



HAL
open science

Elaboration de matériaux réfractaires en creuset froid inductif par dissolution ou réaction chimique

Isabelle Laviaille-Gleizes

► **To cite this version:**

Isabelle Laviaille-Gleizes. Elaboration de matériaux réfractaires en creuset froid inductif par dissolution ou réaction chimique. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble, 1991. Français. NNT: . tel-01331230

HAL Id: tel-01331230

<https://hal.science/tel-01331230>

Submitted on 13 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Isabelle LAVIALLE
née **GLEIZES**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR
de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Arrêté ministériel du 23 novembre 1988)

Spécialité : Science et génie des matériaux

**ELABORATION DE MATERIAUX REFRACTAIRES
EN CREUSET FROID INDUCTIF
PAR DISSOLUTION OU REACTION CHIMIQUE**

Date de soutenance : 16 janvier 1991

Composition du jury :

M. BONNETAIN	Président
M. STEINMETZ M. WADIER	Rapporteurs
M. DURAND M. DRIOLE	Examineurs

Thèse préparée au sein du Laboratoire MADYLAM.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1989

Président de l'Institut
Monsieur Georges LESPINARD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGUEQUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERIE	Denis	ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSPG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSPG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacque
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Hélène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYO T	Pierre	ENSERG	ZADWORNY	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
d'habilitation à diriger des recherches

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GENTIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

1989/90

ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Colette
ALLIBERT	Michel
ANSARA	Ibrahim
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BONNET	Roland
BORNARD	Guy
CAILLET	Marcel
CALMET	Jacques
CARRE	René
CHATILLON	Christian
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DRIOLE	Jean
DURAND	Robert
ESCUDIER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
FRUCHARD	Robert
GARNIER	Marcel
GLANGEAUD	François
GUELIN	Pierre
HOPFINGER	Emile
JORRAND	Philippe
JOUD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
KRAKOWIAK	Sacha
LANDAU	Ioan
LEJEUNE	Gérard
LEPROVOST	Christian
MADAR	Roland
MERMET	Jean
MEUNIER	Jacques
MICHEL	Jean-Marie
NAYROLLES	Bernard
PEUZIN	Jean-Claude
PIAU	Monique
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VACHAUD	Georges
VAUCLIN	Michel
VENNEREAU	Pierre
VERJUS	Jean-Pierre
WACK	Bernard
YONNET	Jean-Paul

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean	30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice.....	30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles	30/09/1991

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE
(DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE)

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
---------------	---	---

<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
---------------	-------	--------

<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PERARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
---------------	--	--

<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
---------------	------	-------

<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
----------------	---------	---------

<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc
----------------	--	--

Laboratoire extérieurs :

<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves
-----------------	--	--------------------------------------

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX



Président de l'Université :

M. NEMOZ Alain

ANNEE UNIVERSITAIRE 1988 - 1989

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE SCIENCES ET DE GEOGRAPHIE

PROFESSEURS DE 1ERE CLASSE

ADIBA Michel	Informatique
ANTOINE Pierre	Géologie I.R.I.G.M.
ARNAUD Paul	Chimie Organique
ARVIEU Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
AURIAULT Jean Louis	Mécanique
AYANT Yves	Physique Approfondie
BARJON Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biochimie Macromoléculaire Végétale
BARRA Jean René	Statistiques - Mathématiques Appliquées
BECKER Pierre	Physique
BEGUIN Claude	Chimie Organique
BELORISKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques Pures
BERARD Pierre	Mathématiques Pures
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Jean Paul	Mathématiques Pures
BILLET Jean	Géographie
BOEHLER Jean Paul	Mécanique
BRAVARD Yves	Géographie
CARLIER Georges	Biologie Végétale
CASTAING Bernard	Physique
CAUQUIS Georges	Chimie Organique
CHARDON Michel	Géographie
CHIBON Pierre	Biologie Animale
COHEN ADDAD Jean Pierre	Physique
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques Pures
CYROT Michel	Physique du Solide
DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DEMAILLY Jean Pierre	Mathématiques Pures
DENEUVILLE Alain	Physique
DEPORTES Charles	Chimie Minérale
DOLIQUE Jean Michel	Physique des Plasmas
DOUCE Roland	Physiologie Végétale
DUCROS Pierre	Cristallographie
FINKE Gerde	Informatique
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GAUTRON René	Chimie
GENIES Eugène	Chimie
GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
GIDON Maurice	Géologie
GUITTON Jacques	Chimie
HICTER Pierre	Chimie
IDELMAN Simon	Physiologie Animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jean René	Mathématiques Pures
JOSELEAU Jean Paul	Biochimie

KAHANE André, détaché
KAHANE Josette
KRAKOWIAK Sacha
LAJZEROWICZ Jeanine
LAJZEROWICZ Joseph
LAURENT Pierre Jean
LEBRETON Alain
DE LEIRIS Joël
LHOMME Jean
LLIBOUTRY Louis
LOISEAUX Jean Marie
LONGEQUEUE Nicole
LUNA Domingo
MACHE Régis
MASCLE Georges
MAYNARD Roger
OMONT Alain
OZENDA Paul
PANNETIER Jean
PAYAN Jean Jacques
PEBAY PEYROULA Jean Claude
PERRIER Guy
PIERRE Jean Louis
RENARD Michel
RIEDTMANN Christine
RINAUDO Marguerite
ROSSI André
SAXOD Raymond
SENGEL Philippe
SERGERAERT Francis
SOUCHIER Bernard
SOUTIF Michel
STUTZ Pierre
TRILLING Laurent
VAN CUTSEM Bernard
VIALON Pierre

Physique
Physique
Mathématiques Appliquées
Physique
Physique
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Appliquées
Biologie
Chimie
Géophysique
Sciences Nucléaires I.S.N.
Physique
Mathématiques Pures
Physiologie Végétale
Géologie
Physique du Solide
Astrophysique
Botanique (Biologie Végétale)
Chimie
Mathématiques Pures
Physique
Géophysique
Chimie Organique
Thermodynamique
Mathématiques
Chimie C.E.R.M.A.V.
Biologie
Biologie Animale
Biologie Animale
Mathématiques Pures
Biologie
Physique
Mécanique
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Appliquées
Géologie

PROFESSEURS DE 2EME CLASSE

ARMAND Gilbert
ATTANE Pierre
BARET Paul
BERTIN José
BLANCHI Jean Pierre
BLOCK Marc
BLUM Jacques
BOITET Christian
BORNAREL Jean
BORRIONE Dominique
BOUVET Jean
BROSSARD Jean
BRUANDET Jean François
BRUGAL Gérard
BRUN Gilbert
CERFF Rudiger
CHIARAMELLA Yves
CHOLLET Jean Pierre
COLOMBEAU Jean François
COURT Jean
CUNIN Pierre Yves

Géographie
Mécanique
Chimie
Mathématiques
S.T.A.P.S.
Biologie
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Appliquées
Physique
Automatique informatique
Biologie
Mathématiques
Physique
Biologie
Biologie
Biologie
Mathématiques Appliquées
Mécanique
Mathématiques (ENSL)
Chimie
Informatique

DAVID Jean
DHOUAILLY Danielle
DUFRESNOY Alain
GASPARD François
GIDON Maurice
GIGNOUX Claude
GILLARD Roland
GIORNI Alain
GONZALEZ SPRINBERG Gérardo
GUIGO Maryse
GUMUCHIAN Hervé
HACQUES Gérard
HERBIN Jacky
HERAULT Jeanny
HERINO Roland
JARDON Pierre
KERCKHOVE Claude
MANDARON Paul
MARTINEZ Francis
MOREL Alain
NEMOZ Alain
NGUYEN HUY Xuong
OUDET Bruno
PAUTOU Guy
PECHER Arnaud
PELMONT Jean
PELLETIER Guy
PERRIN Claude
PIBOULE Michel
RAYNAUD Hervé
REGNARD Jean René
RICHARD Jean Marc
RIEDTMANN Christine
ROBERT Danielle
ROBERT Gilles
ROBERT Jean Bernard
SARROT REYNAULD Jean
SAYETAT Françoise
SERVE Denis
STOECKEL Frédéric
SCHOLL Pierre Claude
SUBRA Robert
VALLADE Marcel
VIDAL Michel
VINCENT Gilbert
VIVIAN Robert
VOTTERO Philippe

Géographie
Biologie
Mathématiques Pures
Physique
Géologie
Sciences Nucléaires
Mathématiques Pures
Sciences Nucléaires
Mathématiques Pures
Géographie
Géographie
Mathématiques Appliquées
Géographie
Physique
Physique
Chimie
Géologie
Biologie
Mathématiques Appliquées
Géographie
Thermodynamique C.N.R.S. C.R.T.B.T.
Informatique
Mathématiques Appliquées
Biologie
Géologie
Biochimie
Astrophysique
Sciences Nucléaires I.S.N.
Géologie
Mathématiques Appliquées
Physique
Physique
Mathématiques Pures
Chimie
Mathématiques Pures
Chimie Physique
Géologie
Physique
Chimie
Physique
Mathématiques Appliquées
Chimie
Physique
Chimie Organique
Physique
Géographie
Chimie

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'I.U.T. 1

PROFESSEURS DE 1ERE CLASSE

BUISSON Roger
CHEHIKIAN Alain
DODU Jacques
NEGRE Robert
NOUGARET Marcel
PERARD Jacques

Physique I.U.T. 1
E.E.A. I.U.T.1
Mécanique Appliquée I.U.T. 1
Génie Civil I.U.T. 1
Automatique I.U.T. 1
E.E.A. I.U.T. 1

PROFESSEURS DE 2EME CLASSE

BEE Marc
BOUTHINON Michel
CHAMBON René
CHENAVAS Jean
CHILO Jean
CHOUTEAU Gérard
CONTE René
FOSTER Panayotis
GOSSE Jean Pierre
GROS Yves
HAMAR Roger
KUHN Gérard, détaché
LEVIEL Jean Louis
MAZUER Jean
MICHOUPLIER Jean
MONLLOR Christian
PERRAUD Robert
PIERRE Gérard
TERRIEZ Jean Michel
TOUZAIN Philippe
TURGEMAN Sylvain
VINCENDON Marc
ZIGONE Michel

Physique I.U.T. 1
E.E.A. I.U.T. 1
Génie Mécanique I.U.T. 1.
Physique I.U.T. 1
Physique I.U.T. 1
Physique I.U.T. 1
Physique I.U.T. 1
Chimie I.U.T. 1
E.E.A. I.U.T. 1
Physique I.U.T. 1
Chimie I.U.T. 1
Physique I.U.T. 1
Physique I.U.T. 1
Physique I.U.T. 1
Physique I.U.T. 1
E.E.A. I.U.T. 1
Chimie I.U.T. 1
Chimie I.U.T. 1
Génie Mécanique I.U.T. 1
Chimie I.U.T. 1
Génie civil
Chimie I.U.T. 1
Physique I.U.T. 1

Je tiens à remercier Monsieur M. GARNIER, directeur de MADYLAM, pour son accueil au sein du laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs J. DRIOLE et F. DURAND qui m'ont encadrée et conseillée tout au long de mon travail.

Je remercie Monsieur L. BONNETAIN qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur J.F. WADIER pour avoir favorisé la collaboration avec son équipe et pour avoir bien voulu faire partie du jury de ma thèse en qualité de rapporteur.

Je remercie Monsieur J. STEINMETZ pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse en qualité de rapporteur.

J'exprime ma reconnaissance à Madame M. DURAND-CHARRE pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et le temps qu'elle lui a consacré.

Je remercie tous les membres de MADYLAM pour leur amicale collaboration et particulièrement Messieurs R. BOLCATO et C. GARNIER pour leur aide et leurs précieux conseils lors de la réalisation de mes expériences.

SOMMAIRE

Chap. 1 - INTRODUCTION

Chap. 2 - LES PARAMETRES OPERATOIRES DU CREUSET FROID INDUCTIF

2.01 - Principe de l'induction	p 5
2.02 - Description d'une installation de creuset froid de type poche	p 6
a - Les éléments de l'installation	p 6
b - Les particularités du creuset	p 7
c - Enceinte d'élaboration et équipements annexes	p 7
2.03 - Problèmes liés au fonctionnement sous vide	p 8
a - Les courants de fuite	p 10
b - Ionisation du gaz contenu dans l'enceinte	p 10
2.04 - Adaptation électrique	p 11
2.05 - Description d'un essai de fusion en creuset poche	p 13
2.06 - Particularités de la fusion par induction en creuset froid	p 14
a - Régime hydrodynamique instationnaire	p 14
b - Distribution de température dans la charge, en relation avec l'épaisseur de pénétration	p 14
c - Effet de séparation	p 15
d - Influence de la fréquence	p 15
2.07 - Echanges thermiques	p 16
a - Calcul des pertes par rayonnement	p 16
b - Calcul des pertes par conduction gazeuse	p 17
c - Calcul des pertes par contact creuset-charge	p 17
d - Evolution de l'échange thermique au cours d'un essai	p 17
e - Mesures expérimentales	p 19
f - Détail du calcul de h et J_q	p 19
g - Discussion des résultats	p 19

2.08 - La surchauffe	p 22
2.09 - Conclusion	p 25
Chap. 3 - ETUDE THEORIQUE DE LA DISSOLUTION EN CREUSET FROID INDUCTIF	
3.01 - Introduction	p 27
3.02 - Les étapes de la dissolution du Nb dans le Ti	p 27
a - Mise en équilibre thermique de la charge	p 27
b - Etape de dissolution	p 28
3.03 - Mécanisme à l'échelle atomique	p 30
3.04 - Mécanisme à forte affinité chimique	p 30
3.05 - Mécanisme de diffusion à l'interface	p 30
3.06 - Dissolution contrôlée par la diffusion	p 32
3.07 - Dissolution contrôlée par la convection	p 34
3.08 - Modèle de dissolution en creuset froid inductif	p 35
3.09 - Conclusion	p 40
Chap. 4 - LES ESSAIS D'ELABORATION D'ALLIAGES	
4.01 - Dissolution d'une tige de niobium dans un bain de titane	p 41
a - Installation expérimentale	p 41
b - Caractéristiques électriques de l'essai	p 41
c - La charge	p 41
d - Description d'un essai	p 41
4.02 - Observations microscopiques	p 45

4.03 - Calcul des paramètres de dissolution	p 48
4.04 - Application du modèle à la dissolution de barreaux de niobium	p 52
4.05 - Essais d'élaboration d'alliages à base niobium	p 54
a - Voie 3 détaillée	p 55
b - Voie 1. Fusion de Nb, addition de Ti puis de Al	p 58
c - Voie 2. Dissolution de Nb dans Ti	p 58
d - Conclusion	p 60
4.06 - Elaboration d'alliages Al-Zr	p 60
a - Conditions techniques	p 60
b - La voie A	p 62
c - La voie B	p 62
d - Observation des échantillons	p 63
4.07 - Discussion des résultats des essais Al-Zr	p 68
a - Dissolution de Zr solide dans Al liquide	p 68
b - Mécanismes lors de l'addition de Al dans Zr fondu	p 69
c - Effet de séparation de phases	p 69
4.08 - Conclusion	p 70

Chap. 5 - ETUDE THEORIQUE DE LA CARBOTHERMIE DU PENTOXYDE DE NIOBIUM

5.01 - Objectifs	p 71
5.02 - Les phases mises en jeu	p 71
5.03 - Les diagrammes Nb-C-O existants	p 74
5.04 - La réduction du pentoxyde en phase liquide	p 76
5.05 - La réduction du pentoxyde en phase solide	p 77
a - Les étapes et les mécanismes réactionnels	p 77
b - Influence du compactage	p 79
c - Influence des éléments d'addition	p 79

d - Influence de la stoechiométrie du mélange initial	p 79
e - Influence de la température	p 81
5.06 - Etude thermodynamique	p 81
5.06.1 - Schématisation de la carbothermie sous forme d'équilibre thermodynamique	p 81
a - Domaine de variation de la température T	p 82
b - Domaine de variation de la pression totale P	p 82
c - Domaine de variation de la stoechiométrie du mélange initial x	p 82
d - Les constituants envisagés	p 83
5.06.2 - Les pressions partielles des oxydes de niobium	p 83
5.06.3 - Le principe du calcul d'équilibre	p 84
5.06.4 - Simplification du problème	p 85
5.06.5 - Résultats du calcul complet	p 88
5.07 - Conclusion	p 91
Chap. 6 - ESSAI DE REDUCTION DE L'OXYDE DE NIOBIUM PAR LE CARBONE EN CREUSET FROID INDUCTIF	
6.01 - Description de l'installation utilisée	p 93
6.02 - Description d'un essai type	p 93
a - Préparation des matériaux	p 93
b - Première étape	p 95
c - Seconde étape	p 95
6.03 - Influence des paramètres expérimentaux	p 98
6.04 - Autres procédures	p 98
a - Noir de fumée ajouté progressivement à l'oxyde	p 99
b - Morceaux de carbone massif	p 99
c - Tissu de carbone	p 100

6.05 - Observations microscopiques	p 100
a - Procédure expérimentale	p 100
b - Caractérisation	p 101
c - Résultats	p 102
d - Discussion et conclusions	p 105
6.06 - Conclusion	p 108
CONCLUSION	p.109
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p 111
ANNEXES	p 115

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le présent mémoire porte sur l'application du creuset froid inductif de forme poche à la métallurgie d'élaboration.

Cette technique présente des avantages considérables pour l'élaboration à haute température de matériaux métalliques réactifs. Il convient de distinguer deux catégories de creusets froids inductifs. Le creuset droit qui est en fait une lingotière sectorisée par analogie avec la coulée continue, et le creuset froid de forme poche. Les travaux exposés dans ce mémoire traitent uniquement de ce deuxième type de creuset.

Les textes les plus anciens relatifs à cette technique datent de 1926. En effet, le brevet Siemens-Halske [1] contient déjà les idées suivantes :

- Le procédé permet la fusion de matériaux dans un creuset ayant un point de fusion inférieur à celui de la charge. Ce creuset est refroidi par circulation d'eau. Le procédé permet la fusion totale de la charge sans qu'elle soit polluée par le creuset.
- La charge est chauffée électriquement par des courants induits à haute fréquence.
- Si le creuset est un matériau conducteur, il est composé de segments séparés les uns des autres par un isolant.

En 1960, Sterling et Warren [2] proposent plusieurs versions qui montrent la variété des techniques expérimentées à cette époque. On rencontre d'abord les creusets en argent formés d'une seule pièce. Ensuite les creusets en argent segmentés apparaissent. Ils sont formés de tubes parallèles horizontaux, suffisamment fins et peu espacés pour que la charge fondue ne s'en écoule pas. Les creusets "cage" sont alors mentionnés. Ils correspondent au passage de la forme nacelle asymétrique à une forme de bol symétrique. Ils sont formés de tubes courbés en argent, refroidis par circulation d'eau. Finalement les auteurs proposent le creuset coaxial. Sa particularité est que les secteurs sont alimentés par une arrivée d'eau verticale située dans l'axe supérieur du creuset.

En 1966, Bunshah et Juntz [3] ont expérimenté un creuset froid constitué d'une sole cylindrique en cuivre, refroidie par circulation d'eau. La charge tient sur cette sole en adoptant une forme conique sous l'effet des forces électromagnétiques. Elle est placée au centre d'un inducteur cylindrique. Une enveloppe peut être placée entre la charge et l'inducteur de manière à éviter un éventuel endommagement de l'inducteur par projection de particules liquides.

En 1970, le U.S Bureau of Mines [4] développe une technique de fusion du titane par induction en présence de laitier. Le creuset, cylindrique, est en cuivre. Il est sectorisé en quatre parties et refroidi par circulation d'eau. Un inducteur cylindrique permet la fusion de la charge. Le laitier assure l'isolation électrique entre le titane et le creuset. La partie inférieure de la charge est solide. Elle est supportée par une sole.

En 1980, la Duriron Company [5] met au point un creuset présentant à peu près les mêmes caractéristiques mais comportant plus de secteurs. La récupération de la charge à l'état liquide se fait par basculement du creuset. Cette technique

n'est pas commode car le creuset et les amenées d'eau et de courant électrique doivent rester solidaires.

Dans le brevet français [41], nous avons proposé un système de vidange du creuset par le fond. Le creuset présente dans sa partie inférieure une ouverture. Lors de la fusion, un obturateur amovible, sectorisé et refroidi, est placé à l'intérieur de cette ouverture. Il est éclipsé pour permettre la coulée de la charge.

Le creuset froid inductif est couramment utilisé dans les laboratoires pour élaborer des alliages réactifs. Il est même mentionné pour la synthèse de zircon cubique stabilisée qui est une imitation du diamant [6]. Il est utilisé à une échelle industrielle pour préparer du carbure de tungstène fondu (Esnault [7]).

A Madylam une succession d'études a permis de faire progresser la modélisation des phénomènes électromagnétiques. Daniel Delage [8] propose un modèle électrique par analogie avec un transformateur à plusieurs secondaires. Annie Gagnoud [9] transforme cette idée en un logiciel numérique nommé Socrate. Ce logiciel tient compte de la géométrie exacte du creuset et constitue un élément de conception assistée par ordinateur des installations de fusion en creuset froid tant pour les creusets droits que pour les creusets de type poche. Les parties électriquement actives sont modélisées par un réseau de courants discrets. Isabelle Leclercq [10] élargit le champ d'application de Socrate aux cas où la profondeur de pénétration du champ magnétique est importante et Yves Boussant-Roux [11] modélise des effets de dissymétrie des secteurs. La modélisation des échanges thermiques commence avec Daniel Delage [8] qui propose un modèle monodimensionnel de résistances thermiques en série.

Une nouvelle génération d'études apparaît ensuite. Elle traite les phénomènes hydrodynamiques et thermiques. Frédérique Laurent en collaboration avec Annie Gagnoud et Yves Fautrelle applique à la partie liquide les lois de la mécanique des fluides en tenant compte des forces électromagnétiques. Bernard Maestrali [12] considère lui aussi la charge dans le champ électromagnétique calculé par Socrate. Il traite l'ensemble de la charge du point de vue des phénomènes thermohydrauliques couplés et détermine la position de l'interface solide-liquide.

Le creuset poche à cause de sa forme plus compliquée est étudié plus tardivement par Annie Gagnoud.

Le présent travail a pour objectif d'étudier l'application du creuset froid inductif à l'élaboration métallurgique. Remarquons d'abord que nous avons traité un certain nombre de cas qui ne seront pas présentés de ce mémoire parce que l'élaboration s'est avérée immédiate : par exemple le cas d'alliages à base nickel ou bien celui d'alliages Zr,Cr,Fe.

Le présent mémoire est consacré aux matériaux dont l'élaboration pose problème. Il comporte deux parties. La dissolution d'un élément solide dans un bain métallique est d'abord étudiée. Nous nous sommes ensuite intéressé à la carbothermie comme réaction chimique avec dégagement gazeux.

Ce mémoire se divise en six chapitres. Après l'introduction nous décrivons les principales caractéristiques de la technique utilisée, en particulier celles relatives au régime thermique. Prendre connaissance de ces caractéristiques est en effet une étape nécessaire à une utilisation rationnelle de la technique. Les chapitres trois et quatre présentent l'étude de la dissolution d'un barreau de

niobium dans un bain de titane, abordée d'un point de vue théorique d'abord, puis expérimental. Le chapitre quatre expose en outre les essais relatifs aux élaborations d'alliages Al-Zr et d'alliages à base niobium. Ensuite nous abordons l'étude théorique de la réduction de Nb_2O_5 par le carbone. Elle comprend un calcul thermodynamique, qui permet de déterminer les conditions opératoires nécessaires à l'élaboration du niobium. Le dernier chapitre décrit les travaux expérimentaux effectués.

CHAPITRE 2

LES PARAMETRES OPERATOIRES DU CREUSET FROID INDUCTIF

2.01 - Principe de l'induction

Le présent texte dérive d'un exposé de Garnier [13] : soit un matériau conducteur de l'électricité placé au voisinage d'un conducteur parcouru par un courant alternatif I de pulsation ω . Le conducteur engendre autour de lui un champ magnétique B de même pulsation ω . Le caractère alternatif de B fait que tout élément de surface de l'espace environnant voit des variations de flux périodiques. Conformément à la loi de Lenz, le matériau tend à annuler ces variations de flux en créant ses propres courants induits en opposition de phase avec le courant inducteur. L'intensité des courants induits, et les grandeurs qui lui sont liées, décroissent suivant une loi exponentielle au fur et à mesure que l'on pénètre dans le matériau. On dit schématiquement que les courants induits sont localisés dans une couche superficielle du matériau d'épaisseur δ appelée profondeur de pénétration, ou épaisseur de peau électromagnétique.

La valeur de δ dépend des caractéristiques électriques de la charge, essentiellement σ la conductivité électrique et μ la perméabilité magnétique, ainsi que de la pulsation ω :

$$(2.01) \quad \delta = \left(\frac{2}{\omega \mu \sigma} \right)^{1/2}$$

Les courants induits engendrent deux effets dans le matériau :

- une production de chaleur par effet Joule,
- la présence de la force Laplace Lorentz :

$$\vec{F} = \vec{j} \wedge \vec{B}$$

Cette force donne lieu à deux types d'effets :

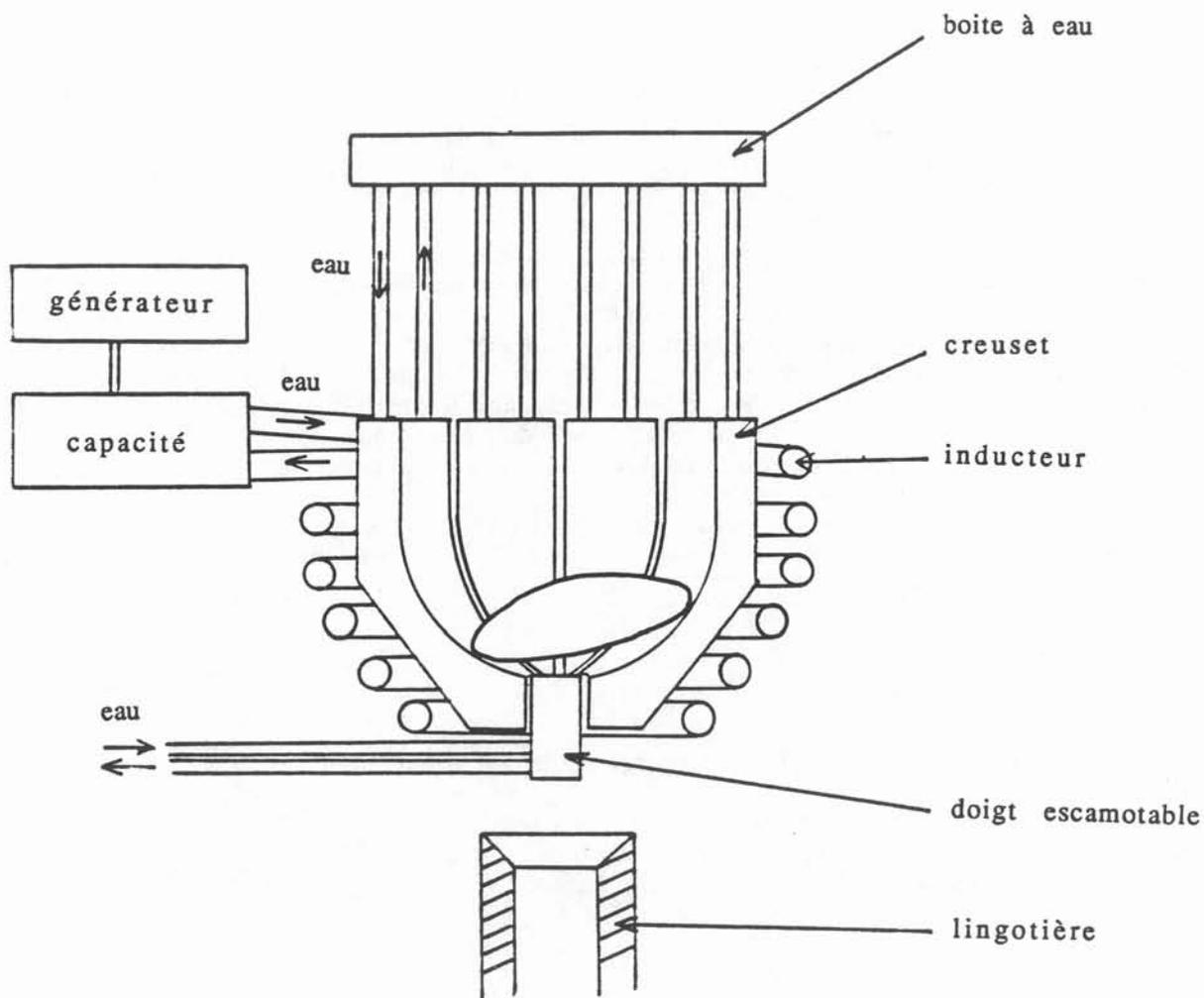
- un effet de répulsion qui tend à éloigner le matériau de l'inducteur afin de l'amener dans des zones à champ magnétique faible. Cet effet peut être utilisé à des fins de lévitation. Il correspond à la composante irrotationnelle F_i de la force Laplace Lorentz.

- Un effet de brassage dans le matériau liquide qui correspond à la composante rotationnelle F_r de la force Laplace Lorentz.

2.02 - Description d'une installation de creuset froid type poche

a - Les éléments de l'installation

L'installation de chauffage par induction est présentée sur la figure 2.01.



- Fig. 2.01 - Installation de chauffage par induction

Elle comprend :

- un générateur qui délivre quelques dizaines de kW dans des gammes de 5 à 300 kHz,
- un coffret de condensateurs fonctionnant dans des gammes de fréquences bien déterminées : environ 10 kHz ou environ 30 kHz ou environ 100 kHz pour notre installation,
- un inducteur en cuivre refroidi par une circulation interne d'eau. Celui que nous utilisons ici comprend 6 spires,

- un creuset sectorisé en cuivre, refroidi par une circulation d'eau interne,
- une charge conductrice de l'électricité.

L'ensemble inducteur, creuset et charge associé avec le coffret de condensateurs forme un circuit oscillant. Le meilleur rendement est obtenu lorsqu'il fonctionne à résonance. L'adaptation des capacités se fait de la manière suivante :

- la fréquence est calculée en fonction de l'effet que l'on veut obtenir par l'équation 1,
- la valeur des capacités à mettre en place est alors déterminée par la relation :

$$(2.02) \quad LC\omega^2 = 1$$

Ici C est la capacité du coffret de condensateurs, L est l'impédance du circuit inducteur + creuset + charge + amenées de courant. L est mesuré expérimentalement par exemple par la technique du décrétement logarithmique.

b - Particularités du creuset :

Les creusets utilisés pour cette étude sont du type creuset-poche. Ces creusets ont une partie inférieure de forme conique ou hémisphérique ce qui favorise les effets de lévitation de la charge.

Pour permettre la coulée du métal élaboré, un orifice est prévu dans la partie inférieure du creuset. Lors de la fusion cet orifice est bouché par un doigt refroidi. Lors de la coulée le doigt est escamoté permettant au métal de s'écouler dans une lingotière.

