

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Laurent CARETTE

le 20 septembre 2019

**Etude des mécanismes de formation des carbures obtenus
par cémentation basse pression d'un alliage de tantale,
application à la pyrochimie**

Directeur de thèse : **Philippe JACQUET**

Co-direction de la thèse : **Vincent VIGNAL**

Co-encadrement de la thèse : **Dominique COTTON**

Jury

Mme Sabine DENIS, Professeur des Universités, IJL-SI2M, Nancy

M. Olivier DEZELLUS, Maître de conférences HDR, UCBL, Villeurbanne

M. Luc PICHON, Professeur des Universités, Université de Poitiers

M. Philippe JACQUET, Enseignant-chercheur HDR, ECAM Lyon

M. Vincent VIGNAL, Directeur de recherche CNRS, ICB, UBFC, Dijon

M. Dominique COTTON, Enseignant-chercheur, LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech, Cluny

M. Sébastien FAURE, Dr Ingénieur de recherche, CEA Valduc

M. Benoît OUDOT, Dr Ingénieur de recherche, CEA Valduc

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examinateur

Examinateur

Examinateur

Invité

Invité

**T
H
È
S
E**

“Science sans conscience n'est que ruine de l'âme”

François Rabelais

Remerciements

Je souhaite dans un premier temps remercier le CEA Valduc, l'ECAM Lyon et le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) d'avoir financé et participé activement dans ces travaux de recherche.

Je remercie particulièrement mes encadrants de thèse, Philippe JACQUET, Vincent VIGNAL, Dominique COTTON et Sébastien FAURE, pour leur disponibilité et leurs conseils ainsi que pour les nombreux échanges conviviaux que nous avons pu avoir.

Merci à Benoît OUDOT qui a consacré beaucoup de son temps pour m'aider et me former sur la partie dédiée à l'étude thermodynamique CALPHAD.

J'aimerais également remercier Olivier DEZELLUS et Luc PICHON d'avoir accepté le rôle de rapporteur, ainsi que Sabine DENIS pour avoir présidé le jury de thèse.

Un infini merci à la famille ECAM et particulièrement aux membres du pôle Matériaux et Structures de m'avoir dans un premier temps enseigner tout au long de mon cursus d'ingénieur, de m'avoir guidé puis de m'avoir accueilli comme collègue durant la thèse. Merci à Philippe JACQUET, Claire RIGOLLET, Pierre LOURDIN, Atilla ATLI, Delphine MOINARD, Aurélien ETIEMBLE, Sandra SIMON, Alexis VAUCHERET, Soledad COMMISSIO, Guido BERETTA, Ahmad HAJJAR, Jean-Philippe NOYEL, Antoine GAGNEUX, Etienne LEMAIRE, Christophe JOUVE, Cécile NICOLI et Kévin ANTOULY pour les pauses déjeuner très agréables en votre compagnie. Je souhaite également remercier Laurent SANGLARD pour son soutien informatique.

Un merci particulier à Cécile NICOLI et Kévin ANTOULY : merci pour votre présence dans le bureau ainsi que les riches discussions que nous avons pu avoir. Merci également à Dimitri NIEL pour sa joie et ses passages réguliers dans le bureau.

Merci à Carine, Olivier, Benoit et Ludovic ainsi qu'à toutes les personnes m'ayant accueilli à Valduc. Merci également aux membres du LaBoMaP de l'ENSAM de Cluny et de l'ICB pour leur accueil.

Un grand merci à mon épouse et à mon fils pour leur soutien quotidien durant la thèse, soutien qui s'exprime notamment par le bonheur qu'ils me donnent. Merci à mes parents et à mes frères et sœurs qui ont toujours été présents. Merci à ma belle-famille et à mes amis qui ont été à mes côtés. Merci Menehould, pour tes relectures avisées.

Enfin, merci à la Providence qui m'a guidé et soutenu jusque-là.

Résumé

Le tantale est un métal ayant une très bonne résistance à la corrosion. Cependant, les creusets pyrochimiques en tantale peuvent être dégradés par les métaux en fusion qu'ils contiennent, notamment par diffusion au niveau des joints de grains du tantale. Une solution est de cémenter les creusets. Lors de leur cémentation, deux phases carburées sont formées : TaC_x et Ta_2C_x sous la forme de deux couches de surface homogènes. Au cours du refroidissement suivant la cémentation, une couche de précipités de Ta_2C_x se forme également.

Dans cette étude, le procédé de cémentation basse pression est appliqué à l'alliage TaW2,5% (Ta97,5wt.%-W2,5wt.%). Le but étant de bénéficier des avantages liés à l'addition du tungstène : limitation du grossissement des grains pendant le traitement et augmentation de la précipitation des carbures aux joints de grains. Cependant, les carbures obtenus diffèrent de ceux du tantale pur par leur nature et leur morphologie (couche lamellaire).

C'est pourquoi une étude CALPHAD a été menée, afin d'obtenir une base de données thermodynamiques permettant d'améliorer la compréhension de la formation des carbures de type MC et M_2C (avec $M=Ta,W$). Par ailleurs, des analyses EBSD ont mis en évidence les relations cristallographiques $\{110\}_{Ta} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ et $\{111\}_{TaC_x} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$.

Enfin, les cinétiques de croissance des couches ont été étudiées en fonction des différents paramètres (durée de cémentation et de diffusion, température, état de surface et état microstructural). Cette étude a ainsi permis l'obtention de différentes phases en surface de creusets: MC, M_2C ou TaW + précipités de M_2C . Ces microstructures de surface ont alors été testées face à l'attaque par des métaux (Al, Bi) et sels ($CaCl_2$) liquides.

Mots clés : alliage, tantale, tungstène, carbone TaW, cémentation, carbures

Abstract

Tantalum is a metal with a good corrosion resistance. However, tantalum pyrochemical crucibles are damaged by the molten metals they contain, especially by diffusion at the tantalum grain boundaries. A solution is to carburize the crucibles. During carburizing, two carbides are formed: TaC_x and Ta_2C_x in the form of two homogeneous surface layers. During cooling, a layer of Ta_2C_x precipitates is also formed.

In this study, the low pressure carburizing process is applied to the TaW2.5% alloy (Ta97.5wt.%-W2.5wt.%). The aim is to benefit from the advantages of tungsten addition: limitation of the grain growth during the treatment and an increase of the carbide precipitation at the grain boundaries. However, these carbides differ from those of pure tantalum by their nature and their morphology (lamellar layer).

A CALPHAD study was performed to obtain a thermodynamic database and thus improve the understanding of MC and M_2C carbide formation (with $M=Ta,W$). In addition, EBSD analyzes have shown the crystallographic relationships $\{110\}_{Ta} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ and $\{111\}_{TaC_x} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$.

Finally, the layer growth kinetics were studied according to the different parameters (duration of carburizing and diffusion, temperature, surface state and microstructural state). This study thus made possible to obtain different phases on the surface of crucibles: MC, M_2C or TaW + M_2C precipitates. Then, these surface microstructures were evaluated against attack by liquid metals (Al, Bi) and salts ($CaCl_2$).

Keywords: alloy, tantalum, tungsten, carbon, TaW, carburizing, carbides

Sommaire

Introduction générale	17
Chapitre 1 Etude bibliographique	19
I. Présentation du tantale	20
A. Histoire et production	20
B. Propriétés et utilisation du tantale	22
II. Procédés de cémentation du tantale	23
A. Cémentation par contact solide.....	23
B. Cémentation en milieu gazeux	24
III. Cémentation du tantale : ses carbures.....	24
A. Présentation des phases du système tantale-carbone	25
B. Morphologie des couches	31
C. Croissance des couches pendant la cémentation	32
D. Traitement de diffusion et disparition des couches	35
IV. Cémentation d'un alliage de tantale	38
A. Choix de l'alliage de tantale	38
B. Présentation des phases du système tantale-tungstène-carbone	39
C. Morphologie des couches cémentées	41
D. Croissance des couches pendant la cémentation	42
V. Références bibliographiques	43
Chapitre 2 Protocoles expérimentaux.....	48
I. Caractérisation de la matière utilisée et préparation des échantillons.....	49
A. Analyse de la matière utilisée.....	49
B. Préparation des échantillons en vue des traitements thermochimiques.....	50
II. Procédés de cémentation et de recuit BMI.....	51
A. Four de traitement.....	51
B. Conditions des traitements thermochimiques.....	52
III. Préparation des échantillons avant analyses	54
A. Découpe des échantillons	54

B.	Gamme de polissage	55
C.	Attaques métallographiques	55
IV.	Techniques d'analyses	56
A.	Analyses micrographiques.....	57
B.	Caractérisation de l'état de surface.....	59
C.	Analyses cristallographiques	59
V.	Conclusion.....	62
VI.	Références bibliographiques.....	63

Chapitre 3 Etude CALPHAD du système Ta-W-C – Synthèse et constitution d'une base de données – Application à la cémentation de l'alliage TaW2,5% 64

I.	Synthèse bibliographique et modèles cristallographiques.....	65
II.	Modèles thermodynamiques	66
A.	Description de la phase gazeuse	68
B.	Description de la phase liquide.....	68
C.	Description des phases solides	69
III.	Description des systèmes binaires	69
A.	Description du binaire Ta-C	69
B.	Description du binaire Ta-W	74
C.	Description du binaire W-C.....	76
IV.	Description du ternaire Ta-W-C.....	80
V.	Application au cas de la cémentation de l'alliage TaW2,5%	83
VI.	Conclusion	91
VII.	Références bibliographiques.....	92
VIII.	Annexe : Fonctions et paramètres thermodynamiques.....	97

Chapitre 4 Résultats expérimentaux : influence du tungstène, de l'état de surface et de la microstructure sur la formation des carbures, évolution des couches carburées lors des traitements de cémentation et de recuit..... 100

I.	Influence du tungstène sur la formation des carbures	101
A.	Influence du tungstène sur la morphologie des couches	101
B.	Etude cristallographique des couches.....	103
II.	Etude de la microstructure et de son impact sur la cémentation	109

A.	Effet du tungstène sur la microstructure	109
B.	Influence de la microstructure sur les couches cémentées	112
III.	Etude de l'état de surface et de son impact sur la cémentation	114
A.	Réalisation et caractérisation de l'état de surface.....	114
B.	Influence de l'état de surface sur les couches cémentées	116
IV.	Croissance des couches cémentées pendant la cémentation.....	117
A.	Effet du cycle sur les épaisseurs des couches.....	117
B.	Coefficients de croissance	119
C.	Comparaison à la cémentation du tantale pur.....	125
V.	Evolution des couches cémentées lors de recuits.....	128
A.	Couches et décarburation de surface	128
B.	Disparition de la couche de MC	130
C.	Evolution de la couche de M ₂ C	131
D.	Evolution de la couche de précipités	134
VI.	Conclusion.....	139
VII.	Références bibliographiques.....	141

Chapitre 5 Application à la pyrochimie : résistance des microstructures de surfaces face à l'attaque par les métaux et sels liquides..... 143

I.	Elaboration des creusets en TaW _{2,5%}	144
A.	Mise en forme	144
B.	Creusets bruts	144
C.	Traitements thermochimiques des creusets	145
II.	Attaque des creusets par Al, Bi et CaCl ₂	149
A.	Attaque par l'aluminium liquide.....	150
B.	Attaque par le bismuth liquide.....	155
C.	Attaque par les sels CaCl ₂ liquides.....	158
III.	Conclusion	158
IV.	Références bibliographiques.....	159

Conclusion générale 160

Table des illustrations

Figure 1.1 : Abondance des éléments dans la croûte terrestre.	20
Figure 1.2 : Répartition de la production minière du tantale en 2016 (a) et estimation des réserves mondiales en 2015 (b).	21
Figure 1.3 : Répartition des usages du tantale en 2012.	23
Figure 1.4 : Diagramme de phases Ta-C où $y=C/Ta$	25
Figure 1.5 : Structure cristalline du TaC.	26
Figure 1.6 : Variation du paramètre de maille du TaC_x en fonction de la teneur en carbone.	27
Figure 1.7 : Variation de la dureté Knoop du TaC_x en fonction de la teneur en carbone.	27
Figure 1.8 : Structure cristalline C6 du $\alpha-Ta_2C_x$	28
Figure 1.9 : Structure cristalline L'3 du $\beta-Ta_2C_x$	28
Figure 1.10 : Variation du paramètre de maille du Ta_2C_x en fonction de x.	29
Figure 1.11 : Structure cristalline du Ta(C).	30
Figure 1.12 : Limite de solubilité du carbone dans le tantale.	30
Figure 1.13 : Morphologie des couches de carbures obtenues sur un échantillon de tantale cémenté 4 h à 1600 °C. Attaque au mélange HF/HNO ₃ à gauche et attaque à la silice colloïdale à droite.	31
Figure 1.14 : Profil de concentration en carbone après cémentation en fonction de la profondeur.	32
Figure 1.15 : Comparaison réalisée entre les différents coefficients de croissance k_{TaC_x} (a) et $k_{Ta_2C_x}$ (b) relevés dans la littérature.	34
Figure 1.16 : Profils de concentration en carbone en fonction de la profondeur et pour différents stades de recuit : fin de traitement de cémentation sans recuit (a), cémentation suivi d'un traitement de diffusion pour lequel TaC_x est encore présent (b), cémentation suivi d'un traitement de diffusion prolongé pour lequel tout le TaC_x est consommé (c).	36
Figure 1.17 : Comparaison de cinétiques de croissance de la couche de précipités entre des essais de cémentation et des essais de cémentation suivis de recuits.	37
Figure 1.18 : Diagramme de phases du système Ta-W.	38
Figure 1.19 : Diagramme de phases W-C où $y=C/W$	39
Figure 1.20 : Structure cristalline du WC.	39
Figure 1.21 : Coupe isotherme à 1500 °C du diagramme de phases Ta-W-C.	40
Figure 1.22 : Coupe isotherme à 2650 °C du diagramme de phases Ta-W-C.	41
Figure 1.23 : Morphologie des couches obtenues par cémentation d'un échantillon de TaW _{2,5%} à 1500 °C pendant 18 h.	41
Figure 2.24 : Schéma d'ensemble de four BMICRO.	51

Figure 2.25 : Disposition des échantillons pendant les cémentations (a) et les recuits (b).	53
Figure 2.26 : Description des cycles de cémentation.	54
Figure 2.27 : Description des cycles de recuit.	54
Figure 2.28 : Echantillon de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 30 min à 1600 °C puis attaqué au mélange HF/HNO ₃ pour révéler la couche de précipités de Ta ₂ C _x .	56
Figure 2.29 : Mesure de l'épaisseur de la couche lamellaire.	57
Figure 2.30 : Filiation de dureté sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% non traité.	58
Figure 2.31 : Cartographie IPF sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% non traité.	61
Figure 2.32 : Cartographie GOS sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% non traité.	61
Figure 2.33 : Histogramme de la taille de grain sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% non traité.	62
Figure 3.34 : Représentation des mailles cristallines des structures FCC (a), BCC (b) et HCP (c).	66
Figure 3.35 : Diagramme de phases du système Ta-C comparé aux données expérimentales de la littérature.	70
Figure 3.36 : Diagramme de phases du système Ta-C calculé à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.	71
Figure 3.37 : Diagramme de phases du système Ta-C calculé et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature.	72
Figure 3.38 : Variation de l'incrément enthalpique moyen du TaC stœchiométrique en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales.	72
Figure 3.39 : Variation du Cp du TaC stœchiométrique en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales.	73
Figure 3.40 : Variation de l'enthalpie de formation TaC _x sous stœchiométrique en fonction de la fraction molaire de carbone et comparaison aux valeurs expérimentales.	73
Figure 3.41 : Variation de l'incrément enthalpique moyen de TaC _x (x=0,7 ; x=0,78 ; x=0,85) en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales.	74
Figure 3.42 : Diagramme de phases du système Ta-W calculé à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude et comparé aux données de la littérature.	75
Figure 3.43 : Activité du tantale dans le BCC calculée à T=1200 K à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude et comparée aux données expérimentales.	75
Figure 3.44 : Enthalpie de formation (a) et énergie de Gibbs (b) de la phase BCC calculées à T=1200 K en fonction de la fraction de Ta et comparées aux données expérimentales.	76
Figure 3.45 : Diagramme de phases du système W-C d'après Gustafson (a) et Jonsson (b).	76
Figure 3.46 : Diagramme de phases du système W-C calculé à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.	77

Figure 3.47 : Diagramme de phases du système W-C calculé et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature.	78
Figure 3.48 : Diagramme de phases du système W-C calculé et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature.	79
Figure 3.49 : Variation de l'incrément enthalpique moyen du WC en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales.	79
Figure 3.50 : Diagramme de phases en fonction du potentiel chimique du carbone dans le graphite et comparaison avec la littérature.	80
Figure 3.51 : Coupe isotherme à 1600 °C du diagramme de phases Ta-W-C calculée à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.	81
Figure 3.52 : Coupes isothermes à 1500 °C (a) et 2200 °C (b) du diagramme de phases Ta-W-C calculées et comparées aux données expérimentales de Rudy.	81
Figure 3.53 : Coupe isotherme à 1700 °C du diagramme de phases Ta-W-C calculée et comparée aux données expérimentales de Rudy <i>et al.</i>	82
Figure 3.54 : Diagramme pseudo-binaire du (Ta,W) ₂ C calculé avec x(C)=0,32 et comparé aux données expérimentales de Rudy].	82
Figure 3.55 : Echange maximal de tungstène dans le carbure MC calculé et comparé aux données expérimentales de Rudy.	83
Figure 3.56 : Coupe isotherme à 1600 °C du diagramme de phases ternaire Ta-W-C (gauche) et diagramme de phases pseudo-binaire TaW _{2,5%} - C (droite) calculés à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.	84
Figure 3.57 : Micrographie sur la coupe d'un échantillon de TaW _{2,5%} cémenté 1 h à 1600 °C. 1=MC, 2=BCC + M ₂ C, 3=BCC	85
Figure 3.58 : Cartographie des phases obtenue par analyse EBSD sur la coupe d'un échantillon de TaW _{2,5%} cémenté 1 h à 1600 °C.	86
Figure 3.59 : Fraction des phases calculée à T=1600 °C pour du TaW _{2,5%} en fonction de l'enrichissement en carbone.	86
Figure 3.60 : Fraction des phases calculée à T=1600 °C pour du TaW _{2,5%} en fonction de l'enrichissement en carbone.	87
Figure 3.61 : Fraction molaire de tungstène dans chaque phase calculée à T=1600 °C pour du TaW _{2,5%} en fonction de l'enrichissement en carbone.	88
Figure 3.62 : Energie de Gibbs du système calculée à T=1600 °C pour différents alliages en fonction de l'enrichissement en carbone.	90
Figure 4.63 : Echantillons cémentés 1h à 1600 °C : TaW _{2,5%} (a) et Ta (b).....	101
Figure 4.64 : Diffractogramme d'un échantillon de TaW _{2,5%} cémenté 1 h à 1600 °C.....	102

Figure 4.65 : Diffractogramme d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C et dont la surface a été polie afin de diminuer l'épaisseur de la couche de surface.	103
Figure 4.66 : Cartographie des phases obtenue par analyse EBSD sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.	104
Figure 4.67 : Cartographie IPF obtenue par analyse EBSD sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C, numérotation des zones d'intérêt.	104
Figure 4.68 : Cartographie IPF de la couche de MC (figure 4.67 zone 1) d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C, Joints blancs : joints de macles selon <111> avec une désorientation de 60°.	105
Figure 4.69 : Figure de pôles {111} du TaC réalisée sur la couche de MC (figure 4.67 zone 1) d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.	105
Figure 4.70 : Figures de pôles {110} du Ta et {0001} du Ta ₂ C _x réalisées sur la couche lamellaire d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.	106
Figure 4.71 : Schéma illustrant la relation cristallographique entre Ta et Ta ₂ C _x : {110} _{Ta} //{0001} _{Ta₂C_x}	107
Figure 4.72 : Figures de pôles {111} du TaC _x et {0001} du Ta ₂ C _x réalisées respectivement sur la couche de surface et sur la couche lamellaire d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.	108
Figure 4.73 : Schéma illustrant la relation cristallographique entre TaC _x et Ta ₂ C _x : {111} _{TaC_x} //{0001} _{Ta₂C_x}	109
Figure 4.74 : Evolution de la microstructure du tantale et du TaW2,5% avec le cycle thermique. Joints de grains blancs : désorientation comprise entre 5° et 15°, joints de grains noirs : désorientation supérieure à 15°.	111
Figure 4.75 : Evolution de la densité de joints de grains avec le cycle thermique.	112
Figure 4.76 : Influence de la microstructure initiale sur les épaisseurs des couches de MC et M ₂ C obtenues par cémentation d'échantillons de TaW2,5% 1 h à 1600 °C.	112
Figure 4.77 : Influence de la microstructure initiale sur les épaisseurs de la couche de précipités de M ₂ C obtenue par cémentation d'échantillons de TaW2,5% 1 h à 1600 °C.	113
Figure 4.78 : Courbes de Williamson-Hall obtenues pour les trois états de surface étudiés.	115
Figure 4.79 : Influence de l'état de surface initial sur les épaisseurs des couches de MC et M ₂ C obtenues par cémentation d'échantillons de TaW2,5% 1 h à 1600 °C.	116
Figure 4.80 : Influence de l'état de surface initial sur les épaisseurs de la couche de précipités de M ₂ C obtenue par cémentation d'échantillons de TaW2,5% 1 h à 1600 °C.	117
Figure 4.81 : Epaisseurs de la bicouche de surface pour une cémentation de 0 min en fonction de la température.	118

Figure 4.82 : Epaisseur de la couche de précipités pour une cémentation de 0 min en fonction de la température.	118
Figure 4.83 : Epaisseurs mesurées (a) et retenues (b) de la couche de précipités en fonction du temps de cémentation à 1200 °C, 1400 °C et 1600 °C.....	119
Figure 4.84 : Epaisseurs de la couche de MC en fonction du temps de cémentation à 1200 °C, 1400 °C et 1600 °C.	120
Figure 4.85 : Epaisseurs de la couche de M ₂ C en fonction du temps de cémentation à 1200 °C, 1400 °C et 1600 °C.	120
Figure 4.86 : Coefficients de croissance des couches de MC et M ₂ C en fonction de la température.....	121
Figure 4.87 : Comparaison des coefficients de croissance de la couche de MC pour le TaW _{2,5%} obtenus dans cette étude avec ceux obtenus par Rocher.....	122
Figure 4.88 : Filiation de dureté sur un échantillon de TaW _{2,5%} cémenté 1 h à 1600 °C...	123
Figure 4.89 : Epaisseurs de la couche de précipités de M ₂ C en fonction du temps de cémentation à 1200 °C, 1400 °C et 1600 °C.....	124
Figure 4.90 : Coefficients de croissance de la couche de précipités en fonction de la température.....	125
Figure 4.91 : Coefficients de croissance de la couche de MC obtenus par cémentation du TaW _{2,5%} comparés à ceux de la couche de TaC relevés dans la littérature.	126
Figure 4.92 : Coefficients de croissance de la couche de M ₂ C obtenus par cémentation du TaW _{2,5%} comparés à ceux de la couche de Ta ₂ C relevés dans la littérature.....	126
Figure 4.93 : Coefficients de croissance de la couche de précipités de M ₂ C obtenus par cémentation du TaW _{2,5%} comparés à ceux de la couche de précipités de Ta ₂ C relevés dans la littérature.	127
Figure 4.94 : Micrographie et diffractogramme d'un échantillon de TaW _{2,5%} cémenté 1 h à 1600 °C.....	128
Figure 4.95 : Micrographie et diffractogramme d'un échantillon de TaW _{2,5%} cémenté 1 h et recuit 30 min à 1600 °C.....	129
Figure 4.96 : Micrographie et diffractogramme d'un échantillon de TaW _{2,5%} cémenté 1 h et recuit 6 h à 1600 °C.....	129
Figure 4.97 : Profondeur de l'interface MC/M ₂ C en fonction du temps de cémentation et de recuit à 1200 °C.....	130
Figure 4.98 : Profondeur de l'interface MC/M ₂ C en fonction du temps de cémentation et de recuit à 1600 °C.....	130
Figure 4.99 : Profondeur de l'interface M ₂ C/matrice en fonction du temps de cémentation et de recuit à 1200 °C.....	132

Figure 4.100 : Profondeur de l'interface M_2C /matrice en fonction du temps de cémentation et de recuit à 1600 °C.	132
Figure 4.101 : Limite de solubilité du tungstène dans les carbures de type M_2C du système Ta-W-C en fonction de la température.	133
Figure 4.102 : Micrographie d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 1 h à 1600 °C (a) et d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 6 h à 1600 °C (b).	134
Figure 4.103 : Epaisseur de la couche de précipités en fonction du temps de traitement à 1200 °C.....	135
Figure 4.104 : Epaisseur de la couche de précipités en fonction du temps de traitement à 1600 °C.....	135
Figure 4.105 : Micrographie optique en champ sombre de la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 10 min puis recuit 6 h à 1600 °C.	136
Figure 4.106 : Limite de solubilité du carbone dans le TaW2,5% calculée en fonction de la température.....	137
Figure 4.107 : Comparaison des deux couches de précipités de Ta_2C obtenues sur des échantillons de tantale cémentés 1 h à 1600°C (a) puis recuit 1h à 1600°C (b)	138
Figure 4.108 : Comparaison des deux couches de précipités de M_2C obtenues sur des échantillons de TaW2,5% cémenté 10 min à 1600°C (a) et cémenté 10 min puis recuit 2 h à 1600 °C (b).....	139
Figure 5.109 : Micrographies optique et électronique réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5%.....	144
Figure 5.110 : Micrographies optiques réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.....	145
Figure 5.111 : Diffractogramme réalisé sur la surface d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.....	146
Figure 5.112 : Micrographies optiques réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 2 h à 1600 °C.....	147
Figure 5.113 : Diffractogramme réalisé sur la surface d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 2 h à 1600 °C.....	147
Figure 5.114 : Micrographies optiques réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5% cémenté 0 min et recuit 6 h à 1600 °C.	148
Figure 5.115 : Diffractogramme réalisé sur la surface d'un creuset de TaW2,5% cémenté 0 min et recuit 6 h à 1600 °C.....	149
Figure 5.116 : Photographie des creusets de TaW2,5% présentant différentes microstructures en surface.....	149
Figure 5.117 : Diagrammes de phases aluminium-tantale et aluminium-tungstène.	150

Figure 5.118 : Macrographies optiques des coupes des creusets de TaW2,5% présentant initialement différentes microstructures en surface et attaqués pendant 10 h à 850 °C par de l'aluminium liquide.	150
Figure 5.119 : Micrographie BSE et cartographies EDS de l'aluminium (rouge) et du tantale (bleu) de la zone d'attaque du creuset de TaW2,5% brut attaqué 10 h à 850 °C par de l'aluminium liquide.	151
Figure 5.120 : Spectres obtenus par analyses EDS et DRX réalisées sur les composés formés lors de l'attaque à l'aluminium liquide du creuset de TaW2,5% brut pendant 10h à 850 °C.	151
Figure 5.121 : Micrographie optique de la surface du creuset de TaW2,5% brut attaqué par l'aluminium liquide pendant 10 h à 850 °C.	152
Figure 5.122 : Micrographies optiques de la surface du creuset de TaW2,5% avec une couche de M ₂ C en surface attaqué par l'aluminium liquide pendant 10 h à 850 °C.	153
Figure 5.123 : Micrographies optiques de la surface du creuset de TaW2,5% avec une couche de MC en surface attaqué par l'aluminium liquide pendant 10 h à 850 °C.	154
Figure 5.124 : Diagrammes de phases bismuth-tantale et bismuth-tungstène.	155
Figure 5.125 : Macrographies optiques des coupes des creusets de TaW2,5% présentant initialement différentes microstructures en surface et attaqués pendant 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.	155
Figure 5.126 : Micrographies optique et BSE et cartographies EDS du bismuth (violet) et du tantale (bleu) de la zone d'attaque du creuset de TaW2,5% brut attaqué 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.	156
Figure 5.127 : Micrographie BSE et spectre EDS d'une piqûre d'attaque du creuset de TaW2,5% présentant initialement des précipités de M ₂ C en surface attaqué 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.	157
Figure 5.128 : Micrographie BSE et cartographies EDS du bismuth (violet) et du tantale (bleu) réalisées sur la surface du creuset de TaW2,5% présentant initialement une couche de MC en surface attaqué 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.	157

Tableau 1.1 : Résumé des propriétés du tantale	22
Tableau 1.2 : Résumé des propriétés du TaC stœchiométrique.....	26
Tableau 1.3 : Résumé des propriétés du Ta ₂ C stœchiométrique.	29
Tableau 1.4 : Paramètres des lois de croissance des couches de TaC _x et de Ta ₂ C _x obtenus à partir de l'ensemble des données de la littérature.	34
Tableau 1.5 : Paramètres des lois de croissance de TaC _x et Ta ₂ C _x obtenus par Cotton	35
Tableau 1.6 : Paramètres de la loi de croissance de la couche de Ta(C)+Ta ₂ C _x recalculés à partir des données expérimentales de Cotton.	35
Tableau 1.7 : Paramètres de la loi de croissance de la couche de carbures MC obtenues d'après l'étude de Rocher.	42
Tableau 2.8 : Dosage des éléments légers et des impuretés.	50
Tableau 2.9 : Gamme de polissage avant traitement thermochimique.	50
Tableau 2.10 : Descriptif des cycles thermochimiques.	53
Tableau 2.11 : Gamme de polissage des coupes d'échantillons à analyser.	55
Tableau 3.12 : Données des structures cristallines du système Ta-W-C	65
Tableau 3.13 : Température et concentration en carbone des équilibres invariants du système Ta-C calculées et comparées aux valeurs de la littérature.....	71
Tableau 3.14 : Température et concentration en carbone des équilibres invariants du système W-C calculées et comparées aux valeurs de la littérature.	78
Tableau 4.15 : Rugosité des trois états de surface réalisés.	114
Tableau 4.16 : Microdéformations des trois états de surface étudiés.	116
Tableau 4.17 : Coefficients de croissance relevés pour les couches de MC et M ₂ C.....	120
Tableau 4.18 : Paramètres des lois de croissance des couches de MC et M ₂ C.....	122
Tableau 4.19 : Coefficients de croissance relevés pour la couche de précipités.	124
Tableau 4.20 : Paramètres de la loi de croissance de la couche de précipités.	125

Introduction générale

Le tantale, de symbole Ta, est un élément chimique caractérisé par son numéro atomique 73 et sa masse molaire de 180,95 g/mol. Ce métal de couleur gris-bleu appartenant au cinquième groupe du tableau périodique a une densité de 16,6 avec une température de fusion comprise entre 2996 °C et 3030 °C. Il possède également une résistance élevée à la corrosion, ce qui en fait un métal de choix pour l'élaboration de creusets pyrochimiques. Cependant, les creusets peuvent être dégradés par les métaux en fusion qu'ils contiennent. Ceci est notamment dû à la diffusion des métaux liquides dans le tantale, particulièrement aux joints de grains. Une solution pour limiter ces dommages est de faire subir aux creusets un traitement thermochimique qui permet de consolider les joints de grains pour ce cas de figure.

C'est la cémentation, un traitement thermochimique généralement utilisé pour les aciers et qui consiste à faire pénétrer superficiellement du carbone dans un échantillon, qui a été choisie. Le procédé de cémentation qui est appliqué dans le cadre de la présente étude utilise de l'éthylène sous pression réduite et à haute température afin permettre l'enrichissement en carbone de la surface de l'échantillon par craquage des molécules. Ce procédé qui alterne des séquences d'enrichissement en carbone et des séquences de diffusion a été appliqué par plusieurs travaux de la littérature sur du tantale pur. Ces travaux ont permis l'obtention de différents types de carbures à la surface du tantale : une couche de TaC_x ou de Ta_2C_x ou bien des précipités de Ta_2C_x dans la matrice tantale saturée en carbone.

Pour la présente étude, le procédé de cémentation basse pression est appliqué à un alliage de tantale dont le choix s'est porté sur le TaW2,5% (Ta97,5wt.%-W2,5wt.%.). Un des objectifs visés est de bénéficier des avantages liés à l'addition du tungstène notamment en ce qui concerne la limitation du grossissement de la taille des grains pendant le traitement et l'augmentation de la précipitation des carbures aux joints de grains. Les carbures obtenus pour l'alliage diffèrent de ceux du tantale pur par leur nature et leur morphologie ; leur caractérisation fait l'objet de ces travaux de thèse.

Le chapitre 1 portera donc sur l'étude bibliographique des propriétés du tantale, de ses applications et de sa production. Les procédés de cémentation seront ensuite exposés et conduiront à la présentation des carbures de tantale et de leurs propriétés. Enfin, le choix de l'alliage étudié sera détaillé et les différences observées lors de la cémentation de ce dernier par rapport au tantale pur seront décrites.

D'autre part, l'ensemble des informations nécessaires à la compréhension et à la reproduction des résultats expérimentaux est regroupé dans le chapitre 2. Ainsi, la caractérisation de la matière utilisée et la préparation des échantillons pour les essais seront présentées en premier lieu. Les procédés utilisés pour les cémentations et les recuits seront ensuite détaillés. Enfin, l'analyse des échantillons après traitement thermochimique sera décrite, notamment la préparation des échantillons étudiés et les techniques d'analyses elles-mêmes (DRX, microscopies optique et opto-numérique, MEB, EBSD).

Le chapitre 3 poursuivra l'étude par une approche de type CALPHAD afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de formation des carbures pour l'alliage de tantale-tungstène et de leur nature. La base de données thermodynamiques du système Ta-W-C, obtenue à partir des données publiées dans la littérature, sera d'abord présentée. Afin d'en valider la pertinence, elle sera ensuite confrontée aux données expérimentales de la littérature. Puis elle sera utilisée afin de réaliser des calculs thermodynamiques permettant d'améliorer la compréhension de la cémentation de l'alliage TaW2,5%.

Les travaux seront ensuite complétés par l'étude expérimentale de la cémentation de l'alliage (chapitre 4). Ce chapitre traitera, dans un premier temps, de l'influence du tungstène sur la morphologie des couches cémentées ainsi que sur leurs orientations cristallines. Dans un deuxième temps, l'effet du tungstène sur la microstructure des échantillons ainsi que l'influence de la microstructure et de l'état de surface sur les épaisseurs des couches cémentées seront également abordés. Ce quatrième chapitre portera ensuite sur les cinétiques de croissance des couches pendant la cémentation de l'alliage et leur comparaison à la cémentation du tantale pur. L'effet des traitements de diffusion sans nouvel apport de carbone sur les couches de carbures sera étudié dans un dernier temps, ce qui conduira à l'obtention de différentes phases en surface des échantillons : MC, M₂C ou TaW + précipités de M₂C (avec M=Ta,W).

Enfin, le chapitre 5 pourra ainsi traiter de la résistance de ces microstructures de surface face à différents métaux et sels liquides. L'obtention de ces microstructures sur la surface de creusets en TaW2,5% sera alors détaillée. Puis ces surfaces seront testées face à l'attaque par l'aluminium, le bismuth et les sels CaCl₂ liquides afin d'évaluer la résistance des creusets qui pourraient être utilisés en pyrochimie.

L'étude sera conclue par un bilan des résultats obtenus, de la compréhension de la cémentation de l'alliage jusqu'à l'élaboration de couches de carbures et au test de creusets prototypes pour des applications pyrochimiques.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Ce chapitre présente l'étude bibliographique qui a été réalisée sur le tantale et ses alliages, particulièrement le TaW2,5% (Ta97,5wt.% - W2,5wt.%), et leur cémentation. Dans un premier temps, les propriétés du tantale, ses applications et sa production seront présentées. Les procédés de cémentation seront ensuite exposés et conduiront à la présentation des carbures de tantale et de leurs propriétés. Enfin, le choix de l'alliage étudié sera détaillé et les différences observées lors de la cémentation de ce dernier par rapport au tantale pur seront décrites.

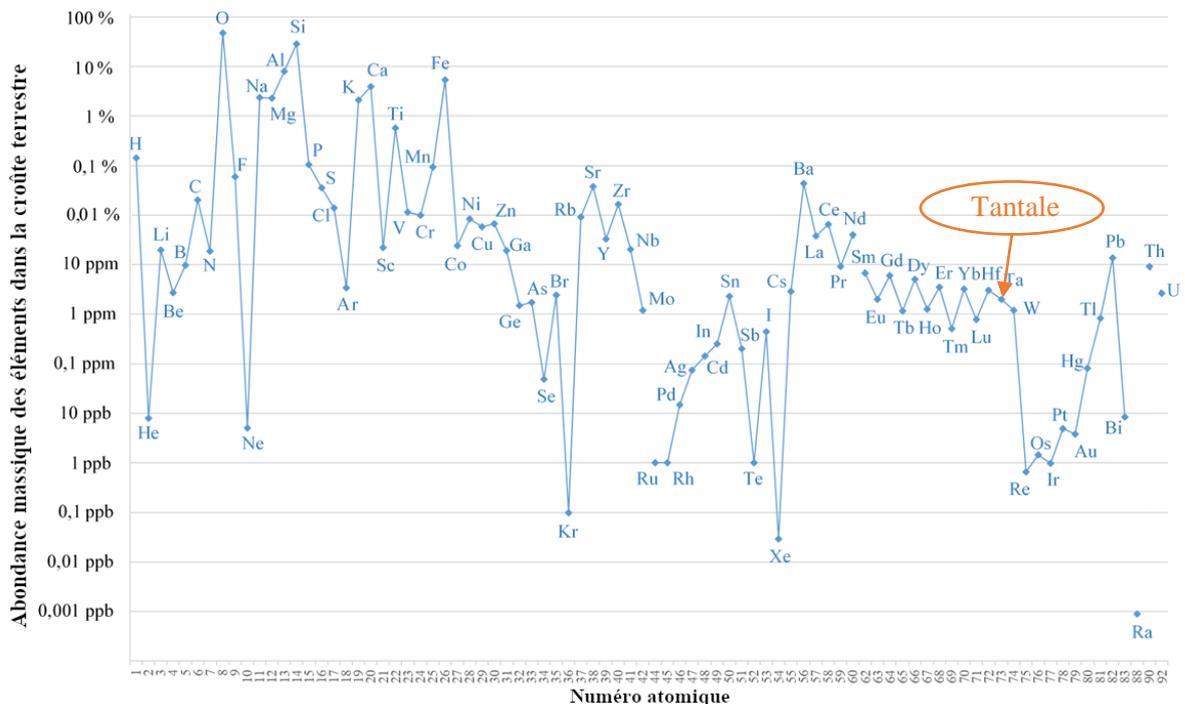
I. Présentation du tantale

A. Histoire et production

Le tantale (Ta) ; de numéro atomique 73 et de masse molaire 180,95 g/mol, est un élément chimique qui fut découvert en 1802 par Anders Gustaf Ekeberg (1767-1813) un an après la découverte du niobium (alors appelé colombium). Ces deux éléments sont souvent associés et les similarités chimiques de leurs oxydes ont rendu difficile leur séparation et leur distinction par les chimistes. Ce n'est finalement qu'en 1844 que Heinrich Rose est capable de distinguer ces deux éléments par leurs états de valence.

Quatre-vingt-seize minéraux tantalifères ont été identifiés dans le milieu naturel, avec quelques cas de tantale à l'état natif sous forme de micro-inclusions, par exemple en Sibérie dans un champ de kimberlites (Pavlovskoe) [1]. Quatre-vingt-cinq de ces quatre-vingt-seize minéraux tantalifères recensés à l'état naturel sont de la famille des oxydes. On trouve également des silicates et un cas de carbures de tantale TaC dans le placer d'Avrorinskii en Russie [2].

Cependant, le tantale est principalement extrait à partir du minerai appelé tantalite $(Fe,Mn)Ta_2O_6$. La tantalite est généralement associée à la colombite $(Fe,Mn)Nb_2O_6$ formant ainsi le minerai colombite-tantalite appelé coltan. L'abondance du tantale dans la croûte terrestre est d'environ 1,8ppm : la comparaison de l'abondance du tantale avec les autres éléments est présentée en figure 1.1 [3].



La répartition de la production minière de tantale est décrite en figure 1.2 a) et la répartition des ressources mondiales du tantale en figure 1.2 b). Cependant, il faut noter qu'il y a peu d'évaluations exhaustives et vérifiables des réserves minières du tantale [1, 4], de plus la production du tantale est possiblement sous-estimée, notamment à cause de la production illégale [5, 6].

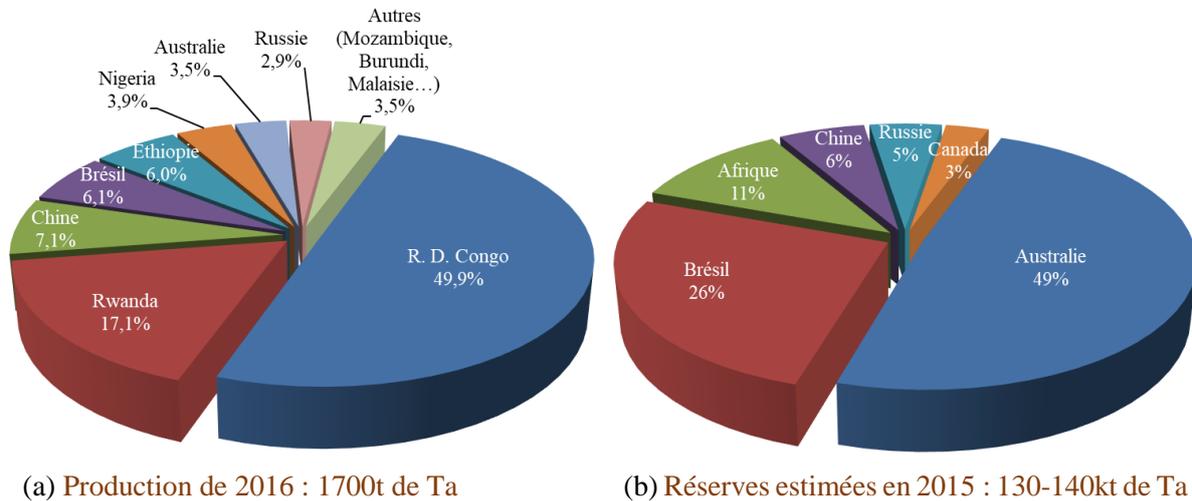


Figure 1.2 : Répartition de la production minière du tantale en 2016 [7] (a) et estimation des réserves mondiales en 2015 [5] (b).

Bien que les ressources se situent majoritairement en Australie (49 %) et au Brésil (26 %), 67 % de la production mondiale de 2016 provient du Rwanda et de la République Démocratique du Congo. Dans ces dernières régions l'extraction est majoritairement artisanale, ceci peut avoir des impacts socio-économiques positifs dans certaines zones rurales, cependant liés à des impacts socio-environnementaux dramatiques. En effet, par exemple à l'Est de la RDC, les tensions déjà présentes entre différents groupes rebelles ont été amplifiées par le développement de cette nouvelle ressource depuis les années 2000 : l'impôt prélevé sur la production artisanale par les groupes armés finance l'achat d'armes et conduit à l'envenimement des conflits.

Afin de répondre à cette situation problématique, plusieurs initiatives ont été menées : l'incitation à la publication de statistiques de production et d'exportation de coltan par les Nations Unies (CS/10464, 2011) et la loi Dodd-Frank aux États-Unis (2011) qui impose une traçabilité de la chaîne d'approvisionnement du tantale de l'extraction jusqu'au produit fini. En 2017 la réglementation européenne (EU) 2017/821 applicable en 2021 fixe les obligations des importateurs de l'Union Européenne d'étain, de tantale, de tungstène, de leurs minerais et d'or vis-à-vis du devoir de diligence à l'égard de la chaîne d'approvisionnement de ces matériaux provenant de zones de conflit ou à haut risque.

Outre la production minière primaire, l'offre mondiale de tantale est également complétée à hauteur de 20 % par la production secondaire [1]. Cette dernière est principalement issue du recyclage des chutes de fabrication et des alliages en fin de vie. Cependant, le tantale est peu recyclé avec un taux de recyclage de moins de 1 % des produits en fin de vie [5].

Enfin, les principaux producteurs de tantale sont H.C Stark GmbH en Allemagne, Cabot Corp. aux Etats-Unis et Ningxia Non Ferrous Metals Import and Export Corp. en Chine. Ces trois derniers consomment environ 85 % des concentrés de tantale pour leur production de matières raffinées et de produits semi-finis. Le prix du tantale n'est pas coté sur les marchés boursiers : Les prix sont établis par négociations directes entre producteurs primaires, transformateurs et utilisateurs. En 2015, le prix moyen du tantale était de 372 \$/kg [5].

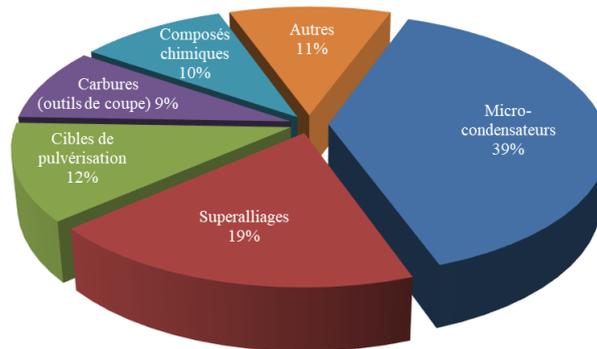
B. Propriétés et utilisation du tantale

Le tantale est un métal de couleur gris-bleu, ductile, dense et bon conducteur de chaleur et d'électricité. Il possède le quatrième point de fusion le plus élevé des métaux purs après le tungstène, le rhénium et l'osmium. De plus, le tantale est très résistant à la corrosion grâce à la formation spontanée en surface d'une couche fine d'oxyde Ta₂O₅ très stable [8]. Du fait de cette passivation, le tantale résiste à la plupart des acides. Les principales propriétés du tantale sont résumées dans le tableau 1.1.

Propriétés	Valeurs [Références]
Température de fusion	2296 °C < T _f < 3030 °C [9]
Température d'ébullition à pression atmosphérique	T _b = 5425 °C [10], 5458 °C [11]
Structure Cristalline	Cubique centrée [12]
Paramètre de maille à 20 °C	3,303 Å < a < 3,306 Å [11, 13, 14]
Coefficient de dilatation thermique à 20 °C	α=6,3.10 ⁻⁶ K ⁻¹ [11]
Masse volumique à 20 °C	16,6 g/cm ³ [15]
Dureté à 20 °C (recristallisé)	80-125 HV10 [16]
Module d'Young à 20 °C	186 GPa [17]

Tableau 1.1 : Résumé des propriétés du tantale .

Notamment grâce aux propriétés diélectriques de son pentoxyde, le tantale est majoritairement utilisé en électronique pour fabriquer les condensateurs miniaturisés présents notamment dans les smartphones [18]. En raison de ses propriétés réfractaires, le tantale est également utilisé dans l'aérospatial [1]. D'autre part, du fait de sa bonne résistance à la corrosion, le tantale est utilisé dans l'industrie chimique, sous forme massive ou comme revêtement de protection [19, 20]. De plus, sa passivité en fait un matériau biocompatible[21], il est notamment utilisé pour fabriquer les stents vasculaires ou comme revêtement sur les prothèses de hanches [1, 22]. Les principaux domaines d'utilisation du tantale en 2012 sont résumés dans la figure 1.3 [23].



Consommation en 2012 : 1680t de Ta

Figure 1.3 : Répartition des usages du tantale en 2012 [23].

II. Procédés de cémentation du tantale

Cette étude porte sur la cémentation d'un alliage de tantale : ce procédé est un traitement thermo-chimique généralement utilisé pour les aciers qui consiste à faire pénétrer superficiellement du carbone dans un échantillon. Plusieurs procédés permettent cet enrichissement qui peut avoir lieu par contact avec un liquide, un solide, ou un gaz riche en carbone. Cependant, la cémentation en phase liquide ne semble pas avoir pas été utilisée pour le tantale, ceci peut s'expliquer par la limitation de la température de traitement causée par le liquide.

A. Cémentation par contact solide

1. Contact au carbone solide

La cémentation par contact au carbone solide est la technique historiquement utilisée dans la littérature. Cette technique consiste à mettre en contact le métal et le carbone et de chauffer l'ensemble. Le carbone peut être du graphite massif ou en poudre ou bien des suies [24-28]. Dans ce type de procédé, le carbone est transféré au tantale sous forme de vapeur : c'est pour cela qu'il faut des températures de cémentation élevées de sorte que la pression de vapeur saturante du carbone cimente le tantale. Ce type de cémentation à généralement lieu sous atmosphère d'argon sous des températures supérieures à 1600 °C [27, 29]. Cependant, l'atmosphère peut également être composée d'hydrogène pour faciliter le transport du carbone vers la surface de l'échantillon par l'intermédiaire d'hydrocarbures [30].

2. Contact avec un acier haut-carbone

Récemment, Zhao *et al.* ont travaillé sur la cémentation du tantale par contact avec un acier haut-carbone [31]. Le procédé utilisé consiste à mettre en contact l'échantillon à cimenter

avec un acier riche en carbone en appliquant une pression de l'ordre de 10 MPa tout en chauffant l'ensemble jusqu'à 1050 °C sous un flux d'argon afin d'éviter l'oxydation. Le carbone alors présent dans l'acier diffuse à travers l'interface acier/tantale pour enrichir le tantale. Cependant, ce procédé est limité en température du fait de la température de fusion de l'acier utilisé comme source de carbone ; ce qui limite également les cinétiques de la diffusion du carbone dans le tantale.

B. Cémentation en milieu gazeux

1. Cémentation atmosphérique

La cémentation atmosphérique, comme son nom l'indique se réalise sous une pression de 1 bar. L'échantillon est chauffé à des température supérieures à 1500 °C [32] et est soumis à un flux gazeux constitué de gaz carburant et de gaz porteur. Le gaz carburant est généralement le méthane [33, 34] mais peut également être d'autres hydrocarbures [35] ou un mélange CO/CO₂ [36]. Le gaz porteur utilisé est généralement l'argon [32, 35, 37].

2. Cémentation basse pression

La cémentation sous pression réduite est un procédé qui consiste, dans un premier temps, à chauffer un échantillon dans une enceinte sous vide (10^{-2} mbar à 10^{-8} mbar [38]). Une fois la température de cémentation atteinte, un flux de gaz hydrocarbure est injecté dans l'enceinte avec une pression de l'ordre du millibar à la dizaine de millibars. Les gaz carburants peuvent notamment être du méthane [39], de l'acétylène [35, 39], du pentane [38], du propane [40] ou encore de l'éthylène [41].

3. Cémentation basse pression assistée par plasma

La cémentation basse pression peut être modifiée en formant un plasma pendant l'injection du gaz. Raveh *et al.* [42, 43] et Rubinshtein *et al.* [44] ont utilisé ce procédé pour cémenter du tantale avec un mélange d'argon et de méthane avec ou sans dihydrogène. Ils ont montré que la modification des paramètres du plasma permet de faire varier les types de carbures obtenus en surface. Les températures de cémentation assistée par plasma étaient alors comprises entre 300 °C et 850 °C.

III. Cémentation du tantale : ses carbures

Tous les procédés de cémentation qui ont été présentés, quand ils sont appliqués au tantale, conduisent à la formation d'une double couche de carbures en surface (TaC_x/Ta₂C_x) suivie d'une couche de tantale contenant des précipités de Ta₂C_x bien que les ratios d'épaisseur varient d'un procédé à l'autre. Dans cette partie, les carbures de tantale sont étudiés ainsi que

leurs morphologies et leurs cinétiques de croissance dans le cadre d'une cémentation basse pression : procédé qui sera utilisé dans le cadre de cette étude.

A. Présentation des phases du système tantale-carbone

Dans l'ensemble des diagrammes de phases publiés dans la littérature [9, 12, 13, 45-48], deux phases (TaC_x et Ta_2C_x) sont régulièrement présentées. Ce ne sont cependant pas les deux seules phases de carbures du système Ta-C. En effet, dans le récent diagramme de phases publié par Gusev *et al.* [48] une phase ζ - Ta_4C_{3-x} est décrite ainsi qu'une phase $Ta_6C_{5\pm x}$. Ce diagramme est présenté en figure 1.4.

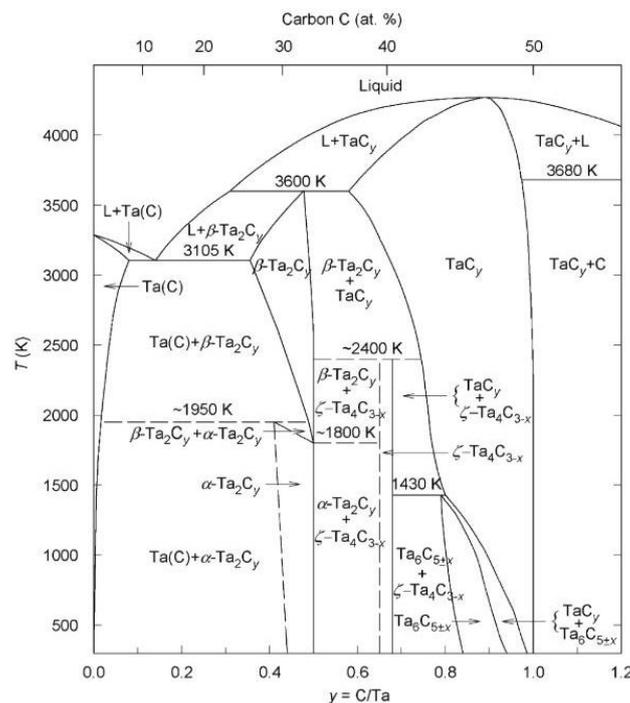


Figure 1.4 : Diagramme de phases Ta-C publié par Gusev *et al.* [48] où $y=C/Ta$.

1. TaC_x

La phase TaC_x est une phase cristallisée sous la forme cubique faces centrées B1. Ce monocarbure de tantale a comme prototype cristallin le cristal NaCl, en effet il est constitué de deux sous-réseaux cubiques faces centrées décalés d'un demi paramètre de maille selon l'une des directions principales de la maille et dont les sites principaux sont occupés, pour l'un par du tantale, et pour l'autre par du carbone. La structure cristalline et les principales propriétés du TaC stœchiométrique sont présentées dans la figure 1.5 et le tableau 1.2.

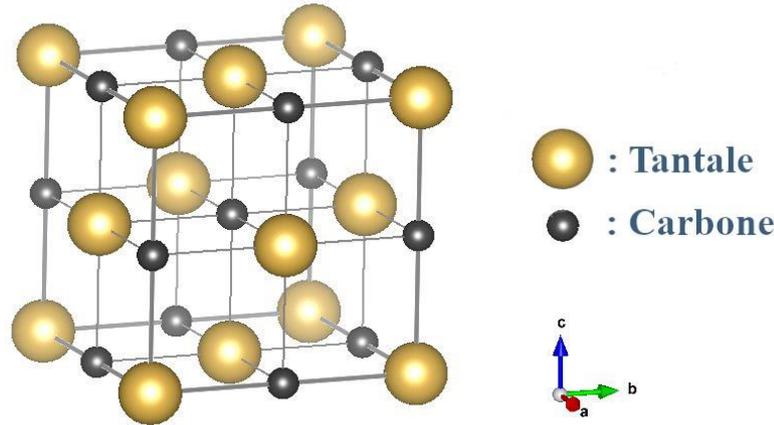


Figure 1.5 : Structure cristalline du TaC.

Propriétés	Valeurs [Références]
Température de fusion	$T_f = 3880 \text{ °C}$ [11]
Structure Cristalline	Cubique faces centrées, B1, Type NaCl [12]
Paramètre de maille à 20 °C	$a = 4,4545 \text{ Å}$ [47]
Coefficient de dilatation thermique à 20 °C	$\alpha = 6,65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [49]
Masse volumique à 20 °C	$14,48 \text{ g/cm}^3$ [9]
Dureté à 20 °C (recristallisé)	1650 HK0,025 [16]
Module d'Young à 20 °C	537 GPa [50]

Tableau 1.2 : Résumé des propriétés du TaC stœchiométrique.

Le carbure TaC_x peut être sous-stœchiométrique, avec $0,74 \leq x \leq 1,00$ équivalent à une concentration en carbone comprise entre 42,5 % et 50 %. Cette variation de stœchiométrie du TaC_x peut s'observer optiquement, grâce à une coloration dorée pour $x=1,00$ qui tend progressivement vers le gris-argenté pour $x=0,74$.

Cette variation possible de concentration en carbone entraîne également une variation de paramètre de maille. Cette dernière a été étudiée à de multiples reprises dans la littérature : les résultats compilés par Storms [9] sont présentés en figure 1.6.

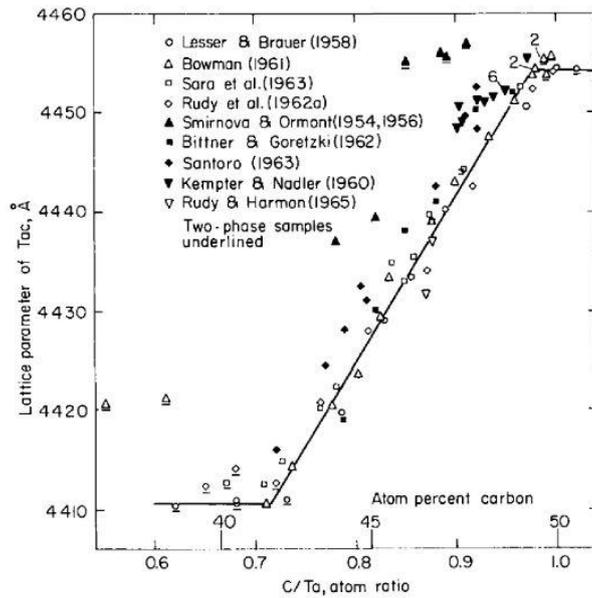


Figure 1.6 : Variation du paramètre de maille du TaC_x en fonction de la teneur en carbone [9, 13, 46, 47, 51-56].

Ainsi il apparaît à partir de la figure 1.6 que la composition du TaC_x peut être déterminée par l'intermédiaire de l'étude son paramètre de maille. D'autre part l'écart à la stœchiométrie du TaC_x implique une variation des propriétés mécaniques du carbure, par exemple la variation de dureté a été étudiée par Santoro *et al.* [55] par mesures Knoop. Les résultats sont présentés en figure 1.7. Ceux-ci révèlent un pic de haute dureté centré sur la composition TaC_{0,83}, ceci a été confirmé par une publication de Rowcliffe *et al.* [57]. Ce dernier explique cette augmentation de dureté par l'optimisation pour cette composition de la structure électronique du carbure.

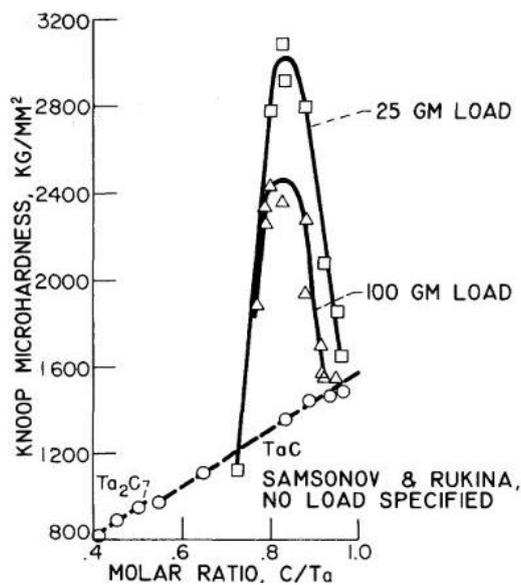


Figure 1.7 : Variation de la dureté Knoop du TaC_x en fonction de la teneur en carbone [55, 58].

