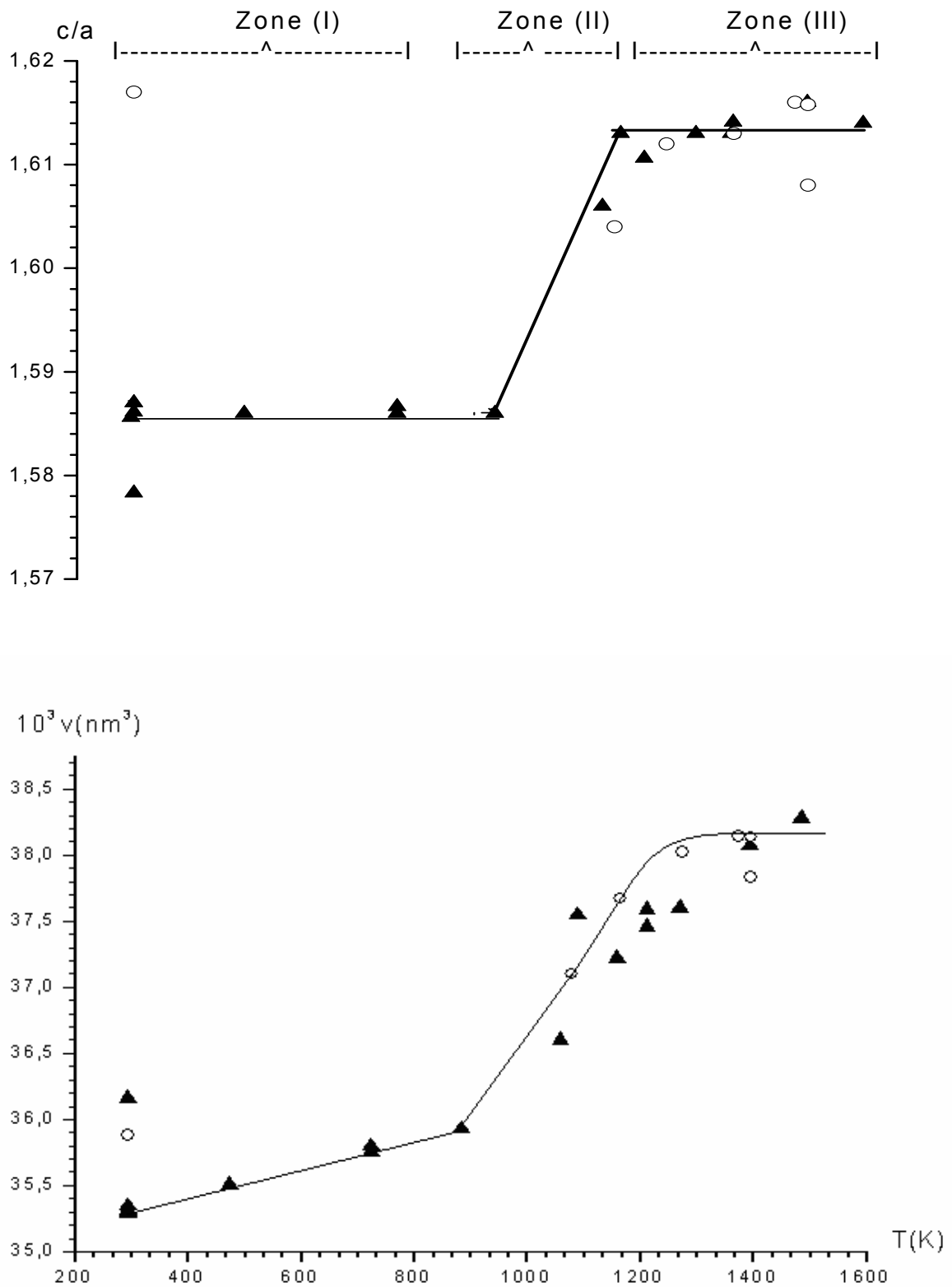


Figure (6b) : variation du rapport c/a et du volume de la maille hexagonale de la phase α -Ti en fonction de la température (\blacktriangle : métal seul ; \circ : métal en présence d'oxycarbure)

des paramètres cristallins de la maille hexagonale du métal en fonction de la température dans l'intervalle 293 à 883K.

Les précédentes figures montrent bien que les paramètres (a) et (c) varient linéairement dans l'intervalle de température ce qui est traduit par la constance du rapport $c/a = 1.586$. Dans ce domaine, la dilatation thermique de la maille se caractérise par les coefficients $\alpha_a = 9.19 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et $\alpha_c = 9.36 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et correspond à la zone I sur les figures en question.

Nous avons effectué un premier recuit mais cette fois ci à plus hautes températures; nous avons alors assisté tout d'abord à une forte expansion thermique de la maille hexagonale du métal entre 883 et 1273K correspondant sur les figures (6a) et (6b) à la zone II puis une stabilisation des paramètres cristallins de 1273 à 1483K zone III. Nous pouvons relever également sur cette même figure, la constance du rapport c/a aussi bien dans la zone I que dans la zone III.

Durant ces deux cycles de chauffage, nous avons assisté à une amélioration de l'état de cristallisation de la surface de notre pastille jusqu'à 1483K, la séparation α_1/α_2 étant visible dès 36° en 2θ . Par ailleurs et durant le premier recuit, nous avons assisté à la diminution de la proportion de métal et l'apparition, dès 1269K, de nouveaux pics de diffraction dont la valeur des angles de diffraction à froid et à chaud nous a permis une indexation satisfaisante compatible avec les fiches A S T M relatives aux composés isomorphes TiC et TiO, tous deux à structure cubique type NaCl [62, 63].

Comme la valeur du paramètre cristallin à froid de cette nouvelle phase cubique ($a=0.4290\text{nm}$) est compris entre celui correspondant au monocarbure stoechiométrique, ($a_{(T_i, C)} = 0.4328\text{nm}$ [62]) est celui relatif au monoxyde stoechiométrique ($a_{(T_i, O)} = 0.4293 \text{ nm}$ [63]), nous avons alors déduit qu'on était

en présence d'un oxycarbure TiC_YO_X dont la composition sera discutée par la suite.

La seconde trempe effectuée depuis 1483K a montré la coexistence de l'oxycarbure et du métal à la surface de la pastille, les constantes réticulaires de ce dernier ($a = 0.2951$ nm, $c = 0.4772$ nm, $c/a = 1.6170$) permettant de conclure que, par rapport au départ, seul le paramètre (c) avait marqué une importante augmentation relative.

Il est important pour nous de signaler que nous n'avons jamais pu observer la transformation polymorphique α - Ti (Hexagonal) \rightarrow β - Ti (cubique centré) qui normalement se situe vers 1155 K d'après les différentes données bibliographiques [30,64] : c'est là une preuve expérimentale incontestable du rôle stabilisateur du monoxyde de carbone vis-à-vis de la forme α au delà de 1155 K, tout au moins à la couche voisine de la surface.

Afin de confirmer la présence de la phase TiC_YO_X et d'étudier l'évolution de la taille de sa maille en fonction de la température, nous avons entrepris une deuxième série d'expériences toujours sous vide dynamique avec un autre échantillon E_2 .

Ce second essai consiste en un chauffage initial entre 1078 K et 1480K suivi d'une trempe puis un recuit entre 1583 et 1830 K. Au cours du premier traitement thermique, nous avons constaté d'abord l'apparition de la phase TiC_YO_X dès le début à des températures inférieures à la température à laquelle est apparue cette phase dans l'essai E_1 , et, concernant la phase métallique, une légère augmentation de ses paramètres (a) et (c) dans l'intervalle de température 1070 à 1373 K, qui tendent d'ailleurs à se stabiliser au dessus de 1273K respectivement autour de 0.3007 nm et 0.3009 nm. Par ailleurs, le paramètre cristallin de la phase cubique " TiC_YO_X " se montre également constant $a=0.4325$ nm comme le montre bien la figure (7) relative aux variations du paramètre avec la température et cela en dépit de la dispersion des valeurs de ce paramètre que nous attribuons au mauvais état de cristallisation de cette phase .

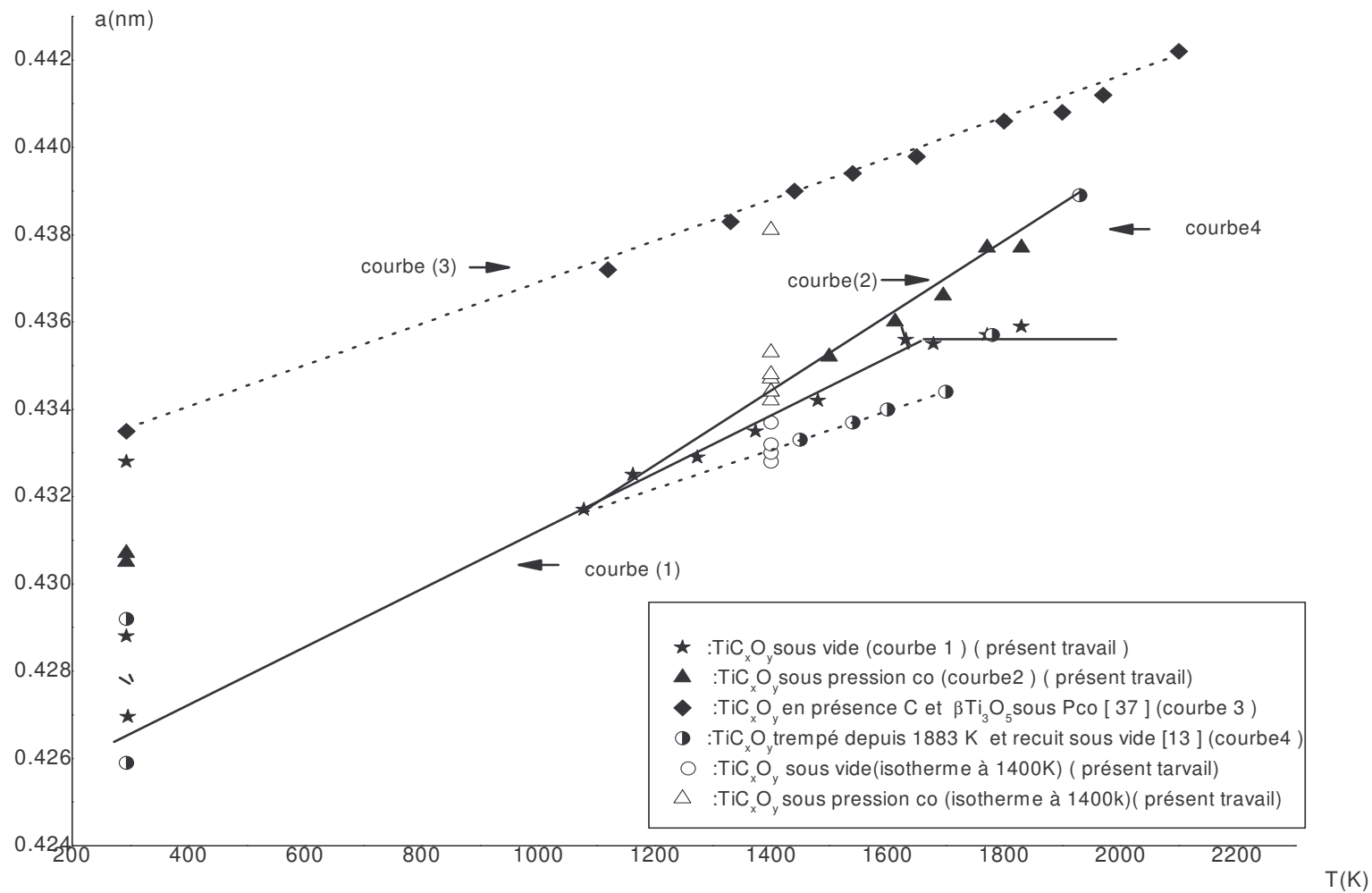


Figure (7) : variations de la constante réticulaire de la maille cubique de la phase monocarboxyde de Titane en fonction de la température

Cette constance du paramètre de réseau de ce monocarboxyde au dessus de 1400K résulte en réalité d'un compromis entre deux phénomènes qui se compensent : l'expansion du paramètre cristallin de l'oxycarbure due à la dilatation thermique et sa diminution qui peut résulter soit d'un enrichissement en oxygène aux dépens du carbure, soit de la création de lacunes à l'intérieur du réseau cubique centré de monocarboxyde TiC_yO_x pour lequel on écrira dans ce cas $x+y < 1$.

Un tout autre comportement est en revanche observé à 1400 K. Le maintien de la pastille durant six heures à cette température ayant pour effet de provoquer la disparition de la phase α -Ti au profit de la phase TiC_yO_x en même temps que s'élargissaient les pics de l'oxycarbure. Un tel élargissement déjà observé sur d'autres carbures isomorphes [2,5,7] est considéré comme étant la conséquence de la lente diffusion du carbone dans l'état solide aux faibles températures, car après polissage de la pastille, nous observons la coexistence du métal et de l'oxycarbure à l'intérieur de la pastille. Cette observation est, à notre avis, une preuve incontestable de l'allégation précédente, le paramètre cristallin de l'oxycarbure valant alors $a = 0.4262$ nm à froid.