Afin que le creuset ne constitue pas un écran vis à vis du champ magnétique, il est sectorisé. Il existe alors une différence de potentiel entre les secteurs. Leur nombre résulte d'un compromis.

- la différence de potentiel entre les secteurs est d'autant plus importante que leur nombre est plus faible. Ils doivent donc être suffisamment nombreux pour que la différence de potentiel ne provoque pas d'amorçage.

- Le refroidissement de chaque secteur est un problème délicat. L'entrée et la sortie d'eau de refroidissement du creuset se font dans un même secteur comme l'indique la figure 2.02. En bas du creuset, zone la plus chaude, les risques de cavitation sont donc très importants, d'autant plus que l'angle entre les amenées d'eau est aigu c'est à dire que le nombre de secteurs est plus élevé et que le diamètre du trou de coulée est plus faible.

Le nombre de 8 secteurs est un bon compromis entre ces deux effets.

c - Enceinte d'élaboration et équipements annexes :

Une pompe à diffusion permet d'obtenir un vide de 10^{-6} bar avant d'introduire l'argon (0.8 bar).

Les installations sont équipées d'un distributeur qui permet d'ajouter des petites charges en cours d'essai. L'observation de la charge se fait par des hublots. Un pyromètre optique bicolore relié à une centrale d'acquisition permet l'enregistrement en continu de la température à la surface de l'échantillon.

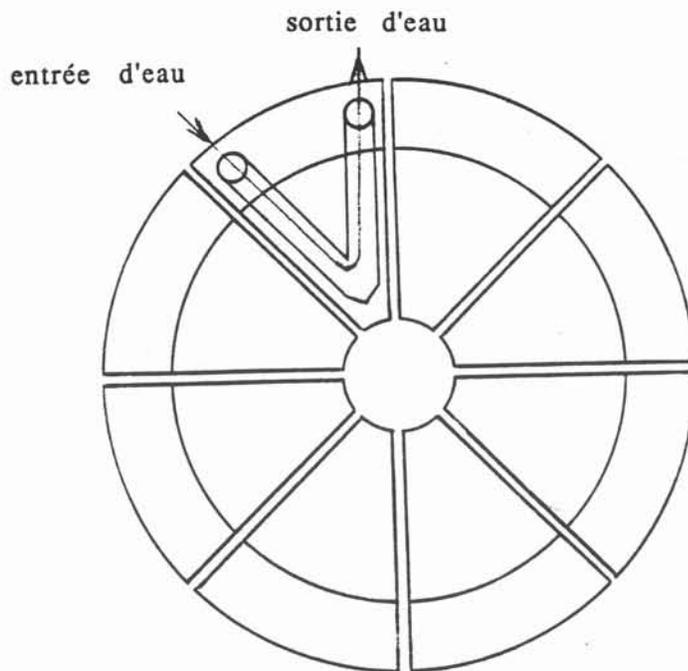


Fig. 2.02 - Circulation de l'eau dans un secteur

Deux installations différentes ont servi aux essais décrits dans ce rapport. La plus grande a été utilisée uniquement pour l'étude décrite au chap.6. Elle convient à des charges de 150 à 200 cm³. Le diamètre du creuset est 100 mm dans sa partie supérieure. La seconde installation est prévue pour des charges de volume inférieur ou égal à 50 cm³. Le diamètre du creuset est alors de 60 mm.

2.03 - Problèmes liés au fonctionnement sous vide

Pour le chapitre 6, j'ai été confrontée aux problèmes liés au fonctionnement de l'installation sous vide.

L'existence d'une importante différence de potentiel entre l'inducteur et l'enceinte (ou le creuset) peut occasionner deux effets néfastes :

- des courants de fuite qui provoquent un court-circuit. Le générateur disjoncte alors automatiquement.
- une ionisation du gaz contenu dans l'enceinte.

Une schématisation du système inducteur + isolant + gaz est présentée sur la figure 2.03.

ϵ_i est la constante diélectrique du milieu i . S'il n'y a pas ionisation du gaz, les champs électriques dans l'isolant et le gaz sont constants et valent :

isolant :
$$E_1 = \frac{V_0 - V_1}{e_1}$$

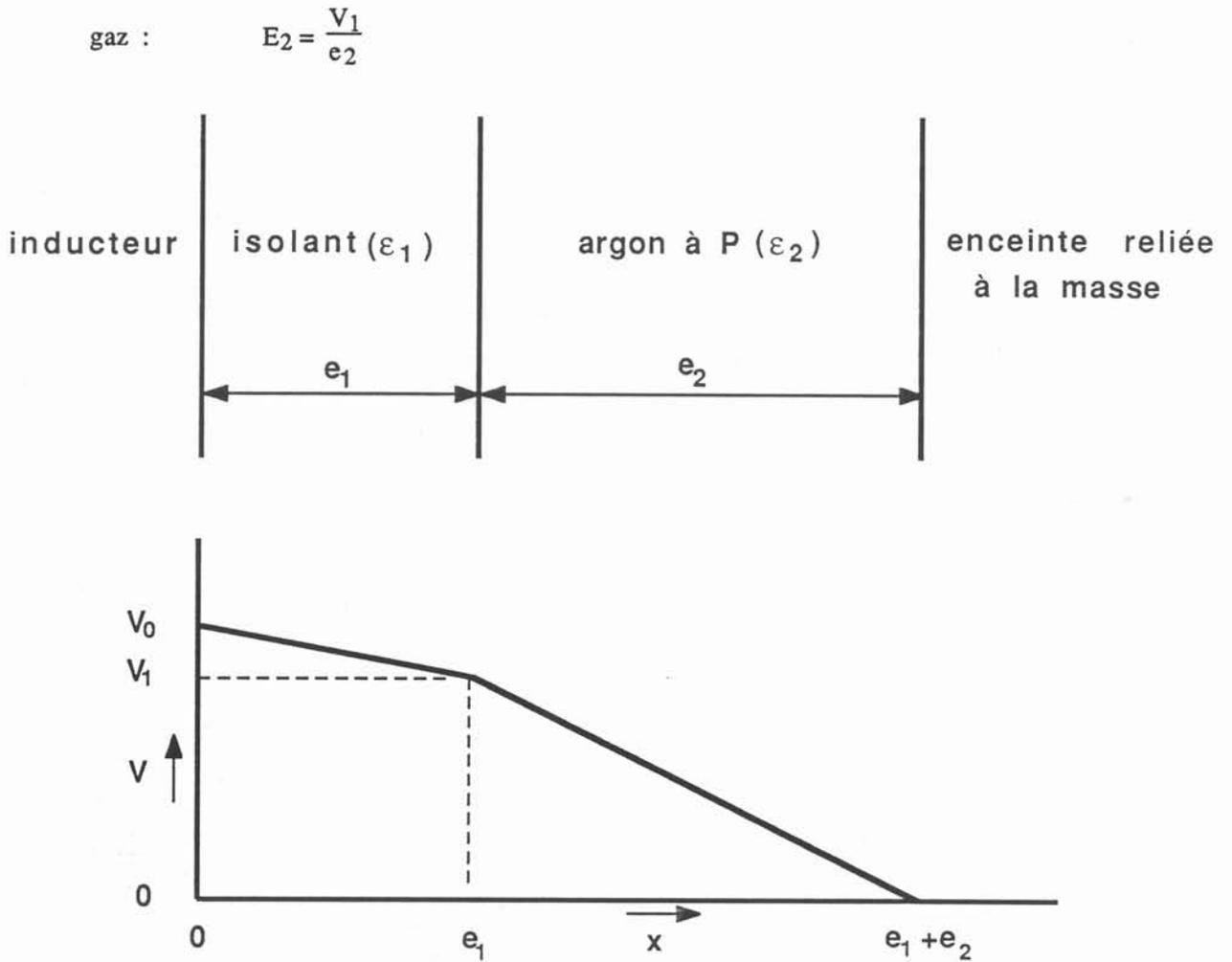


Fig. 2.03 - Schématisation électrique du système inducteur - isolant - gaz.

La continuité de la composante normale du vecteur déplacement électrique \vec{D} s'écrit :

$$D_{n1} = D_{n2}$$

avec (2.03) $\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}$

On a donc :

$$(2.04) \quad \epsilon_1 \frac{V_0 - V_1}{e_1} = \epsilon_2 \frac{V_1}{e_2}$$

d'où :

$$(2.05) \quad V_1 = \frac{V_0}{1 + \frac{\epsilon_2 e_1}{\epsilon_1 e_2}}$$

soit :

$$(2.06) \quad E_2 = \frac{V_0}{\epsilon_2 + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \epsilon_1} \quad \text{et} \quad E_1 = \frac{V_0}{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \epsilon_2 + \epsilon_1}$$

a - Les courants de fuite

La tension aux bornes du générateur ne dépasse pas 721 V. Un simple enrobage de l'inducteur par un tube continu de rilsan ou de teflon permet donc d'éviter la formation des courants de fuite quelle que soit la pression dans l'enceinte. En effet ces isolants sont parfaitement continus et caractérisés par une permittivité électrique ϵ_1 très importante par rapport à celle d'un gaz. On a donc ϵ_1/ϵ_2 très grand, $V_1 \approx V_0$ et E_1 est inférieur au champ disruptif de l'isolant. Notons que plus le gaz dans l'enceinte est ionisable (ϵ_2 faible) plus E_1 est faible, moins le risque de former des courants de fuite est grand.

Des essais ont été réalisés avec un enrobage en ciment contenant de l'alumine. Cet enrobage est déposé sous forme humide puis séché en couches minces successives. Il contient donc inévitablement des porosités. De plus, le ciment n'est pas déformable et l'inducteur n'est pas rigide, la formation de fissures est donc très facile. Dans les porosités du ciment, le champ magnétique est très important. En effet, ϵ_{ciment} est très grand par rapport à ϵ_{gaz} et l'équation 2.03 s'écrit :

$$(2.07) \quad \vec{E}_{\text{gaz}} = \frac{\epsilon_{\text{ciment}}}{\epsilon_{\text{gaz}}} \vec{E}_{\text{ciment}}$$

L'action de ce champ dans les porosités entraîne un endommagement du ciment tout autour, le ciment est comme brûlé, un courant de fuite apparaît alors et le générateur disjoncte pour cause de surintensité.

Pour la même raison, s'il y a du jeu entre le tube de teflon ou de rilsan et l'inducteur, au niveau du jeu le champ électrique est très important, il provoque un endommagement de l'isolant.

b - Ionisation du gaz contenu dans l'enceinte

On a vu que l'isolant transmet presque intégralement la tension de l'inducteur sur la paroi extérieure de l'isolant. Le champ électrique dans le gaz est donc très important et ne dépend pratiquement pas de l'isolant.

Suivant la tension appliquée aux bornes de l'inducteur et la pression dans l'enceinte, le gaz est ionisé. La loi de Paschen indique la valeur de potentiel disruptif en fonction du produit pression par distance entre électrodes pour différents gaz (cf figure 2.04). Lorsque l'on dépasse cette tension, un halo bleu se forme autour des spires à plus haut potentiel, à la sortie du passage de courant coaxial et entre l'inducteur et le support du doigt. Nous utilisons l'argon. La figure montre que ce gaz a un potentiel disruptif beaucoup plus faible que celui de l'air.

Avec le dispositif expérimental dont nous disposons et aux tensions et fréquences qui permettent la fusion des matériaux utilisés pour nos essais (500 à 600 V au générateur, 30 kHz), les phénomènes d'ionisation des gaz se produisent entre 10^{-2} et 10^2 mbar. A plus basse pression, ils n'auraient pas lieu mais la pompe primaire ne suffit pas pour atteindre de telles pressions. Diminuer la tension serait aussi une solution mais compte tenu des possibilités des capacités il faudrait diminuer la fréquence pour rester convenablement adapté. La fusion de certains matériaux ne serait alors plus possible. Dès qu'il y a une réaction chimique s'accompagnant d'un dégagement gazeux il n'est pas possible de travailler à des pressions inférieures à 10^2 mbar.

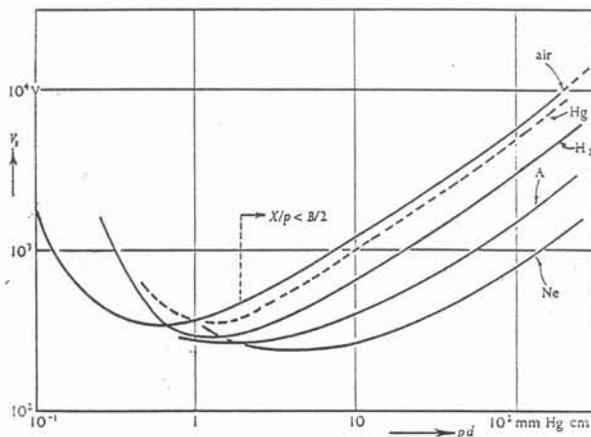


Fig. 2.04 - Potentiel disruptif V_g en fonction de la distance inter électrodes réduite pd pour différents gaz d'après Engel [14] (1 mm Hg = 1.3333 mbar).

2.04 - Adaptation électrique

L'adaptation électrique du circuit oscillant est une étape préalable indispensable à la mise en route des essais. Le circuit oscillant est caractérisé par l'inductance du circuit L , sa résistance R et la valeur des capacités C .

En théorie L ne dépend que de l'inducteur, du creuset et de la charge (doigt escamotable y compris). En pratique elle dépend également des amenées de courant et des connexions entre les capacités donc de façon tout à fait indirecte de la fréquence. Par contre elle varie avec la charge. L croît avec le nombre de spires de l'inducteur.

En théorie R est proportionnelle à $\omega^{1/2}$ (ω : pulsation du signal électrique). En pratique cette relation n'est pas tout à fait vérifiée. Ces deux points expliquent que les estimations analytiques pour les adaptations électriques ne donnent pas toujours les résultats escomptés.

Afin de pouvoir transmettre dans le circuit la totalité de la puissance disponible aux bornes du générateur, il convient :

- de choisir des capacités dont la fréquence nominale soit proche de la fréquence de fonctionnement

- d'adapter le circuit au générateur c'est à dire d'égaliser les impédances Z_c et Z_g du circuit et du générateur.

$$(2.08) \quad Z_c = \frac{L}{RC}$$

Un transformateur placé entre le circuit et le générateur permet cette adaptation à condition que Z_c soit un peu en dessous de Z_g . Si k est le rapport du transformateur on a :

$$\begin{aligned} Z_c &= k^2 Z_g \\ U_c &= k U_g \end{aligned}$$

où U_c est la tension aux bornes du circuit
 U_g est la tension en sortie du générateur

Chaque capacité est caractérisée par sa fréquence nominale f_N , sa tension disruptive, sa tension nominale à f_N ($U_{Max N}$). Il convient de ne dépasser ni la tension disruptive ni le courant maximum, c'est à dire de satisfaire à la relation :

$$U_c C \omega \leq U_{Max N} C \omega_N$$

Dans le cadre de l'étude exposée dans le chapitre 6, ces conditions nous ont contraint à fonctionner à fréquence inférieure à 25 kHz. En effet le matériel dont nous disposons pour cette installation permet :

- à U_c de prendre les valeurs : 721 V, 600 V, 480 V et 360 V qui correspondent respectivement à $k^2 Z_g = 3.47 \Omega, 2.4 \Omega, 1.24 \Omega$ et 0.86Ω ,
- à C de prendre les valeurs : 6 μF , 24 μF , 54 μF , 216 μF .

Trois inducteurs ont été utilisés, numérotés 1, 2 et 3 et comprenant respectivement 8, 7 et 4 spires. Pour les inducteurs 2 et 3 les valeurs des caractéristiques du circuit sont consignées dans le tableau 2.01.

Tableau 2.01 - Caractéristiques du circuit pour les inducteurs 2 et 3

inducteur	nombre de spires	capacité C	fréquence f	inductance L	résistance	impédance Z_c
		μF	kHz	μH	m Ω	Ω
2	7	54	11.8	3.43	36	1.76
		6	35	3.45	106	5.34
3	4	216	8.16	1.76	8.8	0.9
		54	16.4	1.7	13.7	2.3
		24	23.9	1.85	18.4	4.2
		6	40.6	2.55	38	11.4

Lorsque l'on fonctionne avec les inducteurs 1 ou 2 avec $C = 6 \mu\text{F}$ et à la puissance maximum, un endommagement rapide et irrémédiable des capacités se produit.

Lorsque l'on diminue le nombre de spires (une mesure avec un inducteur à deux spires a été réalisée) l'inductance des amenées de courant et des connexions entre capacités devient à peu près égale à celle du système inducteur-creuset, la moitié de la puissance est alors perdue dans les amenées de courant et les connexions.

Conclusion : afin de fonctionner à pleine puissance, il convient de ne pas dépasser 25 kHz avec le coffret ci-dessus.

2.05 - Description d'un essai de fusion en creuset poche

Le présent paragraphe décrit un essai de fusion typique. Puis il dégage quelques traits caractéristiques du comportement. Les informations sont peu nombreuses :

- les observations visuelles,
- les enregistrements de température à la surface de la charge,
- les observations sur la charge après refroidissement.

L'essai commence par l'application d'une tension électrique constante aux bornes de l'inducteur. L'enregistrement de la température de la charge au cours du temps est indiqué sur la figure 2.05. Le tracé se divise en trois parties :

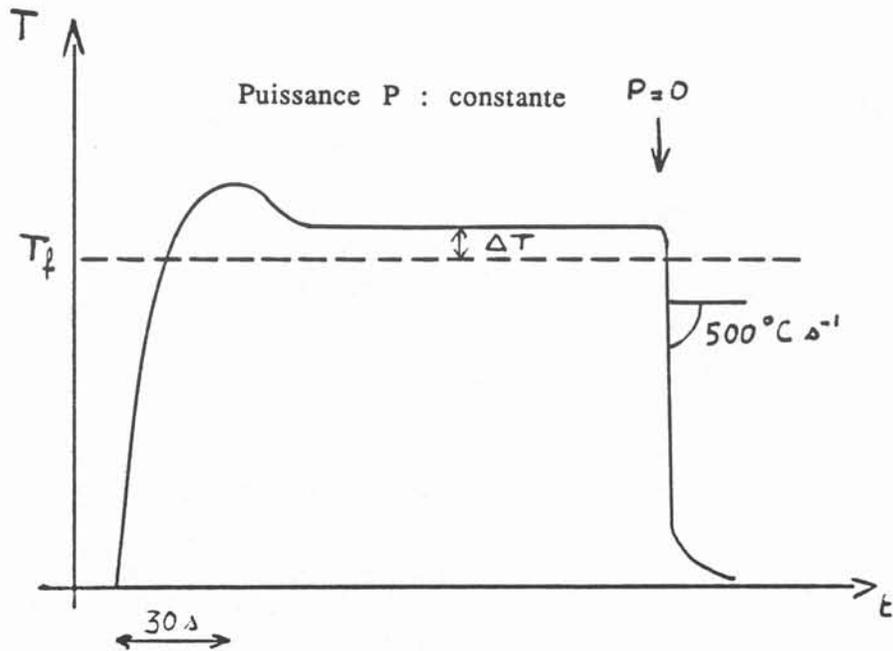
- une croissance très rapide de la température jusqu'à un maximum supérieur à la température de fusion de la charge. Au cours de cette étape, la charge n'est en contact avec le creuset que sur de très petites surfaces, les pertes de chaleur sont donc faibles.

On observe ensuite une décroissance en température jusqu'à l'établissement d'un régime stationnaire. La charge, au cours de sa fusion, s'effondre vers le fond du creuset. La surface de contact avec le creuset augmente ainsi que les pertes de chaleur.

- Un palier de température suit cette étape, il correspond à une surchauffe ΔT de la charge. D'après les mesures que nous avons faites sur du Ti, du Ni et du Zr, ΔT est compris entre 80 et 180 °C. On constate qu'une augmentation de la puissance électrique ne permet pas d'augmenter la température. Nous reviendrons plus tard sur ce phénomène.

- Lorsque l'on coupe la puissance électrique, la température diminue avec une vitesse de refroidissement de l'ordre de $500 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour certaines charges, l'état liquide ne peut être maintenu de façon prolongée, lorsque la température de fusion est trop élevée ou que la tension superficielle est trop faible par exemple. La charge fond tout d'abord, totalement ou en partie (cas du Nb), les pertes thermiques de la zone fondue deviennent alors très importantes et la température baisse progressivement jusqu'à solidification complète.



- Fig. 2.05 - Variation de la température en fonction du temps

2.06 - Particularités de la fusion par induction en creuset froid.

a - Régime hydrodynamique instationnaire :

Les écarts de température entre 2 points liquides de la charge peuvent atteindre 150°C sur une distance de 2 cm. Ce gradient de température est cause d'effets thermocapillaires importants. Ajoutés au brassage électromagnétique, ces effets peuvent entraîner un régime hydrodynamique instationnaire en particulier des projections de particules liquides pouvant atteindre 2 mm de diamètre, projection d'une partie importante de la charge contre les parois du creuset d'où une perte de chaleur brutale qui peut entraîner la solidification totale et irréversible.

Ces risques de régime instationnaires diminuent lorsque le brassage électromagnétique diminue, c'est à dire à haute fréquence (vers 100 kHz).

b - Distribution de température dans la charge, en relation avec l'épaisseur de pénétration

Les élaborations sont conduites à des fréquences supérieures à 10 kHz. Dans ces conditions, l'épaisseur de pénétration du champ magnétique dans le métal est

petite par rapport à la taille de la charge. Par conséquent, si l'on considère une charge formée de deux matériaux M1 et M2 dont les températures de fusion T1 et T2 sont sensiblement différentes ($T1 < T2$), M1 fond en premier, M2 se trouve alors baigné dans le liquide. Si la distance qui le sépare de la surface est supérieure à la profondeur de pénétration électromagnétique, il ne subit pas le champ magnétique. La surchauffe du bain ΔT est de l'ordre de 100°C . Dans le cas où T2 est plus grand que $T1 + \Delta T$, M2 est plongé dans un bain dont la température est inférieure à sa température de fusion, il ne subit pas le champ magnétique, sa mise en solution se fait uniquement par dissolution à une interface solide-liquide. Elle est donc très lente par rapport à une fusion par induction directe.

c - Effet de séparation

Si la charge est formée de deux phases ayant des propriétés électriques différentes, la différence des forces Laplace-Lorentz produit un effet de séparation des phases. Cet effet a été utilisé pour réaliser des séparations de phases [15]. Un autre exemple de séparation est exposé au paragraphe 4.03. Il s'agit d'un effet lié aux équilibres liquide-solide dans un alliage Al-Zr.

d - Influence de la fréquence

Compte tenu du matériel dont nous disposons, 3 fréquences sont disponibles sur notre installation : 10, 30, 100 kHz. Elles donnent lieu aux effets suivants :

à 10 kHz : fort brassage, faible répulsion, chauffage moyen, instabilité de la position de la charge. Ces effets provoquent fréquemment la solidification progressive de la charge sous forme de vagues figées.

à 30 kHz : fort brassage, assez bonne répulsion, très bon chauffage, instabilité de la position de la charge.

à 100 kHz : brassage moyen, bonne répulsion, bon chauffage, charge stable.

Bien que l'effet de chauffage soit supérieur à 30 kHz qu'à 100 kHz, les températures atteintes à 100 kHz sont plus élevées car la lévitation est meilleure et la charge plus stable.

Le tableau 2.02 présente quelques caractéristiques de deux charges typiques.

Tableau 2.02 - Caractéristiques d'une charge sphérique de 50 cm³

		charge Ti	charge Nb
Température de fusion(Tf)	°C	1685	2468
Résistivité électrique à 20° C à Tf	$\mu\Omega\text{m}$ $\mu\Omega\text{m}$	0.42 1.72	0.146 1.05
Profondeur de pénétration à 32 kHz à 20° C à Tf	m m m m	1.8 3.7	1.1 2.9
Masse volumique du liquide	kg m ⁻³	4110	7830
Tension superficielle du liquide	J m ⁻²	1.65	1.9

2.07 - Echanges thermiques

Le gain de chaleur de la charge se fait exclusivement par effet Joule dans la peau électromagnétique. Le flux de chaleur correspondant par unité de surface est noté J_q . Les pertes de chaleur ont trois origines : le rayonnement, la conduction gazeuse, le contact creuset-charge.

Nous avons fait des estimations de ces pertes dans le cas d'une charge de Ti de 80 g assimilée à une sphère. Sa surface est alors : $S = 33 \text{ cm}^2$. La quantité de chaleur qu'il convient de lui fournir pour en assurer la fusion est alors 5 kW environ (10 % de la puissance électrique réseau).

a - Calcul des pertes par rayonnement

La quantité de chaleur perdue par rayonnement s'écrit :

$$P = S \epsilon \sigma (T^4 - T_{\text{ext}}^4)$$

T_{ext} est la température à l'extérieur de la charge. T_{ext}^4 est négligeable devant T^4 (T : température de la charge). ϵ est l'émissivité. Pour un métal non oxydé elle est à peu près constante et vaut : 0.2.

σ est la constante de Stephen. $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ pour le Ti.

A la température de fusion les pertes sont alors de 533 W soit 10 % de la quantité de chaleur injectée dans la charge par effet Joule.

b - Calcul des pertes par conduction gazeuse

La quantité de chaleur perdue par conduction gazeuse en régime permanent s'écrit :

$$P = S'K \frac{T_{\text{charge}} - T_{\text{creuset}}}{e_g}$$

K est la conductibilité thermique. Pour l'argon $K = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 300 K et 1 bar .

S' est la partie de la surface où la charge est directement vis à vis du creuset. Nous l'approximons par une couronne de rayon 1.6 cm (rayon de la charge sphérique) de hauteur 1 cm, à une distance de 1 mm du creuset. La température du creuset est 200 °C environ.

L'ordre de grandeur des pertes par conduction gazeuse est donc 2.8 W soit 0.05 % de la quantité de chaleur injectée dans la charge par effet Joule.

c - Calcul des pertes par contact creuset - charge

Les pertes par contact creuset-charge sont les plus importantes mais elles ne peuvent être estimées par un calcul théorique car la surface de contact réelle n'est pas connue. Elle dépend de l'état de surface du creuset et de la charge, ainsi que du mouillage entre les deux.

Delage [8] propose une schématisation des résistances thermiques que nous avons transposée à notre cas particulier comme l'indique la figure 2.06. La température est uniforme dans le métal liquide et dans l'eau sauf dans une couche très fine à la surface. On rencontre successivement :

- la résistance thermique dans l'eau caractérisée par le coefficient d'échange entre l'eau et le cuivre, $h(e\text{-Cu})$,
- une épaisseur e_{Cu} de cuivre de résistance thermique $r(\text{Cu}) = e_{\text{Cu}}/k_{\text{Cu}}$, k_{Cu} étant la conductivité thermique du cuivre,
- une résistance thermique $r(\text{S-Cu})$ entre la surface du cuivre et la surface du métal solide. La valeur de cette résistance n'est pas connue, elle dépend de la qualité du contact entre les deux surfaces, elle est caractérisée par un coefficient d'échange $h(\text{S-Cu})$ faible par rapport à ceux des autres contacts,
- une épaisseur e_s de métal solide de résistance thermique $r(s) = e_s/k_s$, k_s étant la conductivité thermique du métal solide,
- la résistance thermique dans le métal liquide caractérisée par le coefficient d'échange entre le solide et le liquide $h(\text{S-L})$.

d - Evolution de l'échange thermique au cours d'un essai

Juste après l'injection de la puissance électrique dans le circuit, on observe la formation d'arcs électriques au niveau des points de contact creuset-charge. Une fusion locale a donc lieu, une surface de contact est créée. Il s'établit alors un régime transitoire caractérisé par le bilan thermique suivant :

$$(2.09) \quad \forall \rho C_p \frac{dT}{dt} = S_1 J_q - S_2 J$$

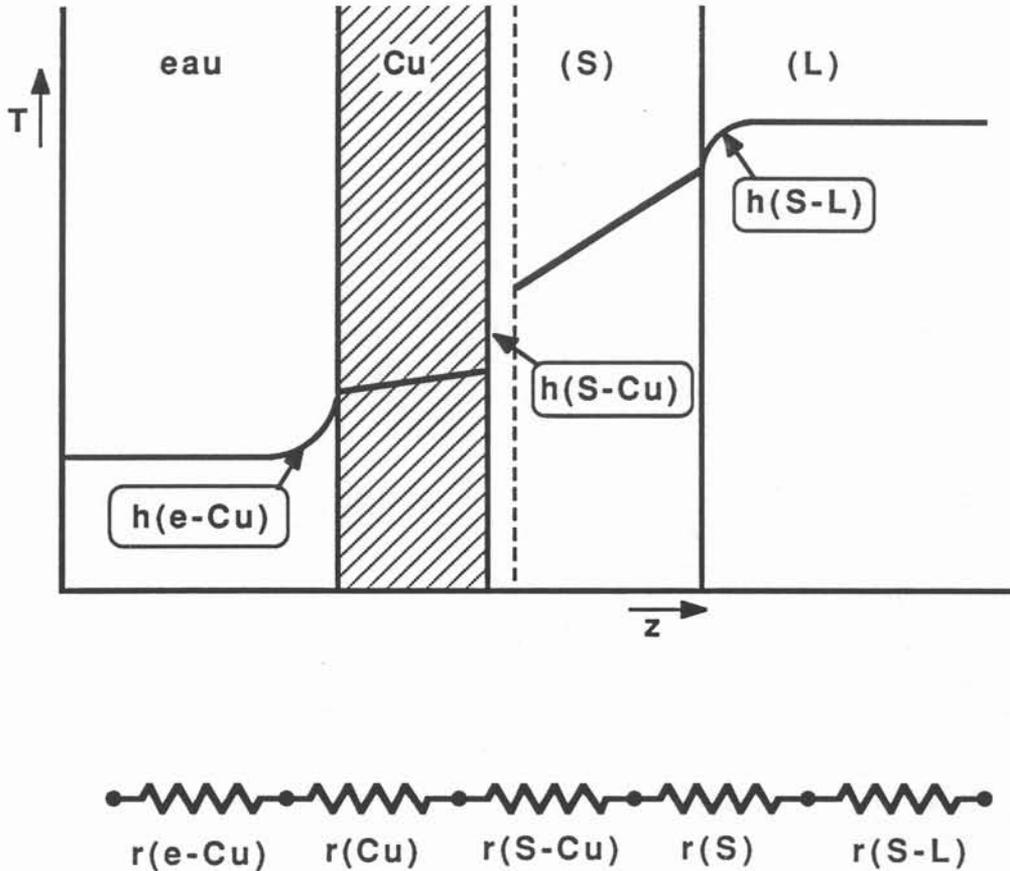


Figure 2.06 : Schématisation des résistances thermiques entre le métal liquide et l'eau du refroidissement

V est le volume de la charge,

ρ est la masse volumique,

C_p est la capacité calorifique massique,

J_q est le flux de chaleur entrant dans la charge par effet Joule,

J est le flux de chaleur sortant. Il correspond essentiellement aux pertes par contact creuset-charge. On peut l'écrire $J = h(T - T_{ext})$.

h est un coefficient d'échange qui ne varie pas tant que la charge est solide.