2. Ta_2C_x

L'hémicarbure de tantale Ta_2C_x de couleur gris-argenté connaît une transformation cristallographique entre 1800 K et 1950 K séparant ainsi la phase α - Ta_2C_x de la phase β - Ta_2C_x présente pour les températures supérieures à la transformation. La phase α - Ta_2C_x cristallise sous la forme hexagonale C6 avec CdI_2 comme antitype alors que la phase β - Ta_2C_x cristallise sous la forme hexagonale L'3. Pour le β - Ta_2C_x les atomes de carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédriques du sous réseau métallique hexagonal compact (figure 1.9). La phase α - Ta_2C_x est ordonnée de manière à ce qu'alternativement, selon l'axe c, une couche de ces sites soit vide et la suivante totalement occupée par les atomes de carbone (figure 1.8) [59, 60].

Les principales propriétés du carbure stœchiométrique Ta_2C sont résumées dans le tableau 1.3.

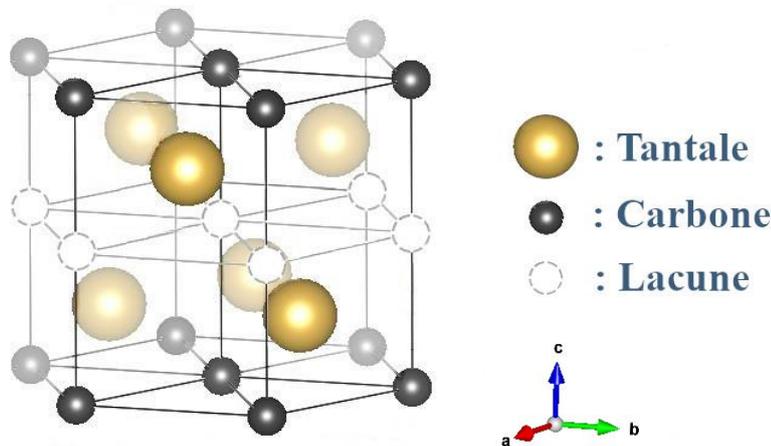


Figure 1.8 : Structure cristalline C6 du α - Ta_2C_x .

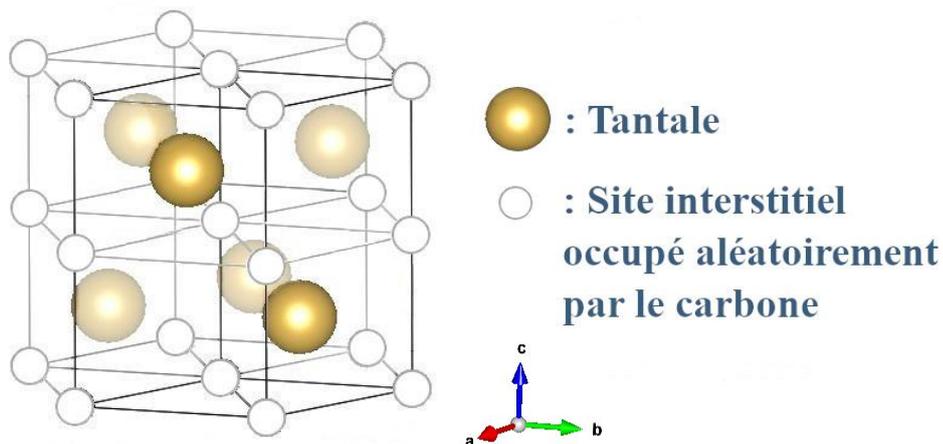
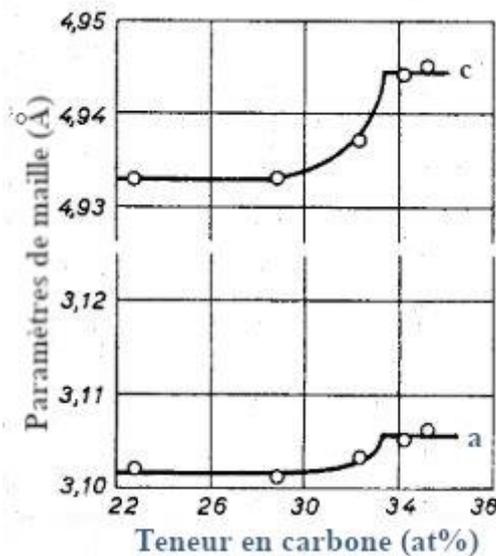


Figure 1.9 : Structure cristalline L'3 du β - Ta_2C_x .

Propriétés	Valeurs [Références]
Température de fusion	$T_f = 3327 \text{ °C}$ [11]
Structure Cristalline à 20 °C	Hexagonale compacte, C6, antitype CdI ₂ [60]
Paramètre de maille à 20 °C	$a = 3,103 \text{ Å}$ [60] $c = 4,938 \text{ Å}$ [60]
Coefficient de dilatation thermique à 20 °C	$\alpha_a = 4,22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [59] $\alpha_c = 2,66 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [59]
Masse volumique à 20 °C	15,1 g/cm ³ [11]
Dureté à 20 °C (recristallisé)	947 HK [58] (charge non précisée)
Module d'Young à 20 °C	530 GPa [61]

Tableau 1.3 : Résumé des propriétés du Ta₂C stœchiométrique.

A l'instar du carbure TaC_x, le Ta₂C_x peut être sous-stœchiométrique avec une concentration en carbone comprise entre 26 % et 33,3 % [13]. Cet écart à la stœchiométrie entraîne une variation des paramètres de maille : celle-ci, quantifiée par Lesser *et al.* [47], est présentée en figure 1.10.

Figure 1.10 : Variation du paramètre de maille du Ta₂C_x en fonction de la teneur en carbone [47].

3. Solution solide de carbone dans le tantale

Pour les faibles teneurs en carbone, ce dernier est en solution solide dans le tantale cristallisé sous forme cubique centrée A2 (figure 1.11) ; il occupe les sites octaédriques du réseau métallique [62].

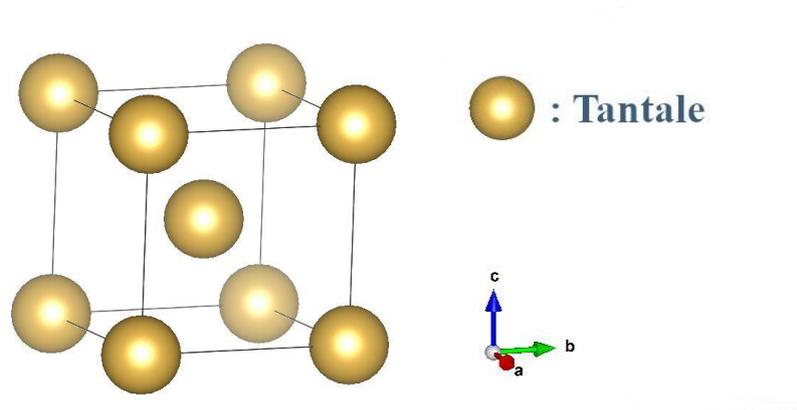


Figure 1.11 : Structure cristalline du Ta(C).

La limite de solubilité du carbone dans le tantalum en fonction de la température a été étudiée par plusieurs auteurs [13, 63-65], le résumé des valeurs expérimentales obtenues entre 1000 °C et 2800 °C est présenté en figure 1.12. Cette limite de solubilité connaît son maximum à la température eutectique (2830 ± 25 °C [9]) avec une valeur de 7,5 % at. [13, 64] puis diminue fortement avec la température, pour atteindre 0,17 % at. à 1500 °C et 0,07 % at. à 1000 °C [63]. A la température ambiante, la limite de solubilité du carbone dans le tantalum n'a pas été étudiée précisément. Cependant, une étude de Powers *et al.* [66] portant sur les pics de friction interne du tantalum en fonction de la teneur en carbone et en azote permet d'estimer la limite de solubilité du carbone dans le tantalum à température ambiante entre 0,045 % at. et 0,075 % at. .

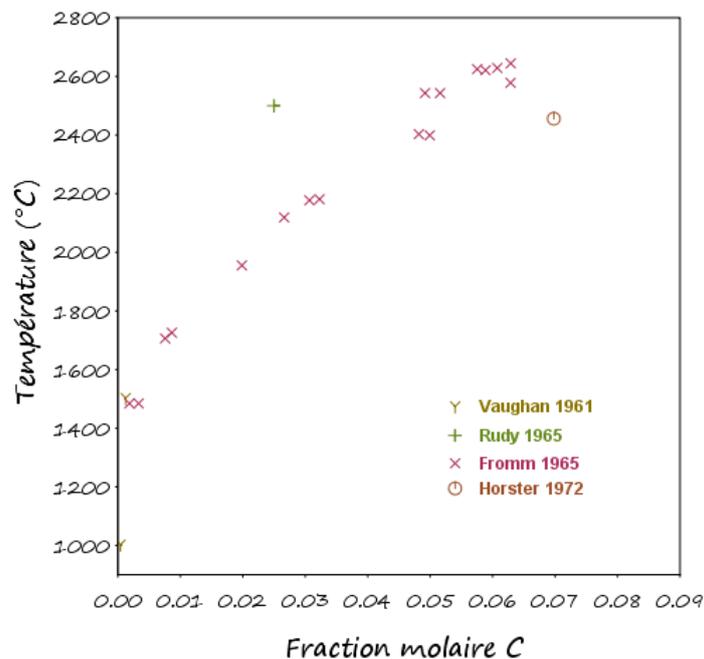


Figure 1.12 : Limite de solubilité du carbone dans le tantalum [13, 63-65].

D'autre part Vaughan *et al.* [63] ont montré que le paramètre de maille évolue de manière non significative en fonction de la teneur en carbone.

4. Autres carbures

Deux autres carbures sont repérés dans le diagramme de phases présenté en figure 1.4 : les phases ζ - Ta_4C_{3-x} et $Ta_6C_{5\pm x}$. Le Ta_4C_{3-x} a été décrit notamment par Rudy *et al.* [13], Brizes *et al.* [67], Lipatnikov *et al.* [68] et Gusev *et al.* [48], c'est une phase intermédiaire entre le TaC_x et le Ta_2C_x qui cristallise sous forme trigonale et qui est stable entre 300 K et 2400 K [48]. Le $Ta_6C_{5\pm x}$, quant à lui, est issu de l'ordonnancement à grande distance du TaC_x . Il peut être obtenu par un refroidissement lent de cette dernière phase depuis 1600 K avec une vitesse de refroidissement comprise entre 0,15 K/min et 0,25 K/min [69]. Ces deux phases n'ont pas été repérées dans le cadre de la présente étude.

B. Morphologie des couches

Dans le cas d'une cémentation basse pression du tantale, la morphologie des couches obtenues par Cotton [70] est présentée sur la figure 1.13.

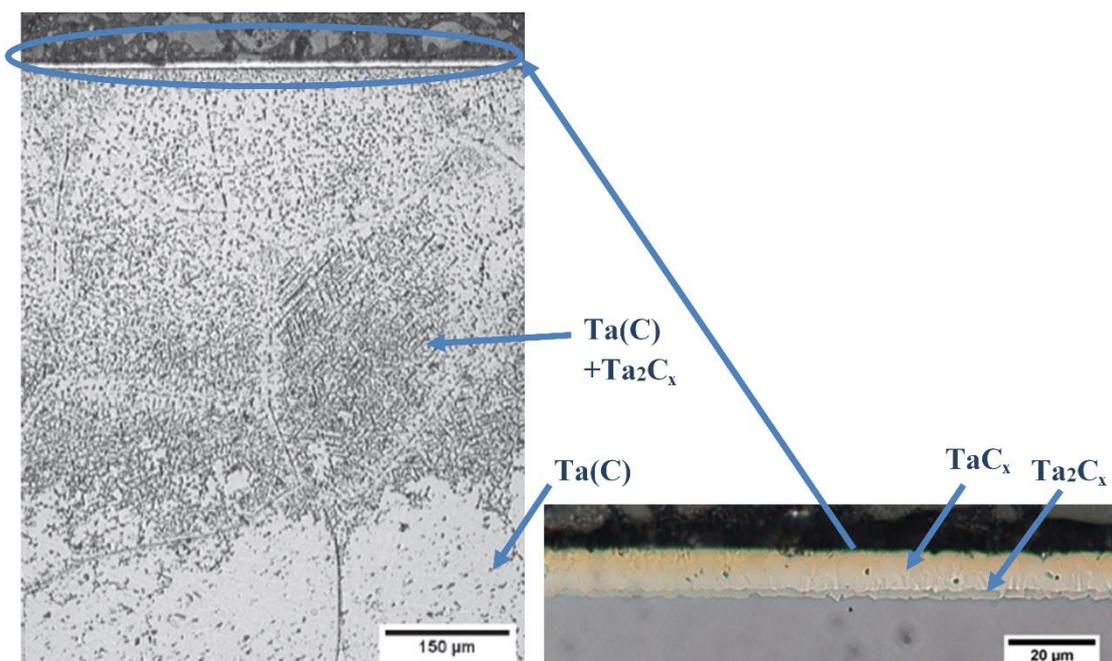


Figure 1.13 : Morphologie des couches de carbures obtenues sur un échantillon de tantale cémenté 4 h à 1600 °C. Attaque au mélange HF/HNO₃ à gauche et attaque à la silice colloïdale à droite [70].

La figure 1.13 montre qu'après cémentation, la double couche de surface est homogène en épaisseur et est constituée de TaC_x pour la partie supérieure de couleur dorée et de Ta_2C_x dans la partie inférieure qui est de couleur gris-argenté. La double couche a une épaisseur de l'ordre de la dizaine de micromètres pour des traitements de cémentation à 1600 °C pendant

4 h. En revanche, sous ces couches denses de carbures, une couche de tantale saturé en carbone contenant des précipités de Ta_2C_x est présente : elle possède une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres.

C. Croissance des couches pendant la cémentation

Lors de la cémentation du tantale, le Ta_2C_x est formé par enrichissement en carbone de la matrice tantale et le TaC_x se forme par enrichissement en carbone du Ta_2C_x . La cémentation conduit alors à la formation d'une double couche à la surface d'une matrice tantale contenant du carbone en solution solide. L'évolution de la concentration en carbone en fonction de la profondeur pendant le traitement de cémentation est présentée en figure 1.14 ; les concentrations indiquées correspondent aux limites des phases à la température de cémentation et peuvent être obtenues à partir du diagramme de phases Ta-C.

Lors du refroidissement après le traitement de cémentation, la limite de solubilité du carbone dans le tantale chute avec la température, une partie de la matrice tantale sature donc en carbone et des carbures Ta_2C_x apparaissent. Ainsi, après refroidissement une couche de tantale saturé en carbone avec des précipités de Ta_2C_x notée $Ta(C)+Ta_2C_x$ peut être observée. L'évolution de la concentration en carbone en fonction de la profondeur, et la définition des couches TaC_x , Ta_2C_x et $Ta(C)+Ta_2C_x$ sont présentées en figure 1.14 ; la concentration $C_{lim20^\circ C}$ correspond à la limite de solubilité du carbone dans le tantale à température ambiante.

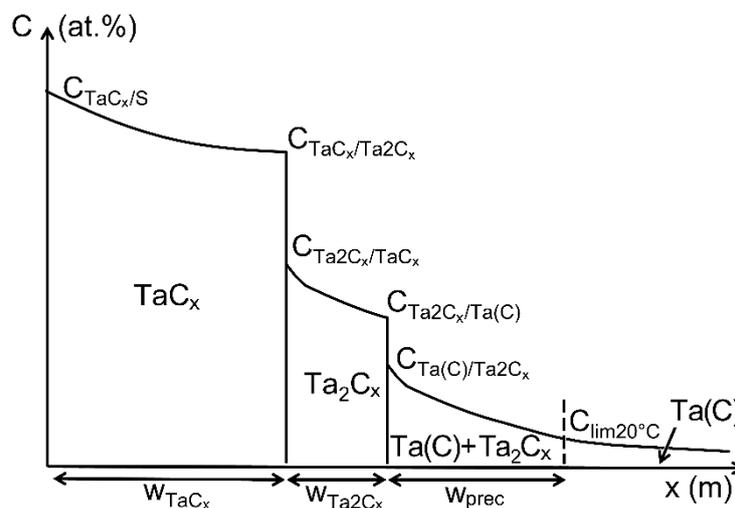


Figure 1.14 : Profil de concentration en carbone après cémentation en fonction de la profondeur.

Pendant la cémentation, la diffusion du carbone est considérée comme unidirectionnelle et répond aux lois de Fick présentées dans les équations (1.1) et (1.2).

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

Où J est le flux de matière exprimé en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, c la concentration en carbone en mol.m^{-3} , x la profondeur dans la phase en m, D le coefficient de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, et t le temps de diffusion en s.

Bien que au sein des couches et de la matrice il y ait un gradient de concentration en carbone, le coefficient de diffusion du carbone dans chaque phase peut être considéré comme constant en fonction de la concentration en carbone [25, 30, 32, 70, 71]. Il est cependant dépendant de la température selon l'équation (1.3).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.3)$$

Avec D_0 une constante en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, E l'énergie d'activation en J.mol^{-1} , T la température en K et R la constante des gaz parfaits valant $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La solution aux deux équations de Fick dans chacune des couches de surface et dans la matrice est donnée par l'équation (1.4) :

$$c(x_i, t_{cem}) = A_i + B_i \cdot \text{erf}\left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_i \cdot t_{cem}}}\right) \quad (1.4)$$

Avec $c(x_i, t_{cem})$ la concentration en carbone (% at.) à la profondeur x_i (m) pour un temps de cémentation t_{cem} (s), D_i le coefficient de diffusion du carbone dans la phase i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), et, A_i et B_i des constantes (% at.) définies à partir des conditions aux limites. $i = 1$ pour la couche de TaC_x , $i = 2$ pour la couche de Ta_2C_x et $i = 3$ pour la matrice avec du carbone en solution solide.

De plus, pendant la cémentation la croissance des couches suit l'équation (1.5) :

$$w_i = \sqrt{k_i \cdot t_{cem}} \quad (1.5)$$

Avec $i = (1, 2)$, w_i l'épaisseur de la couche i (m) et k_i le coefficient de croissance de la couche i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Les coefficients de croissance des couches suivent également une loi d'Arrhenius et s'expriment selon l'équation (1.6).

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.6)$$

Avec k_0 une constante en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, E l'énergie d'activation en J.mol^{-1} , T la température en K et R la constante des gaz parfaits valant $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Cotton [70] a montré que la croissance de la couche de Ta(C)+Ta₂C_x répond également au modèle de croissance parabolique en suivant l'équation (1.7) :

$$w_{prec} = \sqrt{k_{prec} \cdot t_{cem}} \quad (1.7)$$

Avec w_{prec} l'épaisseur de la couche de précipités (m) et k_{prec} son coefficient de croissance (m².s⁻¹) qui s'écrit également sous la forme présentée dans l'équation (1.6).

L'ensemble des résultats obtenus pour les coefficients de croissance des couches TaC_x et Ta₂C_x a été regroupé par Cotton [70] et est présenté dans la figure 1.15.

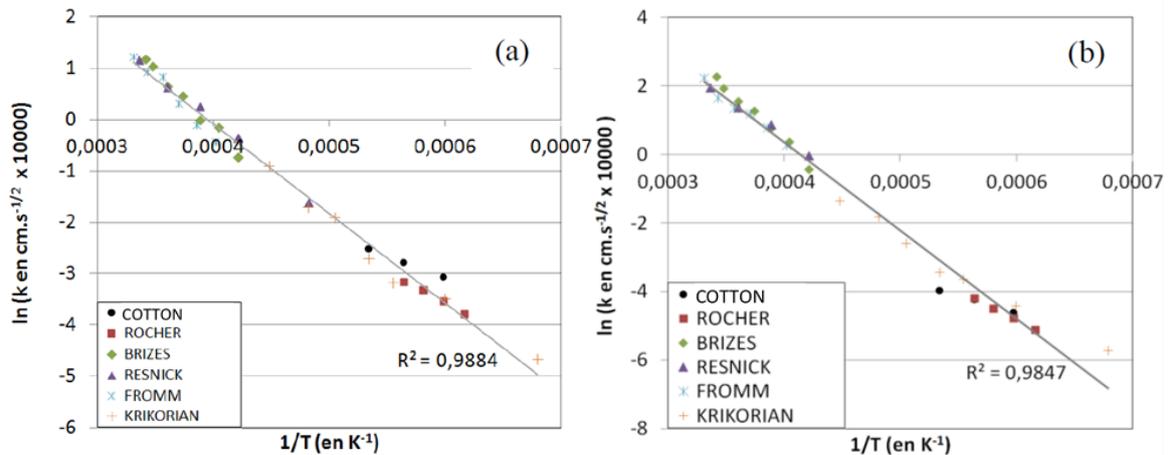


Figure 1.15 : Comparaison réalisée par Cotton [70] entre les différents coefficients de croissance k_{TaCx} (a) et k_{Ta2Cx} (b) relevés dans la littérature [25, 26, 30, 32, 37] et mesurés par Cotton [70].

Cette dernière figure présente un bon alignement des mesures expérimentales de la littérature. Le tracé des droites de tendance permet d'obtenir, pour les coefficients de croissance des couches de TaC_x et de Ta₂C_x, les paramètres rassemblés dans le tableau 1.4.

	Constante k_0 ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	Energie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2
k_{TaCx}	$3,6406 \cdot 10^9$	290790	0,9884
k_{Ta2Cx}	$6,6581 \cdot 10^{12}$	428586	0,9847

Tableau 1.4 : Paramètres des lois de croissance des couches de TaC_x et de Ta₂C_x obtenus à partir de l'ensemble des données de la littérature [25, 26, 30, 32, 37, 70].

Cependant, la présente étude utilise le même procédé de traitement que Cotton [70]. C'est pour cette raison que les paramètres de croissance des couches de TaC_x et de Ta₂C_x pendant la cémentation du tantale pur considérés dans cette étude sont ceux mesurés par Cotton [70]. Ces paramètres sont présentés dans le tableau 1.5.

	Constante k_o ($\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$)	Energie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2
k_{TaC_x}	201600	141200	1
$k_{\text{Ta}_2\text{C}_x}$	63250	168100	0,996

Tableau 1.5 : Paramètres des lois de croissance des couches TaC_x et Ta_2C_x obtenus par Cotton [70].

En ce qui concerne le coefficient de croissance de la couche de précipités de Ta_2C_x , Cotton [70] a obtenu les paramètres suivants : $k_o=4,19\cdot 10^{15} \mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ et $E=3,83\cdot 10^5 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec un $R^2=0,925$. Cependant, la détermination de ces paramètres a été faite par ajustement du modèle parabolique de l'équation (1.7) aux valeurs expérimentales, sans tenir compte de l'enrichissement en carbone qui a lieu pendant la montée en température du four avant le début de la cémentation. En effet, l'enceinte du four en graphite libère un peu de carbone pendant la phase de montée en température. Ce qui fait que l'enrichissement du tantale en carbone démarre un peu avant l'injection du gaz carburant qui définit le début de la séquence de cémentation. C'est pour cette raison que les paramètres du coefficient de croissance de la couche de précipités ont été réajustés en s'affranchissant de l'enrichissement décrit précédemment. Ceux-ci sont présentés dans le tableau 1.6.

	Constante k_o ($\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$)	Energie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2
k_{prec}	$9,53\cdot 10^{15}$	$3,98\cdot 10^5$	0,956

Tableau 1.6 : Paramètres de la loi de croissance de la couche de $\text{Ta}(\text{C})+\text{Ta}_2\text{C}_x$ recalculés à partir des données expérimentales de Cotton [70].

D. Traitement de diffusion et disparition des couches

La cémentation des échantillons peut être suivie par un traitement de diffusion, généralement effectué à la même température que la cémentation. Ce traitement permet au carbone de diffuser depuis la surface vers le cœur de l'échantillon sans nouvel apport en surface. Ceci conduit donc à la disparition progressive des couches de TaC_x et de Ta_2C_x . Pratiquement, cette étape est réalisée en mettant les échantillons sous une cloche en tantale afin de s'affranchir d'un enrichissement en carbone non souhaité apporté par l'enceinte du four.

Dans un premier temps, la couche de TaC_x diminue au profit de la couche sous-jacente de Ta_2C_x . L'interface $\text{TaC}_x/\text{Ta}_2\text{C}_x$ se rapproche donc de la surface. Cependant, Cotton [70] a montré que tant que la couche de TaC_x est présente, cette couche est alors la source de carbone pour la couche sous-jacente, l'interface $\text{Ta}_2\text{C}_x/\text{Ta}(\text{C})$ continue donc de se déplacer vers le cœur de l'échantillon avec les mêmes cinétiques que pendant la cémentation. Ceci se traduit par l'équation (1.8) :

$$w'_{TaCx} + w'_{Ta_2Cx} = (\sqrt{k_{TaCx}} + \sqrt{k_{Ta_2Cx}}) \times \sqrt{t_{cem} + t_{rec}} \quad (1.8)$$

Avec w'_i l'épaisseur de la couche i (m) pour un temps de cémentation t_{cem} (s) suivi d'un temps de recuit à même température d'une durée t_{rec} (s), et k_i le coefficient de croissance de la couche i ($m^2 \cdot s^{-1}$).

Une fois que la couche de TaC_x a totalement disparu, la couche de Ta_2C_x décroît à son tour et devient la source de carbone qui contribue à l'enrichissement de la matrice.

Les profils de concentration en carbone en fonction de la profondeur et le déplacement des interfaces pendant différents stades de recuit sont schématisés en figure 1.16.

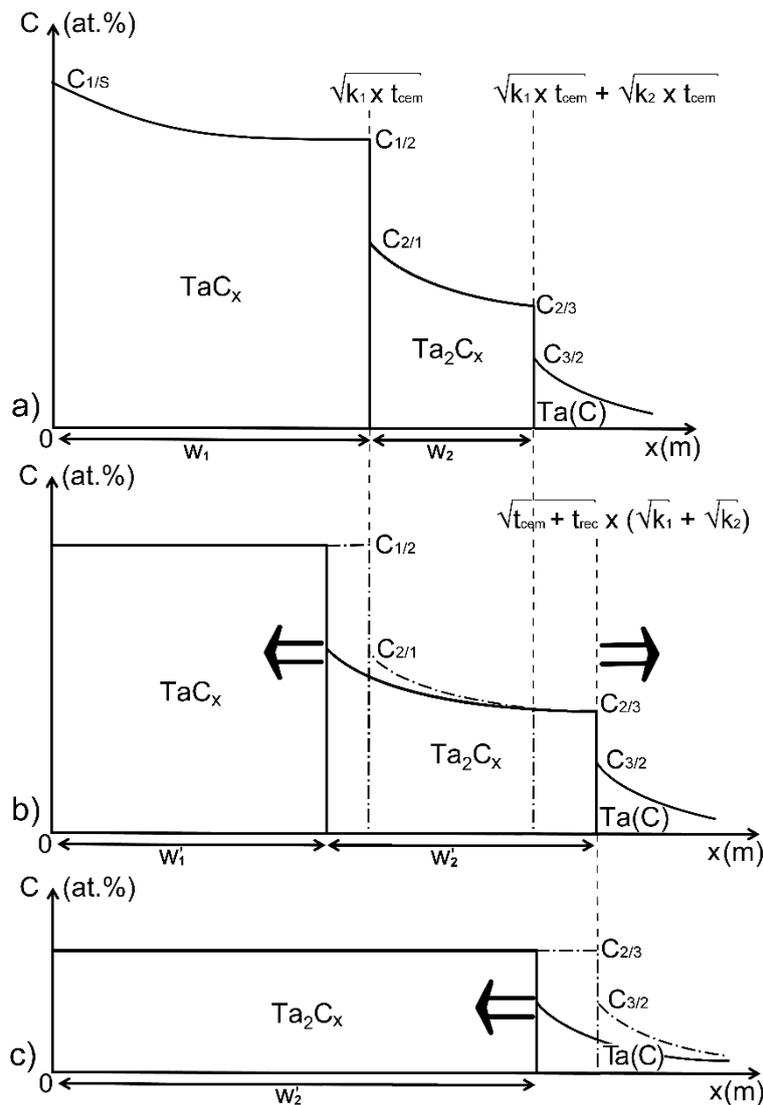


Figure 1.16 : Profils de concentration en carbone en fonction de la profondeur et pour différents stades de recuit : fin de traitement de cémentation sans recuit (a), cémentation suivi d'un traitement de diffusion pour lequel TaC_x est encore présent (b), cémentation suivi d'un traitement de diffusion prolongé pour lequel tout le TaC_x est consommé (c) [72].

La figure 1.16 a) représente le profil obtenu après cémentation. La figure 1.16 b) représente la première phase du recuit où la couche TaC_x est encore présente. Cependant, n'ayant plus d'apport de carbone en surface la concentration en carbone de la couche de TaC_x s'homogénéise et la couche disparaît progressivement pour enrichir en carbone la couche de Ta_2C_x qui croît. Sur la figure 1.16 c), la couche de TaC_x a totalement disparu. La couche de Ta_2C_x n'a donc plus d'apport en carbone ; sa concentration en carbone s'homogénéise et la couche disparaît progressivement pour enrichir la matrice en carbone. Pour des recuits suffisamment longs, la couche de Ta_2C_x disparaît totalement.

En ce qui concerne l'épaisseur de la couche de précipités, Cotton [70] a montré une accélération des cinétiques de croissance avec les recuits par rapport à la cémentation. Ceci est présenté dans la figure 1.17 où les épaisseurs de précipités sont mesurées pour des traitements à 1600 °C de cémentation et de cémentation suivis de recuits. Cotton [70] explique cela par le fait que les précipités formés pendant le refroidissement après cémentation ne se dissolvent pas immédiatement pendant le recuit. Ceci implique une concentration en carbone plus faible dans la matrice au début du recuit qu'à la fin de la cémentation. Par conséquent, le gradient de concentration en carbone entre la couche de Ta_2C_x et la matrice est alors plus fort en début de recuit qu'à la fin de la cémentation ; ce qui entraîne un flux de carbone plus important dans la matrice.

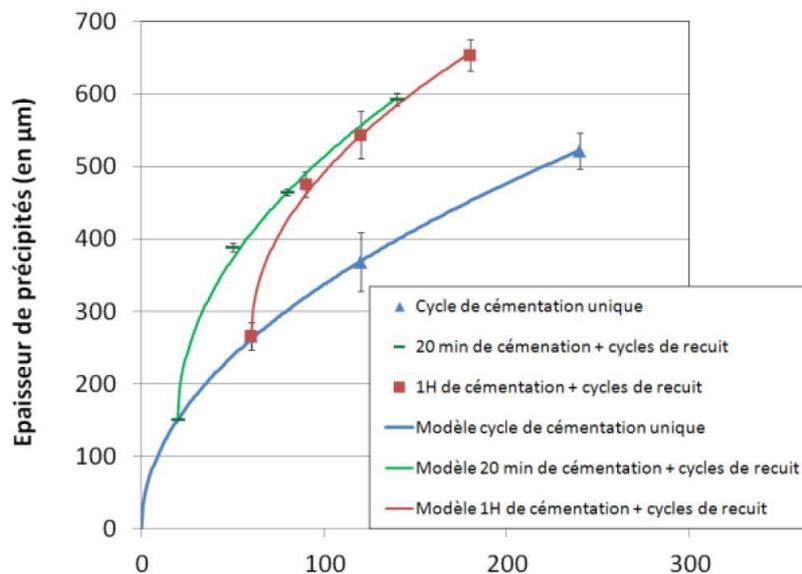


Figure 1.17 : Comparaison de cinétiques de croissance de la couche de précipités entre des essais de cémentation et des essais de cémentation suivis de recuits, par Cotton [70].

IV. Cémentation d'un alliage de tantale

A. Choix de l'alliage de tantale

Dans la littérature, on relève que lors de la cémentation des alliages tantale-tungstène, la taille de grain est plus stable que pour le tantale pur et la diffusion du carbone est plus rapide tout en favorisant une précipitation du Ta_2C_x aux joints de grains [10, 30, 32, 70]. Rocher a également montré dans sa thèse [32] que l'ajout de 10 % en masse de tungstène en solution solide dans le tantale favorise la croissance de la couche de TaC_x pour toute température de traitement, alors que l'ajout de 2,5 % en masse de tungstène n'améliore cette croissance que pour des températures supérieures à 1440 °C. De plus, ces alliages ont une meilleure résistance mécanique que le tantale pur à haute température, cependant l'usinabilité est diminuée [10]. Ainsi l'addition de tungstène permet de diminuer les temps d'enrichissement en carbone pour obtenir les couches carburées de surface, tout en augmentant les propriétés mécaniques des pièces réalisées et en améliorant la densité de précipités de Ta_2C_x aux joints de grains. Le diagramme de phases du système Ta-W est présenté en figure 1.18 ; ce dernier montre une solubilité parfaite entre le tantale et le tungstène.

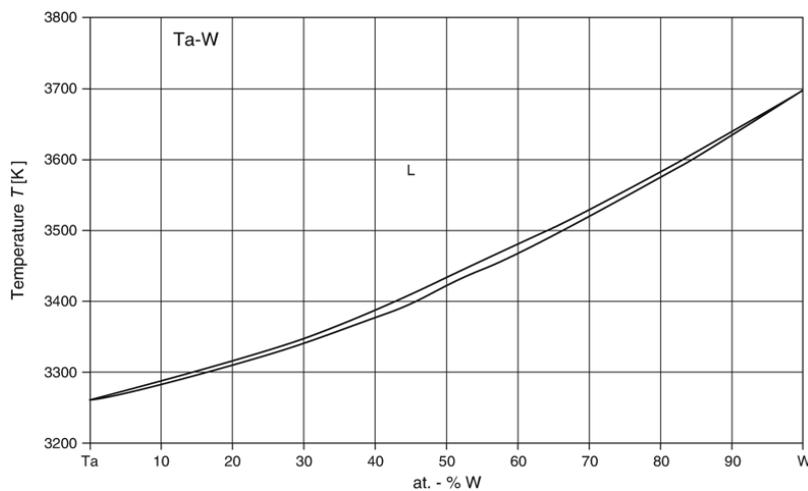


Figure 1.18 : Diagramme de phases du système Ta-W [73, 74]

Le tantale dopé à l'yttrium a également été envisagé dans cette étude afin de stabiliser la taille de grain [10, 75] et ainsi d'augmenter la densité de joints de grains par rapport au tantale pur pour faciliter la diffusion du carbone au sein des pièces cémentées.

Cependant, au vu des difficultés d'approvisionnement de tantale dopé en yttrium dans les faibles quantités nécessaires à cette étude, et compte tenu des nombreux avantages accordés par les alliages de tantale-tungstène, cette thèse s'est portée sur l'étude de la cémentation de l'alliage TaW2,5% (Ta97,5wt.% - W2,5wt.%).

B. Présentation des phases du système tantale-tungstène-carbone

Le diagramme de phases du système W-C a récemment été revu par Kurlov *et al.* [76]. Ce système présente les phases W(C), W_2C_x , WC_{1-x} , WC et le graphite. Ce diagramme est présenté en figure 1.19.

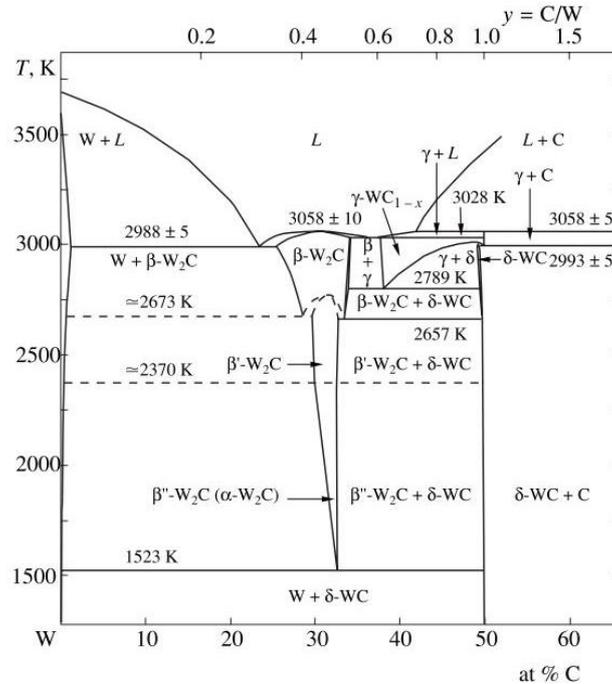


Figure 1.19 : Diagramme de phases W-C publié par Kurlov *et al.* [76] où $y=C/W$.

Le carbure WC est un composé stœchiométrique, il cristallise sous forme hexagonale B_h présentée sur la figure 1.20.

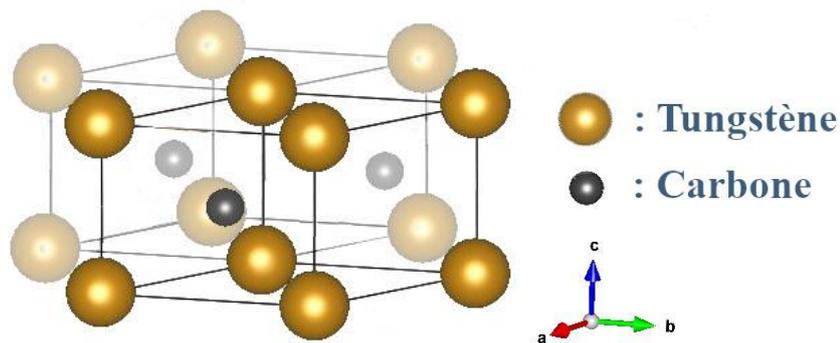


Figure 1.20 : Structure cristalline du WC.

A l'inverse, le carbure WC_{1-x} permet une sous-stœchiométrie, il possède la même structure cristalline que le TaC_x (cubique faces centrées $B1$ type NaCl), cependant il n'est stable que pour des températures comprises entre 2789 K et 3058 K [76]. Le tungstène cristallise sous la forme cubique centrée $A2$ de la même manière que le tantale. Enfin, le carbure W_2C_x n'est

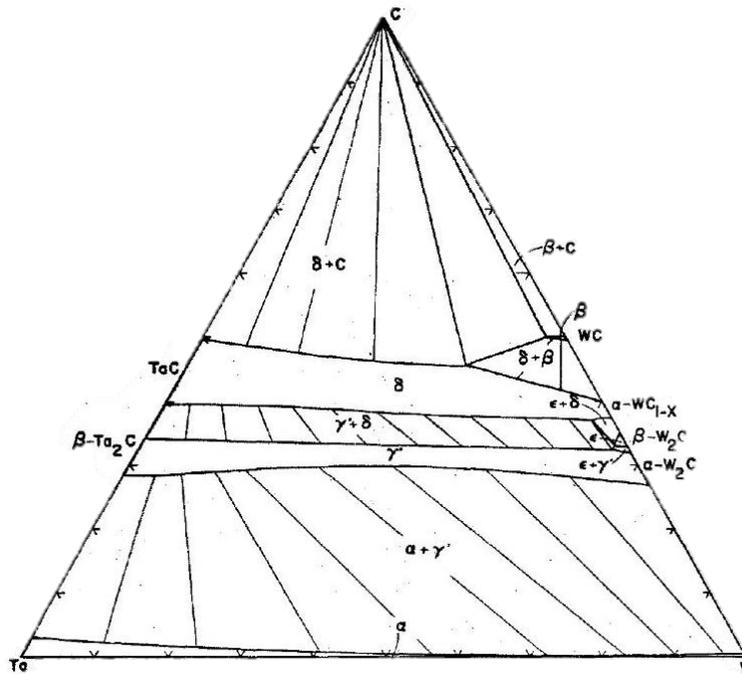


Figure 1.22 : Coupe isotherme à 2650 °C du diagramme de phases Ta-W-C élaboré par Rudy [77].

C. Morphologie des couches cémentées

La cémentation de l'alliage TaW2,5% a été principalement étudiée par Krikorian *et al.* [30] et Rocher [32] qui ont montré des différences de morphologie des couches obtenues pour cet alliage par rapport au tantale pur. Une micrographie réalisée par Rocher [32] sur un échantillon de TaW2,5% cémenté 18 h à 1500 °C par cémentation atmosphérique au méthane est présentée en figure 1.23.

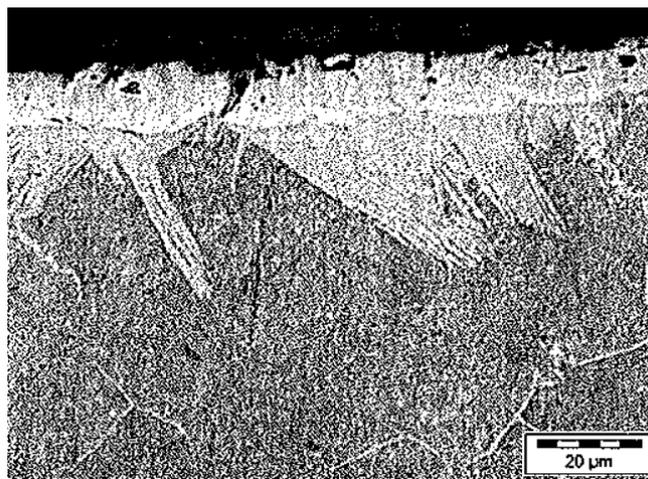


Figure 1.23 : Morphologie des couches obtenues par cémentation d'un échantillon de TaW2,5% à 1500 °C pendant 18 h [32].

La micrographie en figure 1.23 montre la présence de deux couches après cémentation du TaW2,5%. A l’instar de la cémentation du tantale pur, Rocher a identifié par DRX les carbures MC et M₂C. Cependant, la différence notable avec la cémentation du tantale pur réside dans les morphologies des couches : la couche de MC possède une épaisseur moins stable et la couche de M₂C croît sous forme lamellaire ainsi que plus profondément dans la matrice [32]. De plus, les précipités de M₂C semblent favorisés aux joints de grains.

Rocher [32] a montré que cette structure lamellaire ne provient pas d’une décomposition eutectoïdale. Des mesures de concentration de l’élément tungstène au sein de la couche lamellaire ont montré une plus faible proportion de tungstène dans les lamelles de M₂C qu’entre les lamelles. Ceci est en accord avec la description du diagramme de phases Ta-W-C de Wallace [78]. Ce dernier explique la formation des lamelles de M₂C par la diffusion latérale du tungstène. En effet, cet élément possède une limite de solubilité plus faible dans les lamelles de M₂C que dans la matrice de TaW. Le tungstène migre donc perpendiculairement au flux de carbone, ce qui engendre la structure lamellaire [78].

D. Croissance des couches pendant la cémentation

Les cinétiques de croissance des couches ont été étudiées par Rocher [32]. Cependant, compte tenu de l’irrégularité de la couche lamellaire, son étude ne porte que sur la couche de TaC_x. Cette couche croît de la même manière que pour la cémentation du tantale pur, c’est-à-dire en suivant une loi de croissance parabolique. Les coefficients de croissance obtenus par Rocher sont présentés dans le tableau 1.7.

	Constante k_o ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	Energie d’activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R ²
k_{MC}	$1,5668 \cdot 10^{10}$	313800	0,951

Tableau 1.7 : Paramètres de la loi de croissance de la couche de carbures MC obtenus d’après l’étude de Rocher [32].

Lors des traitements de diffusion sans nouvel apport de carbone, Rocher [32] a constaté la disparition progressive de la couche de carbures MC au profit de la couche de carbures M₂C, puis une disparition de la couche de M₂C sous la forme d’une dispersion d’îlots de M₂C dans la matrice TaW. Cependant, les cinétiques de disparition des couches n’ont pas été étudiées.

V. Références bibliographiques

- [1] A. Audion and P. Piantone, “Panorama 2011 du marché du tantale,” 2012.
- [2] C. Frondel, “Non-existence of native tantalum,” *Am. Mineral.*, vol. 47, no. 5–6, p. 786, 1962.
- [3] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 92nd Edition, CRC Press, 2011.
- [4] A. J. Padilla, “Tantalum,” in *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, no. février, 2019, p. 164–165.
- [5] Bureau de Recherches Géologiques et Minières, “Le tantale (Ta) – éléments de criticité,” 2015.
- [6] N. A. Mancheri *et al.*, “Resilience in the tantalum supply chain,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 129, no. October 2017, p. 56–69, 2018.
- [7] C. Reichl, M. Schatz, and G. Zsak, *World Mining Data 2018*, vol. 33, no. Minerals Production. 2018.
- [8] A. Robin, “Corrosion behaviour of tantalum in sodium hydroxide solutions,” p. 37–42, 2003.
- [9] E. K. Storms, “The refractory carbides,” *New york Acad. Press*, p. 82–93, 1967.
- [10] S. M. Cardonne, P. Kumar, C. A. Michaluk, and H. D. Schwartz, “Tantalum and its alloys,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 13, no. 4, 1995.
- [11] D. R. Lide, “CRC Handbook of Chemistry and Physics,” *CRC Press*, p. 790, 2004.
- [12] F. H. Ellinger, “The tantalum-carbon system,” *Trans. ASM*, p. 89–104, 1942.
- [13] E. Rudy and D. P. Harmon, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part I Volume V, 1965.
- [14] J. J. Senkevich, T. Karabacak, D. Bae, and T. S. Cale, “Formation of body-centered-cubic tantalum via sputtering on low-k dielectrics at low temperatures,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 24, no. 2, p. 534–538, 2006.
- [15] S. Mortimer, “Properties of Pure Metals, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,” *ASM Handb.*, vol. 2, p. 1090–1201, 1990.
- [16] Plansee SE, “Material properties of tantalum,” Consulté sur : <https://www.plansee.com/en/materials/tantalum.html>. (Accès : 05-04-2019).
- [17] W. Koster, “Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitäts Modulus reiner Metalle,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 39, p. 1–9, 1948.
- [18] Roskill Informations Services, *The economics of tantalum (10th edition)*. 2009.
- [19] A. Robin, “Corrosion Behavior of Niobium , Tantalum and their Alloys in Boiling Sulfuric Acid Solutions,” vol. 15, p. 317–323, 1997.
- [20] A. Robin and J. L. Rosa, “Corrosion behavior of niobium , tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions,” vol. 18, p. 13–21, 2000.

- [21] J. Black, “Biological performance of tantalum,” *Clin. Mater.*, vol. 16, p. 167–173, 1994.
- [22] B. R. Levine, S. Sporer, R. A. Poggie, C. J. Della Valle, and J. J. Jacobs, “Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery,” *Biomaterials*, vol. 27, p. 4671–4681, 2006.
- [23] P. Stratton, “Roskill: Outlook for The Global Tantalum Market,” *2nd Int. Tin Tantalum Semin. New York, December 11th 2013*, p. 15, 2013.
- [24] W. Lengauer, “Multiphase reaction diffusion in transition metalcarbon and transition metalnitrogen systems,” *J. Alloys Compd.*, vol. 229, no. 1, p. 80–92, 1995.
- [25] W. F. Brizes, “Diffusion of carbon in the carbides of tantalum,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 26, p. 227–231, 1968.
- [26] E. Fromm, E. Gebhardt, and U. Roy, “Diffusion des Kohlenstoffs in den Karbidphasen des Tantals,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 57, p. 808–811, 1966.
- [27] D. Rafaja, W. Lengauer, and H. Wiesenberger, “Non-metal diffusion coefficients for the Ta–C and Ta–N systems,” *Acta Mater.*, vol. 46, no. 10, p. 3477–3483, 1998.
- [28] P. J. Rodriguez, “Characterization and refinement of carbide coating formation rates and dissolution kinetics in the Ta-C system,” Los Alamos Laboratory, thesis No LA-13173-T, 1996.
- [29] P. C. Lopez, P. J. Rodriguez, and R. A. Pereyra, “Packed bed carburization of tantalum and tantalum alloy,” US005916377A, 1999.
- [30] N. H. Krikorian, T. C. Wallace, R. Krohn, and M. G. Bowman, “The formation of carbide surfaces on tantalum and tantalum-tungsten alloys,” Los Alamos National Laboratory, 1968.
- [31] Z. Zhao *et al.*, “Fabrication of TaC coating on tantalum by interstitial carburization,” *J. Alloys Compd.*, vol. 790, no. 06, p. 189–196, 2019.
- [32] M. Rocher-Bakour, “Carburation d’un métal réfractaire et de ses alliages : mécanismes et modélisation,” doctoral thesis, ENSMSE; INPG, 2002.
- [33] M. Rocher-Bakour, P. Goeriot, and J. Dhers, “Modelling of the growth of carbide layers in tantalum,” *Key Eng. Mater.*, vol. 206–213, p. 527–530, 2002.
- [34] J. A. H. de Pruneda, “Reusable crucible for containing corrosive liquids,” 5383981, 1993.
- [35] G. Hörz, K. Lindenmaier, and R. Klais, “High-temperature solid solubility limit of carbon in niobium and tantalum,” *J. Less-Common Met.*, vol. 35, p. 97–105, 1974.
- [36] A. Chrysanthou and P. Grieveson, “The behaviour of tantalum in the presence of CO and CO/CO₂ mixtures at elevated temperatures,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 194, p. L11–L14, 1995.
- [37] R. Resnick, R. Steinitz, and L. Seigle, “Determination of diffusivity of carbon in tantalum and columbium carbides by layer-growth measurements,” *Trans. Metall. Soc. aime*, vol. 233, no. October, p. 1915–1918, 1965.
- [38] A. TARDIF, J. M. MICHEL, and J. WACH, “Cinétique de décomposition du pentane sous 10^{-5} - 10^{-7} torr à la surface de tantale et de ses carbures Ta₂C et TaC, entre 1300 et

- 2300K,” *Surf. Sci.*, vol. 26, p. 255–268, 1971.
- [39] G. Hörz and K. Lindenmaier, “The carburization of refractory metals in hydrocarbons,” in *4. annual spring meeting of the Metallurgical Society of AIME, Boston, Massachusetts, USA, 8 May 1972*, p. 168–181, 1973.
- [40] G. J. Santoro and H. B. Probst, “An explanation of microstructures in the tantalum-carbon system,” *Adv. X-ray Anal.*, vol. 7, p. 126–135, 1963.
- [41] D. Cotton, P. Jacquet, S. Faure, and V. Vignal, “Epitaxial Growth of Tantalum Carbides by Low Carbon Flow Carburizing,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 192, p. 170–180, 2017.
- [42] A. Raveh *et al.*, “Determination of diffusivity of carbon in tantalum and columbium carbides by layer-growth measurements,” *Thin Solid Films*, vol. 392, p. 56–64, 2001.
- [43] A. Raveh, A. Rubinshtein, M. Weiss, M. H. Mintz, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, “Ta-C micro-composite material formed by heat treatment of plasma carburized layer,” *Thin Solid Films*, vol. 466, p. 151–157, 2004.
- [44] A. Rubinshtein, R. Shneck, A. Danon, J. Hayon, S. Nathan, and A. Raveh, “Surface treatment of tantalum to improve its corrosion resistance,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 302, p. 128–134, 2001.
- [45] C. F. Zalabak, “The melting points of tantalum carbides and of tungsten,” Report No. NASA-TN-D-761, 1961.
- [46] R. V. Sara, C. E. Lowell, and R. T. Dolloff, “Research Study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures,” Report No. WADDTR60-140, Part IV, 1963.
- [47] R. Lesser and G. Brauer, “Karbidphasen des Tantals,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 49, p. 622–626, 1958.
- [48] A. I. Gusev, A. S. Kurlov, and V. N. Lipatnikov, “Atomic and vacancy ordering in carbide ZETA-Ta₄C_{3-x} (0.28<x<0.40) and phase equilibria in the Ta-C system,” *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 11, p. 3234–3246, 2007.
- [49] G. V. Samsonov, V. G. Grebenkina, and V. S. Klimenko, “Coefficient of thermal-expansion of refractory compounds,” *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 10, p. 643–647, 1971.
- [50] H. L. Brown, P. E. Armstrong, and C. P. Kempter, “Elastic Properties of Some Polycrystalline Transition-Metal Monocarbides,” *J. Chem. Phys.*, vol. 45, no. 2, p. 547–549, 1966.
- [51] A. L. Bowman, “The variation of lattice parameter with carbon content of tantalum carbide,” *J. Phys. Chemistry*, vol. 65, p. 1596–1598, 1961.
- [52] E. Rudy, F. Benesovsky, and E. Rudy, “Untersuchungen im System Tantal-Wolfram-Kohlenstoff,” *Monatshefte für Chemie*, vol. 93, no. 3, p. 693–707, 1962.
- [53] V. I. Smirnova and B. F. Ormont, “The structure and limits of homogeneity of tantalum carbides,” *Dokl. Akad. Nauk*, vol. 96, p. 557–560, 1954.
- [54] H. Bittner and H. Goretzki, “Magnetische Untersuchungen der Carbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC,” *Monatshefte für Chemie*, vol. 93, no. 5, p. 1000–1004, 1962.

- [55] G. J. Santoro, "Variation of some properties of tantalum carbide with carbon content," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 227, no. December, p. 1361–1368, 1963.
- [56] C. P. Kempter and M. R. Nadler, "Thermal decomposition of niobium and tantalum monocarbides," *J. Chem. Phys.*, vol. 32, no. 5, p. 1477–1481, 1960.
- [57] D. J. Rowcliffe and W. J. Warren, "Structure and properties of tantalum carbide crystals," *J. Mater. Sci.*, vol. 5, p. 345–350, 1970.
- [58] G. V. Samsonov and V. B. Rukina, "Microhardness and electrical resistance of tantalum carbide in their homogeneous region," *Dopovidi Akade Nauk Ukr.*, vol. 3, p. 247–249, 1957.
- [59] B. Lönnberg, "Thermal expansion studies on the subcarbides of group V and VI transition metals," *J. Less-Common Met.*, vol. 120, p. 135–146, 1986.
- [60] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, and E. K. Storms, "The Crystal Structures of V_2C and Ta_2C ," *Acta Crystallogr.*, vol. 19, p. 6–9, 1965.
- [61] M. C. Teague, G. E. Hilmas, and W. G. Fahrenholtz, "Mechanical properties of reactively processed W/ Ta_2C -based composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 11, p. 2197–2201, 2010.
- [62] U. Dahmen, "Microstructures and phase transformations in interstitial alloys of tantalum," Lawrence Berkeley National Laboratory, Thesis No LBNL Paper LBL-8661, 1979.
- [63] D. A. Vaughan, O. M. Stewart, and C. M. Schwartz, "Determination of interstitial solid-solubility limit in tantalum and identification of the precipitate phases," Report No. BMI-1472 UC-25, 1960.
- [64] E. Fromm and U. Roy, "The high-temperature solid solubility limit of carbon in tantalum," *J. Less-Common Met.*, no. 8, p. 73–75, 1965.
- [65] H. Hörster, E. Kauer, F. Kettel, and A. Rabenau, "Étude des transformations cristallines à haute température au-dessus de 2000 K," in *Colloque International CNRS*, p. 39–46, 1972.
- [66] R. W. Powers and M. V. Doyle, "Carbon tantalum internal friction peak," *J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 2, p. 255–258, 1957.
- [67] W. F. Brizes and J. M. Tobin, "Isolation of the Zeta Phase in the System Tantalum-Carbon," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, no. 2, p. 115–116, 1967.
- [68] V. N. Lipatnikov and A. I. Gusev, "Atomic-vacancy ordering in the carbide phase ζ - Ta_4C_{3-x} ," *Phys. Solid State*, vol. 48, no. 9, p. 1634–1645, 2006.
- [69] V. N. Lipatnikov and A. A. Rempel, "Formation of the incommensurate ordered phase in TaC_y carbide," *J. Exp. Theor. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 7, p. 326–330, 2005.
- [70] D. Cotton, "Etude de formation d'hémicarbure de tantale (Ta_2C) par l'intermédiaire d'un procédé de cémentation sous pression réduite," thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2015.
- [71] R. Resnick and L. Seigle, "The Diffusion of Carbon in Tantalum Monocarbide," *Trans. Metall. Soc. aime*, vol. 236, no. december, p. 1732–1738, 1966.

- [72] L. Carette, P. Jacquet, D. Cotton, V. Vignal, and S. Faure, “(TaC/Ta₂C) bilayer formed on carburized and annealed tantalum; development of a numerical growth model,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 467–468, p. 84–88, 2019.
- [73] L. Kaufman, P. E. A. Turchi, W. Huang, and Z. Liu, “Thermodynamics of The Cr-Ta-W System by Combining the Ab Initio and Calphad Methods,” *Calphad*, vol. 25, no. 3, p. 419–433, 2002.
- [74] F. Predel, “Phase diagram of Ta-W (tantalum-tungsten) system,” in *Physical Chemistry Vol 12D*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [75] L. D. D. Kirkbride, J. A. A. Basmajian, D. R. R. Stoller, W. E. E. Ferguson, R. H. H. Perkins, and D. N. N. Dunning, “The effect of yttrium on the recrystallization and grain growth of tantalum,” *J. Less Common Met.*, vol. 9, no. 6, p. 393–408, 1965.
- [76] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, “Tungsten carbides and W-C phase diagram,” *Inorg. Mater.*, vol. 42, no. 2, p. 121–127, 2006.
- [77] E. Rudy, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part II Volume VIII, 1966.
- [78] T. C. Wallace, “Diffusion and chemical kinetics related to problems in high-temperature chemistry of the refractory carbides,” *Fundam. Asp. Refract. Compd. Plenum Publ. Corp, New York*, p. 133–154, 1968.

Chapitre 2

Protocoles expérimentaux

L'ensemble des informations nécessaires à la compréhension et à la reproduction des résultats expérimentaux est regroupé dans ce chapitre. Ainsi, la caractérisation de la matière utilisée et la préparation des échantillons pour les essais seront présentées dans un premier temps. Les procédés utilisés pour les cémentations et les recuits seront ensuite détaillés. Enfin, l'analyse des échantillons après traitement thermochimique sera décrite, notamment la préparation des échantillons étudiés et les techniques d'analyses elles-mêmes.

Une des techniques d'analyses est la diffraction des rayons X (DRX) qui permet de caractériser les structures cristallographiques de surface. Puis sur les coupes des échantillons, des techniques d'analyses topographiques telles que la microscopie optique et opto-numérique ont été utilisées afin d'étudier la croissance des carbures dans la profondeur des échantillons. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier plus finement la microstructure des couches de carbures et du substrat. Enfin, des analyses complémentaires ont pu être employées, notamment l'analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) afin d'obtenir des informations sur la répartition des phases et sur l'orientation cristalline des couches de carbures et du substrat sous-jacent.

I. Caractérisation de la matière utilisée et préparation des échantillons

Dans le cadre de cette étude, l'alliage de tantale employé est le TaW2,5% (Ta97,5wt.% - W2,5wt.%). La matière utilisée est une tôle de dimension 250 x 350 x 2 mm approvisionnée par Goodfellow.