Nous avons aussi constaté le dédoublement systématique des principaux pics de diffraction de cet oxycarbure dans l'intervalle 1583 et 1771K et avons noté également, l'amélioration de la cristallisation de cette phase au fur à mesure que la température augmentait.

Le paramètre cristallin de cette phase s'est montré, quant à lui, sensiblement constant autour de la valeur 0.4357 nm dans l'intervalle 1679 à 1830K. C'est, à notre avis, également un autre compromis entre l'expansion thermique et la conséquence d'une variation de composition, attestée par ailleurs par les

différentes valeurs qui prennent ce paramètre à froid, selon la température à partir de laquelle la pastille a été trempée comme le montre bien le tableau qui suit :

a (nm)	Température de trempe (K)
0.4288	1480
0.4290	1562
0.4328	1631

Tableau numéro (I) : Paramètre cristallin de l'oxycarbure à froid en fonction de la température de trempe :

IV-II- Essai effectué sous pression contrôlée ($P_{co} \leq 10^5$ entre 293 et 1883K

Nous avons également étudié le comportement thermique du titane sous atmosphère contrôlée de monoxyde de carbone en utilisant une troisième pastille. Ce sont là d'autres conditions expérimentales qui permettent de compléter l'étude du comportement thermique de la phase métallique et d'étudier la phase "oxycarbure".

Nous avons fait des introductions successives de faibles quantités de monoxyde de carbone sur la pastille maintenue à chaud , et à chaque fois nous assisterons à son absorption immédiate qui se traduit sur nos différents enregistrements effectués à la température constante de 1400 K, par la disparition immédiate de l'ensemble des pics caractéristiques du métal et l'apparition de nouveaux pics que nous avons indexé dans le réseau cubique à faces centrées et qui correspondent à une phase oxycarbure de titane de Paramètre cristallin fortement dépendant de la valeur du P_{co} à T donnée: ($0.4342 \leq a \text{ (nm)} \leq 0.4353$) pour ($6 \leq P_{co} \text{ (Pa)} \leq 235$) pour T= 1400 K).

Nous poursuivons nos introductions successives de gaz jusqu'à saturation de la surface qui se traduit par une très légère variation de pression après 17 heures de régulation isotherme ($\Delta p/p < -5 \cdot 10^{-3}$).

L'absorption maximale a été atteinte pour une pression initialement introduite voisine de 700 (Pa) : le paramètre cristallin de l'oxycarbure ne dépend alors plus du P_{CO} : sous atmosphère de CO, le métal superficiel est totalement donc oxycarbure à toute température. L'analyse de la surface de la pastille qui a été trempée depuis plusieurs températures atteste de l'absence de toute trace superficielle du métal.

Les valeurs que nous avons attribuées aux paramètres cristallins des diverses phases identifiées en fonction de la température sont consignées dans les tableaux (II), (III), (IV) respectivement pour l'essai E_1 , E_2 et E_3 .

En résumé, nous avons observé que dans nos conditions expérimentales, l'oxycarburation du titane aussi bien sous pression contrôlée que sous vide entretenu conduit toujours à une phase monocarboxyde à structure type NaCl $TiC_{1-x}O_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

	T (K)	t (h)	P (Pa)	Phases présentes et données cristallines			
				Phases	a (nm)	C (nm)	V 10 ³ (nm ³)
	293		1.3 10 ⁻³	α -Ti	0.2950	0.4681	35.29
1^{er} chauffage	723	1	1.3 10 ⁻²	α -Ti	0.2965	0.4703	35.80
1 ^{ère} trempe	293	0.7	1.3 10 ⁻²	α -Ti↓	0.2952	0.4685	35.35
2^{ème} chauffage	473	0.25	1.3 10 ⁻⁴	α -Ti↓	0.2957	0.4690	35.51
	723	0.25	1.3 10 ⁻³	α -Ti↓	0.2964	0.4701	35.76
	883	0.25	9.3 10 ⁻²	α -Ti↓	0.2968	0.4708	35.93
2 ^{ème} trempe	293			α -Ti↓			
3^{ème} chauffage	1058	0.25	1.3 10 ⁻¹	α -Ti↓	0.2985	0.4794	37.60
	1158	0.25	6.7 10 ⁻²	α -Ti↓	0.2993	0.4799	37.22
	1088	0.25	2.6 10 ⁻²	α -Ti↓	0.2995	0.4832	37.55
	1211	0.25	2.6 10 ⁻²	α -Ti↓	0.2997	0.4833	37.59
	1211	0.25	2.6 10 ⁻²	α -Ti↓	0.2991	0.4834	37.46
	1269	0.25	2.6 10 ⁻²	α -Ti↓	0.2997	0.4833	37.60
	1393	0.25	5.3 10 ⁻²	α -Ti↓	0.3008	0.4860	38.07
	1484	1.25	5.3 10 ⁻²	α -Ti↓	0.3014	0.4865	38.28
	1562	Début de formation de TiOC assez mal cristallisé					
3 ^{ème} trempe	293		1.3 10 ⁻⁴	α -Ti	0.2951	0.4772	35.99
				TiOC		0.4290	78.96

Tableau numéro (II) : Echantillon E₁ (manipulation sous vide dynamique).

	T (K)	t (h)	P (Pa)	Phases présentes et données cristallines			
				Phases	a (nm)	C (nm)	V10 ³ (nm ³)
	293		1.310 ⁻²	α-Ti	0.2951	0.4683	35.31
1^{er} chauffage	1078	0.25	6.710 ⁻¹	α-Ti TiOC	0.2989 0.4317	0.4796	37.10 80.47
	1163	0.25	6.710 ⁻²	α-Ti TiOC	0.2999 0.4325	0.4835	37.67 80.91
	1273	0.5	1.0610 ⁻¹	α-Ti TiOC	0.3007 0.4329	0.4853	38.02 81.86
	1373	1.5	2.7 10 ⁻¹	α-Ti TiOC	0.3009	0.4863	38.14 80.75
	1480	1.5	1.310 ⁻²	TiOC↓	0.4342		81.86
	1 ^{ère} trempe	293		1.310 ⁻⁴	TiOC↓	0.4288	
2^{er} chauffage	1583	0.5	1.3 10 ⁻¹	TiOC↓	0.4391		82.26
	1679	1	2.7 10 ⁻²	TiOC↓	0.4355		82.61
	1771	0.25	6.7 10 ⁻²	TiOC↓	0.4357		82.72
	1830	1.5	2.7 10 ⁻²	TiOC↓	0.4352		82.46
	1631	0.25	2.7 10 ⁻²	TiOC↓	0.4356		82.69
2 ^{ème} trempe	293		1.3 10 ⁻⁴	TiOC↓	0.4328		81.06
	293			α-Ti TiOC	0.2964 0.4262	0.4751	36.14 77.73
	293			α-Ti	0.2979	0.4702	36.16

Tableau numéro (III) : Echantillon E₂ (manipulation sous vide dynamique).

Expérience	T (K)	t (h)	P (Pa)	Phases présentes et données cristallines				
				Phases	a (nm)	C (nm)	V 10 ³ (nm ³)	
	293		1.310 ⁻²	α -Ti	0.2950	0.4684	35.30	
1 ^{er} chauffage	1400	0.2	2.710 ⁻¹	α -Ti TiOC	0.3009 0.4328	0.4862	38.13 81.06	
	1400	0.5	1.2	α -Ti TiOC	0.3006 0.4330	0.4835	37.83 81.19	
	Introduction de Pco							
	1400	0.2	($\Delta p = -1333$)	TiOC↓	0.4332		81.28	
	1400	0.6	9,3 ($\Delta p = -3.210^4$)	TiOC↓	0.4337		81.56	
	1400	0.9	26.7 ($\Delta p = -810^3$)	TiOC↓	0.4344		81.98	
	1400	0.5	7.710 ² ($\Delta p = -3.210^3$)	TiOC↓	0.4342		81.90	
	1400	0.5	5.810 ³ ($\Delta p = -2.110^3$)	TiOC↓	0.4344		82.00	
	1400	17	3.810 ³ ($\Delta p = -5.910^3$)	TiOC↓	0.4347		82.19	
	1400	2	3.110 ⁴ ($\Delta p = 0$)	TiOC↓	0.4353		82.47	
							82.22	

Tableau numéro (IV) : Echantillon E₃ (manipulation sous Pco)

Suite tableau (IV) :

	1400	1	3.110^4 ($\Delta p=0$)	TiOC↓	0.4348		82.22
	1400	0.2	9.310^4	TiOC↓	0.4305		82.20
1 ^{ère} trempe	293		2.710^4	TiOC↓	0.4305		79.77
2^{ér} chauffage	1500	1	3.710^4	TiOC↓	0.4352		82.42
	1613	0.2	3.710^4	TiOC↓	0.4360		82.89
	1695	1	3.710^4	TiOC↓	0.4366		83.23
	1771	1.5	3.310^4	TiOC↓	0.4271		77.91
	1830	1	3.310^4	TiOC↓	0.4377		83.88
2 ^{ème} trempe	293		2.110^4	TiOC↓	0.4307		79.91

chapitre V: Approche thermodynamique

V- Approche thermodynamique

V-I-Introduction :

Les diagrammes des phases qui caractérisent les systèmes titane-oxygène et titane-carbone ne permettent pas de prévoir l'évolution des mélanges tant du point de vue structural que du point de vue de la stabilité, aussi bien sous vide dynamique que sous pression de monoxyde de carbone, c'est-à-dire nos propres conditions expérimentales.

La présence dans l'enceinte réactionnelle de la phase gazeuse CO doit être prise en compte dans l'équilibre suivant : $C + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO$ en raison même de notre dispositif expérimental (resistor en graphite). C'est pourquoi il nous est apparu nécessaire de rechercher et de prévoir les conditions thermodynamiques de stabilité des phases solides connues du système Ti-O-C.

V-II-Diagramme de stabilité du système Ti-O-C

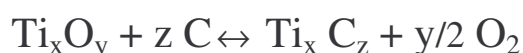
Un diagramme de volatilité représente la variation des pressions partielles des phases volatiles en équilibre avec d'autres phases condensées, en fonction de celles des gaz présents dans le système. Ce type de diagramme définit les domaines théoriques de stabilité des espèces répertoriées dans les tables thermodynamiques connues et largement utilisées dans l'étude de la réactivité des phases solides : ce sont les tables JANAF [30] ou celles qui existent dans certains ouvrages [66-68].

Dans notre cas, nous établirons le diagramme de stabilité en représentant les variations de l'activité (a_c) du carbone dans les phases solides en fonction de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} qui règne au dessus des différents équilibres solides \leftrightarrow gaz. Nous nous limiterons aux phases solides que nous avons

observées dans notre travail ainsi qu'à leurs phases gazeuses : Ti, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO₂, TiC, TiOC. Nous avons retenue uniquement les phases dont on dispose de données thermochimiques fiables.

Afin de tracer le diagramme, la première étape consiste à dresser la liste de toutes les réactions susceptibles de se produire dans le système en considérant le cas d'un système fermé ou l'équilibre thermodynamique est obtenu en tout point. Nous considérons pour chaque réaction R_i, sa constante d'équilibre « K_i », puis nous en déduisons l'expression de la pression partielle de la phase volatile, en fonction de celle de l'oxygène.

L'écriture générale d'une réaction quelconque R_i de carburation est la suivante :



$$K = \frac{[P_{\text{O}_2}]^\beta}{[a_c]^\alpha} \quad (1)$$

à l'équilibre des phases , nous écrivons :

$$\Delta G_R^0(T) = -RTL \ln K \quad (2)$$

Soit encore :

$$\Delta G_R^0(T) = -RTL \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^\beta}{(a_c)^\alpha}$$

$$\frac{\Delta G_R^0(T)}{RT} = \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^\beta}{(a_c)^\alpha} = \beta \ln P_{\text{O}_2} - \alpha \ln a_c \quad (4)$$

En travaillant dans des conditions isothermes, l'expression précédente devient simplement une droite :

$$\ln a_c = \text{cte} \ln P_{\text{O}_2} + \text{cte}' \quad (5)$$

Nous avons utilisé les données de Kubaschewsky [67] et de Turkdogan [68] relatives aux valeurs des variations des énergies libres ΔG_R^0 de chaque réaction pour différentes températures. Ces données nous permettront

d'accéder, pour chaque réaction envisagée dans le système, à la valeur de la constante d'équilibre « Ki ». En passant à la base décimale pour la fonction logarithme dans la relation (2) nous obtenons :

$$\Delta G_R^0(T) = -2.3 RT \text{ Log Ki} \quad (6)$$

$$\text{Log Ki} = -\frac{\Delta G_R^0(T)}{2.3RT} \quad (7)$$

Nous donnons ci-après toutes les équations chimiques permettant le tracé du diagramme de stabilité de la figure (8). Nous présentons à titre d'exemple, nos calculs pour la température de 1000K. Des calculs similaires sont, bien entendu, possibles pour d'autres températures.

La mention " droite à ne pas tracer " exprime le fait que cette droite n'entre pas en ligne de compte pour l'élaboration du diagramme ; elle se situe en dehors des domaines des stabilités des espèces considérées. Dans notre exemple de calculs, nous fournirons à chaque fois, les justifications.