Tant que l'échantillon n'est pas fondu, h peut être considéré comme constant.

L'évolution de la température est donc caractérisée par l'équation :

$$(2.10) \quad V\rho C_p \frac{dT}{dt} = S_1 J_q - S_2 h (T - T_{ext})$$

Cette équation s'intègre :

$$(2.11) \quad \frac{S_1 J_q / S_2 h + T_{\text{ext}} - T}{S_1 J_q / S_2 h + T_{\text{ext}} - T_0} = \exp \left(- \frac{S_2 h t}{\nu \rho C_p} \right)$$

La courbe température en fonction du temps est donc une exponentielle, avec une asymptote à $T_{\text{ext}} + S_1 J_q / S_2 h$

Lorsque la charge fond, la surface S_2 de contact creuset-charge augmente, h change, vraisemblablement il augmente aussi. Un nouveau régime thermique s'établit.

e - Mesures expérimentales

Afin d'avoir un ordre de grandeur du coefficient d'échange h , de la puissance dégagée par effet Joule $S_1 J_q$, et pour connaître l'influence des paramètres expérimentaux sur ces valeurs, nous les avons calculés à partir d'enregistrements de la température à puissance constante. Nous avons fait varier la nature du métal, la forme de la charge, son volume et la fréquence électrique. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.03. T_{max} est la température maximum atteinte au cours d'un essai. Les résultats sont suivis d'un astérisque lorsque l'enregistrement suit mal le modèle : les valeurs de h varient beaucoup suivant les points de mesure. Ceci s'explique par le fait que la charge bouge dans le creuset même à l'état solide.

Chaque mesure est une moyenne sur 3, 4 ou 5 points de la courbe. La puissance électrique P est constante au cours de tous les essais et vaut 57.75 kW.

Les principales caractéristiques physiques des matériaux pouvant influencer sur les valeurs de h et J_q sont consignées dans le tableau 2.04.

f - Détail du calcul de h et J_q

Nous présentons le calcul de h et J_q pour l'essai n°9. Nous avons vu au paragraphe 2.07.d que l'évolution de la température suit la relation (2.10) :

$$\nu \rho C_p \frac{dT}{dt} = S J_q - S h (T - T_{\text{ext}})$$

Nous avons pris $S_1 = S_2 = S$ surface de contact entre creuset et charge.

L'enregistrement de la température (figure 2.07) permet de mesurer à différents instants t_i les valeurs de (dT/dt) et $T_i - T_{\text{ext}}$. T_{ext} est la température de la surface du creuset. Elle vaut 200 °C environ.

On note X_i le produit $(\nu \rho C_p / S)(dT/dt)_i$

on a : $X_i - X_j = -h (T_i - T_j)$.

Chaque couple (i, j) permet donc d'accéder à une valeur de $h_{i,j}$.

h est la moyenne sur les valeurs obtenues. Nous calculons alors pour chaque i J_{qi} par la relation (2.10), J_q est la moyenne sur les valeurs obtenues. Les valeurs ayant servi au calcul sont consignées dans le tableau 2.05. Nous nous sommes limités à trois points de mesure parce que les écarts entre les valeurs de h obtenues sont faibles.

g - Discussion des résultats

On observe que les valeurs de J_q et h sont relativement faibles pour T_i . De même lorsque l'on fond T_i , la surchauffe maximum atteinte est 75 °C alors qu'elle vaut 95 °C pour Ni et 180 °C pour Zr. Les caractéristiques physiques des métaux n'expliquent pas

ces résultats mais vont à leur encontre. Il s'agit peut-être de la formation d'une très fine couche d'oxyde en surface qui fausse les mesures pyrométriques.

Tableau 2.03 - Mesures expérimentales de h et J_q à puissance électrique P constante 57.75 kW (puissance réseau).

Essai	Métal	Fréquence	V	S	T_{max}	h	J_q	$\frac{J_q}{h}$	$\frac{SJ_q}{P}$	Configuration géométrique
		kHz	$10^{-6}m^3$	$10^{-3}m^2$	°C	$WK^{-1}m^{-2}$	kWm^{-2}	K	%	
1	Ni	32	14	3.8	1550	1280	2000	1563	13	
2	Ni	32	14	4	1520	630	1000	1587	7	
3	Ni	95	14	4	1550	820	1200	1463	8	
4	Ti	32	14	6.7	1730	140	200	1429	3	
5	Ti	32	6	2.3	1800	790*	1100	1392	4	
6	Ti	95	14	4	1760	60	100	1667	0.7	 matériau poreux
7	Zr	32	15	3.5	1975	710*	1400	1972	8	
8	Zr	32	15	4	1970	990*	1700	1717	12	
9	Zr	95	15	4	1990	320	600	1875	4	
10	Nb	32	7	2	2180	800	1600	2000	5	
11	Nb	32	24	7	2220	430	900	2093	10	
12	Nb	95	7	2	2350	580*	1400	2397	5	
13	Nb	95	24	7	2250	380*	800	2105	9	

métal	masse volumique ρ	capacité calorifique massique C_p	température de fusion T_f	tension superficielle du liquide	profondeur de pénétration δ à T_f	
					à 32 kHz	à 95 kHz
	kg m ⁻³	J kg ⁻¹ K ⁻¹	°C	J m ⁻²	mm	mm
Ni	7900	620	1454	1.78	2.7	1.6
Ti	4500	700	1685	1.65	3.8	2.2
Zr	5800	370	1850	1.48	3.6	2.1
Nb	7800	300	2468	1.90	3	1.7

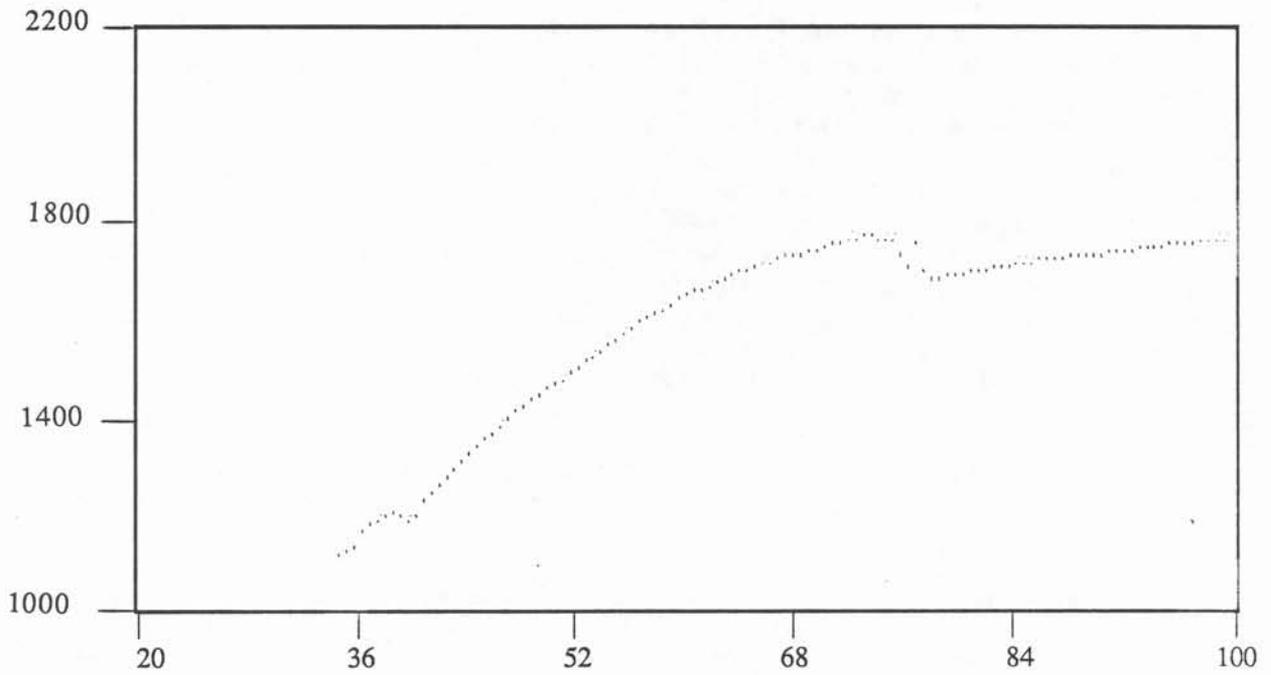


Figure 2.07 : Evolution de la température avec le temps

tableau 2.05 : détail du calcul de h et J_q sur l'essai 9 ($X = (\nu \rho C_p/S)(dT/dt)$).

i	t	T	dT/dt	X	J_{qi}	i, j	$h_{i,j}$	h	J_q
	s	°C	°C s ⁻¹	kWm ⁻²	kWm ⁻²		WK ⁻¹ m ⁻²	WK ⁻¹ m ⁻²	kWm ⁻²
1	44	1330	28	226	585	1.2	300	318	587
2	52	1533	20.4	165	589	1.3	316	318	587
3	60	1675	14.5	117	586	2.3	338	318	587

$J_q/h + T_{ext}$ est la température qu'aurait la charge à l'état stationnaire si elle ne fondait pas. On observe qu'elle varie peu pour un matériau donné. Par contre, elle augmente d'un matériau à l'autre avec la température de fusion. J_q/h dépend de la surface de contact creuset-charge. Cette surface formée par fusion par arc électrique au début de l'essai est d'autant plus grande que la température de fusion est plus petite.

SJ_q/P est un rendement de l'installation puisqu'il s'agit du rapport entre la puissance injectée dans la charge par effet Joule et la puissance électrique dans le circuit. Il vaut environ 7%, il est donc assez faible et on remarque qu'il dépend beaucoup de la quantité de matière et de la forme de la charge.

Influence de la configuration géométrique : plus l'échantillon offre une importante quantité de matière au fond du creuset plus le flux thermique J_q est élevé (essai 1, 5, 10 et 12). C'est en effet là que le champ magnétique est le plus important. Pour la même raison, il est préférable de placer la charge proche de l'axe du creuset qu'en périphérie (essais 7 et 8). Dans le cas de l'essai 4, la charge est constituée de plaquettes d'épaisseur à peu près égale à la profondeur de pénétration du champ magnétique, c'est pourquoi le rendement est faible. Lorsque le matériau est poreux (essai 6), le résultat est pire.

Influence du volume : lorsque la charge est petite, elle se positionne au fond du creuset, le flux thermique est donc important, par contre le rendement est faible (essais 5, 10, 12).

On n'observe pas l'influence de la fréquence parce qu'elle est faible compte tenu des fréquences essayées. La profondeur de pénétration varie en effet assez peu. On n'observe pas non plus d'influence significative de la nature du matériau sur le rendement.

2.08 - La surchauffe

La surchauffe de la charge, comme sa forme dépendent de plusieurs facteurs :

1. son volume propre
2. les paramètres électriques en particulier la fréquence, qui règle l'effet de répulsion électromagnétique et l'effet de brassage.
3. Les caractéristiques thermiques de la charge, en particulier la température d'équilibre liquide-solide.
4. La masse volumique du liquide, par les effets métallostatiques.
5. D'autres propriétés de la charge peuvent intervenir, mais de façon moins évidente. La viscosité des métaux et alliages surchauffés est faible, elle varie peu d'un alliage à l'autre. En ce qui concerne l'énergie superficielle du liquide, elle est très sensible à la présence d'éventuels éléments tensio-actifs. Plus encore, la présence d'une couche d'oxyde stable, même très fine, peut constituer une résistance thermique entre la charge et le creuset.

Nous avons fait des mesures de température sur une charge de Zr de 58 g au fur et à mesure que la puissance électrique augmente. Les mesures sont faites en plusieurs endroits de la surface de l'échantillon par un pyromètre optique bicolore comme l'indique la figure 2.08.

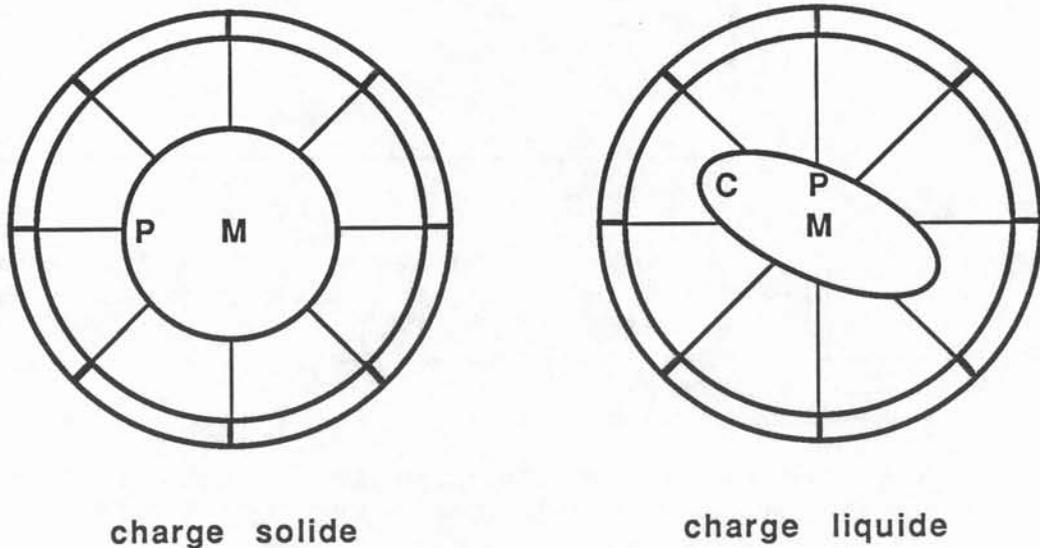


Figure 2.08 - Lieux des mesures de température

La charge est initialement cylindrique. Tant qu'elle est solide, les mesures sont faites en son centre (point M) et à la périphérie (point P). Lorsqu'elle est liquide, on distingue deux zones à la périphérie suivant que la charge touche le creuset (point C), ou qu'elle est franchement décollée (point P). Les courbes température en fonction de la puissance pour les trois zones envisagées sont tracées sur la figure 2.09.

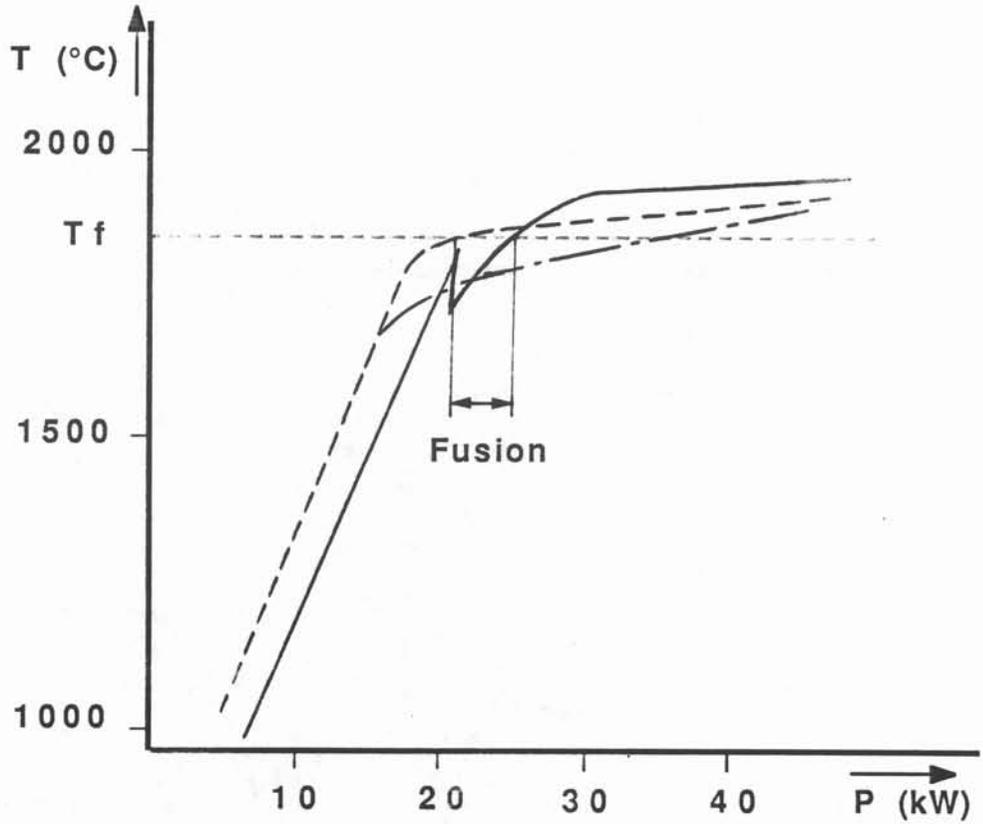


Figure 2.09 : Variation de la température en fonction de la puissance électrique

- au milieu de la surface supérieure de la charge
- à la périphérie
- .-.- aux points de contact

Tant que la charge est solide, la température est supérieure à la périphérie de la charge. Une explication simplifiée en est la suivante : considérons 2 points P₁ et P₂ de la surface de la charge présentée sur la figure 2.10. S₁ et S₂ sont les surfaces des sections horizontales du creuset auxquelles on retranche celles des sections de la charge au niveau des points P₁ et P₂. Supposons que l'épaisseur de la peau électromagnétique soit nulle, les lignes de champ sont alors concentrées dans la zone du creuset où il n'y a pas la charge. Le champ magnétique \vec{B}_1 (respectivement \vec{B}_2) est à peu près constant sur la surface S₁ (respectivement S₂). La conservation du flux F du champ magnétique conduit à écrire :

$$(2.12) \quad \vec{F} = \vec{B}_1 \wedge \vec{S}_1 = \vec{B}_2 \wedge \vec{S}_2$$

où \vec{S}_i est le vecteur perpendiculaire à la surface S_i et dont le module est égal à l'aire de la surface S_i.

S_1 étant inférieure à S_2 , B_1 est supérieur à B_2 , les courants induits et donc la quantité de chaleur dégagée par effet Joule sont donc plus importants au niveau du point P_1 qu'au niveau du point P_2 .

Lorsque la charge change d'état, le liquide formé se place au fond du creuset. La surface de contact entre la charge et le creuset augmente fortement, donc les pertes thermiques augmentent aussi. Ceci explique la brusque chute de température dans la partie centrale de la charge, le changement très net de la pente des courbes et le fait que la température en périphérie soit inférieure à celle du centre de la surface de l'échantillon. L'établissement du brassage participe également au changement du régime thermique.

Une explication au fait que la surchauffe augmente à peine lorsque l'on élève la puissance électrique est la suivante : augmenter la température entraîne une augmentation du mouillage entre la charge et le creuset et donc une élévation des pertes de chaleur par contact avec le creuset, augmentation de pertes qui compense l'augmentation de température. Le plus souvent, il existe une épaisseur de charge solide entre le creuset et la charge. Augmenter la puissance électrique revient simplement à diminuer cette épaisseur [8]. C'est pourquoi les courbes en périphérie et aux points de contact se rapprochent lorsque l'on élève la puissance.

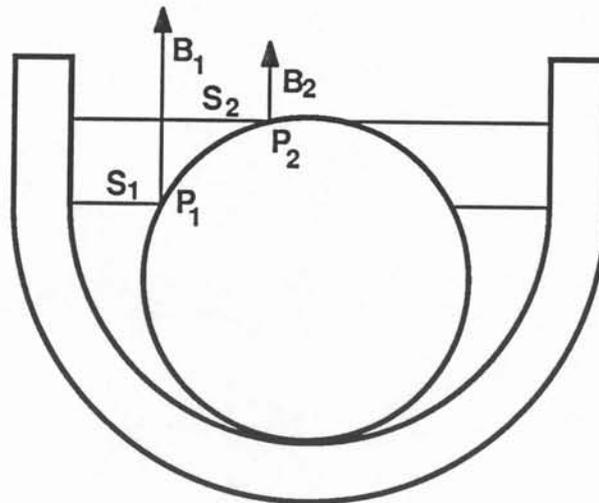


Figure 2.10 - Variation du champ magnétique à la surface de la charge

2.09 - Conclusion

Les principales caractéristiques mises en évidence dans cette étude sont :

- Une plage de pression ne permet pas un bon fonctionnement de l'installation. Cette plage dépend de la nature du gaz et du potentiel électrique de l'inducteur. Dans notre cas elle est comprise entre 10^{-2} et 10^2 mbar. Dèsqu'il y a une réaction chimique s'accompagnant d'un dégagement gazeux il n'est pas possible de travailler à des pressions inférieures à 10^2 mbar.

- Les gradients de température sont très importants dans la charge (≈ 200 °C cm^{-1})

- La surchauffe est limitée. Nous avons observé des valeurs comprises entre 50 et 180 °C à la surface de la charge.

- Les pertes thermiques sont essentiellement dues au contact creuset-charge. La chaleur dégagée dans la charge par effet Joule vaut environ 7 % de la puissance électrique secteur. Elle dépend essentiellement de la configuration géométrique de la charge.

CHAPITRE 3

ETUDE THEORIQUE DE LA DISSOLUTION EN CREUSET FROID INDUCTIF

3.01 - Introduction

Il s'agit d'analyser les mécanismes qui interviennent lors de la dissolution d'un métal pur solide dans un bain métallique fondu en creuset froid. L'exemple que nous avons choisi est celui de la dissolution du niobium solide dans le titane liquide. Cet exemple est simple du point de vue chimique car le diagramme de phases correspondant est un fuseau simple.

Nous considérons que le système Nb + Ti est fermé et isotherme. Toutefois en pratique les écarts de température dans la charge peuvent atteindre 100°C. Le liquide est brassé du fait des forces électromagnétiques, mais les valeurs des paramètres du brassage ne sont pas connues directement. Or ces dernières conditionnent les échanges entre le solide et le bain.

3.02 - Les étapes de la dissolution du Nb dans le Ti

A l'instant $t = 0$, une particule solide de Nb est immergée dans le bain à base Ti. Il convient de suivre l'évolution du système du point de vue thermodynamique dans l'espace T, X_{Nb} (température, fraction atomique de Nb, voir figure 3.01) et du point de vue cinétique dans l'espace T, X_{Nb}, t .

Les étapes sont les suivantes :

- Mise en équilibre thermique de la charge.
- Dissolution, solide et liquide restant à température uniforme mais variable au cours du temps.
- Etat final, solution homogène.

D'après les phénomènes observés au paragraphe 2.05, certains constituants ayant un point de fusion trop élevé ne peuvent pratiquement pas être maintenus à l'état liquide en creuset froid. Nous choisissons donc des quantités de matière n_b et n_a et des compositions telles que la charge puisse être maintenue à l'état liquide lorsque l'addition solide est totalement dissoute.

a - Mise en équilibre thermique de la charge

L'addition solide, même si elle est préchauffée, est plus froide que le bain. Mise au contact avec le bain :

- elle reçoit de la chaleur
- elle devient le siège d'un champ de température.

La variable caractéristique du phénomène transitoire est le nombre de Fourier :

$$(3.01) \quad F_0 = \frac{D_{th} \cdot t_{ref}}{L_a^2}$$

Une valeur de F_0 inférieure à 0.1 indique une mise en équilibre très rapide. Au contraire une valeur supérieure à 10 montre que l'équilibre ne serait pas atteint. Prenons $F_0 = 1$ comme référence et calculons l'ordre de grandeur du temps t_{th} correspondant :

$$(3.02) \quad D_{th} = k_{th}/\rho C_p \sim 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$L_a \sim 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$$

$$(3.03) \quad t_{th} = \frac{L_a^2}{D_{th}} \sim 1 \text{ s}$$

Par conséquent la mise en équilibre thermique de l'addition solide est très rapide, beaucoup plus rapide que la mise en solution. Nous admettons donc maintenant que l'addition a la même température que le bain.

b - Etape de dissolution

Au cours de l'étape de dissolution en creuset froid, la température finale est supérieure à la température initiale du bain, car d'après les arguments du paragraphe 2.08 la surchauffe ΔT_b est pratiquement constante. Nous sommes donc amenés à décrire la température par : $T_{eq} + \Delta T_b$

Les évolutions des compositions au cours des différentes étapes sont schématisées sur le diagramme de phase (figure 3.01)

1b : le bain de Ti pur, surchauffe ΔT_b fixée.

1a : l'addition à température ambiante.

2b, 2a : mise en équilibre thermique, très brève.

Le segment 3b-3a représente la mise en équilibre chimique des couches atomiques à l'échelle de l'interface.

Le segment 2a-3a représente l'écart de composition dans la particule d'addition, écart entre le solide à l'interface et le coeur de la particule.

De même le segment 2b-3b représente l'écart de composition entre le liquide à l'interface et le coeur liquide.

Le segment 4b-4a représente l'enrichissement du bain en Nb par dissolution progressive.

Pour la mise en équilibre des couches atomiques à l'échelle de l'interface, segment 3b-3a, l'échelle des longueurs notée L_b est l'épaisseur d'une couche atomique, soit $3 \text{ \AA} = 0.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

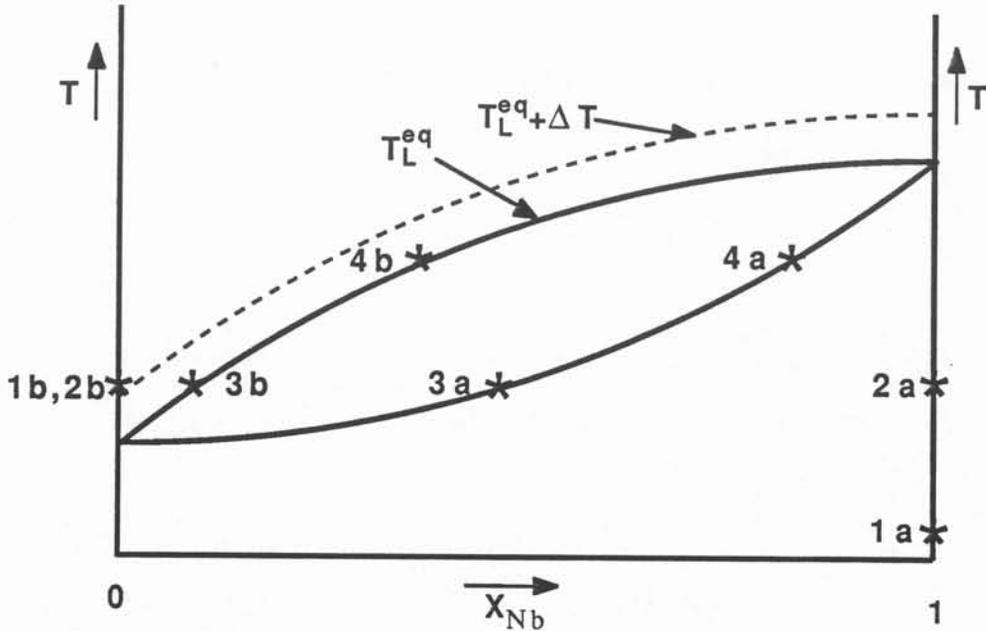


Fig. 3.01 - Evolution schématique des compositions au cours des étapes t_{th} , durée de diffusion thermique sert de référence de temps (eq. 3.03):

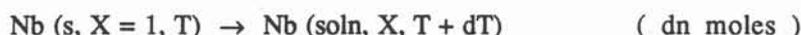
Les échelles de diffusions chimiques dans le solide et dans le liquide sont alors :

$$L_{i,L} = (D_L * t_{th})^{1/2} = L_a * \left(\frac{D_L}{D_{th}}\right)^{1/2} = 10^{-2} * \left(\frac{10^{-9}}{10^{-4}}\right)^{1/2} = 30 \mu\text{m}.$$

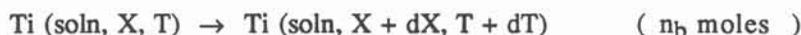
$$L_{i,S} = L_a * \left(\frac{D_S}{D_{th}}\right)^{1/2} = 10^{-2} * \left(\frac{10^{-14}}{10^{-4}}\right)^{1/2} = 0.1 \mu\text{m}.$$

Par conséquent, dans le solide, les premières couches atomiques ont eu le temps nécessaire pour se mettre à l'équilibre chimique local. Mais le gradient de concentration reste très localisé. Dans le liquide une couche de diffusion macroscopique a eu le temps de s'établir.

Du point de vue de la thermodynamique, la transformation comporte un changement de phases, la mise en solution de n_b moles de Nb, et une variation de température. n_b est le nombre de moles de Ti contenues dans le bain.



$$\Delta\mu_1 = \mu_{\text{Nb}}^{\text{soln}}(X, T + dT) - \mu_{\text{Nb}}^{\text{s}}(T)$$



$$\Delta\mu_2 = \mu_{\text{Ti}}^{\text{soln}}(X + dX, T + dT) - \mu_{\text{Ti}}^{\text{soln}}(X, T)$$

L'affinité chimique de la transformation est :

$$\Delta\mu = \text{dn } \Delta\mu_1 + \text{n}_b \Delta\mu_2$$

$\Delta\mu$ est nul pour l'état d'équilibre, représenté par le diagramme d'équilibre de phases. Dans notre cas, $\Delta\mu$ est négatif, le système évolue spontanément dans le sens direct de la réaction (\rightarrow).

La dissolution résulte de différents mécanismes, qui agissent à différentes échelles : l'échelle atomique, l'échelle de la couche de diffusion, l'échelle des phénomènes de convection. Schématiquement, en partant de l'équilibre on peut distinguer deux régimes, régis chacun par un mécanisme principal qui dépend de l'affinité chimique.

3.03 - Mécanisme à l'échelle atomique

Nous décrivons l'évolution du système lorsque ($-\Delta\mu$) augmente en partant de l'équilibre comme l'imaginent les théoriciens (voir par exemple Oeters [16]).

- Lorsque le système est à l'équilibre ($-\Delta\mu = 0$), la forme de l'addition solide est la forme d'équilibre. Elle est délimitée par des facettes qui rendent minimale l'énergie interfaciale.

- Lorsque le système est légèrement en dessous de la saturation ($(-\Delta\mu)$ faible), la dissolution du solide s'effectue par un mécanisme inverse du mécanisme de croissance latérale : les atomes qui constituent les marches des facettes sont les premiers mis en solution. Les défauts réticulaires ainsi que les défauts de surface sont très importants dans ce mécanisme (dislocation vis, macles) comme le suggère la figure 3.02.

3.04 - Mécanisme à forte affinité chimique

Lorsque le système est loin de la saturation, la dissolution progresse perpendiculairement à la surface du solide (situation inverse de la croissance normale). Elle se fait à partir de n'importe quel site superficiel. La cinétique est contrôlée par la diffusion des atomes de soluté dans le liquide.

3.05 - Mécanisme de diffusion à l'interface

Deux flux de diffusion sont à considérer à l'interface : le flux de diffusion dans le solide J_S , et celui dans le liquide J_L . Pour une température donnée, l'équilibre thermochimique impose les concentrations à l'interface dans le

liquide : C_L^* et dans le solide : C_S^* . Ces concentrations sont lues sur les courbes de liquidus et de solidus du diagramme de phase.