A. Analyse de la matière utilisée

La composition de cette tôle a été analysée par GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) afin de quantifier les éléments de Li à U au niveau ppm-ppb avec des incertitudes de mesure de $\pm 20\%$ du ppb massique au % massique. L'analyse GDMS est réalisée en pulvérisant l'échantillon grâce à un plasma d'argon qui ionise également les atomes extraits. Ces ions sont alors identifiés et quantifiés par spectrométrie de masse. Les éléments suivants ont ainsi été quantifiés par analyse GDMS : Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Si, Ti, Y, Zn, Zr.

Pour quantifier le tungstène et le niobium, la technique ICP (Inductively Coupled Plasma) a été utilisée car elle offre des incertitudes associées aux mesures de $\pm 5\%$ pour les teneurs supérieures à 1 % et de $\pm 10\%$ pour les teneurs inférieures à 1 %. L'analyse ICP se fait par la mise en solution puis la vaporisation et l'ionisation des échantillons sous plasma d'argon induit. Les ions sont alors analysés par Spectrométrie de Masse (MS) ou en utilisant leurs raies d'émission par Spectrométrie à Emission Optique (OES).

Enfin pour les éléments légers C, H, O et N, l'analyse IGA (Instrumental Gas Analysis) a été employée ; elle permet un seuil de détection de l'ordre du ppm et des incertitudes de mesures de 0,5 %. L'analyse IGA pour l'azote, l'oxygène et l'hydrogène consiste à chauffer sous gaz inerte et à fondre les échantillons dans des creusets en graphite afin d'analyser les gaz alors dégagés (H₂, N₂, CO et CO₂). L'oxygène est quantifié par infrarouge, l'hydrogène et l'azote le sont par conductivité thermique à l'aide d'un catharomètre. Quant au carbone, il est quantifié par détection infrarouge du CO et CO₂ libérés lors de la combustion de l'échantillon solide sous oxygène pur. Cette dernière a lieu dans le creuset en céramique placé dans un four à induction à haute fréquence.

Le dosage des éléments de la matière utilisée dans cette étude est présenté dans le tableau 2.8.

Elément	Concentration (ppm massique)	Elément	Concentration (ppm massique)	Elément	Concentration (ppm massique)
Ta	Matrice	Na	<0,01	Co	<0,001
W	2,65 % mas.	Mg	0,002	Ni	0,04
Nb	0,181 % mas.	Al	0,09	Cu	0,67
		Si	0,03	Zn	<0,005
C	12	K	<0,01	Y	<0,001
N	8,6	Ti	0,007	Zr	0,58
O	120	Cr	0,08	Mo	59
S	0,10	Mn	<0,005	Cd	<0,05
H	<0,5	Fe	0,14	Pb	<0,005

Tableau 2.8 : Dosage des éléments légers et des impuretés.

On peut noter que les teneurs en impuretés sont très faibles (< 12 ppm), à l'exception du molybdène (59 ppm), de l'oxygène (120 ppm) et du niobium qui est présent de manière significative (0,181 % mas.). Cependant, le niobium est une impureté classique du tantale et les concentrations mesurées respectent la spécification ASTM B708-12 (R05252) relative à l'alliage étudié.

B. Préparation des échantillons en vue des traitements thermochimiques

Les échantillons étudiés ont été obtenus à partir de la tôle de TaW par découpe à l'aide d'une tronçonneuse Lamplan MM825 et suivant les dimensions 15 x 15 x 2 mm. Pour chaque échantillon, une des grandes faces a également été polie miroir afin d'obtenir une surface peu rugueuse et de faciliter ainsi les mesures des épaisseurs de couches de carbures après traitement. Le polissage a été réalisé à la polisseuse automatique Buelher MetaServ 250 selon la procédure décrite dans le tableau 2.9.

	Lubrifiant	Moyen abrasif	Force appliquée	Temps	
Vitesse de rotation = 300tr/min	Eau	Papiers SiC	P80	10 N	15 s
			P180	10 N	15 s
			P240	10 N	15 s
			P400	10 N	1 min
			P600	10 N	1 min
			P1200	15 N	1 min
			P2400	15 N	1 min
			P4000	20 N	5 min
	Lubrifiant base aqueuse et alcool	Feutres et suspension diamantée 6 µm	20 N	5 min	

Tableau 2.9 : Gamme de polissage avant traitement thermochimique.

Enfin, avant les traitements thermochimiques, les échantillons sont rincés avec de l'éthanol puis passés dans un bain à ultrasons afin d'éliminer au maximum les résidus de polissage.

II. Procédés de cémentation et de recuit BMI

Les traitements thermochimiques sont réalisés dans un four de modèle BMICRO du fabricant BMI Fours Industriels. Ce four permet d'effectuer des cémentations basse pression, des carbonitrurations, ainsi que des recuits sous vide primaire.

A. Four de traitement

Ce four est piloté par un automate dans lequel l'utilisateur programme des cycles par l'intermédiaire d'une interface homme-machine de type GRAPHTIL. Ce dernier permet de préciser de nombreux paramètres tels que les rampes de montée en température, la température et les temps de traitement, la pression et les débits des gaz, le niveau de vide et les conditions de refroidissement. Un schéma d'ensemble du four est présenté sur la figure 2.24.

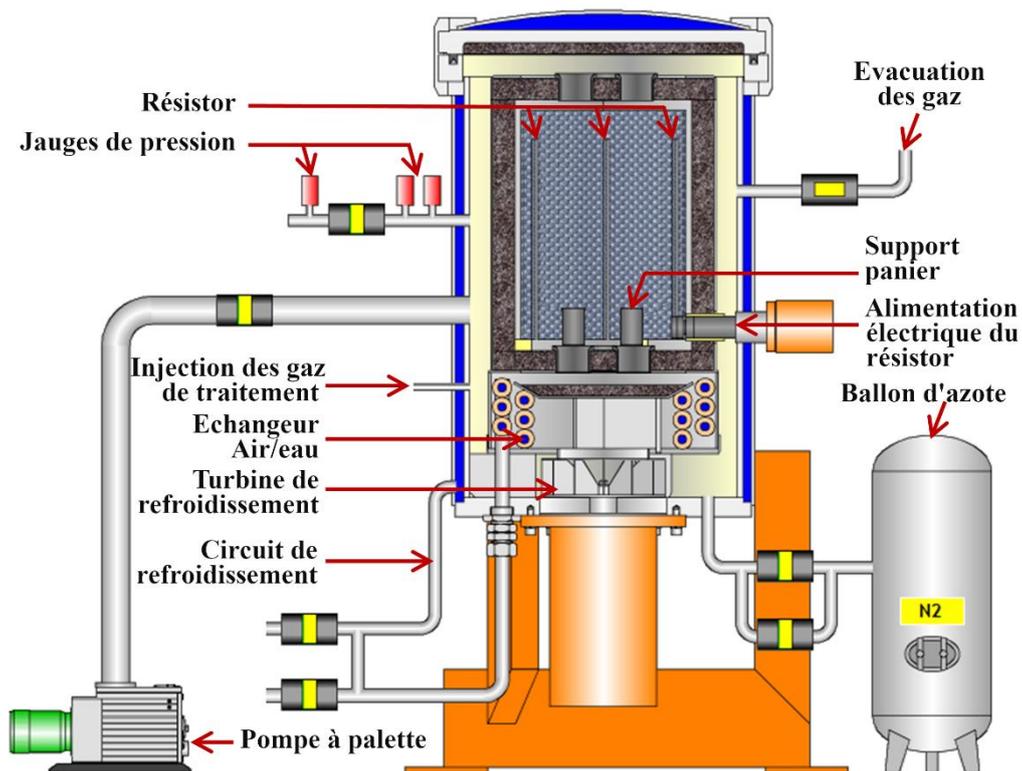


Figure 2.24 : Schéma d'ensemble de four BMICRO.

La température maximale d'utilisation de ce four étant de 1600 °C, celui-ci est composé de deux enceintes : une enceinte intérieure en graphite chauffée par un résistor également en

graphite, et une enceinte extérieure. Cette dernière enceinte est également la carcasse du four, elle est refroidie par une circulation d'eau au sein de sa double paroi en acier.

L'intérieur du four possède également un système de refroidissement afin d'offrir la possibilité de réaliser des trempes au diazote. Pour cela, du diazote est injecté sous pression ajustable (jusqu'à 5 bars) à l'intérieur de l'enceinte et est brassé par une turbine en étant refroidi par un échangeur air/eau.

Le four permet aussi de mettre l'enceinte sous vide primaire jusqu'à 8.10^{-3} mbar. Il est doté pour cela d'une pompe à palettes et d'un piège à huile disposé entre la pompe et l'enceinte.

Enfin, l'injection de gaz tels que l'éthylène, le dihydrogène, le diazote ou l'ammoniac sous pressions et débits contrôlables est assurée par différentes jauges de pression (Pirani, Baratron et Manomètre) et des débitmètres massiques. Les gaz utilisés dans cette étude sont de l'azote 4.5 ($N_2 \geq 99,995\%_v$, $O_2 \leq 5\text{ ppm}_v$, $H_2O \leq 5\text{ ppm}_v$), de l'hydrogène 4.5 ($H_2 \geq 99,995\%$, $O_2 \leq 5\text{ ppm}_v$, $H_2O \leq 5\text{ ppm}_v$, $N_2 \leq 60\text{ ppm}_v$) et de l'éthylène 3.5 ($C_2H_4 \geq 99,95\%$, $O_2 \leq 15\text{ ppm}_v$, $H_2O \leq 10\text{ ppm}_v$, $N_2 \leq 50\text{ ppm}_v$, $C_nH_p \leq 450\text{ ppm}_v$).

B. Conditions des traitements thermochimiques

Pour les traitements des cémentations, les échantillons sont disposés sur un panier en graphite de sorte que leur face polie miroir ne soit pas en contact avec le panier (figure 2.25.a). En effet, Cotton [1] a montré que la face coté panier n'était pas cémentée de façon homogène. Dans cette étude, la cémentation sera étudiée sur la surface non en contact avec le panier qui, elle, subit un apport homogène en carbone.

Pour les traitements de recuits sous vide, les échantillons sont disposés sur une plaque en tantale et sous une double cloche de protection en tantale (figure 2.25.b). En effet, en l'absence de ce dispositif, il a été montré que les échantillons subissent un enrichissement en carbone, celui-ci provenant certainement de la réaction du dioxygène et du dihydrogène résiduels avec le carbone graphite de l'enceinte du four en formant respectivement un mélange CO/CO₂ [2-4] ou du méthane CH₄ [5] qui réagissent ensuite avec le tantale. Ce dispositif permet de supprimer l'effet des pollutions qui réagiront alors préférentiellement sur les surfaces des cloches plutôt que sur les échantillons. Cependant, l'ajout de ce dispositif pour le recuit implique le refroidissement total des échantillons après le traitement de cémentation. Le cycle de recuit ne peut donc pas être réalisé directement dans la continuité du cycle de cémentation sans ouverture de l'enceinte.

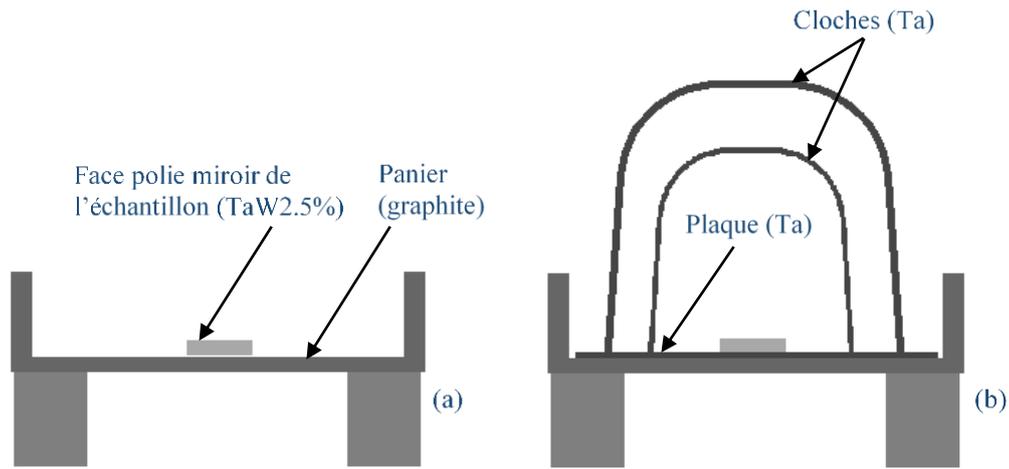


Figure 2.25 : Disposition des échantillons pendant les cémentations (a) et les recuits (b).

Afin de diminuer la quantité de dioxygène résiduelle pendant les traitements, un double pompage est effectué en début de chaque cycle thermochimique. De plus, un palier de 10 minutes à la température de cémentation est effectué avant l'injection de gaz, ceci afin de stabiliser et d'homogénéiser la température dans l'enceinte du four et dans la pièce. Enfin, le refroidissement après traitement se fait sous vide et non sous pression de diazote ; ceci évite la formation potentielle à haute température de nitrures de tantale [6]. Le déroulé des cycles est décrit dans le tableau 2.10 et les figures 2.26 et 2.27.

	Cémentation	Recuit
Étapes des cycles	Pompage jusqu'à 4.10^{-2} mbar	
	Injection de 1 bar de N_2	
	Pompage de l'enceinte jusqu'à 4.10^{-2} mbar	
	Montée en température sous vide avec une rampe de $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
	Maintien à la température de cémentation, sous vide, pendant 10 min	Maintien sous vide à la température de recuit pendant le temps spécifié
	Maintien à la température de cémentation et injection de C_2H_4 sous 6 mbar avec un débit de 20 L/h, pendant le temps de cémentation spécifié	
	Pompage et refroidissement naturel de l'enceinte	

Tableau 2.10 : Descriptif des cycles thermochimiques.

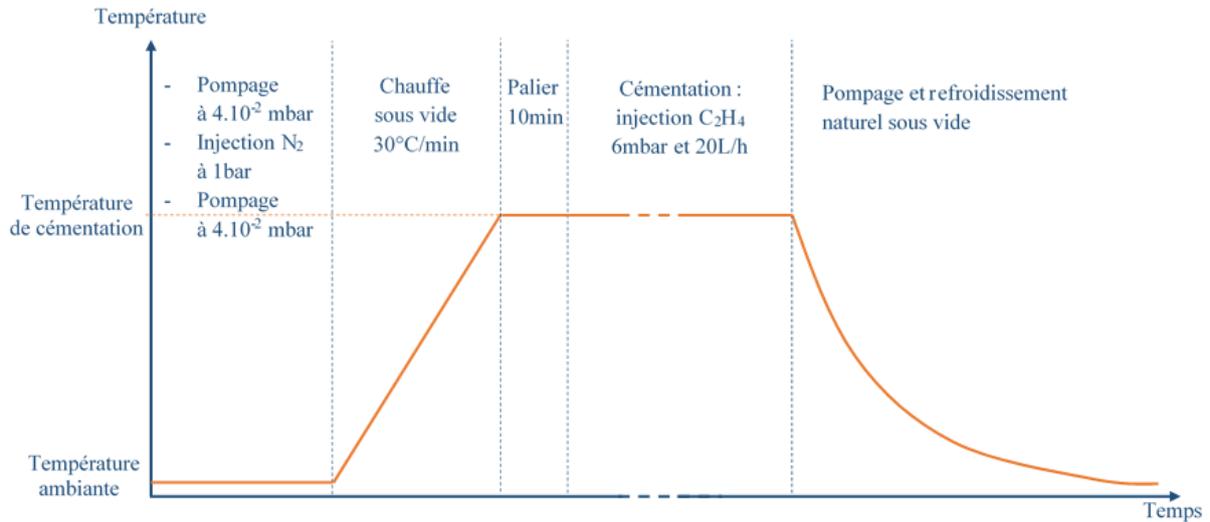


Figure 2.26 : Description des cycles de cémentation.

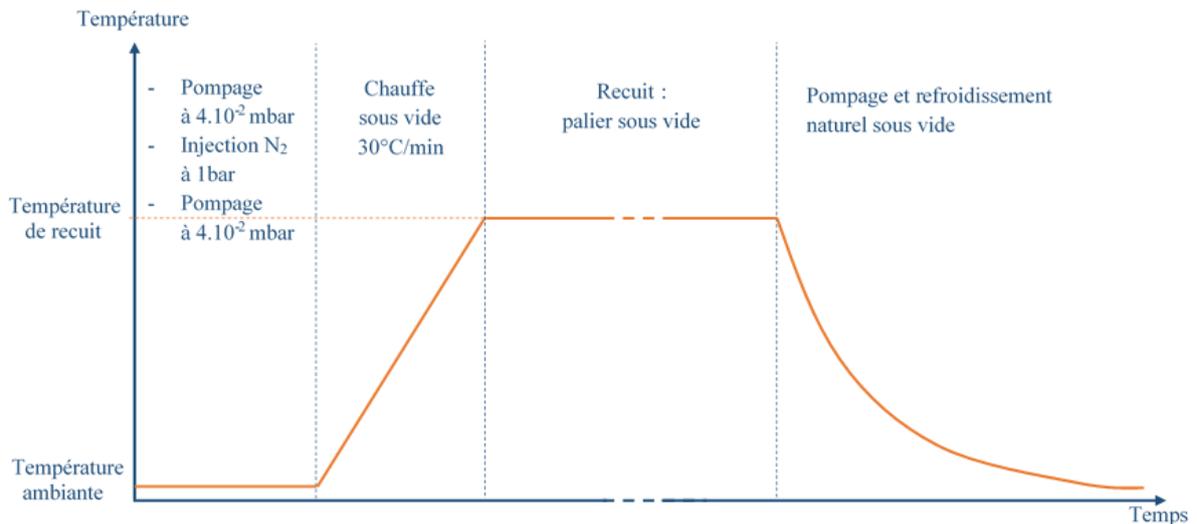


Figure 2.27 : Description des cycles de recuit.

III. Préparation des échantillons avant analyses

Après leurs traitements thermochimiques, les échantillons subissent systématiquement une identification des phases cristallines en surface par analyse DRX. Ils sont ensuite tronçonnés afin de permettre l'observation métallographique sur leur coupe.

A. Découpe des échantillons

Les échantillons sont découpés parallèlement au flux de carbone, c'est-à-dire perpendiculairement à la surface initialement polie miroir. Ceci permet d'observer les microstructures et les carbures formés sous l'effet de ce flux. La découpe est réalisée avec une micro-tronçonneuse Buehler ISOMET4000 avec lubrification aqueuse.

B. Gamme de polissage

1. Polissage des échantillons pour analyses métallographiques

Afin de permettre des observations métallographiques sur la coupe réalisée, celle-ci est polie au sein d'un enrobage époxy contenant du graphite selon la gamme de polissage présentée dans le tableau 2.11. Le polissage est effectué à l'aide d'une polisseuse automatique Buelher MetaServ 250. La dernière étape de polissage – 5 minutes à la silice colloïdale – permet d'atténuer les traces de polissage de l'étape précédente et d'améliorer le contraste entre les phases. En effet, les carbures de tantale sont difficilement observables sans cette dernière étape de polissage.

	Lubrifiant	Moyen abrasif	Force appliquée	Temps	
Vitesse de rotation = 300tr/min	Eau	Papiers SiC	P80	10 N	15 s
			P180	10 N	15 s
			P240	10 N	15 s
			P400	10 N	1 min
			P600	10 N	1 min
			P1200	15 N	1 min
			P2400	15 N	1 min
			P4000	20 N	5 min
	Lubrifiant base aqueuse et alcool	Feutres et suspension diamantée	6 µm	20 N	5 min
			1 µm	20 N	5 min
			1/4 µm	20 N	5 min
	Feutres et silice colloïdale en milieu aqueux		20 N	5 min	

Tableau 2.11 : Gamme de polissage des coupes d'échantillons à analyser.

2. Polissage des échantillons pour analyses EBSD

Pour mener à bien les analyses par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), il est nécessaire de compléter la gamme présentée précédemment par une étape de polissage supplémentaire. Cette étape est réalisée par polissage vibratoire et a pour but de supprimer l'écaillage de la surface généré par les polissages précédents.

C. Attaques métallographiques

Enfin, afin de permettre une observation plus facile des carbures et des joints de grains, des attaques métallographiques peuvent être pratiquées à la suite du polissage.

1. Attaque à la silice colloïdale

Une attaque à la silice colloïdale peut notamment permettre de révéler la microstructure des échantillons. Dans ce but, l'étape de finition à la silice colloïdale effectuée pour le polissage est prolongée pour une durée totale de 20 minutes. Cette attaque génère des différences de

niveaux entre les grains, ce qui crée un contraste entre les grains. L'attaque révèle donc les joints de grains et accentue le contraste entre les phases. Cette attaque sera donc utilisée pour l'étude des couches de carbures en surface et pour observer la microstructure de l'échantillon.

2. Attaque au mélange HF/HNO₃

Une attaque par un mélange d'acide fluorhydrique HF et d'acide nitrique (HNO₃) permet, quant à elle, de révéler les carbures Ta₂C_x présents dans la couche de surface ainsi qu'à cœur de l'échantillon sous forme de précipités. Cette attaque fait également apparaître les joints de grains du TaC_x et de la matrice. En effet, d'après la littérature, ce mélange est le principal réactif d'attaque du tantale, du tungstène et de leurs carbures [7-12]. Cependant, les proportions diffèrent d'une publication à l'autre. Le mélange utilisé pour cette étude est le même que celui décrit dans la thèse de Cotton [7], avec les concentrations volumiques suivantes : 13 % d'HF, 23 % d'HNO₃ et 64 % d'H₂O.

Une attaque de 1 minute avec cette solution permet d'attaquer préférentiellement le Ta₂C_x, que ce soit la couche lamellaire ou bien les précipités à cœur (figure 2.28). Cette attaque ne sera pas pratiquée pour l'étude de la double couche de surface ; elle le sera en revanche pour l'étude de la couche de précipités de Ta₂C_x par microscopie optique en champ sombre.

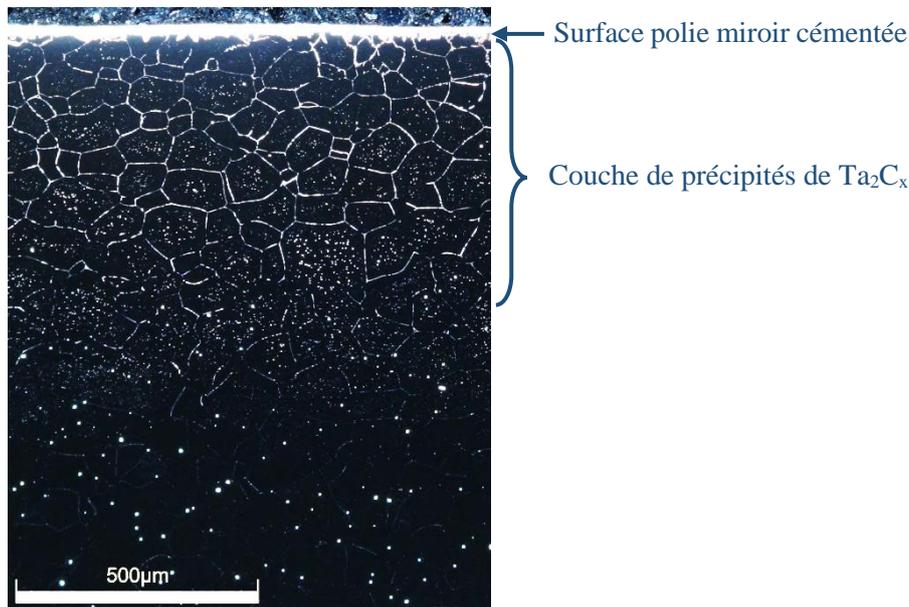


Figure 2.28 : Echantillon de TaW2,5% cimenté 1 h et recuit 30 min à 1600 °C puis attaqué au mélange HF/HNO₃ pour révéler la couche de précipités de Ta₂C_x.

IV. Techniques d'analyses

Les échantillons après traitement sont analysés avec différentes techniques. Dans un premier temps, l'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) est utilisée afin de repérer quelles

phases cristallines sont présentes en surface. Puis après découpe, polissage et potentiellement une attaque métallographique, les échantillons sont analysés par microscopie optique et électronique sur une coupe pour étudier la morphologie des structures formées et les épaisseurs des couches cémentées. Les coupes seront également étudiées par analyse de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) afin de repérer les différentes phases cristallines et d'éventuelles orientations préférentielles.

A. Analyses micrographiques

1. Microscopes optique et opto-numérique

Les coupes des échantillons ont été analysées à l'aide des microscopes métallographiques optique Olympus BX51M et opto-numérique Olympus DSX500. Ce dernier microscope a été principalement utilisé, il permet des grossissements jusqu'à 7211 X avec une reconstruction EFI (Extended Focal Image) ou tridimensionnelle des surfaces. Cette reconstruction 3D des surfaces peut également conduire à des calculs de rugosités.

Les micrographies réalisées ont été analysées à l'aide du logiciel DSX développé par Olympus. Le logiciel ImageJ a également été utilisé. Pour l'étude des couches de précipités, les valeurs ont été obtenues pour chaque échantillon en moyennant 30 mesures d'épaisseurs réparties sur 4 mm d'observation latérale. En ce qui concerne les mesures des épaisseurs des deux couches de surface, celles-ci ont été obtenues pour chaque échantillon à l'aide de huit micrographies ; chacune couvrant latéralement une zone de 125 μm . Pour chaque micrographie, les épaisseurs des couches ont été calculées par mesure de l'aire des couches divisée par la largeur d'observation. Par exemple, la mesure de l'épaisseur de la couche lamellaire est expliquée sur la figure 2.29.

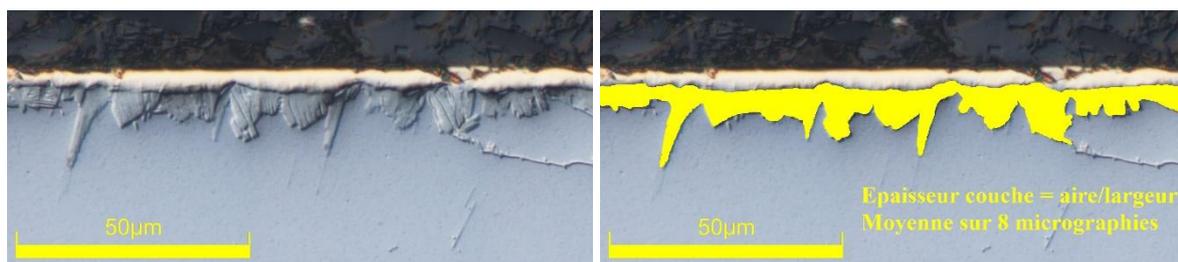


Figure 2.29 : Mesure de l'épaisseur de la couche lamellaire.

Pour une cémentation de 1 h à 1600 °C, la couche de M_2C a une épaisseur moyenne de $7,1 \pm 0,8 \mu\text{m}$, une épaisseur minimum de $1,1 \pm 0,7 \mu\text{m}$ et une épaisseur maximum de $12,2 \pm 5,1 \mu\text{m}$. Ces valeurs correspondent à la moyenne des valeurs moyennes ou extrêmes, obtenues sur huit micrographies couvrant chacune une largeur d'observation de 125 μm . Les erreurs associées aux épaisseurs minimum et maximum sont grandes (respectivement $\pm 64 \%$

et $\pm 42\%$), alors que l'erreur relative de l'épaisseur moyenne est plus faible : $\pm 11\%$. L'épaisseur moyenne traduit directement la quantité de carbures formés et possède une erreur relative plus faible, c'est pourquoi cette grandeur a été choisie pour caractériser la couche de M_2C . Les barres d'erreurs qui seront représentées pour la mesure des épaisseurs des couches correspondent à l'écart type des valeurs obtenues sur les huit micrographies.

2. Mesures de dureté

Afin de caractériser mécaniquement la couche de précipités, un microduromètre automatique Buehler Wilson VH3300 a été utilisé. Celui-ci est doté de deux pénétrateurs, Knoop et Vickers, associés à une cellule de force permettant d'appliquer des charges de 10 gf à 1000 gf. Le pénétrateur Vickers est également associé à une deuxième cellule de force permettant des charges de 1 kgf à 50 kgf.

Pour les mesures dans les couches de précipités, le pénétrateur Vickers a été choisi avec une charge de 200 gf et un temps d'application de 10 secondes. Le choix d'une force importante a été effectué afin d'obtenir des valeurs plus homogènes et moins sensibles à la position de l'indentation par rapport aux précipités.

Afin d'être en mesure de comparer les résultats obtenus après traitement avec l'état initial, des filiations de dureté ont été réalisées sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% non traité. Ces filiations ont donc été réalisées dans les mêmes conditions que pour l'observation des précipités : indenteur Vicker avec une charge de 200 gf. Le résultat de ces filiations de dureté est présenté sur la figure 2.30 : une certaine asymétrie peut-être notée.

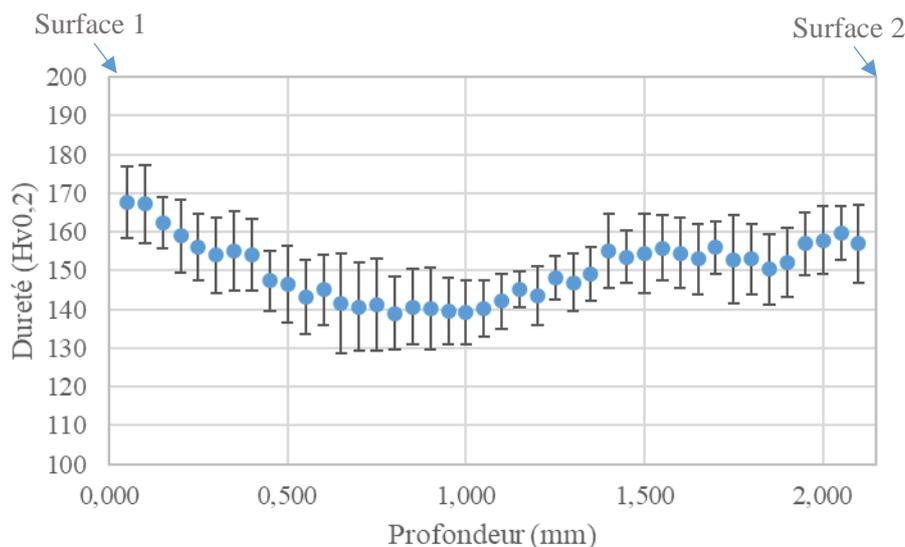


Figure 2.30 : Filiation de dureté sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% non traité.

3. Microscopes électroniques à balayage (MEB)

Afin d'obtenir de plus forts grossissements ou des informations sur les contrastes chimiques, l'ECAM Lyon dispose d'un MEB Philips XL30i doté d'un canon à électrons avec filament de tungstène. Ce microscope possède également une micro-analyse X utilisant la technologie EDS (Energie Dispersive Spectrometrie), qui permet une analyse élémentaire de la matière. Le MEB JEOL JSM-7600F de L'ICB de Dijon possède, quant à lui, un canon à effet de champ (Field Emission Gun) et est couplé à un détecteur EBSD de type TSL EDAX OIM XM. Ce dernier détecteur permet l'analyse des orientations cristallines des échantillons.

B. Caractérisation de l'état de surface

Dans le cadre de l'étude sur l'influence de l'état de surface sur la cémentation, plusieurs états de surface ont été réalisés avec des polissages différents puis cimentés. Les surfaces alors cimentées ont été caractérisées du point de vue de la rugosité et de l'écroûissage.

1. Mesure de rugosité

Les rugosités linéiques des surfaces ont été mesurées suivant la norme NF EN ISO 4288 à l'aide d'un profilomètre à contact direct Mitutoyo SJ-400, muni d'un palpeur conique avec un angle au sommet de 60° et un rayon de courbure de la pointe de 2 µm. Le détecteur associé au palpeur possède une résolution en altitude minimum de 0,000125 µm. Les paramètres qui ont été calculés à partir des profils de rugosité sont Ra et Rz. Sur une longueur de base, Ra correspond à la moyenne arithmétique des écarts à la ligne moyenne alors que Rz correspond à l'amplitude maximale du profil.

2. Quantification de l'écroûissage et de la taille des cristallites

L'écroûissage de la surface a été étudié par le biais de la méthode de Williamson-Hall [13] qui s'appuie sur l'étude de la largeur de pics obtenus par Diffraction des Rayons X. En effet, cette dernière évolue en fonction des déformations internes et de la taille des cristallites. La méthode de Williamson-Hall permet de dissocier l'influence de ces deux paramètres. L'instrument utilisé pour réaliser cette caractérisation est présenté dans le paragraphe suivant.

C. Analyses cristallographiques

1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses DRX permettent de caractériser les composés cristallins de surface et leurs paramètres associés (microdéformation, variation de stœchiométrie...) par l'intermédiaire de la mesure de la variation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. L'instrument utilisé à l'ECAM Lyon est un appareil Inel CPS 120 Co avec un détecteur courbe avec une couverture de 131,5°. Le générateur de rayons X possède une anticathode en cobalt. La longueur d'onde associée est donc $\lambda_{K\alpha 1} = 1,7889 \text{ \AA}$.

D'après Rocher [14], pour un tel dispositif avec un angle d'incidence de 15° , la pénétration des rayons X est de $0,37 \mu\text{m}$ dans le tantale pur, et respectivement $0,45 \mu\text{m}$ et $0,42 \mu\text{m}$ pour le TaC_x et le Ta_2C_x .

Cet appareil permet d'analyser des surfaces de l'ordre du mm^2 avec un temps d'acquisition de 10 minutes pour les échantillons bien cristallisés. Pour détecter des composés présents en faibles proportions, le temps d'acquisition est prolongé afin d'augmenter le ratio signal/bruit et de repérer les pics de faible intensité plus facilement. Les analyses DRX ont été effectuées directement sur la surface polie miroir après cémentation. Le dépouillement des fichiers acquis et l'identification des phases cristallines ont été menés avec le logiciel Match! 3.

2. Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'analyse EBSD a été utilisée afin d'étudier les orientations cristallographiques au sein des phases présentes sur la coupe des échantillons. Ce type d'analyse a été mené sur un MEB FEG JEOL JSM-7600F muni d'un détecteur EBSD de type TSL EDAX OIM XM. L'analyse EBSD est une technique d'extrême surface (quelques dizaines de nanomètres) qui a une résolution latérale pouvant atteindre des valeurs comprises entre 20 nm et 50 nm quand elle est réalisée sur un microscope électronique FEG.

Cette technique d'analyse est décrite de manière précise par Baudin [15]. Un faisceau électronique est envoyé sur l'échantillon ; parmi les électrons diffusés, certains se trouvent en condition de Bragg avec les différentes familles de plans atomiques et diffractent. Pour une famille de plans donnée, les électrons diffractés forment deux cônes qui peuvent être repérés à l'aide d'un écran de phosphore placé à proximité de l'échantillon : l'intersection de ces cônes avec l'écran forme deux lignes de Kikuchi (quasiment droites du fait de la grande ouverture des cônes). Pour un point de mesure, plusieurs familles de plans diffractent simultanément, ainsi plusieurs paires de lignes apparaissent sur l'écran : le diagramme de Kikuchi est alors obtenu en capturant l'image de cet écran avec une caméra à bas niveau de lumière. Ce diagramme est enregistré pour chaque point et sera traité automatiquement par le logiciel OIM Data Collection 6 en indexant les lignes aux familles de plans des phases (indiquées par l'utilisateur) qui correspondent le mieux aux lignes.

Cette analyse permet alors pour chaque point mesuré d'obtenir sa phase et son orientation cristallographique. Des cartographies des orientations cristallines (IPF : Inverse Pole Figure) et des phases peuvent alors être obtenues. Lors de l'analyse des résultats, de nombreuses informations peuvent être extraites : par exemple les joints de grains peuvent être repérés en définissant un seuil de désorientation. Au sein de chaque grain, le GOS (Grain

Orientation Spread) peut également être quantifié, il représente la désorientation moyenne des points au sein d'un même grain et témoigne donc notamment de l'écroutissage.

Un échantillon avant traitement a été analysé par EBSD sur sa coupe afin de connaître au mieux l'état initial. La cartographie IPF obtenue est présentée en figure 2.31. Sur cette cartographie, les joints de grains ont été définis par une désorientation supérieure à 15° et les sous joints de grains par une désorientation comprise entre 5° et 15° .

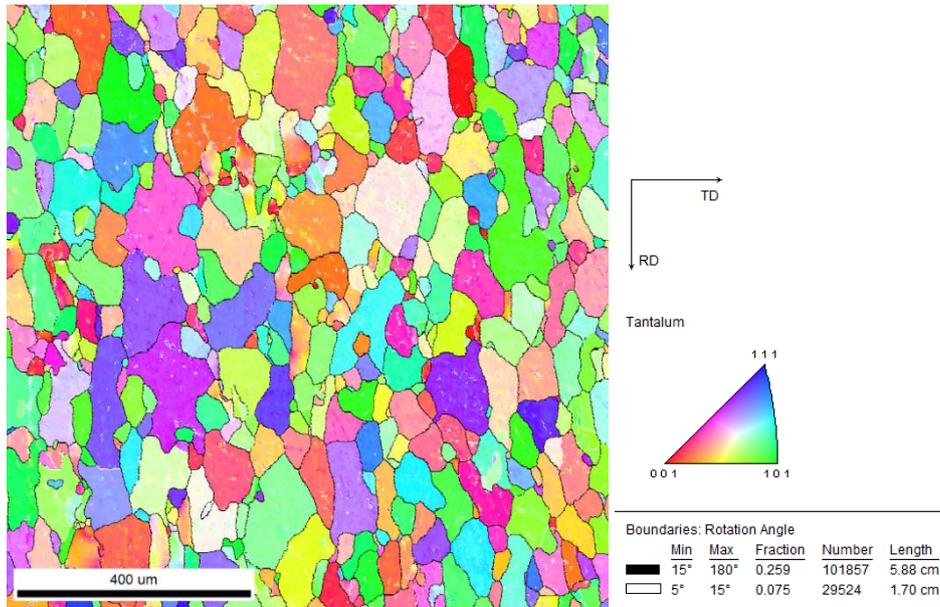


Figure 2.31 : Cartographie IPF sur la coupe d'un échantillon de TaW_{2,5%} non traité.

La cartographie du GOS présentée en figure 2.32 a également été obtenue.

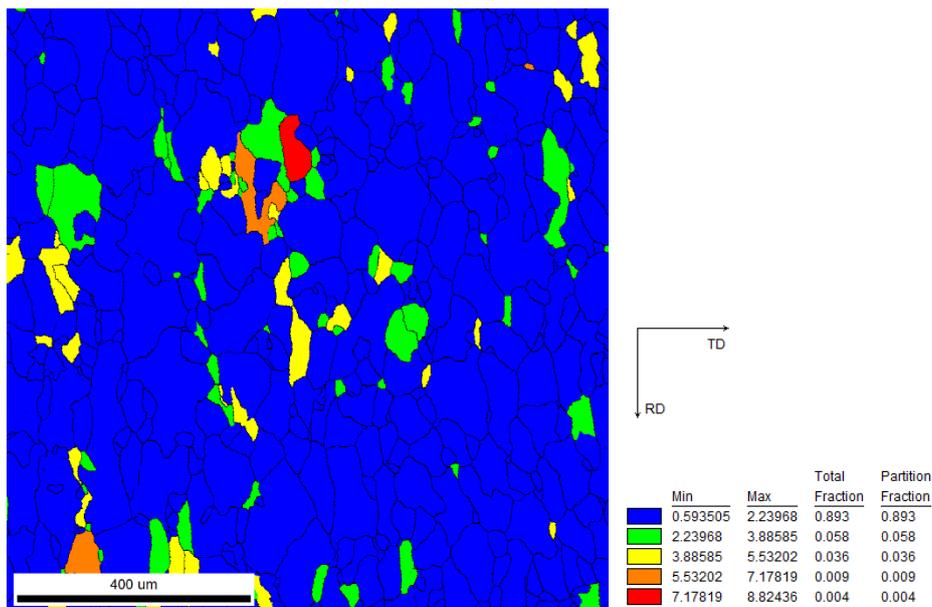


Figure 2.32 : Cartographie GOS sur la coupe d'un échantillon de TaW_{2,5%} non traité.

La figure 2.32 permet de voir qu'une forte désorientation est présente au sein de certains grains. Le matériau utilisé est donc partiellement écroui. Cependant, la majorité des grains possèdent une faible valeur de GOS. Il est donc possible que cette tôle ait été laminée, puis ait subi un traitement thermique de recristallisation, qui n'a pas consommé tout l'écrouissage.

Enfin, à partir de la définition des joints de grains, un histogramme de la taille de grain a pu être élaboré. Celui-ci est présenté en figure 2.33. La valeur médiane du diamètre équivalent des grains est 29,5 μm . 25 % des grains ont un diamètre équivalent inférieur à 16,0 μm et 25 % en ont un supérieur à 47,5 μm .

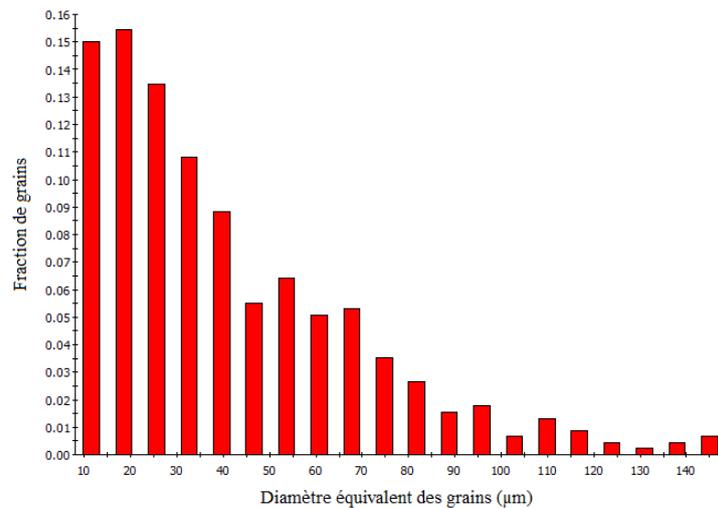


Figure 2.33 : Histogramme de la taille de grain sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% non traité.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, l'ensemble des informations nécessaires à la compréhension et à la reproduction des résultats expérimentaux est regroupé. La matière utilisée a été caractérisée et la préparation des échantillons pour les essais a été présentée. Les procédés utilisés pour les cémentations et les recuits ont également été détaillés. Enfin, la préparation des échantillons avant analyse et les analyses elles-mêmes ont été décrites (DRX, microscopies optique et opto-numérique, MEB, EBSD.).

VI. [Références bibliographiques](#)

- [1] D. Cotton, P. Jacquet, S. Faure, and V. Vignal, “Epitaxial Growth of Tantalum Carbides by Low Carbon Flow Carburizing,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 192, p. 170–180, 2017.
- [2] B. Y. J. R. Arthur, “Reactions Between Carbon and Oxygen,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 47, p. 164–178, 1951.
- [3] A. Chrysanthou and P. Grieveson, “The behaviour of tantalum in the presence of CO and CO/CO₂ mixtures at elevated temperatures,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 194, p. L11–L14, 1995.
- [4] D. Cotton, S. Faure, P. Jacquet, and V. Vignal, “Process for treating a piece of tantalum or of a tantalum alloy,” EP3109339A1, US20160376692 A1, 2016.
- [5] Z. J. Pan and R. T. Yang, “The mechanism of methane formation from the Reaction between graphite and hydrogen,” *J. Catal.*, vol. 123, no. 1, p. 206–214, 1990.
- [6] D. A. Vaughan, O. M. Stewart, and C. M. Schwartz, “Determination of interstitial solid-solubility limit in tantalum and identification of the precipitate phases,” Report No. BMI-1472 UC-25, 1960.
- [7] D. Cotton, “Etude de formation d’hémicarbure de tantale (Ta₂C) par l’intermédiaire d’un procédé de cémentation sous pression réduite,” thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2015.
- [8] W. F. Brizes, “Diffusion of carbon in the carbides of tantalum,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 26, p. 227–231, 1968.
- [9] W. H. Chang, J. W. Clark, and G. D. Oxx Jr, “Tantalum-base alloys,” 3.379.520, 1968.
- [10] G. J. Santoro and H. B. Probst, “An explanation of microstructures in the tantalum-carbon system,” *Adv. X-ray Anal.*, vol. 7, p. 126–135, 1963.
- [11] E. Rudy and D. P. Harmon, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part I Volume V, 1965.
- [12] P. Walker and W. H. Tarn, *Handbook of metals etchants*, CRC Press. 1991.
- [13] G. . Williamson and W. . Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,” *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, p. 22–31, Jan. 1953.
- [14] M. Rocher-Bakour, “Carburation d’un métal réfractaire et de ses alliages : mécanismes et modélisation,” doctoral thesis, ENSMSE; INPG, 2002.
- [15] T. Baudin, “analyse EBSD - Principe cartographies d’orientations,” *Tech. l’ingénieur*, vol. M4138, p. 1–21, 2010.

Chapitre 3

Etude CALPHAD du système Ta-W-C

– Synthèse et constitution d’une base de données – Application à la cémentation de l’alliage TaW2,5%

La caractérisation thermodynamique d’un système se ramène à l’étude de fonctions potentielles des différentes phases de ce système. L’enthalpie libre (énergie de Gibbs) est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie car elle joue le rôle de potentiel lorsque la pression (P), la température (T) et la composition (nombre de moles n_i de chaque constituant i) sont les variables de contrôle du système. Ainsi, la détermination des équilibres entre les phases d’un système polyphasé se fait par la minimisation de son énergie de Gibbs.

La démarche de type CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) est introduite en 1970 par Kaufman et Bernstein [1] et détaillée notamment dans les livres de Saunders et Miodownik [2] et Lukas *et al.* [3]. Cette démarche consiste à établir la modélisation de l’énergie de Gibbs des différentes phases du système considéré à partir de formalismes thermodynamiques dont les coefficients ajustables sont optimisés de sorte que soit assurée la meilleure cohérence possible avec les données expérimentales. Les informations expérimentales, nécessaires à l’optimisation de ces systèmes, sont composées d’une part de données issues de diagrammes de phases (températures de liquidus...) et d’autre part de données relatives aux grandeurs thermodynamiques (enthalpies de formation...). Cette approche permet également de prendre en compte les données issues de calculs *ab initio*/dynamique moléculaire. Les résultats de cette optimisation de coefficients sont décrits dans une base de données qui contient, pour l’ensemble des éléments et des phases considérées, la déclaration du modèle utilisé ainsi que les valeurs obtenues pour ses différents coefficients. Il est donc indispensable de disposer d’une base de données thermodynamiques optimisée du système d’intérêt avant d’être en mesure de réaliser tout calcul thermodynamique.

Ainsi, afin de permettre de meilleures compréhensions et prédictions du comportement des carbures pendant la cémentation de l’alliage, une base de données thermodynamiques sur le système ternaire Ta-W-C a été élaborée sur la base de données bibliographiques. L’obtention de cette base de données et son utilisation fait l’objet de ce chapitre.

I. Synthèse bibliographique et modèles cristallographiques

La modélisation thermodynamique est un outil de développement de matériaux de plus en plus utilisé. Au début des années 2000 les travaux de Karin Frisk *et al.* [4, 5] ont permis le développement d'une base de données pour les carbures cémentés (Co-Nb-Ta-Ti-W-C-N) en vue d'optimiser les outils de coupes des métaux.

Plus récemment, Gabriele Cacciamani *et al.* [6], ont publié des travaux portant sur la modélisation thermodynamique d'un système à six composants (C-Co-Cr-Ni-Ta-W) à base Cobalt en vue de prévoir le comportement de ces matériaux clefs pour de nombreuses applications haute température où la résistance à la corrosion et à l'usure sont requises.

Cependant, l'ensemble des descriptions de ces systèmes multi-composés nécessite une parfaite connaissance des systèmes binaires. Aussi les systèmes Ta-C, W-C et Ta-W ont été intégralement comparés aux données publiées. L'approche proposée par Gabriele Cacciamani *et al.* [6] avec l'utilisation de phases des carbures métalliques MC et M₂C sera utilisée.

Les données des structures cristallines des phases solides connues du système Ta-W-C et retenues pour la description thermodynamique sont présentées dans le tableau 3.12. Les représentations des mailles cristallines des structures entrant en jeu dans le système sont présentées en figure 3.34, la non prise en compte de la phases Ta₄C_{3-x} et des transitions allotropiques de certaines phases sera expliquée dans la partie : Description des systèmes binaires.

Désignation des phases	Modèle thermodynamique employé (VA=lacune)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	prototype	Remarques
GAZ	---	---	---	---	---
LIQUIDE	IONIQUE	---	---	---	---
FCC_A1	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) ₁]	<i>cF8</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu	1
BCC_A2	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) ₃]	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	W	1
HCP_A3	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) _{0,5}]	<i>hP3</i>	<i>P$\bar{3}m1$</i>	Mg	2
GRAPHITE	C ₁	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	C-graphite	
WC	[(W) ₁ : (C) ₁]	<i>hP2</i>	<i>P6m2</i>	WC	3
MC	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) ₁]	<i>cF8</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	NaCl	4
M ₂ C	[(Ta,W) ₁ : (C,VA) _{0,5}]	<i>hP3</i>	<i>P$\bar{3}m1$</i>	CdI ₂	5

Tableau 3.12 : Données des structures cristallines du système Ta-W-C

1 : sites interstitiels octaédriques dans le second sous-réseau.

2 : la moitié des sites interstitiels octaédriques dans le second sous-réseau.

3 : modèle basé sur la phase stœchiométrique.

4 : modèle pour les carbures de type MC (FCC avec C dans les sites interstitiels octaédriques).

5 : modèle pour les carbures de type M₂C (HCP avec C dans les sites interstitiels octaédriques).

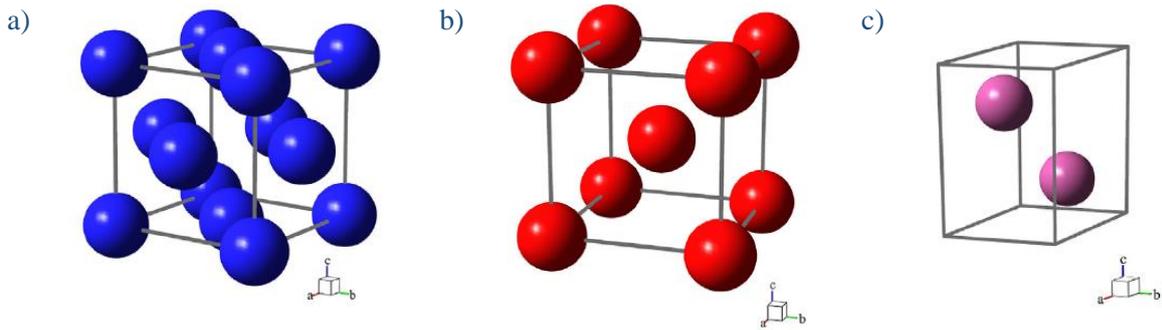


Figure 3.34 : Représentation des mailles cristallines des structures FCC (a), BCC (b) et HCP (c). [6]

II. Modèles thermodynamiques

L'originalité de la méthode CALPHAD repose sur le calcul et la minimisation de l'énergie de Gibbs d'un système [1-3]. Cela implique l'utilisation de modèles thermodynamiques analytiques dont les paramètres doivent être optimisés à partir d'une sélection de données expérimentales (cristallographiques, thermodynamiques et issues de diagrammes de phases). Une fois ces paramètres optimisés, ils sont compilés dans une base de données. Cette base contient donc l'ensemble des descriptions de l'énergie de Gibbs de toutes les phases solides, liquides, gazeuses et des composés définis, en fonction de la température, de la pression et de la composition.

Afin de faciliter la description et devant le manque de données expérimentales, dans une première approche, la dépendance en pression sera ignorée pour les phases condensées. Ainsi, à une pression donnée (généralement 1 bar), une température et un nombre de moles de constituant donnés, l'équilibre thermodynamique est calculé en minimisant l'énergie de Gibbs du système. La présente étude utilise le code Thermo-Calc [7].

Pour les éléments purs, la fonction d'énergie de Gibbs de l'élément X (X=Ta, W, C) dans une phase \emptyset (par simplicité la dépendance en pression et la contribution magnétique ne sont pas présentées ici) est généralement donnée par [8] :

$${}^0G_X^\phi(T) = G_X^\phi(T) - H_X^{SER} = a + b.T + c.T.\ln(T) + \sum d_n.T^n \quad (3.9)$$

Avec a, b, c, d_n des constantes, n prenant généralement les valeurs 2, 3 et -1 [8]. T est la température et H_X^{SER} est l'enthalpie molaire de l'élément X à 298,15 K et 10^5 Pa dans l'état de référence de l'élément (SER : Standard Element Reference) : par exemple le tantale et le tungstène sous forme cubique centrée ou le carbone sous forme graphite.

Cette forme polynomiale utilisée afin de décrire l'énergie de Gibbs pour les éléments purs dans chaque phase provient directement des données expérimentales de la capacité calorifique

(Cp) et des données thermodynamiques classiques. En effet, la dépendance en température du Cp est généralement décrite par la relation empirique suivante [8-10] :

$$C_p = -c - 2d \cdot T - 6e \cdot T^2 - 2g \cdot T^{-2} \quad (3.10)$$

A partir des relations suivantes, les fonctions thermodynamiques classiques peuvent alors être obtenues :

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = -T \cdot \left(\frac{d^2G}{dT^2} \right)_p = -c - \sum n \cdot (n-1) \cdot d_n \cdot T^{n-1} \quad (3.11)$$

$$S = \int_0^T \left(\frac{C_p}{T} \right) dT = - \left(\frac{dG}{dT} \right)_p = -b - c - c \cdot \ln(T) - \sum n \cdot d_n \cdot T^{n-1} \quad (3.12)$$

$$H = \int_0^T C_p dT = G + TS = G - T \left(\frac{dG}{dT} \right)_p = a - c \cdot T - \sum (n-1) \cdot d_n \cdot T^n \quad (3.13)$$

Les paramètres variables de l'équation (3.9) peuvent être optimisés, néanmoins, pour une homogénéité de la base de données globale, ces paramètres empiriques sont issus des données compilées par Dinsdale [8].

Pour les solutions, l'énergie de Gibbs du mélange dans la phase \emptyset , $G_m^\emptyset(T)$, est donnée par :

$$G_m^\emptyset(T) = \sum_i y_i \cdot {}^0G_i^\emptyset(T) + {}^{id}G_m^\emptyset(T) + {}^E G_m^\emptyset(T) \quad (3.14)$$

$$\text{avec } {}^{id}G_m^\emptyset(T) = R \cdot T \cdot \sum_i y_i \cdot \ln(y_i) \quad (3.15)$$

Où y_i est la fraction molaire du constituant i , ${}^{id}G_m^\emptyset(T)$ est le terme de mélange idéal et ${}^E G_m^\emptyset(T)$ le terme d'excès de mélange. Ce dernier terme rend compte des interactions atomiques au sein de la solution et peut être formalisé mathématiquement par différents polynômes : par exemple ceux de Margules [11], Redlich-Kister [12], ou Legendre [13]. Dans cette étude le formalisme de Redlich-Kister a été employé. Ainsi le terme d'excès de mélange est donné par le développement polynomial suivant :

$${}^E G_m^\emptyset(T) = \sum_{i,j>i} y_i \cdot y_j \cdot \sum_{p=0}^n {}^p L_{ij}^\emptyset(T) \cdot (y_i - y_j)^p \quad (3.16)$$

Avec ${}^p L_{ij}^\emptyset(T)$ le paramètre de Redlich-Kister de rang p rendant compte des interactions entre les espèces i et j dans la phase \emptyset .

A. Description de la phase gazeuse

Les phases gazeuses sont décrites comme des mélanges idéaux d'espèces gazeuses. L'énergie de Gibbs est alors donnée par :

$$G_m^{gaz}(T) = \sum_i y_i \cdot {}^0G_i^{gaz}(T) + R.T. \sum_i y_i \cdot \ln(y_i) + R.T. \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.17)$$

Où y_i est la fraction molaire de l'espèce i dans la phase gazeuse, ${}^0G_i^{gaz}(T)$ représente l'énergie de Gibbs standard de l'espèce gazeuse i , P_0 est la pression standard. Les fonctions des espèces gazeuses de Ta, W et C ont été extraites d'une base commerciale Thermo-Calc [14].

B. Description de la phase liquide

Pour permettre une homogénéité de la base de données globale et afin de permettre une compatibilité avec l'utilisation d'oxydes, le modèle ionique à deux sous-réseaux a été utilisé pour décrire la phase liquide [15]. Ainsi, pour le système ternaire Ta-W-C en phase liquide, le modèle suivant est considéré :



Dans ce modèle le premier sous-réseau est constitué d'un cation et le deuxième sous-réseau est, quant à lui, constitué d'une lacune et/ou du carbone. En effet, dans ce modèle, afin d'être en mesure de considérer un liquide ionique une charge hypothétique de lacune « VA » est introduite en tant que sous-réseau anionique. Afin d'assurer l'électroneutralité, P et Q varient avec la composition et sont égaux à la charge moyenne du sous-réseau opposé tel que :

$$P = y_{VA} \cdot Q \quad (3.19)$$

$$Q = \sum_i v_i \cdot y_{C_i} \quad (3.20)$$

Où y_i et v_i représentent respectivement la fraction de site et la charge du constituant i . La somme des fractions de constituant de chaque sous-réseau est unitaire. L'énergie de Gibbs du système répond alors à :

$$\begin{aligned} G_{(Ta^{2+}, W^{4+})_P(VA, C)_Q}^{liq}(T) \\ = Q \cdot y_{VA} \cdot y_{Ta^{2+}} \cdot {}^0G_{Ta^{2+}}^{liq}(T) + Q \cdot y_{VA} \cdot y_{W^{4+}} \cdot {}^0G_{W^{4+}}^{liq}(T) + Q \cdot {}^0G_C^{liq}(T) \\ + {}^{id}G_m^{liq}(T) + {}^E G_m^{liq}(T) \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\text{avec : } {}^{id}G_m^{liq}(T) = R.T. \left(\begin{aligned} &P \cdot [(y_{Ta^{2+}} \cdot \ln(y_{Ta^{2+}}) + y_{W^{4+}} \cdot \ln(y_{W^{4+}}))] \\ &+ Q \cdot [y_{VA} \cdot \ln(y_{VA}) + y_C \cdot \ln(y_C)] \end{aligned} \right) \quad (3.22)$$

et ${}^E G_m^{liq}(T)$ le terme d'excès.

Les termes de références ${}^0G_{Ta^{2+}}^{liq}(T)$, ${}^0G_{W^{4+}}^{liq}(T)$, ${}^0G_C^{liq}(T)$ correspondent aux énergies de Gibbs du Ta, du W et du C, tous considérés purs à l'état liquide. Ces paramètres sont donnés à partir de la synthèse de Dinsdale [8].