V-III-Tracé du diagramme de stabilité des phases du système Ti-O-C à la température 1000K

Rappelons que dans notre enceinte réactionnelle il y a au départ, la pastille de titane métallique baignant dans une atmosphère résiduelle contenant essentiellement CO, C* et O₂ [53]. En outre, nos calculs ont été menés en utilisant les données thermodynamiques de Kubashewski [67] et Turkdogan [68] : relatives aux équilibres solides /gaz.

Dans le tableau (V) qui suit, nous donnons toutes les réactions possibles dans le système Ti-O-C compte tenu des données dont nous disposons ainsi que les équations qui donnent les variations de la fonction enthalpie libre standard de chaque réaction à 1000K (avec R=2 cal K⁻¹mol⁻¹).

Réaction	ΔG^0 en cal	
$\text{TiO(s)} \leftrightarrow \text{Ti(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	122.300-21.3T	[67]
$2 \text{TiO(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$	114.150-19.05T	[67]
$2 \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s}) \leftrightarrow 3\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	88500-19.7T	[67]
$3\text{TiO}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	73000-23T	[67]
$\text{TiC(s)} \leftrightarrow \text{Ti(s)} + \text{C}$	44160-3T	[68]

Tableau (v): valeurs de $\Delta G_R^0(1000K)$ pour les réaction dans le système Ti-O-C

Pour toute réaction, nous considérons uniquement l'activité du carbone (graphite) libre ; quant à celle des autres solides, elle est égale à l'unité (RCP).



En combinant l'équation du ΔG_R^0 (T) de cette réaction et celle de l'équation (7), il vient :

$$\text{Log } K_{R_1} = \frac{122300}{4.6T} - 4.56 \quad (\text{R}_1.2)$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_1} = 22.02 \quad (\text{R}_1.3)$$

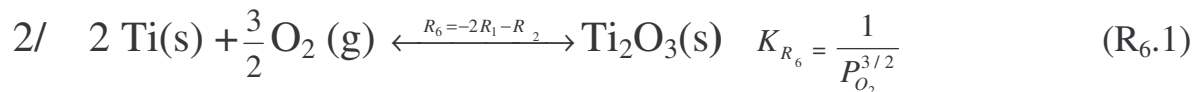
En utilisant les équations (R_{1.1}) et (R_{1.3}) nous déduisons facilement :

$$\text{Log } P_{O_2}(\text{atm}) = -44.05 \Rightarrow \text{log } P_{O_2}(\text{Pa}) = -39.04 \quad (\text{R}_1.4)$$

La droite verticale $\log P_{O_2} = -39.04$ est à tracer

- Si $P_{O_2}(\text{Pa}) \geq 10^{-39.04}$ la formation de $\text{TiO}_{(s)}$ est favorisée

- Si $P_{O_2}(\text{Pa}) \leq 10^{-39.04}$ la formation $\text{Ti}_{(s)}$ est favorisée



La variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour la réaction R_6 est donnée par :

$$\Delta G_{R_6}^0(T) = -2 \Delta G_{R_1}^0(T) - \Delta G_{R_2}^0(T) = -358750 + 61.65T \quad (\text{R}_6.2)$$

En combinant l'équation (R_{6.1}) et (R_{6.2}) il vient :

$$\text{Log } K_{R_6} = \frac{122300}{4.6T} - 4.56 \quad (\text{R}_6.3)$$

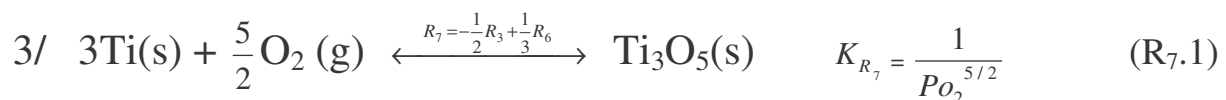
$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_6} = 69.06 \quad (\text{R}_6.4)$$

En utilisant l'équation (R_{6.1}) et (R_{6.4}) nous déduisons aisément :

$$\text{Log } P_{\text{O}_2} \text{(atm)} = -43.06 \Rightarrow \log P_{\text{O}_2} \text{(Pa)} = -38.04 \quad (\text{R}_1.5).$$

La droite $\log P_{\text{O}_2} \text{(Pa)} = -38.04$ se situe dans le domaine de stabilité de $\text{TiO}_{(s)}$ et hors du domaine de stabilité du métal : ce dernier empêche donc le métal de s'oxyder directement en $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{(s)}$: la réaction R_6 n'a donc pas lieu :

la droite verticale $\log P_{\text{O}_2} = -38.04$ n'est pas donc à tracer.



La variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour la réaction R_7 est donnée par :

$$\Delta G_{R_7}^0(T) = 1/3 \Delta G_{R_6}^0(T) - 1/2 \Delta G_{R_2}^0(T) = -582375 + 102.32 T \quad (\text{R}_7.2)$$

En combinant l'équation (R_{7.1}) et (R_{7.2}) il vient :

$$\text{Log } K_{R_7} = \frac{582375}{4.6T} - 22.24 \quad (\text{R}_7.3)$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_7} = 104.36 \quad (\text{R}_7.4)$$

En utilisant l'équation (R_{7.1}) et (R_{7.4}) nous déduisons facilement :

$$\text{Log } P_{\text{O}_2} \text{(atm)} = -41.74 \Rightarrow \log P_{\text{O}_2} \text{(Pa)} = -36.75 \quad (\text{R}_1.5).$$

Pour $\log P_{O_2} = -36.75$ Pa, c'est $TiO_{(s)}$ et non $Ti_{(s)}$ qui se forme, cette droite n'est pas donc à tracer.



La variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour la réaction R_8 est donnée par :

$$\Delta G_{R_8}^0 (T) = 1/3 \Delta G_{R_7}^0 (T) - 1/2 \Delta G_{R_4}^0 (T) = 1/3(-655375 + 125.32T) \quad (R_8.2)$$

En combinant l'équation (R_{8.1}) et (R_{8.2}) il vient :

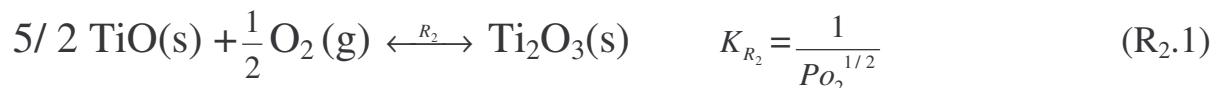
$$\text{Log } K_{R_8} = \frac{655375}{13.8T} - 9.08 \quad (R_8.3)$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_8} = 38.41 \quad (R_8.4).$$

En utilisant l'équation (R_{8.1}) et (R_{8.4}) nous déduisons facilement :

$$\text{Log } P_{O_2} (\text{atm}) = -38.41 \Rightarrow \log P_{O_2} (\text{Pa}) = -33.41 \quad (R_1.5).$$

Droite à ne pas tracer pour les mêmes raisons que (R₆)



En combinant l'équation du $\Delta G_r^0 (T)$ de cette réaction et celle de l'équation (7),

$$\text{il vient } \text{Log } K_{R_2} = \frac{114150}{4.6T} - 4.14 \quad (R_2.2)$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K = 20.67 \quad (R_2.3)$$

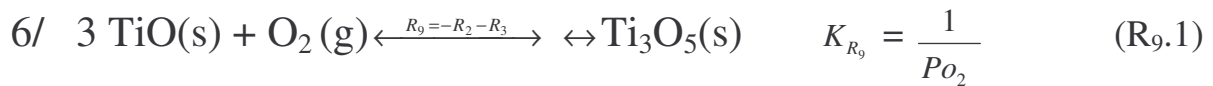
En utilisant l'équation (R_{2.1}) et (R_{2.3}) nous déduisons facilement :

$$\text{Log } P_{O_2} (\text{atm}) = -41.35 \Rightarrow \log P_{O_2} (\text{Pa}) = -36.34 \quad (R_1.4)$$

La droite verticale $\log P_{O_2} (\text{Pa}) = -36.34$ est à tracer

- Si $P_{O_2} (\text{Pa}) \geq 10^{-36.34}$ le déplacement de l'équilibre favorisera la formation de $Ti_2O_3(s)$

- Si $P_{O_2} (\text{Pa}) \leq 10^{-36.34}$ le déplacement de l'équilibre favorisera la formation $TiO_{(s)}$



La variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour la réaction R_9 est donnée par :

$$\Delta G_{R_9}^0(T) = -3/2 \Delta G_{R_2}^0(T) - 1/2 \Delta G_{R_3}^0(T) = -215475 + 38.42 T \quad (\text{R}_9.2)$$

En combinant l'équation (R_{9.1}) et (R_{9.2}) il vient :

$$\text{Log } K_{R_9} = \frac{215475}{4.6T} - 8.35 \quad (\text{R}_9.3)$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_8} = 38.49 \quad (\text{R}_9.4)$$

En utilisant l'équation (R_{9.1}) et (R_{9.4}) nous déduisons facilement

$$\text{Log } P_{\text{O}_2}(\text{atm}) = -38.49 \Rightarrow \log P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) = -33.48 \quad (\text{R}_9.4)$$

La droite $\log P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) = -33.48$ se situe dans le domaine de stabilité de $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$, est une droite à ne pas tracer : car pour la pression partielle d'oxygène égale à -36.76 le $\text{Ti}(\text{s})$ est déjà oxydé en $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$



La variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour la réaction R_{10} est donnée par :

$$\Delta G_{R_{10}}^0(T) = -1/3 \Delta G_{R_9}^0(T) - 1/3 \Delta G_{R_4}^0(T) = 1/6 (4455 - 122.85T)$$

En combinant l'équation (R_{10.1}) et (R_{10.2}) il vient :

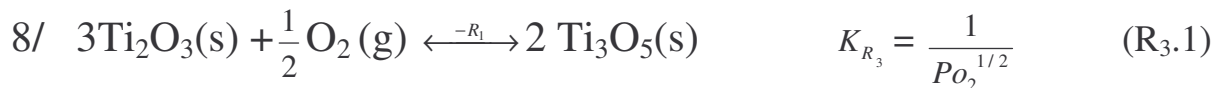
$$\text{Log } K_{R_9} = \frac{445550}{27.6T} - 4.45 \quad (\text{R}_{10.3})$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_8} = 11.69 \quad (\text{R}_{10.4}).$$

En utilisant l'équation (R_{10.1}) et (R_{10.4}) nous déduisons facilement

$$\text{Log } P_{\text{O}_2}(\text{atm}) = -23.38 \Rightarrow \log P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) = -18.38 \quad (\text{R}_{10.4})$$

droite à ne pas tracer pour la même raison que précédemment



En combinant l'équation du $\Delta G_R^0(T)$ de cette réaction et celle de l'équation (7),

$$\text{il vient } \text{Log } K_{R_3} = \frac{88500}{4.6T} - 4.28 \quad (\text{R}_{3.2})$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_3} = 14.96 \quad (\text{R}_{3.3})$$

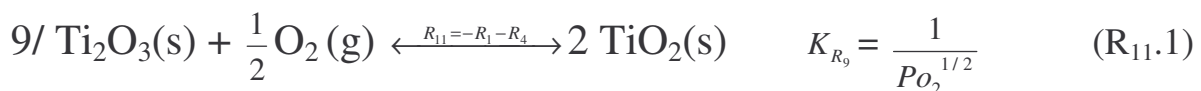
En utilisant l'équation (R_{3.1}) et (R_{3.3}) nous déduisons facilement :

$$\text{Log } P_{\text{O}_2}(\text{atm}) = -29.92 \Rightarrow \text{log } P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) = -24.91 \quad (\text{R}_{1.4})$$

La droite verticale log $P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) = -24.91$ est à tracer

-Si $P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) \geq 10^{-24.91}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation de $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s})$

-Si $P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) \leq 10^{-24.91}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$



L'enthalpie de la réaction peut s'exprimer directement en fonction de la (R₄) et (R₃)

$$\Delta G_{R_{11}}^0(T) = -2/3 \Delta G_{R_3}^0(T) - 1/3 \Delta G_{R_4}^0(T) = 1/3(234500 + 65.7 T) \quad (\text{R}_{11.2})$$

En combinant l'équation (R_{11.1}) et (R_{11.2}) il vient :

$$\text{Log } K_{R_{11}} = \frac{234500}{13.8T} - 4.76 \quad (\text{R}_{11.3})$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_{11}} = 38.41 \quad (\text{R}_{11.4})$$

En utilisant l'équation (R_{11.1}) et (R_{11.4}) nous déduisons facilement

$$\text{Log } P_{\text{O}_2}(\text{atm}) = -24.46 \Rightarrow \text{log } P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) = -19.05 \quad (\text{R}_{11.4})$$

La droite $\text{log } P_{\text{O}_2} = -19.05$ se situe dans le domaine de stabilité de $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s})$ est une droite à ne pas tracer



En combinant l'équation du $\Delta G_R^0(T)$ de cette réaction et celle de l'équation (7),

$$\text{il vient} \quad \text{Log } K_{R_4} = \frac{73000}{4.6T} - 5 \quad (\text{R}_4.2)$$

$$\text{\AA } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_3} = 14.96 \quad (\text{R}_4.3)$$

En utilisant l'équation (R4.1) et (R4.3) nous déduisons facilement :

$$\text{Log } P_{\text{O}_2}(\text{atm}) = -21.72 \Rightarrow \text{log } P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) = -16.71 \quad (\text{R}_4.4)$$

La droite verticale $\log P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) = -16.71$ est à tracer

- Si $P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) \geq 10^{-16.71}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation de $\text{TiO}_2(\text{s})$

- Si $P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) \leq 10^{-16.71}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s})$



En combinant l'équation du $\Delta G_R^0(T)$ de cette réaction et celle de l'équation (7),

$$\text{il vient } \text{Log } K_{R_5} = \frac{44160}{4.6T} - 0.65 \quad (\text{R}_5.2)$$

$$\text{\AA } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_5} = 8.95 \quad (\text{R}_5.3)$$

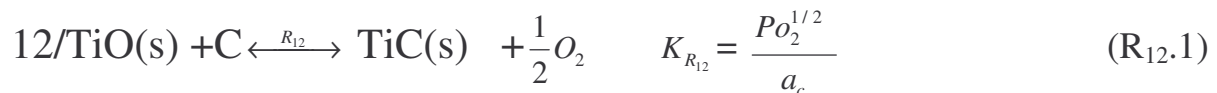
En utilisant l'équation (R4.1) et (R4.3) nous déduisons facilement :

$$\text{Log } a_c(\text{atm}) = -8.95 \Rightarrow \text{log } a_c(\text{Pa}) = -3.94 \quad (\text{R}_5.4)$$

La droite horizontale $\log P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) = -3.94$ est à tracer.