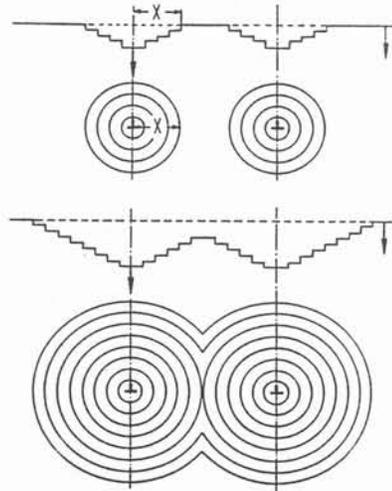


Fig 3.02 - Dissolution par arrachement des atomes au niveau des défauts de surface, d'après Oeters [16]

Le bilan de conservation du soluté à l'interface s'écrit :

$$(3.04) \quad V(C_L^* - C_S^*) = J_S + J_L$$

V : vitesse de progression de l'interface.

Les flux J_S et J_L s'écrivent en fonction des coefficients de diffusion dans le solide et dans le liquide D_S et D_L et des gradients chimiques à l'interface :

$$(3.05) \quad J_S = -D_S \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{S,*} \quad J_L = -D_L \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{L,*}$$

Les auteurs négligent habituellement le flux dans le solide. Effectivement les diffusivités D_S et D_L ont des ordres de grandeur très différents. Par exemple pour le Nb, d'après [17] D_S à 1790 °C vaut suivant les auteurs $9.36 \cdot 10^{-15}$, $1.12 \cdot 10^{-14}$ ou $7.46 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ alors que dans le liquide D_L vaut $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ environ. Cette valeur est estimée par comparaison avec les données de Wilson [18].

Toutefois le gradient dans le solide est vraisemblablement beaucoup plus grand que dans le liquide. Nous verrons au paragraphe 4.03 que cela ne suffit pas à compenser l'écart des diffusivités. Cependant certains auteurs comme Oeters [16] font intervenir la diffusion dans le solide si celui-ci comporte plusieurs constituants. Par ailleurs dans la fusion d'alliages, au moins à l'état permanent, les expériences de Verhoeven et Gibbison [19] et la théorie (Wollkind [20]) font

intervenir la diffusion dans le solide à l'interface, car alors il n'y a pas de couche de diffusion dans le liquide.

3.06 - Dissolution contrôlée par la diffusion

Nous considérons ici la dissolution d'une plaque de Nb dans un bain de Ti immobile et semi-infini. La concentration initiale du bain est nulle partout. La concentration à l'interface est constante, car elle est imposée par l'équilibre solide-liquide à la température considérée. Elle est donnée par le diagramme d'équilibre de phases. Le profil de concentration est schématisé sur la figure 3.03.

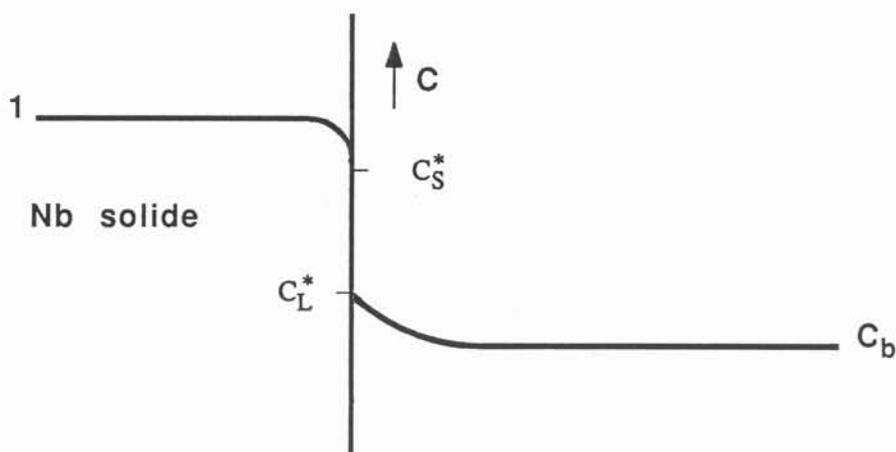


Fig. 3.03 - Profil de concentration

C_L^* et C_S^* sont les concentrations du liquide et du solide à l'interface, C_b est la concentration du bain supposé parfaitement mélangé.

Cette condition permet de s'affranchir de ce qui se passe dans le solide. Il n'est donc pas nécessaire de faire d'hypothèses à ce sujet.

Avec ces conditions aux limites, la solution du milieu semi-infini à concentration superficielle constante s'applique (Carslaw et Jaeger [21]).

$$(3.06) \quad \frac{C_L - C_{L,\infty}}{C_L^* - C_{L,\infty}} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2D_L^{1/2} t^{1/2}} \right) = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{z/(2D_L^{1/2} t^{1/2})} \exp(-u^2) du$$

Le flux de diffusion à l'interface s'écrit :

$$(3.07) \quad J_L = -D_L \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_* = (C_L^* - C_{L,\infty}) \frac{D_L}{\pi^{1/2}} \frac{1}{D_L^{1/2} t^{1/2}} \exp(0)$$

La quantité de Nb dissoute après une durée t est alors donnée par J_L , flux à l'interface, par l'intermédiaire de V , vitesse d'avancement du front :

$$V = -\frac{dz^*}{dt}$$

$$V(C_L^* - C_S^*) = J_L$$

$$\text{d'où} \quad -\frac{dz^*}{dt} (C_L^* - C_S^*) = (C_L^* - C_{L,\infty}) \frac{D_L^{1/2}}{\pi^{1/2}} \frac{1}{t^{1/2}}$$

$$(3.08) \quad z^* - z_0^* = -\frac{C_L^* - C_{L,\infty}}{C_L^* - C_S^*} \frac{2 D_L^{1/2}}{\pi^{1/2}} \frac{1}{t^{1/2}}$$

Nous appliquons ce modèle à la dissolution de Nb dans Ti liquide à $T = 1800^\circ\text{C}$. Alors, d'après le diagramme de phase de Massalski [22], $C_S^* = 0.3$ et $C_L^* = 0.25$

d'où la durée nécessaire pour dissoudre 1 mm :

$$(3.09) \quad t = (10^{-3})^2 \frac{\pi}{4 \cdot 5 \cdot 10^{-9}} \left(\frac{0.05}{0.25} \right)^2 = 6 \text{ s}$$

Cette valeur est sous estimée. En fait le bain n'est pas infini, sa concentration à coeur, C_b augmente au fur et à mesure que la dissolution et V décroissent.

Par ailleurs la présence d'une couche d'oxyde, qui n'est pas prise en compte par le modèle, peut ralentir considérablement le transfert.

D'après l'équation 3.08, la durée dépend beaucoup de la forme du diagramme de phase. Il sera expliqué au paragraphe 4.03 pourquoi le diagramme de Massalski est préférable. Si on choisit le diagramme de phase de Hansen [23], on trouve une valeur 20 fois supérieure.

L'équation 3.07 montre par ailleurs que le flux de diffusion décroît en $t^{-1/2}$, en partant d'une valeur initiale théoriquement infiniment grande.

3.07 - Dissolution contrôlée par la convection

En régime convectif, on écrit le flux de transfert à l'interface sous la forme dite "loi de Newton", qui est une loi de comportement et qui définit h_c , coefficient d'échange :

$$(3.10) \quad J_L = h_c(C_L^* - C_b)$$

C_L^* , C_S^* concentration du liquide et du solide à l'interface

C_b concentration du bain liquide, supposé parfaitement mélangé.

Au voisinage immédiat de l'interface, le flux d'échange est toujours un flux de diffusion même s'il y a brassage du liquide. Les théories de la couche limite analysent le profil de concentration en commençant toujours par une sous-couche diffusive d'épaisseur δ_{ch} présentée sur la figure 3.04.

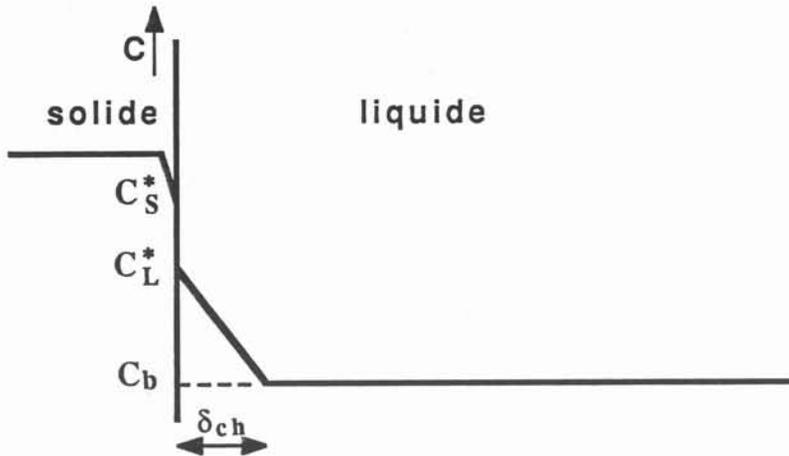


Fig. 3.04 - Schéma du profil de concentration en condition de brassage.

La résistance au transfert est analysée comme l'action en série des différentes sous-couches. La résistance de la sous-couche diffusive est habituellement considérée comme dominante :

$$(3.11) \quad J_L \cong \frac{D_L}{\delta_{ch}} (C_L^* - C_b) \quad \text{soit} \quad h_c \cong \frac{D_L}{\delta_{ch}}$$

δ_{ch} est compris entre 0.1 et 1 mm suivant les conditions de brassage. h_c est donc compris entre $50 \mu\text{ms}^{-1}$ et $5 \mu\text{ms}^{-1}$.

Le régime de transfert convectif peut être comparé au transfert diffusif par examen des équations 3.07 et 3.10 exprimant le flux. Celui-ci est constant dans le régime convectif, alors qu'il décroît comme $t^{-1/2}$ en régime diffusif. δ_{ch} , épaisseur de sous-couche diffusive en convection est remplacé par :

$$L_{diff} = \pi^{1/2} D_L^{1/2} t^{1/2}.$$

Après 40 s de régime diffusif, L_{diff} vaut 0.8 mm soit $800 \mu\text{m}$.

Lorsque la température augmente D_L augmente suivant la relation :

$$D = D_0 \exp(-Q/RT).$$

En creuset froid une élévation de la puissance électrique entraîne une augmentation du brassage donc une diminution de δ_{ch} .

3.08 - Modèle de dissolution en creuset froid inductif.

Nous proposons ici un modèle simple de dissolution d'un métal pur, Nb dans un bain de Ti liquide, pur à l'instant $t = 0$.

Nous connaissons expérimentalement :

- la concentration du bain à l'arrêt de l'essai,
- l'enregistrement de la température T durant l'essai.

Nous formulons le problème en nombre de moles. Les nombres de moles n_i et les fractions molaires X_i dans l'addition et dans le bain sont consignés dans le tableau 3.01.

X_L^* , X_b^* sont respectivement les fractions molaires de Nb à l'interface dans le liquide et dans le solide.

Nous écrivons la conservation à l'échelle du système complet (équation 3.12) en faisant les approximations suivantes :

H1 : le bain est homogène, sa composition est donnée par X_b fraction molaire de B. La couche de transfert est négligée.

H2 : l'addition est homogène (X_a°). Le gradient de concentration dans le solide est négligé.

$$(3.12) \quad n_a^\circ X_a^\circ + n_b^\circ X_b^\circ = (n_a^\circ - n) X_a^\circ + (n_b^\circ + n) X_b$$

Cette relation donne X_b en fonction de n :

$$(3.13) \quad X_b = \frac{n_b^{\circ} X_b^{\circ} + n X_a^{\circ}}{n_b^{\circ} + n}$$

Tableau 3.01 - Nombres de moles et fractions molaires dans l'addition et dans le bain.

		addition solide	bain liquide
état initial	nombre de moles	n_a°	n_b°
	fraction molaire	X_a°	X_b°
état final	nombre de moles	$n_a^{\circ} - n$	$n_b^{\circ} + n$
	fraction molaire	$X_a^{\circ} \searrow X_s^*$	$X_b \nearrow X_L^*$

Des schématisations du profil de concentration et de l'évolution des concentrations sur le diagramme d'équilibre solide + liquide sont présentées sur les figures 3.05 et 3.06.

Nous écrivons la conservation à l'échelle de l'interface (équations 3.14) en faisant les approximations suivantes :

H3 : le flux de diffusion dans le solide est négligé. Cette approximation est justifiée au paragraphe 4.03.

H4 : le flux de diffusion dans le liquide est représenté par un coefficient d'échange convectif noté h_c .

$$(3.14) \quad V_{MS} dn (X_L^* - X_s^*) = - S h_c (X_L^* - X_b) dt$$

où V_{MS} est le volume molaire de N_b solide.

S est la surface d'échange addition-bain. Nous choisissons une addition de forme cylindrique de rayon r , de longueur l , r étant négligeable devant l .

S et r varient. A chaque instant on a :

$$(3.15) \quad V_{MS} (n_a^{\circ} - n) = \pi r^2 l$$

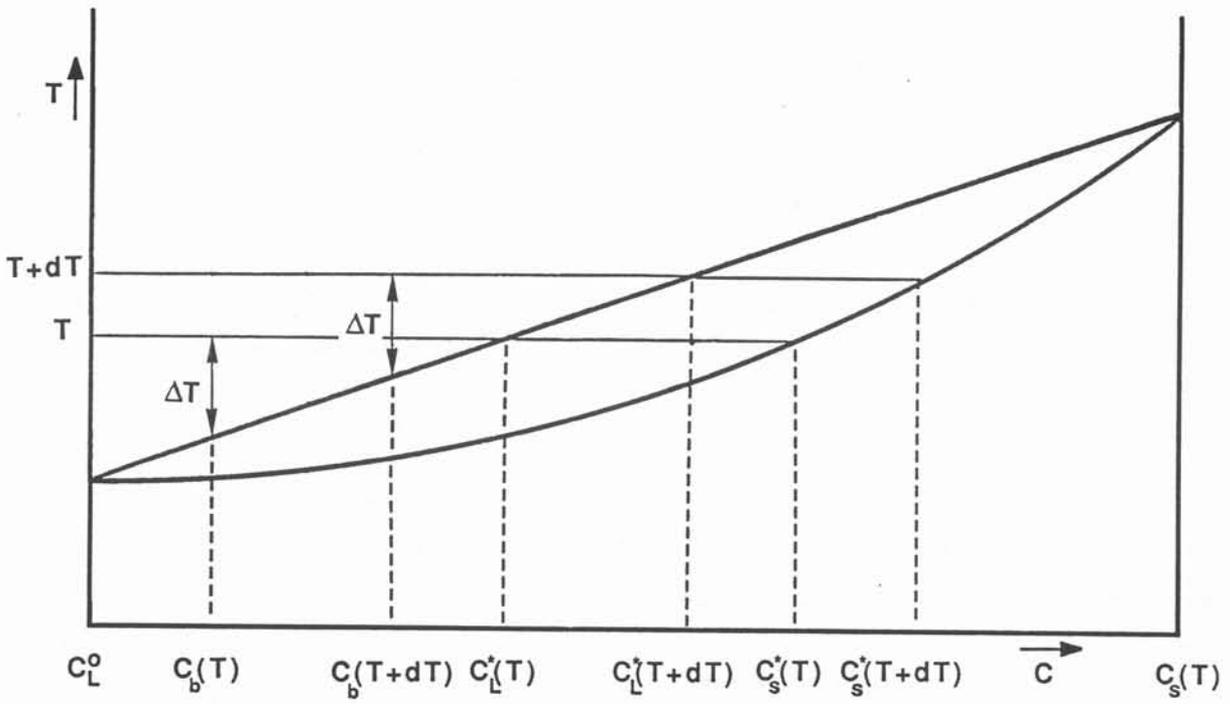


Fig 3.05 - Evolution des concentrations sur le diagramme d'équilibre solide + liquide

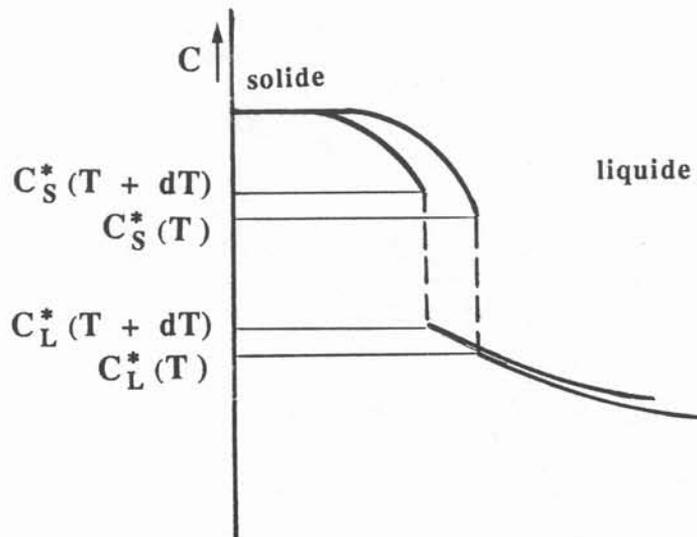


Fig 3.06 - Profil de concentration sur un système de même échelle que la couche de diffusion dans le solide

$$(3.16) \quad S = 2 \pi r l = 2 \pi^{1/2} l^{1/2} V_{MS}^{1/2} (n_a^\circ - n)^{1/2}$$

Le bilan à l'interface (3.14) devient alors :

$$(3.17) \quad V_{MS} dn (X_L^* - X_S^*) = - 2 (\pi l V_{MS})^{1/2} (n_a^\circ - n)^{1/2} h_c (X_L^* - X_b) dt$$

Les équations du liquidus et du solidus sont approximées par les relations suivantes, bien adaptées au système Nb-Ti :

$$(3.18) \quad X_L^* = \frac{T - T_{Ti}}{T_{Nb} - T_{Ti}}$$

$$(3.19) \quad X_L^* - X_S^* = \alpha (T - T_{Ti}) (T_{Nb} - T)$$

α est une constante ajustée sur le diagramme Nb-Ti publié. Cette relation peut également s'exprimer en fonction de X_L^* seul :

$$(3.20) \quad X_L^* - X_S^* = \alpha (T_{Nb} - T_{Ti})^2 X_L^* (1 - X_L^*)$$

Par les équations (3.18) et (3.20), le bilan à l'interface (3.17) devient alors une relation entre le nombre de moles dissoutes, la température et le temps. Il faut donc une autre relation.

On observe que la température du bain augmente au cours de la dissolution. Elle varie en suivant à peu près la relation suivante :

H5 : La surchauffe notée ΔT est constante.

Remarquons d'abord que cette hypothèse n'est pas adaptée dans le cas d'une dissolution exothermique comme par exemple dans le système Ti-Ni.

La concentration dans le bain est alors reliée à la concentration à l'interface par la relation :

$$(3.21) \quad X_b = X_L^* (T - \Delta T) = \frac{T - \Delta T - T_{Ti}}{T_{Nb} - T_{Ti}}$$

Par suite l'écart de composition entre l'interface et le bain est constant, notée s . Cette équation entraîne une relation supplémentaire entre n et T par l'intermédiaire des équations (3.18) et (3.13).

$$(3.22) \quad X_L^* - X_b = \frac{\Delta T}{T_{Nb} - T_{Ti}} = s$$

Posons $n_0 = n_a^\circ + n_b^\circ$ et $f^\circ = n_a^\circ / n_0$

Nous pouvons alors exprimer les nombres de moles en fonction de X_L^* seul :

Cas général, formulé en X_L^* :

$$(3.23) \quad dn = n_0 (1 - f^\circ) \frac{X_a^\circ - X_b^\circ}{(X_a^\circ + s - X_L^*)^2} dX_L^*$$

$$(3.24) \quad n_a^\circ - n = n_0 \frac{X_a^\circ f^\circ + X_b^\circ (1 - f^\circ) + s - X_L^*}{X_a^\circ + s - X_L^*}$$

Le bilan à l'interface devient alors une équation différentielle entre le temps t et X_L^* :

$$(3.25) \quad dt = - \theta \frac{X_L^* (1 - X_L^*) dX_L^*}{(X_a^\circ + s - X_L^*)^{3/2} (X_a^\circ f^\circ + X_b^\circ (1 - f^\circ) + s - X_L^*)^{1/2}}$$

avec
$$\theta = \frac{V_{MS}^{1/2} (T_{Nb} - T_{Ti})^2 n_0^{1/2} (X_a^\circ - X_b^\circ) (1 - f^\circ)}{2 \pi^{1/2} l^{1/2}} \frac{\alpha}{h_c s}$$

La constante θ a la dimension d'un temps.

Début de la dissolution :

Ici nous nous limitons au cas Nb-Ti traité

$$X_a^\circ = 1$$

$$X_b^\circ = 0$$

X_L^* est petit devant 1 si la quantité de Nb dissoute est petite devant la quantité de Ti et si la surchauffe ΔT est faible devant $T_{Nb} - T_{Ti}$, c'est à dire si s est faible par rapport à 1 :

$$(3.26) \quad dt = - \theta \frac{X_L^* dX_L^*}{(f^\circ + s - X_L^*)^{1/2}}$$

L'équation 3.26 s'intègre en faisant le changement de variable :

$$y^2 = f^\circ + s - X_L^*$$

elle devient :

$$dt = \theta 2(f^\circ + s - y^2) dy$$

et s'intègre:

$$\frac{1}{2\theta} (t - t_0) = \left[(f^\circ + s) y - \frac{1}{3} y^3 \right]_{t=0}^t$$

soit :

$$(3.27) \quad \frac{t - t_0}{2\theta} = (f^\circ + s) \left[(f^\circ + s - X_L^*)^{1/2} - f^{\circ 1/2} \right] - \frac{1}{3} (f^\circ + s - X_L^*)^{3/2} + \frac{1}{3} f^{\circ 3/2}$$

La comparaison entre la relation 3.27, la relation 3.18 et les enregistrements de température permet d'avoir un ordre de grandeur des inconnues h_c et s .

Deux applications du modèle sont exposées aux paragraphes 4.05 et 4.07.

3.09 - Conclusion

Le modèle de dissolution proposé dans ce chapitre est conçu de manière à correspondre aux caractéristiques du comportement de la charge en creuset froid inductif.

Une hypothèse y est originale : nous considérons que la surchauffe du bain est constante. La dissolution est supposée être contrôlée par la convection. Deux applications de ce modèle sont exposées au chapitre 4. Elles permettent d'avoir un ordre de grandeur du coefficient d'échange de soluté. Ce modèle ne tient pas compte de la variation d'enthalpie liée à certaines dissolutions.

CHAPITRE 4

LES ESSAIS D'ELABORATION D'ALLIAGES

4.01 - Dissolution d'une tige de niobium dans un bain de titane

Afin de quantifier les paramètres de la dissolution en creuset froid nous avons fait des essais de dissolution d'une tige de niobium dans un bain de titane liquide.

a - Installation expérimentale

Le creuset utilisé a une forme intérieure hémisphérique dans sa partie inférieure, de diamètre 60 mm, puis cylindrique sur 50 mm de haut. Il comporte 8 secteurs. Le diamètre du trou de coulée vaut 12 mm. Le doigt est sectorisé. L'inducteur comporte 6 spires.

Un vide de 10^{-3} mbar est effectué dans l'enceinte avant d'introduire l'argon jusqu'à une pression de 0.8 bar.

Un pyromètre optique bicolore relié à une centrale d'acquisition permet l'enregistrement en continu de la température à la surface de l'échantillon.

b - Caractéristiques électriques de l'essai

La fréquence choisie est 95 kHz. Nous avons choisi la fréquence la plus élevée possible afin de favoriser la stabilité de la position de la charge. La puissance électrique est constante au cours des essais, elle vaut 57 kW (puissance secteur).

c - La charge

Le niobium se présente sous la forme d'une barre de diamètre 5 mm, de hauteur 300 mm. Elle est maintenue en position fixe par une vis de serrage en haut de la tige. Elle est placée verticalement, dans l'axe du creuset, 1 mm au dessus du niveau du doigt comme l'indique la figure 4.01.

Le titane se présente sous forme de plaquettes de 48 mm par 14 mm, d'épaisseur variable entre 0.5 et 8 mm. Il est placé au fond du creuset avant l'expérience.

Nous avons fait varier la durée t de maintien du Nb dans le bain ainsi que la quantité de Ti.

d - Description d'un essai

Le suivi d'un essai se fait par observation visuelle et enregistrement de la température. Un de ces enregistrement est présenté sur la fig. 4.02. A l'instant $t = 0$ on injecte la puissance. Il faut compter environ 40 s avant que le titane soit complètement fondu et ait atteint la température correspondant à un état stable c'est à dire 100°C de surchauffe environ. Du fait des forces de répulsion le liquide adopte une forme particulière décrite par la fig. 4.03.

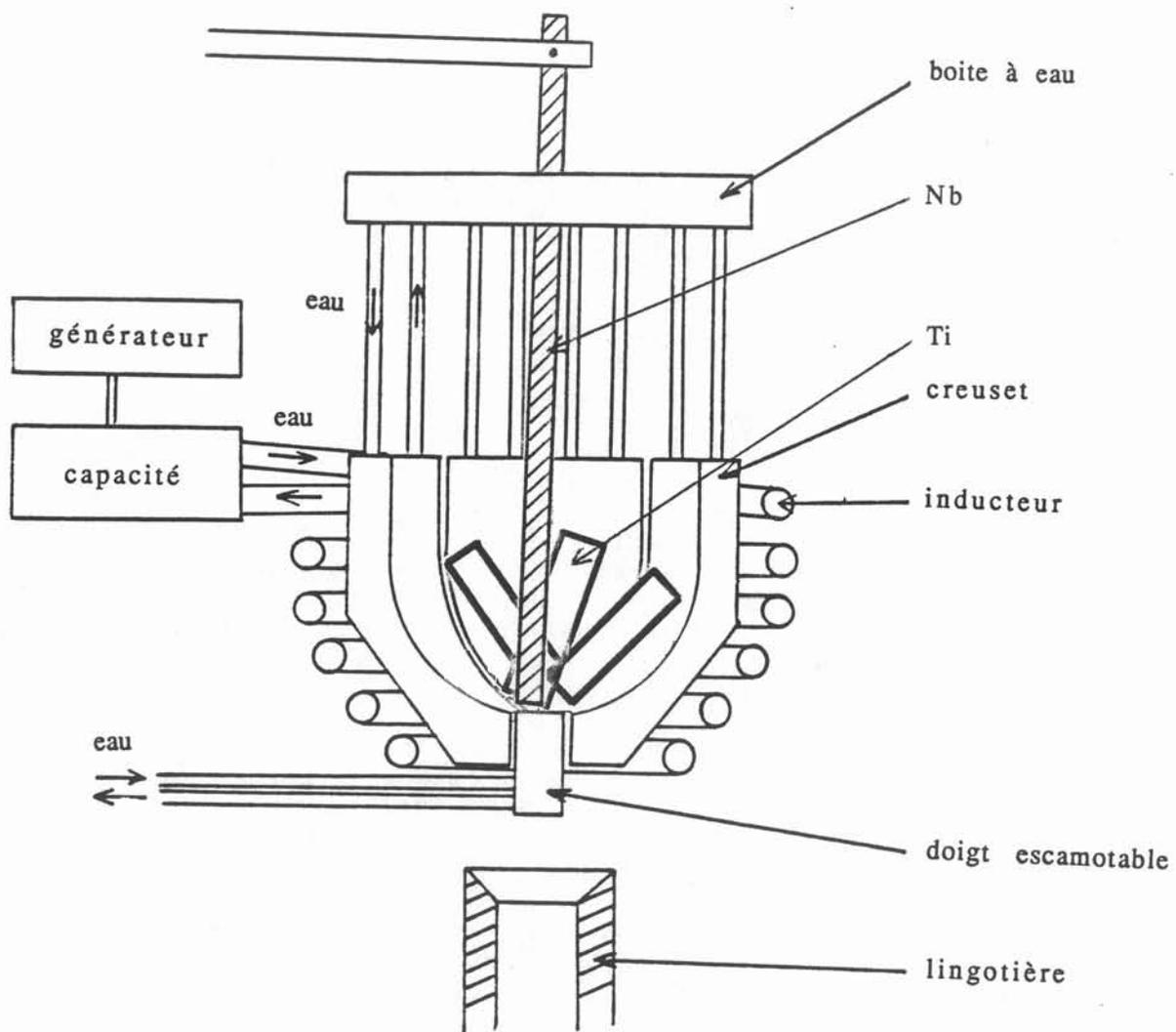


Fig. 4.01 - Schéma de l'installation

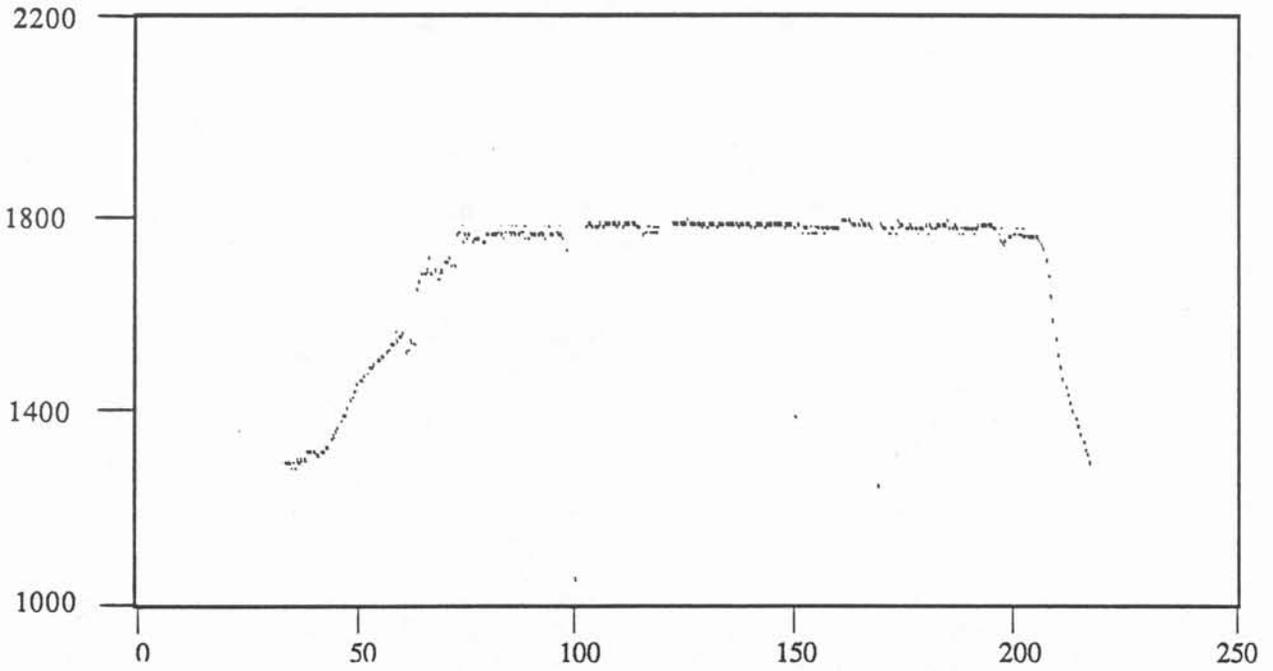


Fig. 4.02 - Enregistrement de température au cours de l'essai de dissolution D1

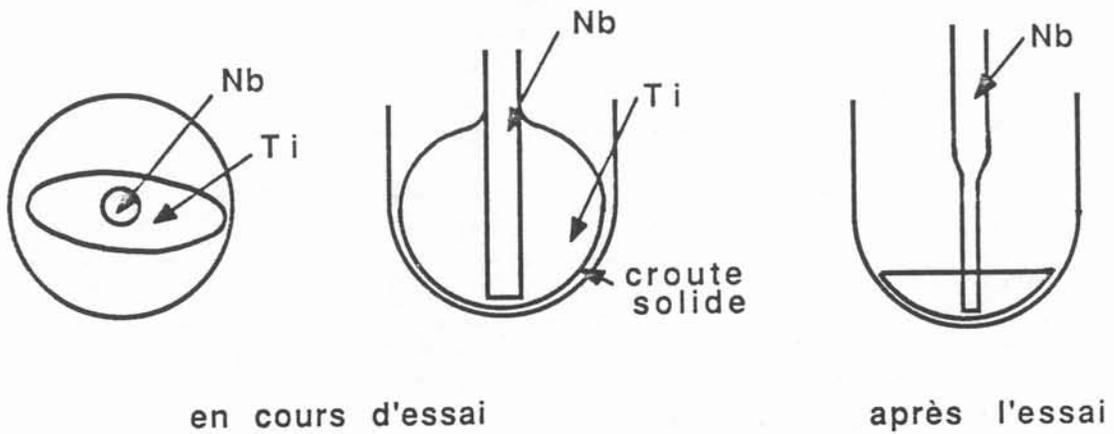


Fig. 4.03 - Forme des échantillons

Il remonte par capillarité le long de la tige de Nb et le démontage montre que durant l'essai une croûte solide était présente sur la surface en contact avec le creuset. Le brassage dans le bain semble assez virulent sans qu'il crée toutefois d'instabilité. Lorsque l'on coupe la puissance le liquide s'effondre au fond du creuset du fait de la suppression des forces de répulsion. Il fait apparaître la tige de Nb dont le diamètre a diminué.