C. Description des phases solides

Pour les phases solides, une modélisation de type Compound Energy Formalism (CEF) [16, 17] est considérée en utilisant un modèle à deux sous-réseaux. Le premier sous-réseau est formé par le métal (Ta, W) et le second est constitué de lacunes (VA) et de carbone. Ainsi une phase \emptyset peut être décrite par une formule de type $(Ta,W)_a(C,VA)_c$, et l'énergie de Gibbs de mélange de cette phase est donnée par :

$$\begin{aligned} G_m^\emptyset(T) = & y_{Ta} \cdot y_C \cdot {}^0G_{Ta:C}^\emptyset(T) + y_{Ta} \cdot y_{VA} \cdot {}^0G_{Ta:VA}^\emptyset(T) + y_W \cdot y_C \cdot {}^0G_{W:C}^\emptyset(T) \\ & + y_W \cdot y_{VA} \cdot {}^0G_{W:VA}^\emptyset(T) + a \cdot R \cdot T \cdot [y_{Ta} \cdot \ln(y_{Ta}) + y_W \cdot \ln(y_W)] \\ & + c \cdot R \cdot T \cdot [y_C \cdot \ln(y_C) + y_{VA} \cdot \ln(y_{VA})] + {}^E G_m^\emptyset(T) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Le terme y_i est la fraction de sites occupés par le constituant i , ${}^0G_{M:C}^\emptyset$ est l'énergie de Gibbs dans un état où l'ensemble des sites disponibles du second réseau sont remplis avec du carbone et réciproquement ${}^0G_{M:VA}^\emptyset$ est l'énergie de Gibbs dans un état où l'ensemble des sites disponibles sont lacunaires. ${}^E G_m^\emptyset$, quant à lui, est le terme dit d'excès ; il est défini par :

$$\begin{aligned} {}^E G_m^\emptyset(T) = & y_{Ta} \cdot y_W \cdot (y_C \cdot L_{Ta,W:C}^\emptyset(T) + y_{VA} \cdot L_{Ta,W:VA}^\emptyset(T)) \\ & + y_C \cdot y_{VA} \cdot (y_{Ta} \cdot L_{Ta:C,VA}^\emptyset(T) + y_W \cdot L_{W:C,VA}^\emptyset(T)) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Avec les paramètres de Redlich-Kister qui tiennent compte des interactions atomiques dans la phase \emptyset , les éléments séparés par deux points sont dans des sous-réseaux différents alors que les éléments séparés par une virgule appartiennent au même sous-réseau.

Ainsi la phase BCC_A2 est décrite par la formule $(Ta,W)_1(C,VA)_3$, les phases FCC_A1 et MC par $(Ta,W)_1(C,VA)_1$ et les phases HCP_A3 et M_2C par $(Ta,W)_1(C,VA)_{0,5}$.

III. Description des systèmes binaires

A. Description du binaire Ta-C

Les propriétés thermodynamiques du binaire Ta-C ont fait l'objet de nombreuses publications. Les principales données expérimentales ont été compilées par Hansen et Anderko [18], Elliott [19], Storms [20], Shunk [21], Kubaschewski [22] et Hultgren [23]. Cependant, l'essentiel de ces données est conforme au diagramme de phases publié par Rudy et Harmon [24] à partir de données soit obtenues par diffraction de rayons X, soit métallographiques sur des alliages traités thermiquement puis trempés, ou encore par analyse thermique différentielle et détermination de points de fusion. La compilation des données expérimentales réalisée et

publiée par Storms [20] est présentée en figure 3.35. Sur ce diagramme, il apparaît que la phase BCC du Ta peut dissoudre jusqu'à 7,5 % de carbone à la température eutectique. Deux carbures peuvent se former, le premier (Ta_2C_x) est de structure hexagonale et le second (TaC_x) est de structure cubique faces centrées de type NaCl. Les carbures de type Ta_2C_x et TaC_x ont un domaine d'existence qui s'étend jusqu'aux compositions stœchiométriques TaC et Ta_2C . Enfin, un changement de structure du Ta_2C_x (α et β) est observé entre 1930 °C et 2180 °C, ce changement est induit par un ordonnancement des atomes de carbone [20, 25].

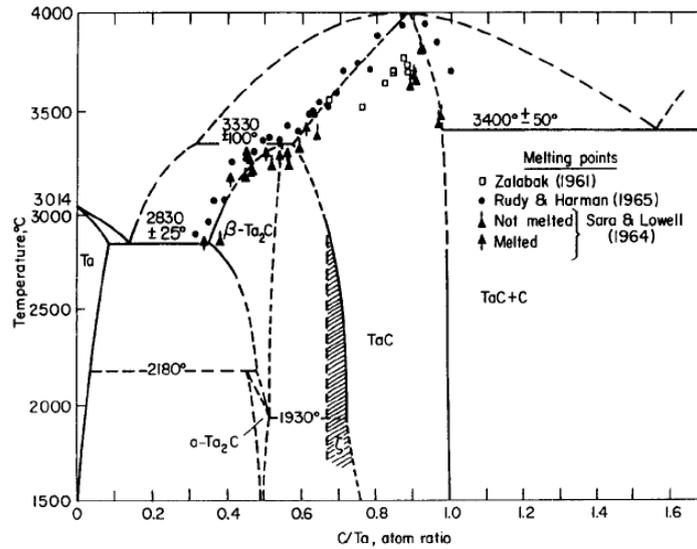


Figure 3.35 : Diagramme de phases du système Ta-C publié par Storms [20] en 1967, comparé à quelques données expérimentales de Zalabak [26], Rudy *et al.* [24] et Sara *et al.* [27].

Cependant, devant le manque de données expérimentales en dessous de 2000 °C cette transition ne sera pas considérée dans la description thermodynamique retenue. La phase ζ - Ta_4C_{3-x} , n'étant pas décrite thermodynamiquement dans la littérature, ne sera également pas prise en compte.

La première modélisation thermodynamique du système Ta-C a été réalisée en 1996 par Garg *et al.* [28] et comportait deux phases intermédiaires TaC_x et Ta_2C_x . Dans leur modélisation thermodynamique Frisk et Fernandez-Guillermet [29] décrivent le TaC_x et Ta_2C_x par des phases FCC et HCP possédant des sites interstitiels respectivement remplis totalement ou à moitié par du carbone. Cependant, Frisk et Fernandez-Guillermet ont négligé la transition allotropique de Ta_2C_x (de anti- CdI_2 vers NiAs), c'est pour cette raison que Cacciamani [6] a récemment proposé de décrire les carbures TaC_x et Ta_2C_x comme des phases indépendantes MC et M_2C en conservant les paramètres thermodynamiques obtenus par Frisk et Fernandez-Guillermet [29]. Cette description avec les carbures de types MC et M_2C a été retenue.

Les paramètres optimisés retenus pour la base de données sont présentés en annexe (chapitre 3.VIII). Le diagramme de phases binaire du système Ta-C calculé à 1 bar est présenté en figure 3.36.

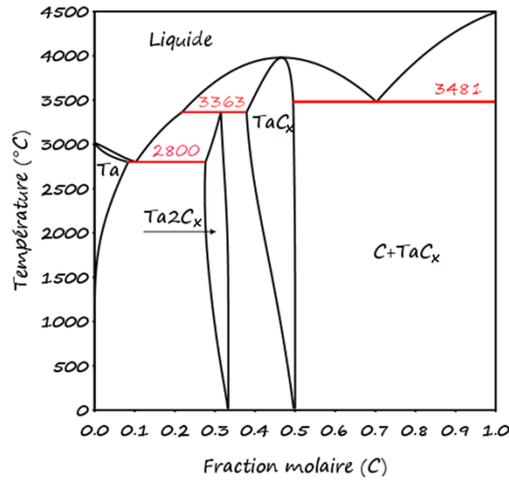


Figure 3.36 : Diagramme de phases du système Ta-C calculé à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.

On peut noter sur ce diagramme du système Ta-C l'existence de quatre équilibres invariants. Les données calculées sont comparées aux valeurs de la littérature dans le tableau 3.13. La bonne correspondance entre ces valeurs peut être notée.

Equilibre	type	T _{exp.} (°C)	T _{calc.} (°C)	X _{Cexp.}	X _{Ccalc.}	références
liquide ⇌ TaC _x	congruente	3983/3979,7	3980	0,47/0,466	0,466	[24]/[30]
liquide ⇌ graphite + TaC _x	eutectique	3445/3480,5	3481	0,61	0,703	[24]/[30]
TaC _x + liquide ⇌ Ta ₂ C _x	péritectique	3330/3362,7	3363	0,365/0,315	0,315	[24]/[30]
liquide ⇌ BCC + Ta ₂ C _x	eutectique	2843/2800,7	2801	0,12/0,103	0,103	[24]/[30]

Tableau 3.13 : Température et concentration en carbone des équilibres invariants du système Ta-C calculées et comparées aux valeurs de la littérature.

Le diagramme de phases du système Ta-C ainsi calculé, et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature, est présenté en figure 3.37. Cette figure met en évidence une bonne correspondance des domaines de phases calculés avec ceux relevés expérimentalement. Cependant, un écart significatif est observé avec les valeurs des températures de fusion congruente du TaC_x obtenues par Zalabak [26]. Sara *et al.* [31] et Rudy *et al.* [24] mettent en doute ces résultats de températures de fusion congruente compte tenu des pertes importantes de carbone lors de l'expérimentation et de la présence de réactions avec le matériau contenant. Afin de diminuer la pression de vapeur de carbone et les pertes de carbone, Rudy *et al.* [24] ont pressurisé la chambre du four jusqu'à 4,5 atmosphères ; les résultats obtenus par cette dernière étude semblent plus pertinents. La description du système Ta-C sélectionnée

a ainsi été ajustée par Frisk *et al.* [29] aux valeurs de fusion congruente du TaC_x obtenues par Rudy *et al.* [24].

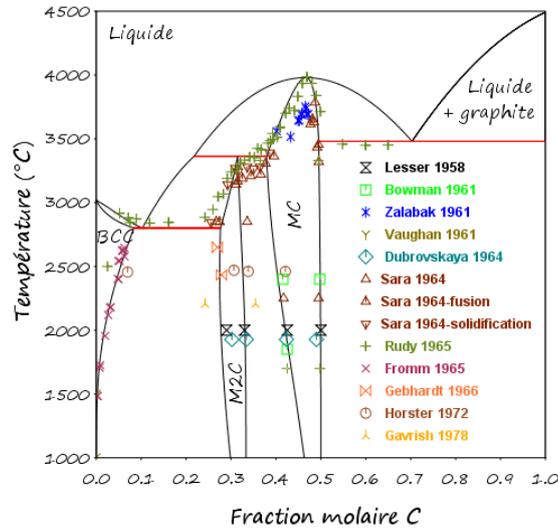


Figure 3.37 : Diagramme de phases du système Ta-C calculé et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature [24, 26, 27, 32-38].

Afin de valider la base de données thermodynamiques, des comparaisons énergétiques entre valeurs expérimentales et calculées sont réalisées. Par exemple l'incrément enthalpique moyen du TaC stœchiométrique, défini par la variation d'enthalpie divisée par la variation de température, peut être calculé et comparé aux données de la littérature (figure 3.38). Cette figure montre un écart avec les données de Sheindlin *et al.* [39], celles de Mezaki *et al.* [40] et celles de Bolgar *et al.* [41]. Frisk *et al.* [29] ont choisi d'ignorer ces données lors de leur optimisation de paramètres.

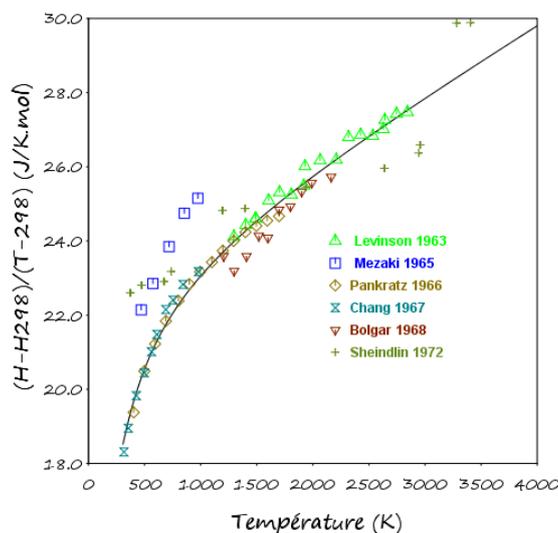


Figure 3.38 : Variation de l'incrément enthalpique moyen du TaC stœchiométrique en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales [39-44].

Concernant la chaleur spécifique à pression constante (C_p) calculée pour le TaC stœchiométrique, sa comparaison aux données expérimentales (figure 3.39) [45-47] laisse entrevoir un très bon accord. Les données de Mc Donald *et al.* [46] n'ont cependant pas été retenues par Frisk *et al.* [29] lors de l'optimisation de paramètres.

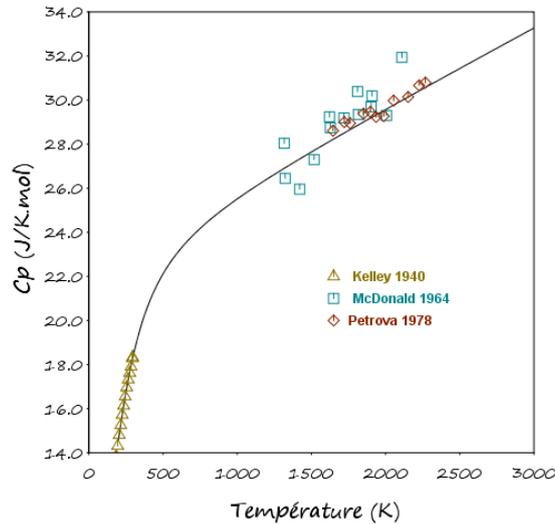


Figure 3.39 : Variation du C_p du TaC stœchiométrique en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales [45-47].

L'enthalpie de formation du TaC_x sous stœchiométrique a également été calculée en fonction de la teneur en carbone, puis comparée aux données de la littérature en figure 3.40 [48-50].

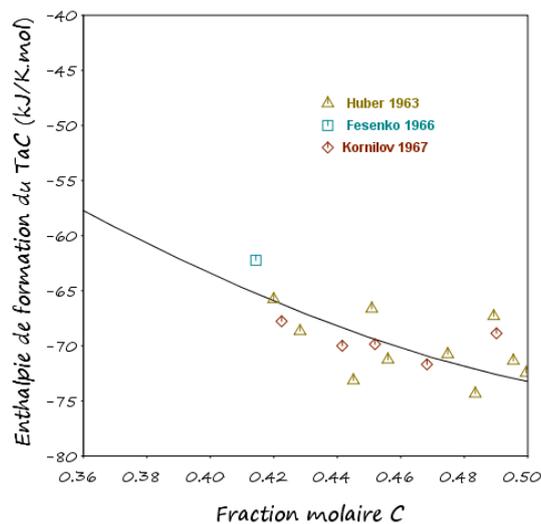


Figure 3.40 : Variation de l'enthalpie de formation TaC_x sous stœchiométrique en fonction de la fraction molaire de carbone et comparaison aux valeurs expérimentales [48-50].

Pour finir, en figure 3.41, les calculs des incréments enthalpiques moyens de TaC_x avec $x=0,7$ puis $x=0,78$ et $x=0,85$ en fonction de la température sont comparés aux données de

Bolgar *et al.* [41]. L'ensemble des comparaisons avec les données expérimentales disponibles dans la littérature permet d'être assez confiant dans la validation de la base de données thermodynamiques décrivant le système binaire Ta-C, tant du point de vue énergétique que du point de vue des diagrammes de phases.

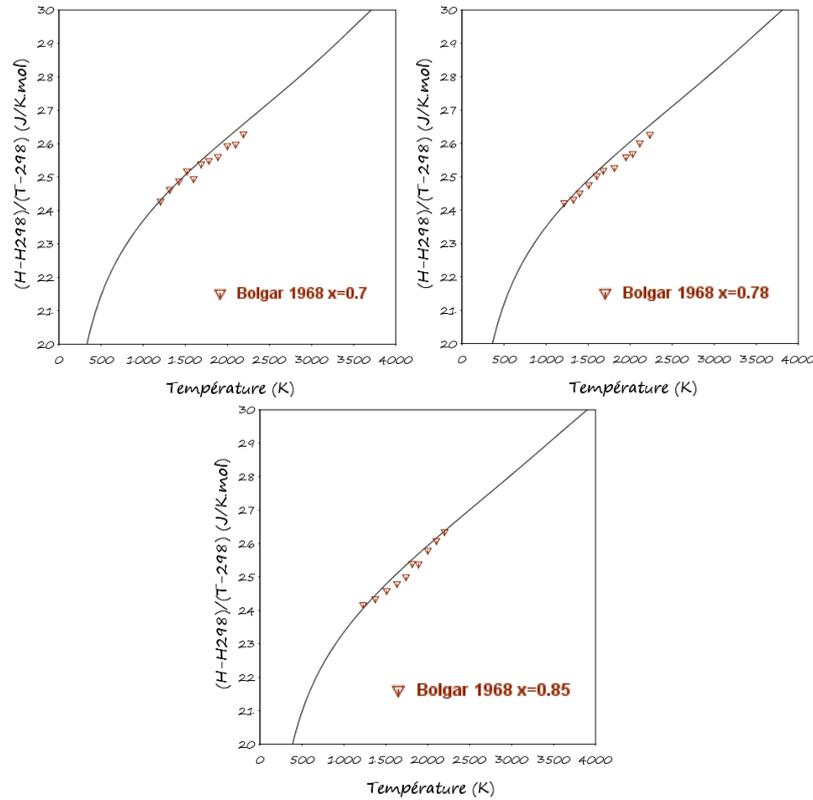


Figure 3.41 : Variation de l'incrément enthalpique moyen de TaC_x ($x=0,7$; $x=0,78$; $x=0,85$) en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales [41].

B. Description du binaire Ta-W

Le système Ta-W est caractérisé par une solubilité complète des deux espèces à l'état solide. Singhal et Worrell [51] ont étudié les propriétés thermodynamiques de la phase solide BCC. La première optimisation thermodynamique de ce système a été réalisée par Krishnan *et al.* [52] en 1987. Turchi *et al.* [53] ainsi que Kaufman *et al.* [54], se basant sur des calculs ab initio ont prédit la présence à basse température d'une phase ordonnée BCC2. Plus récemment, Guo *et al.* [55] ont réalisé une optimisation des paramètres en meilleur accord avec les données expérimentales. Néanmoins, cette dernière optimisation ne modélise pas l'ordonnement de la phase BCC. C'est pourquoi la base de données de Cacciamani *et al.* [6], retenue par cette étude pour ce système, utilise les paramètres d'interactions décrits par Kaufman *et al.* [54] pour la phase BCC, alors que pour la phase liquide les paramètres de Guo *et al.* [55] ont été retenus. Les paramètres optimisés retenus pour la base de données sont présentés en annexe (chapitre 3.VIII). Le diagramme de phases alors obtenu est présenté en figure 3.42.

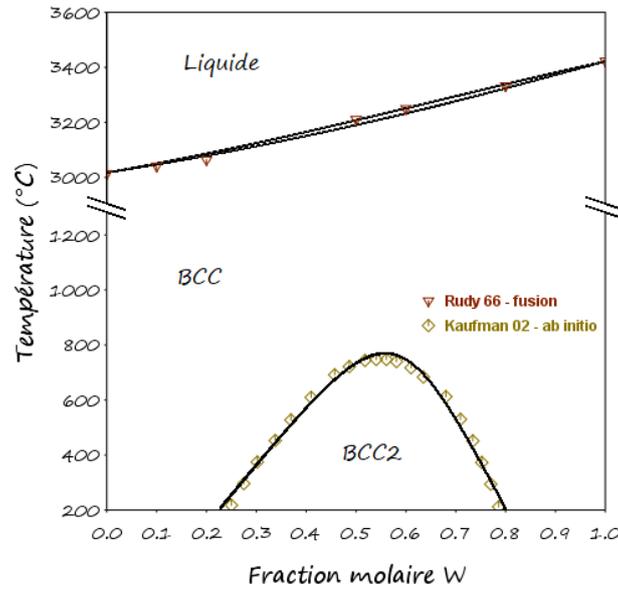


Figure 3.42 : Diagramme de phases du système Ta-W calculé à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude et comparé aux données de la littérature [54, 56].

Afin de valider le système Ta-W d'un point de vue énergétique, l'activité du tantale dans la phase BCC a été calculée et comparée aux données expérimentales obtenues par Singhal [51] (figure 3.43). La figure 3.44, quant à elle, permet la comparaison des données expérimentales [51] avec le calculs de l'enthalpie de formation et de l'énergie de Gibbs de la phase BCC à $T=1200\text{ K}$ en fonction de la teneur en tantale.

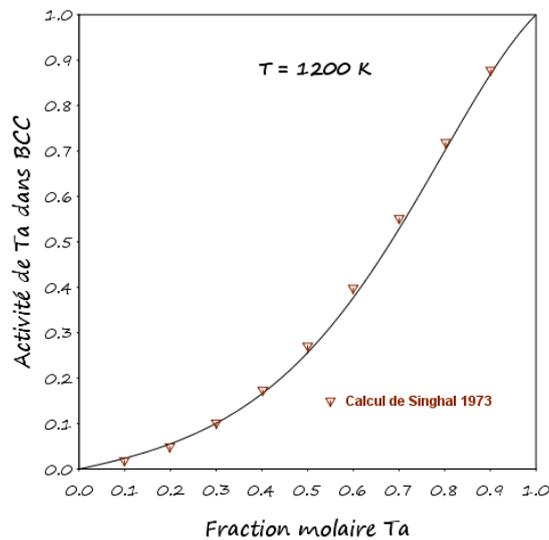


Figure 3.43 : Activité du tantale dans le BCC calculée à $T=1200\text{ K}$ à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude et comparée aux données expérimentales [51].

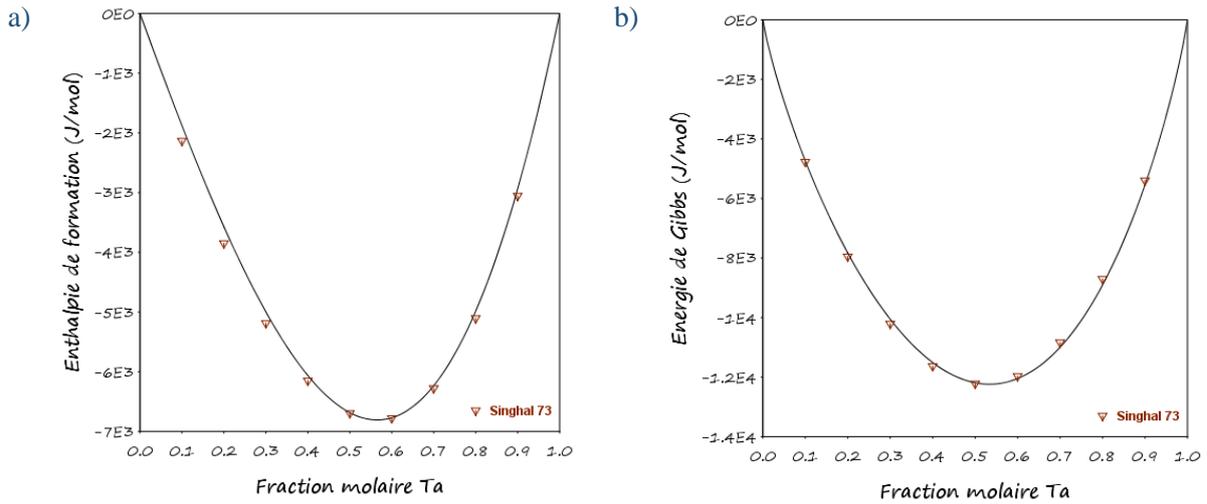


Figure 3.44 : Enthalpie de formation (a) et énergie de Gibbs (b) de la phase BCC calculées à $T=1200$ K en fonction de la fraction molaire de Ta et comparées aux données expérimentales [51].

L'ensemble des calculs et des comparaisons réalisés permet d'affirmer que la description utilisée pour le binaire Ta-W possède une bonne correspondance avec les données expérimentales [51, 56] et issues de calcul ab initio [53, 54].

C. Description du binaire W-C

Pour l'élaboration de la présente base de données, plusieurs descriptions du système W-C ont été testées. Une première description de ce système a été réalisée par Gustafson en 1986 [57]. Le diagramme de phases ainsi obtenu est présenté en figure 3.45 (a). Ce système a ensuite été révisé par Jonsson en 1993 [58]. Le diagramme de phases obtenu par Jonsson est présenté en figure 3.45 (b).

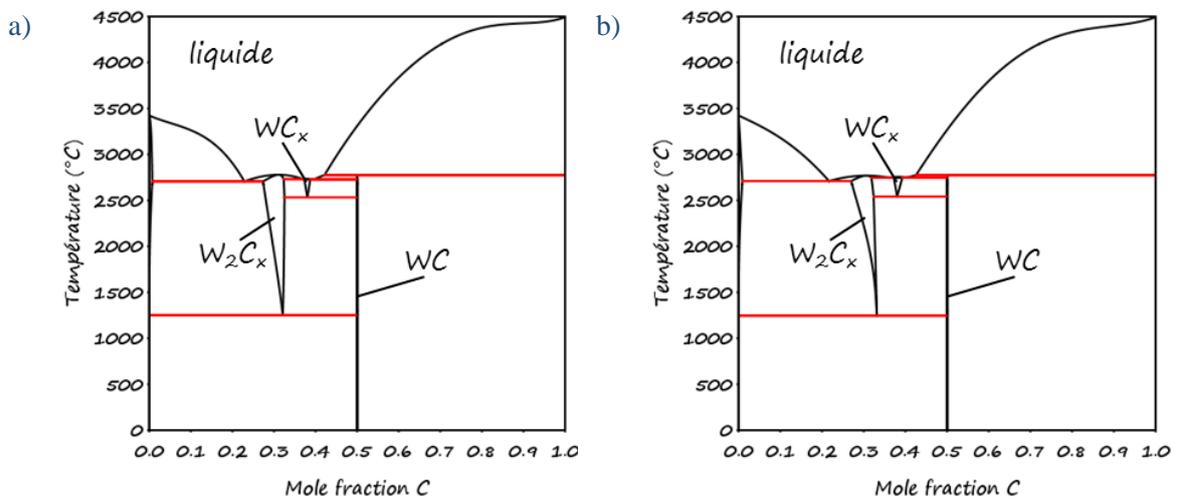


Figure 3.45 : Diagramme de phases du système W-C d'après Gustafson [57] (a) et Jonsson [58] (b).

Même si ces deux descriptions sont très proches l'une de l'autre, leurs différences essentielles résident dans la description de la phase liquide et des propriétés thermochimiques des carbures. En effet, Jonsson a utilisé de nouvelles données de Cp obtenues pour des carbures de types W_2C_x et WC afin d'établir sa description. Le carbure de type WC_x est stable sur une très faible plage de température (entre 2800 K et 3000 K), sa stabilité va donc influencer la solubilité du W dans les carbures cubiques. C'est pour cette raison que Frisk *et al.* [4] préfèrent la description de Jonsson à celle de Gustafson pour laquelle la solubilité dans le carbure cubique est d'après eux sous-estimée. Notons que cette hypothèse est en parfait accord avec les observations expérimentales de Kurlov *et al.* [59]. Concernant le carbure W_2C_x il apparaît dans la littérature sous trois formes allotropiques [60] : hexagonal entre 1250 °C et 2097 °C, orthorhombique entre 2097 °C et 2397 °C / 2477 °C et HCP entre 2397 °C / 2477 °C et 2783 °C [59]. A des fins de simplification, Gustafson [57] a traité ce carbure comme un unique HCP dans sa description sur toute la plage de température. Le carbure W_2C_x a été considéré, dans cette étude, comme une solution de carbone interstitiel dans une matrice de tungstène de structure HCP. Les paramètres optimisés retenus pour la base de données sont présentés en annexe (chapitre 3.VIII). Le diagramme de phases binaire du système W-C calculé à 1 bar est présenté en figure 3.46.

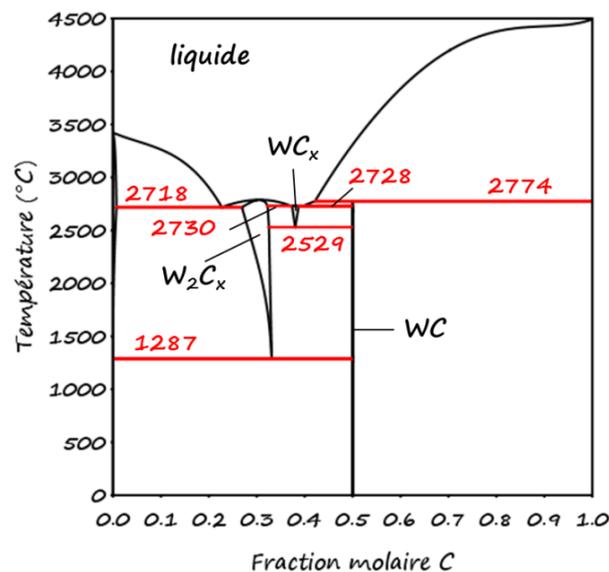


Figure 3.46 : Diagramme de phases du système W-C calculé à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.

On peut noter sur ce diagramme du système W-C l'existence de plusieurs équilibres invariants. Les données calculées sont comparées aux valeurs de la littérature dans le tableau 3.14. La bonne correspondance entre ces valeurs peut être remarquée.

Equilibre	type	T _{exp.} (°C)	T _{calc.} (°C)	X _{Cexp.}	X _{Ccalc.}	références
liquide ⇌ W ₂ C _x	congruente	2776 ± 12 / 2779 / 2785 ± 12	2787	0,310/0,312 /0,306	0,306	[61]/[57] /[59]
liquide ⇌ W ₂ C _x + WC _x	eutectique	2735 ± 12 / 2731 / 2755 ± 5	2730	0,375/0,373	0,372	[61]/[57] /[59]
liquide ⇌ WC _x	congruente	2754 ± 12 / 2732 / 2755	2731	0,390/0,376	0,377	[61]/[57] /[59]
liquide ⇌ WC _x + WC	eutectique	2720 ± 12 / 2729	2728	0,415/0,396	0,396	[61]/[57]
liquide + Graphite ⇌ WC	péritectique	2774 ± 4 / 2776	2774	0,5/0,5	0,5	[61]/[57]
liquide ⇌ W ₂ C _x + BCC	eutectique	2715	2718	0,235	0,227	[59]
W ₂ C _x ⇌ BCC + WC	eutectoïde	1250	1287	0,326	0,331	[59]
WC _x ⇌ WC + W ₂ C _x	eutectoïde	2525 ± 5	2529	0,382	0,380	[59]

Tableau 3.14 : Température et concentration en carbone des équilibres invariants du système W-C calculées et comparées aux valeurs de la littérature.

Le diagramme de phases du système W-C ainsi calculé est comparé, sur les figures 3.47 et 3.48, aux points expérimentaux disponibles dans la littérature.

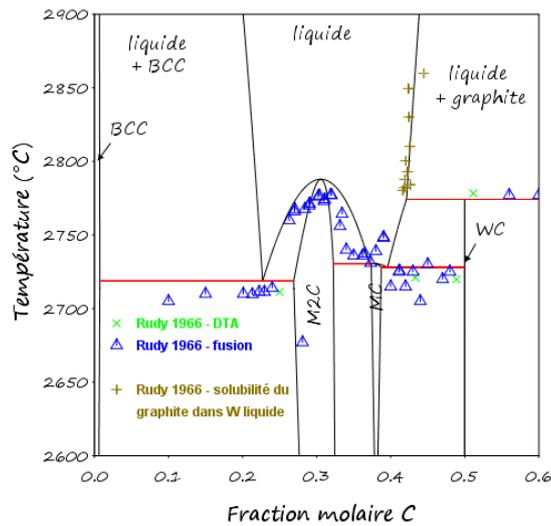


Figure 3.47 : Diagramme de phases du système W-C calculé et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature [56].

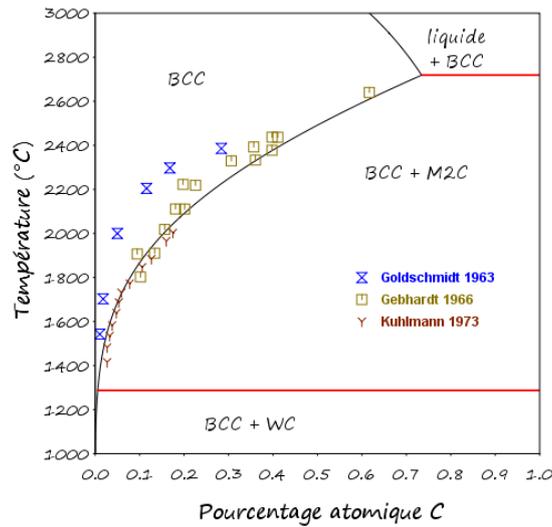


Figure 3.48 : Diagramme de phases du système W-C calculé et comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature [37, 62, 63].

Ces deux figures montrent un bon accord entre le diagramme calculé et les données expérimentales. Toutefois, la figure 3.48 montre que les paramètres obtenus par Gustafson [57] et utilisés pour ce calcul semblent négliger les données de Goldschmidt *et al.* [62] pour être ajustés à celles de Gebhardt *et al.* [37] et Kuhlmann [63]. Afin de valider la base de données thermodynamiques, des comparaisons énergétiques entre valeurs expérimentales et calculées sont réalisées pour le WC. Par exemple l'incrément enthalpique moyen, défini par la variation d'enthalpie divisée par la variation de température, peut être calculé et comparé aux données de la littérature (figure 3.49). Cette figure montre un très bon accord avec les données de la littérature.

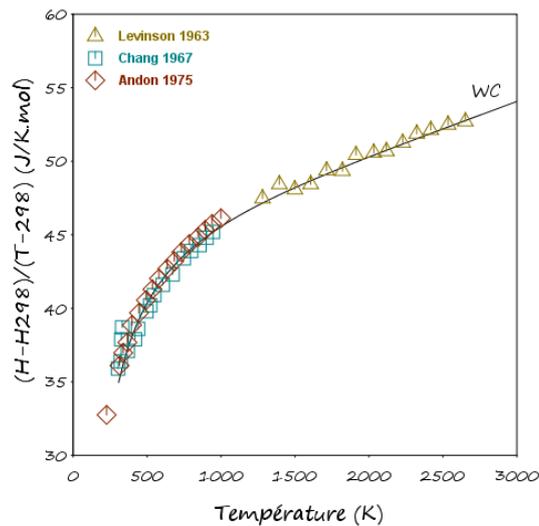


Figure 3.49 : Variation de l'incrément enthalpique moyen du WC en fonction de la température et comparaison aux valeurs expérimentales [42, 43, 64].

Le calcul du potentiel carbone présenté en figure 3.50 est en accord avec les mesures de Gleiser *et al.* [65] et Gupta *et al.* [66]. Cependant, les données de Colters semblent être faussées.

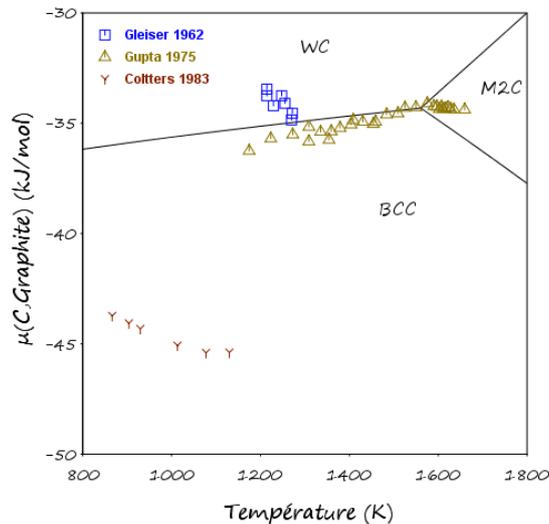


Figure 3.50 : Diagramme de phases en fonction du potentiel chimique du carbone dans le graphite et comparaison avec la littérature [65-67].

L'ensemble des comparaisons avec les données expérimentales disponibles dans la littérature permet d'être assez confiant dans la validation de la base de données thermodynamiques (voir annexe chapitre 3.VIII) décrivant le système binaire W-C, tant du point de vue énergétique que du point de vue des diagrammes de phases.

IV. Description du ternaire Ta-W-C

Le système ternaire Ta-W-C a été étudié expérimentalement par Rudy *et al.* [68] et Rudy [56]. Ces études ont principalement porté sur les températures comprises entre 1500 °C et 2200 °C en utilisant des techniques telles que les analyses DRX et DTA. D'après la littérature aucun composé défini ternaire ne semble être mis en évidence. Ainsi, comme le permet la méthode CALPHAD, Frisk [5] a obtenu le système ternaire en combinant les systèmes binaires puis en optimisant les paramètres d'interactions ternaires. Ces derniers paramètres ont été réutilisés par Cacciamani [6] et sont retenus dans cette étude, bien que la description du binaire Ta-W diffère légèrement de celle de Frisk [5] par la prise en compte de l'ordonnement de la phase BCC pour les faibles températures.

La figure 3.51 présente une coupe isotherme du diagramme de phases ternaire Ta-W-C calculée à 1600 °C à partir de la description du système rapportée en annexe (chapitre 3.VIII).

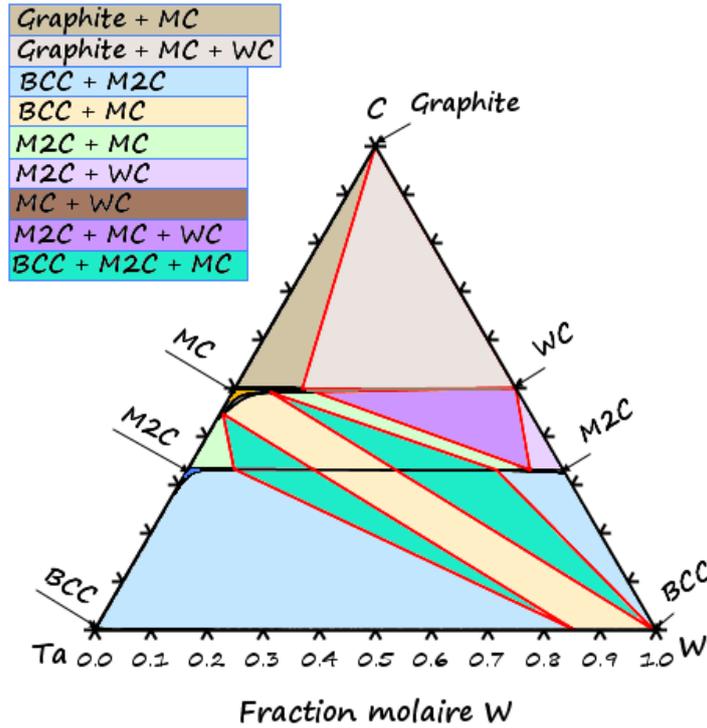


Figure 3.51 : Coupe isotherme à 1600 °C du diagramme de phases Ta-W-C calculée à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.

Afin de confronter la base de données avec les données de la littérature, trois sections isothermes du diagramme de phases sont comparées aux points expérimentaux de Rudy [56] et Rudy *et al.* [68] en figure 3.52 (T=1500 °C et T=2200 °C) et figure 3.53 (T=1700 °C). Ces trois diagrammes illustrent que les calculs réalisés présentent une bonne correspondance avec les données expérimentales.

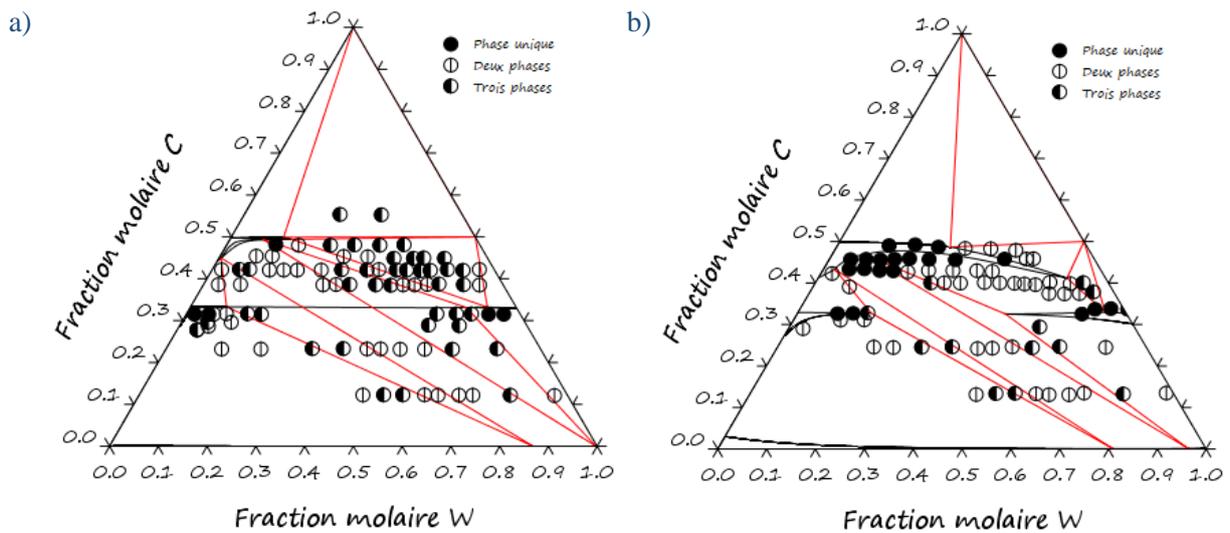


Figure 3.52 : Coupes isothermes à 1500 °C (a) et 2200 °C (b) du diagramme de phases Ta-W-C calculées et comparées aux données expérimentales de Rudy [56].

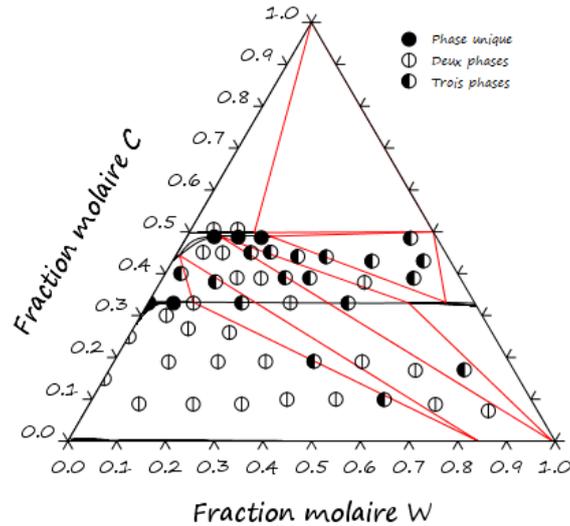


Figure 3.53 : Coupe isotherme à 1700 °C du diagramme de phases Ta-W-C calculée et comparée aux données expérimentales de Rudy *et al.* [68].

Le diagramme de phases pseudo-binaire $TaC_{0.32}-WC_{0.32}$ a également été calculé et comparé aux valeurs expérimentales de Rudy [56] en figure 3.54. Celui-ci présente un bon accord entre le calcul et les données expérimentales bien que dans le domaine du mélange de phases BCC + M_2C , Rudy [56] ne relevait qu'une phase unique.

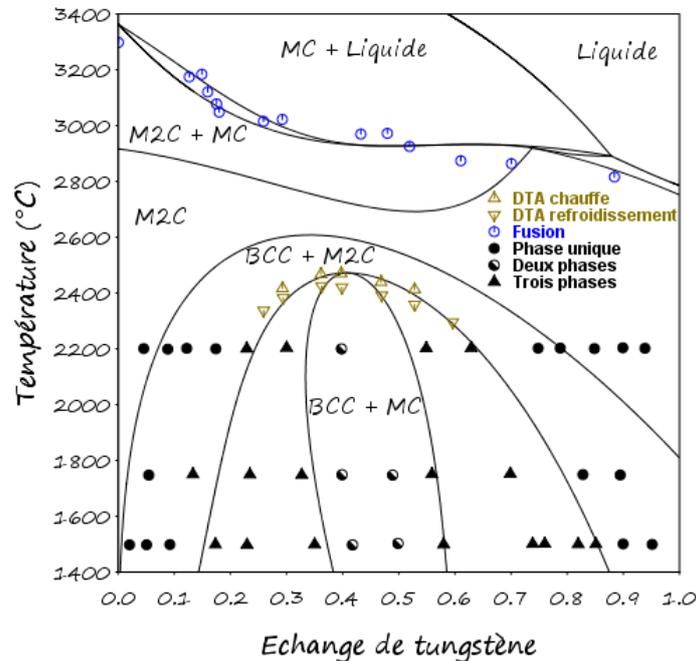


Figure 3.54 : Diagramme pseudo-binaire du $(Ta,W)_2C$ calculé avec $x(C)=0,32$ et comparé aux données expérimentales de Rudy [56].

Enfin l'échange maximal de tungstène (défini par : $\frac{y_W}{y_W + y_{Ta}}$ avec y_i la fraction molaire de l'élément i) dans le carbure MC est présenté en figure 3.55. Un léger décalage est observé avec

les données de Rudy [56], cependant le calcul présente un bon accord avec les valeurs expérimentales.

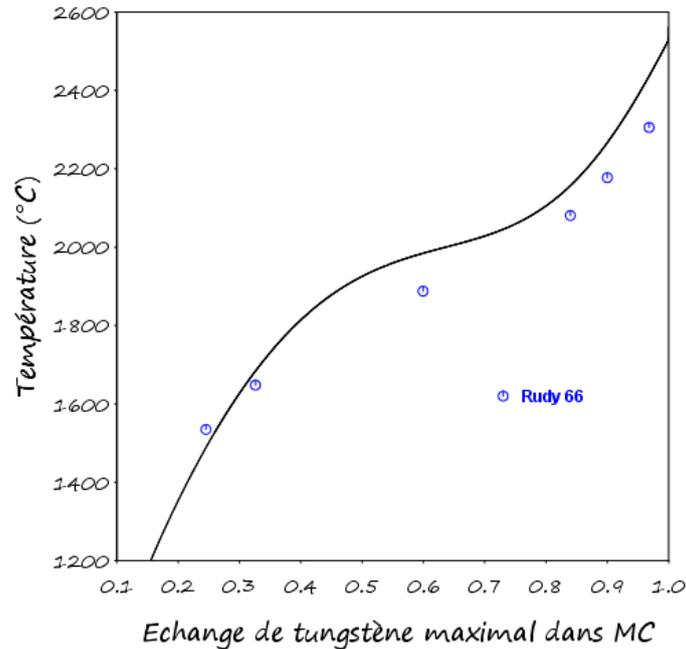


Figure 3.55 : Echange maximal de tungstène dans le carbure MC calculé et comparé aux données expérimentales de Rudy [56].

L'ensemble des descriptions validées par comparaisons aux données expérimentales et ainsi retenues sont regroupées dans une base de données thermodynamiques présentée en annexe (chapitre 3.VIII). Cette base donne la possibilité de réaliser des calculs pour le système Ta-W-C notamment avec différentes proportions et températures, ce qui permet ainsi de mieux comprendre les comportements et les mécanismes mis en jeu lors de la cémentation des alliages de Ta-W.

V. Application au cas de la cémentation de l'alliage TaW2,5%

La thèse de Cotton [69] sur le tantale pur avait étudié les phases mises en jeu lors de la cémentation : une couche de TaC_x en surface, une couche de Ta_2C_x sous-jacente et du tantale avec du carbone en solution solide à cœur. Cependant, après cémentation de l'alliage TaW2,5% (Ta97,5wt.% - W2,5wt.%) étudié par la présente thèse, le résultat n'est pas directement comparable à celui obtenu avec du tantale pur. Aussi, la base de données thermodynamiques qui a été obtenue pour le système ternaire Ta-W-C permet, par le biais de calculs thermodynamiques, d'étudier la cémentation de cet alliage ainsi que le rôle joué par le tungstène.

Dans le cadre de cette étude, l'approche proposée par Cacciamani *et al.* [6] avec l'utilisation des phases MC et M₂C a été adoptée. La phase MC, correspondant aux carbures de type MC (TaC_x, WC_x), est une phase cubique faces centrées avec le carbone dans les sites interstitiels octaédriques. La phase M₂C, quant à elle, est une phase hexagonale compacte avec le carbone dans les sites interstitiels octaédriques. Elle correspond aux carbures de type M₂C (Ta₂C_x, W₂C_x). La phase WC est considérée indépendamment de MC et M₂C car elle est une phase stœchiométrique. Les phases utilisées pour ce système sont détaillées plus précisément dans la partie chapitre 3.I; les paramètres thermodynamiques associés sont présentés en annexe (chapitre 3.VIII).

A partir de la description retenue pour le système, une coupe isotherme à 1600 °C du diagramme de phases ternaire Ta-W-C peut être calculée dans un premier temps. Cette coupe est présentée en figure 3.56 (gauche). La figure 3.56 (droite) est un diagramme de phases pseudo-binaire TaW2,5% - C ; c'est-à-dire que le ratio Ta/W est fixé et correspond à celui de l'alliage Ta97,5wt.% - W2,5wt.%, alors que la fraction de carbone varie. Sur la coupe isotherme, le tracé en pointillé du ratio TaW2,5% constant (avec C variant) correspond donc à la ligne en pointillé tracée à 1600 °C sur le diagramme pseudo-binaire.

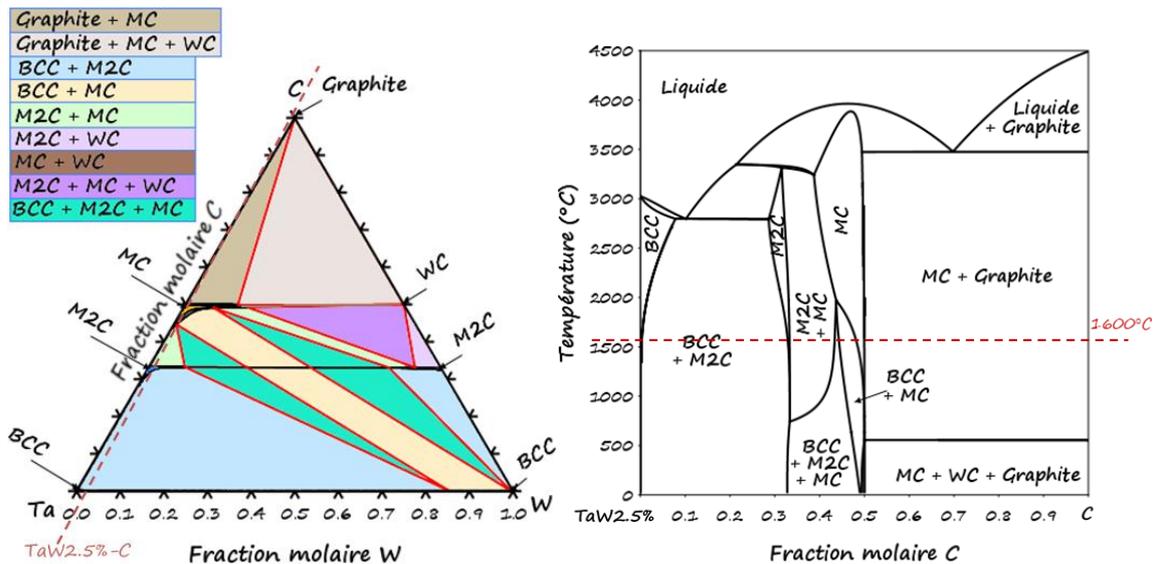


Figure 3.56 : Coupe isotherme à 1600 °C du diagramme de phases ternaire Ta-W-C (gauche) et diagramme de phases pseudo-binaire TaW2,5% - C (droite) calculés à partir de la description thermodynamique retenue dans cette étude.

La cémentation est un enrichissement en carbone qui se fait par diffusion de cet élément depuis la surface. Ainsi dans le cas de la cémentation de l'alliage TaW2,5%, la concentration en carbone va diminuer progressivement de la surface (X(C)=0,5) vers le cœur de l'échantillon de TaW2,5% (X(C)=0). Ici, la température de cémentation choisie est de 1600 °C. En se plaçant sur le diagramme pseudo-binaire (figure 3.56 droite) à cette température (ligne en pointillé) ,

les phases présentes dans un échantillon pendant la cémentation peuvent être repérées en fonction de l'enrichissement en carbone, et donc en fonction de l'éloignement de l'interface gaz/métal. D'après ce diagramme, à la surface d'un échantillon de TaW2,5% cémenté à 1600 °C, la phase MC est présente. En s'éloignant de la surface (et donc en diminuant la concentration en carbone) le mélange de phases BCC + MC devrait apparaître, puis BCC + M₂C + MC. Plus profondément, le mélange M₂C + MC est présent avant de céder la place à la phase M₂C seule. Par la suite, le mélange de phases BCC + M₂C apparait. Enfin, la phase BCC avec du carbone en solution solide est présente au cœur de l'échantillon.

Cette lecture du diagramme de phases permet d'interpréter la micrographie d'une coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1h à 1600 °C (figure 3.57). Il faut cependant noter que les phases ont pu évoluer lors du refroidissement après cémentation. Sur cette micrographie, deux couches se distinguent particulièrement : une couche superficielle homogène (zone 1) et une couche lamellaire sous-jacente (zone 2). La couche superficielle correspond à une couche de carbure MC, alors que la couche lamellaire est le mélange BCC + M₂C. La partie inférieure de la micrographie (zone 3) correspond au domaine de la phase BCC avec du carbone en solution solide. Cette description a été confirmée par des analyses EBSD réalisées sur des échantillons cémentés. Une cartographie des phases, obtenue par analyse EBSD sur la coupe d'un échantillon cémenté 1h à 1600 °C, est présentée en figure 3.58.

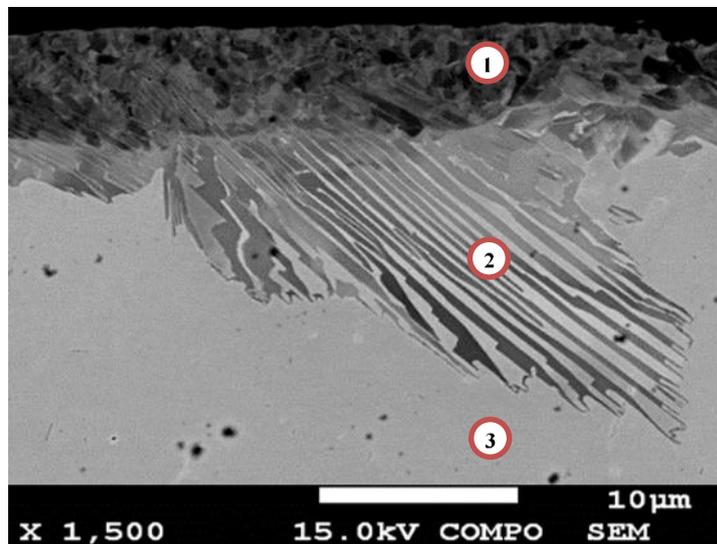


Figure 3.57 : Micrographie sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.
1=MC, 2=BCC + M₂C, 3=BCC

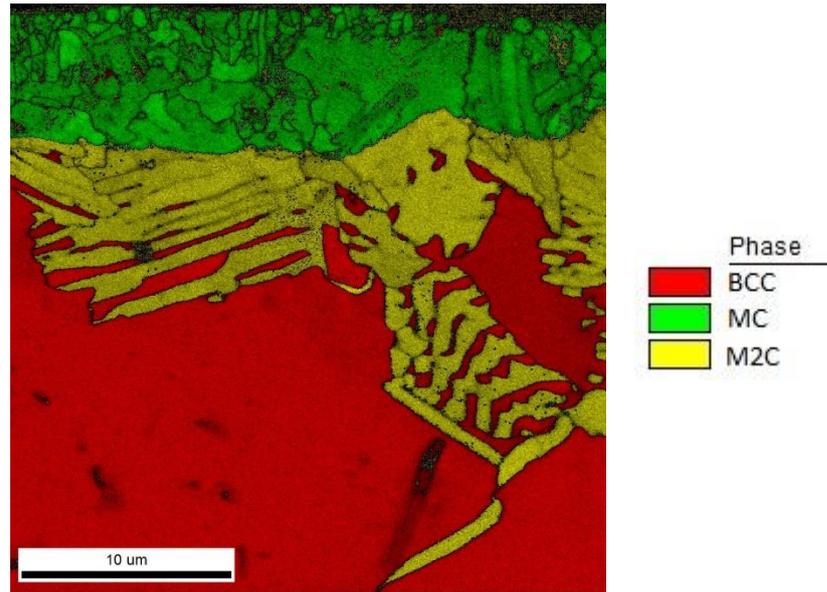


Figure 3.58 : Cartographie des phases obtenue par analyse EBSD sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

Cette figure 3.58 révèle la présence des phases BCC, M₂C et MC ainsi que du mélange de phases BCC + M₂C. Cependant, les autres mélanges de phases (BCC + M₂C + MC, BCC + MC et M₂C + MC) présents à 1600 °C sur le diagramme de phases pseudo-binaire TaW2,5% - C (figure 3.56) ne sont pas repérés sur cette figure.

Ainsi, dans le but de mieux comprendre l'évolution des phases lors de la cémentation, le calcul de la fraction molaire des phases à T=1600 °C en fonction de l'enrichissement en carbone a été réalisé et est présenté en figure 3.59.

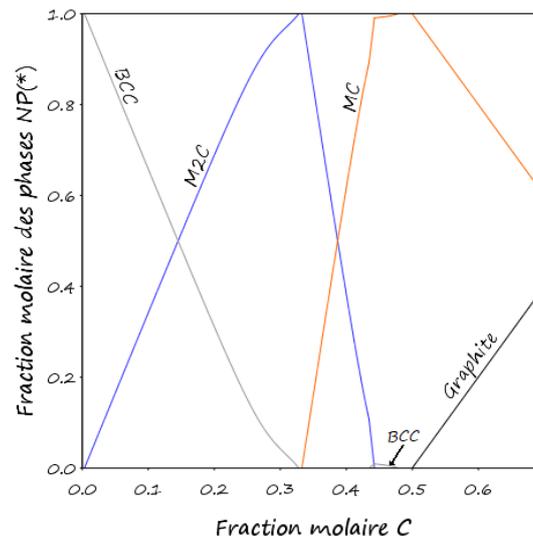


Figure 3.59 : Fraction des phases calculée à T=1600 °C pour du TaW2,5% en fonction de l'enrichissement en carbone.

Sur la figure 3.60, trois zones de la figure précédente ont été agrandies afin de souligner la présence des phases seules. Le domaine d'existence de la phase BCC seule ($X(C) < 0,0033$) peut être repéré sur la figure 3.60.a. De même, le domaine où les carbures de type M_2C sont seuls présents ($0,328 < X(C) < 0,333$) peut être repéré sur la figure 3.60.b. Enfin, la figure 3.60.c permet de noter la plage de concentration en carbone pour laquelle seuls les carbures de type MC sont présents ($0,479 < X(C) < 0,50$). Au-delà de ces domaines de concentrations particuliers, les figures 3.59 et 3.60 permettent de visualiser l'évolution des proportions entre les phases quand l'alliage est enrichi en carbone.

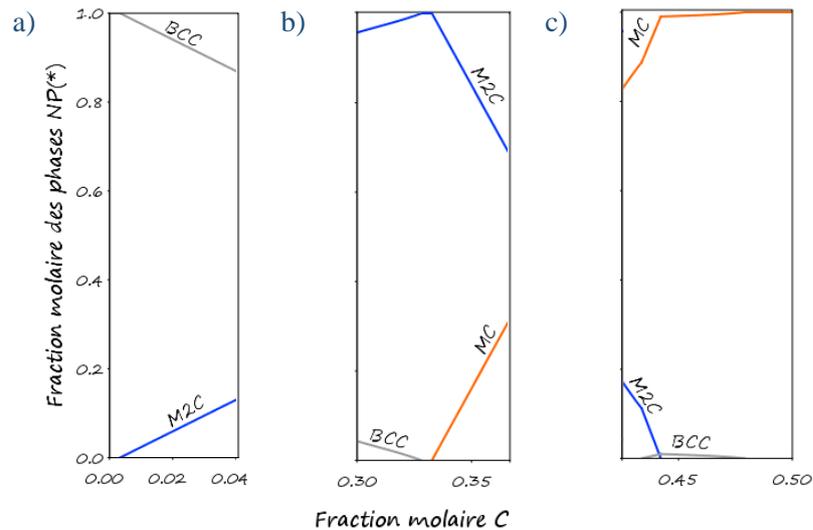


Figure 3.60 : Fraction des phases calculée à T=1600 °C pour du TaW2,5% en fonction de l'enrichissement en carbone.