- Si $P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) \geq 10^{-3.94}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation de $\text{TiC}(\text{s})$

- Si $P_{\text{O}_2}(\text{Pa}) \leq 10^{-3.94}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation $\text{Ti}(\text{s})$



La variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour la réaction R_8 est donnée par :

$$\Delta G_{R_{12}}^0(T) = \Delta G_{R_5}^0(T) - \Delta G_{R_1}^0(T) = 78140 - 18,3T \quad (\text{R}_{12.2})$$

En combinant l'équation (R_{12.1}) et (R_{12.2}) il vient :

$$\text{Log } K_{R_{12}} = \frac{78140}{4.6T} - 3.97 \quad (\text{R}_{12.3})$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_{12}} = 13.01 \quad (\text{R}_{12.4})$$

En utilisant l'équation (R_{12.1}) et (R_{12.4}) nous déduisons facilement

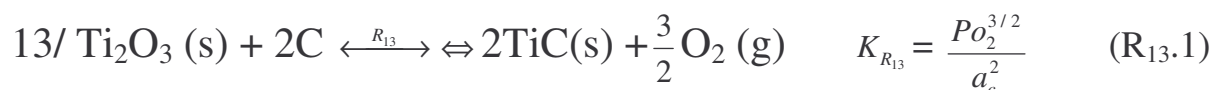
$$\text{Log } a_c = \frac{1}{2} \text{Log } P_{\text{O}_2}(\text{atm}) - \log K_{R_{12}} \quad (\text{R}_{12.5})$$

$$\text{Log } a_c(\text{atm}) = -9.00 \Rightarrow \log a_c(\text{Pa}) = -4.00.$$

La droite de pente (1/2) est à tracer

- Si $a_c(\text{Pa}) \geq 10^{-4.00}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation de $\text{TiC}(\text{s})$

- Si $a_c(\text{Pa}) \leq 10^{-4.00}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation $\text{TiO}(\text{s})$



La variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour la réaction R_8 est donnée par :

$$\Delta G_{R_{13}}^0(T) = 2\Delta G_{R_5}^0(T) - \Delta G_{R_6}^0(T) = -270430 + 55.5T \quad (\text{R}_{13.2})$$

En combinant l'équation (R_{13.1}) et (R_{13.2}) il vient :

$$\text{Log } K_{R_{13}} = \frac{270430}{4.6T} - 12.06 \quad (\text{R}_{13.3})$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_{13}} = 46.70 \quad (\text{R}_{13.4})$$

En utilisant l'équation (R_{13.1}) et (R_{13.4}) nous déduisons facilement

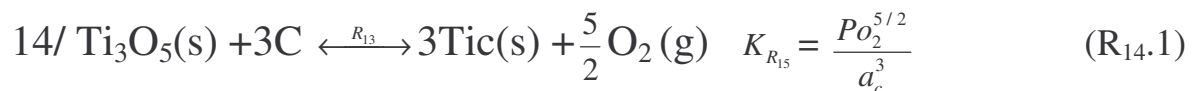
$$\text{Log } a_c = \frac{3}{4} \text{Log } P_{O_2} (\text{atm}) - \frac{1}{2} \log K_{R_{13}} \quad (\text{R}_{13.5})$$

$$\text{Log } a_c (\text{atm}) = -7.65 \Rightarrow \log a_c (\text{Pa}) = -2.65$$

La droite de pente (3/4) est à tracer

- Si $a_c (\text{Pa}) \geq 10^{-2.65}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation de TiC(s)

-Si $a_c (\text{Pa}) \leq 10^{-2.65}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation Ti₂O₃(s)



La variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour la réaction R₈ est donnée par :

$$\Delta G_{R_{13}}^0 (T) = \Delta G_{R_7}^0 (T) - 3 \Delta G_{R_3}^0 (T) = -449895 - 93.32 T \quad (\text{R}_{14.2})$$

En combinant l'équation (R_{14.1}) et (R_{14.2}) il vient :

$$\text{Log } K_{R_{14}} = \frac{449895}{4.6T} - 2028 \quad (\text{R}_{14.3})$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_{12}} = 77.52 \quad (\text{R}_{14.4})$$

En utilisant l'équation (R_{14.1}) et (R_{14.4}) nous déduisons facilement

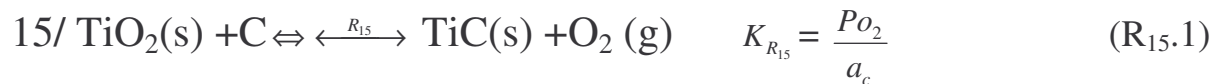
$$\text{Log } a_c = \frac{5}{6} \text{Log } P_{O_2} (\text{atm}) - \frac{1}{3} \log K_{R_{12}} \quad (\text{R}_{14.5})$$

$$\text{Log } a_c (\text{atm}) = -4.23 \Rightarrow \log a_c (\text{Pa}) = 5.91$$

La droite de pente (5/6) est à tracer

- Si $P_{O_2} (\text{Pa}) \geq 10^{5.91}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation de TiC(s)

-Si $P_{O_2} (\text{Pa}) \leq 10^{5.91}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation Ti₃O₅(s).



La variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour la réaction R_8 est donnée par :

$$\Delta G_{R_{15}}^0(T) = \Delta G_{R_5}^0(T) - \Delta G_{R_8}^0(T) = -174298.33 - 38.77 T \quad (\text{R}_{15.2})$$

En combinant l'équation (R_{15.1}) et (R_{15.2}) il vient :

$$\text{Log } K_{R_{15}} = \frac{174298.33}{4.6T} - 8.42 \quad (\text{R}_{15.3})$$

$$\text{À } 1000\text{K on a : } \text{Log } K_{R_{15}} = 29.47 \quad (\text{R}_{15.4})$$

En utilisant l'équation (R_{15.1}) et (R_{15.4}) nous déduisons facilement

$$\text{Log } a_c = \text{Log } P_{\text{O}_2}(\text{atm}) - \log K_{R_{15}}$$

$$\text{Log } a_c(\text{atm}) = 7.72 \Rightarrow \log a_c(\text{Pa}) = 12.73$$

La droite de pente (1) est à tracer

Si $a_c(\text{Pa}) \geq 10^{12.3}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation de TiC(s)

Si $a_c(\text{Pa}) \leq 10^{12.3}$ le déplacement de l'équilibre favorise la formation

TiO₂(s)

La représentation graphique des équations est donnée sur la figure (7).

V-IV - Interprétation du diagramme

-Pour $\log a_c(\text{Pa}) = 10^{-3.94}$ nous avons la droite d'équilibre qui délimite les deux domaines d'existence de Ti(s) et TiC(s)

-Ti(s) est également en équilibre avec TiO(s) pour une pression d'oxygène

$$P(\text{Pa}) = 10^{-39.04}$$

-Ce diagramme montre, dans ces conditions de température, que pour des pressions partielles d'oxygène croissantes, le composé TiC_(s) est en équilibre avec toutes les autres espèces stables. Ti_(s), TiO_(s), Ti₂O_{3(s)}, Ti₃O_{5(s)}, TiO_{2(s)}.

-Pour des fortes pressions partielles d'oxygène, l'équilibre se déplace favorisant ainsi la stabilité de l'espèce $Ti_{(s)}$

. les espèces à l'état solide occupent, dans le diagramme, les faibles pressions partielles d'oxyde et se placent suivant leurs degrés d'oxydation croissants.

$Ti_{(s)}$, $TiO_{(s)}$, $Ti_2O_3_{(s)}$, $Ti_3O_5_{(s)}$, $TiO_2_{(s)}$..

- $Ti_2O_{(s)}$ ne figure pas sur ce diagramme cela est dû à leur instabilité à cette température et cette pression.

Par contre, pour les différentes températures, on a :

-Toutes les phases en équilibre se retrouvent aux différentes températures mais avec des domaines de stabilité différents.

-Chaque domaine de solide se déplace vers les P_{O_2} élevées et se rétrécit quand la température augmente.

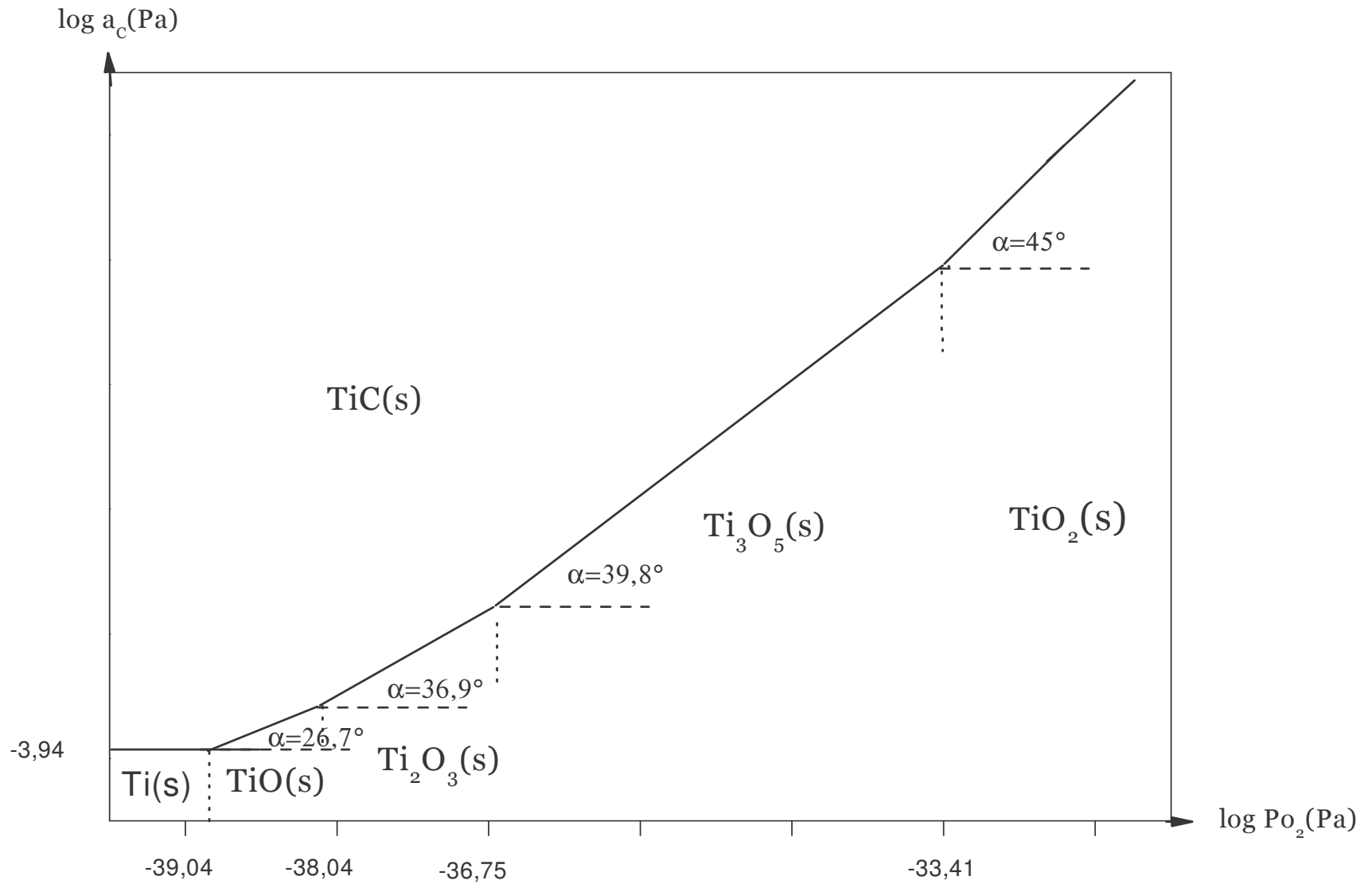


Figure (8a) : diagramme d'équilibre des phases du système Ti-O-C en fonction de la pression d'oxygène à 1000K
(Valeurs des coefficients directeurs des droits délimitant les différents domaines)