L'échantillon est alors retiré. La quantité de niobium dissous dans le bain figé a été mesurée à la microsonde. Ce résultat est confirmé par une mesure géométrique du volume de la tige après dissolution. On suppose pour cela que le diamètre de la tige est constant sur toute la partie qui était immergée. Des coupes des échantillons justifient cette approximation.

On observe une légère croissance de la température du bain, suivie d'une légère décroissance (Fig. 4.02). La croissance correspond à une période durant laquelle la surchauffe reste constante, la température de fusion augmentant avec la teneur en Nb. La décroissance révèle un épaissement de la croûte solide en contact avec le creuset.

Nous avons fait quatre essais en faisant varier la quantité de titane. Les résultats relatifs à deux de ces essais sont consignés dans le tableau 4.01.

On remarque que la surchauffe du liquide obtenue au cours de l'essai 2 est inférieure à celle obtenue au cours de l'essai 1. Cela correspond au fait que le volume de liquide est plus faible, les conditions expérimentales sont moins bonnes pour la dissolution. La teneur en Nb obtenue est donc relativement beaucoup plus faible compte tenu de la durée de l'essai.

Ceci met en évidence l'importance capitale de la configuration géométrique de la charge.

Tableau 4.01 - Paramètres expérimentaux et résultats des essais

essai			D 1	D 2
masse de Ti		g	83	49
durée de maintien du Nb dans le Ti liquide		s	130	450
température maximum		° C	1870	1800
teneur en Nb du bain	moyenne	at %	3.5	4.3
	dendrites	at %	3.8	4.7
	matrice	at %	2.6	3.8
volume de Nb dissout	par mesure géométrique	cm ³	0.68	0.39
	d'après la teneur en Nb	cm ³	0.66	0.44
masse de Nb dissout	par mesure géométrique	g	6.1	3.5
	d'après la teneur en Nb	g	5.9	3.9

4.02 - Observations microscopiques

Les échantillons sont tronçonnés, polis et observés au microscope à balayage. Des mesures de composition sont faites à la microsonde.

Observation au coeur du bain trempé

Les alliages obtenus sont monophasés et homogènes et comportent de fines dendrites (100 μm environ). D'après l'analyse à la microsonde, leur composition varie continuellement des dendrites à la matrice. Les teneurs en Nb sont rapportées dans le tableau 4.01.

Observation à l'interface bain trempé - Nb infondu

Afin de dilater l'interface, les échantillons ont été tronçonnés suivant une surface faisant un angle aigu avec l'axe de la tige de Nb. L'intersection entre la tige et la surface de découpe est donc une ellipse.

Une observation au microscope à balayage fait apparaître une zone sans ségrégation dendritique autour de la tige (fig. 4.04). L'existence de cette zone s'explique de la façon suivante : lorsque l'on coupe la puissance électrique, la solidification débute localement au niveau de la tige de Nb pour trois raisons :

- le solide fournit des sites de cristallisation,
- la teneur en Nb donc la température de fusion augmente lorsque l'on se rapproche de la tige,
- le barreau constitue une fuite thermique.

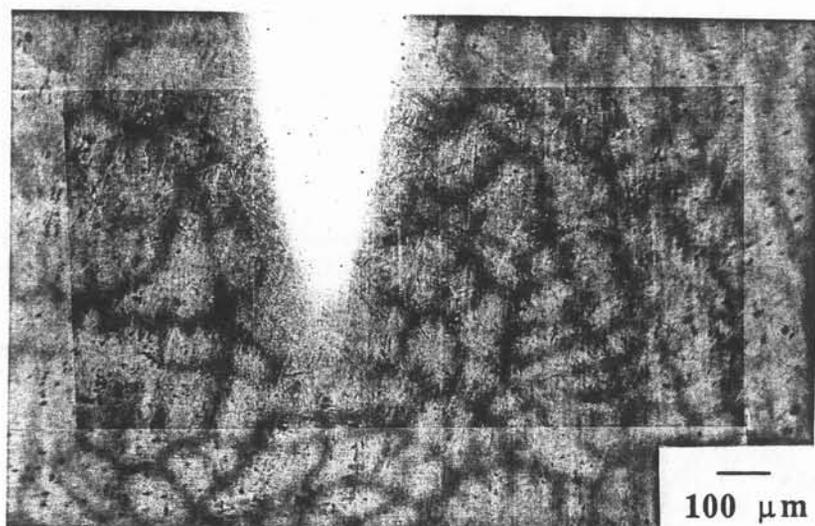


Fig. 4.04 - Micrographie à l'interface bain trempé - Nb infondu.
La zone claire correspond au niobium pur.

La vitesse d'avancement du front de solidification est nulle lorsque l'on coupe la puissance, elle augmente ensuite continuellement. Tant qu'elle est

inférieure à une valeur critique, le front de solidification est plan, il ne se forme pas de dendrites.

Il convient de noter toutefois que pour la majeure partie de l'échantillon, le refroidissement a pour origine essentielle le contact avec le creuset.

Les profils de concentration perpendiculaires à l'interface sont présentés sur les figures 4.05-a pour l'essai 1 et 4.05-b pour l'essai 2. Ils sont tracés le long du grand axe de l'ellipse que découpe la tige sur la surface d'observation. Pour retrouver le profil perpendiculaire à la surface de dissolution il convient donc de multiplier les abscisses par un facteur réducteur R égal au rapport des deux axes de l'ellipse :

$$\text{essai 1 : } R = \frac{1.55}{14} \qquad \text{essai 2 : } R = \frac{3.5}{16}$$

Le profil de concentration permet de mesurer :

- les épaisseurs des couches diffusives dans le liquide et dans le solide δ_L et δ_S
- les gradients de concentration à l'interface coté liquide et coté solide $(\partial C/\partial z)_{*,L}$ et $(\partial C/\partial z)_{*,S}$

Les flux de soluté dans le liquide et dans le solide sont alors donnés par les équations :

$$J_L = D_L \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{*,L}$$

$$J_S = D_S \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{*,S}$$

C est normalement en mole m^{-3} de sorte que le flux est un flux molaire surfacique.

La principale incertitude réside en la position z_0 de l'interface à l'origine de la cristallisation. Il est en effet difficile d'apprécier sur les courbes une rupture dans la continuité correspondant à un changement de régime. Nous avons choisi de faire correspondre z_0 avec la valeur de z pour laquelle la concentration est celle de la courbe du solidus pour la température du bain à la fin de l'essai. Cette valeur reste imprécise dans la mesure où le bain n'est pas isotherme.

$$D_L = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \qquad \text{d'après [18]}$$

$$D_S = 9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \qquad \text{d'après [17]}$$

Les valeurs de J_L et J_S calculées à partir des mesures expérimentales sont consignés dans le tableau 4.02.

Elles mettent en évidence le fait que J_S est beaucoup plus faible que J_L .

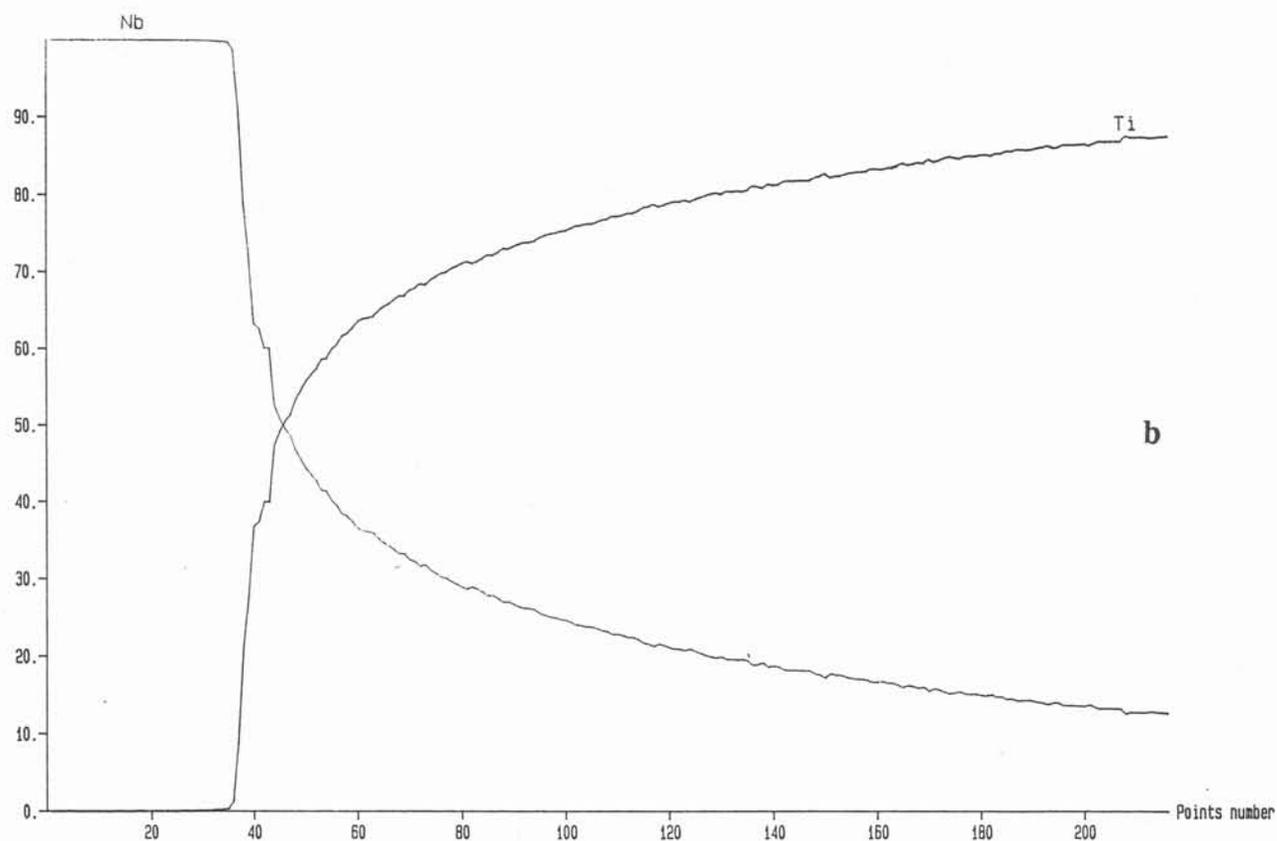
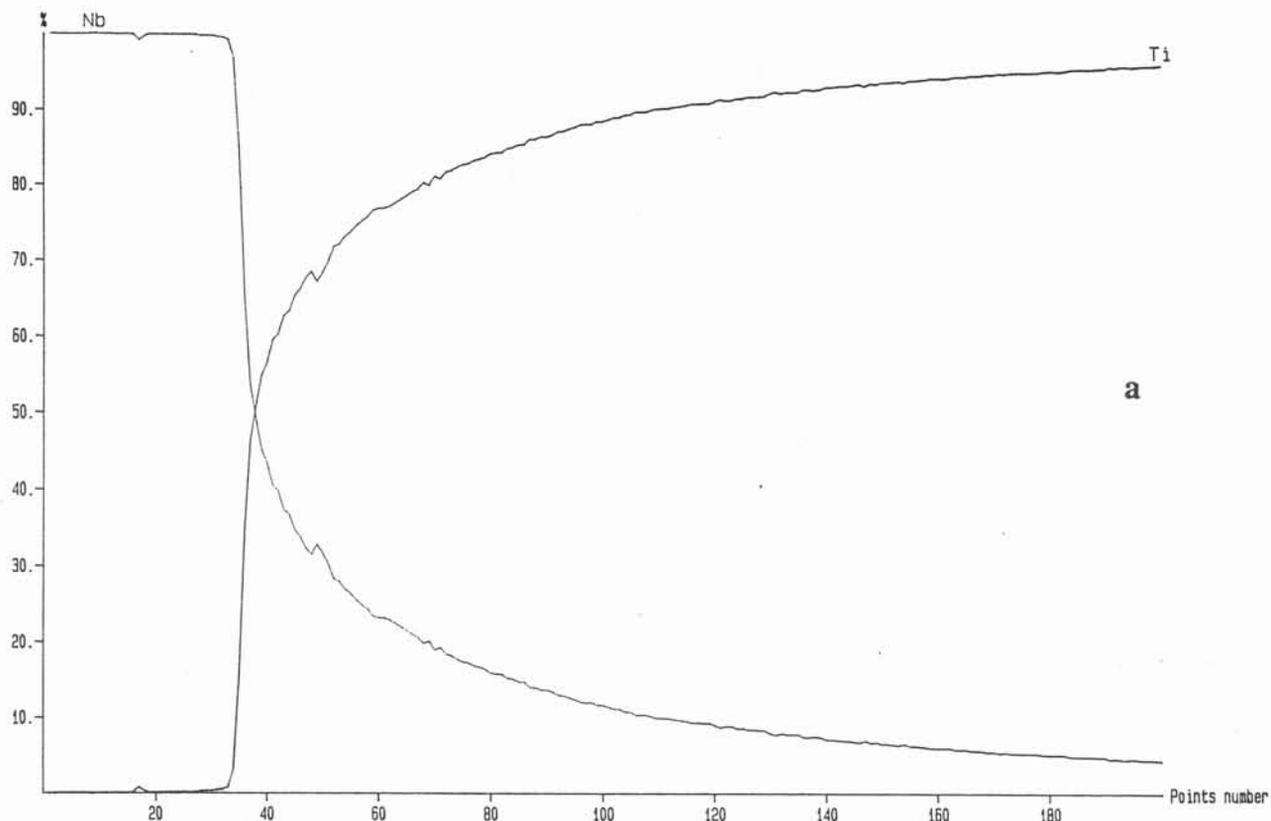


Fig. 4.05 - Profils de concentration perpendiculaires à l'interface bain trempé-Nb infondu
a : pour l'essai 1, b : pour l'essai 2.

Tableau 4.02 - Mesures sur les profils de concentration (V_{MS} est le volume molaire du solide).

essai		D1	D2
δ_L	μm	1.3	6.8
δ_S	μm	0.4	1.1
$(\frac{\partial C}{\partial z})_{*L}$	μm^{-1}	0.38	0.07
$(\frac{\partial C}{\partial z})_{*S}$	μm^{-1}	1.15	0.44
$V_{MS} J_L$	mms^{-1}	1.9	0.4
$V_{MS} J_S$	mms^{-1}	$1 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^{-5}$

Du côté solide le profil correspond à la configuration au cours de la dissolution. Par contre ce n'est pas vrai du côté liquide. En effet la cristallisation provoque un réarrangement des atomes de soluté. Il s'agit donc d'un état local (20 μm environ) correspondant à un profil de cristallisation.

Au cours de la cristallisation, le front de solidification se déplace à la vitesse V fonction du temps. Les valeurs des concentrations à l'interface dans le solide et le liquide C_S^* et C_L^* suivent respectivement les courbes de solidus et de liquidus.

La solidification d'une couche d'épaisseur dz peut être schématisée sur la profil des concentrations comme l'indique la figure 4.06.

La pente du profil de concentration dans le liquide à l'interface de cristallisation vaut :

$$\frac{\partial C_L}{\partial z} = \frac{V}{D_L} (C_L^* - C_S^*)$$

car le mécanisme mis en oeuvre est essentiellement diffusif. Par contre le profil mesuré à la microsonde est $C_S^*(z)$ tel qu'il résulte de la cristallisation. Le bilan de matière ne permet pas de déterminer l'allure du profil après la cristallisation car les variables C_L^* , z et V ne sont pas séparables.

4.03 - Calcul des paramètres de dissolution

A partir des valeurs de la concentration au coeur du bain, on peut calculer pour les deux essais précédents une valeur moyenne J du flux de dissolution, le coefficient d'échange h_c et l'épaisseur de la couche diffusive δ .

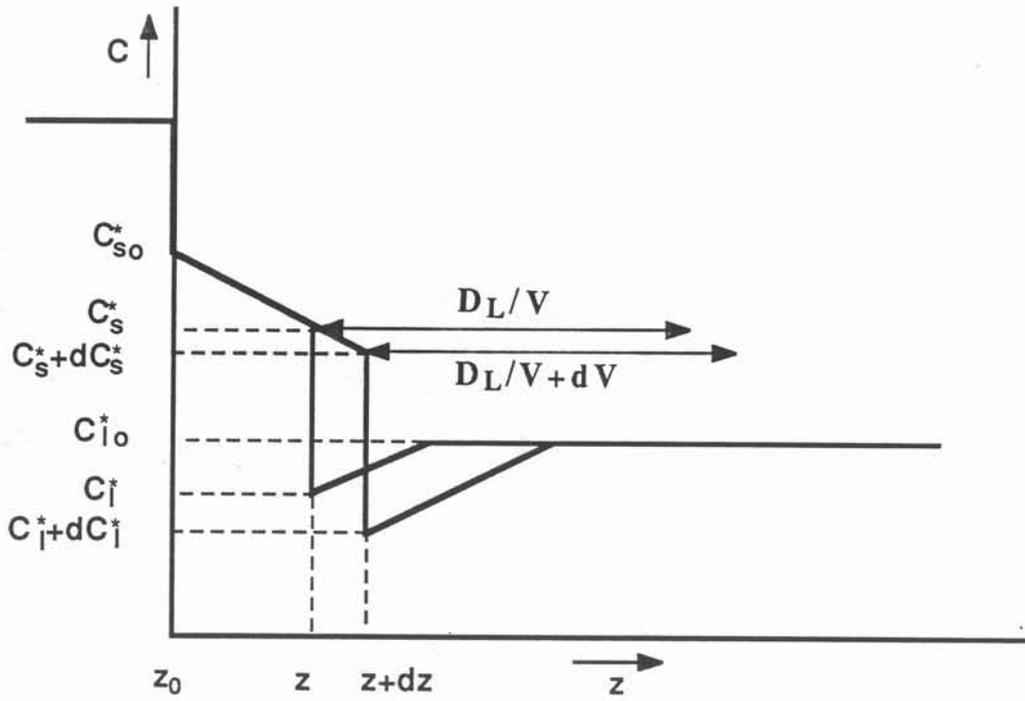


Fig. 4.06 - Profil de concentration au cours de la cristallisation lors du refroidissement

Nous considérons que la surface d'échange entre le solide et le bain est plane dans la mesure où δ/r est faible (r : rayon de la partie immergée de la tige de Nb à l'instant t). La vitesse d'avancement du front V s'écrit alors $V = \Delta r/\Delta t$

Δt = durée de l'essai

Δr : variation du rayon de la partie immergée de la tige de Nb

A l'interface le bilan de soluté s'écrit :

$$V(C_L^* - C_S^*) = J_L + J_S$$

On néglige le flux de diffusion dans le solide. h_c et δ sont alors définis dans l'approximation des échanges convectifs par les équations suivantes :

$$J_S + J_L = J$$

$$J = h_c(C_L^* - C_b)$$

$$\delta = \frac{D_L}{h_c}$$

Les valeurs de $C_L^* - C_S^*$ et $C_L^* - C_b$ sont lues sur le diagramme de phase de Massalski [22] (cf figure 4.07). Celui de Hansen [23] (cf figure 4.08) donne des valeurs tout à fait différentes pour ce qui est de la courbe du liquidus. Nous observons un bain liquide qui serait à moitié solide si l'on se référait à Hansen. Les courbes du solidus des deux diagrammes sont à peu près les mêmes. Celle de Hansen s'appuie sur des valeurs expérimentales. La valeur de T_{Ti} varie suivant les auteurs: 1670°C pour Massalski, 1685°C pour Smithells [24], 1720°C pour Hansen.

Les valeurs de $C_L^* - C_S^*$ et $C_L^* - C_b$ utilisées pour le calcul sont des moyennes entre le début et la fin de l'essai. Aux valeurs mesurées de la température à chacun de ces instants correspondent des valeurs de C_L^* et C_S^* sur les courbes du liquidus et du solidus. C_b au début de l'essai est nulle, C_b à la fin de l'essai est mesurée par la microsonde.

Les valeurs obtenues pour les différents paramètres sont consignées dans le tableau 4.03. Comparons ces valeurs à celles mesurées sur le profil de concentration :

1) La couche diffusive dans le liquide lors de la dissolution est beaucoup plus étendue que la couche diffusive dans le liquide lors de la solidification de l'échantillon

2) Le flux de dissolution moyen est beaucoup plus grand que le flux de diffusion dans le solide : d'un facteur 74 pour l'essai 1 et d'un facteur 23 pour l'essai 2. Il est donc légitime de négliger le flux de diffusion dans le solide.

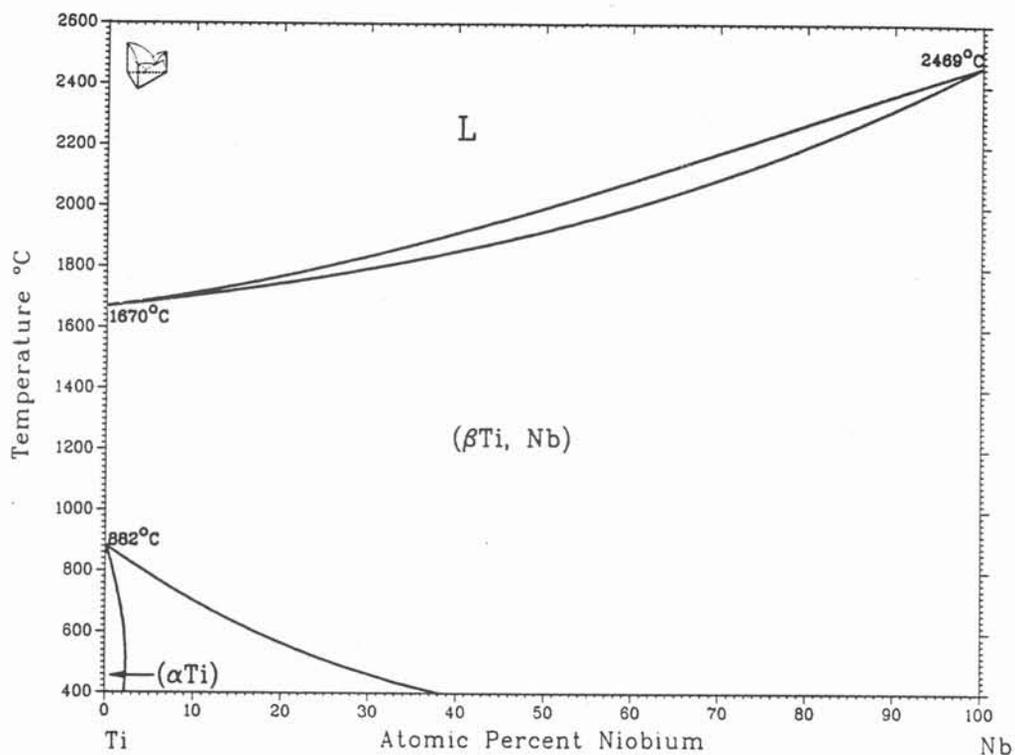


Fig. 4.07 - Diagramme de phase Nb-Ti d'après Massalski [22].

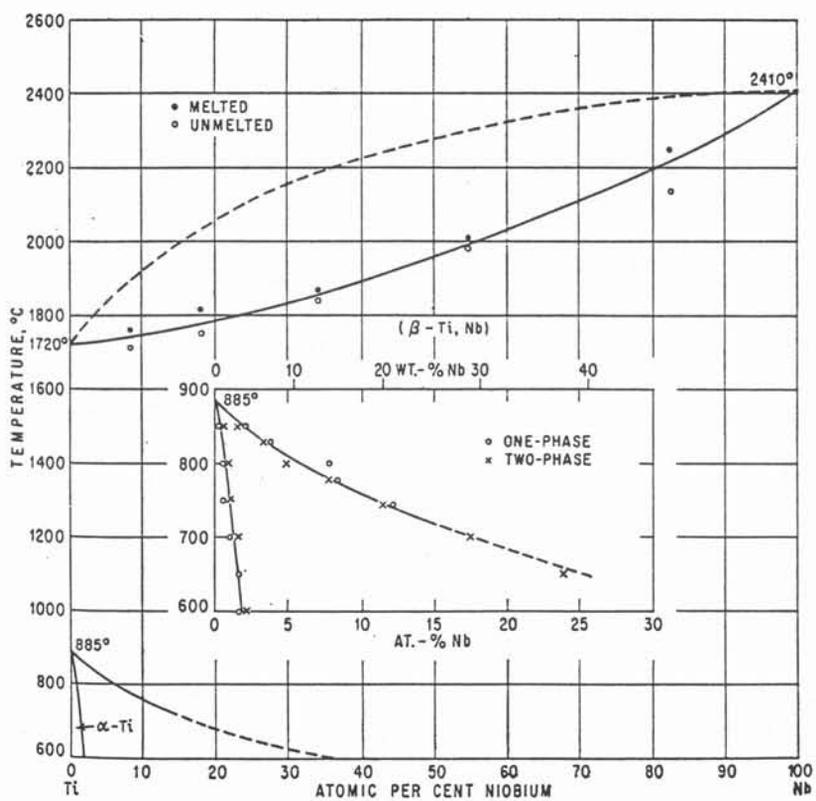


Fig. 4.08 - Diagramme de phase Nb-Ti d'après Hansen [23].

Tableau 4.03 - Valeurs expérimentales des paramètres de dissolution calculés à partir de la concentration au coeur du bain.

essai			D1	D2
durée de l'essai	Δt	s	130	450
variation du rayon	Δr	μm	1610	1040
V		μms^{-1}	12.38	2.31
$(C_L^* - C_S^*)$ moyen			0.06	0.04
$V_{MS} J$ moyen		μms^{-1}	0.74	0.09
$(C_L^* - C_b)$ moyen			0.25	0.14
coefficient d'échange	h_c	μms^{-1}	2.96	0.66
couche diffusive	δ	mm	1.7	7.6

4.04 - Application du modèle à la dissolution des barreaux de niobium

Le modèle de dissolution décrit au paragraphe 3.08 permet de calculer a priori pour les deux essais le coefficient d'échange h_c .

Nous discutons d'abord les hypothèses sur lesquelles s'appuie le modèle.

a - Nous avons montré au paragraphe 4.03, que le flux de diffusion dans le solide est négligeable par rapport au flux de diffusion dans le liquide.

b - L'hypothèse de la surchauffe constante n'est pas vérifiée. Les enregistrements de température révèlent en effet une décroissance de la température consécutive à la formation d'une croûte de métal solide au niveau du contact avec le creuset.

c - La valeur mesurée de la surchauffe est petite par rapport à $T_{Nb} - T_{Ti}$ et la teneur en Nb du bain reste faible. Cependant X_L^* est compris entre 0.05 et 0.26. Nous appliquons tout de même l'approximation $X_L^* \ll 1$ décrite à la fin du paragraphe 3.08

d - Le système n'est pas isotherme : la température est plus faible près du creuset et de la tige de Nb car ils constituent une fuite thermique. Nous faisons donc le calcul pour plusieurs températures.

L'équation 3.27 est une relation entre t et X_L^* . Elle fait intervenir les paramètres s et h_c où :

$$s = \Delta T / (T_{Nb} - T_{Ti})$$

$$(3.27) \quad t = 2\theta \left[(f^\circ + s)(y - y_0) - \frac{1}{3} (y^3 - y_0^3) \right]$$

$$\text{avec} \quad \theta = \frac{V_{MS}^{1/2} (T_{Nb} - T_{Ti})^2 (1 - f^\circ) n_0^{1/2}}{2\pi^{1/2} l^{1/2}} \frac{\alpha}{h_c s}$$

$$y^2 = f^\circ + s - X_L^* \quad \text{et} \quad y_0^2 = f^\circ$$

$$V_{MS} = 11.9 \text{ cm}^3$$

D'après le diagramme de phase de Massalski [22] présenté sur la figure 4.07 :

$$T_{Ti} = 1670 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{Nb} = 2469 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\alpha = -6 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$$

Si on se référait au diagramme de Hansen [23] présenté sur la figure 4.08, α serait trois fois supérieur. Nous avons choisi le diagramme de Massalski pour la raison invoquée au paragraphe 4.03.

Les valeurs des paramètres nécessaires au calcul ainsi que les résultats sont consignés dans le tableau 4.04. Nous avons choisi trois valeurs de la surchauffe pour chacun des essais.

D'après le modèle h_c augmente quand la surchauffe diminue.

En effet le moteur de la dissolution est l'écart entre la température du bain et T_{Nb} . Quand ΔT augmente, cet écart diminue ainsi que l'échange de soluté, donc h_c . En pratique quand la surchauffe augmente, le brassage augmente, tendant à élever h_c . Cet effet qui s'ajoute au premier n'est pas pris en compte par le modèle.

Par rapport au calcul effectué au paragraphe 4.03, le présent calcul tient compte des variations de la vitesse de dissolution et des concentrations entre le début et la fin de l'opération. Le précédent calcul avait adopté des valeurs moyennes pour ces paramètres. Les deux calculs ne sont pas fondamentalement différents.