La figure 3.61, quant à elle, présente la fraction molaire de tungstène au sein de chacune des phases, en fonction de l'enrichissement en carbone. Ce calcul traduit la répartition du tungstène dans les phases au fur et à mesure de l'enrichissement en carbone qui a lieu lors de la cémentation.

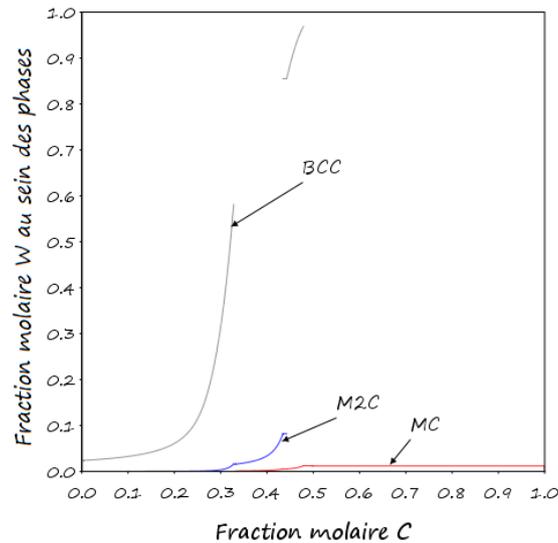


Figure 3.61 : Fraction molaire de tungstène dans chaque phase calculée à $T=1600\text{ °C}$ pour du TaW2,5% en fonction de l'enrichissement en carbone.

La cémentation impliquant un enrichissement progressif en carbone par sa diffusion depuis la surface vers le cœur de l'échantillon, les phases les plus riches en carbone apparaissent à partir des phases plus pauvres. Le déroulé chronologique de la cémentation est obtenu en étudiant spatialement l'échantillon. Le cœur, où la fraction en carbone est supposée nulle ($X(C)=0$), correspond à l'échantillon non cémenté. En se rapprochant de la surface ($X(C)=0,5$), l'enrichissement en carbone est de plus en plus fort et la cémentation est de plus en plus avancée. Ces dernières figures permettent alors de proposer une chronologie de l'évolution des phases pendant la cémentation à 1600 °C de l'alliage de tantale. Ce déroulé est présenté ci-dessous.

- Dans un premier temps, en partant de la gauche du diagramme présenté en figure 3.60.a, pour $X(C) < 0,0033$, seule la phase BCC est observée. Le carbone est alors en solution solide dans la phase BCC. Ceci correspond à la matrice de l'échantillon (figure 3.57 zone 3).
- Lorsque l'enrichissement continue et $0,0033 < X(C) < 0,328$ (figure 3.59), la phase BCC se sature en carbone, des carbures de type M_2C sont alors formés tandis que la phase BCC disparaît progressivement. Ceci correspond à la formation de la couche lamellaire (figure 3.57 zone 2). En mettant la figure 3.61 en regard de la figure 3.59 sur ce domaine de concentration, il est possible de voir que le carbure de type M_2C se formant alors est très pauvre en tungstène. En conséquence de la proportion croissante des carbures de type M_2C , la phase BCC restante s'enrichit progressivement en tungstène. Expérimentalement, l'enrichissement en tungstène

des lamelles de phase BCC a été confirmé par microanalyse par spectrométrie des rayons X (EDS). D'après la littérature [70, 71], le tungstène et le tantale diffusent perpendiculairement au flux de carbone afin d'enrichir le carbure de type M_2C en tantale et la phase BCC en tungstène. La formation des lamelles M_2C/BCC pourrait donc trouver son origine dans cette diffusion latérale de Ta et W.

- Quand l'enrichissement en carbone augmente encore et que $0,328 < X(C) < 0,333$ (figure 3.60.b), toute la phase BCC est transformée en carbures de type M_2C , il y a donc dans ce domaine 100% de carbures de type M_2C . Expérimentalement, ceci est observé à la base des lamelles.

- Sur la figure 3.59, pour $0,333 < X(C) < 0,434$ l'enrichissement en carbone conduit à la transformation progressive des carbures de type M_2C en carbures de type MC. D'après la figure 3.61, les carbures de type MC formés sont plus pauvres en tungstène que ceux de type M_2C . Ainsi, à mesure que les carbures de type M_2C disparaissent, la part restante de ces carbures s'enrichit en tungstène.

Pour $0,434 < X(C) < 0,442$ (figure 3.60.c), du fait de la proportion croissante des carbures de type MC pauvres en tungstène, la limite de solubilité en tungstène est atteinte dans les carbures de type M_2C . Les figures 3.61 et 3.60.c permettent d'observer la réapparition d'une faible proportion de phase BCC très riche en tungstène. Le système serait alors décrit par un mélange des deux types de carbures, MC et M_2C , et de la phase BCC.

Quand l'enrichissement continue et que $0,442 < X(C) < 0,479$ (figure 3.60.c), tous les carbures de type M_2C ont été enrichis en carbone et transformés en mélange MC + BCC. La disparition progressive de la phase BCC est alors observée au profit de la phase MC qui s'enrichit en tungstène.

Expérimentalement, les mélanges de phases $M_2C + MC$, $BCC + M_2C + MC$ et $BCC + MC$ n'ont pas été repérés ($0,333 < X(C) < 0,479$). Toutefois, si ces mélanges sont présents, ils devraient être situés dans la zone de transition entre la couche lamellaire (figure 3.57 zone 2) et la couche de surface (figure 3.57 zone 1). De plus, les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique, alors que la diffusion du carbone pendant la cémentation éloigne de cet équilibre ; ceci peut expliquer le fait que les mélanges de phases transitoires entre les carbures de types M_2C et MC ne sont pas relevés expérimentalement.

- Enfin, pour un enrichissement tel que $0,479 < X(C) < 0,50$ (figure 3.57 zone 1), toute la phase BCC a été consommée et seuls les carbures de type MC sont présents. Ceci est l'enrichissement maximum atteint lors de la cémentation de l'alliage.

Afin de compléter les données expérimentales et de confirmer le scénario de cémentation présenté ci-dessus, des analyses par spectrométrie Auger (AES) pourraient être effectuées. Ces dernières analyses permettraient de réaliser une cartographie des éléments au sein des couches cémentées, et ainsi d'observer l'évolution de la répartition des éléments en fonction de la profondeur et donc de l'enrichissement en carbone.

Enfin, la question de l'influence de la quantité de tungstène dans l'alliage se pose. Pour cela, la figure 3.62 présente l'énergie de Gibbs du système à 1600 °C en fonction de l'enrichissement en carbone pour différentes nuances de TaW. Ainsi, il apparaît sur cette figure que le tungstène déstabilise le système pour des enrichissements en carbone avec $X(C) > 0,25-0,3$ alors qu'il le stabilise pour les enrichissements plus faibles (correspondant au mélange de phases BCC + M_2C). Cependant, ce calcul ne prend pas en compte la diffusion des éléments, il est alors difficile de conclure sur le rapport des cinétiques de croissance entre les alliages et le tantale pur.

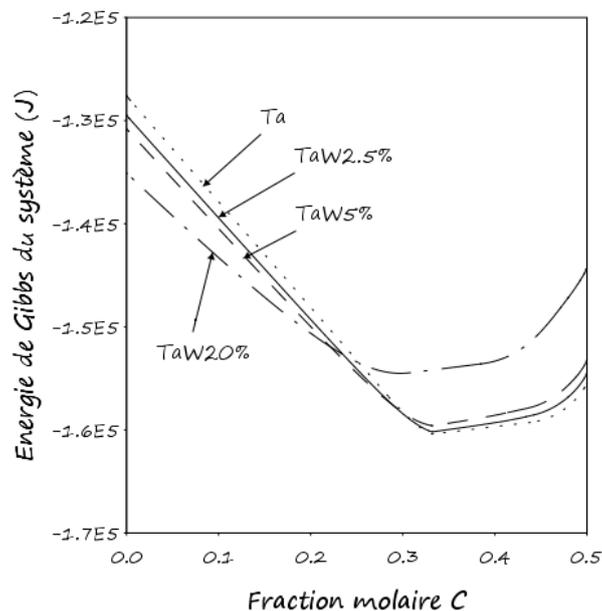


Figure 3.62 : Energie de Gibbs du système calculée à $T=1600$ °C pour différents alliages en fonction de l'enrichissement en carbone.

VI. Conclusion

Pour conclure, une synthèse vis-à-vis des phases cristallines présentes dans le système Ta-W-C et des modèles associés a été réalisée dans un premier temps. L'approche proposée par Cacciamani *et al.* [6] avec l'utilisation de phases MC et M₂C a été utilisée. Les modèles thermodynamiques utilisés pour la démarche CALPHAD ont ensuite été étudiés pour chaque phase et les paramètres thermodynamiques associés ont été obtenus en se basant principalement sur les travaux de Frisk [5] et Cacciamani *et al.* [6]. Ainsi, l'étude des binaires Ta-W, Ta-C et W-C puis du ternaire Ta-W-C ont permis de confronter les descriptions thermodynamiques de la littérature. Pour chaque système, les descriptions retenues ont alors été confrontées aux données expérimentales, tant du point de vue énergétique que du point de vue des diagrammes de phases. Ces comparaisons ont pu confirmer la pertinence de la description de ces systèmes.

La description du système ternaire Ta-W-C étant cohérente avec les données expérimentales, des calculs relatifs à la cémentation de l'alliage d'intérêt (Ta97,5wt.% - W2,5wt.%) ont été menés. Bien que ne tenant pas compte de la diffusion des éléments, ces calculs ont permis d'apporter une meilleure compréhension de la formation et de l'évolution des phases lors d'un enrichissement en carbone. Ainsi, un scénario correspondant à la cémentation de l'alliage a été établi et détaillé. Ce scénario a été confirmé par des résultats expérimentaux (analyses EDS, EBSD). Une métallographie de la coupe d'un échantillon cémenté a alors été présentée et expliquée en regard des calculs réalisés.

Cette étude a permis d'améliorer la compréhension du système ternaire Ta-W-C et de la cémentation de l'alliage Ta97,5wt.% - W2,5wt.%. Afin de compléter cette étude, les phénomènes diffusifs pourraient être pris en compte en élaborant une base de données relative à la diffusion et en l'utilisant avec par exemple le module de diffusion DICTRA de Thermo-Calc. Ceci permettrait d'étudier les cinétiques de croissance des couches pour l'alliage. Cependant, face au manque de données dans la littérature, l'élaboration d'une telle base ne sera pas réalisée dans le cadre de la thèse. L'étude pourrait également être complétée par des analyses supplémentaires EBSD couplées avec des analyses AES ; ce qui permettrait d'observer expérimentalement les phases cristallines présentes sur un échantillon cémenté, tout en ayant également la répartition des éléments au sein de ces phases.

VII. Références bibliographiques

- [1] L. Kaufman and H. Bernstein, “Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals,” in *Refractory Materials*, vol. 4, New York: Academic Press, 1970.
- [2] N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams : A Comprehensive Guide*. Elsevier Science, 1998.
- [3] H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge University Press, 2007.
- [4] K. Frisk, L. Dumitrescu, M. Ekroth, B. Jansson, O. Kruse, and B. Sundman, “Development of a database for cemented carbides: Thermodynamic modeling and experiments,” *J. Phase Equilibria*, vol. 22, no. 6, p. 645–655, 2001.
- [5] K. Frisk, “A Thermodynamic analysis of the Ta-W-C and the Ta-W-C-N systems,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 90, p. 704–711, 1999.
- [6] G. Cacciamani, G. Roncallo, Y. Wang, E. Vacchieri, and A. Costa, “Thermodynamic modelling of a six component (C-Co-Cr-Ni-Ta-W) system for the simulation of Cobalt based alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 730, p. 291–310, 2018.
- [7] B. Sundman, B. Jansson, and J.-O. Andersson, “The Thermo-Calc databank system,” *Calphad*, vol. 9, no. 2, p. 153–190, 1985.
- [8] A. T. Dinsdale, “SGTE Data for Pure Elements,” *Calphad*, vol. 15, no. 4, p. 317–425, 1991.
- [9] R. G. Colters, “Thermodynamics of Binary Metallic Carbides: A Review,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 76, p. 1–50, 1985.
- [10] P. Gustafson, “Evaluation of the thermodynamic properties of tungsten,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 6, no. 4, p. 395–409, 1985.
- [11] M. Margules, “Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen,” *Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften Wien Math. Klasse II*, vol. 104, p. 1243–1278, 1895.
- [12] O. Redlich and A. T. Kister, “Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions,” (*Thermodynamics Nonelectrolyte Solut.*, vol. 40, no. 2, p. 345–348, 1948.
- [13] A. D. Pelton and C. W. Bale, “Legendre Polynomial Expansions of Thermodynamic Properties of Binary Solutions,” *Metall. Trans. A*, vol. 17, no. June, p. 1057–1063, 1986.
- [14] Thermo-Calc Software, SSUB5 SGTE Substances Database, (Accès : 14-12- 2018).
- [15] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, and J. Agren, “A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization,” *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. 1, p. 261–266, 1985.
- [16] J.-O. Andersson, A. Fernandez Guillermet, M. Hillert, B. Jansson, and B. Sundman, “A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers,” *Acta Metall.*, vol. 34, no. 3, p. 437–445, 1986.
- [17] M. Hillert, “The compound energy formalism,” *J. Alloys Compd.*, vol. 320, p. 161–176,

- 2001.
- [18] M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of binary alloys*. New York: McGraw-Hill, 1958.
 - [19] R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*. New York: McGraw-Hill, 1965.
 - [20] E. K. Storms, “The refractory carbides,” *New York Acad. Press*, p. 82–93, 1967.
 - [21] F. A. Shunk and M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys : second Supplement*. New York: McGraw-Hill, 1969.
 - [22] O. Kubaschewski, Y. I. Gerassimov, V. I. Lavrentev, O. Goldbeck, D. T. Livey, and R. Ferro, “Tantalum: Physico-chemical Properties of Its Compounds and Alloys,” *At. Energy Rev.*, no. 3 Special issue IAEA, 1972.
 - [23] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. American Society for Metals, Ohio: Metals Park, 1973.
 - [24] E. Rudy and D. P. Harmon, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part I Volume V, 1965.
 - [25] B. Lönnberg, “Thermal expansion studies on the subcarbides of group V and VI transition metals,” *J. Less-Common Met.*, vol. 120, p. 135–146, 1986.
 - [26] C. F. Zalabak, “The melting points of tantalum carbides and of tungsten,” Report No. NASA-TN-D-761, 1961.
 - [27] R. V. Sara and C. E. Lowell, “Research Study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures,” Report No. WADDTR60-140, Part V, 1964.
 - [28] S. P. Garg, N. Krishnamurthy, and R. Krishnan, *Phase diagrams of binary Tantalum Alloys*. Calcutta: The Indian Institute of Metals, 1996.
 - [29] K. Frisk and A. Fernandez Guillermet, “Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 238, p. 167–179, 1996.
 - [30] Landolt-Börnstein New Series IV/19B2, *Binary systems*. SGTE, 2004.
 - [31] R. V. Sara, C. E. Lowell, and R. T. Dolloff, “Research Study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures,” Report No. WADDTR60-140, Part IV, 1963.
 - [32] R. Lesser and G. Brauer, “Karbidgephasen des Tantals,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 49, p. 622–626, 1958.
 - [33] A. L. Bowman, “The variation of lattice parameter with carbon content of tantalum carbide,” *J. Phys. Chemistry*, vol. 65, p. 1596–1598, 1961.
 - [34] D. A. Vaughan, O. M. Stewart, and C. M. Schwartz, “Determination of interstitial solid-solubility limit in tantalum and identification of the precipitate phases,” Report No. BMI-1472 UC-25, 1960.
 - [35] E. Fromm and U. Roy, “The high-temperature solid solubility limit of carbon in

- tantalum,” *J. Less-Common Met.*, no. 8, p. 73–75, 1965.
- [36] L. Dubrovskaya, G. Shveikin, and P. Geld, “.,” *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 17, p. 68, 1964.
- [37] E. Gebhardt, E. Fromm, and U. Roy, “.,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 57, p. 682, 1966.
- [38] A. A. Gavrish, M. P. Glazunov, Y. M. Korolev, V. I. Spitsyn, and G. K. Fedoseev, “Determination of phase components of tantalum-carbon system by X-ray diffractometric analysis,” *Zhurnal Neorg. Khimii*, vol. 20, no. 8, p. 2286–2288, 1975.
- [39] A. E. Sheindlin, I. S. Belevich, and I. G. Kozhevnikov, “Enthalpy and heat capacity of tantalum carbide in the temperature range from 273 to 3600 K,” *Teplofiz. Vysok. Temp.*, vol. 10, no. 3, p. 650–652, 1972.
- [40] R. Mezaki, E. W. Tilleux, T. F. Jambois, and J. L. Margrave, “High-Temperature Thermodynamic Functions for Refractory Compounds,” *Adv. Thermophys. Prop. Extrem. Temp. Press.*, vol. 3, p. 138–144, 1965.
- [41] A. S. Bolgar, E. A. Guseva, V. A. Gorbatyuk, and V. V. Fesenko, “Enthalpy and specific heat of tantalum carbide in its homogeneity region,” *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 7, no. 4, p. 297–298, 1968.
- [42] L. S. Levinson, “High-temperature heat content of niobium carbide and of tantalum carbide,” *J. Chem. Phys.*, vol. 39, no. 6, p. 1550–1551, 1963.
- [43] Y. A. Chang, “.,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 239, p. 1685, 1967.
- [44] L. B. Pankratz, W. W. Weller, and E. G. King, “Rep. Invest. No. 6861,” US Dept. Inter. Bur. Mines, 1966.
- [45] K. K. Kelley, “The Specific Heats at Low Temperatures of Tantalum Oxide and Tantalum Carbide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 4, p. 818–819, 1940.
- [46] R. A. McDonald, F. L. Oetting, and H. Prophet, “Proceeding of a Meeting Interagency Chemical Rocket Propulsion,” 1964, p. 213–245.
- [47] I. I. Petrova and V. Y. Chekhovskoi, “Determination of the true heat capacity of zirconium, niobium and tantalum carbides by the pulse method,” *Teplofiz. Vysok. Temp.*, vol. 16, no. 6, p. 1226–1231, 1978.
- [48] E. J. J. Huber, E. L. Head, C. E. J. Holley, and A. L. Bowman, “The heats of formation of tantalum carbides,” *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 4, p. 793–796, 1963.
- [49] V. V. Fesenko, A. S. Bolgar, and S. P. Gordienko, “Vaporization Rate, Vapor Pressure, Composition Discontinuity, and Some Thermodynamic Properties of Refractory Compounds at Temperatures up to 3000°,” in *Colloque International CNRS*, 1966, vol. 153, p. 261–271.
- [50] A. N. Kornilov, I. D. Zaikin, S. M. Skuratov, L. B. Dubrovskaya, and G. P. Shveikin, “Standart heat of formation of tantalum carbides from TaC phase,” *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 2, p. 172–174, 1967.
- [51] S. C. Singhal and W. L. Worrell, “High temperature thermodynamic properties of solid Ta-W alloys,” *Metall. Trans.*, vol. 4, no. 4, p. 895–898, 1973.
- [52] R. Krishnan, S. P. Garg, and N. Krishnamurthy, “Ta-W (Tantalum-Tungsten) system,”

- J. Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, no. 1, 1987.
- [53] P. E. A. Turchi, A. Gonis, V. Drchal, and J. Kudrnovský, “First-principles study of stability and local order in substitutional Ta-W alloys,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 8, p. 85112 1-8, 2001.
- [54] L. Kaufman, P. E. A. Turchi, W. Huang, and Z. Liu, “Thermodynamics of The Cr-Ta-W System by Combining the Ab Initio and Calphad Methods,” *Calphad*, vol. 25, no. 3, p. 419–433, 2002.
- [55] C. Guo, C. Li, S. Shang, and Z. Du, “Thermodynamic description of the Ta–W–Zr system,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 105, no. 11, p. 1048–1056, Nov. 2014.
- [56] E. Rudy, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part II Volume VIII, 1966.
- [57] P. Gustafson, “Thermodynamic evaluation of C-W system,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 7, p. 653–658, 1986.
- [58] S. Jonsson, “Ph.D. Thesis,” Division of Physical Metallurgy, The Royal Institute of Technology, Stockholm, 1993.
- [59] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, “Tungsten carbides and W-C phase diagram,” *Inorg. Mater.*, vol. 42, no. 2, p. 121–127, 2006.
- [60] E. Rudy, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part V, 1969.
- [61] E. Rudy, S. Windisch, and J. R. Hoffman, “Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems,” Report No. AFML-TR-65-2 Part I Volume VI, 1966.
- [62] H. J. Goldschmidt and J. A. Brand, “The tungsten-rich region of the system Tungsten-Carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 5, p. 181–194, 1963.
- [63] H. H. Kuhlmann, “.,” *Tech. Wiss. Abhand. Osram Ges.*, vol. 11, p. 328, 1973.
- [64] R. J. L. Andon, J. F. Martin, and K. C. Mills, “Heat capacity carbide and entropy of tungsten,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 7, p. 1079–1084, 1975.
- [65] M. Gleiser and J. Chipman, “Free energy of formation of tungsten carbide, WC,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 224, no. 6, p. 1278, 1962.
- [66] D. K. Gupta and L. L. Seigle, “Free energies of formation of WC and W₂C, and the thermodynamic properties of carbon in solid tungsten,” *Metall. Trans. A*, vol. 6, no. 10, p. 1939–1944, 1975.
- [67] R. G. Colters and G. R. Belton, “High temperature thermodynamic properties of the tungsten carbide WC determined using a galvanic cell technique,” *Metall. Trans. A*, vol. 14, no. 9, p. 1915–1919, Sep. 1983.
- [68] E. Rudy, F. Benesovsky, and E. Rudy, “Untersuchungen im System Tantal-Wolfram-Kohlenstoff,” *Monatshefte für Chemie*, vol. 93, no. 3, p. 693–707, 1962.
- [69] D. Cotton, “Etude de formation d’hémicarbone de tantale (Ta₂C) par l’intermédiaire d’un procédé de cémentation sous pression réduite,” thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2015.
- [70] T. C. Wallace, “Diffusion and chemical kinetics related to problems in high-temperature

chemistry of the refractory carbides,” *Fundam. Asp. Refract. Compd. Plenum Publ. Corp, New York*, p. 133–154, 1968.

- [71] M. Rocher-Bakour, “Carburation d’un métal réfractaire et de ses alliages : mécanismes et modélisation,” doctoral thesis, ENSMSE; INPG, 2002.

VIII. Annexe : Fonctions et paramètres thermodynamiques

FONCTIONS		Ref
* GHSERCC =		
-17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T ² +2562600*T ⁻¹ -2.643E+08*T ⁻² +1.2E+10*T ⁻³ ;	298.15 < T < 6000K	[8]
* GHSERTA =		
-7285.889+119.139858*T-23.7592624*T*LN(T)-.002623033*T ² +1.70109E-07*T ³ -3293*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 1300K	[8]
-22389.955+243.88676*T-41.137088*T*LN(T)+.006167572*T ² -6.55136E-07*T ³ +2429586*T ⁻¹ ;	1300 < T < 2500K	[8]
+229382.886-722.59722*T+78.5244752*T*LN(T)-.017983376*T ² +1.95033E-07*T ³ -93813648*T ⁻¹ ;	2500 < T < 3290K	[8]
-1042384.01+2985.49125*T-362.159132*T*LN(T)+.043117795*T ² -1.055148E-06*T ³ +5.54714342E+08*T ⁻¹ ;	3290 < T < 6000K	[8]
* GHSERWW =		
-7646.311+130.4*T-24.1*T*LN(T)-.001936*T ² +2.07E-07*T ³ +44500*T ⁻¹ -5.33E-11*T ⁴ ;	298.15 < T < 3695K	[8]
-82868.801+389.362335*T-54*T*LN(T)+1.528621E+33*T ⁻⁹ ;	3695 < T < 6000K	[8]
* GLIQCC =		
+117369-24.63*T+GHSERCC;	298.15 < T < 6000K	[8]
* GLIQTA =		
+21875.086+111.561128*T-23.7592624*T*LN(T)-.002623033*T ² +1.70109E-07*T ³ -3293*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 1000K	[8]
+43884.339-61.981795*T+.0279523*T*LN(T)-.012330066*T ² +6.14599E-07*T ³ -3523338*T ⁻¹ ;	1000 < T < 3290K	[8]
-6314.543+258.110873*T-41.84*T*LN(T);	3290 < T < 6000K	[8]
* GLIQWW =		
+44514.273+116.29001*T-24.1*T*LN(T)-.001936*T ² +2.07E-07*T ³ +44500*T ⁻¹ -5.33E-11*T ⁴ -2.713468E-24*T ⁷ ;	298.15 < T < 3695K	[8]
-30436.051+375.175*T-54*T*LN(T);	3695 < T < 6000K	[8]
* GFCCTAA =		
+16000+1.7*T+GHSERTA	298.15 < T < 6000K	[8]
* GFCCWW =		
+19300+.63*T+GHSERWW	298.15 < T < 6000K	[8]
* GFCCTAC =		
-163843.55+266.903*T-44.9575*T*LN(T)-.0036198*T ² +594677.55*T ⁻¹ -2.310674E+09*T ⁻³ +1.19237E+13*T ⁻⁵ -3.5155676E+16*T ⁻⁷ ;	298.15 < T < 500K	[29]
* GHCPTA =		
+12000+2.4*T+GHSERTA	298.15 < T < 6000K	[8]
* GHCPWW =		
+14750+GHSERWW	298.15 < T < 6000K	[8]
* GTAGAS =		
+778354.148-86.9745131*T-14.20039*T*LN(T)-.007338225*T ² +1.78913E-07*T ³ -105967.1*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 700K	[14]
+777752.285-88.0986009*T-13.78268*T*LN(T)-.00918088*T ² +7.334755E-07*T ³ +24159.195*T ⁻¹ ;	700 < T < 1600K	[14]
+754463.426+77.8713183*T-36.40211*T*LN(T)+6.75171E-04*T ² -7.82934667E-08*T ³ +4567559*T ⁻¹ ;	1600 < T < 5100K	[14]
+895631.819-338.928535*T+13.40182*T*LN(T)-.0069422*T ² +1.36139367E-07*T ³ -67869550*T ⁻¹ ;	5100 < T < 8400K	[14]
+322438.534+636.08615*T-95.23214*T*LN(T)+.0022289675*T ² -9.27389167E-09*T ³ +5.00859E+08*T ⁻¹ ;	8400 < T < 10000K	[14]
* GWGAS =		
+848346.463-101.938846*T-10.06884*T*LN(T)-.00906525*T ² -3.91924667E-06*T ³ -166379.1*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 500K	[14]
+868904.9-461.88676*T+47.14404*T*LN(T)-.07958625*T ² +1.23170717E-05*T ³ -1547171*T ⁻¹ ;	500 < T < 900K	[14]
+769537.431+603.86137*T-108.0503*T*LN(T)+.02819318*T ² -1.729765E-06*T ³ +10383955*T ⁻¹ ;	900 < T < 1400K	[14]
+804295.236+386.110028*T-79.09322*T*LN(T)+.01805925*T ² -1.12545933E-06*T ³ +2849178.5*T ⁻¹ ;	1400 < T < 2600K	[14]
+962471.763-318.212502*T+10.3065*T*LN(T)-.0046479105*T ² -3.16583667E-08*T ³ -50175700*T ⁻¹ ;	2600 < T < 4400K	[14]
+1180693.62-1008.40369*T+93.67624*T*LN(T)-.018715955*T ² +4.10974E-07*T ³ -1.56528E+08*T ⁻¹ ;	4400 < T < 6800K	[14]
+3474.95081+1265.96169*T-163.869*T*LN(T)+.006426895*T ² -5.11351E-08*T ³ +8.56375E+08*T ⁻¹ ;	6800 < T < 10000K	[14]

* C1GAS =		
+710430.933-17.7062919*T-20.97529*T*LN(T)+1.998237E-04*T ² -3.34617167E-08*T ³ +1680.6515*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 3400K	[14]
+698015.711+2.57175186*T-23.05071*T*LN(T)-6.04604E-05*T ² +6.74291667E-10*T ³ +8558245*T ⁻¹ ;	3400 < T < 10000K	[14]
+736197.571-32.7975309*T-19.44529*T*LN(T)-1.5396035E-04*T ² -6.15402167E-11*T ³ -56188350*T ⁻¹ ;	10000 < T < 20000K	[14]
* C2GAS =		
+803005.137+419.915369*T-97.48141*T*LN(T)+.08202995*T ² -1.97357E-05*T ³ +690749.5*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 500K	[14]
+826732.964-2.78397075*T-30.08349*T*LN(T)-.002621389*T ² +8.30959667E-08*T ³ -868501*T ⁻¹ ;	500 < T < 4300K	[14]
+850321.493-26.7776267*T-27.96957*T*LN(T)-.0019408995*T ² +3.222655E-08*T ³ -22380050*T ⁻¹ ;	4300 < T < 12000K	[14]
+409662.376+520.53814*T-86.66656*T*LN(T)+.0015642485*T ² -7.28093667E-09*T ³ +6.04612E+08*T ⁻¹ ;	12000 < T < 20000K	[14]
* C3GAS =		
829826.554-14.7696351*T-32.21563*T*LN(T)-.014548565*T ² +1.77806833E-06*T ³ -100277.6*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 1000K	[14]
+809388.444+179.25291*T-59.93982*T*LN(T)+.0025413955*T ² -2.54139667E-07*T ³ +2769455*T ⁻¹ ;	1000 < T < 2800K	[14]
+959399.017-367.175865*T+7.286391*T*LN(T)-.010483215*T ² +2.00694833E-07*T ³ -58720050*T ⁻¹ ;	2800 < T < 5100K	[14]
+645204.419+237.848566*T-60.73106*T*LN(T)-.0047721765*T ² +1.3846755E-07*T ³ +1.945987E+08*T ⁻¹ ;	5100 < T < 8000K	[14]
-79243.2062+1580.27099*T-211.8741*T*LN(T)+.009202285*T ² -1.030498E-07*T ³ +8.44019E+08*T ⁻¹ ;	8000 < T < 10000K	
* C4GAS =		
+1015583.43+114.927796*T-53.39543*T*LN(T)-.01399763*T ² +8.26027167E-07*T ³ +181008.25*T ⁻¹ ;	298.15 < T < 2500K	[14]
+937071.116+522.054721*T-106.1735*T*LN(T)+.0016641645*T ² -4.03015E-08*T ³ +21906740*T ⁻¹ ;	2500 < T < 7000K	[14]
+974994.003+406.652032*T-92.4518*T*LN(T)-2.6888155E-04*T ² +7.07303167E-09*T ³ +7587140*T ⁻¹ ;	7000 < T < 10000K	[14]

PARAMETRES	Ref.
GAZ	
$G(GAS, TA; 0) = GTAGAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, W; 0) = GWGAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, C; 0) = C1GAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, C2; 0) = C2GAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, C30) = C3GAS + R.T. \ln(P)$	[14]
$G(GAS, C4; 0) = C4GAS + R.T. \ln(P)$	[14]
LIQUIDE	
$G(LIQUID, TA + 2:VA; 0) = GLIQTA$	[8]
$G(LIQUID, W + 4:VA; 0) = GLIQWW$	[8]
$G(LIQUID, C; 0) = GLIQCC$	[8]
$G(LIQUID, TA + 2:VA, C; 0) = -173413.25 - 7.1858292 * T$	[29]
$G(LIQUID, TA + 2:VA, C; 1) = -23643.159$	[29]
$G(LIQUID, W + 4:VA, C; 0) = -107920 + 6.38 * T$	[57]
$G(LIQUID, W + 4:VA, C; 1) = -173900 + 34.25 * T$	[57]
$G(LIQUID, W + 4:VA, C; 2) = +83700$	[57]
$G(LIQUID, TA + 2, W + 4:VA; 0) = -12711.6$	[55]
$G(LIQUID, TA + 2, W + 4:VA; 1) = -3504.1$	[55]
$G(LIQUID, TA + 2, W + 4:VA, C; 0) = -60000$	[5]
GRAPHITE_A9	
$G(GRAPHITE_A9, C; 0) = GHSERCC$	[8]
BCC_A2	
$G(BCC_A2, VA: C; 0) = 100000 + GHSERCC$	[6]
$G(BCC_A2, VA:VA; 0) = .2 * R * T$	[6]
$G(BCC_A2, TA:VA; 0) = GHserta$	[29]
$G(BCC_A2, TA, VA:VA; 0) = 218278 - .2 * R * T$	[6]
$G(BCC_A2, W: VA; 0) = GHserww$	[8]
$G(BCC_A2, VA, W: VA; 0) = 250671 - .2 * R * T$	[6]
$G(BCC_A2, TA: C; 0) = GHserta + 3 * GHsercc + 601379.32 - 61.123315 * T$	[29]
$G(BCC_A2, TA: C, VA; 0) = -749073.01$	[29]
$G(BCC_A2, W: C; 0) = GHserww + 3 * GHsercc + 375100 - 35.87 * T$	[57]
$G(BCC_A2, TA, W: VA; 0) = -26740 + 4.701 * T$	[6]
$G(BCC_A2, TA, W: VA; 1) = -7355 + 1.4538 * T$	[6]

BCC2 = DIS_PART BCC_A2	
$G(BCC2, TA: TA: C; 0) = G(BCC2, VA: TA: C; 0) = G(BCC2, TA: VA: C; 0) = G(BCC2, W: TA: C; 0) = 0$	[6]
$G(BCC2, TA: W: C; 0) = G(BCC2, VA: VA: C; 0) = G(BCC2, W: VA: C; 0) = G(BCC2, VA: W: C; 0) = 0$	[6]
$G(BCC2, W: W: C; 0) = G(BCC2, TA: TA: VA; 0) = G(BCC2, VA: TA: VA; 0) = G(BCC2, TA: VA: VA; 0) = 0$	[6]
$G(BCC2, VA: VA: VA; 0) = G(BCC2, W: VA: VA; 0) = G(BCC2, VA: W: VA; 0) = G(BCC2, W: W: VA; 0) = 0$	[6]
$G(BCC2, W: TA: VA; 0) = -3788 - 3.864 * T - 0.0006479 * T^2$	[54]
$G(BCC2, TA: W: VA; 0) = -3788 - 3.864 * T - 0.0006479 * T^2$	[54]
$G(BCC2, TA, W: TA: VA; 0) = -838 + 2.697 * T$	[54]
$G(BCC2, TA: TA, W: VA; 0) = -838 + 2.697 * T$	[54]
$G(BCC2, W: TA, W: VA; 0) = 838 - 2.697 * T$	[54]
$G(BCC2, TA, W: W: VA; 0) = 838 - 2.697 * T$	[54]
FCC_A1	
$G(FCC_A1, TA: VA; 0) = GFCCTAA$	[29]
$G(FCC_A1, W: VA; 0) = GFCCWW$	[8]
$G(FCC_A1, TA: C; 0) = GFCCTAC + 50$	[6]
$G(FCC_A1, TA: C, VA; 0) = -60408.461 + 4.17256 * T$	[29]
$G(FCC_A1, W: C; 0) = GHSERWW + GHSERCC - 17864 + 1.875 * T + 50$	[6]
$G(FCC_A1, W: C, VA; 0) = -17.98 * T$	[57]
$G(FCC_A1, TA, W: C; 0) = 80000$	[6]
MC	
$G(MC, W: VA; 0) = GFCCWW + 50$	[6]
$G(MC, TA: VA; 0) = GFCCTAA + 50$	[6]
$G(MC, TA: C; 0) = GFCCTAC$	[6]
$G(MC, TA: C, VA; 0) = -60408.461 + 4.17256 * T$	[6]
$G(MC, W: C; 0) = GHSERWW + GHSERCC - 17864 + 1.875 * T$	[6]
$G(MC, W: C, VA; 0) = -17.98 * T$	[6]
$G(MC, TA, W: C; 0) = 6006$	[6]
HCP_A3	
$G(HCP_A3, TA: VA; 0) = GHCPTA$	[29]
$G(HCP_A3, W: VA; 0) = GHCPWW$	[57]
$G(HCP_A3, TA: C; 0) = -107522.86 + 142.26601 * T - 26.879883 * T * LN(T) - .0057393884 * T^2 + 50$	[6]
$G(HCP_A3, TA: C, VA; 0) = -6917.5538$	[29]
$G(HCP_A3, W: C; 0) = GHSERWW + .5 * GHSERCC - 6715 - 6.65 * T + 50$	[6]
$G(HCP_A3, W: C, VA; 0) = 29395 - 8.8505 * T$	[58]
$G(HCP_A3, TA, W: C; 0) = 80000$	[6]
M2C	
$G(M2C, W: VA; 0) = GHCPWW + 50$	[6]
$G(M2C, TA: VA; 0) = GHCPTA + 50$	[6]
$G(M2C, TA: C; 0) = -107522.86 + 142.26601 * T - 26.879883 * T * LN(T) - .0057393884 * T^2$	[6]
$G(M2C, TA: C, VA; 0) = -6917.5538$	[6]
$G(M2C, W: C; 0) = GHSERWW + .5 * GHSERCC - 6715 - 6.65 * T$	[6]
$G(M2C, W: C, VA; 0) = 29395 - 8.8505 * T$	[58]
$G(M2C, TA, W: C; 0) = -4500$	[6]
WC	
$G(WC, W: C; 0) = -58192 + 287.16 * T - 46.48 * T * LN(T) - .0021435 * T^2 - 9.2217E - 08 * T^3 + 590500 * T^{-1}$	[57]

Chapitre 4

Résultats expérimentaux : influence du tungstène, de l'état de surface et de la microstructure sur la formation des carbures, évolution des couches carburées lors des traitements de cémentation et de recuit.

Dans ce chapitre, l'influence du tungstène sur la morphologie des couches cémentées ainsi que sur leurs orientations cristallines sera étudiée dans un premier temps. Dans un deuxième temps, l'effet du tungstène sur la microstructure des échantillons et l'influence de la microstructure sur les épaisseurs des couches seront abordés. L'influence de l'état de surface sur l'épaisseur des couches cémentées sera également étudiée. L'étude portera ensuite sur les cinétiques de croissance des couches pendant la cémentation de l'alliage et leur comparaison à la cémentation du tantale pur. Enfin, l'effet des traitements de diffusion sans nouvel apport de carbone sur les couches de carbures sera abordé.

I. Influence du tungstène sur la formation des carbures

A. Influence du tungstène sur la morphologie des couches

L'ajout de tungstène a comme effet de modifier la morphologie des couches cémentées par rapport à celles obtenues sur du tantale pur. La figure 4.63 montre les résultats obtenus après cémentation d'un échantillon de tantale pur et d'un échantillon de TaW2,5%.

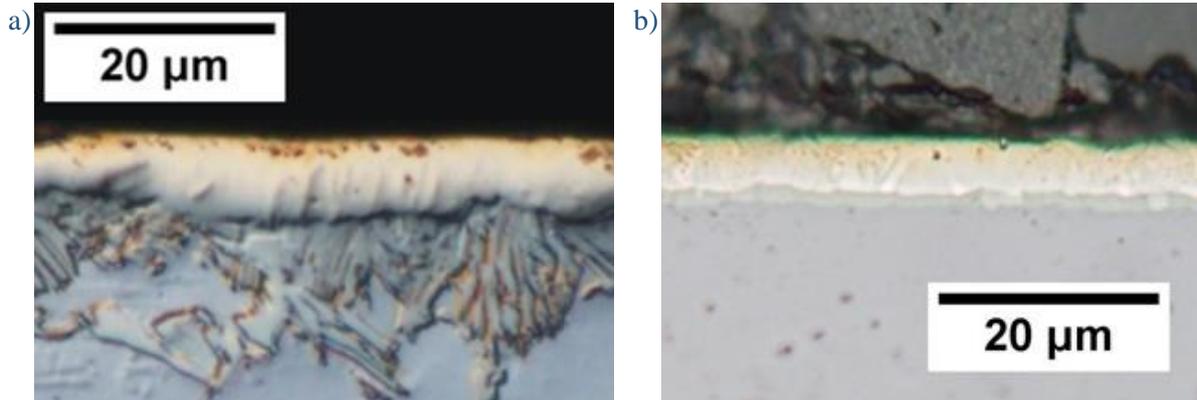


Figure 4.63 : Echantillons cémentés 1h à 1600 °C : TaW2,5% (a) et Ta (b)

Cette figure permet de constater qu'avec les paramètres de cémentation utilisés, la couche superficielle connaît une croissance similaire entre le tantale pur et l'alliage alors que la couche sous-jacente est sous forme lamellaire, avec une croissance plus rapide pour l'alliage. Les morphologies diffèrent donc, bien que les phases observées par diffraction des rayons X soient les mêmes : TaC_x , Ta_2C_x et Ta. Le diffractogramme obtenu par DRX sur la surface d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C est présenté en figure 4.64. Sur celui-ci, seule la phase TaC est visible. Ceci s'explique parce que la couche de surface a une épaisseur suffisante pour masquer les phases sous-jacentes. En effet, d'après Rocher [5] les rayons X ont une profondeur de pénétration de 0,42 μm dans le TaC avec un angle d'incidence de 15°. C'est pourquoi seule la couche de surface est observable sur la figure 4.64, elle est constituée majoritairement de TaC_x .

D'après les calculs réalisés à partir de la base de données thermodynamiques obtenue et détaillée dans le chapitre 3, la couche de surface pourrait également contenir une faible proportion ($\leq 1\%$) de phase BCC (Ta,W) riche en tungstène, ainsi qu'une proportion ($\leq 2,5\%$) de carbure WC_{1-x} . Cependant, ces deux autres phases n'ont pas été repérées par analyse DRX de la couche de surface. Ceci est probablement dû à la faible proportion de ces phases.

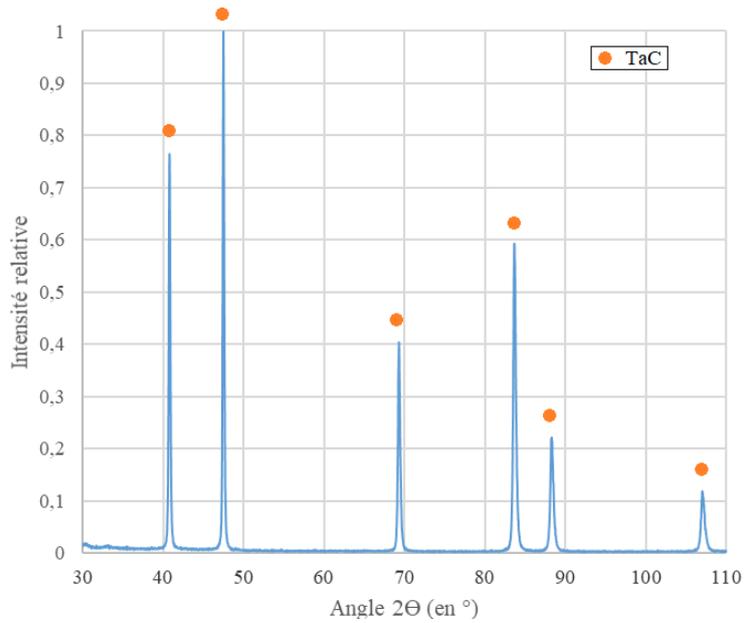


Figure 4.64 : Diffractogramme d'un échantillon de TaW2,5% cimenté 1 h à 1600 °C.

Dans le but de détecter par analyse DRX la couche lamellaire, la surface cimentée a été polie afin de diminuer l'épaisseur de la couche de MC en surface. Le diffractogramme alors obtenu sur la surface polie est présenté en figure 4.65. Sur celui-ci, les pics correspondant au TaC_x sont encore présents, la couche de surface n'a donc pas été totalement éliminée par le polissage. Les rayons X atteignent cependant la couche lamellaire car les pics de diffraction associés aux phases Ta_2C_x et Ta sont également observables sur ce spectre. D'après les calculs thermodynamiques réalisés dans le chapitre 3, la couche lamellaire est constituée de lamelles de M_2C appauvries en W, et de lamelles de (Ta,W) enrichies en W. Cependant, la phase W n'apparaît pas sur le diffractogramme, ni la phase W_2C_x . Ceci peut être également dû aux faibles proportions de ces phases.

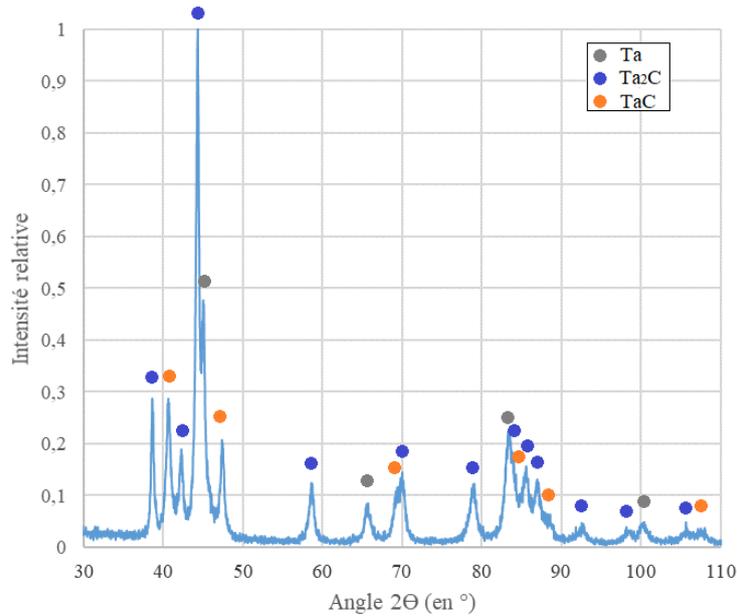


Figure 4.65 : Diffractogramme d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C et dont la surface a été polie afin de diminuer l'épaisseur de la couche de surface.

Ainsi, les seules phases qui ont été repérées par analyse DRX sont les mêmes que celles présentes lors de la cémentation du tantale pur.

B. Etude cristallographique des couches

Une analyse EBSD a été menée sur la coupe de l'échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C. Cette étude a permis de confirmer la nature des phases et d'analyser les orientations cristallines des couches de surface. La cartographie des phases, obtenue par l'analyse EBSD, est présentée en figure 4.66. Bien que l'analyse EBSD ne relève que les phases Ta, TaC_x et Ta_2C_x , cette figure illustre bien la présence de la couche de MC en surface, suivie d'une couche lamellaire M_2C/TaW . De plus, la figure permet de noter la formation de M_2C aux joints de grain. Sur la même zone que la figure 4.66, la figure 4.67, quant à elle, présente la cartographie IPF (Inverse Pole Figure) qui traduit les orientations cristallines au sein de chaque phase. Cette cartographie a été obtenue après l'ajout d'une relation de pseudo-symétrie de la phase Ta_2C_x à 60° selon la direction [0001]. L'ajout de cette relation dans le logiciel de traitement permet de pallier le problème de mauvaise indexation de cette phase et d'homogénéiser les orientations au sein des grains [4, 10, 11]. Les numéros présents sur la figure correspondent à des zones qui seront étudiées plus précisément par la suite. Les figures 4.66 et 4.67, observées conjointement, permettent de mettre en lien la nature des phases et leurs orientations cristallines sur la zone d'étude.

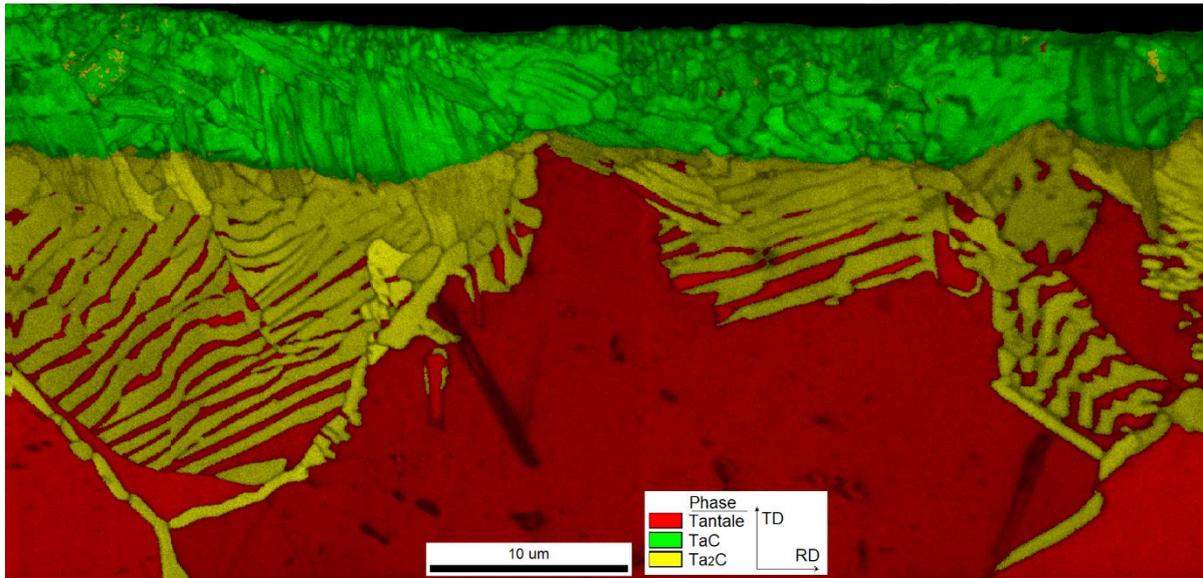


Figure 4.66 : Cartographie des phases, obtenue par analyse EBSD sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

Ces figures révèlent que les lamelles de Ta_2C_x au sein d'une même zone de croissance possèdent majoritairement la même orientation cristallographique. Il en est de même pour les lamelles de TaW. D'autre part, les lamelles de TaW ne possèdent pas la même orientation que le grain dans lequel elles croissent. Elles sont recristallisées. La croissance de la couche lamellaire n'est donc pas due à la croissance de lamelles de Ta_2C_x dans un grain de TaW, mais aux croissances simultanées des lamelles de Ta_2C_x et des lamelles de TaW. Enfin, la figure 4.67 laisse voir une continuité entre certains grains de TaC_x et de Ta_2C_x : ceci s'explique par la croissance du TaC_x qui se fait par enrichissement du Ta_2C_x .

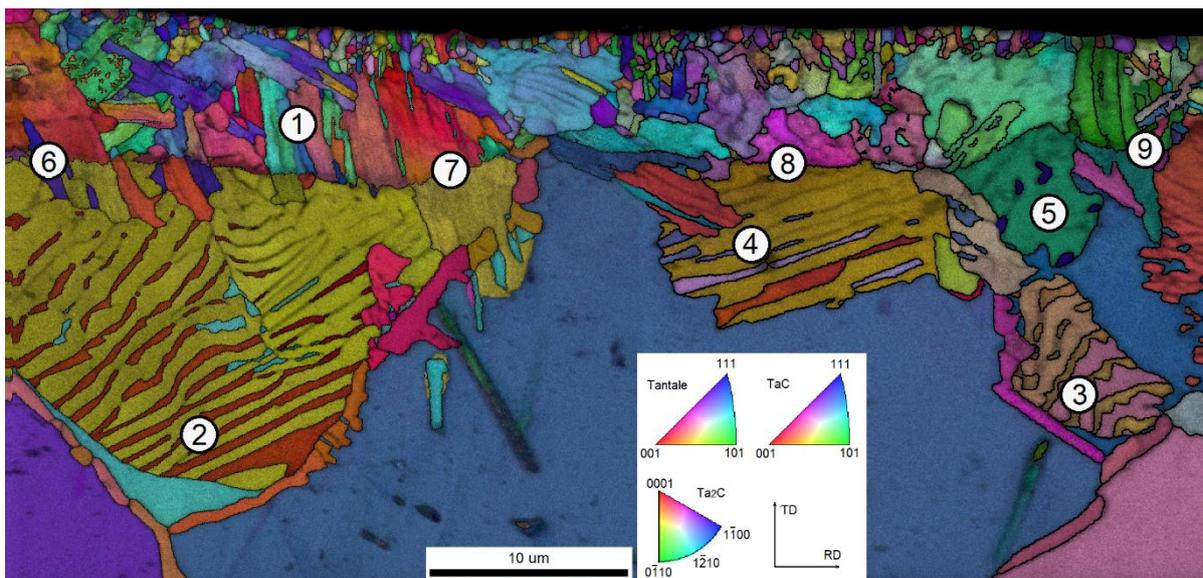


Figure 4.67 : Cartographie IPF obtenue par analyse EBSD sur la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C, numérotation des zones d'intérêt.

La figure 4.68 présente la cartographie IPF de la zone 1 de la figure 4.67 qui correspond à la couche de TaC_x. Cette figure permet de mettre en évidence les macles au sein de cette couche. Ces macles sont orientées selon la famille de direction <111> avec une désorientation de 60°. La figure de pôles de la famille de plans {111} du TaC réalisée sur la même zone est présentée dans la figure 4.69. Cette figure de pôles permet de relever sept pôles principaux. Or, la famille de plans {111} possède quatre plans équivalents, ainsi les grains de cette zone sont orientés majoritairement selon deux directions et l'absence du huitième pôle est due au plan de macles qui est commun aux deux orientations.



Figure 4.68 : Cartographie IPF de la couche de MC (figure 4.67 zone 1) d'un échantillon de TaW2,5% cimenté 1 h à 1600 °C, Joints blancs : joints de macles selon <111> avec une désorientation de 60°.

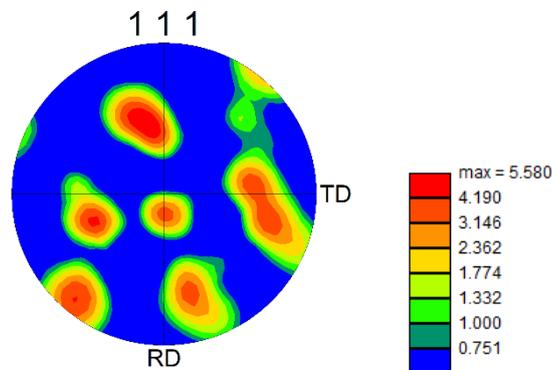


Figure 4.69 : Figure de pôles {111} du TaC réalisée sur la couche de MC (figure 4.67 zone 1) d'un échantillon de TaW2,5% cimenté 1 h à 1600 °C.

Les orientations cristallographiques des phases ont également été comparées entre elles afin de repérer la présence d'orientations préférentielles. Aucune relation cristallographique n'a été repérée entre le tantale des lamelles et le tantale du grain dans lequel les lamelles se développent, ni entre le tantale de ce dernier grain et le Ta₂C_x des lamelles, ni entre le Ta₂C_x aux joints de grains et le Ta des grains adjacents.

Cependant des relations cristallographiques ont été observées entre le tantale et le Ta_2C_x au sein de la couche lamellaire. En effet, la figure 4.70 présente les figures de pôles $\{110\}$ du Ta et $\{0001\}$ du Ta_2C_x réalisées sur quatre zones différentes de la couche lamellaire.

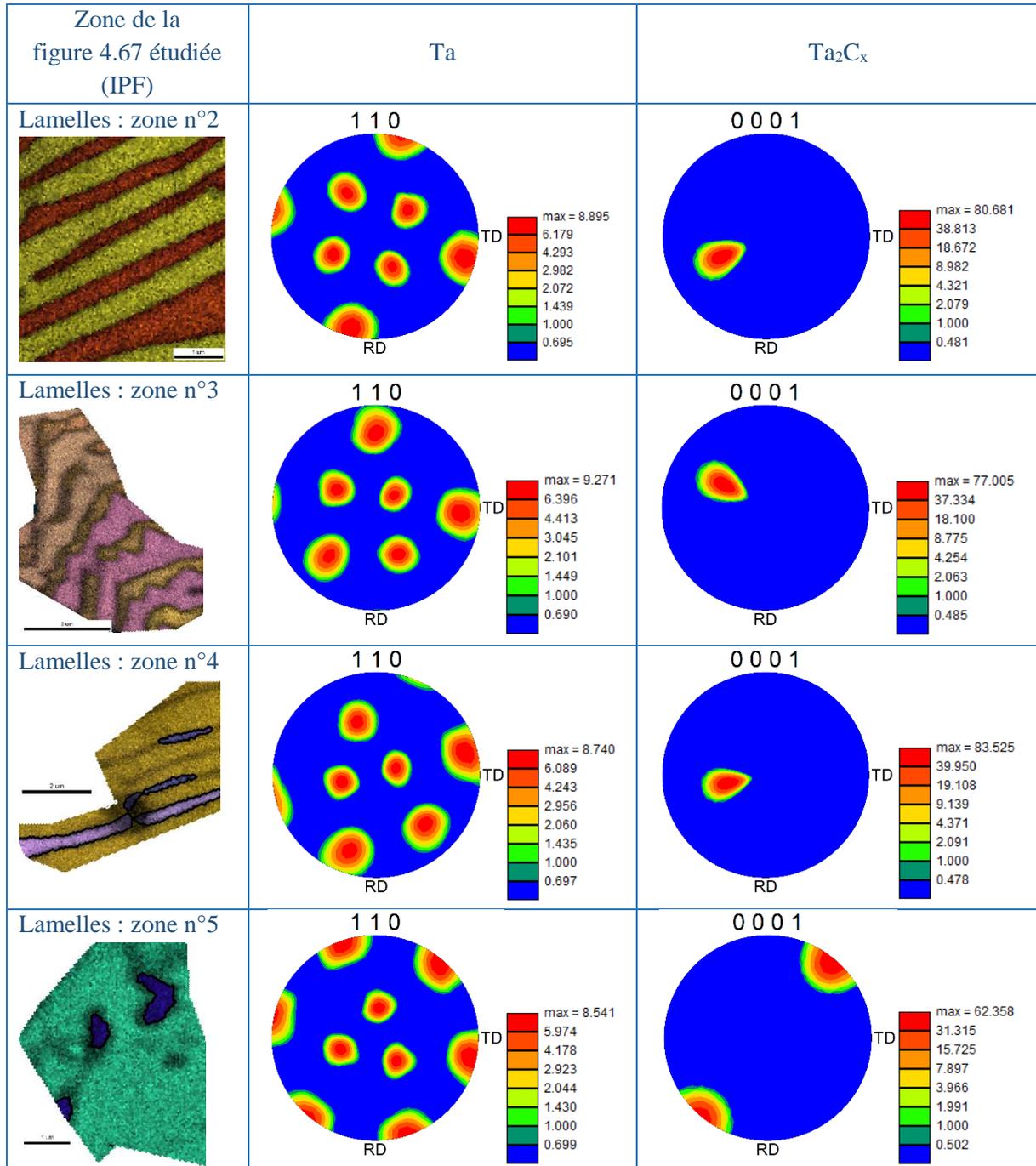


Figure 4.70 : Figures de pôles $\{110\}$ du Ta et $\{0001\}$ du Ta_2C_x réalisées sur la couche lamellaire d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

Sur chacune des zones étudiées dans la figure 4.70, la figure de pôles $\{110\}$ du Ta possède six pôles fortement marqués. Cette famille de plan possédant six plans équivalents, les figures de pôles confirment que pour chaque zone de croissance des lamelles, le tantale ne

possède qu'une seule orientation. Il en est de même pour les lamelles de Ta_2C_x car les figures de pôles $\{0001\}$ ne présentent qu'un seul pôle par zone étudiée. De plus, le pôle associé au plan $\langle 0001 \rangle$ du Ta_2C_x correspond à un pôle des plans de la famille $\{110\}$ du Ta. Au sein des lamelles, le tantale et le Ta_2C_x sont donc liés par la relation cristallographique $\{110\}_{Ta} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ schématisée dans la figure 4.71. D'autre part, Cotton *et al.* [11] relevait la relation cristallographique $\{10\bar{1}\}_{Ta} // \{T\bar{1}01\}_{Ta_2C_x}$. Cependant, cette relation n'a pas été relevée ici.