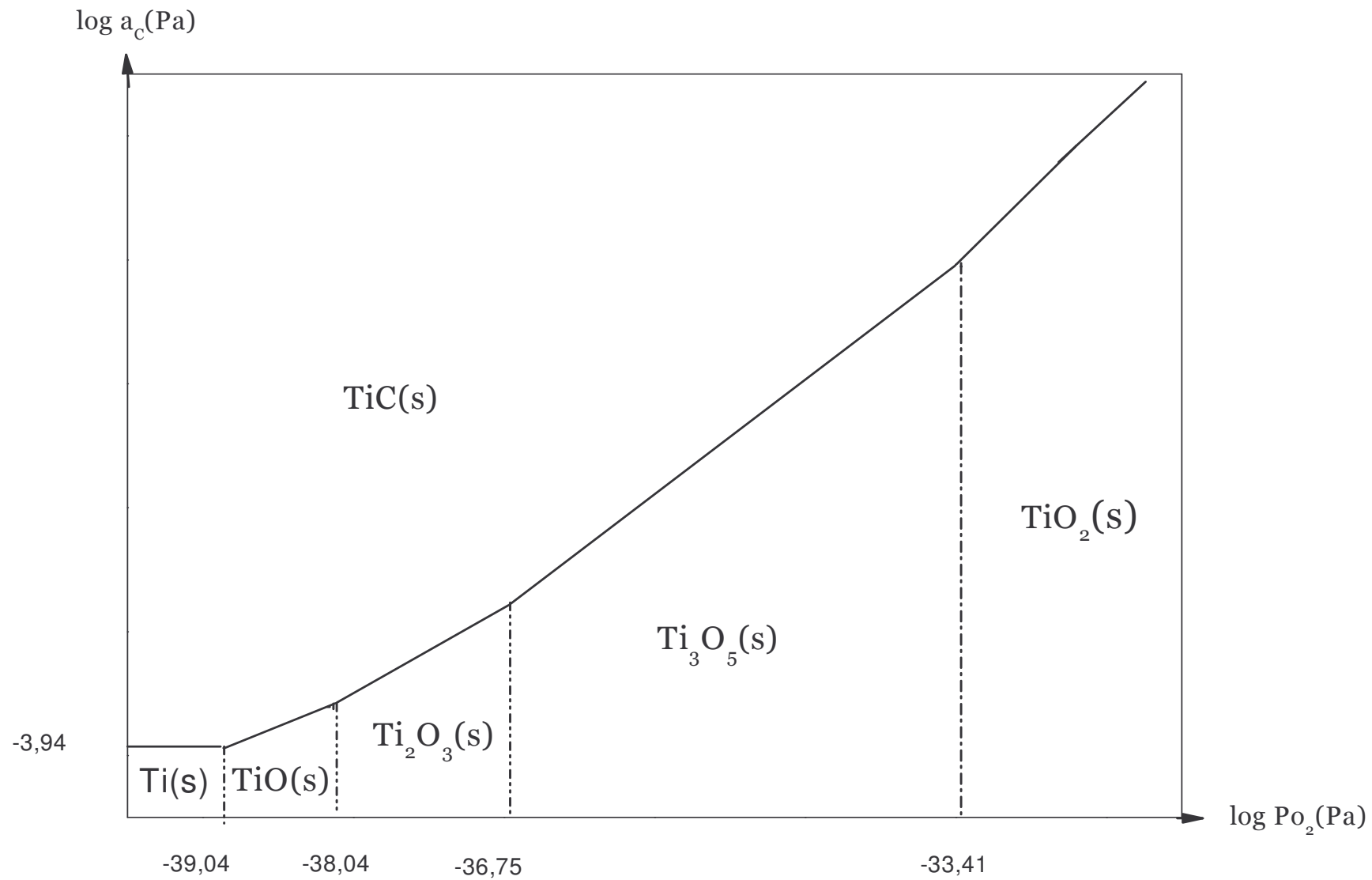


Figure (8b) : diagramme d'équilibre des phases du système Ti-O-C en fonction de la pression d'oxygène à 1000K

N°	réaction	293K	600K	800K	1000K	1200K	1400K	1600K	1800K	1900K
1*	$\text{Ti(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{TiO(s)}$	-167	-74.35	-52.19	-39.04	-30.04	-23.71	-18.95	-15.26	-13.70
2*	$2 \text{TiO(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$	-156.10	-69.43	-48.75	-36.34	-28.06	-22.16	-17.72	-14.28	-12.83
3*	$3\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow 2 \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s})$	-117.75	-50.56	-34.53	-24.91	-18.49	-13.91	-10.48	-7.81	-6.68
4*	$\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow 3\text{TiO}_2(\text{s})$	-93.31	-37.89	-24.66	-16.71	-11.43	-7.66	-4.83	-2.62	-1.69
5*	$\text{Ti(s)} + \text{C} \Leftrightarrow \text{TiC(s)}$	-27.10	-10.34	-6.34	-3.94	-2.34	-1.19	-0.34	0.32	-0.60
6*	$2 \text{Ti(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$	-163.51	-72.71	-51.05	-38.04	-29.38	-23.19	-18.55	-14.94	-13.42
7*	$3\text{Ti(s)} + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s})$	-158.93	-70.49	-49.39	-36.75	-28.29	-22.26	-17.74	-14.22	-12.74
8*	$\text{Ti(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{TiO}_2(\text{g})$	-147.99	-65.06	-45.27	-33.41	-25.48	-19.83	-15.59	-12.29	-10.90
9*	$3 \text{TiO(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s})$	-146.51	-64.71	-45.19	-33.48	-25.67	-20.10	-15.92	-12.66	-11.29
10*	$\text{TiO(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{TiO}_2(\text{s})$	-96.28	-39.90	-26.45	-18.38	-12.99	-9.15	-6.27	-4.03	-3.08
11*	$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Leftrightarrow 2 \text{TiO}_2(\text{s})$	-101.46	-42.11	-27.95	-19.05	-13.79	-9.74	-6.71	-4.35	-3.35
12**	$\text{TiO(s)} + \text{C} \Leftrightarrow \text{TiC(s)}$	-27.10	-10.34	-6.34	-3.94	-2.34	-1.19	-0.34	0.32	0.60
13**	$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{C} \Leftrightarrow 2\text{TiC(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g})$	-21.55	-7.88	-4.62	-2.65	-1.34	-0.42	0.27	0.81	1.04
14**	$\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s}) + 3\text{C} \Leftrightarrow 3\text{TiC(s)} + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g})$	7.20	6.26	6.0	5.91	5.82	5.75	5.70	5.67	5.65
15**	$\text{TiO}_2(\text{s}) + \text{C} \Leftrightarrow \text{TiC(s)} + \text{O}_2(\text{g})$	27.58	16.83	14.27	12.73	11.71	10.97	10.42	10.00	9.82

Tableau (VI) : Valeurs calculées des logarithmes décimaux des pressions partielles d'oxygène (*) ou de l'activité du carbone (**) à différentes températures

chapitre VI Analyse
radiocristallographique

VI- Analyse radiocristallographique

VI-I- La phase métallique α - Ti hexagonale :

L'étude de l'expansion thermique des paramètres cristallins de la phase métallique α - titane sous vide entretenu ou sous pression de monoxyde de carbone nous a permis de tracer les quatre courbes des figures (6a) et (6b) représentant les variations des paramètres cristallins (a) et (c), ainsi que celles du rapport (c/a) et du volume de la maille élémentaire hexagonale du titane α .

De l'ensemble des courbes précédentes, nous déduisons que la maille du titane se dilate de manière sensiblement linéaire jusqu'à 873K (qui correspond à la zone (I) sur nos figures (6a) et (6b)). Cette maille subit ensuite une brusque expansion entre 873K et 1173 K (zone II), qui est suivie d'une stabilisation de ses paramètres réticulaires au dessus de 1484K (zone III).

Nos valeurs des paramètres cristallins (a) et (c) de la phase métallique α - Ti ayant servi à confectionner les trois pastilles, que nous avons mesuré à froid (a=0.2951 nm ; c=0.4683 nm) sont en excellent accord avec ceux proposés dans la bibliographie [47, 69-71] pour le métal pur ou très faiblement contaminé principalement par de l'oxygène dans un taux atomique n'excédant pas les 6%.

Les anomalies constatées sur les figures (6a) et (6b) dans les allures des courbes de variation des constantes réticulaires de la maille du titane métallique notamment l'existence de trois zones distinctes qui représentent autant de types d'expansion thermiques ($293 \text{ K} \leq \text{zone (I)} \leq 873 \text{ K}$; $873 \text{ K} \leq \text{zone (II)} \leq 1173 \text{ K}$; $1173 \text{ K} \leq \text{zone (III)} \leq 1830 \text{ K}$) ne peuvent pas être imputées uniquement aux inévitables erreurs de lecture de température. Nous les interprétons par contre comme étant une conséquence directe de variation de la composition de la phase métallique. En effet, les sites vacants octaédriques caractéristiques de la structure hexagonale compacte que nous schématisons sur la figure (9) sont

suffisamment volumineux et peuvent permettre l'insertion d'atomes d'oxygène dans une proportion atomique pouvant atteindre 33% pour une composition limite Ti_2O d'après notre recherche bibliographique [28, 29,72-74], de sorte à former dans le réseau métallique une solution solide d'insertion.

Rappelons ici qu'une solution solide d'insertion est une solution qui apparaît lorsqu'un des atomes a une taille suffisamment petite pour qu'il puisse se loger dans les sites interstitiels du réseau hôte sans le déformer manifestement. Le site octaédrique a une taille telle qu'il peut contenir un atome sphérique de rayon R qui ne dépend que du paramètre (a) : $R= 0.207a$. Comme les paramètres cristallins du titane métallique varient avec la température ($0.2951 \leq a \text{ (nm)} \leq 0.3006$; $0.4685 \leq c \text{ (nm)} \leq 0.4835$ dans l'intervalle $293 \leq T \text{ (K)} \leq 1400$), on déduit aisément les limites du volume des sites octaédriques ($0.0610 \leq R \text{ (nm)} \leq 0.0616$) dans le même domaine de température ; les limites de la taille de ces sites nous laisse envisager que l'atome d'oxygène (rayon atomique $\approx 0.066 \text{ nm}$ à 298K) plutôt que l'atome de carbone (rayon atomique $\approx 0.077 \text{ (nm)}$ à 298K) ou la molécule de CO (Distance inter atomique $\approx 0.113 \text{ (nm)}$ à 298 K) entrera plus facilement dans les sites interstitiels octaédriques du réseau métallique. Cette éventualité confère un comportement conforme à celui d'autres métaux réfractaires ; en effet, l'oxygène forme une solution solide d'insertion avec, par exemple, le zirconium [75] et le hafnium [76] avec un taux atomique maximal en oxygène de 28.6 % et 20.6 % respectivement.