Les valeurs de h_c calculées d'après le modèle sont environ deux fois supérieures à celles obtenues expérimentalement. Ceci correspond au fait que la température est mesurée à la surface de l'échantillon. Or elle est supérieure à l'intérieur de la charge. On observe que les valeurs de h_c obtenues pour l'essai D1 sont 5 fois supérieures à celles obtenues pour l'essai D2. Ceci correspond au fait que la quantité de liquide est plus importante pour le premier essai.

Tableau 4.04 - Paramètres et résultats du calcul par la modélisation

essai		D1			D2		
n_a^o	moles	0.064			0.056		
n_b^o	moles	1.73			1.02		
f^o		0.036			0.052		
l	cm	3.85			3.4		
$-\theta h_c s$	m moles ^{1/2}	2.45 10 ⁻³			1.99 10 ⁻³		
y^2		0.001			0.009		
y_0^2		0.036			0.052		
t	s	130			450		
ΔT	°C	180	100	50	100	50	10
s		0.225	0.125	0.063	0.125	0.063	0.013
X_L^*		0.26	0.16	0.098	0.168	0.106	0.056
h_c	μms^{-1}	6.53	6.94	8.38	1.42	1.55	3.45
h_c (valeur expérimentale)	μms^{-1}	2.96			0.66		

4.05 - Essais d'élaboration d'alliages à base niobium

Nous avons fait une série d'essais dans le but d'élaborer l'alliage dont la composition en poids est :

Nb : 54.7 %
 Ti : 36.2 %
 Al : 9.1 %

Nous avons essayé trois voies différentes représentées par les trois trajectoires indiquées sur le plan des compositions des alliages Nb-Ti-Al (figure 4.09)

voie 1 : fusion du Nb, addition de Ti puis de Al.

voie 2 : dissolution d'une partie du Nb dans le Ti, puis déplacement le long d'une isotherme par additions simultanées de Al et Nb.

voie 3 : fusion du Ti, addition de Al, puis dissolution de Nb dans l'alliage Ti-Al.

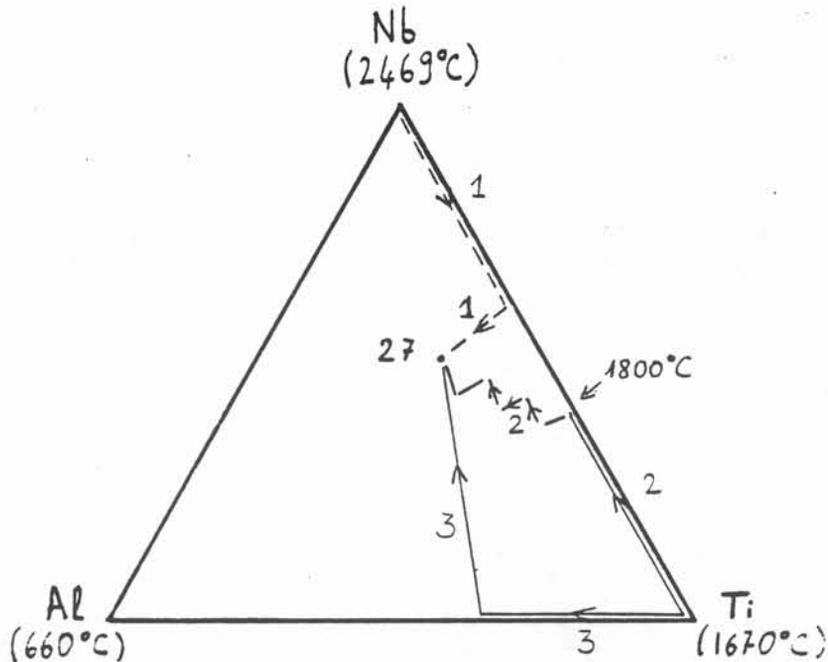


Fig. 4.09 - Diagramme des compositions Nb-Ti-Al avec les trois trajectoires envisagées pour l'élaboration de l'alliage 27. En traits pleins sont indiquées celles réalisées expérimentalement.

La voie 3 est la seule par laquelle nous avons pu atteindre l'alliage choisi. Nous allons donc détailler les étapes lui correspondant puis nous développerons les problèmes rencontrés dans les autres cas.

Les essais sont réalisés sur l'installation décrite au paragraphe 4.01. Un distributeur a été mis en place au dessus du creuset. Il permet l'addition de granulés de petite taille au cours d'un essai. Un sas le relie à l'extérieur, ce qui permet de ne pas polluer l'atmosphère de l'enceinte. Un schéma de l'installation est présenté sur la figure 4.10.

La puissance électrique est la même pour tous les essais, 55 kW (puissance secteur). La fréquence choisie est 32 kHz.

La matière première se présente sous la forme suivante :

- Ti : plaquettes 40 x 15 x 1 à 5 mm
- Al : pastilles de 1 g environ, de diamètre 10 mm
- Nb : granulés de 1 à 5 g pour les voies 2 et 3, morceau massif pour la voie 1.

a - Voie 3 détaillée

Le détail des différentes étapes est récapitulé dans le tableau 4.05. Entre deux étapes il faut compter un minimum de 45 mm correspondant au démontage et à l'établissement du vide dans l'enceinte.

Les étapes 2 et 3 d'homogénéisation n'étaient pas nécessaires. Elles auraient pu être confondues avec les suivantes.

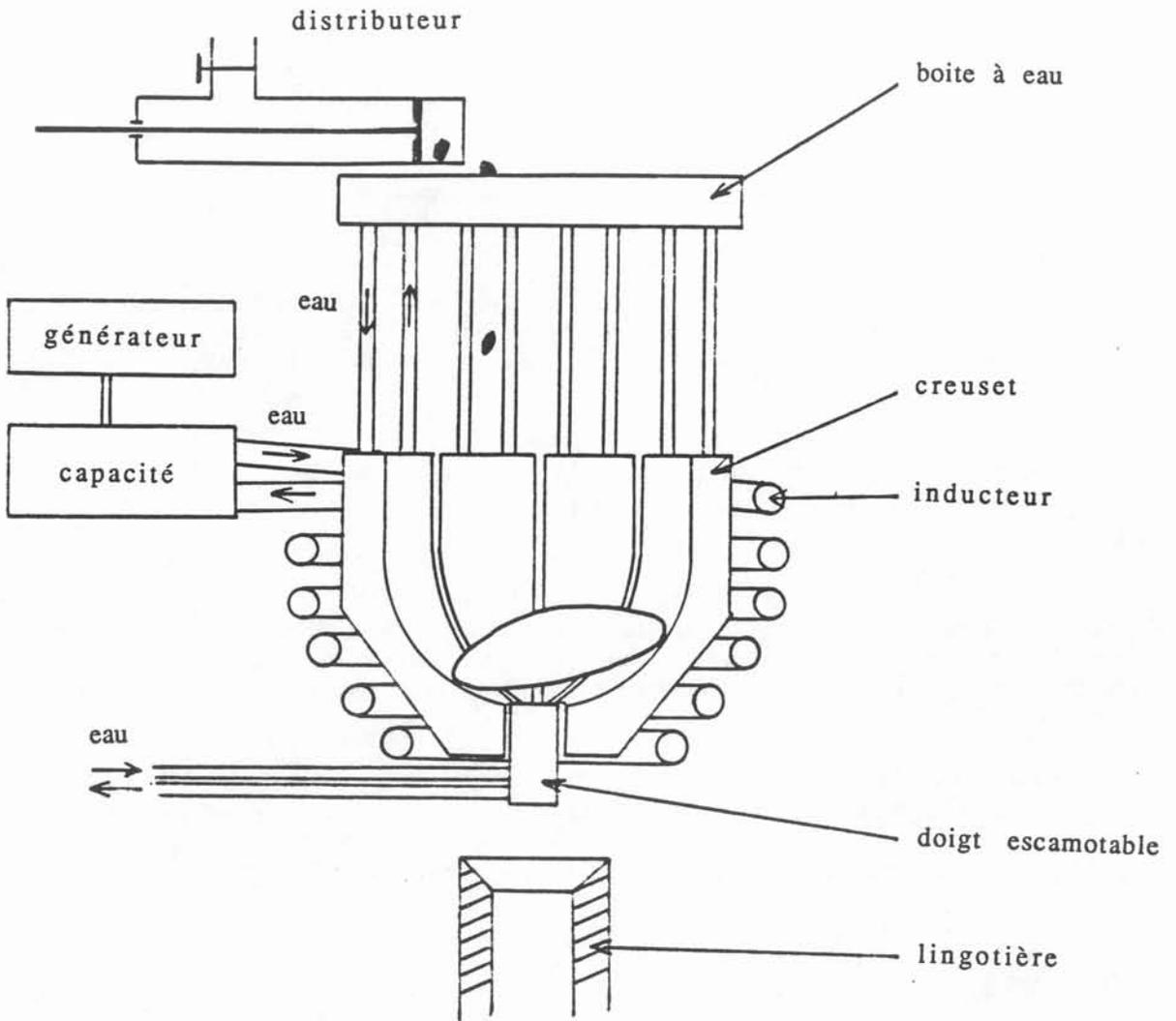


Fig. 4.10 - Schéma de l'installation

Tableau 4.05 - Les différentes étapes correspondant à la voie 3

Etape	Fonction	Charge	Durée	Température
		g	m n	°C
1	fusion Ti addition Al	Ti : 80 Al : 20.1	12	1650 à 1720 instable
2	homogénéisation	Ti-Al 100.1	3	1650 à 1720 instable
3	homogénéisation	Ti-Al 100.1	3	1700
4	addition de Nb	Ti-Al : 52.9 Nb : 13	8	1650 ↗ 1740 ↘ 1700
5	addition de Nb	Ti-Al-Nb : 65.9 Nb : 42.9	16	1740 ↗ 1800 ↘ 1630
6	addition de Nb	Ti-Al-Nb : 108.8 Nb : 8.1	5	1880 ↘ 1750
7	dissolution de Nb homogénéisation	Ti-Al-Nb : 116.9	4	1940 ↘ 1700
8	dissolution de Nb homogénéisation	Ti-Al-Nb : 116.9	5	1910 ↘ 1710
9	dissolution de Nb homogénéisation	Ti-Al-Nb : 116.9	5	1950 ↘ 1700
10	dissolution de Nb homogénéisation	Ti-Al-Nb : 116.9	4	1940 ↘ 1720

On observe un léger dégagement de fumée au cours des étapes 5 à 10. L'échantillon présente un aspect de surface de plus en plus propre au fur et à mesure des fusions.

Températures : l'augmentation de température lorsque l'on passe d'une étape à l'autre (4 à 10) correspond vraisemblablement à l'augmentation de la température du liquidus de l'alliage. Les décroissances de température observées à la fin des étapes 4 et 5 et au cours des étapes 6 à 10 sont signe de la solidification progressive de l'échantillon : compte tenu de sa température de liquidus, de sa tension superficielle et de sa masse volumique, l'échantillon ne peut être maintenu à l'état liquide.

L'alliage obtenu ne comporte pas d'infondu. Il est monophasé et de structure uniforme. Il comporte de fines dendrites (10 à 20 μm). D'après l'analyse à la microsonde, sa composition varie continument des dendrites à l'espace interdendritique :

	Nb	60.8 %		Nb	49.9 %	
de	Ti	32.4 %	à	Ti	8.8 %	en poids
	Al	6.8 %		Al	41.2 %	

Les deux principaux inconvénients de cette voie sont les suivants :

- La tension superficielle de Al est beaucoup plus faible que celles de Ti ou de Nb, par conséquent ajouter Al dès le début diminue pour toute la suite la tension superficielle de l'alliage donc les effets de confinement.
- La dissolution de Nb se fait dans un bain à faible température, elle est donc lente.

b - Voie 1. Fusion de Nb, addition de Ti puis de Al.

Cette voie est en principe la plus intéressante car la fusion d'un échantillon lorsqu'elle est possible dure moins d'une minute et les dissolutions de Ti et de Al dans Nb sont très rapides. De plus, Al restant peu de temps à l'état liquide, son évaporation est faible.

Nous n'avons pas pu appliquer cette méthode car, dans sa configuration actuelle, l'installation ne permet de fondre que partiellement le niobium.

c - Voie 2 - Dissolution de Nb dans Ti.

Trois essais ont été réalisés en vue d'estimer les possibilités de dissoudre des granulés de Nb dans Ti liquide. Dans le tableau 4.06 sont indiquées les différentes étapes de chaque essai et leurs conditions expérimentales.

Pour l'essai 1, Nb est placé dès le départ dans le creuset. Pour les essais 2 et 3, il est ajouté à Ti granulé par granulé.

Pour les essais 1 et 2, l'état liquide n'est pas stable. Après une fusion partielle on observe une solidification progressive, des vagues régulièrement espacées de 0.5 mm se forment à la surface de l'échantillon. Elles correspondent à une cristallisation dendritique colonnaire. Il reste des infondus de Nb qui apparaissent à la surface du liquide lorsque celui-ci s'affaisse quand on coupe la puissance.

Pour l'essai 3 nous avons dissous la quantité de niobium limite au delà de laquelle l'état liquide n'est plus stable. Cette composition correspond à une température de fusion de 1800°C environ.

Les essais 1 et 2 prouvent qu'il n'est pas possible, dans notre installation et à cette fréquence (32 kHz) de dissoudre directement dans le titane tout le niobium nécessaire à l'élaboration de l'alliage car l'état liquide est très vite instable.

L'essai 3 indique que l'état liquide est instable à partir de 40 % en poids de Nb dissous dans le titane environ. Ceci correspond à une température de fusion de l'ordre de 1800°C.

Nous pouvons faire une estimation de la durée de dissolution compte tenu des essais du paragraphe 4.03. Les vitesses de dissolution obtenues étaient 2 et 12 $\mu\text{m s}^{-1}$. Ici la longueur caractéristique d'un granulé de Nb est 5 mm. La durée nécessaire à la dissolution serait donc comprise entre 3 mn et 18 mn.

Le principal problème posé par cette voie est que nous ne pouvons pas maintenir la charge liquide suffisamment longtemps pour que la dissolution soit totale. Ce problème est inhérent à tous les creusets froids, inductifs ou non. Il oblige à arrêter l'essai pour retourner la charge.

Tableau 4.06 - Les essais de dissolution du Nb dans Ti

essai	étape	charge		durée	température
			g		
C1	1	Ti	54.05	3	1850 ↗ 1980
		+Nb	63.42		
	2	TiNb	117.47	6	1900 ↗ 1990
	3	Ti Nb	135.65	7	1900 ↗ 1980 ↘ 1970
C2	1	Ti	25.4	9	1750 ↗ 1925 ↘ 1850
		+Nb	38.45		
	2	TiNb	63.85	5.5	1875 ↗ 2000 ↘ 1960
	3	TiNb	63.85	5	1950 ↗ 2025 ↘ 1950
C3	1	Ti	40.32	17	1775 ↗ 1900 ↘ 1850
		+Nb	25.97		
	2	TiNb	66.29	3	1800 ↗ 1850 ↘ 1820

La voie 2 consiste en :

- la dissolution d'une partie du Nb dans le Ti correspondant à l'essai C3,
- puis le déplacement le long d'une isotherme 1800°C par additions simultanées de Al et Nb.

Cette deuxième phase du procédé n'a pas été possible dans les conditions expérimentales que nous avons essayées parce que lorsqu'une pastille d'aluminium tombe dans la zone à fort champ magnétique, elle est lévitée et projetée contre un secteur du creuset où elle fond. Elle ne se mélange pas au reste du liquide. Ce problème pourrait être résolu par un changement de fréquence, ou

par un changement du mode d'alimentation en Al, par exemple alimentation par une tige ou par granulés plus fins.

Cette voie est plus intéressante que la voie 3 parce que l'addition d'aluminium se faisant plus tard, la dissolution du Nb se fait dans un bain à plus haute température, elle est donc plus rapide. Par ailleurs la tension superficielle est plus élevée, donc le bain serait plus stable.

d - Conclusion

Ces essais montrent que la technique du chauffage par induction électromagnétique en creuset froid permet d'élaborer des alliages à base niobium. Toutefois, des problèmes importants sont à régler :

1. l'optimisation de la fréquence pour permettre une meilleure stabilité de la position de la charge qui apparait finalement comme limitant la température maximum atteinte.
2. Une modification de la procédure d'introduction des additions afin de diminuer le nombre d'étapes.

4.06 - Elaboration d'alliages Al-Zr

Nous présentons dans ce paragraphe des essais d'élaboration en creuset froid d'alliages Al-Zr à forte teneur en Al.

Cette étude a permis de dégager des comportements caractéristiques de l'élaboration d'alliages à fortes interactions thermodynamiques. Elle a fait partie du rapport de DEA de Jean Marc Bouillon.

Deux voies d'élaboration ont été envisagées. Elles sont :

voie A : Dissolution de Zr dans Al liquide.

voie B : Fusion de Zr, addition fractionnée de Al en vue d'effectuer une dilution progressive.

Nous détaillons tout d'abord les essais effectués, puis nous rapportons les observations visuelles et microscopiques des échantillons. Enfin nous discutons la méthode utilisée.

Le diagramme de phase Al-Zr d'après Massalski [25] est présenté sur la figure 4.11.

a - Conditions techniques

Les essais sont réalisés sur une installation semblable à celle décrite au paragraphe 4.01. Elle en diffère au niveau de l'inducteur qui comporte ici 5 spires et de la fréquence qui vaut 92 kHz.

Les matériaux utilisés se présentant sous la forme suivante :

Al : lingots de nuance 1050 Pechiney, contenant 0.10 % de Si en poids et 0.30 % de Fe.

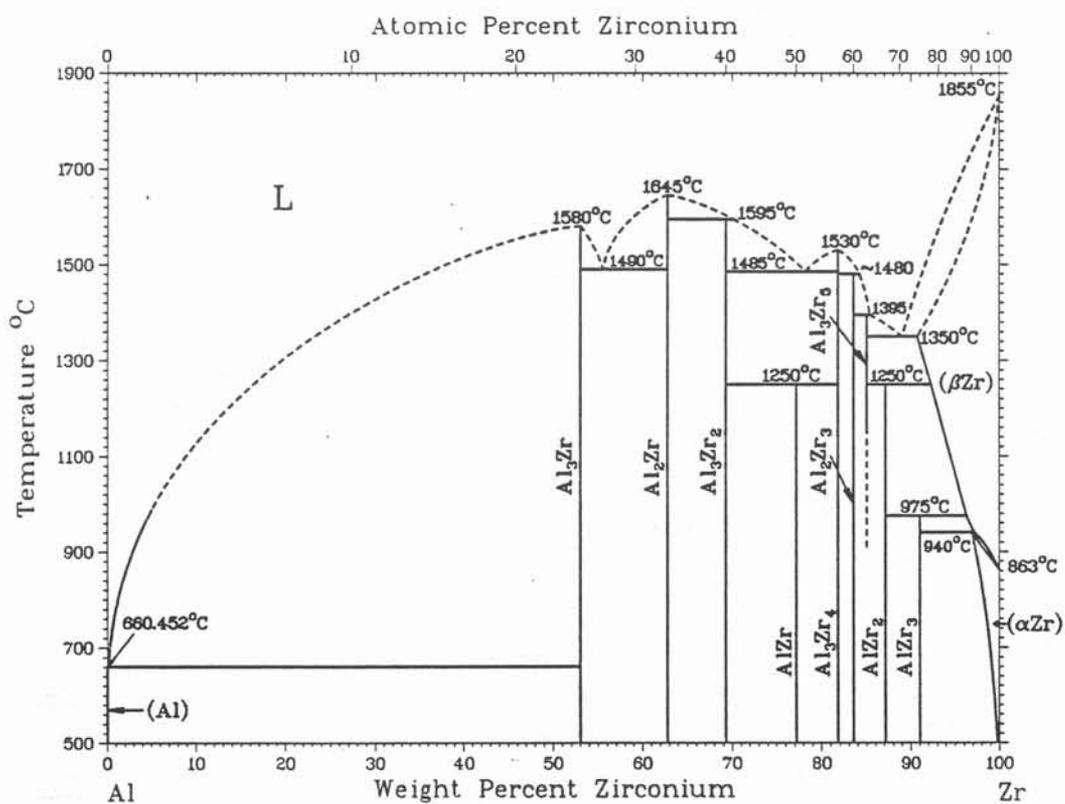


Fig. 4.11 - Diagramme de phase Al-Zr d'après Massalski [25]

Zr : barreau de diamètre 20 mm fourni par CEZUS, il s'agit de ZrD élaboré par procédé Kroll, déhafnié, contenant 100 ppm de Fe et plus de 100 ppm d'oxygène dissout.

b - La voie A

Nous avons initialement tenté la solution a priori la plus simple, la dissolution directe de Zr dans un bain d'Al. La composition visée est 0.44 at % de Zr. Nous avons mené deux essais qui diffèrent par la forme de Zr solide. Le détail des paramètres expérimentaux des essais est précisé dans le tableau 4.07.

Tableau 4.07 - Paramètres expérimentaux des essais A1 et A2.

essai		A 1	A 2
composition visée	at %	0.44	0.44
masse d'Al	g	105	103
masse de Zr	g	1.6	1.6
forme du Zr		1 disque \varnothing 20 mm	10 morceaux
puissance électrique au secteur	kW	42.3	47.5
durée nécessaire à la fusion de Al	m n	6	5
durée totale de l'essai	m n	16	15

Pour l'essai A1, quelques minutes se sont écoulées entre la fusion totale de Al et l'immersion de Zr dans Al. L'échantillon est solidifié dans le creuset. Par contre pour l'essai A2 l'échantillon est coulé dans la lingotière.

c - La voie B

La dissolution de Zr solide dans Al liquide s'avérant très lente, nous avons tenté de fondre d'abord Zr et d'introduire progressivement Al. Les paramètres expérimentaux correspondant aux différents essais sont consignés dans le tableau 4.08.

Tableau 4.08 - Paramètres expérimentaux des essais correspondant à la voie B.

Essai			B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8
avant addition d'Al	masse de la charge	g	57.77	67.41	50.41	49.34	61.77	73.01
	teneur en Zr	at %	100	100	64	32.4	22.4	17.5
	durée de la fusion	m n	5	6	2	3	1.5	10
	température	°C	1400 ↗ 1950	1450 ↗ 2000	1520	1620	1580	1400 ↘ 1380
	puissance électrique au secteur	kW	7.5 ↗ 22	12 ↗ 29	22	23	22	21 ↗ 41
masse d'Al ajouté		g	51.28	11.22	13.77	12.43	11.24	0
après addition d'Al	teneur en Zr	at %	25	64	32.4	22.4	17.5	
	durée de la fusion	m n	1.5	5	5	5.5	10.5	
	température	°C	1220	1550	1450	1490 ↘ 1450	1390/1330	
	puissance électrique au secteur	kW	22	29	22	23	22 ↗ 35	

d - Observation des échantillons

Les échantillons sont tronçonnés et polis. Certains d'entre eux sont observés au MEB et des analyses semi quantitatives de la teneur en Zr sont faites.

Echantillon A1 :

La surface de l'échantillon bleutée indique qu'une partie de Zr a été dissoute. Une coupe de l'échantillon fait apparaître deux infondus dont la taille suggère qu'une importante partie de Zr a été dissoute. Les infondus se situent au fond du creuset.

Echantillon A2 :

Une coupe révèle des infondus rassemblés au fond du lingot. Vu leur taille Zr n'a pratiquement pas été dissous.

Echantillon B3 :

Sur une coupe de l'échantillon, on observe 2 zones correspondant à du Zr pur et à Al contenant un petit peu de Zr (cf fig. 4.12). Ceci indique que la quantité d'Al ajouté est trop importante. Au contact de l'Al, le Zr s'est figé en épousant la forme

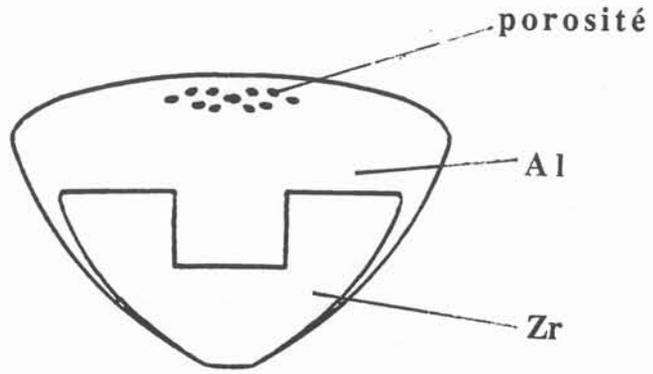


Fig. 4.12 - Coupe de l'échantillon B3.

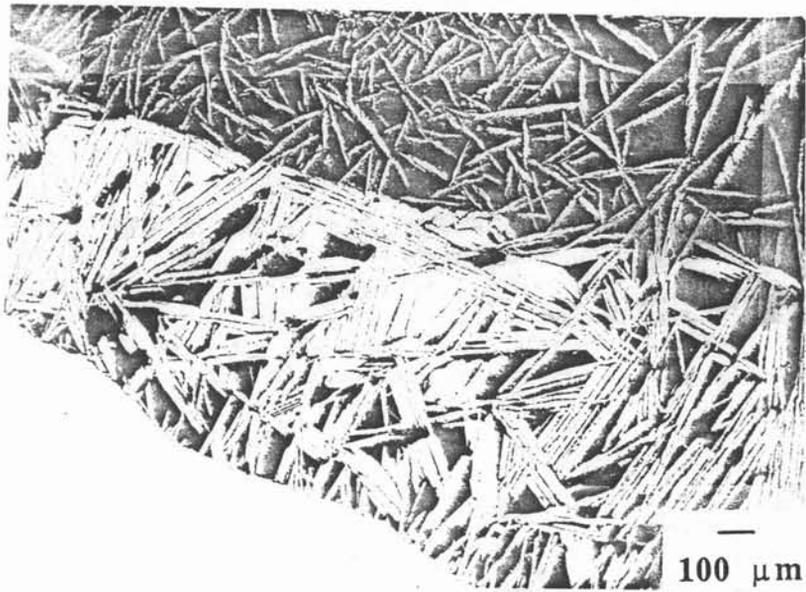


Fig. 4.13 - Micrographie de l'échantillon B3.

du cube d'Al. Il n'y a donc pas mélange. Sous l'influence du champ magnétique Al fond en surface et enveloppe Zr figé.

La micrographie MEB figure 4.13 montre 5 zones :

- Le Zr pur (phase blanche)
- Une couche très régulière de 10 μm d'épaisseur environ d'un composé intermétallique. Une analyse semi quantitative montre qu'il s'agit de ZrAl_2 .
- Une couche un peu moins régulière de même épaisseur mais fissurée. Elle est formée d'un composé plus riche en Al sans doute ZrAl_3 .
- Une couche de 500 à 1000 μm d'épaisseur comprenant une matrice d'Al pur et de grosses aiguilles (20 μm d'épaisseur) formées également de ZrAl_3 .
- La dernière zone comprend également une matrice d'Al pur et des aiguilles de ZrAl_3 mais beaucoup plus fines et dispersées.

Echantillon B4 :

l'échantillon est brillant et homogène. La figure 4.14 montre sur la surface supérieure une cristallisation en aiguilles d'un composé défini intermédiaire. Les aiguilles sont arrangées en forme d'étoile car la solidification se fait de la périphérie vers le centre, vraisemblablement dans un gradient température important. L'existence d'une fissure indique que le composé est fragile et que des contraintes importantes se produisent lors du refroidissement.

Une observation de l'échantillon au MEB montre que la matrice est formée d'un composé défini. L'analyse semi quantitative n' a pas permis de trancher entre Al_2Zr_3 et Al_3Zr_5 car leurs compositions sont très proches. Mais compte tenu de la composition globale de l'échantillon, il s'agit vraisemblablement de Al_3Zr_5 . La matrice est parcourue par une phase nettement minoritaire, se présentant sous la forme de fines vénules de 2 μm d'épaisseur, orientées suivant des plans préférentiels. Un agrandissement de ces vénules indique qu'il s'agit d'un eutectique à grain très fin comportant la phase $\text{Zr}\beta$.

Echantillon B5 :

La forme de l'échantillon est présentée sur la figure 4.15. Elle ne correspond pas à la forme du creuset. La partie supérieure de l'échantillon était donc solide lorsque la puissance électrique a été coupée. La surface supérieure est irrégulière. Elle présente des cristaux hexagonaux, plats et brillants. La solidification au cours de l'essai s'est faite à partir des points de contact de la charge avec le creuset. L'échantillon est fragile et se divise en deux zones séparées par une fissure, différant par leur aspect et leur densité. Chacune d'elles est observée au MEB.

La partie supérieure (figure. 4.16-a) se présente sous la forme d'aiguilles de Al_3Zr dans une matrice d'Al pur (phase sombre)

La partie inférieure (figure 4.16-b) montre également une structure biphasée mais à caractère eutectique. La matrice est le composé Al_3Zr_4 (phase claire). Elle contient un eutectique très fin de composition globale 47 at % Al et des dendrites. L'analyse semi quantitative n'a pas permis de savoir s'il s'agit de Al_2Zr ou de Al_3Zr_2 .

Echantillons B6, B7 et B8.

Ces trois échantillons ont même aspect que la partie supérieure de l'échantillon 5. Les échantillons se solidifient progressivement au cours de l'essai.

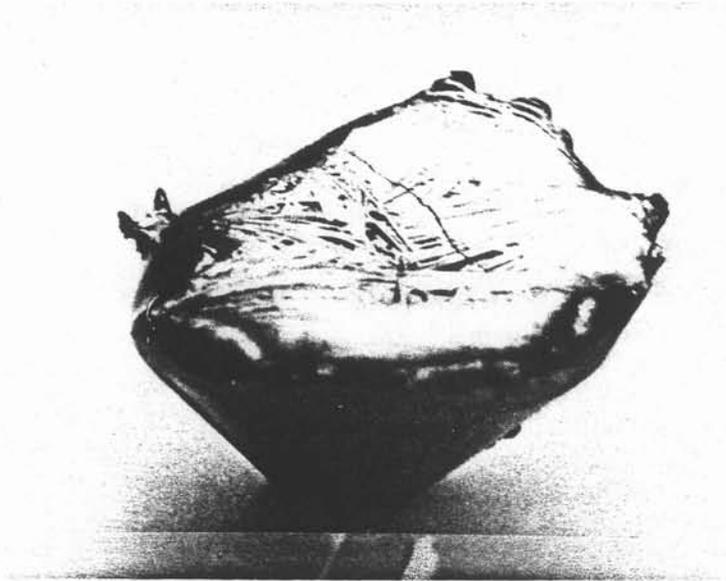


Fig. 4.14 - Photo de la surface de l'échantillon B4 montrant une cristallisation en aiguilles



Fig. 4.15 - Photo de l'échantillon B5 montrant les cristaux hexagonaux sur la surface supérieure.