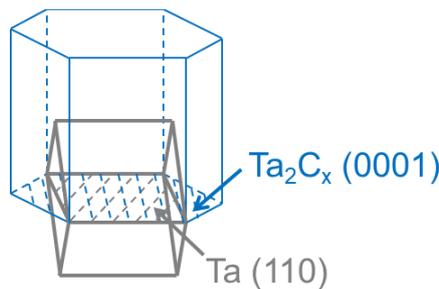


Figure 4.71 : Schéma illustrant la relation cristallographique entre Ta et Ta_2C_x :
 $\{110\}_{Ta} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$.

De même, des relations cristallographiques ont été repérées entre le Ta_2C_x lamellaire et le TaC_x de la couche de surface. En effet, la figure 4.72 présente les figures de pôles $\{111\}$ du TaC_x et $\{0001\}$ du Ta_2C_x réalisées sur quatre zones différentes au niveau de l'interface entre ces deux phases. Les zones n°6 et n°9 comprennent plusieurs grains, alors que les autres zones d'étude ne comprennent qu'un seul grain de TaC_x et de Ta_2C_x . Ceci explique la présence de pôles plus nombreux pour les figures de pôles des zones n°6 et n°9. La figure de pôles $\{111\}$ du TaC_x de la zone n°9 présente sept pôles, ce qui confirme également la présence du maillage du TaC_x . Le pôle $\{0001\}$ du Ta_2C_x de cette même zone coïncide avec le pôle du plan de macle du TaC_x . La figure de pôle $\{0001\}$ du Ta_2C_x de la zone n°6 présente quatre orientations distinctes, cependant chacune de ces orientations correspond à un pôle de la figure de pôles $\{111\}$ du TaC_x de cette même zone. De même, pour les zones n°7 et n°8, le pôle associé au plan $\langle 0001 \rangle$ du Ta_2C_x correspond avec un des quatre pôles $\{111\}$ du TaC_x . Ainsi sur l'ensemble des zones étudiées, le Ta_2C_x et le TaC_x sont liés par la relation cristallographique $\{111\}_{TaC_x} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ schématisée dans la figure 4.73. Cette relation cristallographique avait déjà été mise en évidence dans la littérature pour les carbures de tantale pur [11-13]. Les carbures formés étant similaires lors de la cémentation de l'alliage TaW2,5%, la relation cristallographique entre ces carbures est également présente.

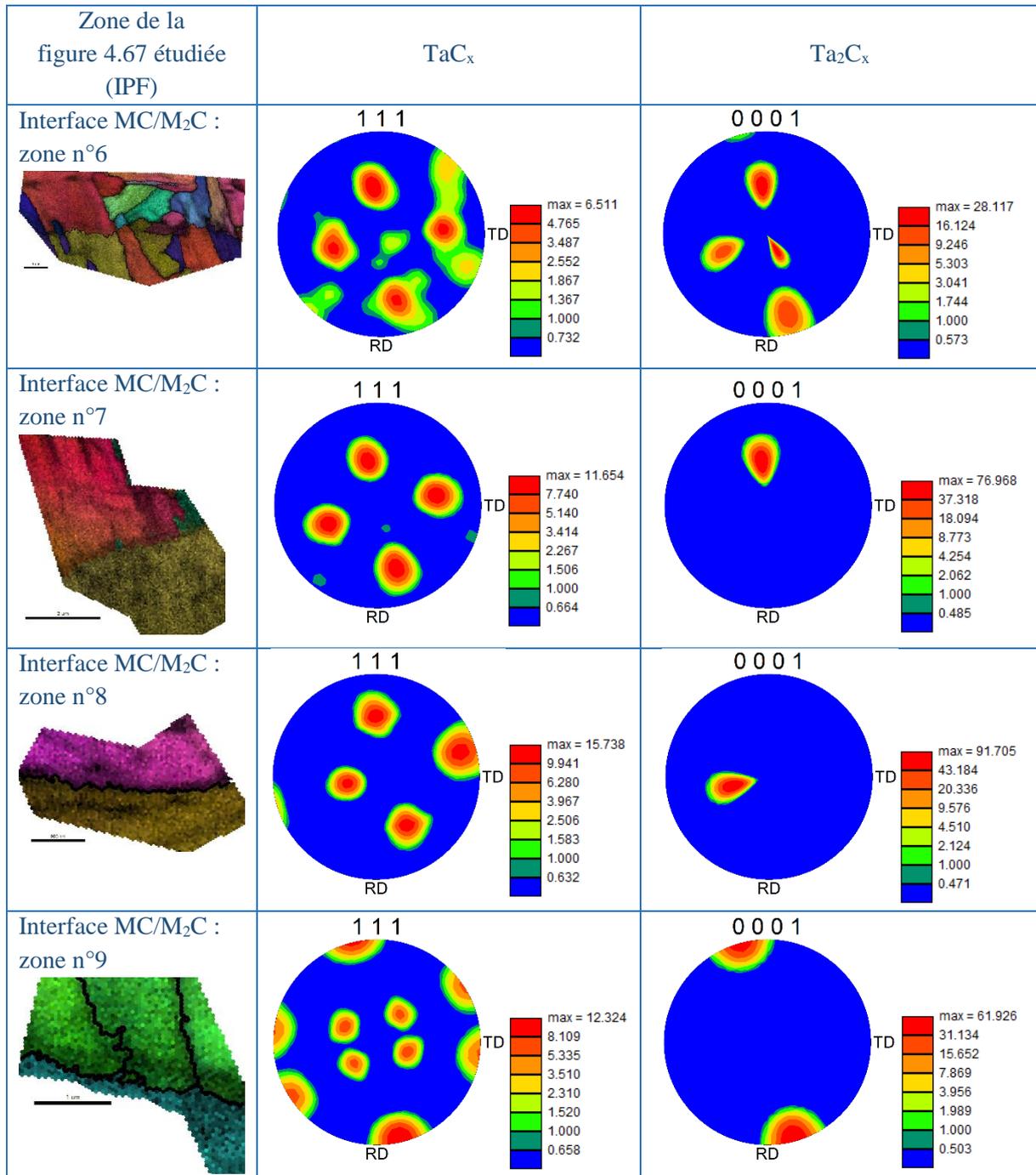


Figure 4.72 : Figures de pôles {111} du TaC_x et {0001} du Ta₂C_x réalisées respectivement sur la couche de surface et sur la couche lamellaire d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

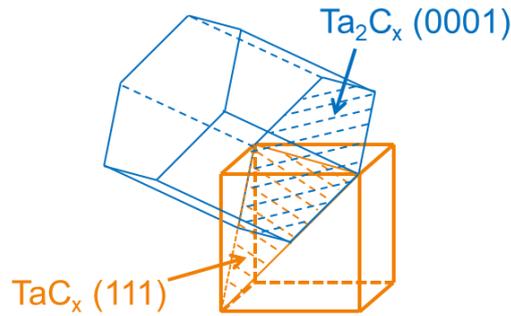


Figure 4.73 : Schéma illustrant la relation cristallographique entre TaC_x et Ta_2C_x :
 $\{111\}_{TaC_x} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$.

Ainsi, les relations cristallographiques $\{110\}_{Ta} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ et $\{111\}_{TaC_x} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ ont pu être mises en évidence par analyse EBSD. De plus, les lamelles de Ta et de Ta_2C_x possèdent majoritairement la même orientation au sein de la même zone de croissance des lamelles.

Les seules phases qui ont été indexées sont les mêmes que celles présentes lors de la cémentation du tantale pur ; à savoir Ta, TaC_x et Ta_2C_x . Cependant, compte tenu de la présence présumée de tungstène, l'étude continuera d'utiliser les notations MC et M_2C avec $M=(Ta,W)$ pour les carbures obtenus par cémentation des alliages tantale-tungstène. De plus, malgré la similitude des phases, le tungstène joue un rôle important sur la croissance des couches de carbures lors de la cémentation. Les cinétiques de croissance des deux couches de MC et M_2C , ainsi que de la couche de précipités de M_2C , seront donc étudiées pour la cémentation de l'alliage et comparées à celles obtenues avec du tantale pur. Le protocole utilisé pour les mesures des épaisseurs des couches est détaillé dans le chapitre 2.

II. Etude de la microstructure et de son impact sur la cémentation

A. Effet du tungstène sur la microstructure

L'ajout de tungstène a également comme effet de limiter le grossissement des grains lors des cycles thermiques [1]. C'est pourquoi l'effet du cycle thermique sur la taille de grain a été étudié pour l'alliage et pour le tantale pur. Ainsi, la taille de grains a été étudiée sur des échantillons de TaW2,5% et de Ta, bruts de production (tôle), recuits à 1600 °C pour des temps de maintien allant jusqu'à 1 heure. Les recuits ont été effectués sous pression réduite et sous une double cloche de protection en tantale afin de limiter la pollution des échantillons. Par analyse EBSD, des cartographies des orientations cristallines ont pu être obtenues sur des coupes des échantillons. Les désorientations supérieures à 5° ont été considérées comme des

jointes de grains. Ceci permet d'obtenir une densité de joints de grains pour chaque échantillon. La figure 4.74 présente les cartographies des orientations cristallines des six échantillons étudiés.

Les microstructures brutes de la figure 4.74 possèdent des zones écrouies (forte variation d'orientation et donc de coloration au sein d'un même grain) bien que la majorité des grains soient recristallisés. Il semble donc que les échantillons bruts (obtenus à partir de tôles) aient subi un traitement thermique après laminage. Ce traitement n'a toutefois pas conduit à la recristallisation complète des tôles. En revanche, les échantillons ayant subi un recuit de 0 minute à 1600 °C (montée en température seule) sont totalement recristallisés et ne présentent pas de zones écrouies. Ainsi, l'écrouissage résiduel présent dans la tôle, et observable sur les échantillons bruts, n'aura pas d'effet sur la cémentation. La montée en température avant la cémentation permet en effet une recristallisation complète des échantillons.

La figure 4.74 permet également de constater un grossissement important de la taille des grains avec le cycle thermique à 1600 °C pour le tantale pur. En effet, pour l'échantillon de tantale maintenu 1 heure à 1600 °C, le grossissement des grains est tel que seulement 2 à 3 grains sont présents dans l'épaisseur des échantillons : le diamètre de grain moyen est de l'ordre du millimètre. Au contraire, le grossissement est retardé pour l'alliage. En effet, les échantillons de TaW2,5% ayant subi le même cycle de recuit de 1 heure à 1600 °C ont une taille de grain plus faible avec un diamètre de grain moyen de 71 µm.

Ainsi l'utilisation d'échantillons alliés permet d'obtenir après cycle thermique (et donc après cémentation) une microstructure plus fine que pour des échantillons de tantale pur. Ceci est également visible sur la figure 4.75 qui présente l'évolution de la densité de joints de grains en fonction du cycle thermique pour les deux matériaux. Cette figure confirme le retard du grossissement des grains pour les échantillons en TaW2,5% qui ont des densités de joints de grains supérieures à celles des échantillons en tantale pur. La diffusion du carbone dans la matrice devrait alors être plus rapide pour l'alliage. En effet, la diffusion du carbone est favorisée aux joints de grains [2-4].

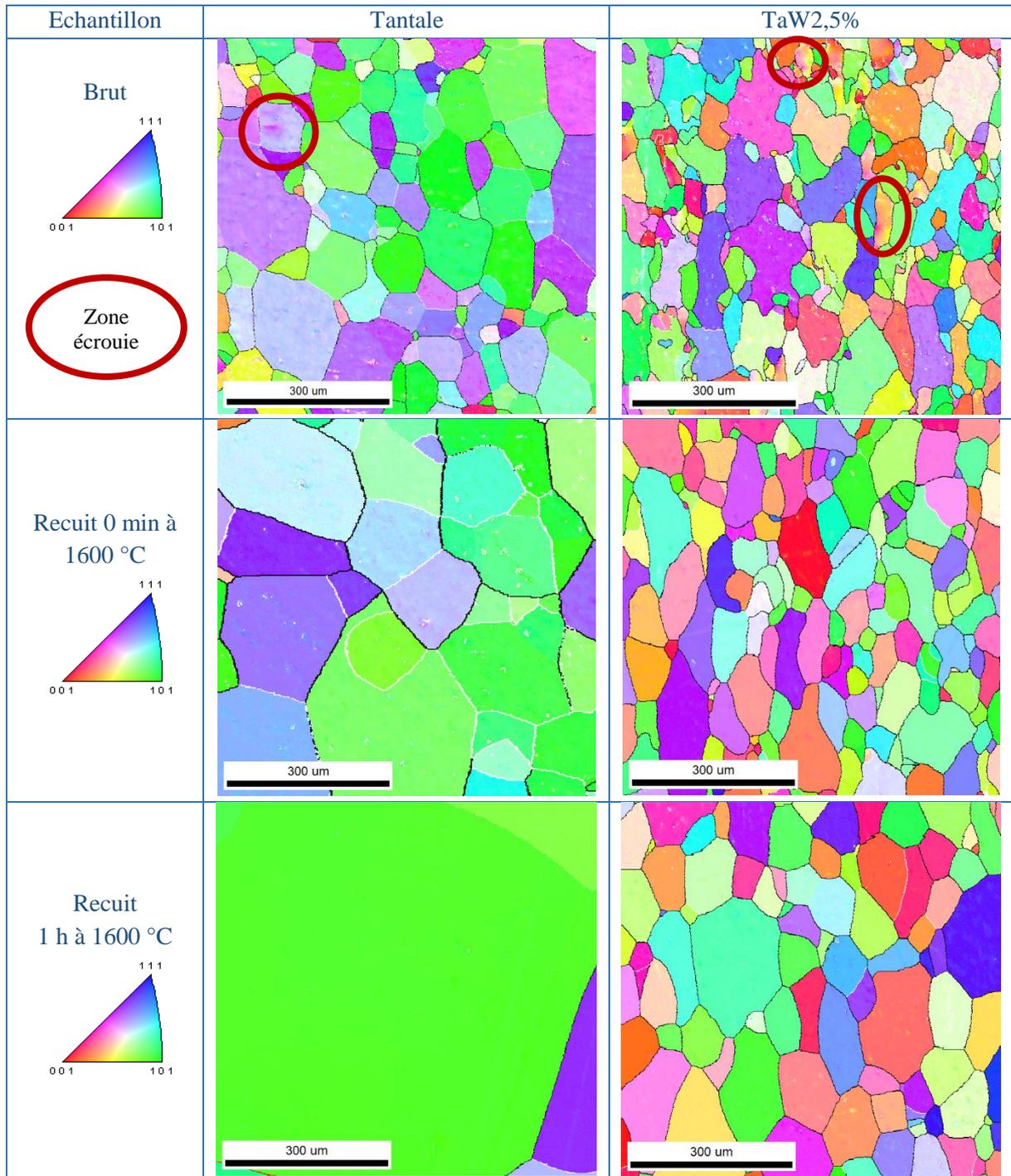


Figure 4.74 : Evolution de la microstructure du tantale et du TaW2,5% avec le cycle thermique.

Jointes de grains blancs : désorientation comprise entre 5° et 15°, joints de grains noirs : désorientation supérieure à 15°.

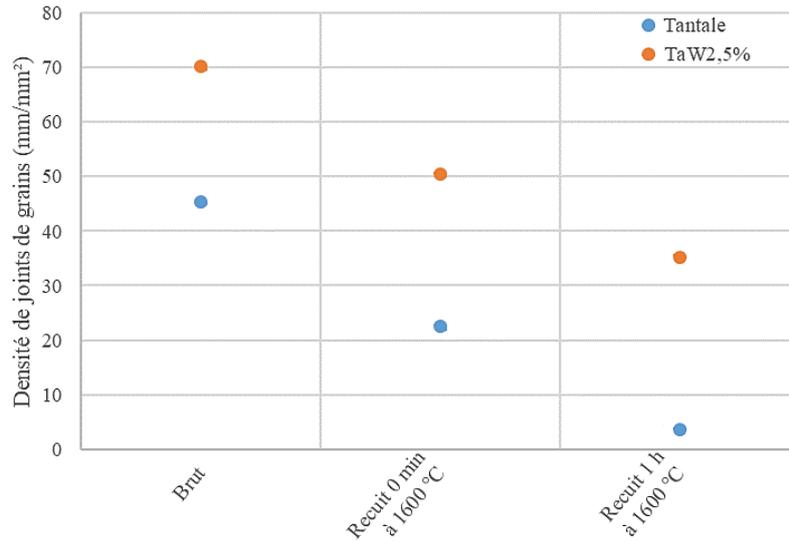


Figure 4.75 : Evolution de la densité de joints de grains avec le cycle thermique.

B. Influence de la microstructure sur les couches cémentées

Les échantillons de TaW2,5% obtenus précédemment avec les trois microstructures différentes ont été polis sur une face jusqu'à l'étape utilisant la suspension diamantée 6 μm , puis cémentés. L'influence de la taille de grains sur la cémentation a alors été étudiée par le biais de la mesure des épaisseurs des couches de carbures obtenus. La figure 4.76 présente les épaisseurs des couches de MC et M_2C obtenues après 1 heure de cémentation à 1600° C en fonction de la densité de joints de grains des échantillons avant cémentation. La figure 4.77, quant à elle, présente l'épaisseur de la couche de précipités en fonction du même paramètre. Les barres d'erreur représentent l'écart type des mesures d'épaisseurs réalisées sur les huit zones analysées optiquement (voir chapitre 2.IV).

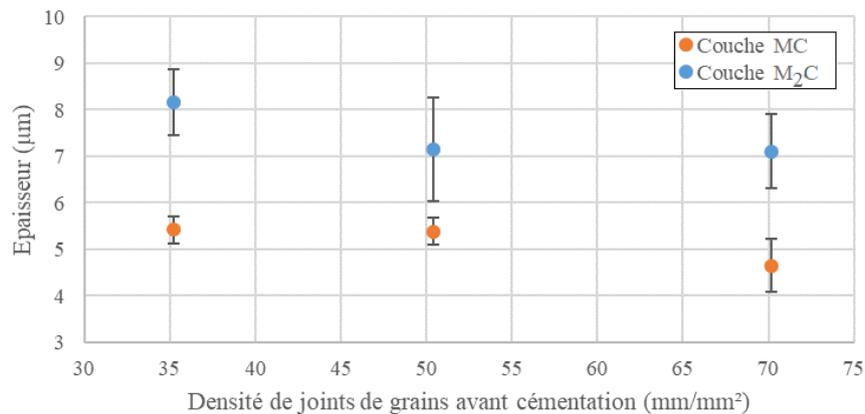


Figure 4.76 : Influence de la microstructure initiale sur les épaisseurs des couches de MC et M_2C obtenues par cémentation d'échantillons de TaW2,5% 1 h à 1600 °C.

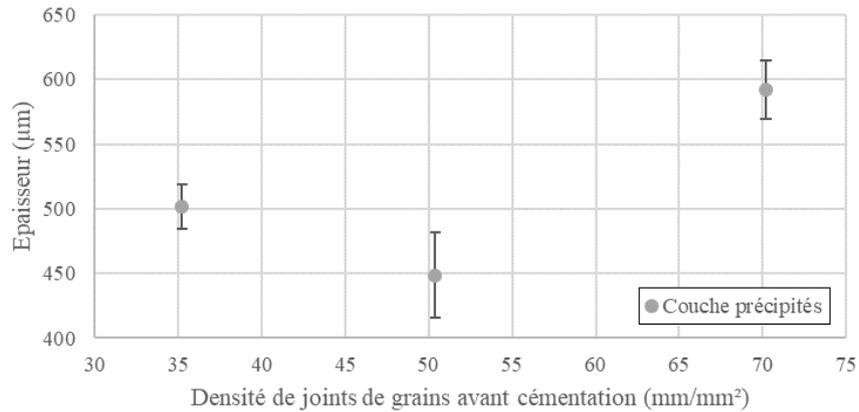


Figure 4.77 : Influence de la microstructure initiale sur les épaisseurs de la couche de précipités de M_2C obtenue par cémentation d'échantillons de TaW2,5% 1 h à 1600 °C.

Sur la figure 4.76, les variations des épaisseurs des couches de MC et M_2C ne sont pas significatives par rapport aux erreurs de mesure, ainsi la densité de joints de grains dans le domaine étudié ne semble pas avoir d'influence sur l'épaisseur de la double couche de surface. Ceci s'explique notamment par le fait que l'épaisseur de ces couches est paramétrée par la diffusion du carbone en leur sein et non au sein de la matrice de l'échantillon [4, 5].

Pour ce qui est de l'épaisseur de la couche de précipités, l'écart d'épaisseur entre les deux échantillons recuits avant cémentation (densité de joints de grains de 37,2 mm/mm² et 50,4 mm/mm²) n'est pas suffisant pour être significatif. Cependant, l'épaisseur de la couche de précipités de M_2C de l'échantillon brut cémenté (densité de joints de grains de 70,2 mm/mm²) se démarque des deux autres valeurs et est environ 20 % supérieure. Ceci s'explique par la diffusion du carbone inter-granulaire plus rapide que sa diffusion intra-granulaire dans le tantale [2-4]. L'épaisseur de la couche de précipités est en effet directement dépendante de la diffusion du carbone au sein de la matrice. Ainsi, du fait que l'échantillon brut possède une densité de joints de grains plus élevée que les échantillons recuits, la diffusion du carbone est facilitée dans cet échantillon et la croissance de la couche de précipités est plus rapide.

La microstructure initiale a donc une influence sur l'épaisseur de couches de précipités de M_2C alors qu'elle n'a pas d'influence sur les épaisseurs des couches de MC et M_2C . Dans la suite de l'étude, les cémentations sont réalisées sur des échantillons bruts, le coefficient de croissance de la couche de précipités qui sera calculé sera donc dépendant de la microstructure du lot de matière utilisé.

III. Etude de l'état de surface et de son impact sur la cémentation

Afin de vérifier si l'état de surface a une influence sur la double couche de surface obtenue par cémentation, des échantillons ont été préparés par polissage pour obtenir trois états de surface différents. Ces états de surface ont alors été caractérisés, puis les échantillons ont été cémentés.

A. Réalisation et caractérisation de l'état de surface

Les trois états de surfaces étudiés sont : la surface brute de production de la tôle de TaW2,5%, deux surfaces polies selon la gamme présentée dans le chapitre 2 jusqu'aux étapes au papier abrasif P600 ou au liquide diamant 6 μm .

Les micrographies des surfaces obtenues et les paramètres de rugosité Ra et Rz mesurés sont présentés dans le tableau 4.15.

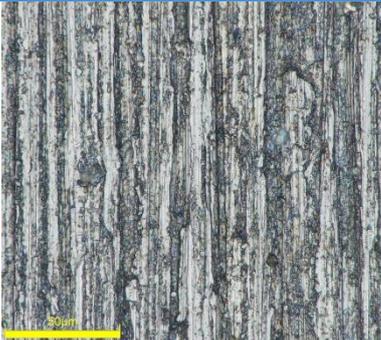
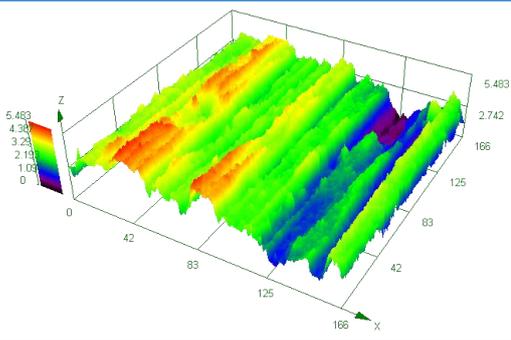
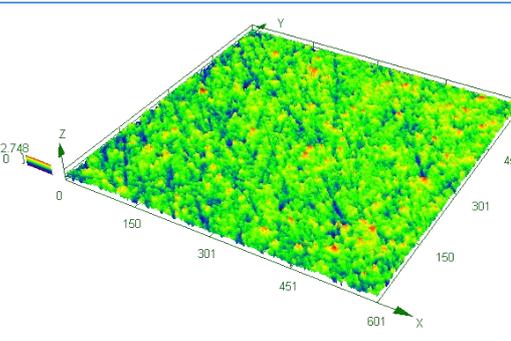
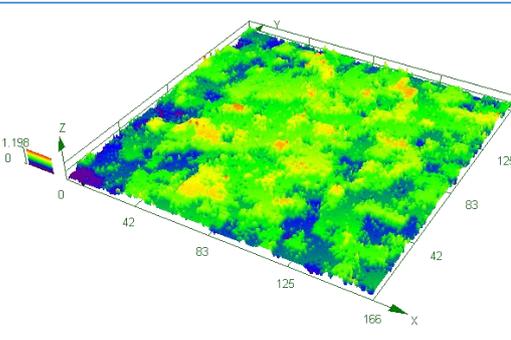
	Micrographie optique	Reconstruction 3D de la surface	Rugosité linéique
TaW2,5% brut			Ra=0,69 μm Rz=4,71 μm
TaW2,5% poli P600			Ra=0,26 μm Rz=1,87 μm
TaW2,5% poli 6 μm			Ra=0,016 μm Rz=0,11 μm

Tableau 4.15 : Rugosité des trois états de surface réalisés.

Les surfaces ont également été analysées afin de comparer leurs états d'écrouissage. Pour cela la méthode de Williamson-Hall a été mise en oeuvre [6]. Trois spectres de diffraction des rayons X par échantillon ont été réalisés sur leur surface. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de chaque pic de diffraction ont ensuite été mesurées.

Afin de dissocier l'influence de la taille des cristallites et de l'écrouissage sur les largeurs de pics, les courbes de Williamson-Hall ($FWHM \cdot \cos\theta = f(\sin\theta)$) ont été tracées pour les trois échantillons. Les pentes des droites de tendance correspondent à la dépendance à l'écrouissage alors que les ordonnées à l'origine représentent l'influence de la taille des cristallites. Cette relation est présentée en équation (4.25) [6].

$$FWHM \cdot \cos \theta = C \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta + \frac{K \cdot \lambda}{L} \quad (4.25)$$

Avec $C \approx 4 - 5$ une constante dépendant de la nature de la contrainte [7], $K \approx 0,9$ la constante de Scherrer [8], $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ la longueur d'onde du faisceau émis par Co-K α 1, θ l'angle de diffraction, FWHM la largeur à mi-hauteur, L la taille moyenne des cristallites en \AA et ε la moyenne quadratique des microdéformations.

L'évolution de $FWHM \cdot \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$ pour chaque échantillon est présentée en figure 4.78. Le tracé de la droite de tendance permet ainsi d'obtenir les valeurs moyennes des microdéformations. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 4.16.

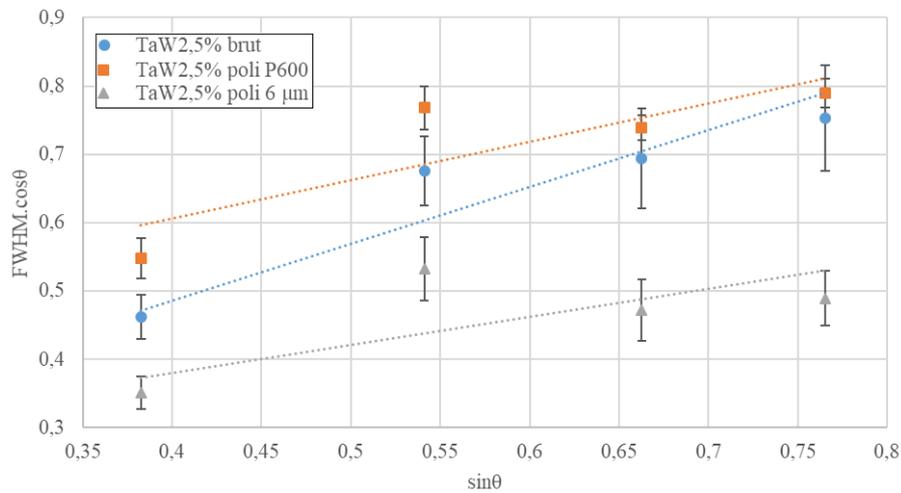


Figure 4.78 : Courbes de Williamson-Hall obtenues pour les trois états de surface étudiés.

Surface	C.ε
TaW2,5% brut	0,84 ± 0,19
TaW2,5% poli P600	0,54 ± 0,20
TaW2,5% poli 6 μm	0,39 ± 0,17

Tableau 4.16 : Microdéformations des trois états de surface étudiés.

Compte tenu des incertitudes relativement grandes, ces valeurs ne seront pas considérées de manière quantitative : la surface qui est la plus écaillée est la surface brute, alors que la moins écaillée est celle polie à 6 μm. Les tableaux 4.15 et 4.16, regardés conjointement, permettent d'affirmer que, dans le cas de ces échantillons réalisés, les surfaces les plus rugueuses sont également les plus écaillées.

B. Influence de l'état de surface sur les couches cémentées

Les échantillons de TaW2,5% obtenus précédemment avec les trois états de surface différents ont ensuite été cémentés. L'influence de l'état de surface sur la cémentation a alors été étudiée par le biais de la mesure des épaisseurs des couches de carbures obtenus. La figure 4.79 présente les épaisseurs des couches de MC et M₂C obtenues après 1 heure de cémentation à 1600 °C en fonction de la rugosité de la surface avant cémentation.

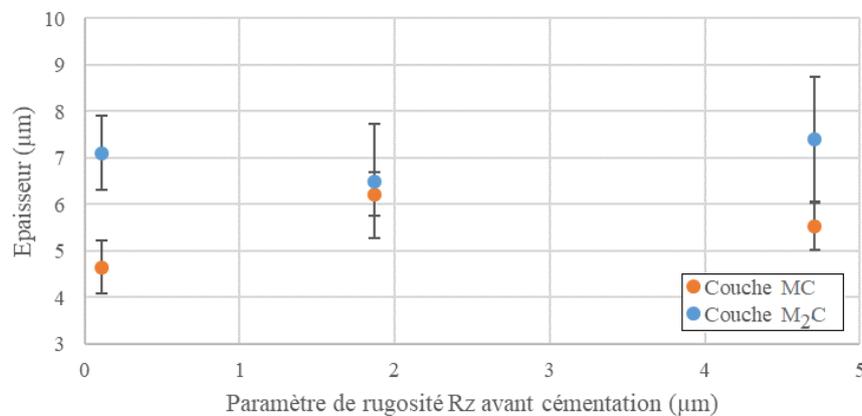


Figure 4.79 : Influence de l'état de surface initial sur les épaisseurs des couches de MC et M₂C obtenues par cémentation d'échantillons de TaW2,5% 1 h à 1600 °C.

D'après la figure 4.79, l'épaisseur de la couche de M₂C ne semble pas dépendre de l'état de surface avant cémentation. Cependant, une surface rugueuse a un impact sur la régularité de cette couche et donc sur les incertitudes de mesure. Concernant la couche de MC, son épaisseur semble indépendante de l'état de surface initial dans le domaine de rugosité étudié.

Ainsi, la figure 4.79 montre que, dans le domaine de rugosité étudié, l'état de surface initial n'a pas d'influence sur les épaisseurs de la double couche de carbures formées pendant la cémentation.

La figure 4.80, quant à elle, présente l'épaisseur de la couche de précipités en fonction du paramètre de rugosité R_z de la surface avant cémentation.

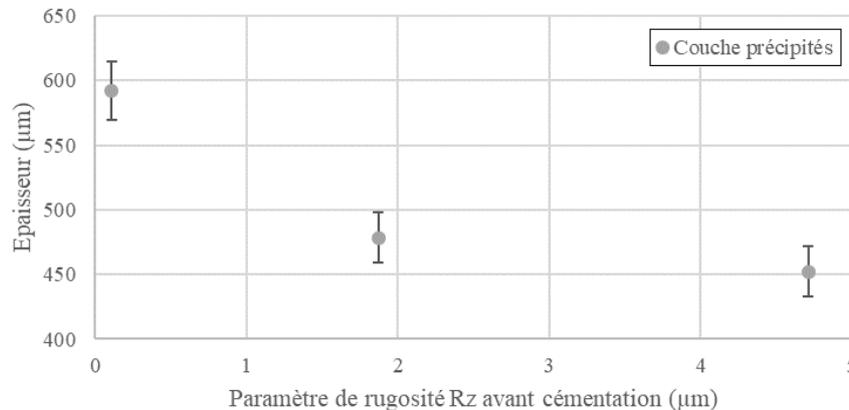


Figure 4.80 : Influence de l'état de surface initial sur les épaisseurs de la couche de précipités de M_2C obtenue par cémentation d'échantillons de TaW2,5% 1 h à 1600 °C.

D'après la littérature sur la cémentation des aciers [9], un échantillon rugueux devrait permettre l'adsorption d'une plus grande quantité de carbone et ainsi une couche de diffusion plus grande qu'un échantillon peu rugueux. La tendance visible sur la figure 4.80 est cependant en contradiction avec cette affirmation. En effet, l'épaisseur de la couche de précipités de l'échantillon poli à 6 μm se distingue de l'épaisseur de la couche pour les deux autres échantillons. La rugosité a donc une influence sur la couche de précipités de M_2C : les faibles rugosités favorisent la croissance de cette couche.

Dans la suite de l'étude, les échantillons ont été polis à 6 μm sur la surface à analyser afin de faciliter la mesure des épaisseurs des couches obtenues par cémentation.

IV. Croissance des couches cémentées pendant la cémentation

A. Effet du cycle sur les épaisseurs des couches

Afin d'étudier les cinétiques de croissance des couches, les échantillons de TaW2,5% ont été cémentés à trois températures (1200 °C, 1400 °C et 1600 °C) avec différentes durées de traitement (10 min, 30 min, 1 h et 2 h). De plus, afin de quantifier l'apport en carbone qui a lieu pendant le cycle de traitement, notamment pendant la montée en température, des cémentations de 0 min pour les trois températures ont été réalisées, et les épaisseurs des couches ont été mesurées.

Les épaisseurs obtenues pour les cémentations de 0 min sont présentées dans la figure 4.81 pour les couches de MC et M_2C , et dans la figure 4.82 pour la couche de précipités

de M_2C . Pour les températures de 1200 °C et 1400 °C, la couche de MC n'a pas été observée ni détectée par analyse DRX de la surface. Ainsi pour ces deux températures l'apport en carbone, dû aux réactions des gaz résiduels avec l'enceinte en graphite du four [14-17] pendant la montée en température, n'est pas suffisant pour former du MC.

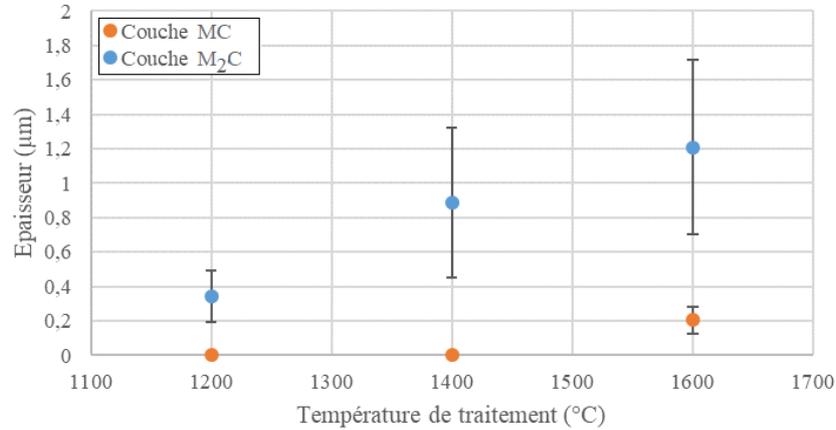


Figure 4.81 : Épaisseurs des couches MC et M_2C pour une cémentation de 0 min en fonction de la température.

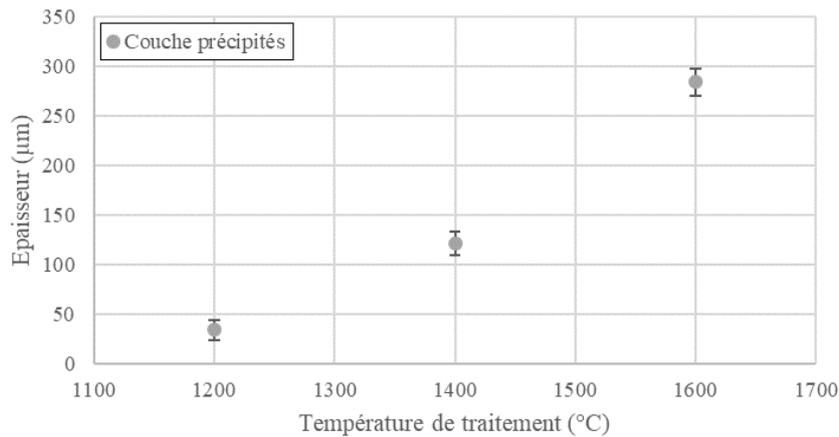


Figure 4.82 : Épaisseur de la couche de précipités pour une cémentation de 0 min en fonction de la température.

Les figures 4.81 et 4.82 permettent de conclure que le cycle (montée en température et palier de 10 min – refroidissement sous pompage de l'enceinte) a un effet important sur les épaisseurs des couches. Cet effet est croissant avec la température de traitement. C'est pourquoi, pour chacune des températures, les épaisseurs des couches dues au cycle seront soustraites aux épaisseurs mesurées pour les cémentations. Ceci est illustré sur la figure 4.83 sur laquelle les épaisseurs de la couche de précipités ont été décalées en ordonnée afin que les épaisseurs soient nulles pour les temps de cémentation nuls. Il a été fait de même pour la couche de MC et la couche de M_2C .

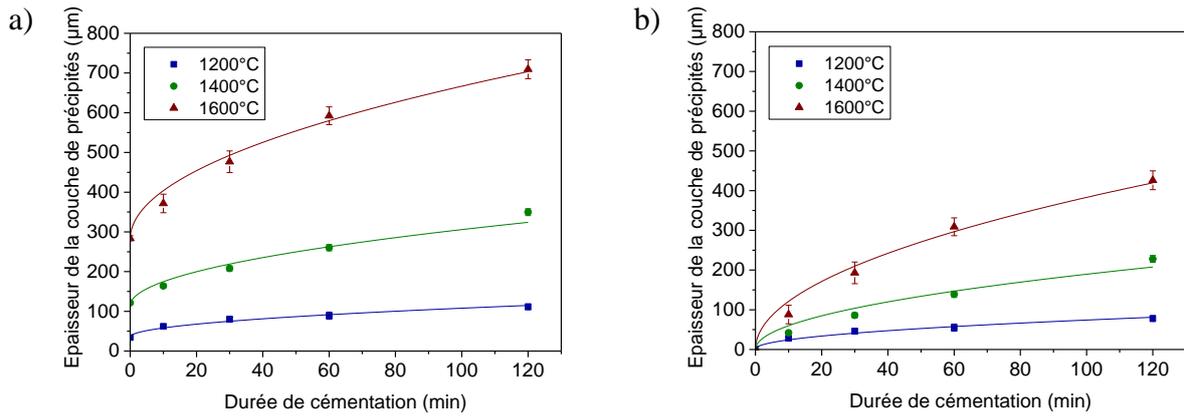


Figure 4.83 : Epaisseurs mesurées (a) et retenues (b) de la couche de précipités en fonction du temps de cémentation à 1200 °C, 1400 °C et 1600 °C.

B. Coefficients de croissance

A partir des essais de cémentations réalisés à 1200 °C, 1400 °C et 1600 °C, les épaisseurs des couches ont été mesurées, tracées et ramenées à l'origine (voir paragraphe précédent). D'après la littérature [4, 5, 18], les croissances des couches suivent des lois paraboliques en fonction de la durée de cémentation. La loi parabolique est décrite dans l'équation (4.26).

$$w_i = \sqrt{k_i \cdot t_{cem}} \quad (4.26)$$

Avec $i = (MC, M_2C, précipités)$, w_i l'épaisseur de la couche de i (en μm) pour un temps de cémentation t_{cem} (en h), et k_i son coefficient de croissance (en $\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$).

C'est pourquoi les épaisseurs des couches ont été tracées en fonction de la racine carrée du temps de cémentation. Les pentes des droites ajustées correspondent donc aux racines carrées des coefficients de croissance des couches.

1. Double couche de MC et M_2C

La figure 4.84 présente les épaisseurs de la couche de MC en fonction du temps de cémentation. La figure 4.85, quant à elle, présente les épaisseurs de la couche de M_2C . Les barres d'erreur représentent l'écart type des mesures d'épaisseurs réalisées sur les huit zones analysées optiquement (voir chapitre 2.IV).

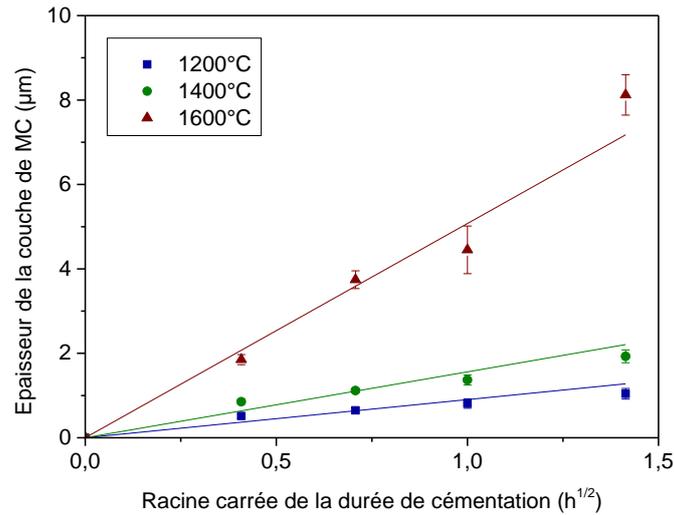


Figure 4.84 : Epaisseurs de la couche de MC en fonction du temps de cémentation à 1200 °C, 1400 °C et 1600 °C.

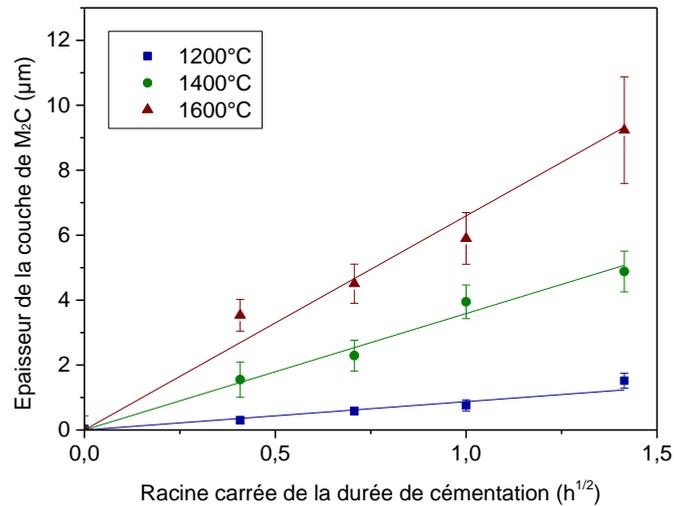


Figure 4.85 : Epaisseurs de la couche de M₂C en fonction du temps de cémentation à 1200 °C, 1400 °C et 1600 °C.

A partir des régressions linéaires effectuées pour chaque température, les coefficients de croissance des deux couches ont pu être obtenus. Ceux-ci sont présentés dans le tableau 4.17. Les coefficients de régression linéaires sont proches de 1, ce qui permet d'être confiant dans le modèle parabolique utilisé.

Température	k_{MC} ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2_{MC}	k_{M_2C} ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	$R^2_{M_2C}$
1200 °C	$0,82 \pm 0,18$	0,955	$0,93 \pm 0,25$	0,931
1400 °C	$2,44 \pm 0,39$	0,974	$12,82 \pm 1,85$	0,979
1600 °C	$25,82 \pm 3,05$	0,986	$37,14 \pm 9,20$	0,941

Tableau 4.17 : Coefficients de croissance relevés pour les couches de MC et M₂C.

Le fait que la croissance des couches suive une loi parabolique indique que celle-ci est régie par la diffusion des espèces. Dans le cadre de la cémentation du tantale, Brizes *et al.* [19] et Resnick *et al.* [20] ont montré que le tantale diffuse très peu au sein de ses carbures. Dans le cas de la cémentation des alliages Ta-W, Wallace [21] explique que la diffusion du carbone est beaucoup plus rapide que celle du tantale ou du tungstène, bien qu'une diffusion latérale à courte distance soit observée pour Ta et W. Cependant, dans la littérature, peu d'informations ont pu être relevées concernant les coefficients de diffusion dans le système ternaire Ta-W-C.

La dépendance de ces coefficients à la température de cémentation est présentée dans la figure 4.86. D'après la littérature [5, 18], ces coefficients de croissance suivent une loi d'Arrhenius dont la forme est décrite dans l'équation (4.27).

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.27)$$

Avec k le coefficient de croissance de la couche (en $\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) à la température T (en K), k_0 une constante (en $\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$), E l'énergie d'activation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), et R la constante des gaz parfaits valant $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

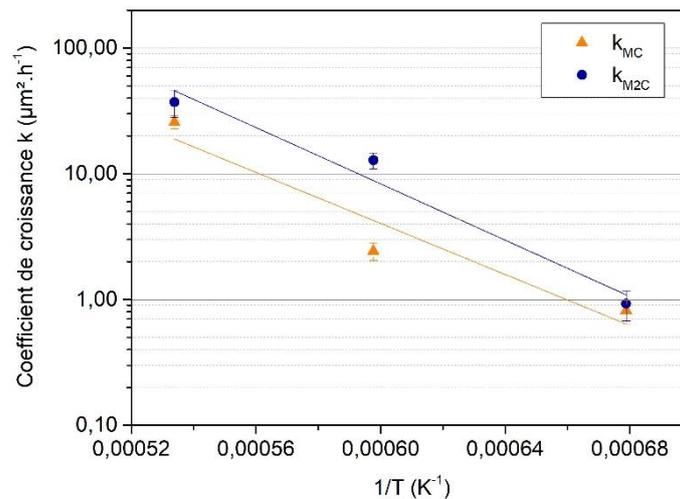


Figure 4.86 : Coefficients de croissance des couches de MC et M₂C en fonction de la température.

Ainsi, sur la figure 4.86 (les abscisses étant l'inverse de la température et les ordonnées étant les coefficients de croissance sur une échelle logarithmique) des droites peuvent être ajustées afin de déterminer les paramètres des lois d'Arrhenius régissant la croissance des couches MC et M₂C. Ces derniers sont regroupés dans le tableau 4.18.

Couche	k_0 ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	Energie d'activation E ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2
MC	$4,94 \cdot 10^6$	$194,26 \cdot 10^3$	0,850
M_2C	$43,32 \cdot 10^6$	$214,31 \cdot 10^3$	0,942

Tableau 4.18 : Paramètres des lois de croissance des couches de MC et M_2C .

Le coefficient de corrélation linéaire est proche de 1 pour la couche de M_2C , alors que celui-ci est plus faible pour la couche de MC. L'étude d'une quatrième température de cémentation pourrait permettre d'affiner les paramètres obtenus.

D'autre part, la figure 4.86 permet d'observer pour cet alliage que la couche de M_2C a une croissance similaire à celle de MC. Ceci dépend cependant de la méthode utilisée pour l'obtention de l'épaisseur de la couche de M_2C (voir chapitre 2.IV – figure 2.29).

Dans la littérature, aucune valeur du coefficient de croissance de la couche de M_2C n'a été calculée pour l'alliage TaW2,5%. En revanche, pour cet alliage, le coefficient de croissance de la couche de MC a été étudié par Rocher [5]. Les valeurs obtenues sont donc comparées à celles de Rocher [5] dans la figure 4.87.

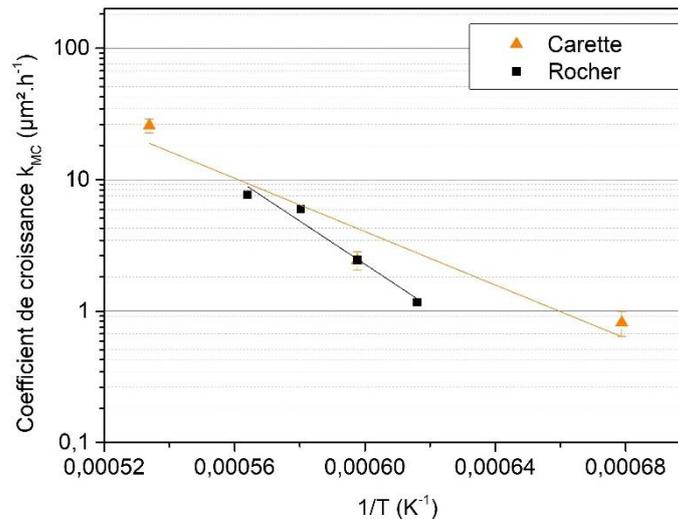


Figure 4.87 : Comparaison des coefficients de croissance de la couche de MC pour le TaW2,5% obtenus dans cette étude avec ceux obtenus par Rocher [5].

Les valeurs obtenues pour les coefficients de croissance de la couche de MC à différentes températures sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Rocher [5]. Cependant, les droites ajustées diffèrent : ceci peut être dû au manque de points pour ajuster la droite obtenue dans cette étude. Toutefois, la loi de croissance obtenue est proche de celle observée par Rocher [5].

2. Couche de précipités de M_2C

Après cémentation, lors du refroidissement, la limite de solubilité du carbone dans le TaW2,5% diminue, ainsi une partie de la matrice sature en carbone et une couche de précipités de M_2C se forme.

Des profils de dureté ont été réalisés sur les coupes des échantillons cémentés afin de repérer la couche de précipités. Une filiation de dureté d'un échantillon cémenté 1 h à 1600 °C est présentée dans la figure 4.88. A partir de cette courbe, il est difficile de déterminer la profondeur limite de la couche de précipités. En effet, le profil obtenu ne présente pas de discontinuité marquée. De plus, ce profil est similaire à celui de l'échantillon de TaW2,5% non cémenté (voir chapitre 2.IV - figure 2.30). Il est donc impossible d'utiliser ces données afin de mesurer l'épaisseur de la couche de précipités de M_2C .

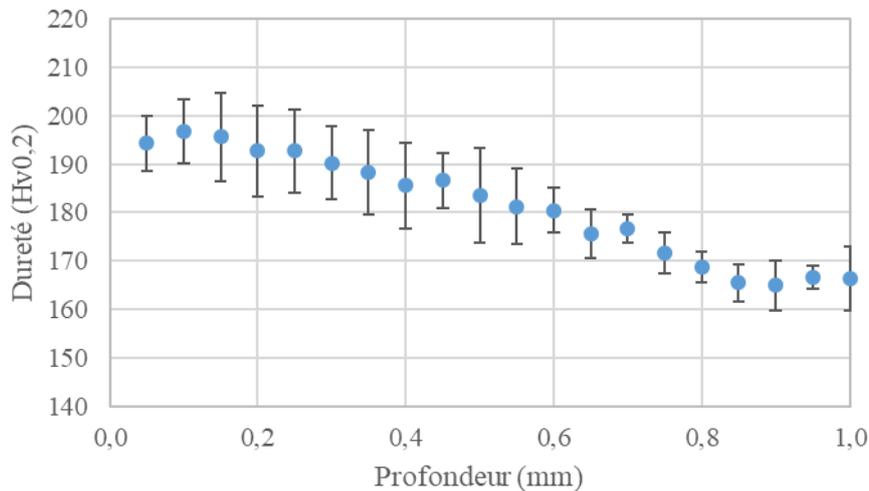


Figure 4.88 : Filiation de dureté sur un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

C'est pourquoi, de la même manière que la double couche de surface, les épaisseurs des couches de précipités de M_2C obtenues après cémentation ont été relevées par microscopie optique. Celles-ci sont présentées dans la figure 4.89 en fonction de la racine carrée du temps de cémentation.

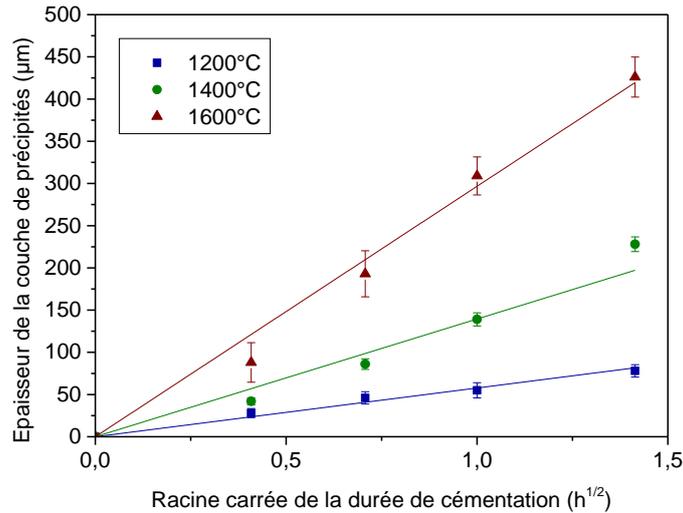


Figure 4.89 : Epaisseurs de la couche de précipités de M_2C en fonction du temps de cémentation à 1200 °C, 1400 °C et 1600 °C.

A partir de l'ajustement de droites pour chaque température, les coefficients de croissance de la couche ont pu être obtenus. Ceux-ci sont présentés dans le tableau 4.19. Les coefficients de régression linéaire sont proches de 1, ceci permet d'affirmer que la loi de croissance correspond bien aux résultats obtenus.

Température	$k_{\text{prec}} (\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	R^2_{prec}
1200 °C	3168 ± 390	0,985
1400 °C	22077 ± 4387	0,962
1600 °C	88809 ± 7744	0,992

Tableau 4.19 : Coefficients de croissance relevés pour la couche de précipités.

De plus, le tracé du coefficient de croissance sur une échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température est présenté dans la figure 4.90. La régression linéaire montre l'alignement des points avec un coefficient de régression linéaire R^2 de 0,999. Les paramètres de la loi d'Arrhenius que suit le coefficient de croissance de la couche de précipités de M_2C sont regroupés dans le tableau 4.20.

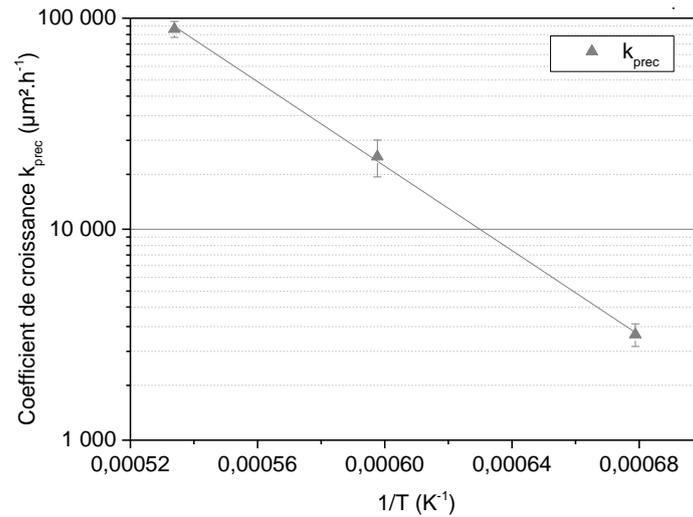


Figure 4.90 : Coefficients de croissance de la couche de précipités en fonction de la température.

Couche	k_0 ($\mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$)	Energie d'activation E ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)	R^2
Précipités de M_2C	20024.10^6	$191,52.10^3$	0,999

Tableau 4.20 : Paramètres de la loi de croissance de la couche de précipités.

Aucune donnée de la littérature n'a été trouvée concernant la croissance de la couche de précipités pour des alliages de tantale-tungstène cémentés. Cependant, cette couche a été étudiée par Cotton [4] pour la cémentation du tantale pur.

C. Comparaison à la cémentation du tantale pur

Les cinétiques de croissance pour l'alliage ont été comparées à celles obtenues pour le tantale pur. Ainsi la figure 4.91 présente, en fonction de la température, les coefficients de croissance obtenus pour la couche de MC du TaW2,5% cémenté en comparaison avec ceux obtenus dans la littérature [2-5, 18, 19] pour la couche de TaC du tantale pur cémenté. Cette figure permet de constater que les cinétiques de croissance de MC pour l'alliage sont similaires à celles du TaC pour le tantale pur. La morphologie de la couche est également similaire, ainsi l'ajout de 2,5 % de tungstène n'a donc pas d'influence majeure sur la formation de la couche de MC de surface.

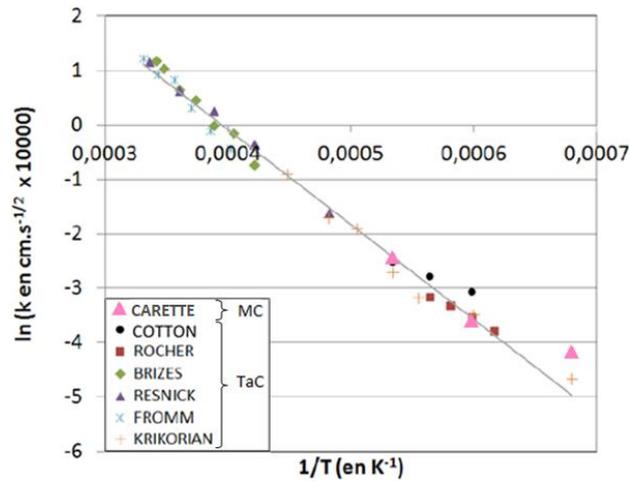


Figure 4.91 : Coefficients de croissance de la couche de MC obtenus par cémentation du TaW2,5% comparés à ceux de la couche de TaC relevés dans la littérature [2-5, 18, 19].

De même, la figure 4.92 présente, en fonction de la température, les coefficients de croissance obtenus pour la couche de M_2C du TaW2,5% cémenté en comparaison avec ceux obtenus dans la littérature [2-5, 18, 19] pour la couche de Ta_2C du tantale pur cémenté. Cette figure permet de conclure que la croissance de la couche de M_2C de l'alliage est plus rapide que la croissance de la couche de Ta_2C du tantale pur. Ce résultat peut cependant dépendre de la méthode utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche de M_2C qui est non homogène (voir chapitre 2.IV – figure 2.29).