Si l'on compare les différentes valeurs que prennent les paramètres cristallins de notre métal à froid et après différentes trempes ($0.2950 \leq a \text{ (nm)} \leq 0.2979$; $0.4681 \leq c \text{ (nm)} \leq 0.4702$) à ceux qui ont été proposés dans la littérature pour le métal pratiquement pur ($0.2949 \leq a \text{ (nm)} \leq 0.2951$; $0.4679 \leq C \leq 0.4683$) [28,29, 69,70,77-79] , on doit alors admettre que notre métal est le siège d'une contamination par l'oxygène. Tout comme pour le zirconium et le

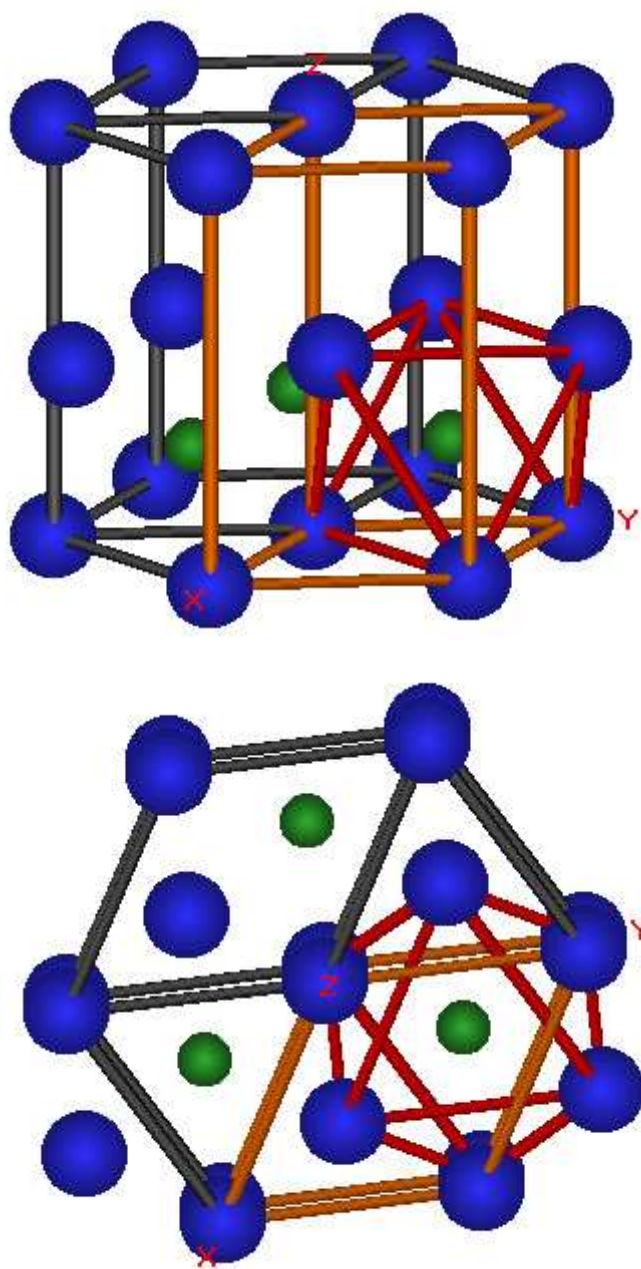


Figure (9): Sites octaédriques (en vert) dans la structure hexagonale

Hafnium, le titane joue un rôle de "getter" vis-à-vis de l'oxygène : ce genre de métaux est un véritable piège à oxygène. Cette contamination est probablement la raison pour laquelle la transformation polymorphique α - hexagonal \rightarrow β - cubique face centré qui a lieu normalement vers 1155K [30] n'a pu être observée dans ce travail. L'insertion d'oxygène dans les métaux de ce type a pour effet de stabiliser [80] leur structure aux hautes températures et ne permet donc pas d'observer le polymorphisme en question. Cela est tout à fait conforme au diagramme des phases du système Ti-O de la figure (1)

La constance des paramètres cristallins que nous observons dans la zone (III) de la figure (6a) n'est en réalité qu'apparence : c'est le résultat d'un compromis entre la nécessaire expansion thermique de ces paramètres cristallins et leur diminution qui traduit spectaculairement une diminution de la teneur en oxygène. Nous interprétons cette perte d'oxygène de deux manières possibles :

a)-les sites octaédriques deviennent beaucoup plus volumineux que les atomes d'oxygène à mesure que la température augmente ($\alpha_{V(Ti)} = 1.08 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de sorte que l'atome en insertion sorte aisément de son site.

b)-formation de plus en plus accrue de TiOC à la surface de la pastille qui favorise la désorption de l'oxygène.

L'existence des différentes zones dans les figures (6a) et (6b) nous conduit naturellement aux conclusions suivantes :

Dans la zone (I): dilatation pratiquement linéaire des paramètres de la maille ($\alpha_a = 1.03 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = 9.810^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_v = 3.07 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et la constance du rapport(c/a): cela prouve que la composition du métal de départ reste inchangée dans cette zone.

Dans la zone (II): très forte expansion de (a)et (c), variation brusque de rapport (c/a) qui passe de (1.586) à (1.608). Cela correspond à un changement de

composition par incorporation d'oxygène ; d'après le tableau (I), le titane passe de l'état pratiquement pur à un état contaminé de composition voisine de $TiO_{0.3}$.

Dans la zone (III) : qui correspond à une zone de stabilisation des paramètres cristallins, la diminution du taux d'insertion en oxygène compensée par l'expansion thermique qui se traduit sur nos spectres par l'apparition de la phase monocarboxyde de titane.

Un autre argument en faveur de cette hypothèse consiste à considérer la phase métallique qui réapparaît après trempe avec un paramètre ($c = 0.4771$ nm) très supérieur à celui du produit de départ, bien que le paramètre (a) soit légèrement affecté. Cette forte augmentation du paramètre (c) s'interprète aisément par l'incorporation des atomes de carbone ou d'oxygène au sein du réseau hexagonal compact du fait que le milieu contient essentiellement du monoxyde de carbone. D'après nos valeurs à 293 K des paramètres de la maille α -Ti et celles des données bibliographiques [18, 29,69], le métal trempé depuis 1562K contiendrait un taux atomique compris entre 25% et 30% (selon que la solution est supposée réelle ou idéale) si l'on considère que l'oxygène est le seul élément d'insertion (voir figure 10a).

VI-II- La phase monocarboxyde de titane type NaCl

Nous avons représenté sur la figure (7) voir page (34) les variations en fonction de la température, du paramètre cristallin de monocarboxyde obtenu sous vide entretenu, courbe (1) ou sous P_{co} , courbe (2). Nous avons fait figurer à titre comparatif, les courbes (3) et (4) obtenues lors de précédentes études [13, 65].

Cette figure révèle que les plus grandes valeurs de ce paramètre correspondent à un traitement thermique sous P_{co} . Nous constatons également une certaine dispersion des valeurs de ces paramètres à partir de 1000K, cette

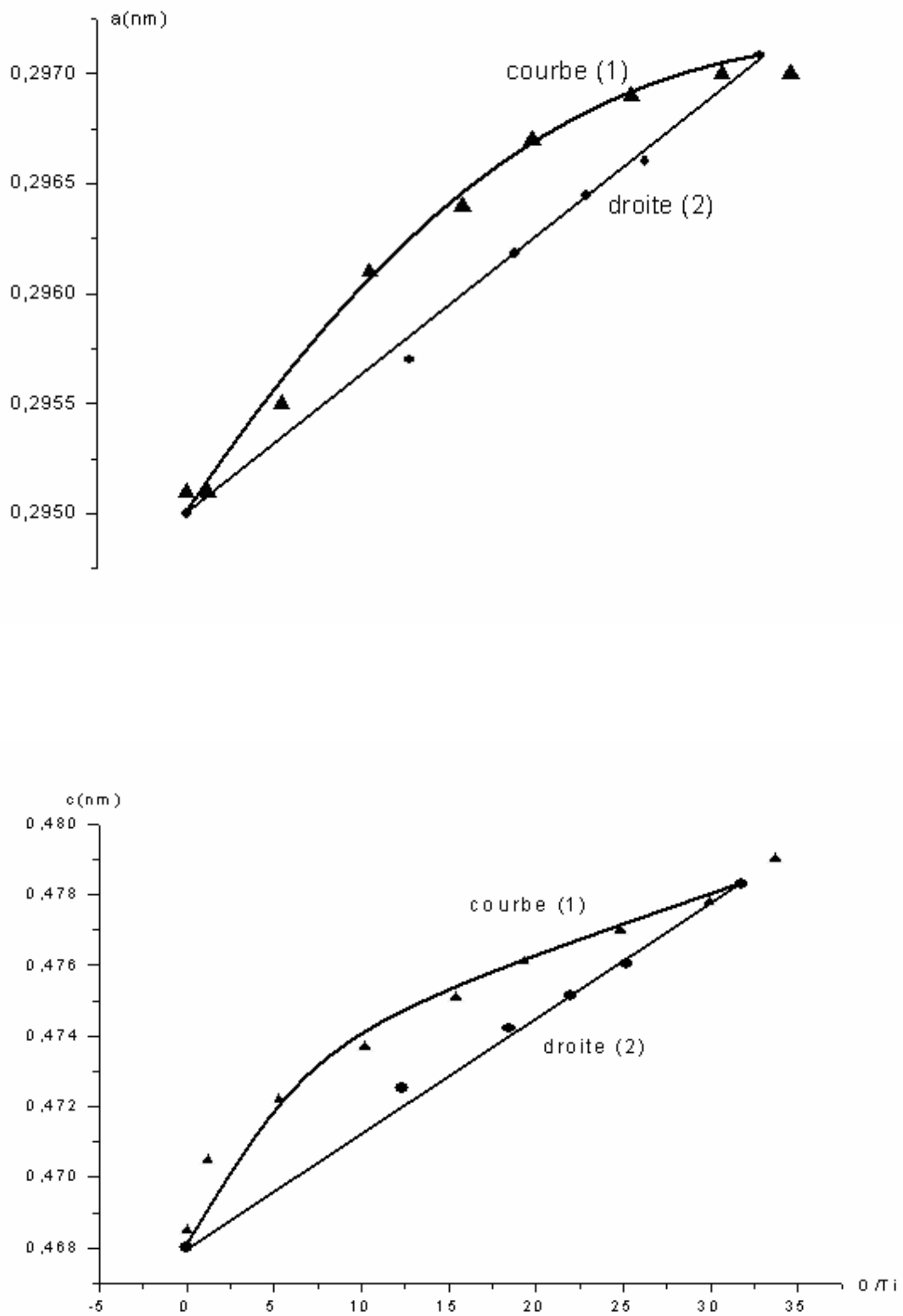


Figure (10a): variations, à froid des paramètres cristallins de la phase α -Ti hexagonale en fonction de la composition atomique (▲ : [69] ; ● : [18])

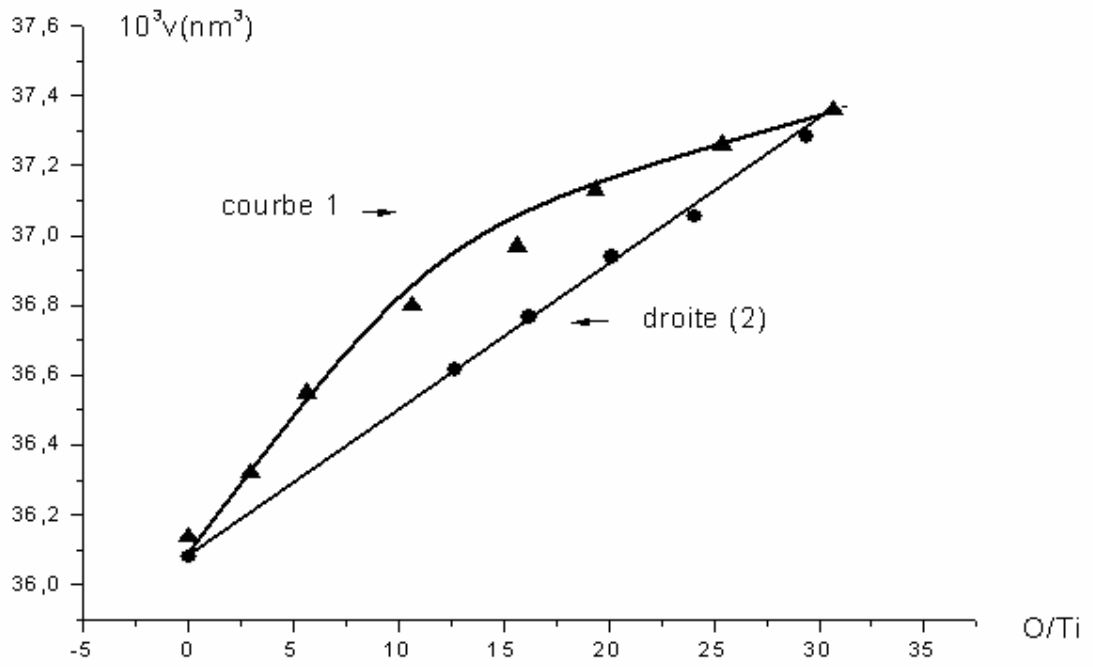
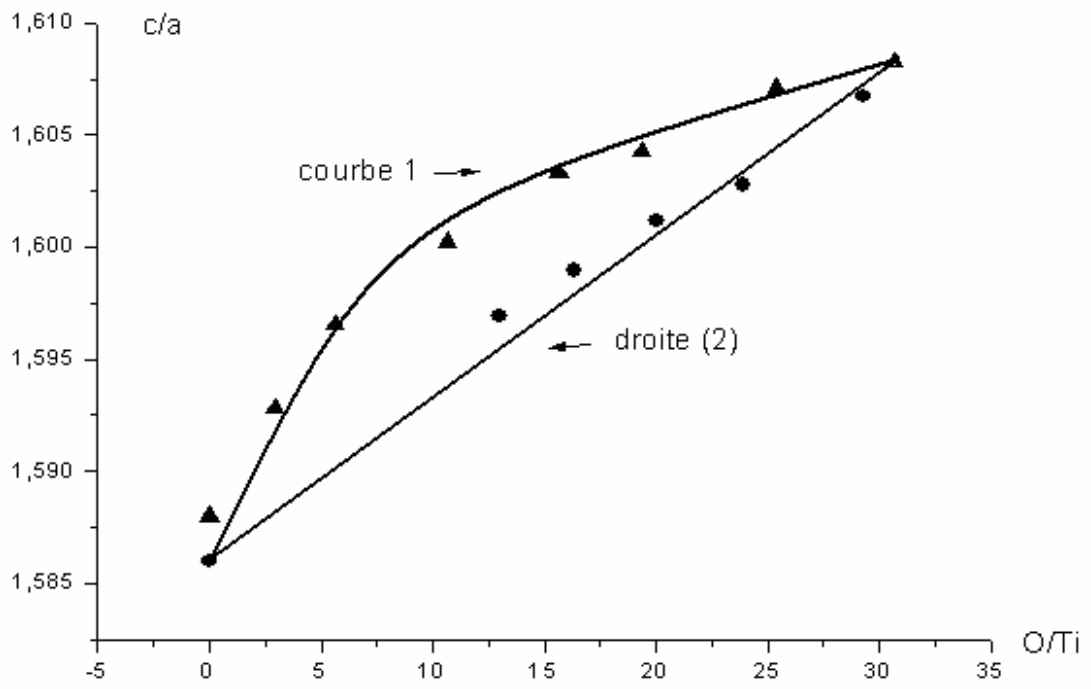


Figure (10b) : variation, à froid du rapport c/a et du volume de la maille hexagonale de la phase α -Ti en fonction de la composition atomique (\blacktriangle : [69] ; \bullet : [18]) dispersion devient de plus en plus importante à mesure que la température augmente. Cet écart est symbolisé par la divergence entre la courbe (1) et la courbe (2) qui correspondent à un traitement thermique sous vide ou sous P_{co} respectivement : cela traduit, bien sûr, une variation dans la composition qui résulte de la substitution progressive de l'oxygène par du carbone à mesure que la température augmente, de sorte à tendre vers un monocarbure comme c'est le cas pour d'autres métaux réfractaires tels que le zirconium, hafnium, niobium et uranium où le terme final de ce processus est un monocarbure stoechiométrique.