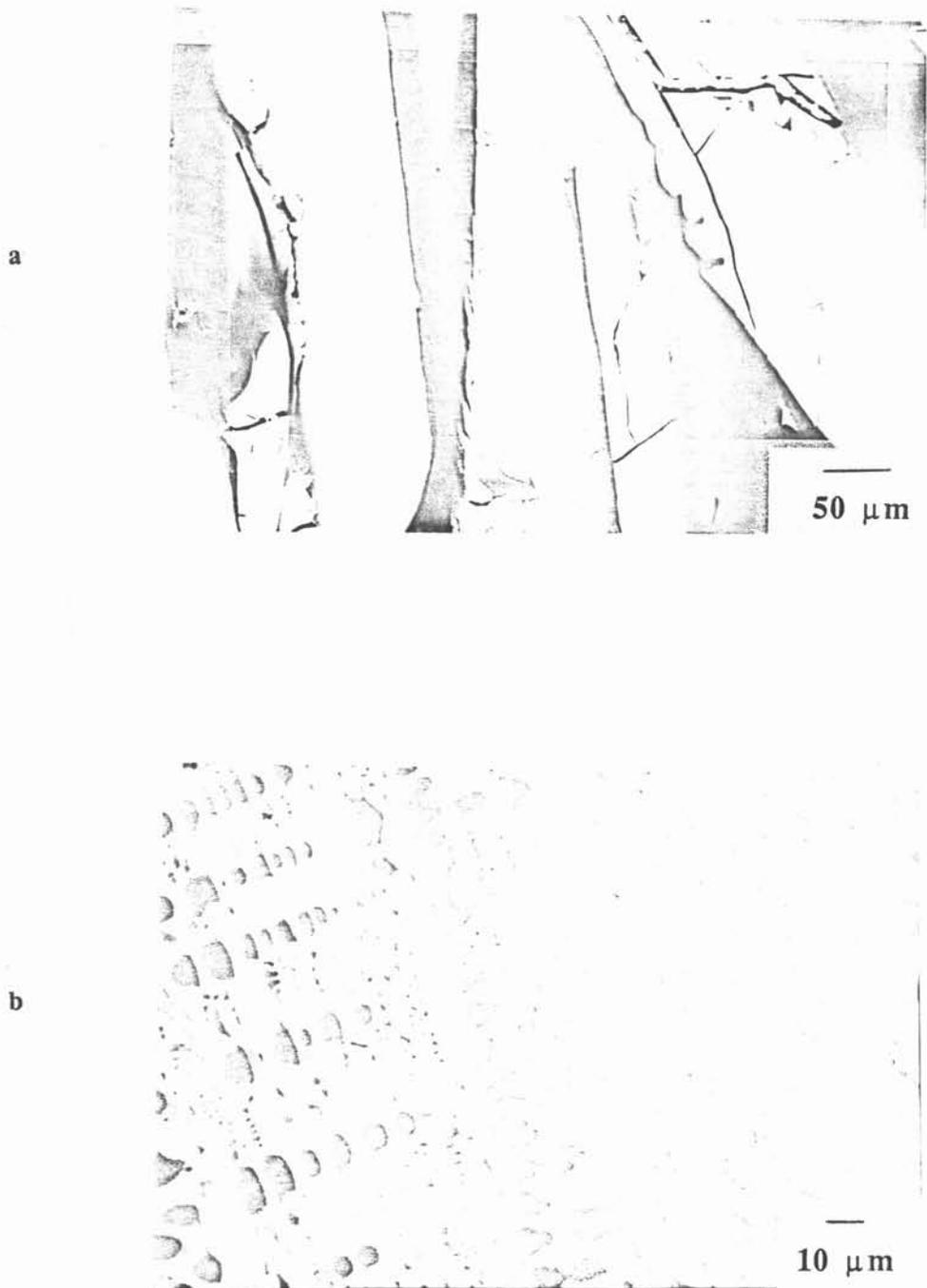


Figure 4.16 - Micrographies de l'échantillon B5
a - partie supérieure
b - partie inférieure

4.07 - Discussion des résultats des essais Al-Zr.

a - Dissolution de Zr solide dans Al liquide.

Les essais A1 et A2 prouvent que la dissolution de Zr solide dans Al liquide est très lente. Le Zr de l'essai A1 a été partiellement dissout parce que durant les premières minutes de la fusion il n'était pas immergé dans le liquide, il subissait donc le champ magnétique et a pu fondre directement.

L'application du modèle de dissolution décrit au paragraphe 3.08 permet de calculer une valeur de la durée de dissolution de Zr. On ne peut appliquer directement le modèle parce que l'allure des courbes du solidus et du liquidus est très différente, ainsi que la forme de l'addition.

L'addition étant ici assimilable à un disque, la surface d'échange est constante et vaut $2\pi r^2$.

Compte tenu de l'allure du diagramme de phase, X_S^* vaut 0.25 quelque soit la température. Tant que la dilution et la surchauffe sont faibles, X_b et X_L^* peuvent être calculées en confondant la courbe du liquidus avec sa pente à l'origine :

$$X_L^* = 2.4 \cdot 10^{-5} (T - T_{A1})$$

La surchauffe étant constante on a :

$$X_b = X_L^* (T - \Delta T)$$

soit
$$X_L^* - X_b = 2.4 \cdot 10^{-5} \Delta T$$

L'équation 3.14 du modèle de dissolution s'écrit alors :

$$(4.01) \quad -V_{MS} \, dn (2.4 \cdot 10^{-5} \Delta T + X_b - 0.25) = 2 \pi r^2 h_c (2.4 \cdot 10^{-5}) \Delta T \, dt$$

L'équation 3.13 est une relation entre X_b et n qui peut s'écrire :

$$n = \frac{n_0 (1 - f^\circ) X_b}{X_a^\circ - X_b}$$

d'où
$$dn = \frac{n_0 (1 - f^\circ) X_a^\circ \, dX_b}{(X_a^\circ - X_b)^2}$$

En remplaçant dans 4.01 on obtient :

$$(4.02) \quad \frac{n_0 (1 - f^\circ) X_a^\circ \, dX_b}{(X_a^\circ - X_b)^2} (2.4 \cdot 10^{-5} \Delta T + X_b - 0.25) = -2 \frac{\pi r^2}{V_{MS}} h_c (2.4 \cdot 10^{-5}) \Delta T \, dt$$

Tant que X_L^* est très inférieure à X_a° , X_b l'est aussi et l'équation 4.02 devient

$$n_0 (1 - f^\circ) \, dX_b = 2 \frac{\pi r^2}{V_{MS}} h_c (2.4 \cdot 10^{-5}) \Delta T \, dt$$

Cette équation intégrée devient :

$$n_0 (1 - f^0) (X_b - X_b^0) = 2 \frac{\pi r^2}{V_{MS}} h_c (2.4 \cdot 10^{-5}) \Delta T t$$

Pour l'essai A1 les paramètres expérimentaux sont :

$$\begin{aligned} r &= 10 \text{ mm} \\ V_{MS} &= 14.1 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \\ n_b^0 &= 3.89 \text{ moles} \\ n_a^0 &= 0.018 \text{ moles} \\ X_b^0 &= 0 \\ X_b &= \frac{n_a^0}{n_a^0 + n_b^0} = 4.6 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ est un ordre de grandeur observé sur d'autres expériences.
 $h_c = 2 \mu\text{ms}^{-1}$ est la valeur mesurée lors de la dissolution d'un barreau de Nb dans Ti liquide. Le volume de la charge et le brassage étaient semblables, nous choisissons donc cette valeur pour calculer le temps de dissolution.

La durée nécessaire à la fusion totale du disque de Zr est alors 23 h. Cette valeur est indicative du fait que les valeurs de h_c et ΔT utilisées sont des ordres de grandeur.

Elle est beaucoup plus grande que les temps de dissolution de Nb dans Ti liquide parce que la pente du liquidus est beaucoup plus importante. L'accroissement de température correspondant à une même dissolution est 50 fois plus important dans le cas de Zr dans Al que dans le cas de Nb dans Ti.

Afin d'augmenter la vitesse de dissolution il convient :
- d'augmenter la surface d'échange donc de morceler le Zr à dissoudre
- d'augmenter la surchauffe de l'Al donc d'optimiser la fréquence afin de stabiliser la position de la charge (cf paragraphe 2.06)

b - Mécanismes lors de l'addition de Al dans Zr fondu

L'essai 3 rappelle qu'il convient d'introduire une charge d'Al de volume suffisamment faible pour que la quantité de chaleur perdue par Zr pour porter Al à la température de fusion du mélange n'impose pas la solidification de Zr.

c - Effet de séparation de phases

Pour l'essai 5 deux effets de séparation de phases ont lieu simultanément :

- l'échantillon liquide se sépare en une partie supérieure et une partie inférieure, plus dense et plus riche en Zr, proche de la composition eutectique $\text{Al}_3\text{Zr}_2 - \text{Al}_3\text{Zr}_4$.

Cette séparation a sans doute deux moteurs :
- la différence de densité,

- la température de fusion de chacune des phases qui est inférieure à la température de fusion du mélange (cf fig. 4.11).

- Une seconde séparation de phase se produit au sein de la partie supérieure. Elle se solidifie progressivement, des dendrites de Al_3Zr sont cristallisées sous forme de cristaux hexagonaux plats. La cristallisation débute au niveau des points de contact avec le creuset. Le liquide s'enrichit en Al, sa température de fusion décroît.

Cet effet de séparation est à nouveau observé sur les échantillons 6, 7 et 8. La refusion de l'échantillon n'apporte aucune amélioration.

4.08 - Conclusion

La technique du chauffage par induction électromagnétique en creuset froid permet l'élaboration d'alliages réactifs y compris certains alliages à base niobium. Il convient cependant de respecter certaines règles :

a - Limiter le volume de chaque addition de manière à ce qu'elle ne provoque pas la solidification du bain.

b - Retourner l'échantillon et effectuer une nouvelle fusion lorsqu'un effet de solidification progressive se produit.

c - Choisir un ordre dans les additions de composés pour ne pas faire un effet de séparation de phase, ou au contraire bénéficier des effets des interactions chimiques entre solutés.

d - Fractionner les additions et répéter les opérations jusqu'à ce que la dissolution des éléments les plus réfractaires soit complète.

e - Le modèle de dissolution proposé fait intervenir la forme du diagramme solide-liquide. Il permet de calculer les ordres de grandeur des durées de dissolution.

CHAPITRE 5

ETUDE THEORIQUE DE LA CARBOTHERMIE DU PENTOXYDE DE NIOBIUM

5.01 - Objectif

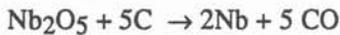
Il s'agit de réduire l'oxyde Nb_2O_5 , celui-ci étant la forme commerciale du précurseur du niobium. Les usages du niobium peuvent être classés en deux catégories :

- soit comme élément d'alliage dans les aciers. Alors la réduction par le carbone au four électrique sous forme de ferroniobium suffit.

- soit pour la préparation d'alliages à base niobium, utilisés comme alliages réfractaires, ou résistant à la corrosion, ou alliages supraconducteurs. Dans ce cas il se pose le problème des solutés interstitiels C et O dont le teneur doit être suffisamment faible pour que le niobium soit ductile.

La carbothermie du pentoxyde de niobium Nb_2O_5 est la réduction de cet oxyde par le carbone. C'est une des voies de la préparation du niobium. La carbothermie de Nb_2O_5 en phase solide a déjà été largement étudiée. La synthèse bibliographique révèle que l'obtention de niobium de pureté supérieure à 99 % nécessite un traitement de plusieurs heures à une température supérieure à 2000K et un vide de l'ordre de 0.1 Pa. La réduction se fait en creuset de graphite. Le creuset participe alors à la réaction. Par conséquent, le potentiel chimique du carbone est fixé. On ne peut pas prévoir exactement la quantité de carbone qui réagit ni contrôler la réaction.

Rares sont les études portant sur la carbothermie en phase liquide. Celle-ci est pourtant très intéressante car les vitesses des réactions en phase liquide sont bien supérieures à celles en phase solide. La réaction globale s'écrit :



Les débits classiques d'élaboration du niobium sont actuellement faibles (1 kg/h).

La fusion par induction directe en creuset froid permet cette élaboration en phase liquide.

5.02 - Les phases mises en jeu

Les phases rencontrées dans les équilibres solide-liquide du système ternaire sont les mêmes que celles déjà vues dans les systèmes binaires : Nb, NbO, NbO_2 , Nb_2C , NbC et C. Les températures auxquelles ces phases soit fondent soit se transforment en une autre phase à l'état solide soit consignées dans le tableau 5.01. Les auteurs signalent que les oxycarbures basés sur les phases NbC et Nb_2C couvrent de larges domaines d'existence. Ceux-ci sont signalés sur la figure 5.01. Une première étude a été faite à ce sujet sur des échantillons frittés à 1650 et 1700°C [26] par mesures de diffraction des rayons X. Une recherche plus récente

portant plus précisément sur l'extension de la phase basée sur NbC a été réalisée par [27] sur des échantillons frittés à 1500°C. Un procédé mettant en jeu la réduction de Nb₂O₅ et NbO₂ par le graphite a été utilisé pour obtenir un mélange contrôlé d'oxycarbures à 1000°C [28].

Les résultats cristallographiques correspondants à chacune des phases sont rapportés dans le tableau 5.02.

Tableau 5.01 : températures de transformation des phases du système Nb-C-O.

phase		Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	NbC	Nb ₂ C
température de fusion	° C	2468	1945	1915		3614	
température maximum d'existence de la phase	° C				1510		2538

Tableau 5.02 : Les phases du système

Phase	Structure	Paramètres de maille	ref.
		n m	
Nb	bcc	0.3292	29
Nb	bcc	0.33004	30
Nb ₂ C	h c p	a = 0.3127 ; c = 0.4972	30
NbC	fcc	0.4471	30
NbC _{0.99}		0.4470	28
NbC _{0.84} O _{0.20}		0.4474	28
NbC _{0.81} O _{0.05} à NbC _{0.24} O _{0.62}		0.44628-0.4382	27
NbO	c	0.42108	30
NbO ₂	tetrag.	a = 1.371 ; c = 0.5985	30
Nb ₂ O ₅	monoc.	a = 2.116 ; b = 0.3822 ; c = 1.935	30

Les paramètres des équilibres invariant rencontrés dans chacun des deux systèmes binaires Nb-C et Nb-O sont répertoriés dans le tableau 5.03.

Tableau 5.03 - Paramètres des équilibres invariant des systèmes binaires

Système	Réaction	Composition			Température °C	Type de réaction
		at % Nb				
Nb - O	$L \leftrightarrow Nb + NbO$	59.5	96	50	1915	eutectique
	$L \leftrightarrow NbO + NbO_2$	39.3	50	33	1810	eutectique
	$L + NbO_2 \leftrightarrow + NbO_5$	29	33	30	1510	péritectique
Nb - C	$L \leftrightarrow Nb + Nb_2C$	89.7	94.9	71.2	2338	eutectique
	$L + Nb_2C \leftrightarrow + NbC$	86	71 - ϵ	71 + ϵ	2526	metatectique
	$L \leftrightarrow NbC + C$	39.8	51.3	0	3300	eutectique

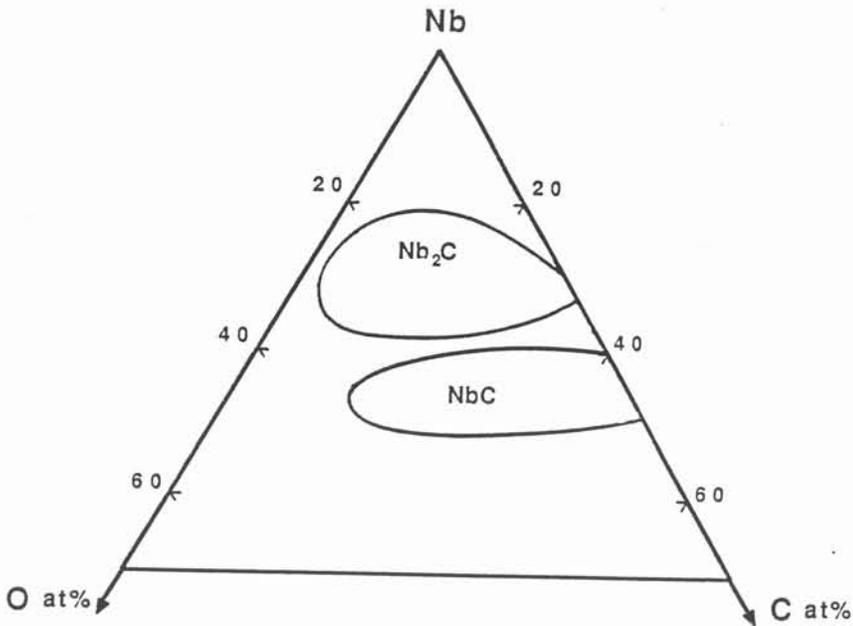


Fig. 5.01 - Domaines d'existence des phases NbC et Nb₂C à 1500°C d'après [26] et [27]

Les deux auteurs [26, 27] ont déterminé les paramètres de maille de quatorze compositions d'alliages du type NbC à 1500°C. Ouensanga et all. [28] ont eux aussi déterminé les paramètres de maille à 1017°C mais la plupart de leurs alliages contenant deux phases, les valeurs des paramètres ne peuvent être attribuées à une composition particulière. A partir des 14 valeurs, nous avons calculé une représentation polynomiale du premier ordre après lissage des valeurs expérimentales par un traitement aux moindres carrés :

$$a_{nm} = 0.44899 + 0.0005212 * (X_C - 50) + 0.0002967 * X_O$$

X_C et X_O étant respectivement les teneurs en atome pour cent de C et de O.

La structure cristallographique de NbC est formée de deux sous-réseaux cubiques du type NaCl : l'une est occupée par les atomes métalliques, l'autre par les

atomes C ou O. L'effet des lacunes sur les sites Nb explique pourquoi certaines compositions de NbC contiennent moins de 50 % d'atomes de Nb.

Par contre aucun auteur ne fait état d'une quelconque extension des phases NbO et NbO₂ ni de solubilité de C dans ces phases.

5.03 - Les diagrammes Nb-C-O existants

Systemes binaires

Les diagrammes de phase binaires Nb-O rencontrés dans la littérature sont tous à peu près identiques. Nous présentons sur la figure 5.02 celui de Massalski [31].

On rencontre plus de différences pour les diagrammes Nb-C. Celui que nous présentons (fig. 5.03) a été tracé en 1989 par Huang [32] au moyen d'un modèle thermodynamique ; il tient compte des résultats expérimentaux précédemment signalés dans la littérature.

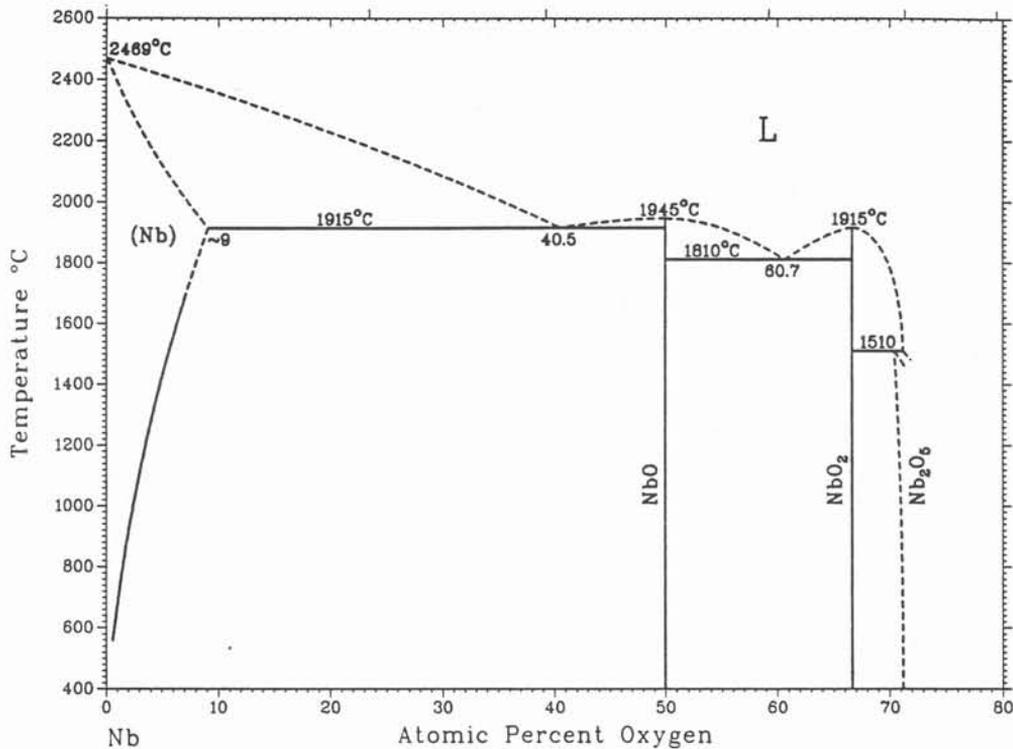


Fig. 5.02 - Diagramme de phase Nb-O d'après Massalski (1984)

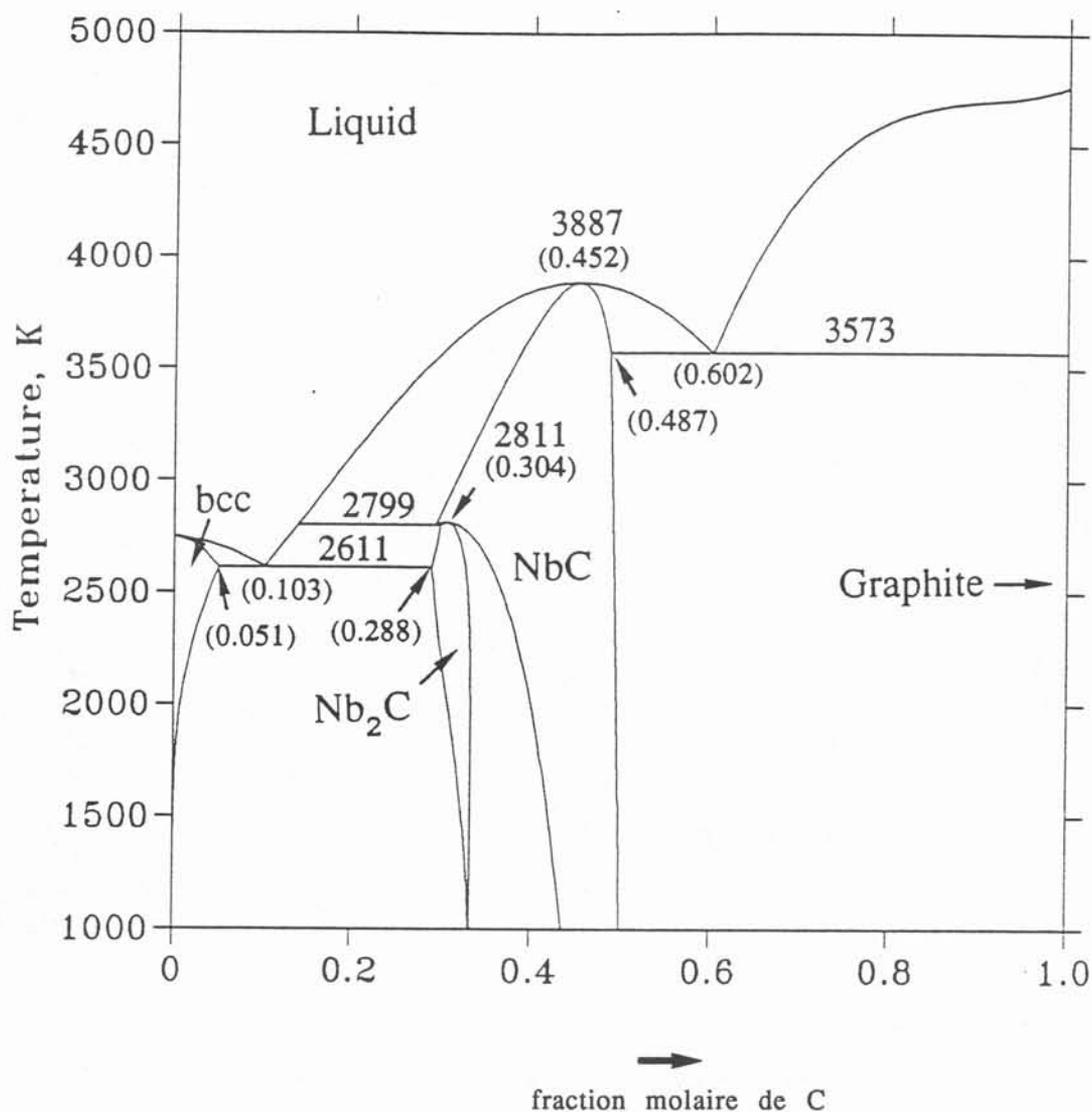
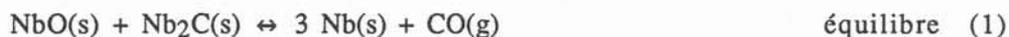


Fig. 5.03 - Diagramme de phase Nb-C d'après Huang (1989)

Système ternaire

La littérature fournit peu d'informations relatives à ce système. Les équilibres monovariants mettent en jeu quatre phases. Ono et Moriyama [33] se sont intéressés en 1984 aux deux équilibres suivants :



Les valeurs $P_{\text{CO}} = f(T)$ auxquelles ont lieu ces équilibres sont indiquées sur la figure 5.04.

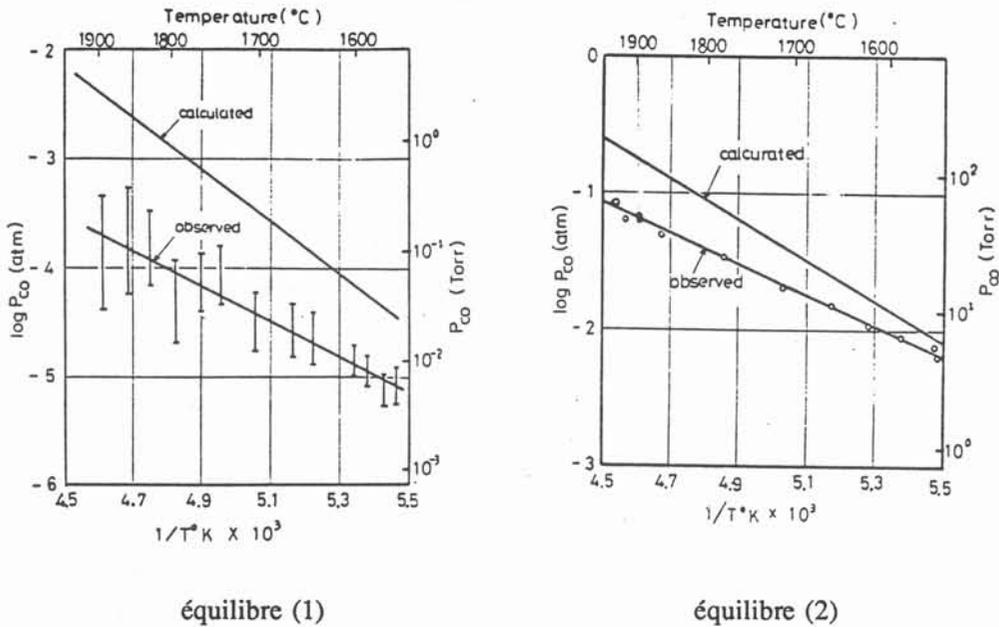


Fig. 5.04 - Pression d'équilibre de CO en fonction de la température pour les équilibres monovariants (1) et (2) ainsi que les valeurs calculées d'après les données thermodynamiques (Ono 1984)

5.04 - La réduction du pentoxyde en phase liquide

En 1985, Mimura et all. [34] ont proposé un procédé de réduction de Nb_2O_5 qui associe la réduction par le carbone en phase liquide et une purification par bombardement électronique.

L'élaboration du niobium se fait en trois étapes :

a - réduction préliminaire

Un mélange de poudres de C et de Nb_2O_5 est compacté sous forme de granulés de 20 g sous une pression de 500 bar. Plusieurs valeurs du rapport C/ Nb_2O_5 ont été envisagées, comprises entre 4.8 et 5.1.

Les granulés sont portés à 1473 K et $1.3 \cdot 10^{-5}$ bar durant 3 heures. Le produit obtenu est formé de NbC et NbO_2 . Il est pulvérisé finement et compacté à nouveau.

b - réduction en phase liquide par C solide

Les granulés élaborés sont fondus à 2900 K durant 12 minutes. La source de chauffage est un arc plasma d'argon. La réduction se faisant en phase liquide, elle est très rapide. En effet, les coefficients de diffusion de C et de O dans le métal liquide sont bien supérieurs à ceux dans le métal solide. La pureté du niobium ainsi élaboré est supérieure à 99 %. Elle dépend du rapport C/ Nb_2O_5 initial comme l'indique la figure 5.05.

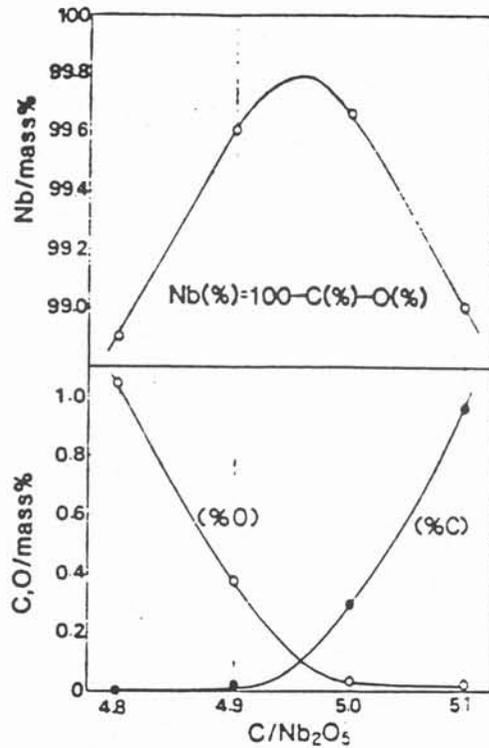


Fig. 5.05 - Effet du rapport C/Nb_2O_5 sur la teneur en C et O du Nb après 12 mn de réduction (Mimura 1985).

c- purification par bombardement électronique

Le Nb est fondu 10 mn puis retourné et à nouveau 10 mn dans un four à bombardement électronique. La pression initiale dans le four est $2.7 \cdot 10^{-8}$ bar, elle croit jusqu'à $7 \cdot 10^{-8}$ bar au début de la fusion puis redescend jusqu'à $2.7 \cdot 10^{-8}$ bar.

Le Nb est purifié par évaporation de NbO, NbO₂ et des impuretés métalliques ayant des pressions de vaporisation supérieures à celle du Nb.

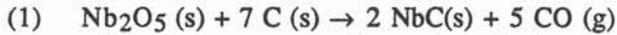
Le carbone s'il coexiste seul avec l'oxygène est éliminé suivant la réaction $C + CO \rightarrow CO$ mais l'excès de C ne s'élimine pas.

En partant d'un rapport $C/Nb_2O_5 = 4.9$, le niobium obtenu est très pur et très ductile (HV \approx 50, O = 70 ppm, C = 20 ppm), les impuretés métalliques sont réduites à quelques ppm. On observe une évaporation du Nb lui-même lorsque l'on évapore ses oxydes.