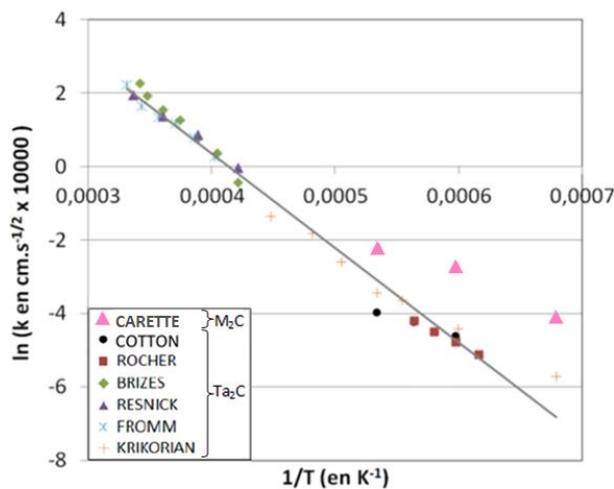


Figure 4.92 : Coefficients de croissance de la couche de M_2C obtenus par cémentation du TaW2,5% comparés à ceux de la couche de Ta_2C relevés dans la littérature [2-5, 18, 19].

Enfin, la croissance de la couche de précipités a également été comparée entre la cémentation de l'alliage et celle du tantale pur. La figure 4.93 présente les coefficients de croissance de cette couche pour l'alliage et le tantale pur. Ceci permet de constater des vitesses de croissance plus rapides pour l'alliage dans le domaine de températures étudié. La

prolongation des droites de tendance pour d'autres températures permet de déterminer l'intersection qui se situe à la température de 1900 K. Au-dessus, de cette température la croissance de la couche de précipités serait plus rapide pour le tantale pur que pour le TaW2,5%. Inversement, pour les faibles températures, la croissance de la zone de précipités est plus rapide pour l'alliage. Ceci explique pourquoi les couches de précipités induites par la montée en température avant cémentation sont plus importantes pour l'alliage que pour le tantale pur.

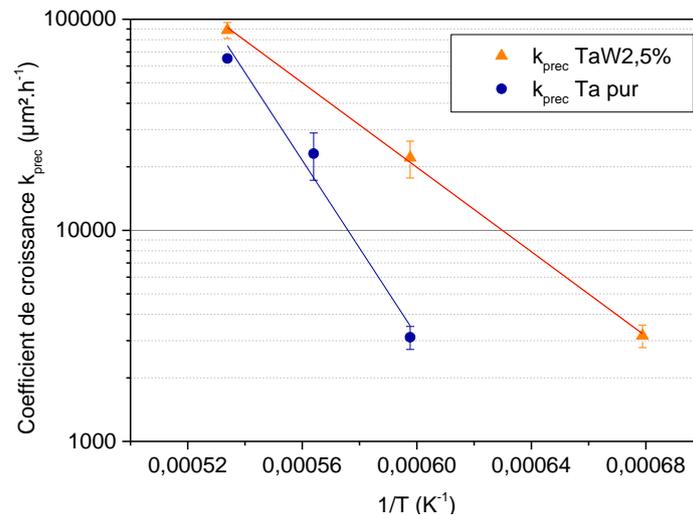


Figure 4.93 : Coefficients de croissance de la couche de précipités de M_2C obtenus par cémentation du TaW2,5% comparés à ceux de la couche de précipités de Ta_2C relevés dans la littérature [4].

L'épaisseur de la couche de précipités dépend principalement du coefficient de diffusion du carbone dans la matrice [4]. Cependant, ce coefficient n'est pas connu dans la littérature pour les alliages tantale tungstène. Dans le cas de la cémentation du tantale pur, le calcul de ce paramètre a été effectué par Cotton [4] à partir des épaisseurs des couches de précipités mesurées. Toutefois, la méthode utilisée nécessite de connaître la valeur de la limite de solubilité du carbone dans la matrice à température ambiante. Cette valeur n'a pas été relevée dans la littérature en ce qui concerne l'alliage TaW2,5%. De plus, la base de données thermodynamiques réalisée n'a pas été optimisée pour effectuer des calculs pertinents à cette faible température. Ainsi, le manque de données relatif à la limite de solubilité du carbone dans le TaW2,5% à température ambiante rend impossible la détermination du coefficient de diffusion du carbone dans le TaW2,5% avec la méthode décrite par Cotton [4].

Pour conclure, dans cette étude sur la croissance des couches de carbures, il a été montré que l'addition de tungstène ne modifie pas les lois de croissance des couches. Cependant, les cinétiques sont changées. Sur la plage de températures étudiées (1200 °C - 1600 °C) la croissance de la couche de MC est comparable entre la cémentation du tantale pur et celle du

TaW2,5%, alors que la croissance des couches de M_2C et de précipités est plus rapide pour l'alliage.

V. Evolution des couches cémentées lors de recuits

A. Couches et décarburation de surface

L'évolution des couches a été étudiée lors des traitements de diffusion effectués après cémentation. Afin de limiter les pollutions dues au four, les échantillons cémentés ont été placés, après refroidissement, sous une double cloche en tantale. Ils ont ensuite subi les traitements de diffusion : montée et maintien à température sous vide. L'état initial avant traitement de diffusion est présenté en figure 4.94, la surface est couverte par une couche de MC.

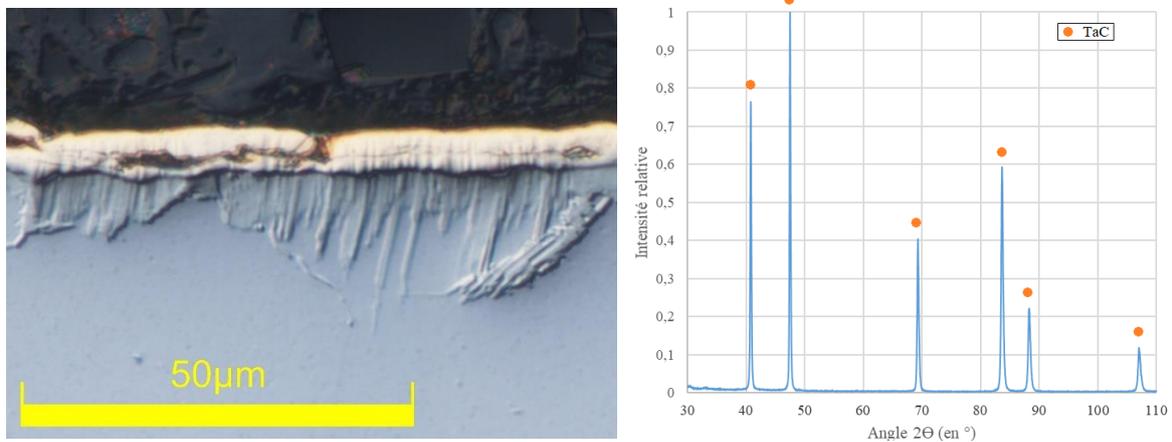


Figure 4.94 : Micrographie et diffractogramme d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

Les traitements de diffusion conduisent à la disparition progressive de cette couche qui se transforme en M_2C (figure 4.95). De plus, à 1600 °C, une décarburation de la surface est observée. Cotton [4] observait le même phénomène et l'explique par la présence, dans l'atmosphère du four, d'oxygène résiduel qui réagit avec les carbures selon les relations suivantes : $M_yC + 1/2 O_2 = yM + CO$ et $M + z/2 O_2 = MO_z$ (gaz) [4]. Ainsi, le MC se convertit en M_2C , non seulement par diffusion du carbone vers le cœur d'échantillon, mais aussi par décarburation de la surface.

La couche de M_2C en surface est, dans le cas présenté, suffisamment épaisse pour masquer la couche de MC restante. De plus, la couche de M_2C formée par décarburation du MC n'est pas lamellaire et semble dense. En effet, les pics de diffraction du tantale ne sont pas relevés sur le diffractogramme.

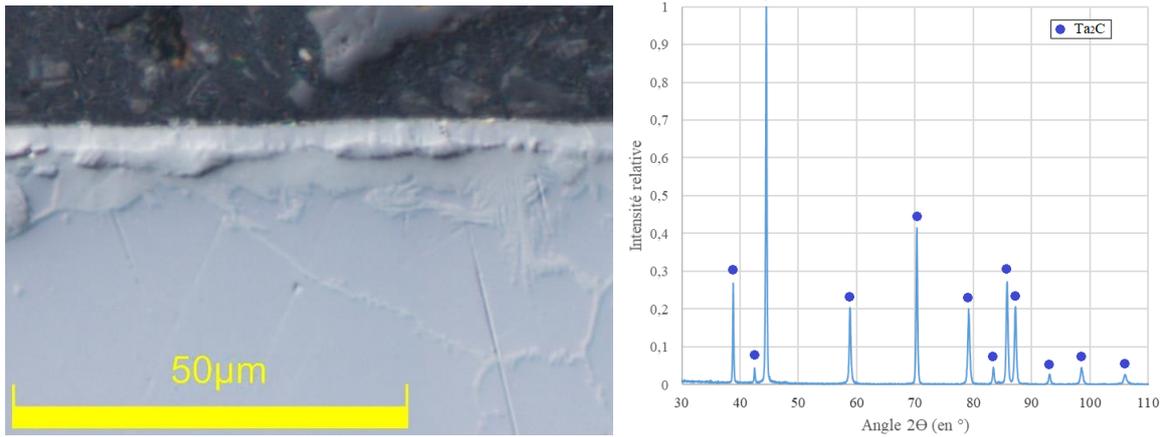


Figure 4.95 : Micrographie et diffractogramme d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 30 min à 1600 °C.

Comme le présente la figure 4.96, si le traitement de diffusion se poursuit la couche de MC disparaît totalement, et la couche de M_2C semble devenir moins dense en carbure. En effet, le spectre DRX de la figure 4.96 montre un pic de faible intensité correspondant au tantale en plus des pics correspondant au Ta_2C .

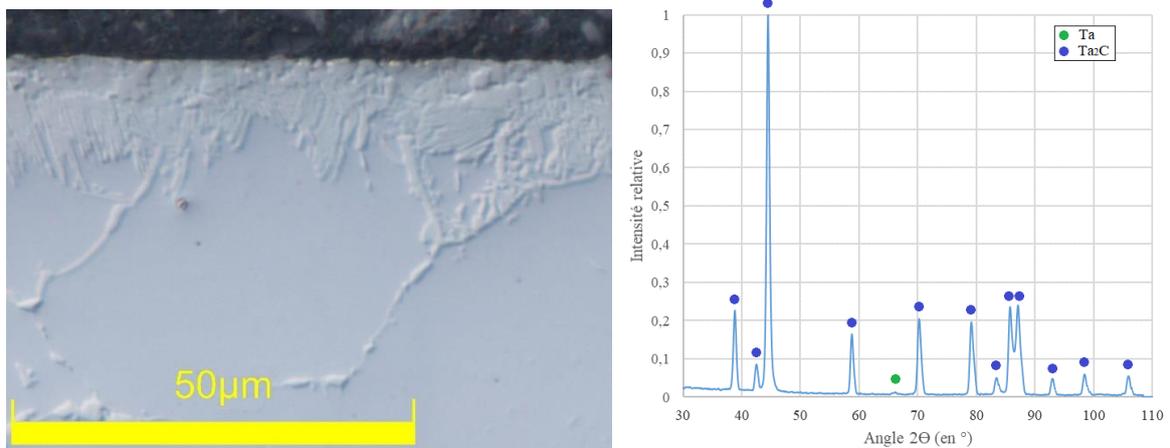


Figure 4.96 : Micrographie et diffractogramme d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 6 h à 1600 °C.

Deux températures de cémentation et de recuit ont été étudiées : 1200 °C et 1600 °C. Les recuits effectués à 1600 °C conduisent à une décarburation de surface, alors que ce phénomène n'est pas observé pour les traitements à 1200 °C. Cependant, les résultats obtenus sont similaires pour les deux températures : disparition de la couche de MC au profit de la couche de M_2C , et croissance de la couche de précipités.

B. Disparition de la couche de MC

Les coupes des échantillons cimentés puis recuits ont été analysées afin de mesurer les positions de l'interface MC/M₂C. Le choix de mesurer la position de cette interface est dû à la présence d'une décarburation de surface à 1600 °C. En effet, la position de l'interface MC/M₂C correspond à l'épaisseur théorique de la couche MC sans décarburation.

Les profondeurs relevées pour les traitements à 1200 °C sont présentées en figure 4.97 alors que celles obtenues à 1600 °C sont présentées en figure 4.98.

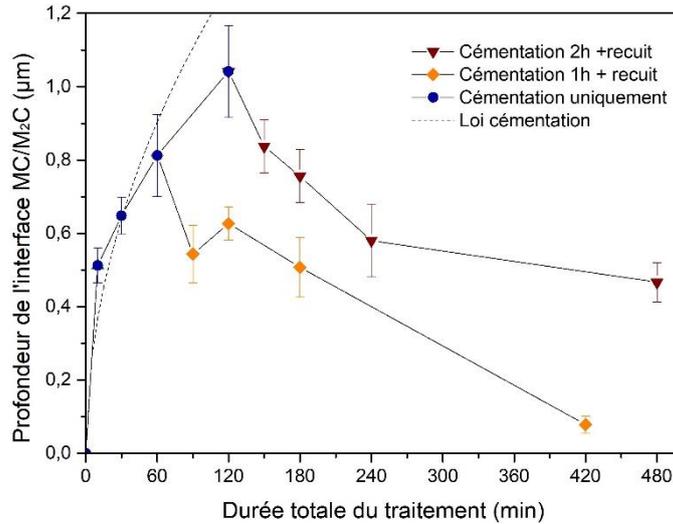


Figure 4.97 : Profondeur de l'interface MC/M₂C en fonction du temps de cémentation et de recuit à 1200 °C.

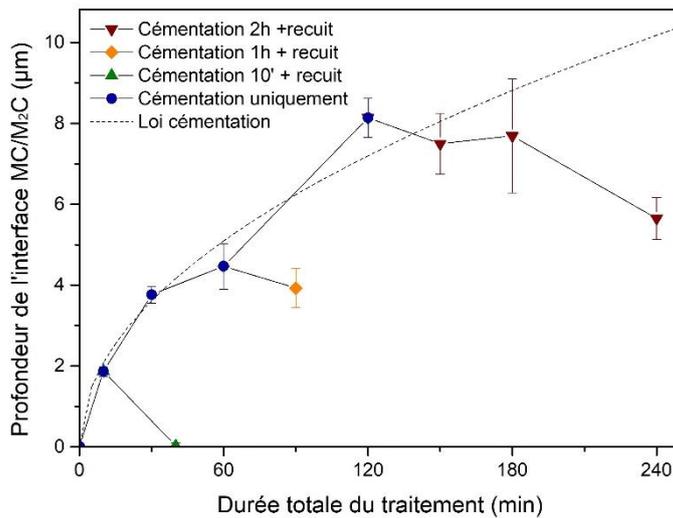


Figure 4.98 : Profondeur de l'interface MC/M₂C en fonction du temps de cémentation et de recuit à 1600 °C.

Ces figures permettent de constater une diminution de l'épaisseur de la couche de MC pendant les traitements de diffusion. En effet, lors des traitements de diffusion, il n'y a plus

d'apport en carbone en surface, et compte tenu du gradient de carbone dans l'échantillon, cet élément continue de diffuser depuis les couches vers le cœur de l'échantillon.

Pour des temps de cémentation équivalents, la disparition de la couche de MC est plus rapide à 1600 °C qu'à 1200 °C. Par exemple, 6 h de diffusion ne suffisent pas à faire disparaître la couche de MC formée par une cémentation de 1 h à 1200 °C alors que la couche formée par une cémentation de 1 h à 1600 °C a disparu après 1 h de diffusion. Cette disparition plus rapide de la couche à 1600 °C par rapport à 1200 °C s'explique notamment par la décarburation de surface qui a lieu pour les traitements à 1600 °C.

La variation de la profondeur de l'interface MC/M₂C correspond à la disparition de la couche due à la diffusion du carbone vers le cœur de l'échantillon. Pour les deux temps de cémentation étudiés à 1200 °C (1 h et 2 h), la diminution d'épaisseur de la couche due à la diffusion du carbone vers le cœur de l'échantillon est donc d'environ 0,1 μm/h alors qu'elle est d'environ 1,2 μm/h pour la cémentation de 2 h à 1600 °C. Cette différence de cinétique de disparition de la couche de MC est due aux coefficients de diffusion du carbone dans les carbures et dans la matrice qui augmentent avec la température.

Dans le cas du tantale pur, lors des traitements de diffusion après cémentation, la vitesse de disparition de la couche de TaC_x a également été étudiée par Cotton [4]. A 1600 °C, ce dernier a relevé un taux de dissolution de cette couche compris entre 4,4 μm/h et 6,5 μm/h [4]. Cependant, ces valeurs ne distinguent pas la disparition de la couche due à la diffusion de celle due à la décarburation de surface. En différenciant les deux participations, la diminution de l'épaisseur du TaC_x, due à la diffusion du carbone vers le cœur de l'échantillon à 1600 °C, est comprise entre 2,2 μm/h et 3,0 μm/h. A 1600 °C, la disparition de la couche de surface, lors des traitements de diffusion suivant la cémentation, met donc plus de temps dans le cas de l'alliage. Ceci peut être dû à une diffusion plus rapide du carbone dans la couche de Ta₂C_x du tantale que dans la couche de M₂C lamellaire de l'alliage. Cependant, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.

C. Evolution de la couche de M₂C

En ce qui concerne la couche lamellaire, les profondeurs de l'interface M₂C/matrice ont été mesurées et sont présentées en figure 4.99 pour les traitements réalisés à 1200 °C et en figure 4.100 pour ceux réalisés à 1600 °C. La profondeur de cette interface correspond à l'épaisseur totale des couches.

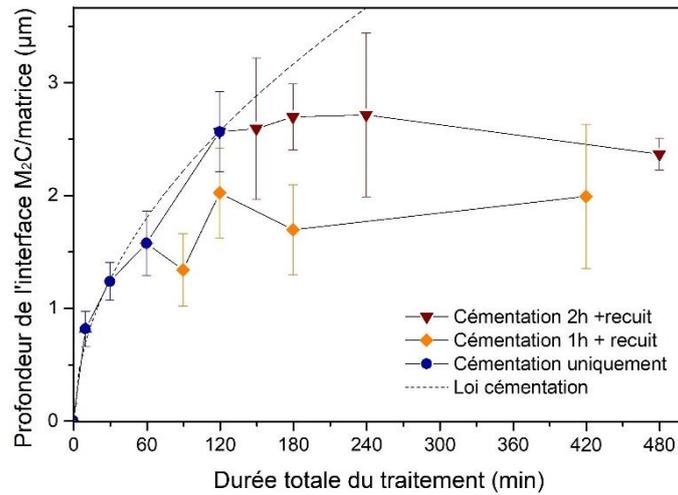


Figure 4.99 : Profondeur de l'interface M_2C /matrice en fonction du temps de cémentation et de recuit à 1200 °C.

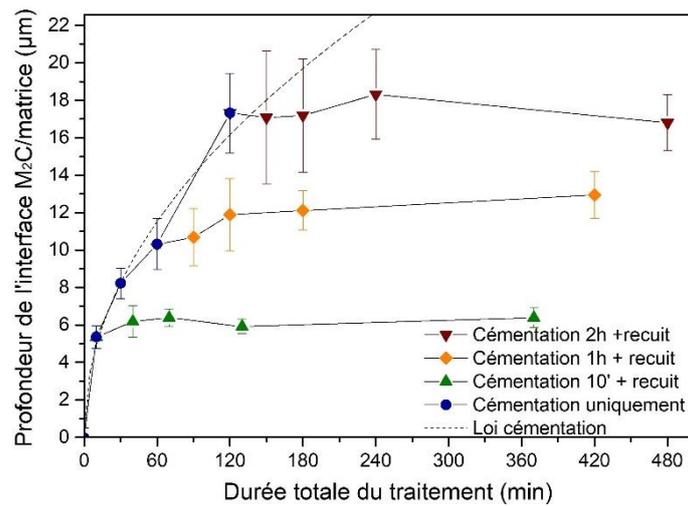


Figure 4.100 : Profondeur de l'interface M_2C /matrice en fonction du temps de cémentation et de recuit à 1600 °C.

Pour ces deux températures, les traitements de diffusion après cémentation n'ont pas d'influence sur la profondeur de l'interface M_2C /matrice. En effet, cette interface ne se déplace pas en fonction du temps de diffusion.

Pendant les traitements de diffusion, tant que la couche de surface n'a pas totalement disparu, celle-ci constitue la source de carbone. C'est pourquoi, dans le cas du tantale pur, tant que la couche de TaC_x est présente, la couche de Ta_2C_x continue de croître avec les mêmes cinétiques que lors de la cémentation [4]. La différence d'évolution entre les échantillons en tantale pur et ceux en TaW2,5% pendant la séquence de diffusion pourrait être due au refroidissement qui a lieu entre la cémentation et le traitement de diffusion. (Pour rappel, afin

de limiter, pendant le traitement de diffusion, l'apport en carbone dû à l'enceinte en graphite du four, l'échantillon est refroidi en fin de séquence de cémentation. Ceci dans le but d'ouvrir le four et de placer l'échantillon dans une cloche protectrice en tantale avant de remonter en température pour effectuer le traitement de recuit). En effet, pour le tantale pur cémenté la couche de Ta_2C_x est homogène, alors que pour le TaW2,5% cette couche est biphasée avec des lamelles de TaW et des lamelles de M_2C . Malgré la remontée en température la croissance des lamelles dans la profondeur semble arrêtée. A partir de la base de données élaborée dans le chapitre 3, la limite de solubilité du tungstène dans le M_2C a pu être calculée et présentée dans la figure 4.101. Cette limite de solubilité chute considérablement avec la température. Ceci peut alors conduire à la précipitation du tungstène lors du refroidissement, potentiellement en bord des lamelles de M_2C . Lors de la montée en température pour le traitement de diffusion, ces ilots pourraient ne pas disparaître et stabiliser les lamelles de M_2C . Cependant, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.

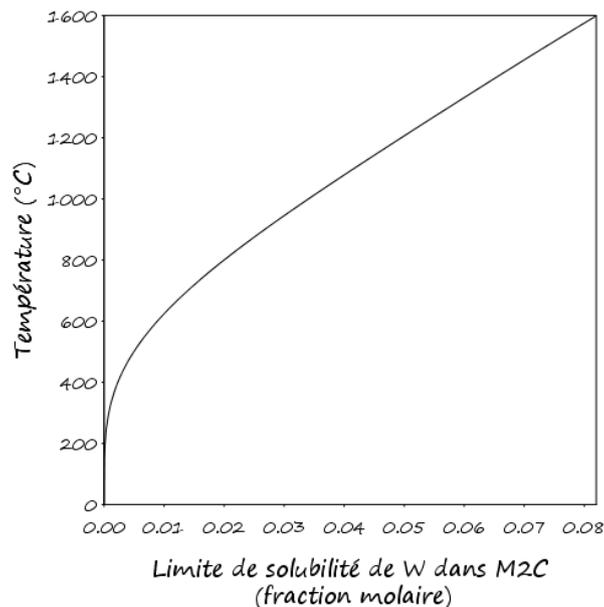


Figure 4.101 : Limite de solubilité du tungstène dans les carbures de type M_2C du système Ta-W-C en fonction de la température.

Pour le tantale cémenté et recuit, une fois que la couche de TaC_x a totalement disparu, la couche de Ta_2C_x disparaît à son tour en voyant son épaisseur diminuer progressivement [4, 5]. Les mécanismes semblent différents pour le TaW2,5%. En effet, au regard des figures 4.97 et 4.98, les figures 4.99 et 4.100 montrent que l'interface M_2C /matrice ne se déplace pas même quand la couche de MC a totalement disparu. Bien que son épaisseur n'évolue pas, la couche M_2C disparaît progressivement. En effet, la figure 4.102 permet d'observer que la densité en M_2C de la couche lamellaire diminue avec le temps de recuit.

Cependant, compte tenu de la difficulté à quantifier la densité de la couche lamellaire, ses cinétiques de disparition n'ont pas été étudiées.

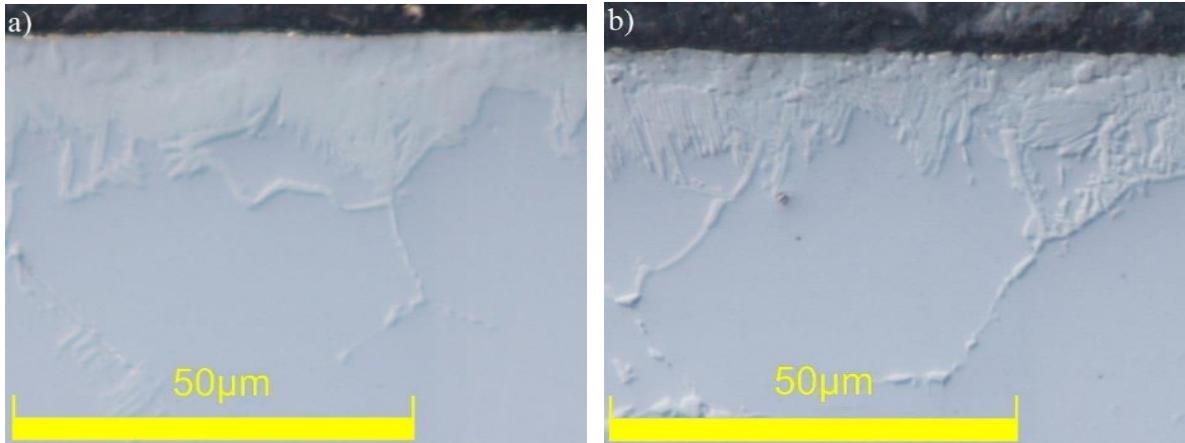


Figure 4.102 : Micrographie d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 1 h à 1600 °C (a) et d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 6 h à 1600 °C (b).

Ainsi lors des traitements de diffusion appliqués aux échantillons de TaW2,5% préalablement cémentés, l'épaisseur totale des couches de surface ne varie pas. Cependant, la couche de MC disparaît progressivement. Une fois que la couche de MC a disparu, la couche de M_2C disparaît à son tour. Toutefois, ce n'est pas l'épaisseur moyenne de la couche lamellaire qui varie lors de sa disparition mais sa densité en carbures. De plus, les traitements de diffusion n'ont pas pu être prolongés suffisamment pour constater la disparition complète de la couche lamellaire. La disparition totale de cette couche semble être contrainte par la faible épaisseur des échantillons (< 2 mm) qui entraîne rapidement la saturation en carbone de la matrice.

D. Evolution de la couche de précipités

Lors des traitements diffusion, la diffusion du carbone vers le cœur de la pièce implique une croissance de la couche de précipités de M_2C . L'épaisseur de cette couche a donc été étudiée, en fonction du temps de cémentation et du temps du traitement de diffusion, pour deux températures. Les résultats obtenus à 1200 °C sont présentés en figure 4.103 et ceux obtenus à 1600 °C en figure 4.104.

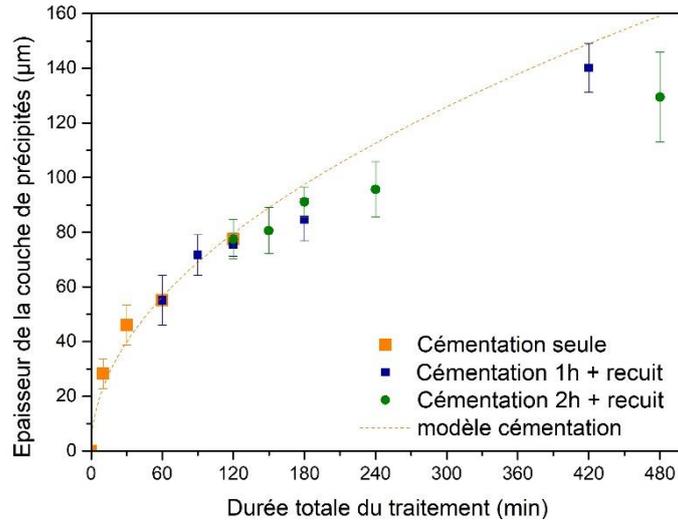


Figure 4.103 : Epaisseur de la couche de précipités en fonction du temps de traitement à 1200 °C.

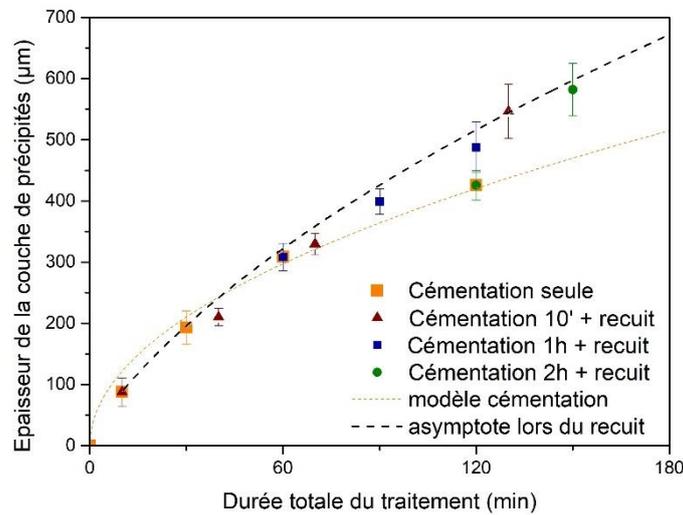


Figure 4.104 : Epaisseur de la couche de précipités en fonction du temps de traitement à 1600 °C.

A 1200 °C, d'après la figure 4.103, la couche de précipités semble croître en suivant la même tendance que pendant la cémentation. En effet, pour les temps de traitements étudiés, au moins une des deux couches de carbures de surface est encore présente. Le carbone continue donc à diffuser vers le cœur de l'échantillon et la couche de précipités continue de s'épaissir.

De même, à 1600°C la couche de précipités de M_2C continue de croître. Cependant, une légère accélération de la croissance semble être observée, sur la figure 4.104, pour les échantillons en début de recuit. Pour les temps de recuit plus longs, les épaisseurs de la couche semblent tendre vers une cinétique commune quel que soit le temps de cémentation initial. Cependant, l'épaisseur de la couche de précipités n'a pas pu être mesurée pour certains temps de recuit, en effet l'échantillon de TaW2,5% est rapidement saturé en carbone comme le montre la figure 4.105. Par exemple, un recuit de 1 h après la cémentation de 2 h à 1600 °C suffit à

saturer la pièce en carbone. C'est pourquoi les cinétiques de croissance n'ont pu être étudiées, pour les recuits à 1600 °C, que pour des temps totaux de traitement inférieurs à 2 h 30 min.



Figure 4.105 : Micrographie optique en champ sombre de la coupe d'un échantillon de TaW2,5% cémenté 10 min puis recuit 6 h à 1600 °C.

Dans le cas du tantale pur, Cotton [4] a également étudié la croissance de la couche de précipités pour les traitements de diffusion à 1600 °C. Ce dernier observe le même phénomène d'accélération de croissance de la couche de précipités et l'explique par la dissolution retardée, lors des recuits, des précipités formés lors du refroidissement après cémentation. Ce retard de dissolution implique une matrice plus pauvre en carbone, d'où un gradient de concentration en carbone plus fort entre les couches de surface et la matrice. Ceci entraîne alors un flux de carbone dans la matrice plus important en début de recuit que pendant la cémentation.

Cependant, dans le cas du TaW2,5% l'accélération de croissance de la couche de précipités n'est pas observée pour les traitements à 1200 °C. Ceci s'explique par la chute rapide de la limite de solubilité du carbone dans la matrice en fonction du temps de traitement. En effet, cette limite a été calculée en fonction de la température à partir de la base de données thermodynamiques et est présentée en figure 4.106. La limite de solubilité du carbone dans le TaW2,5% est environ dix fois plus faible à 1200 °C qu'à 1600 °C. La dissolution non

immédiate des précipités lors des recuits à 1200 °C entraîne donc un gradient de carbone, entre les couches de surface et la matrice, beaucoup plus faible que pour les recuits à 1600 °C. C'est pourquoi l'accélération de la croissance de la couche de précipités n'est pas observée à 1200 °C.

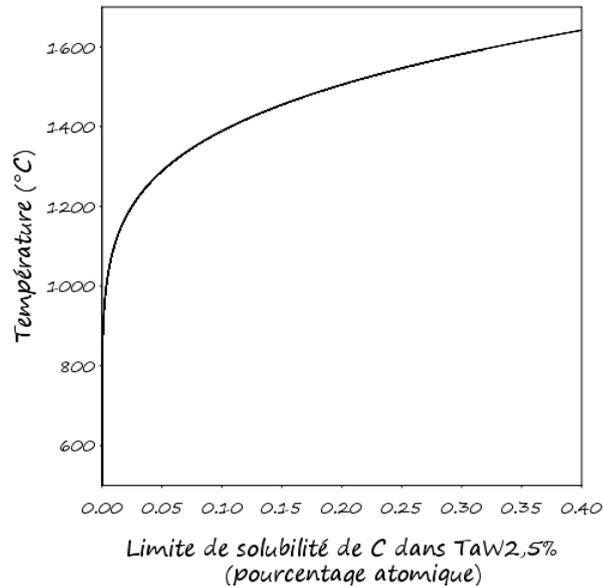


Figure 4.106 : Limite de solubilité du carbone dans le TaW2,5% en fonction de la température.

D'autre part, Cotton dans son étude du tantale pur [4] observe pour le recuit une zone où la densité de précipités est plus faible que le reste de la couche. L'emplacement de cette zone correspond à celui de la couche de précipités formée lors du refroidissement après cémentation. Ceci est illustré sur la figure 4.107 [4].

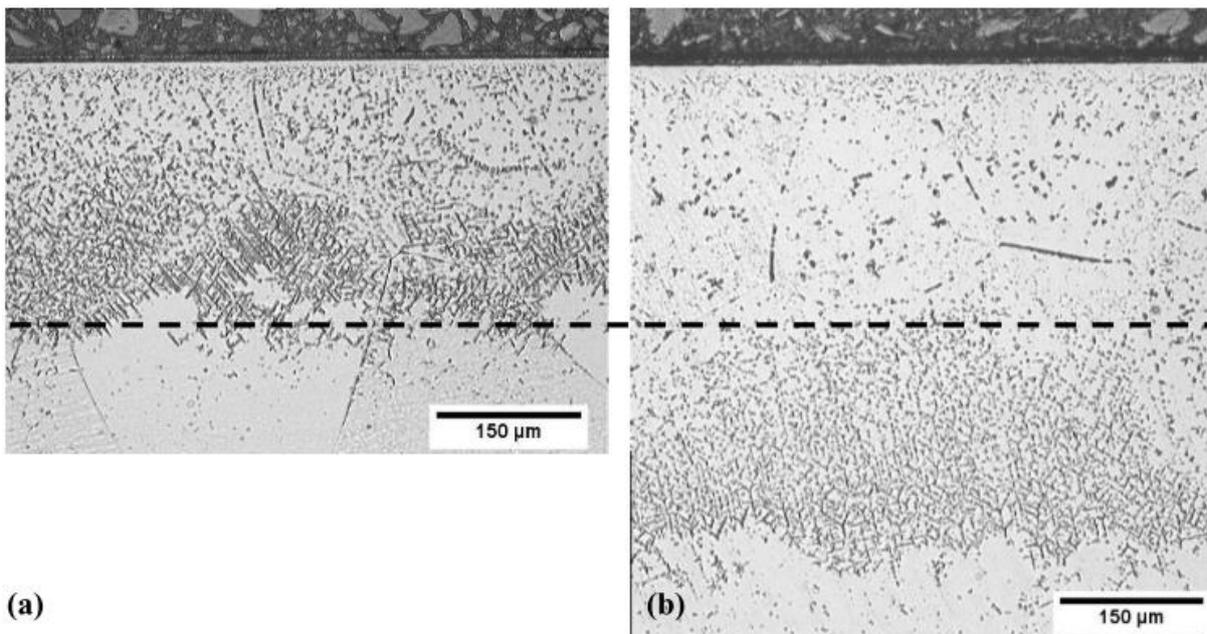


Figure 4.107 : Comparaison des deux couches de précipités de Ta₂C obtenues sur des échantillons de tantale cémenté 1 h à 1600°C (a) et cémenté 1 h puis recuit 1 h à 1600 °C (b) [4].

Cotton [4] comprend ce phénomène en s'appuyant sur l'étude de Dahmen *et al.* [22] portant sur les mécanismes de germinations des précipités de Ta₂C. En effet, les lacunes jouent un rôle important lors de la précipitation du Ta₂C. Ainsi, lors du refroidissement après cémentation la précipitation du Ta₂C consomme les lacunes. Par la suite, les précipités dus à la cémentation se dissolvent lors du recuit puis se reforment pendant le nouveau refroidissement là où les lacunes n'ont pas été consommées. C'est pourquoi la zone avec moins de précipités après le recuit correspond à la couche de précipités obtenue après cémentation.

Cependant, comme le montre la figure 4.108, dans le cadre de l'alliage cette zone pauvre en précipités n'a pas été observée pour les recuits. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de tungstène en substitution dans le réseau de tantale qui génère des défauts de structure et favorise la précipitation du carbure malgré l'absence de lacunes. Cependant, ce point n'a pas été plus développé dans le cadre de cette étude.

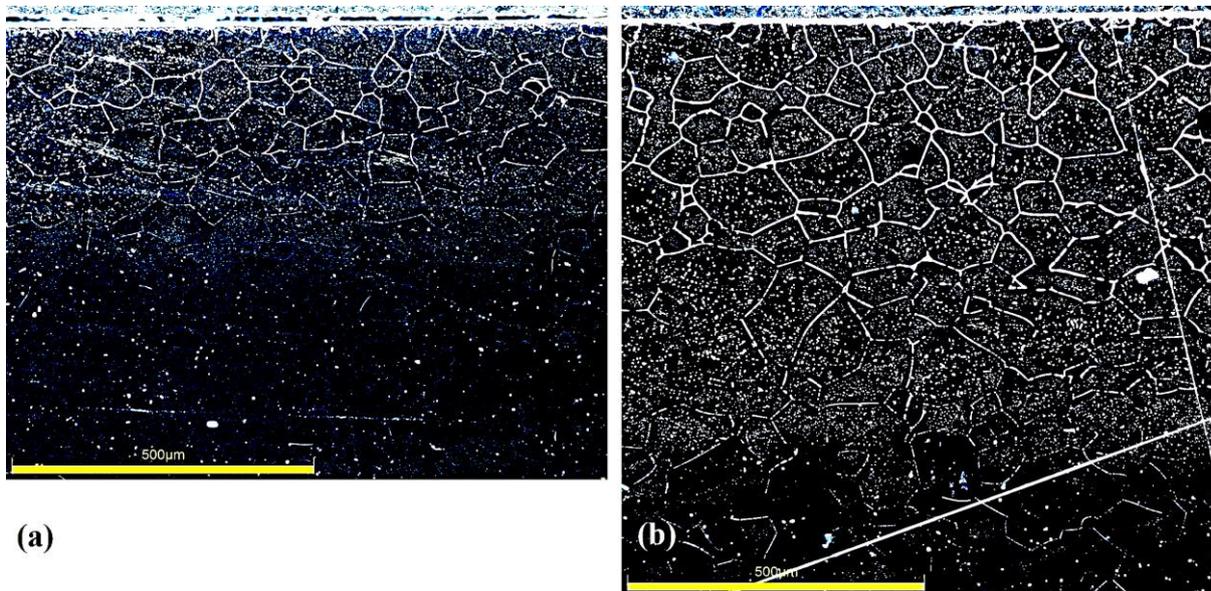


Figure 4.108 : Comparaison des deux couches de précipités de M₂C obtenues sur des échantillons de TaW2,5% cémenté 10 min à 1600°C (a) et cémenté 10 min puis recuit 2 h à 1600 °C (b).

VI. Conclusion

Dans un premier temps, l'influence du tungstène sur la morphologie des couches cémentées a été étudié. Les phases identifiées sont les mêmes que pour la cémentation du tantale pur : à savoir Ta, TaC_x et Ta₂C_x. Cependant, compte tenu de la présence de tungstène, l'étude continuera d'utiliser les notations MC et M₂C avec M=(Ta,W) pour les carbures obtenus par cémentation des alliages tantale-tungstène. L'effet principal du tungstène est une modification de la morphologie de la couche de M₂C qui est sous forme lamellaire, avec des lamelles de TaW et des lamelles de M₂C. Au sein de cette couche lamellaire, la relation cristallographique

$\{110\}_{\text{Ta}}//\{0001\}_{\text{Ta}_2\text{C}_x}$ a pu être mise en évidence par analyse EBSD. De plus, les lamelles de TaW et de M_2C possèdent majoritairement la même orientation au sein de la même zone de croissance des lamelles. Entre la couche de surface et la couche lamellaire, la relation cristallographique $\{111\}_{\text{TaC}_x}//\{0001\}_{\text{Ta}_2\text{C}_x}$ a également été repérée.

Dans un deuxième temps, l'influence des paramètres microstructuraux et surfaciques sur la cémentation a été analysé. Les paramètres étudiés n'ont pas d'effet sur l'épaisseur de la double couche de surface obtenue par cémentation à 1600 °C. Cependant, un effet a été noté sur les épaisseurs de la couche de précipités de M_2C . Les microstructures fines favorisent la diffusion du carbone dans la pièce, et ainsi la formation de la couche de précipités. Le polissage à 6 µm de la surface semble également favoriser cette couche.

Les cinétiques de croissance des couches de carbures MC et M_2C et de précipités de M_2C ont ensuite été étudiées pour la cémentation de l'alliage TaW2,5% pour trois températures (1200 °C, 1400 °C et 1600 °C) et comparées aux cinétiques obtenues par cémentation du tantale pur. Les coefficients de croissance calculés sont similaires entre l'alliage et le tantale pour la couche de MC, alors que ces coefficients sont plus élevés pour l'alliage en ce qui concerne la croissance des couches de M_2C lamellaire et de précipités de M_2C .

Enfin, l'étude a également porté sur l'évolution des couches pendant les recuits effectués après cémentation. Lors de ces traitements de diffusion, l'apport de carbone en surface est nul. Ainsi, la couche de MC, étant la source du carbone qui diffuse vers les couches sous-jacentes, disparaît progressivement en voyant son épaisseur diminuer. Quand cette couche a disparu, la couche lamellaire devient, à son tour, la source du carbone qui diffuse vers la matrice. Cependant, l'épaisseur de la couche lamellaire ne diminue pas : celle-ci disparaît en voyant sa densité de carbures diminuer. Les traitements de recuit n'ont pas pu être suffisamment prolongés pour faire disparaître totalement la couche lamellaire. La croissance de la couche de précipités de M_2C lors des recuits à 1200 °C et 1600 °C a également été étudié. Une accélération de la croissance a été observée à 1600 °C. Ceci pourrait être dû, lors du recuit, à un retard de la dissolution des précipités obtenus après cémentation. Ceci engendre un fort gradient de concentration en carbone entre les couches de surface et la matrice, ce qui accélère la croissance de la couche de diffusion. Contrairement à 1600 °C, l'accélération de la croissance n'est pas observée à 1200 °C : ceci s'explique par la limite de solubilité du carbone dans l'alliage dix fois plus faible à 1200 °C qu'à 1600 °C. Le gradient de concentration en carbone dû au retard de la dissolution des précipités est donc plus faible à 1200 °C et l'accélération de la croissance de la couche de diffusion est limitée.

VII. Références bibliographiques

- [1] M. Rocher-Bakour, P. Goeuriot, and J. Dhers, “Modelling of the growth of carbide layers in tantalum,” *Key Eng. Mater.*, vol. 206–213, p. 527–530, 2002.
- [2] E. Fromm, E. Gebhardt, and U. Roy, “Diffusion des Kohlenstoffs in den Karbidphasen des Tantal,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 57, p. 808–811, 1966.
- [3] R. Resnick, R. Steinitz, and L. Seigle, “Determination of diffusivity of carbon in tantalum and columbium carbides by layer-growth measurements,” *Trans. Metall. Soc. aime*, vol. 233, no. October, p. 1915–1918, 1965.
- [4] D. Cotton, “Etude de formation d’hémicarbure de tantale (Ta_2C) par l’intermédiaire d’un procédé de cémentation sous pression réduite,” thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2015.
- [5] M. Rocher-Bakour, “Carburation d’un métal réfractaire et de ses alliages : mécanismes et modélisation,” doctoral thesis, ENSMSE; INPG, 2002.
- [6] G. . Williamson and W. . Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,” *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, p. 22–31, Jan. 1953.
- [7] R. Stokes A and C. Wilson A, J, “The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I,” *Proc. Phys. Soc.*, vol. 56, no. 3, p. 174–181, 1944.
- [8] P. Scherrer, “Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse*, no. 1–2, p. 98–100, 1918.
- [9] O. Karabelchtchikova, C. A. Brown, and R. D. Sisson Jr., “Effect of surface roughness on the kinetics of mass transfer during gas carburizing,” *Int. Heat Treat. Surf. Eng.*, vol. 1, no. 4, p. 164–170, 2007.
- [10] M. M. Nowell and S. I. Wright, “Orientation effects on indexing of electron backscatter diffraction patterns,” *Ultramicroscopy*, vol. 103, no. 1, p. 41–58, 2005.
- [11] D. Cotton, P. Jacquet, S. Faure, and V. Vignal, “Epitaxial Growth of Tantalum Carbides by Low Carbon Flow Carburizing,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 192, p. 170–180, 2017.
- [12] R. A. Morris, B. Wang, L. E. Matson, and G. B. Thompson, “Microstructural formations and phase transformation pathways in hot isostatically pressed tantalum carbides,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 1, p. 139–148, 2012.
- [13] D. J. Rowcliffe and G. Thomas, “Structure of Non-Stoichiometric TaC ,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, p. 231–238, 1975.
- [14] B. Y. J. R. Arthur, “Reactions Between Carbon and Oxygen,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 47, p. 164–178, 1951.
- [15] A. Chrysanthou and P. Grieveson, “The behaviour of tantalum in the presence of CO and CO/CO₂ mixtures at elevated temperatures,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 194, p. L11–L14, 1995.
- [16] D. Cotton, S. Faure, P. Jacquet, and V. Vignal, “Process for treating a piece of tantalum or of a tantalum alloy,” EP3109339A1, US20160376692 A1, 2016.
- [17] Z. J. Pan and R. T. Yang, “The mechanism of methane formation from the Reaction

- between graphite and hydrogen,” *J. Catal.*, vol. 123, no. 1, p. 206–214, 1990.
- [18] N. H. Krikorian, T. C. Wallace, R. Krohn, and M. G. Bowman, “The formation of carbide surfaces on tantalum and tantalum-tungsten alloys,” Los Alamos National Laboratory, 1968.
- [19] W. F. Brizes, “Diffusion of carbon in the carbides of tantalum,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 26, p. 227–231, 1968.
- [20] R. Resnick and L. Seigle, “The Diffusion of Carbon in Tantalum Monocarbide,” *Trans. Metall. Soc. aime*, vol. 236, no. december, p. 1732–1738, 1966.
- [21] T. C. Wallace, “Diffusion and chemical kinetics related to problems in high-temperature chemistry of the refractory carbides,” *Fundam. Asp. Refract. Compd. Plenum Publ. Corp, New York*, p. 133–154, 1968.
- [22] U. Dahmen, K. H. Westmacotf, and G. Thomas, “A study of precipitation in interstitial alloys - I. Precipitation sequence in Ta-C alloys,” *Acta Metall.*, vol. 29, p. 627–635, 1980.

Chapitre 5

Application à la pyrochimie : résistance des microstructures de surfaces face à l'attaque par les métaux et sels liquides

A partir de l'étude des cinétiques de croissance et de disparition des couches de carbures, des procédés ont pu être définis et appliqués sur des creusets en TaW_{2,5%} afin d'obtenir différentes microstructures en surface. Ces microstructures ont ensuite été testées face à l'attaque par l'aluminium, le bismuth et les sels CaCl₂ liquides afin d'évaluer la résistance des creusets qui pourraient être utilisés en pyrochimie. Les résultats de cette étude sont présentés dans ce chapitre.

I. Elaboration des creusets en TaW2,5%

A. Mise en forme

Les creusets utilisés dans cette étude ont été réalisés par repoussage à froid d'une tôle laminée de TaW2,5% de 1,5 mm d'épaisseur. L'analyse de la matière n'a pas été effectuée. Cependant, celle-ci provient du même fournisseur que la tôle utilisée dans le cadre de l'étude de la cémentation. Les creusets mis en forme ont une contenance maximale de 3,5 ml. Ils sont coniques avec un demi angle au sommet de 4° et avec le fond et les parois d'une épaisseur de 1,5 mm.

B. Creusets bruts

Les creusets, après mise en forme, ont été dégraissés à l'éthanol puis décapés dans un bain d'eau régale pendant 24 h, avant d'être rincés avec un mélange HF-HNO₃ puis à l'eau.

Une coupe d'un creuset a été réalisée afin d'observer la microstructure et la surface intérieure. Cette coupe est présentée en figure 5.109. Cette figure rend compte de l'écroutissage engendré par la mise en forme ainsi que de la présence de défauts de surface (fissures et bourrelets). En revanche, sur les coupes de creusets traités thermochimiquement, de tels défauts n'ont pas été repérés. La formation de carbures en surface pourrait avoir comblé les fissures initialement présentes.

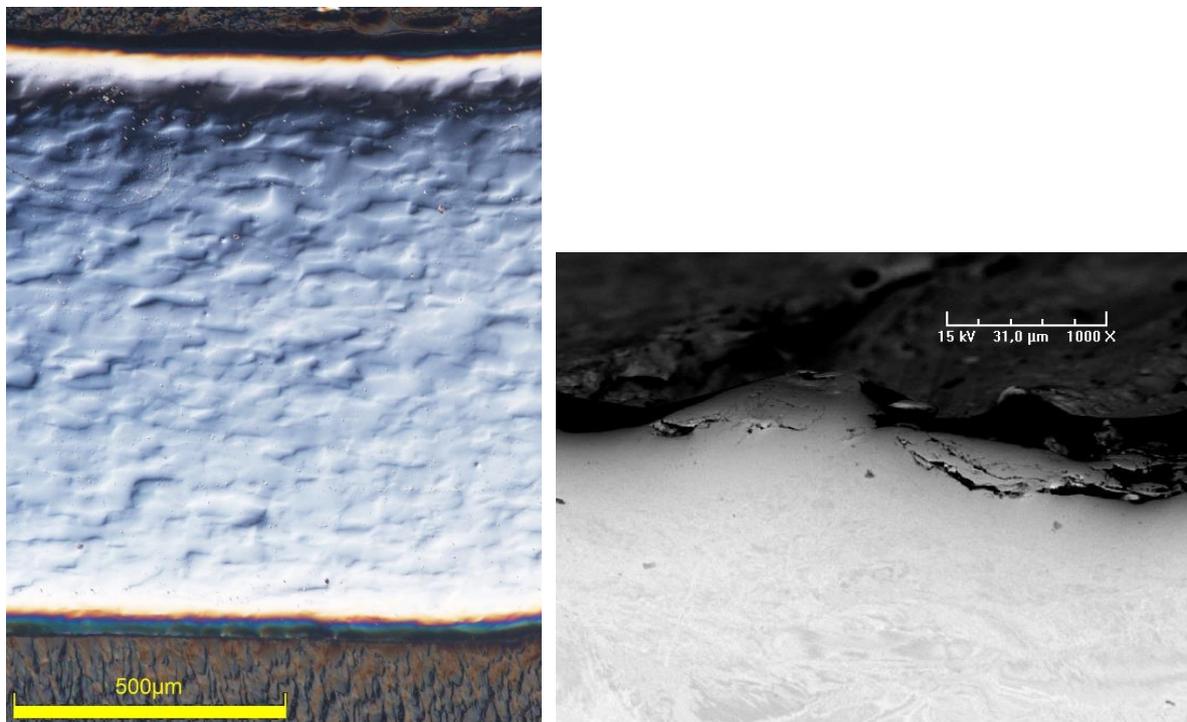


Figure 5.109 : Micrographies optique et électronique réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5%.

C. Traitements thermochimiques des creusets

Les creusets de TaW2,5% ont subi différents traitements thermochimiques afin d'obtenir des creusets présentant en surface soit une couche de MC, soit une couche de M_2C , ou encore une couche de précipités de M_2C .

1. Obtention de la couche de MC en surface

Afin d'obtenir une couche de MC en surface, certains creusets ont subi une cémentation de 1 h à 1600 °C. La figure 5.110 permet d'observer la recrystallisation et le grossissement des grains dû au traitement ainsi que la saturation en carbone de la matrice. En effet, des précipités sont visibles sur toute l'épaisseur du creuset. Cette figure montre également que le traitement a permis d'obtenir une couche de MC en surface avec une épaisseur d'environ 4 μm .

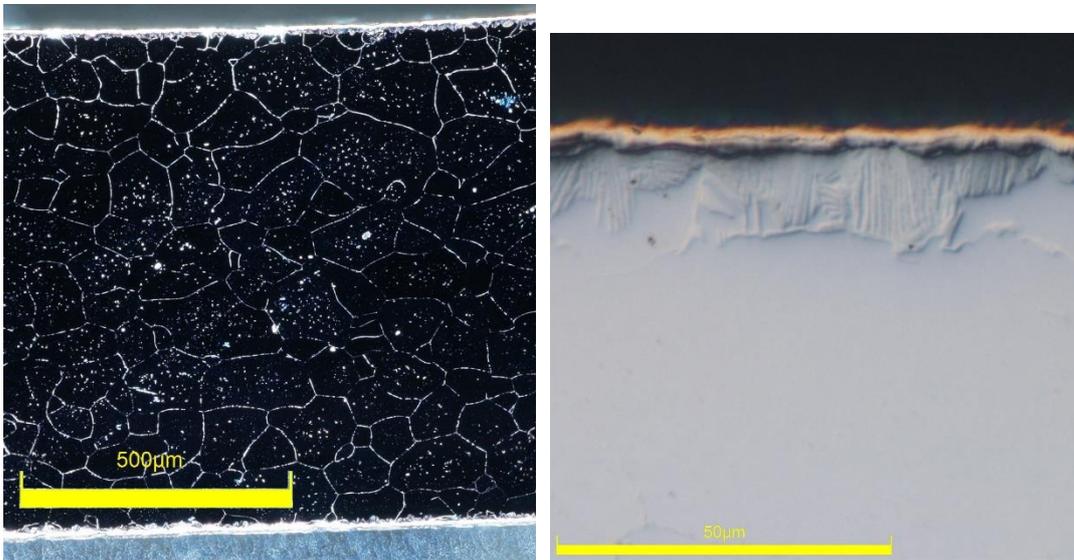


Figure 5.110 : Micrographies optiques réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

La nature de la couche de surface a pu être confirmée à partir du spectre DRX réalisé sur la surface du creuset (figure 5.111) et qui présente uniquement la phase TaC.

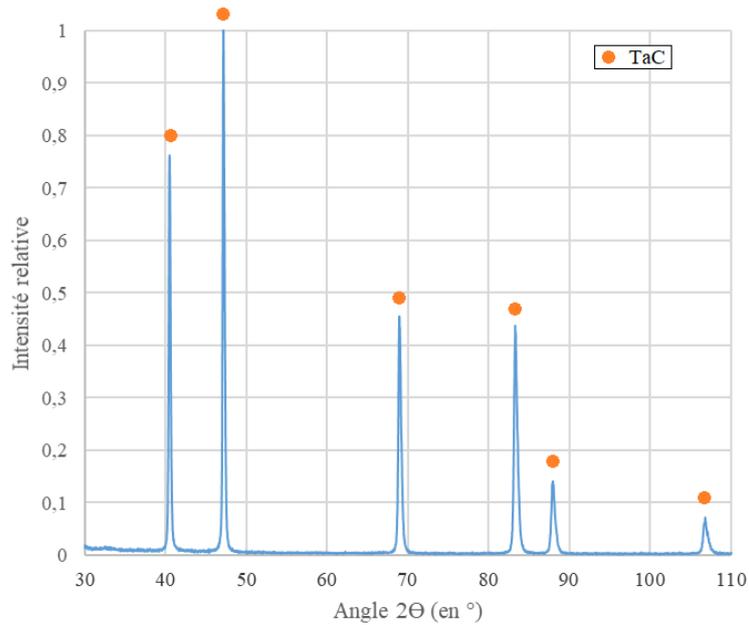


Figure 5.111 : Diffractogramme réalisé sur la surface d'un creuset de TaW2,5% cimenté 1 h à 1600 °C.

2. Obtention de la couche de M_2C en surface

Afin d'obtenir une couche de M_2C en surface, d'autres creusets ont subi une cémentation de 1 h suivie d'un traitement de diffusion de 2 h à 1600 °C. La figure 5.112 montre que ces traitements ont permis d'obtenir une couche lamellaire en surface avec une épaisseur d'environ 15 μm . Pour ce traitement, les précipités de M_2C sont également visibles sur toute l'épaisseur du creuset, la matrice du creuset est donc saturée en carbone.

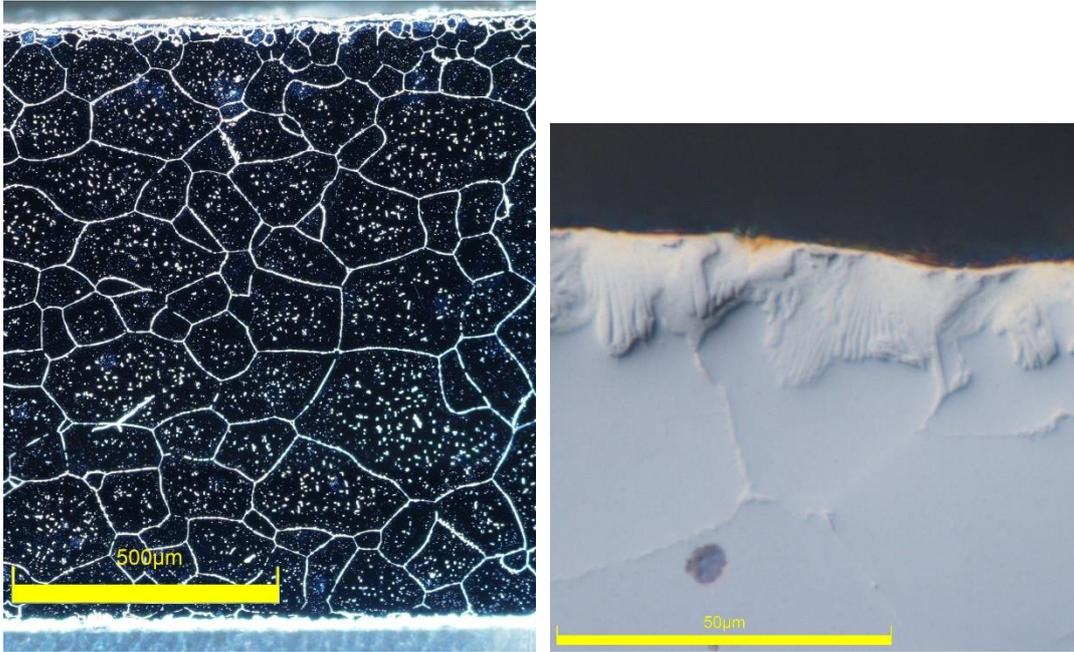


Figure 5.112 : Micrographies optiques réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 2 h à 1600 °C.

La nature de la couche de surface a pu être confirmée à partir du spectre DRX réalisé sur la surface du creuset (figure 5.113) et qui présente majoritairement la phase Ta_2C accompagnée de la phase Ta. La surface est donc bien une couche lamellaire de M_2C .