Les valeurs du paramètre cristallin de ce monocarbure de titane que nous avons mesuré à maintes reprises à froid ($0.4278 \leq a \text{ (nm)} \leq 0.4359$) sont en accord avec celles généralement attribuées au composé stoechiométrique par différents auteurs [13, 47] ($0.4259 \leq a \text{ (nm)} \leq 0.4389$). Par ailleurs, le coefficient d'expansion thermique du monocarbure de titane obtenu dans ce travail ($\alpha = 1.16 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) est assez différent de celui attribué au même composé obtenu d'une manière différente: par réduction du TiO_2 rutile [13] ($\alpha_a = 1.08 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Cela prouve que cette phase n'a pas la même composition selon qu'on l'obtienne par réduction du TiO_2 ou oxycarburation du métal ; comme il a été obtenu un TiC stoechiométrique par réduction du TiO_2 on déduit alors que par oxycarburation du métal, on obtient un TiC sous stoechiométrique TiC_{1-x} ou TiC_xO_y avec ($x+y < 1$).

VI-III- Manipulations réalisées sous vide dynamique.

Nous avons représenté, sur la figure (7) (courbe 1), les variations du paramètre cristallin de la maille type NaCl de l'oxycarbure sous vide entretenu à différentes températures et à froid.

Nous constatons que la valeur de ce paramètre à température ambiante est fortement influencée par la température à partir de laquelle il y a eu trempe : Cette valeur passe de 0.4288 nm à 0.4328 nm pour des températures de trempe respectivement égales à 1480 K et 1631K. Par ailleurs, la valeur de ce paramètre se stabilise autour de 0.4262 nm lorsque nous maintenons les pastilles sous vide statique à froid durant longtemps (plus de 2 mois). La dispersion des valeurs que nous observons à froid nous amène tout naturellement à discuter sur la nature et la composition de cette phase qui se forme aux dépens du titane métallique. Au vu des précédentes valeurs à froid et compte tenu des valeurs que possède à froid le paramètre cristallin du monocarbure de titane stoechiométrique d'après de nombreuses études [47,81,82] ($0.4288 \leq a \text{ (nm)} \leq 0.4296$) et celles relatives au monoxyde de titane stoechiométrique [47,63,83] ($0.4327 \leq a \text{ (nm)} \leq 0.4328$), nous pouvons déduire que la phase c. f. c que nous avons obtenu sous vide dynamique puisse être aussi bien un carbure de titane sous stoechiométrique TiC_{1-x} qu'un monocarboxyde TiC_xO_y ($x+y \leq 1$).

VI-III-1-Première hypothèse : TiC_{1-x}

Afin d'évaluer la composition de notre phase c f c, nous avons représenté sur la figure (11) les variations à froid du paramètre cristallin du monocarbure en fonction de la composition [47, 82, 84,85]. Cette figure nous permet alors d'attribuer la composition limites $\text{TiC}_{0.77}$ pour notre phase c .f. c possédant le paramètre cristallin 0.4328 nm à froid.

Figure (12): variations, à froid du paramètre cristallin de la phase Ti C O cubique en fonction de la composition atomique

VI-III-2-Seconde hypothèse : TiC_xO_y

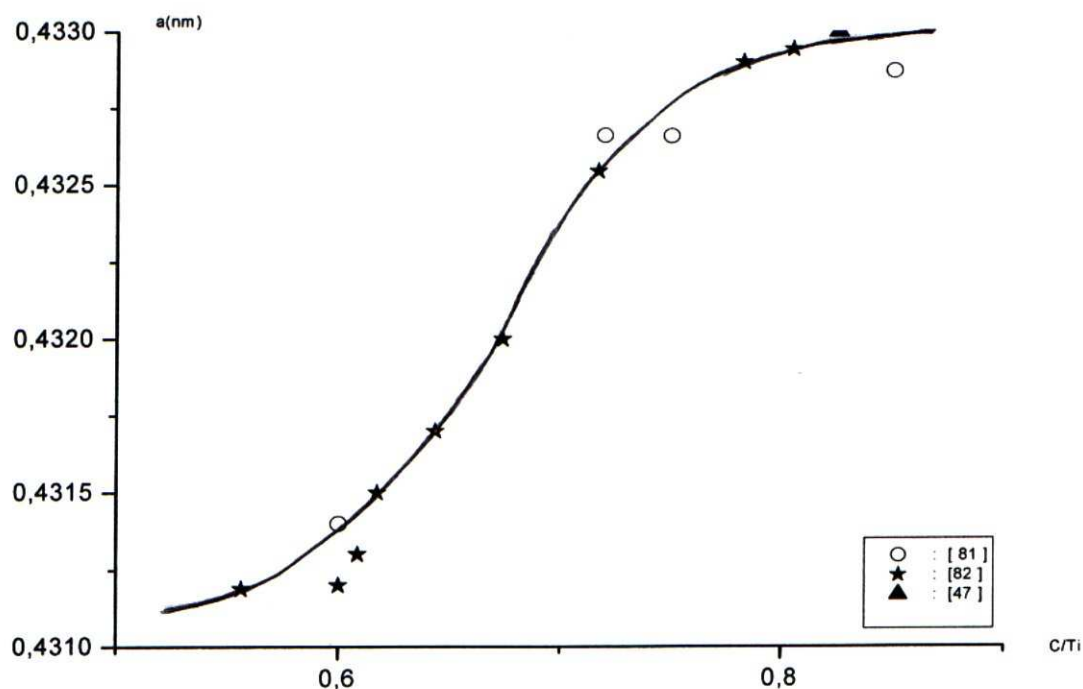


Figure (11): variations, à froid du paramètre cristallin de la phase Ti C cubique en fonction de la composition atomique

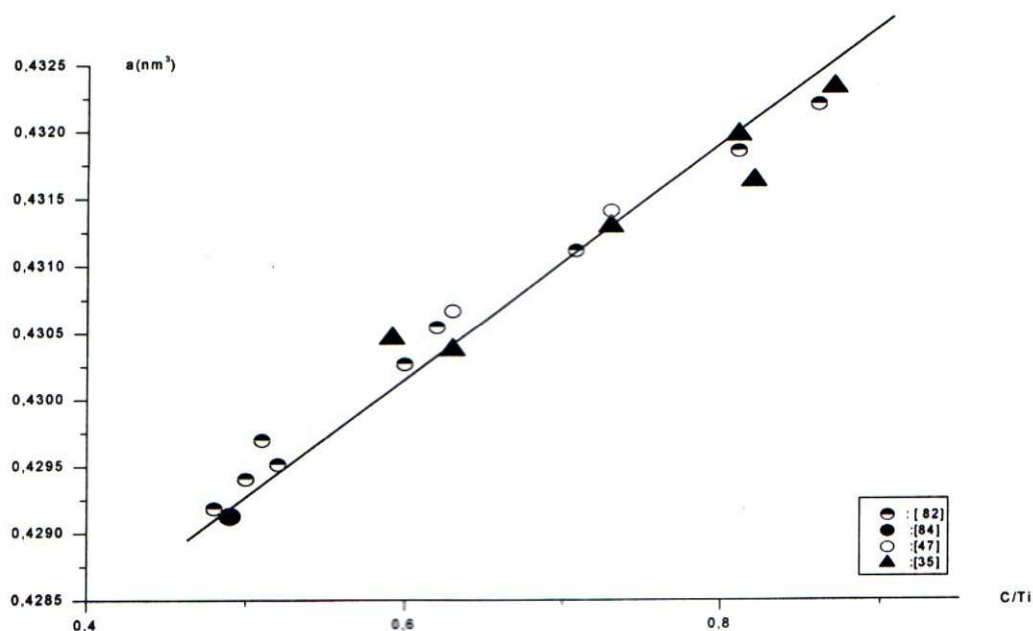


Figure (12): variations, à froid du paramètre cristallin de la phase Ti C O cubique en fonction de la composition atomique

Etant donné que les valeurs à froid du paramètre cristallin de la phase c f c que nous avons observé sous vide sont plus proches de celles du monocarbure, on en déduit facilement que notre phase c. f. c est plus riche en carbone qu'en oxygène.

D'après la courbe (1), nous constatons qu'aux hautes températures, le paramètre cristallin de notre phase est pratiquement constant : cette stabilisation nous permet de rejeter la première hypothèse car si c'était le cas, on assisterait alors à une augmentation du taux lacunaire dans TiC_{1-x} qui se traduit, à froid, par de très grandes variations dans la valeur du paramètre cristallin : ce que nous ne constatons pas. La seconde hypothèse s'accorde en outre avec des travaux antérieurs. En effet, d'après Storms [47], la phase oxycarbure de titane devient de plus en plus lacunaire à mesure que la température est élevée, C'est cela qui nous permet de comprendre et d'interpréter la stabilisation du paramètre cristallin de la phase oxycarbure que nous observons sur la figure (7) entre 1600K et 1830K. Cette stabilisation résulte d'un compromis entre son expansion thermique et sa contraction qui est due à l'augmentation du nombre de lacunes anioniques. Il faut noter qu'en plus de l'effet thermique, cette expansion est également favorisée par la substitution de l'oxygène par du carbone qui devient notable aux hautes températures.

Une autre observation expérimentale en faveur de l'existence de lacunes dans la structure de monocarboxyde de titane est la suivante : le dédoublement des pics de diffraction de la phase c .f. c que nous avons observé sur nos spectres après trempe de l'échantillon E₂ depuis 1562K (tableau (I)) : cela est une preuve formelle d'un phénomène de démixtion de cette phase.

Il est bien connu que la démixtion est une séparation d'une phase mère en deux autres de même système cristallin que la phase initiale et que ce phénomène n'a lieu que lorsque existent dans la structure des lacunes en nombre

tel que la perte d'oxygène provoque une compression ou un glissement structural le long du plan cristallographique siège de la perte qui se traduit par une agglomération des polyèdres de coordination TiO_6 octaédriques : cette agglomération peut atteindre alors une densité telle que la démixtion prend naissance d'elle-même.

Comme sur le diagramme des phases du système titane-carbone voir figure (2), il existe une zone de composition ($0.48 \leq C/Ti \leq 0.56$) où une trempe brutale depuis les hautes températures provoque la démixtion de la phase c. f. c qui expliquerait nos observations à chaud sous vide dynamique : la phase mère est un oxycarbure d'autant plus lacunaire et riche en carbone que la température est élevée. En fin de cycle de chauffage il se pourrait même qu'il ne soit qu'un monocarbure lacunaire, c'est pourquoi nous retenons la notation $TiC_YO_x \square_{1-(x+y)}$ $y \gg x$ pour notre phase c f c

En outre, les travaux de vicens et all [84] relatifs au système ternaire Ti-C-O ont mis également en évidence une zone de démixtion dans ce ternaire qui produit deux phases c f c de paramètres $a=0.430$ nm et 0.424 nm.

Les valeurs de paramètre que nous avons attribué à froid aux phases dédoublées sous vide (c f c tableau (1)). Sont très proches de celles données par vicens et all, c'est pourquoi nous avons utilisé leurs résultats expérimentaux pour proposer une composition pour la phase oxycarbure que nous avons obtenue sous vide dynamique :

-la composition $TiC_{0.2}O_{0.5}\square_{0.3}$ pour la phase de paramètre $a = 0.4251$ nm

-la composition $TiC_{0.52}O_{0.18}\square_{0.3}$ pour la phase de paramètre $a = 0.4302$ nm

VI-IV- Manipulations réalisées sous pression de monoxyde de carbone

C'est un tout autre comportement que nous mettons en évidence lors des traitements thermiques du métal sous Pco. Nous pouvons constater une augmentation isotherme de ce paramètre avec l'augmentation de la pression de CO (points ▲ sur la figure) et un coefficient de dilatation $\alpha = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$. Par ailleurs, le tableau (3) montre également une augmentation de la proportion de la phase oxycarbure par rapport à celle du métal de départ à mesure que la température et le temps de séjour augmentent : ces observations nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

L'indice de carbone de l'oxycarbure devient d'autant plus important que la pression de CO est élevée à température donnée, ce qui veut dire que les conditions de stabilité de la phase oxycarbure n'étaient pas encore atteintes.

Une fois la saturation en carbone atteinte, la maille de cette phase se dilate alors linéairement avec la température : cette linéarité implique bien sûr une constance dans la composition et une absence manifeste de lacunes ; cette linéarité est donc synonyme de stoechiométrie et permet de proposer décrire la formule chimique $\text{TiC}_{1-x}\text{O}_x$ pour cet oxycarbure.

Nous nous sommes basés sur les très nombreux résultats expérimentaux qui existent dans la bibliographie [47, 82, 84,85] pour tracer la droite de la figure (11) qui donne, à froid, la composition de l'oxycarbure de titane en fonction de la valeur de son paramètre cristallin ; cette figure (12) nous permet, bien entendu, d'attribuer une composition correcte pour notre phase oxycarbure obtenue sous pression de CO.

Notre évaluation de cette composition est la suivante :

- Ti C_{0.53} O_{0.47} pour l'oxycarbure trempé depuis 1830K, (a= 0.4307nm).
- Ti C_{0.46} O_{0.54} pour l'oxycarbure trempé depuis 1170K, (a=0.4305nm).

Conclusion :

Nous avons utilisé la technique de diffractométrie des rayons X aux hautes températures pour suivre l'oxycarburation du titane métallique à chaud.

Nous avons constaté que lors des traitements thermiques sous vide dynamique il se produit tour à tour :

- Un comportement isotrope et une dilatation pratiquement linéaire des paramètres cristallins de la maille hexagonale du titane métallique entre 293 et 883 K : cela prouve la constance de sa composition.
- Une brusque expansion de chacun de ces paramètres cristallins entre 1058 et 1173K qui correspond au début de la formation de l'oxycarbure.
- Une stabilisation de la taille de maille du métal entre 1273 et 1473K qui résulte d'un compromis entre son expansion thermique et sa contraction avec l'accroissement du nombre de lacunes.

Le métal est le siège d'une contamination par l'oxygène. Tout comme pour le zirconium et le hafnium, le titane joue un rôle de "getter" vis-à-vis de l'oxygène : ce genre de métaux est un véritable piège pour l'oxygène. Cette contamination est probablement la raison pour laquelle la transformation polymorphique α -hexagonal \rightarrow β - cubique centré n'a pu être observée dans ce travail.

Quant à la phase oxycarbure qui s'est manifesté dans nos conditions expérimentales, nous lui attribuons les compositions suivantes :

- $\text{Ti C}_{0.53} \text{O}_{0.47}$ pour l'oxycarbure trempé depuis 1830K.
- $\text{Ti C}_{0.46} \text{O}_{0.54}$ pour l'oxycarbure trempé depuis 1170K.

- $\text{TiC}_{0.2}\text{O}_{0.5}\square_{0.3}$ pour la phase de paramètre $a = 0.4251\text{nm}$.
- $\text{TiC}_{0.52}\text{O}_{0.18}\square_{0.3}$ pour la phase de paramètre $a = 0.4302\text{nm}$.

Bibliographie

- [1]- M .Achour Doctorat Es Sciences, Université d'Alger (1974).
- [2]-M .Achour, P.Delamoye et A.Pialoux, Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires, 12(1975)273.
- [3]- M .Achour, P.Delamoye et A.Pialoux, Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires, 12(1975)281.
- [4]-Achour, P.Delamoye et A.Pialoux, Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires, 12 (1975)289.
- [5]-A.Ouensanga, A.Pialoux et M.Dodé, Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires, 11(1974)289.
- [6]- A.Ouensanga Doctorat Es Sciences, université de paris-sud, centre d'Orsay (1975).
- [7]- A.Pialoux et J.Zaug, J.Nuclear.Materials, 61(1976)131.
- [8]- A. Pialoux: reactivity of solids, Materials Science Monographs Volume 288, Elesvier, Amsterdam (1975)1133 .
- [9]- A .Pialoux, J. Less-common Metals, 143(1988)219.
- [10]- A. Pialoux et M .Dodé, J. Nuclear. Materials, 56(1975)221.
- [11]- A.Afir, Doctorat Es Sciences, USTHB, 1998.
- [12]- N.Saoula, thèse de magister, USTHB 1998.
- [13]- A.Afir, M .Achour et A.pialoux, J.Alloys and Compounds, 210(1994)201.
- [14]- A. Pialoux , A .Afir et M .Achour, C.R.Acad.Sci.Paris, tome 320, série IIb (1995)667.
- [15]- N.Saoula, A .Afir, M .Achour et A. Pialoux, J .Société Algérienne de chimie.7-2 (1997)299.
- [16] -A.Afir, M .Achour et A.Pialoux, J .Société Algérienne de chimie, 4(2) (1994)179.
- [17]- A .Afir, M .Achour et N.Saoula , J.Alloys and Compounds, 288(1999)124.

- [18]- E.S.Bumps, H.D.Kessler et M.Hansen, Transactions American Society Metals, 45[8], (1953)1008.
- [19]- T.H.Schofield et A.E.Bacon, J. institute Metals ,84[2], (1955/1956)47.
- [20]- R.C.DeVries et W.Roy, American Ceramic Society Bull, 33, [12], (1954)370.
- [21]- N.F.H.Bright "advances in X-ray analysis" volume 4, (1961)
 édité par W. M. Mueller , Plenum press Inc, New York.
- [22]- I .I.Kornilov et V .V. Glazova, Dok Acad Nauk SSSR, 150[2] (1963)313.
- [23]- P.G.Wahlbeck et P.W.Gilles, J.American Ceramic Society. 49[4] (1966) 180.
- [24]- J.Bénard " L'oxydation des métaux "(tome II) Gauthier-villars Paris -1964.
- [25]- H.Nishimura et H. Kimura,J. Jpn. Institute Metals ,. (Sendai), 20(1956)589.
- [26]- H .Nishimura et H. Kimura, bull .Eng .Inst. Kyoto Univ., 6 (1954)19.
- [27]- H .Nishimura et H. Kimura, J...Jpn.Institute Metals, . (Sendai), 20(1956)524.
- [28]- S.Andersson, B.Collén, U.Kuylenstierna et A. Magnéli., Acta Chemica Scandinavica, 11(1957)1641.
- [29]- B.Holmberg, Acta Chemica. Scandinavica., 16 [5], (1962), 1245.
- [30]- JANAF Thermochemical Tables.
- * NSRDS , Publié par the American Chemical Society et the American institute of physics for the National Bureau of Standards ,volume 4 Numéro 1 (1975)
- * seconde édition NSRDS-NBS, B7 (1971).
- [31]- Ralph W.Wyckoff " Crystal Structures" (volume 1), Second edition,
 Interscience Publishers (1960)
- [32]- C.B.Alcock, S.Zador et B.C.H.Steele,Pro .British Ceramic Society, 8 (1967) 231.
- [33]- S.Andersson, Acta Chemica. Scandinavica., 13 [3], (1959), 415.
- [34]- S.Andersson, Ark.Kem., 15[21] (1960)247.
- [35]- S.Abrink et A.Magnéli, Acta Crystallogrphica.,12 (1959)575.
- [36]- B.F.Taylor, J.American Chemical Society . , 68[6] (1946)1077.
- [37]- S.Andersson et A.Magnéli , Naturwissenschaften 43[21] (1956) 495.

- [38]- R.D.Shannon et J.A.Pask, J.American Chemical Society . , 48[8](1965)391.
- [39]-Florence Lagnel , Doctorat Es Sciences, Université de Paris-Sud, (orsay 1988).
- [40]-D.David, E .A .Garcia ,X .Lucas ;J .Less-common Metals ,65(1979)51.
- [41]-P.Waldner;J.Scripta Materialia ,40 [8] (1999)969.
- [42]-F.Guillemot,J.Debuigne ,DenisAmsel,J.Metallurgical chemistry, 4(2001)381.
- [43]-I.Cadoff et J.P.Nielsen, J.Metals., 2 (1953)248.
- [44] -R.L.Bickerdike et G .Hughes, J.Less-Common.Metals., 1 (1959)42.
- [45]-R.I.Jaffee, H.R.Ogden et D.J.Maykuth , J.Metals.,10 (1950)1261.
- [46]-H.Goretzki, physica Status solidi ,K 141(1967)20.
- [47]-E.K.Storms " The refractory carbides " Academic press" New york, (1967).
- [48]- Karin .Frisk ,J.computer coupling of phase diagrams and thermochemistry 27 (2003) 367.
- [49]-S.Andersson, B.Collén, G.Kruuse, U.Kuylenstierna , A. Magnéli, H.Pestmalis et S.Asbrink , Acta Chemica . Scandinavica., 11(1957)1651.
- [50]- S.Andersson, et L.Jahnberg ; Ark.kem.,21(1963) 413.
- [51]-G.Abrik, S.Asbrik, A.Magnéli, H.Okinaka, K.Kosouge et S.Kachi , Acta Chemica. Scandinavica. 25 (1971) 3889.
- [52]-H.Iwasaki,N.F.H. BrightetJ.F.Rowland,J.Less-Common.Metals.,17 (1969)99.
- [53]- A.pialoux , M.Dodé , Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires , 8 (1971)155.
- [54]- A.Heiss, J.M.Lemonner, M.Dode, Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires, (1967), 4,197-198.
- [55]-P.Chiotti, Review scientific Instrumruments., (1965) ,25 ,683-688.
- [56] - D.K.Smith, Norelco Reporter, january-March (1963), 10, 19-29.
- [57] -T.W.Baker.P.J.Baldok, W.E.Spindler, j.Sci.Instrum., (1966), 43,803-808.

- [58]-André Pialoux Doctorat Es Sciences, Université de Paris-Sud., centre d'orsay (1973).
- [59]-A Guinier, " Etude des transformations cristallines à haute température " Colloques Internationaux du CNRS, N°205 (1971) 17.
- [60]-C.Kittel "Physique de l'état solide " Dunod Université ,5° édition, Paris (1983).
- [61]-B.Touzelin, Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires, 15(1978)33.
- [62]-Fiche A .S.T.M numéro 6-0614.
- [63]- Fiche A .S.T.M numéro 29-1361.
- [64] – P. Kofstad .J. Less. Common Metals., 12(1967)449.
- [65]-A.Ouensanga,J.Less-Common Metals.,63 (1979)225.
- [66]- I.Barin, Thermochemical Properties of Inorganic Substances .Springer-Verlag, Berlin and New York, 1977.
- [67]-O.Kubaschewski and C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, pergamon, London, 5th edn, 1979.
- [68]-E.T.Turkdogan "Physical Chemistry of High Temperature Technology, "Academic Press " New York (1980).
- [69]-E.S.Makarov et L.M. Kuznetsov, Zhu. Struct.Khim ,1[2] (1960)170.
- [70]- H.T .Clark, Metals Transactions, 185 (1949) 588.
- [71]-I. Szanto, Acta Techn.Acad.Sci.Hungary.,13 (1955)363.
- [72]-A. Magnéli, S. Andersson, S. Westman, S.Asbrink et B. Holmberg Final Technical report, 1[DA-91-508-EUC] (1958) 245.
- [73]- A. Magnéli, S. Andersson, S. Westman, et L. Kihlberg.Final Technical report, 1[DA-91-591-EUC] (1959) 935.
- [74]-A. Magnéli, C. Nordmark et B.O. Marinder.Final Technical report, 1[DA-91-591-EUC] (1960) 1319.
- [75]-B. Holmberg et T.Dgerhamn, Acta Chemica Scandinavica., 15(1961)919.
- [76]- T. Dgerhamn, Acta Chemica Scandinavica., 15(1961)214.

- [77]-A Garcia, J Com-Nougue,X..Lucas,G.Beranger et P.Lacombe C.R.Acad. Sci.Paris. [277], série C (1973)1291.
- [78]-A.D.McQuillan et M.K.McQuillan"titanium" Butterworths,London, (1956).
- [79]-R.H.Willens .Review of Scientific Instruments., 33 (1962)1069.
- [80]-I.Halley-Demoulin, D.Ciosmak et M.Lallemant, J. alloys and compounds, 204(1994)133.
- [81]-Y.G.Zainulin,S.I.Alyamovsky et G.P.Shveikin ;j.phys.chem.Solids .1978.
- [82]-Takashi Goto ,Cherng Jiang et Toshiohirai J .Less-Common.Metals.,159 (1990)231.
- [83]-F-Teyssandier , M.N adal,M.Ducaroir,C.Bernard et G.Calvarin, Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires 18(1981)215.
- [84]-J.Vicens et J.L.Chermant ,Revue de chimie minérale,9(1972)557.
- [85]- N.A.Ivanov et L.P.Andreea,Soviet.Powder.Metallurgy and metals Ceramics.,17[8](1978)613.