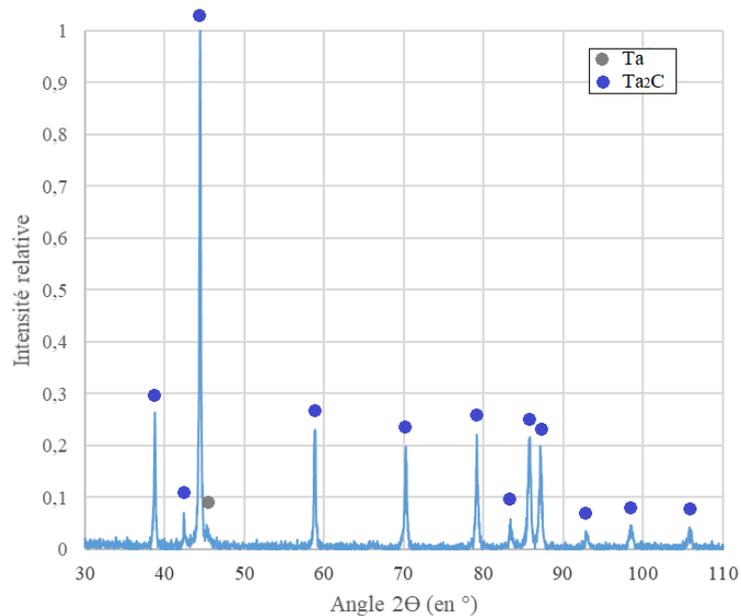


Figure 5.113 : Diffractogramme réalisé sur la surface d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 2 h à 1600 °C.

3. Obtention de la couche de précipités de M_2C en surface

Afin d'obtenir une couche de précipités de M_2C en surface, d'autres creusets ont subi une cémentation de 0 min suivi d'un traitement de diffusion de 6 h à 1600 °C. Le temps d'enrichissement a été défini très faible pour l'obtention de cette microstructure en surface car la matrice sature rapidement en carbone ce qui rend difficile la disparition des couches de surface lors du recuit. Sur la figure 5.114, les précipités sont visibles sur toute l'épaisseur du creuset, cependant la densité de précipités est plus faible que pour les traitements présentés précédemment : ceci est dû au faible enrichissement en carbone. Cependant, ces traitements ont permis d'obtenir en surface la matrice saturée en carbone avec des précipités de M_2C .

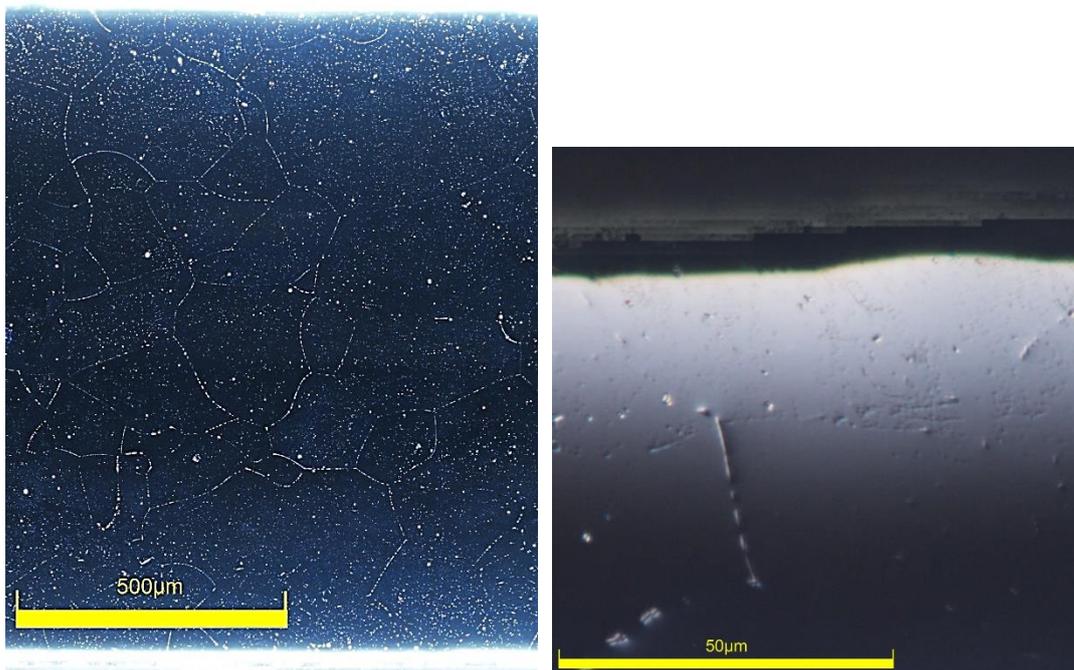


Figure 5.114 : Micrographies optiques réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5% cémenté 0 min et recuit 6 h à 1600 °C.

La figure 5.115 permet de confirmer la nature de la couche de surface. En effet, le spectre DRX réalisé sur la surface du creuset présente majoritairement la phase Ta accompagnée de la phase Ta_2C . La surface est donc bien constituée majoritairement de TaW2,5% avec des précipités de M_2C .

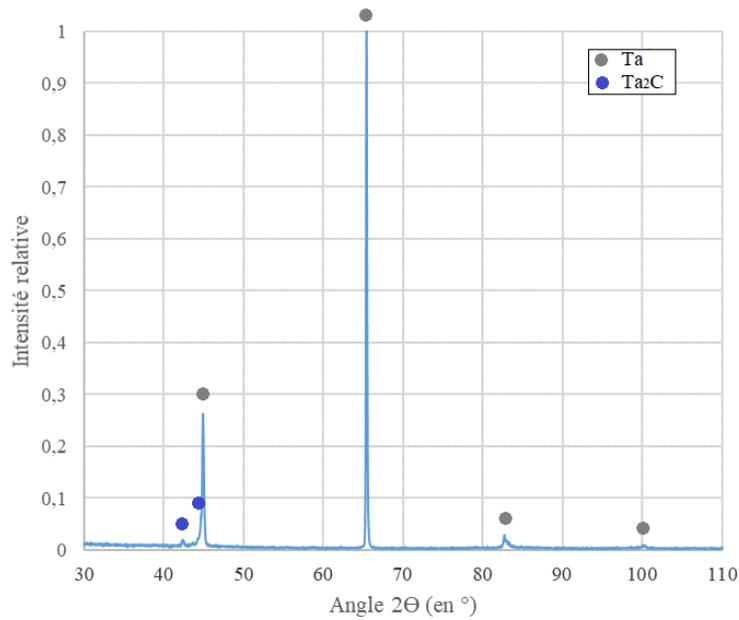


Figure 5.115 : Diffractogramme réalisé sur la surface d'un creuset de TaW2,5% cémenté 0 min et recuit 6 h à 1600 °C.

II. Attaque des creusets par Al, Bi et CaCl₂.

Les creusets alors traités, chaque microstructure de surface (figure 5.116) a été testée vis-à-vis de l'aluminium, du bismuth et des sels CaCl₂ liquides afin d'évaluer la résistance des creusets face à différents métaux et aux sels utilisés en pyrochimie. Les essais ont été réalisés dans une cellule de chauffe en quartz sous un balayage d'argon avec une pression de 1 bar. Cette cellule a été placée dans un four lui-même situé dans une boîte à gants balayée à l'azote. Ce dispositif a été mis en place afin de s'affranchir au maximum de l'oxydation à haute température. Les métaux et sels ont été fondus puis refroidis naturellement jusqu'à température ambiante dans les creusets. Les observations ont été réalisées après solidification et refroidissement jusqu'à la température ambiante.

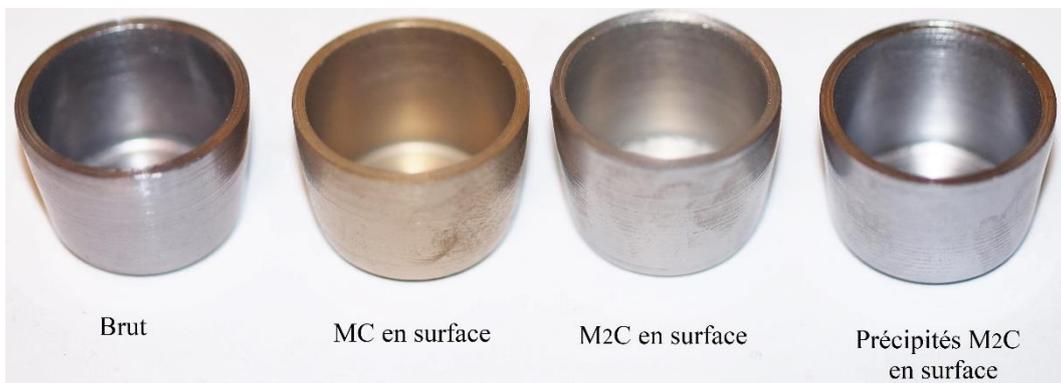


Figure 5.116 : Photographie des creusets de TaW2,5% présentant différentes microstructures en surface.

A. Attaque par l'aluminium liquide

Afin d'étudier la résistance des microstructures de surface vis-à-vis de l'aluminium liquide, environ 4 g d'aluminium pur à 99,5 % ont été fondus ($\approx 1,5 \text{ cm}^3$) dans chaque type de creusets pendant 10 h à 850 °C.

Les diagrammes de phases aluminium-tantale et aluminium-tungstène sont présentés en figure 5.117 [1]. Ces diagrammes de phases rendent compte de plusieurs composés intermétalliques binaires à la température de 850 °C : Al_3Ta , Al_3Ta_2 , Al_7Ta_5 , AlTa , AlTa_2 , Al_{12}W , Al_5W et Al_4W .

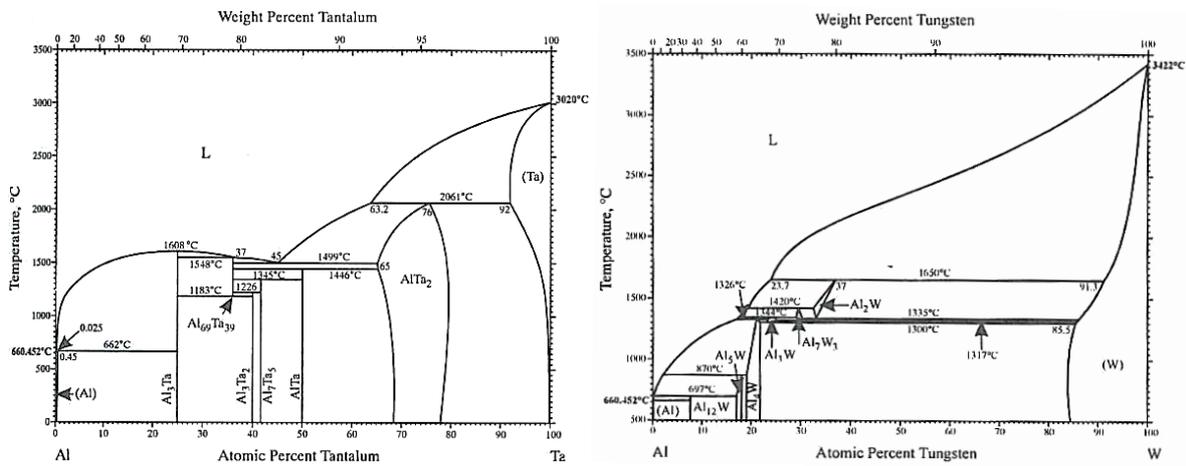


Figure 5.117 : Diagrammes de phases aluminium-tantale et aluminium-tungstène [1].

Après le refroidissement et la solidification de l'aluminium, celui-ci présentait une adhérence avec les creusets quelle que soit la microstructure initiale. Cependant, les gouttes d'aluminium ne possédaient pas toutes la même forme. Les creusets ont donc été tronçonnés afin d'étudier les zones d'attaque sur leur coupe. La figure 5.118 présente la morphologie générale des gouttes d'aluminium solidifiées, après les attaques des différentes microstructures pendant 10 h à 850 °C. Les morphologies variées de ces gouttes témoignent des réactivités différentes des surfaces vis-à-vis de l'aluminium.

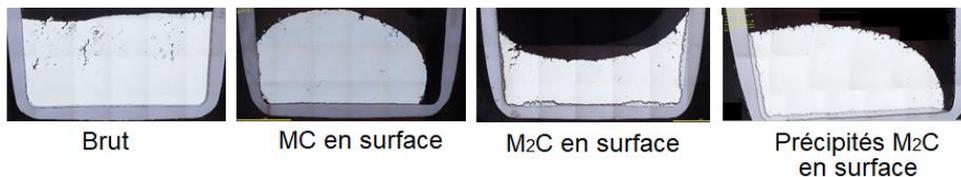


Figure 5.118 : Macrographies optiques des coupes des creusets de TaW2,5% présentant initialement différentes microstructures en surface et attaqués pendant 10 h à 850 °C par de l'aluminium liquide.

Dans le cas du creuset brut et du creuset avec les précipités de M_2C en surface, l'attaque par l'aluminium est homogène sur toute la surface. Ces deux creusets sont attaqués sur une

profondeur équivalente ($\approx 100 \mu\text{m}$) bien que la couche de composés formés soit plus dense dans le cadre du creuset brut. La figure 5.119 présente une micrographie de la zone attaquée pour le creuset brut. Sur cette micrographie le fond du creuset est visible sur la partie basse et la goutte d'aluminium sur la partie haute. Entre l'aluminium et le TaW2,5%, la formation de composés aluminium-tantale est constatée. La figure 5.120 présente les spectres obtenus par EDS et DRX sur la zone d'attaque. Cette figure permet de conclure que les composés formés sont majoritairement de l' Al_3Ta . Les autres composés intermétalliques tantale-aluminium et tungstène-aluminium [1] n'ont pas été repérés.

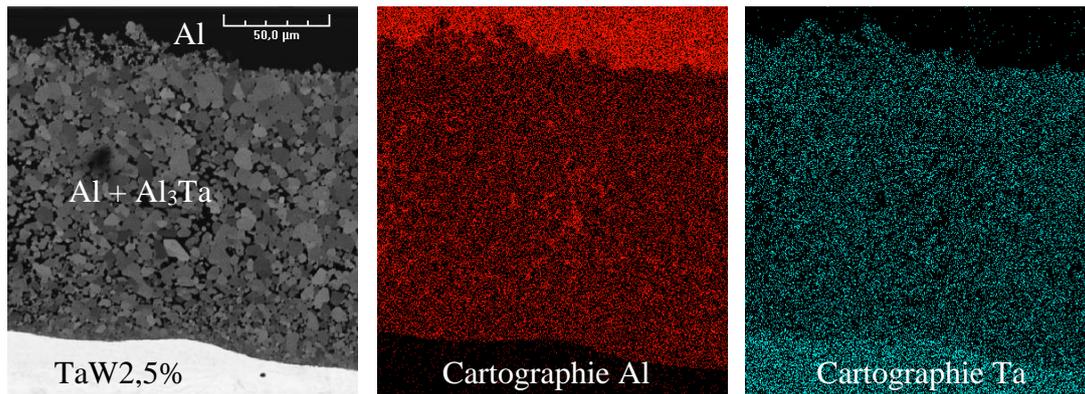


Figure 5.119 : Micrographie BSE et cartographies EDS de l'aluminium (rouge) et du tantale (bleu) de la zone d'attaque du creuset de TaW2,5% brut attaqué 10 h à 850 °C par de l'aluminium liquide.

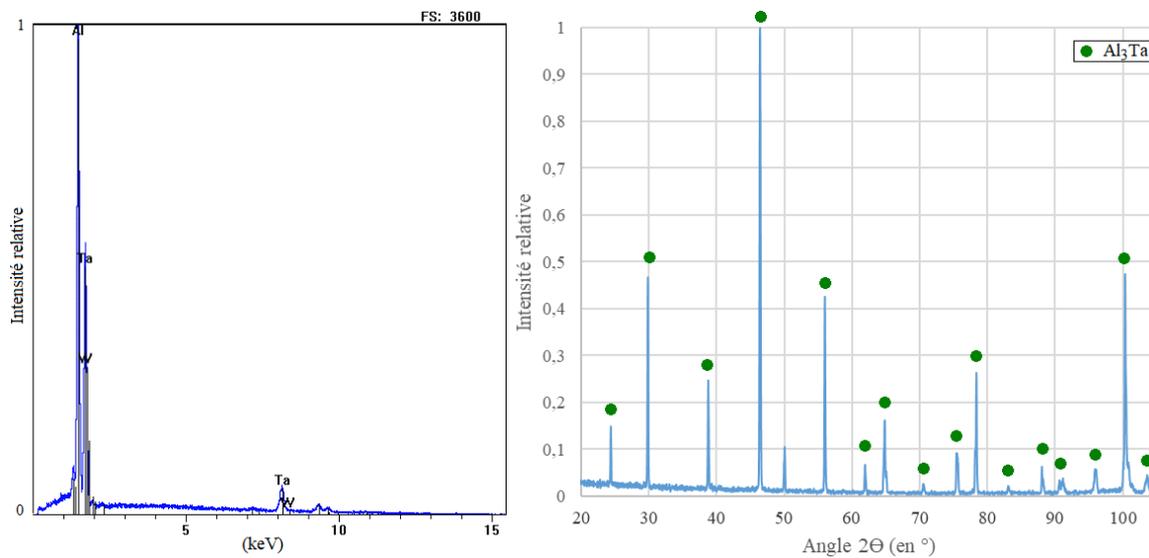


Figure 5.120 : Spectres obtenus par analyses EDS et DRX réalisées sur les composés formés lors de l'attaque à l'aluminium liquide du creuset de TaW2,5% brut pendant 10 h à 850 °C.

Dans la littérature, des attaques similaires par l'aluminium ont été effectuées sur des échantillons de niobium à 750 °C - 900 °C par Robin *et al.* [2]. La formation de composés intermétalliques Al_3Nb est relevée alors que les autres composés aluminium-niobium [1] ne

sont pas notés. De plus, la morphologie de la zone d'attaque du niobium par l'aluminium est similaire à celle observée pour l'attaque du TaW2,5%. Les attaques du TaW2,5% et du niobium par l'aluminium liquide sont donc semblables : formation de composés $\text{Al}_3(\text{Ta},\text{Nb})$ dans un bain d'aluminium liquide.

D'autre part, pour le creuset présentant initialement des précipités de M_2C en surface, l'interface entre le creuset et la couche de composés d'attaque a été observée. Sur la figure 5.121 certains précipités de M_2C initialement présents dans la matrice du creuset sont observables après l'attaque au sein de la couche des composés Al_3Ta formés. La matrice a donc été transformée en composés Al_3Ta mais les précipités ne semblent pas être attaqués par l'aluminium. Cependant, les précipités ne ralentissent pas l'attaque par l'aluminium car la profondeur d'attaque est similaire entre le creuset brut et le creuset présentant les précipités de M_2C en surface.

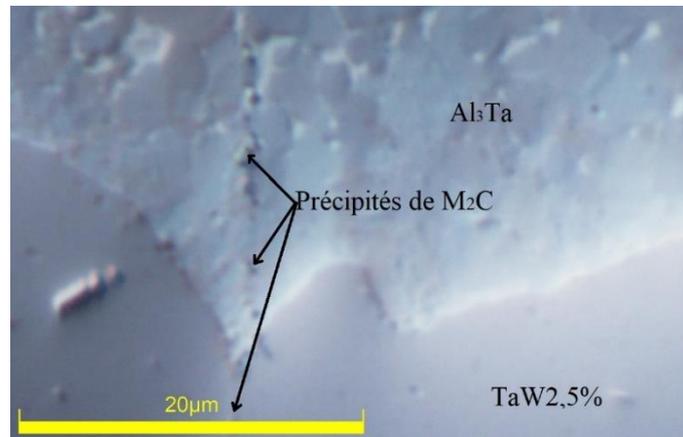


Figure 5.121 : Micrographie optique de la surface du creuset de TaW2,5% brut attaqué par l'aluminium liquide pendant 10 h à 850 °C.

Dans le cas du creuset présentant initialement les couches M_2C en surface, l'attaque par l'aluminium a également eu lieu sur toute la surface, en conduisant à la formation de composés Al_3Ta . Cependant, la profondeur d'attaque est réduite par rapport aux creusets bruts ou avec les précipités de M_2C en surface. La figure 5.122 présente deux micrographies optiques réalisées sur la surface attaquée du creuset. Cette figure permet de constater une différence de couleur au sein de la couche lamellaire faiblement attaquée (figure 5.122 gauche). Celle-ci, initialement grise avant l'attaque, tend vers le doré en surface. Ainsi, d'après les observations optiques il semblerait que les carbures M_2C se convertissent progressivement en carbures MC . Cette transformation peut être due à l'appauvrissement de la surface en tantale car cet élément est consommé pour la formation des composés Al_3Ta . Quand l'attaque est plus prononcée, l'ensemble des carbures M_2C ont changé de couleurs. Il semble que les lamelles de M_2C se soient transformées en MC et que les lamelles de TaW se soient transformées en Al_3Ta .

Cependant, compte tenu de la faible épaisseur de la couche lamellaire, les analyses DRX réalisées sur la coupe du creuset n'ont permis de révéler ni les carbures de type M_2C ni ceux de type MC.

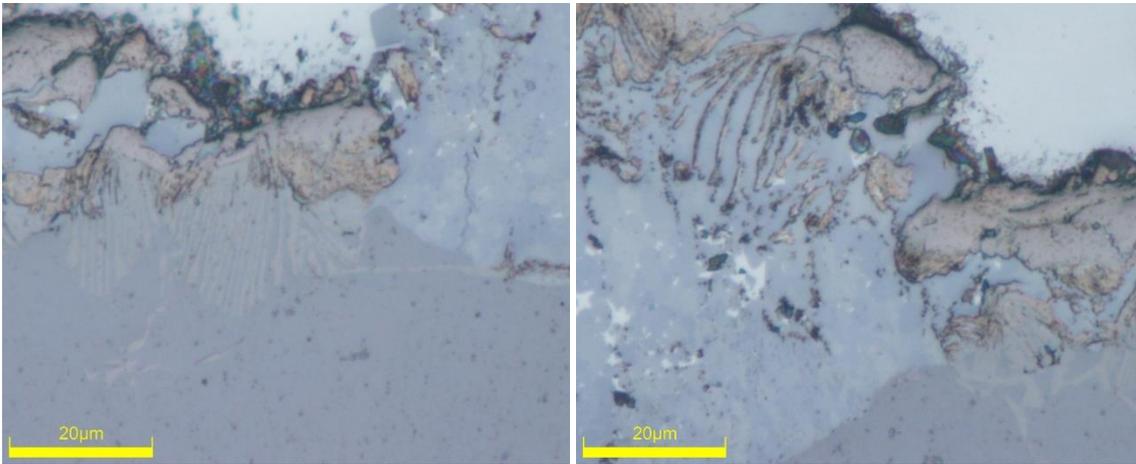


Figure 5.122 : Micrographies optiques de la surface du creuset de TaW2,5% avec une couche de M_2C en surface attaqué par l'aluminium liquide pendant 10 h à 850 °C.

En ce qui concerne l'attaque du creuset présentant une couche de MC en surface, l'attaque est beaucoup moins prononcée. La figure 5.123 montre des micrographies optiques réalisées sur la surface du creuset à des zones présentant des niveaux d'attaque différents. La figure 5.123 a) permet d'observer les deux couches MC et M_2C en surface du creuset qui semblent n'avoir été que faiblement attaquées par l'aluminium. L'interface entre la couche de MC et l'aluminium n'est pas nette et des débris de MC semblent se retrouver dans la goutte d'aluminium. D'après la revue de la littérature réalisée par Shabalin [3] et l'étude menée par Kobashi *et al.* [4] pour les températures inférieures à 1000 °C il n'y a pas d'interaction entre l'aluminium et le TaC. Cependant, la figure 5.123 b) montre une zone où un composé Al_3Ta est formé à partir de la couche de MC. Le tantale pourrait alors diffuser de la double couche vers l'aluminium pour former ce composé. Cette diffusion du tantale conduit à un appauvrissement des carbures en tantale. Les carbures tendent donc à se transformer progressivement en MC stœchiométrique ; carbure le plus pauvre en tantale. Ceci semble être confirmé par la figure 5.123 c) sur laquelle la couleur de la couche lamellaire de M_2C se rapproche progressivement de celle du carbure MC. Ainsi l'aluminium attaque les couches de carbures et des composés Al_3Ta se forment en surface du creuset. Les figures 5.123 d), e) et f) permettent d'observer que sur certaines zones, l'attaque se poursuit jusqu'à la rupture de la couche de MC et au décollement de celle-ci à cause de la formation de composés Al_3Ta . La figure 5.123 f) montre que les couches décollées se retrouvent dans la couche de composés Al_3Ta . L'aluminium liquide réagit avec la matrice pour former des composés Al_3Ta et les lamelles de M_2C s'appauvrissent alors en carbone pour devenir des lamelles de MC visibles sur

la micrographie. Les carbures, une fois convertis en carbures MC stœchiométriques ne semblent pas évoluer et sont toujours présent dans la goutte d'aluminium. Ainsi les carbures stœchiométriques MC ne semblent pas réagir avec l'aluminium. Ceci est en accord avec l'étude de Kobashi *et al.* [4] qui n'observe pas de composés d'interactions entre les carbures TaC et l'aluminium liquide.

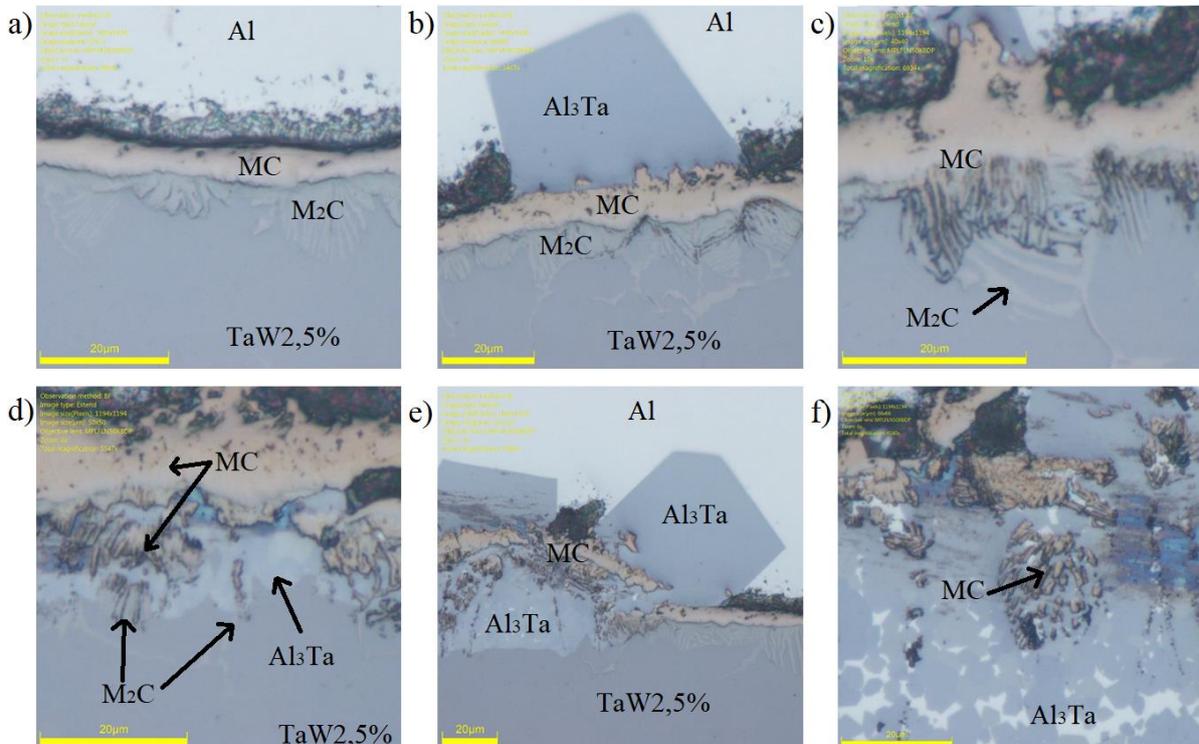


Figure 5.123 : Micrographies optiques de la surface du creuset de TaW2,5% avec une couche de MC en surface attaqué par l'aluminium liquide pendant 10 h à 850 °C.

Cependant, les phases MC et M₂C n'ont pas pu être repérées par analyse DRX et les analyses EDS ne permettent pas de différencier les deux carbures. L'explication de l'évolution des carbures pendant l'attaque est donc basée uniquement sur l'évolution de la couleur des carbures en microscopie optique.

Pour conclure l'attaque des creusets par l'aluminium liquide à 850 °C pendant 10 h, toutes les microstructures de surface ont été dégradées. La couche de MC en surface est la microstructure la plus protectrice pour les creusets, cependant elle ne fait que retarder l'attaque de ce dernier.

B. Attaque par le bismuth liquide

Dans la littérature, peu d'informations sont disponibles sur l'attaque du tantale par le bismuth liquide. Cependant, les diagrammes de phases bismuth-tantale et bismuth-tungstène [1] présentés en figure 5.124 ne rapportent aucun composé intermétallique binaire.

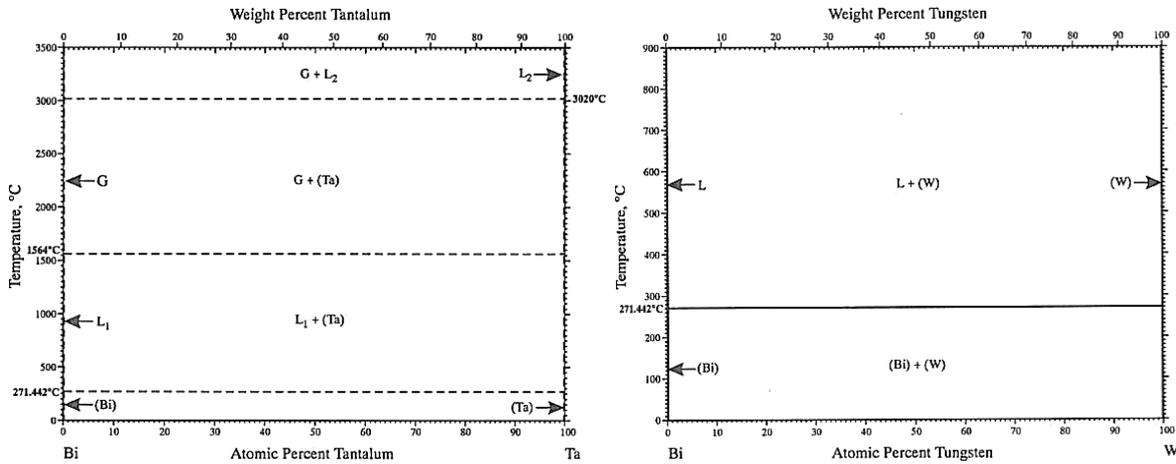


Figure 5.124 : Diagrammes de phases bismuth-tantale et bismuth-tungstène [1].

De plus, Syre [5] parle de l'absence d'effet du bismuth liquide sur le tantale jusqu'à 850 °C mais d'une attaque intergranulaire prononcée à 1000 °C. Ainsi, afin d'étudier la résistance des microstructures de surface vis-à-vis du bismuth liquide, environ 10 g de bismuth pur à 99,7 % ont été fondus ($\approx 1 \text{ cm}^3$) dans chaque type de creusets pendant 2 h à 960 °C.

Après le refroidissement et la solidification du bismuth, celui-ci présentait une adhérence avec l'ensemble des creusets sauf celui présentant initialement une couche de MC en surface. Les gouttes de bismuth ne possédaient pas toutes la même forme en fonction de la microstructure initialement présente sur la surface des creusets. Les creusets ont donc été tronçonnés afin d'étudier les zones d'attaque sur leur coupe. La figure 5.125 présente la morphologie générale des gouttes de bismuth solidifiées après les attaques des différentes microstructures pendant 2 h à 960 °C. Les morphologies variées de ces gouttes témoignent des réactivités différentes des surfaces vis-à-vis du bismuth. On peut remarquer un espacement entre la goutte de bismuth et le creuset présentant la couche de MC en surface, ceci est dû au décollement de la goutte après le refroidissement.

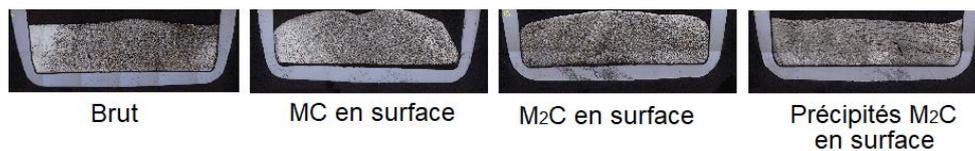


Figure 5.125 : Macrographies optiques des coupes des creusets de TaW2,5% présentant initialement différentes microstructures en surface et attaqués pendant 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.

Dans le cas du creuset brut attaqué par le bismuth, l'attaque est limitée. Seulement quelques zones d'attaque ont été repérées. Celles-ci se présentent sous la forme de fissures, au sein de la matrice de TaW2,5%, qui sont comblées par du bismuth. La figure 5.126 présente une micrographie optique d'une de ces fissures, ainsi que les cartographies EDS des éléments Ta et Bi. Cependant, ces fissures ne semblent pas être causées par l'attaque car la coupe du creuset avant attaque (figure 5.109) révélait déjà la présence de fissures. Le bismuth liquide aurait donc pénétré dans ces fissures mais n'en serait pas la cause.

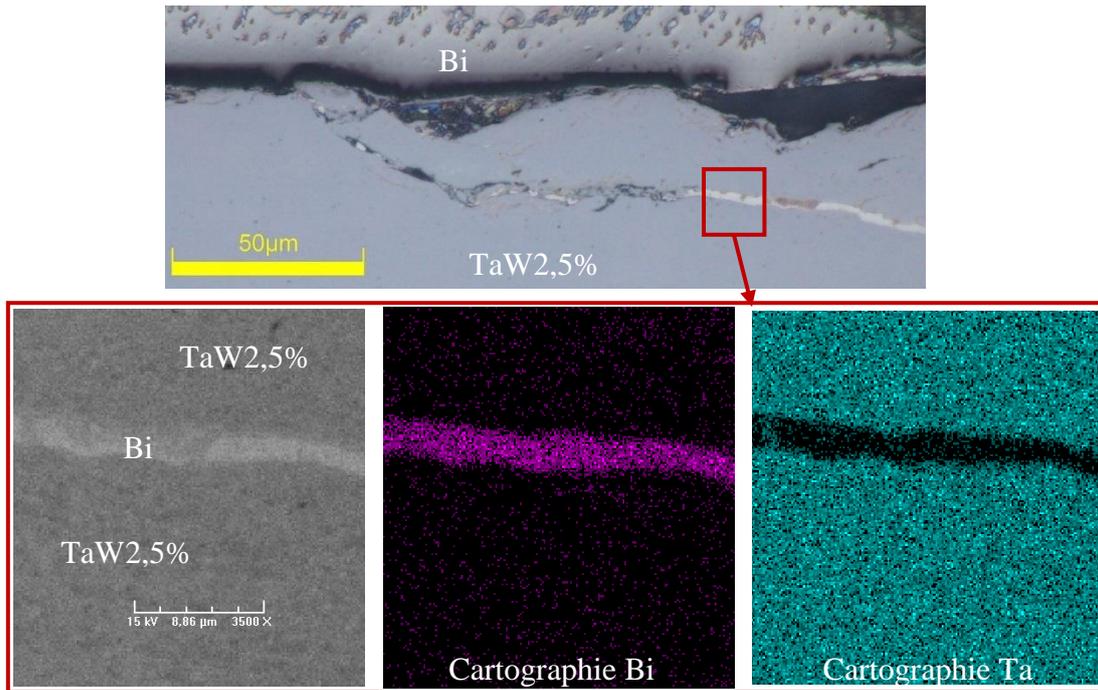


Figure 5.126 : Micrographies optiques et BSE et cartographies EDS du bismuth (violet) et du tantale (bleu) de la zone d'attaque du creuset de TaW2,5% brut attaqué 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.

Pour les creusets présentant initialement une couche de M_2C ou des précipités de M_2C en surface l'attaque du bismuth est limitée à quelques piqûres qui semblent cependant être dues à la présence d'oxygène. En effet, les analyses EDS réalisées sur ces zones (figure 5.127) révèlent du tantale, du bismuth, ainsi qu'une importante proportion d'oxygène.

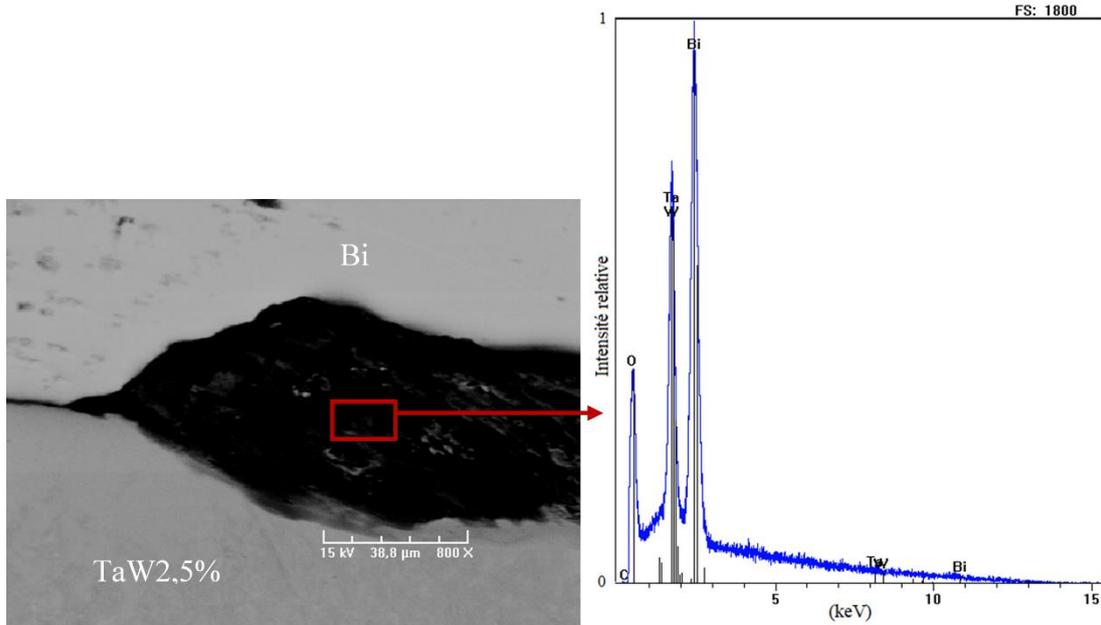


Figure 5.127 : Micrographie BSE et spectre EDS d'une piqûre d'attaque du creuset de TaW2,5% présentant initialement des précipités de M_2C en surface attaqué 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.

Enfin pour le creuset présentant une couche de MC en surface, aucune zone d'attaque par le bismuth liquide n'a été repérée. La goutte de bismuth solidifiée s'est détachée du creuset. Une cartographie EDS a donc pu être réalisée sur la surface du fond du creuset (figure 5.128). Malgré l'attaque non visible du bismuth celle-ci montre que des résidus de bismuth sont observables sur cette surface.

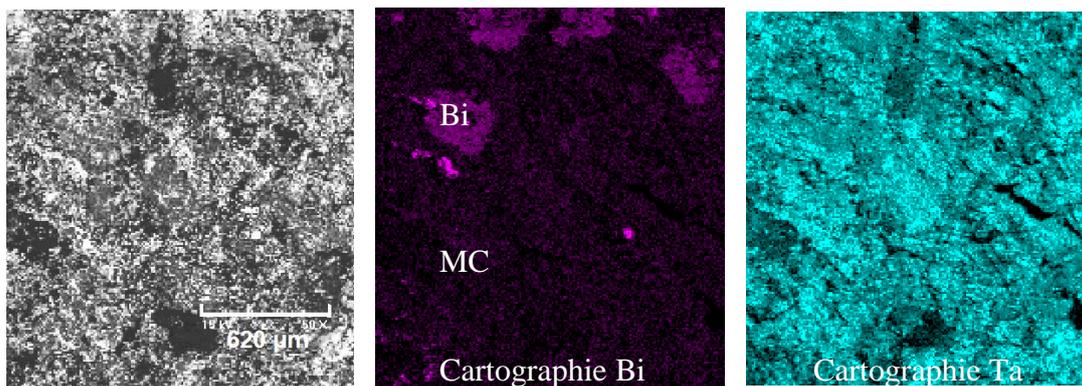


Figure 5.128 : Micrographie BSE et cartographies EDS du bismuth (violet) et du tantale (bleu) réalisées sur la surface du creuset de TaW2,5% présentant initialement une couche de MC en surface attaqué 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.

Ainsi le bismuth n'attaque pas la couche de MC, cependant la solidification de celui-ci dans le creuset conduit à la présence de résidus sur la surface après l'enlèvement de la goutte de bismuth.

C. Attaque par les sels CaCl_2 liquides

Afin d'étudier la résistance des microstructures de surface vis-à-vis du sel CaCl_2 liquide, environ 2 g de sel CaCl_2 déshydraté ont été fondus ($\approx 1 \text{ cm}^3$) dans chaque type de creusets pendant 10 h à 810°C . Les diagrammes de phases binaires Ca-Ta, Ca-W, Cl-Ta et Cl-W n'ont pas été relevés dans la littérature. Cependant, Shabalin [6] référence les composés définis chlore-tantale suivants : TaCl_3 , TaCl_4 , TaCl_5 et Ta_2Cl_5 , ainsi que les composés définis chlore-tungstène suivants : WCl_2 , WCl_3 , WCl_4 , WCl_5 et WCl_6 .

Après l'attaque, le refroidissement et la solidification du sel, celui-ci présentait une adhérence avec l'ensemble des creusets sauf celui possédant initialement une couche de MC en surface. Les creusets ont alors été tronçonnés afin d'étudier les zones d'attaque sur leur coupe, le sel solidifié a été dissous lors du tronçonnage à cause de la lubrification.

Dans l'ensemble des creusets aucune zone d'attaque n'a été repérée, bien que les éléments Ca et Cl aient été repérés par analyse EDS sur la surface du fond du creuset. Toutefois, les analyses DRX réalisées sur le fond des creusets n'ont pas révélé de phases autres que les phases initialement présentes en surface des creusets.

Les creusets de TaW2,5% ne semblent donc pas sensibles à l'attaque par les sels CaCl_2 à 810°C pendant 10 h quelle que soit la microstructure carburée de surface. Cependant, les creusets présentant une couche de MC en surface se sont démarqués des autres creusets par le détachement spontané du sel après refroidissement.

III. Conclusion

Les traitements de cémentation et de diffusion appliqués au TaW2,5% permettent d'obtenir quatre microstructures différentes en surface (TaW2,5%, MC, M_2C , TaW2,5% + précipités de M_2C) en fonction des temps de traitements appliqués. Ces microstructures ont été réalisées sur des creusets puis ont été testées faces à différentes attaques : aluminium pendant 10 h à 850°C , bismuth pendant 2 h à 960°C et CaCl_2 pendant 10 h à 810°C . Toutes les attaques ont été réalisées sous balayage d'argon.

Dans le cas de l'attaque à l'aluminium liquide, toutes les microstructures ont subi des dégradations notamment avec la formation des composés intermétalliques Al_3Ta . Cependant, les couches de surface MC ou M_2C ralentissent l'attaque par rapport aux deux autres microstructures de surface. La couche de MC est la microstructure la plus protectrice, mais elle n'empêche pas l'attaque du creuset par l'aluminium.

Dans le cas de l'attaque au bismuth liquide, la dégradation des creusets est limitée quelle que soit la microstructure de surface. Aucune zone d'attaque n'a été repérée sur le creuset présentant une couche de MC en surface, de plus la goutte de bismuth et le creuset n'étaient pas solidaires après refroidissement. La structure MC est donc protectrice vis-à-vis du bismuth liquide. A l'inverse, l'adhérence entre les creusets et la goutte de bismuth a été constatée pour les trois autres structures de surface. De plus, quelques piqûres d'attaque ont été repérées mais semblent être dues à la présence d'oxygène résiduel.

Enfin dans le cas de l'attaque par les sels CaCl_2 liquides, la dégradation des creusets est limitée quelle que soit la microstructure de surface, aucune zone d'attaque n'a été repérée sur l'ensemble des creusets. L'ensemble des microstructures de surface présentaient une adhérence avec la goutte de sels solidifiée sauf la structure MC pour laquelle la goutte et le creuset n'étaient pas solidaires. La structure MC semble donc avantageuse pour l'utilisation des sels CaCl_2 liquides.

IV. [Références bibliographiques](#)

- [1] H. Okamoto, *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*. 2000.
- [2] A. Robin and H. R. Z. Sandim, "Degradation behavior of niobium in molten aluminum," vol. 20, p. 221–225, 2002.
- [3] I. L. Shabalin, "Tantalum Carbides," in *Ultra-High Temperature Materials II*, Dordrecht: Springer Netherlands, p. 9–144, 2019.
- [4] M. Kobashi, M. Harata, and T. Choh, "Dispersion behavior of several carbides into molten aluminum and mechanical properties of TiC/Al composite.," *J. Japan Inst. Light Met.*, vol. 43, no. 10, p. 522–527, 1993.
- [5] R. Syre, "Handbook on the properties on niobium, molybdenum, tantalum, tungsten and some of their alloys," *AGARDograph 94*, no. May, 1965.
- [6] I. L. Shabalin, *Ultra-High Temperature Materials I*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

Conclusion générale

Les objectifs de cette étude étaient de déterminer la nature des carbures obtenus lors de la cémentation basse pression d'un alliage de tantale et d'en étudier les mécanismes de formation. Ceci afin d'obtenir un matériau performant pour la fabrication de pièces utilisées lors de traitements pyrochimiques à haute température et en milieu sels fondus. Il s'agissait également de comprendre les différences notables entre la cémentation du tantale et celle de l'alliage étudié.

L'étude bibliographique réalisée dans un premier temps a permis de comprendre les techniques de cémentation et leur application au tantale. Cette revue de la bibliographie a donc montré que lors de la cémentation du tantale, deux phases carburées sont formées : TaC_x et Ta_2C_x sous la forme de deux couches de surface denses et possédant des épaisseurs homogènes. Au cours du refroidissement suivant la cémentation, une partie de la matrice tantale sature en carbone et une couche de précipités de Ta_2C_x se forme sous la double couche de surface. Cette partie bibliographique a également permis de sélectionner l'alliage d'étude : le TaW2,5% (Ta97,5wt.%-W2,5wt.%) qui offre des avantages en ce qui concerne la limitation du grossissement de la taille des grains pendant le traitement et l'augmentation de la précipitation des carbures aux joints de grains. Cependant, les carbures obtenus pour l'alliage diffèrent de ceux du tantale pur par leur nature et leur morphologie. En effet, le TaW2,5% cémenté présente une couche de carbure en surface homogène, puis une couche sous forme lamellaire avec des lamelles de carbures et des lamelles de TaW.

C'est pourquoi, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de formation des carbures pour l'alliage de tantale-tungstène, une étude CALPHAD a été menée sur le système Ta-W-C à partir des données publiées dans la littérature. Cette étude a permis d'obtenir une base de données thermodynamiques pour ce système ternaire. Cette base de données a alors été confrontée aux résultats expérimentaux de la littérature afin d'en valider la pertinence. Puis elle a permis de réaliser des calculs thermodynamiques dans le but d'améliorer la compréhension de la formation des carbures par cémentation de l'alliage. Cette étude a permis de mettre en évidence que l'enrichissement du TaW2,5% en carbone aux températures étudiées (de 1200 °C à 1600 °C) conduit à l'obtention de trois phases : une phase de structure cristalline cubique centrée correspondant à la solution solide de W et de C dans Ta, une phase de structure hexagonale compacte correspondant aux carbures de types M_2C (avec $M=Ta,W$) et une phase de structure cubique face centrée correspondant aux carbures de type MC (avec $M=Ta,W$). A 1600 °C, les calculs thermodynamiques ont permis de connaître les teneurs atomiques en

carbone $X(C)$ de ces phases dans l'alliage de TaW2,5% enrichi en carbone. La solution solide de Ta, W, C admet des teneurs atomiques $X(C)$ inférieures à 0,0033 : cette phase correspond à la matrice enrichie en carbone et à une partie des lamelles de TaW de la deuxième couche de surface. Les carbures de type M_2C admettent des teneurs $X(C)$ comprises entre 0,328 et 0,333 : ces carbures constituent une partie des lamelles de la deuxième couche de surface. Enfin, les carbures de type MC admettent des teneurs $X(C)$ comprises entre 0,479 et 0,50 : ces carbures constituent la couche de surface. Cependant, les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique et ne tiennent pas compte de la diffusion des éléments. Ainsi ces teneurs sont susceptibles de varier lors des cémentations qui sont par définition hors équilibre thermodynamique. D'autre part, l'étude CALPHAD a permis de confirmer l'explication à la formation de lamelles : lors de la formation des carbures de type M_2C , ceux-ci possèdent une affinité avec le tungstène plus faible que la matrice. Le tungstène diffuse donc de ces carbures vers la matrice ce qui forme des lamelles de M_2C pauvres en tungstène et des lamelles de TaW enrichies en tungstène. Cette différence de concentration en tungstène a été confirmée expérimentalement par analyse EDS.

En parallèle, la morphologie et les orientations cristallines des couches de carbures ont été étudiées par analyse EBSD afin de détecter d'éventuelles relations d'épitaxies entre les différentes phases. Les seules phases qui ont été indexées sont les mêmes que celles présentes lors de la cémentation du tantale pur ; à savoir Ta, TaC_x et Ta_2C_x . Au sein de la couche lamellaire, la relation cristallographique $\{110\}_{Ta} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ a pu être mise en évidence. De plus, les lamelles de TaW et de M_2C possèdent majoritairement la même orientation au sein de la même zone de croissance des lamelles. Entre la couche de surface et la couche lamellaire, la relation cristallographique $\{111\}_{TaC_x} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ a également été repérée.

Les travaux ont ensuite été complétés par l'étude expérimentale de l'effet du tungstène sur la microstructure des échantillons ainsi que l'influence de la microstructure et de l'état de surface sur les épaisseurs des couches cémentées. L'écroûissage ne semble pas avoir d'effet sur la cémentation à 1600 °C. En effet, la montée en température avant l'enrichissement en carbone fait disparaître l'écroûissage initialement présent. De plus, dans les domaines étudiés, la taille grain et la rugosité n'ont pas d'effet sur l'épaisseur de la double couche de surface obtenue par cémentation à 1600 °C. Cependant, un effet a été noté sur les épaisseurs de la couche de précipités de M_2C . Les microstructures fines favorisent la diffusion du carbone dans la pièce et ainsi la formation de la couche de précipités. Le polissage à 6 μm de la surface semble également favoriser cette couche.

Les cinétiques de croissance des couches de carbures MC et M_2C et de précipités de M_2C dans la matrice ont ensuite été étudiées pour la cémentation de l'alliage TaW2,5% pour

trois températures (1200 °C, 1400 °C et 1600 °C) et comparées aux cinétiques obtenues par cémentation du tantale pur. Les coefficients de croissance calculés sont similaires entre l'alliage et le tantale pour la couche de MC, alors que ces coefficients sont plus élevés pour l'alliage en ce qui concerne la croissance de la couche lamellaire de M₂C et la couche de précipités de M₂C.

L'étude a également porté sur l'évolution des couches pendant les recuits effectués après cémentation. Lors de ces traitements de diffusion, l'apport de carbone en surface est nul. Ainsi, la couche de MC, étant la source du carbone qui diffuse vers les couches sous-jacentes, disparaît progressivement en voyant son épaisseur diminuer. Quand cette couche a disparu, la couche lamellaire devient la source du carbone qui diffuse vers la matrice. Cependant, l'épaisseur de la couche lamellaire ne diminue pas : celle-ci disparaît en voyant sa densité de carbures diminuer. Les traitements de recuits n'ont pas pu être suffisamment prolongés pour faire disparaître totalement la couche lamellaire. La croissance de la couche de précipités de M₂C lors des recuits à 1200 °C et 1600 °C a également été étudiée. Une accélération de la croissance a été observée à 1600 °C. Ceci pourrait être dû lors du recuit à un retard de la dissolution des précipités obtenus après cémentation. Ceci engendre un gradient de concentration en carbone fort entre les couches de surface et la matrice, ce qui accélère la croissance de la couche de diffusion. Contrairement à 1600 °C, l'accélération de la croissance n'est pas observée à 1200 °C : ceci s'explique par la limite de solubilité du carbone dans l'alliage dix fois plus faible à 1200 °C qu'à 1600 °C. Le gradient de concentration en carbone dû au retard de la dissolution des précipités est donc plus faible à 1200 °C et l'accélération de la croissance de la couche de diffusion est limitée.

Enfin, les traitements de cémentation et de diffusion appliqués au TaW2,5% ont permis d'obtenir quatre microstructures différentes en surface (TaW2,5%, MC, M₂C, TaW2,5% + précipités de M₂C) en fonction des temps de traitements appliqués. Ces microstructures ont été réalisées sur des creusets, puis ont été testées face à différentes attaques sous balayage d'argon : aluminium pendant 10 h à 850 °C, bismuth pendant 2 h à 960 °C et CaCl₂ pendant 10 h à 810 °C. Dans le cas de l'attaque à l'aluminium liquide, toutes les microstructures ont subi des dégradations notamment avec la formation des composés intermétalliques Al₃Ta. Cependant, les couches de surface MC ou M₂C ralentissent l'attaque par rapport aux deux autres microstructures de surface. La couche de MC est la microstructure la plus protectrice, mais elle n'empêche pas l'attaque du creuset par l'aluminium. Dans le cas de l'attaque au bismuth liquide, la dégradation des creusets est limitée quelle que soit la microstructure de surface. Aucune zone d'attaque n'a été repérée sur le creuset présentant une couche de MC en surface : la goutte de bismuth et le creuset n'étaient pas solidaires après refroidissement. A l'inverse, l'adhérence entre les creusets et la goutte de bismuth a été constatée pour les trois autres

structures de surface. De plus, quelques piqûres d'attaque ont été repérées mais semblent être dues à la présence d'oxygène résiduel. La structure MC est donc protectrice vis-à-vis du bismuth liquide. Enfin, dans le cas de l'attaque par les sels CaCl_2 liquides, la dégradation des creusets est limitée quelle que soit la microstructure de surface, aucune zone d'attaque n'a été repérée sur l'ensemble des creusets. L'ensemble des microstructures de surface présentaient une adhérence avec la goutte de sels solidifiée, sauf la structure MC pour laquelle la goutte et le creuset n'étaient pas solidaires. La structure MC semble donc avantageuse pour l'utilisation des sels CaCl_2 liquides.

Pour conclure, cette étude a permis d'améliorer la compréhension des mécanismes de formation des carbures sur le TaW2,5% cémenté en utilisant une approche de type CALPHAD en confrontation aux observations expérimentales. Cependant, les calculs réalisés n'ont pas tenu compte de la diffusion des éléments, ainsi une poursuite de l'étude pourrait avoir lieu en simulant la diffusion des éléments Ta, W et C pendant la cémentation. D'autre part, les cinétiques de croissances des carbures ont été étudiées et ont conduit à l'obtention de creusets à échelle réduite en TaW2,5% présentant différentes microstructures carburées en surface. Ces structures ont été testées face à deux métaux communs et au sel CaCl_2 mettant en évidence la résistance renforcée en présence de la structure MC en surface. Cependant, en utilisant d'autres métaux d'attaque, la structure de surface la plus adaptée pourrait être différente. La suite directe de cette thèse pour l'application à la pyrochimie est de tester des creusets à échelle 1 afin de voir si l'effet de taille donne des comportements différents.

ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION DES CARBURES OBTENUS PAR CEMENTATION BASSE PRESSION D'UN ALLIAGE DE TANTALE, APPLICATION A LA PYROCHIMIE.

RESUME : Le tantale est un métal ayant une très bonne résistance à la corrosion. Cependant, les creusets pyrochimiques en tantale peuvent être dégradés par les métaux en fusion qu'ils contiennent, notamment par diffusion au niveau des joints de grains du tantale. Une solution est de cémenter les creusets. Lors de leur cémentation, deux phases carburées sont formées : TaC_x et Ta_2C_x sous la forme de deux couches de surface homogènes. Au cours du refroidissement suivant la cémentation, une couche de précipités de Ta_2C_x se forme également.

Dans cette étude, le procédé de cémentation basse pression est appliqué à l'alliage TaW2,5% (Ta97,5wt.%-W2,5wt.%). Le but étant de bénéficier des avantages liés à l'addition du tungstène : limitation du grossissement des grains pendant le traitement et augmentation de la précipitation des carbures aux joints de grains. Cependant, les carbures obtenus diffèrent de ceux du tantale pur par leur nature et leur morphologie (couche lamellaire).

C'est pourquoi une étude CALPHAD a été menée, afin d'obtenir une base de données thermodynamiques permettant d'améliorer la compréhension de la formation des carbures de type MC et M_2C (avec $M=Ta,W$). Par ailleurs, des analyses EBSD ont mis en évidence les relations cristallographiques $\{110\}_{Ta} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ et $\{111\}_{TaC_x} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$.

Enfin, les cinétiques de croissance des couches ont été étudiées en fonction des différents paramètres (durée de cémentation et de diffusion, température, état de surface et état microstructural). Cette étude a ainsi permis l'obtention de différentes phases en surface de creusets: MC, M_2C ou TaW + précipités de M_2C . Ces microstructures de surface ont alors été testées face à l'attaque par des métaux (Al, Bi) et sels ($CaCl_2$) liquides.

Mots clés : alliage, tantale, tungstène, carbone TaW, cémentation, carbures

STUDY OF THE FORMATION MECHANISMS OF CARBIDES OBTAINED BY LOW PRESSURE CARBURIZING OF A TANTALUM ALLOY, APPLICATION TO PYROCHEMISTRY.

ABSTRACT: Tantalum is a metal with a good corrosion resistance. However, tantalum pyrochemical crucibles are damaged by the molten metals they contain, especially by diffusion at the tantalum grain boundaries. A solution is to carburize the crucibles. During carburizing, two carbides are formed: TaC_x and Ta_2C_x in the form of two homogeneous surface layers. During cooling, a layer of Ta_2C_x precipitates is also formed.

In this study, the low pressure carburizing process is applied to the TaW2.5% alloy (Ta97.5wt.%-W2.5wt.%). The aim is to benefit from the advantages of tungsten addition: limitation of the grain growth during the treatment and an increase of the carbide precipitation at the grain boundaries. However, these carbides differ from those of pure tantalum by their nature and their morphology (lamellar layer).

A CALPHAD study was performed to obtain a thermodynamic database and thus improve the understanding of MC and M_2C carbide formation (with $M=Ta,W$). In addition, EBSD analyzes have shown the crystallographic relationships $\{110\}_{Ta} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$ and $\{111\}_{TaC_x} // \{0001\}_{Ta_2C_x}$.

Finally, the layer growth kinetics were studied according to the different parameters (duration of carburizing and diffusion, temperature, surface state and microstructural state). This study thus made possible to obtain different phases on the surface of crucibles: MC, M_2C or TaW + M_2C precipitates. Then, these surface microstructures were evaluated against attack by liquid metals (Al, Bi) and salts ($CaCl_2$).

Keywords: alloy, tantalum, tungsten, carbon, TaW, carburizing, carbides