5.05 - La réduction du pentoxyde en phase solide

a - Les étapes et les mécanismes réactionnels

Le schéma le plus couramment rencontré dans la littérature est une réduction de Nb₂O₅ en 2 étapes.



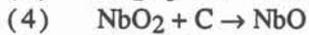
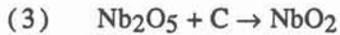
Réaction exothermique ayant lieu à relativement haute température (1800°C environ)



Réaction ayant lieu à très haute température (supérieure à 2000°C) et sous vide.

Le dégagement de gaz étant très important, l'élaboration en 2 étapes permet de limiter la porosité du matériau.

Gel'd et Shveikin (1964) [35] distinguent dans la 1ère réaction trois étapes :



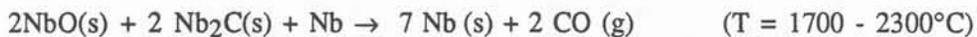
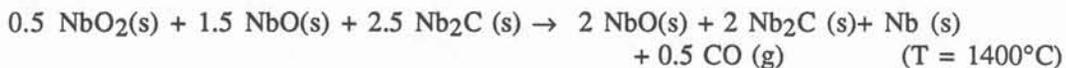
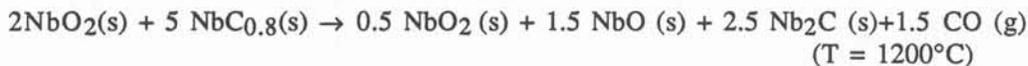
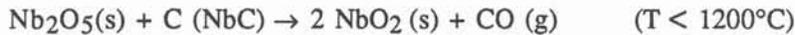
L'étape (3) est la plus rapide. L'étape (5) est beaucoup plus rapide que (4), ce qui fait que l'on observe jamais NbO.

La réduction se fait par 2 mécanismes concurrentiels :

- réduction indirecte par CO
- réduction directe par C.

Ces deux mécanismes sont influencés de façon différente par la pression. On n'a pas de réaction ni à très haute, ni à très basse pression. Les auteurs estiment la pression optimale à 4 à 5 mbar.

En 1957, Kolchin [36], propose une subdivision de la réaction (2) en quatre étapes :



L'interaction entre la vapeur d'oxyde et le carbure a une grande importance. En effet, si l'on porte à 1700-1850°C, sous vide ($6 \cdot 10^{-7}$ à $13 \cdot 10^{-7}$ bar) deux briquettes de poudre NbC et NbO ou NbO₂, distantes de 3 à 4 mm, une couche de Nb apparaît sur le carbure et croit rapidement. L'interaction de contact O avec C après diffusion de O dans la matrice n'est donc pas le principal mécanisme de réduction. NbO et NbO₂ volatilisés réagissent directement avec les agents réducteurs. Leur importance est d'autant plus grande que la température est élevée et la pression basse.

Trois mécanismes de réduction sont en concurrence ($\approx 1400^\circ\text{C}$)

1. la réduction de NbO et de NbO₂ volatilisés
2. la réduction directe par C sur l'oxyde cristallin : ce mécanisme est accéléré par les éléments d'addition

3. la réduction indirecte par CO sur l'oxyde cristallin. Ce mécanisme est très sensible au type d'agent réducteur utilisé. Il est accéléré lorsque l'on augmente la quantité de carbone dans le mélange initial.

Les différentes étapes sont :

- absorption de CO à la surface de l'oxyde
- diffusion de O dans la matrice et réduction de l'oxyde : $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$
- désorption du CO_2 formé
- régénération de CO : $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$

Lorsque NbO_2 est saturé en Nb, un noyau NbO se forme, croit puis NbC se forme à la surface de NbO (NbC ou un oxycarbure si P_{CO} est suffisamment élevée).

b - Influence du compactage

Lyubinov et al. (1965) [37] observent une augmentation du taux de réduction avec l'augmentation de la pression de compactage ainsi qu'avec la diminution de la taille des poudres utilisées. Ils l'expliquent de la façon suivante. Afin de réagir C et O doivent diffuser dans la matrice. C ne peut diffuser à travers la couche de NbO déjà formée pour réagir avec NbO_2 car le CO formé ne pourrait s'échapper. C'est donc O qui diffuse. Il s'agit d'une diffusion interstitielle donc lente. C'est pourquoi, en augmentant les surfaces en contact on accélère la réaction.

c - Influence des éléments d'addition

Ils remarquent également que les sels alcalins (CaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) accélèrent la transformation de phase et la diffusivité d'éléments dans la matrice et qu'ils favorisent la régénération de CO à partir de CO_2 .

d - Influence de la stoechiométrie du mélange initial

Trois auteurs se sont intéressés à ce problème. Leurs études diffèrent essentiellement par la température envisagée.

1) $T = 1500^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} \geq 10^{-5}$ bar

Lyubinov [37] a mesuré l'évolution avec le temps des taux de réduction de NbO et NbO_2 mélangés à NbC ou C en proportions variables. Les résultats sont présentés sur la figure 5.06.

2) $T = 1800^\circ\text{C}$

En 1984, Ono et Moriyama [33] ont fait réagir à 1800°C des mélanges de poudres Nb_2O_5 et C durant un temps variable pendant lequel les gaz formés sont pompés. Les teneurs en C et O du niobium ainsi élaboré et la pression partielle finale P_{CO} sur le mélange sont consignées dans le tableau 5.04.

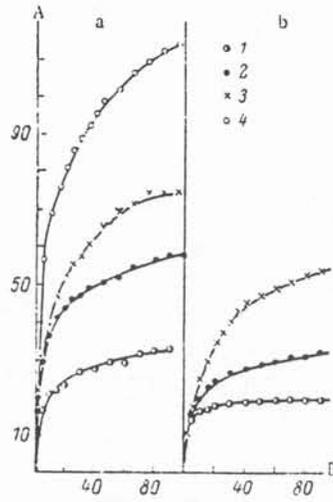


Fig. 5.06 : évolution des taux de réduction de NbO_2 (a) et NbO (b) en fonction de la quantité de graphite 1) NbO_2 ; $\text{NbO} + \text{NbC}$; 2) NbO_2 , $\text{NbO} + \text{C}$; 3) Nb_2O_5 , $\text{NbO} + 2\text{C}$; 4) $\text{NbO}_2 + 3\text{C}$ d'après Lyubinov (1965)

Tableau 5.04 : teneurs en C et O et pression partielle de CO finale en fonction de la stoechiométrie et de la durée

C/ Nb_2O_5 initial	durée	P_{CO}	Teneur dans le Nb formé	
			C poids %	O poids %
molaire	m n	10^{-5} bar		
5	120	2	0.44	0.23
5	150	1.7	0.30	0.13
5	180	2.1	0.26	0.11
5	200	1.7	0.24	0.09
4.9	180	1.6	0.23	0.14
4.9	200	1.7	0.20	0.14
5.1	180	2	0.33	0.10
5.1	200	1.7	0.24	0.08

3) $T = 2000^\circ\text{C}$

En 1961, Stevens et Wilhelm [38] ont fait réagir à 2000°C des mélanges compactés de poudres de Nb_2O_5 et C jusqu'à ce que P_{CO} soit inférieure à $1.3 \cdot 10^{-6}$ bar. Les teneurs en C et O du niobium ainsi formé sont consignées dans le tableau 5.05.

Tableau 5.05 : teneur en C et O en fonction de la stoechiométrie du mélange initial

C/Nb ₂ O ₅	molaire	4.6	4.7	4.8	4.9	5	5.1	5.2	5.3	5.4
teneur en O	ppm	4590	3450	3500	2825	570	215	185	250	210
teneur en C	ppm	159	173	170	93	251	4153	11825	18500	23500

e - Influence de la température

En 1957, Kolchin [36] a fait réagir des mélanges de poudre Nb₂O₅ et C dans la proportion C/Nb₂O₅ = 5 jusqu'à ce que P_{CO} soit inférieure ou égale à 1.3 10⁻⁵ bar. Il a observé les phases en présence dans le mélange résultant pour les différentes températures auxquelles ont été faits les essais. Les résultats sont consignés dans le tableau 5.06.

Tableau 5.06 : phases en présence dans le produit formé en fonction de la température

température	durée de la réaction	taux de réduction du Nb	phases en présence
°C	h	%	
1200	24	29.3	NbO ₂ - NbO - NbC
1400	3	47.5	NbO - Nb ₂ C - NbC (NbO ₂ peu)
1400	6	62	NbO - Nb ₂ C - (Nb peu)
1400	9	64.8	NbO - Nb ₂ C (Nb peu)
1400	12	84.3	NbO - Nb ₂ C - Nb
1700	3	97.4	NbO (NbO, Nb ₂ C peu)
2300	3	≈ 100	Nb

5.06 - Etude thermodynamique

5.06.1 - Schématisation de la carbothermie sous forme d'équilibre thermodynamique

Cette étude a pour but de déterminer les conditions qui permettent qu'un mélange de Nb₂O₅ et de C soit totalement transformé s'il atteint l'équilibre en une phase condensée unique de Nb et une phase gazeuse.

Pour cela nous avons réalisé des calculs thermochimiques à Thermodata avec l'aide de Bertrand Cheynet et au moyen d'un algorithme qui permet de

déterminer les compositions à l'équilibre dans les systèmes polyphasés multicomposants.

Nous avons utilisé cet outil informatique pour étudier l'influence de trois paramètres sur la composition d'un système comportant initialement Nb_2O_5 et C lorsqu'il a atteint l'équilibre thermochimique.

Les trois paramètres envisagés sont la température, la pression totale de la phase gazeuse et la stoechiométrie du mélange initial.

Le calcul ne tient pas compte de considérations d'ordre cinétique. Il suppose en outre le système fermé, ce qui n'est pas notre cas puisque le CO dégagé lors de la réduction est éliminé au moyen d'une pompe.

a - Domaine de variation de la température T

D'après l'étude bibliographique l'augmentation de T favorise l'avancement de la réduction, 1800 K étant la limite inférieure des températures envisagées. Du point de vue expérimental nous ne pouvons dépasser la température de fusion du niobium.

Par conséquent, nous calculons les compositions à l'équilibre thermochimique pour des températures comprises entre 1800 K et 2750 K.

b - Domaine de variation de la pression totale P

Deux types de calcul sont envisageables : le calcul de l'équilibre à volume constant, la pression est alors un paramètre de calcul, ou celui à pression constante, et alors le volume est un paramètre. Aucune de ces deux possibilités ne représente exactement notre problème car elles supposent le système fermé ce qui n'est pas notre cas. En effet si l'on diminue la pression, l'élaboration en vide dynamique favorise la cinétique de la réaction, cela correspond à un échappement de gaz vers l'extérieur. D'autre part les parois de l'enceinte étant refroidies par une circulation d'eau, certains gaz, particulièrement les oxydes s'y condensent.

Cependant, étant donné que nous pouvons fixer et contrôler la pression dans l'enceinte tandis que du fait du vide dynamique nous ne contrôlons pas le volume occupé par le gaz, notre cas se rapproche plus de celui du calcul à pression imposée.

Nous disposons d'une pompe primaire et d'une pompe de type Roots, nous pouvons donc fixer dans l'enceinte une pression comprise entre 10^{-5} et 1 bar. Nous calculons donc les compositions à l'équilibre pour des pressions comprises entre 10^{-6} et 1 bar.

c - Domaine de variation de la stoechiométrie du mélange initial x

Le mélange initial contient une mole de Nb_2O_5 et x moles de C.

La stoechiométrie qui permet a priori la transformation complète de Nb_2O_5 en Nb est $x = 5$. La plupart des calculs sont donc faits pour cette composition. Cependant il est important de connaître l'influence d'une petite variation de composition sur le résultat. De plus il est préférable qu'il reste un peu d'oxygène dans le niobium plutôt qu'un peu de carbone car l'élimination d'oxyde est facile à réaliser du fait qu'il est très volatil.

Nous proposons donc quelques calculs pour x compris entre 4.5 et 5.

d - Les constituants envisagés

Le système comporte trois éléments : Nb, C, O. La liste de tous les composés envisageables à partir de ces trois éléments et des données thermochimiques qui leur sont relatives sont fournies par la banque de données de Thermodata.

La liste des constituants est :

Nb(s)	T < 2750 K	O ₃ (g)	
Nb(l)	2750 K < T	NbO(s)	T < 2210 K
C(s)		NbO(l)	T > 2210 K
C(g)		NbO(g)	
C ₂ (g)		NbO ₂ (s)	T < 2175 K
C ₃ (g)		NbO ₂ (l)	T > 2175 K
C ₄ (g)		NbO ₂ (g)	
C ₅ (g)		Nb ₂ O ₅ (s)	T < 1785 K
NbC(s)	T < 3753 K	Nb ₂ O ₅ (l)	T > 1785 K
Nb ₂ C(s)		CO(g)	
O(g)		CO ₂ (g)	
O ₂ (g)		C ₂ O(g)	
		C ₃ O ₂ (g)	

Les données thermochimiques (ΔG , ΔH , ΔS , C_p) enregistrées dans la banque de données sont déterminées sur des domaines de température différents suivant les composés.

5.06.2 - Pressions partielles des oxydes de niobium

Afin d'avoir une idée qualitative de l'évaporation des oxydes de niobium aux différents stades d'une expérience de carbothermie, nous avons calculé les pressions partielles de tous les oxydes en présence successivement de chacun d'entre eux sous forme condensée entre 1500 K et 3000 K.

Les résultats sont présentés sur la figure 5.07 sous la forme de 6 courbes donnant la pression partielle en fonction de la température pour :

NbO₂(g) en présence des phases condensées Nb₂O₅, NbO₂, NbO.

NbO(g) en présence des phases condensées Nb₂O₅, NbO₂, NbO.

Nb₂O₅ n'existe pas sous forme gazeuse, il est transformé en NbO₂ et O₂.

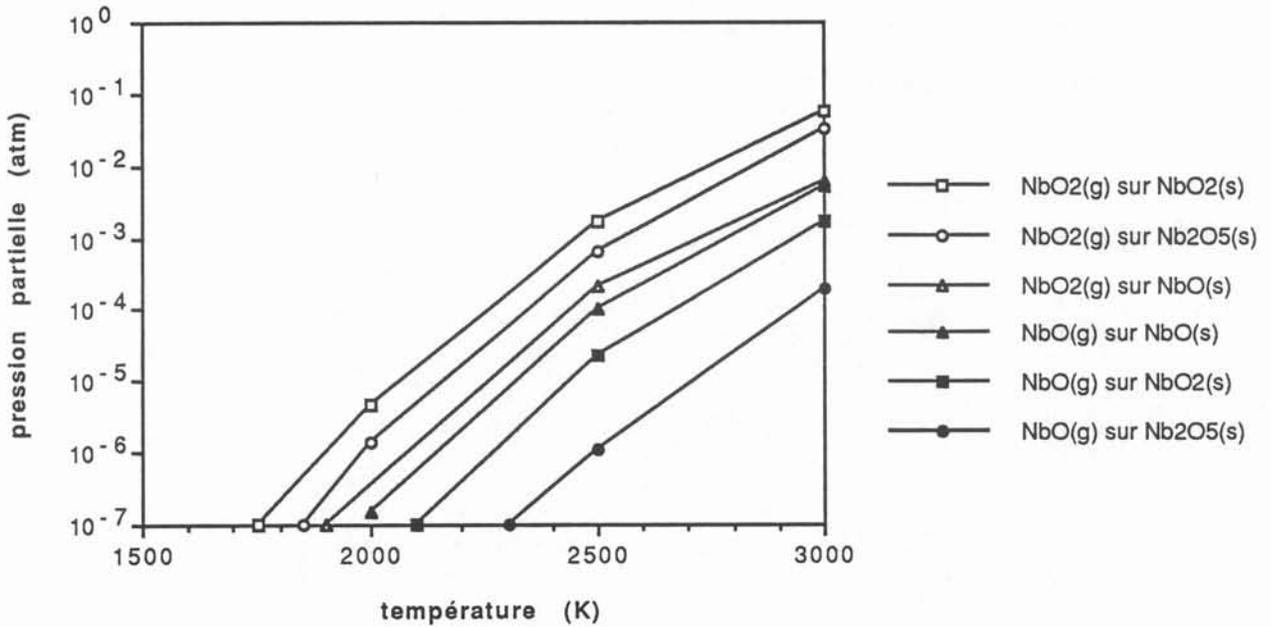


Fig. 5.07 : Pressions partielles des oxydes de niobium en fonction de la température

5.06.3 - Principe du calcul d'équilibre

Ce paragraphe est inspiré du texte de Claude Bernard [39]. Il s'agit de calculer les compositions à l'équilibre thermodynamique dans les systèmes multicomposants comportant outre une phase gazeuse idéale, plusieurs phases condensées de composition constante. La détermination du point d'équilibre est basée sur la méthode de minimisation de l'enthalpie libre G du système considéré, la complexité de l'approche thermodynamique implique l'emploi de l'ordinateur. La minimisation est effectuée par une procédure incrémentale.

Dans l'hypothèse que les phases condensées sont pures (activités égales à 1) et que les constituants gazeux sont parfaits (activités égales aux pressions partielles), la fonction G/RT s'écrit :

$$(5.01) \quad \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^t q_i^g \left[(G^\circ/RT)_i^g + \ln \frac{P_i}{P_0} \right] + \sum_{i=1}^s q_i^c (G^\circ/RT)_i^c$$

avec:

- g : gaz
- c : phase condensée
- s : nombre de phases condensées
- t : nombre de composés dans la phase gazeuse
- q_i : nombre de moles du constituant i
- G_i^0 : enthalpie libre molaire du constituant i à l'état standard
- P_i : pression partielle du constituant i
- P_0 : pression de référence = 1 atm.

Il faut tenir compte de deux types de conditions supplémentaires :

1) les nombres de moles q_i sont positifs ou nuls.

$$(5.02) \quad q_i \geq 0 ; i = 1 \dots N$$

2) la masse pour chaque élément présent dans le mélange est constante.

$$(5.03) \quad \sum_{i=1}^N a_{ji} q_i = \text{constante} = b_j \quad j = \text{Nb, O, C.}$$

a_{ji} : nombre d'atomes de l'élément j dans le constituant i

b_j : nombre total d'atomes grammes de l'élément j présent dans le mélange

N : nombre total de constituants

Dans notre cas, il s'agit de minimiser la fonction G pour les mélanges initiaux que nous considérons, aux températures et pressions que nous imposons, en tenant compte des trois équations de conservation des atomes de Nb, C et O.

Conservation de Nb:

$$n_{\text{Nb}} + n_{\text{Nb}(g)} + n_{\text{NbC}} + 2n_{\text{Nb}_2\text{C}} + n_{\text{NbO}} + n_{\text{NbO}(g)} + n_{\text{NbO}_2} + n_{\text{NbO}_2(g)} + 2n_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 2n_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \text{ initial} = 2.$$

Conservation de C :

$$n_{\text{C}} + n_{\text{C}(g)} + 2n_{\text{C}_2(g)} + 3n_{\text{C}_3(g)} + 4n_{\text{C}_4(g)} + 5n_{\text{C}_5(g)} + n_{\text{NbC}} + n_{\text{Nb}_2\text{C}} + n_{\text{CO}(g)} + n_{\text{CO}_2(g)} + 2n_{\text{C}_2\text{O}(g)} + 3n_{\text{C}_3\text{O}_2(g)} = n_{\text{C}} \text{ initial} = x$$

Conservation de O :

$$n_{\text{O}(g)} + 2n_{\text{O}_2(g)} + 3n_{\text{O}_3(g)} + n_{\text{NbO}} + n_{\text{NbO}(g)} + 2n_{\text{NbO}_2} + 2n_{\text{NbO}_2(g)} + 5n_{\text{Nb}_2\text{O}_5} + n_{\text{CO}(g)} + 2n_{\text{CO}_2(g)} + n_{\text{C}_2\text{O}(g)} + 2n_{\text{C}_3\text{O}_2(g)} = 5n_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \text{ initial} = 5.$$

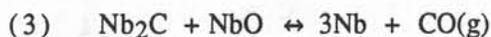
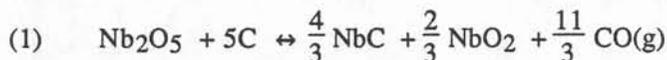
avec n_x = nombre de mole de x sous forme condensée

$n_{x(g)}$: nombre de moles de x sous forme gazeuse.

La minimisation de G/RT (équation 5.01) compte tenu des relations 5.02 et 5.03 est effectuée numériquement suivant l'algorithme de Hooke et Jeeves [40]

5.06.4 - Simplification du problème

La transformation de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{C}$ en Nb est schématisée sous forme des 3 réactions suivantes :



Pour simplifier, on écrit que chacune de ces réactions est à l'équilibre, c'est à dire que les variations d'enthalpie libre qui leur sont associées, ΔG_1 , ΔG_2 , ΔG_3 sont nulles.

Les phases condensées étant supposées pures et les gaz parfaits, on a :

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + \frac{11}{3} RT \ln P_{CO}$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + RT \ln P_{CO}$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 + RT \ln P_{CO}$$

ΔG_i^0 : variation d'enthalpie libre standard de la réaction i.

Les valeurs de ΔG_1^0 , ΔG_2^0 , ΔG_3^0 sont calculées à diverses températures à partir des enthalpies libres de formation des composés. Elles sont fournies par la banque de données THERMODATA.

$$\Delta G_1^0 = \frac{4}{3} \Delta G_{NbC}^0 + \frac{2}{3} \Delta G_{NbO_2}^0 + \frac{11}{3} \Delta G_{CO(g)}^0 - \Delta G_{Nb_2O_5}^0 - 5 \Delta G_C^0$$

$$\Delta G_2^0 = \Delta G_{NbO}^0 + \Delta G_{Nb_2C}^0 + \Delta G_{CO(g)}^0 - 2 \Delta G_{NbC}^0 - \Delta G_{NbO_2}^0$$

$$\Delta G_3^0 = 3 \Delta G_{Nb}^0 + \Delta G_{CO(g)}^0 - \Delta G_{Nb_2C}^0 - \Delta G_{NbO}^0$$

Les valeurs des ΔG_i^0 et des P_i calculées sont consignées dans un tableau situé en annexe 01. Les courbes $P_i = f(T)$ sont tracées sur la fig. 5.08 avec les domaines de prédominance des principaux constituants. Pour une température donnée il apparait donc quatre domaines de pression : $P > P_1$, $P_1 > P > P_2$, $P_2 > P > P_3$, et $P_3 > P$.

Dans chacun des domaines les constituants dominants sont :

$P > P_1$: Nb_2O_5 et C
 $P_1 > P > P_2$: NbO_2 et NbC
 $P_2 > P > P_3$: NbO et Nb_2C
 $P_3 > P$: Nb

Pour chaque température il existe donc une relation simple entre l'avancement de la réaction et P.

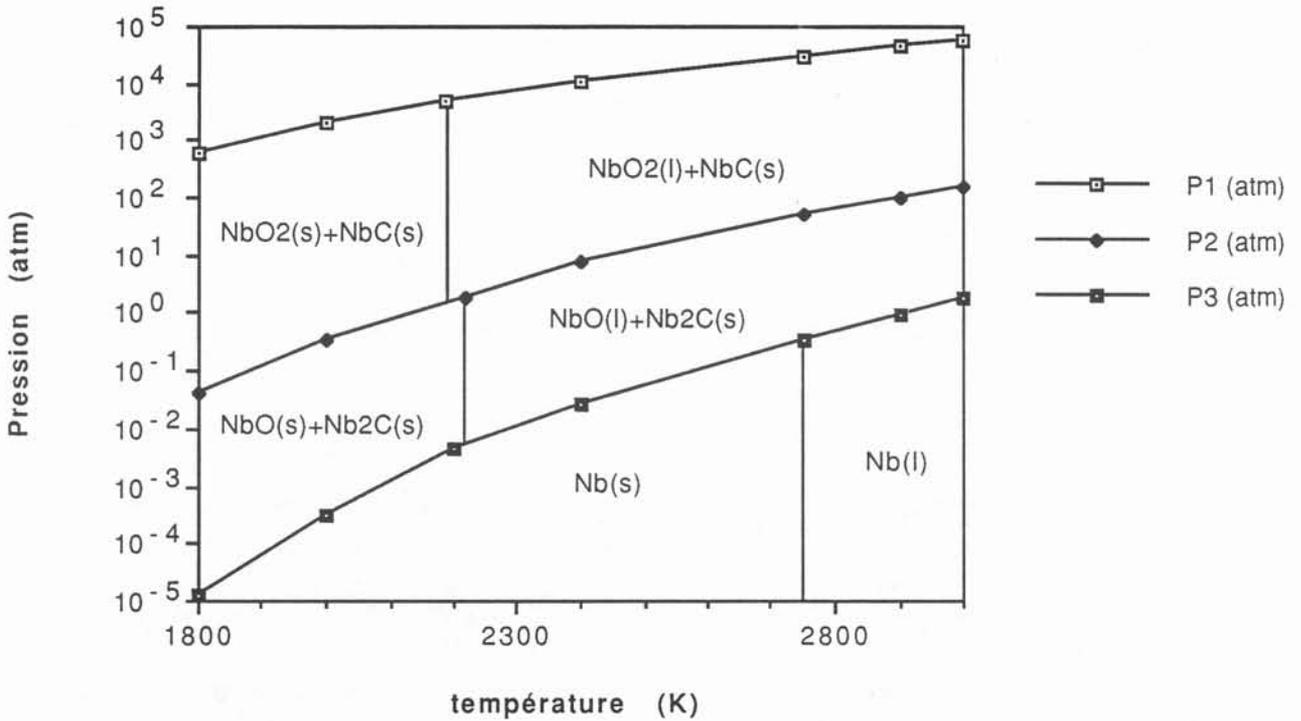


Fig. 5.08 : Domaine de prédominance des constituants de la phase solide

Par conséquent, d'après la fig. 5.08 et en ne tenant compte que des critères thermodynamiques, pour que la réaction $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C} \rightarrow 2\text{Nb} + 5\text{CO}(\text{g})$ ait lieu il faut se situer dans le domaine de P et T en dessous de la courbe P3. On peut prévoir que la cinétique sera plus rapide si l'on se situe en phase liquide et d'une façon générale si l'on augmente T et si on diminue P.

Calcul des nombres de mole des composants dans les domaines où ils sont prédominants en considérant le système initial $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C}$.

a) dans le domaine $P_1 > P > P_2$ le bilan de matière s'écrit, en négligeant les espèces en quantité faible :

conservation de Nb	$n_{\text{NbO}_2} + n_{\text{NbC}} = 2 n_{\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ initial}} = 2$
conservation de O	$2 n_{\text{NbO}_2} + n_{\text{CO}} = 5 n_{\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ initial}} = 5$
conservation de C	$n_{\text{NbC}} + n_{\text{CO}} = n_{\text{C initial}} = 5$

La résolution de ce système d'équations conduit à :

$$n_{\text{NbO}_2} = \frac{2}{3}$$

$$n_{\text{NbC}} = \frac{4}{3}$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{11}{3}$$

b) dans le domaine $P_2 > P > P_3$ le système est :

$$n_{\text{NbO}} + 2 n_{\text{Nb}_2\text{C}} = 2$$

$$n_{\text{NbO}} + n_{\text{CO}} = 5$$

$$n_{\text{Nb}_2\text{C}} + n_{\text{CO}} = 5$$

La solution est : $n_{\text{NbO}} = \frac{2}{3}$, $n_{\text{Nb}_2\text{C}} = \frac{2}{3}$, $n_{\text{CO}} = \frac{13}{3}$

c) dans le domaine $P_3 > P$ on trouve $n_{\text{Nb}} = 2$, $n_{\text{CO}} = 5$

5.06.5 - Résultats du calcul complet

Le calcul complet par minimisation a été appliqué à tous les cas représentés sur le tableau 5.07.

La minimisation est arrêtée lorsque les variations d'un pas à l'autre sont inférieures à 10^{-8} moles.

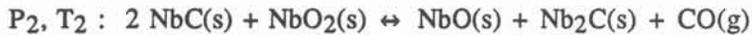
Les résultats sont présentés sous forme de tableaux où sont indiqués le nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre ainsi que les pressions partielles pour les gaz (cf annexes 02 à 07). Chaque tableau correspond à une température différente. Dans un même tableau les résultats sont indiqués pour les différentes pressions étudiées et pour les différentes compositions initiales choisies.

Tableau 5.07 : les différents cas auxquels est appliqué le calcul

Température K	Nb ₂ O ₅ : l C:x moles	P							
		bar							
1800	5		10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷
2000	5	10 ⁻⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	
2200	5	10 ⁻⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	
2400	5	10 ⁻⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	
	4.9			10 ⁻²	10 ⁻³				
	4.8			10 ⁻²	10 ⁻³				
	4.5			10 ⁻²					
2750	5	10 ⁻⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³				
	4.8		10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³				

Les résultats sont résumés sous forme de diagrammes qui donnent en ordonnée le nombre de moles des principaux constituants (échelle log), et en abscisse soit P (échelle log) soit x.

Le calcul simplifié présenté au paragraphe 5.06.4 permet de déterminer les points invariants (P_2, T_2) et (P_3, T_3) auxquels ont lieu les deux équilibres à 5 phases :



La liste des diagrammes que nous avons tracés est la suivante :

- Influence de P :

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C}$	1800 K	diagramme 1	figure 5.09
	2000 K	diagramme 2	annexe 08
	2200 K	diagramme 3	annexe 09
	2400 K	diagramme 4	annexe 10
	2750 K	diagramme 5	annexe 11
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4.8 \text{ C}$	2750 K	diagramme 6	annexe 12

- Influence de la composition initiale à 2400 K

10^{-2} bar	diagramme 7	figure 5.10
10^{-3} bar	diagramme 8	annexe 13

Les courbes des diagrammes 4 et 5 sont également tracées dans l'échelle : nombre de moles = $f(\log P)$ (annexe 14 et 15).

Influence de la pression à 1800 K (diagramme 1)

On observe à $P_2 = 4.21 \cdot 10^{-2}$ et $P_3 = 1.26 \cdot 10^{-5}$ bar les discontinuités des courbes des composés solides qui correspondent aux points invariants.

L'évaporation des oxydes de niobium et du niobium croit lorsque la pression totale décroît. Par contre la pression partielle de CO_2 décroît ainsi que celle de NbO_2 pour les valeurs de P inférieures à P_3 . Ceci correspond à une réduction de ces composés en phase gazeuse. A P inférieure à P_3 il reste du carbure en phase solide alors que les oxydes solides ont disparu. Ce décalage est dû à l'évaporation des oxydes.

Influence de la pression et de la température

Les courbes des diagrammes 1, 2, 3, 4 et 5 ont même allure, elles sont seulement décalées le long de l'axe des abscisses (P). Par conséquent diminuer la pression équivaut à augmenter la température. Afin de diminuer les pressions partielles de NbO et Nb, il est préférable de diminuer la pression plutôt que d'augmenter la température. Cependant la cinétique étant nettement plus rapide en phase liquide qu'en phase solide il est tout de même préférable de faire la réaction à haute température.

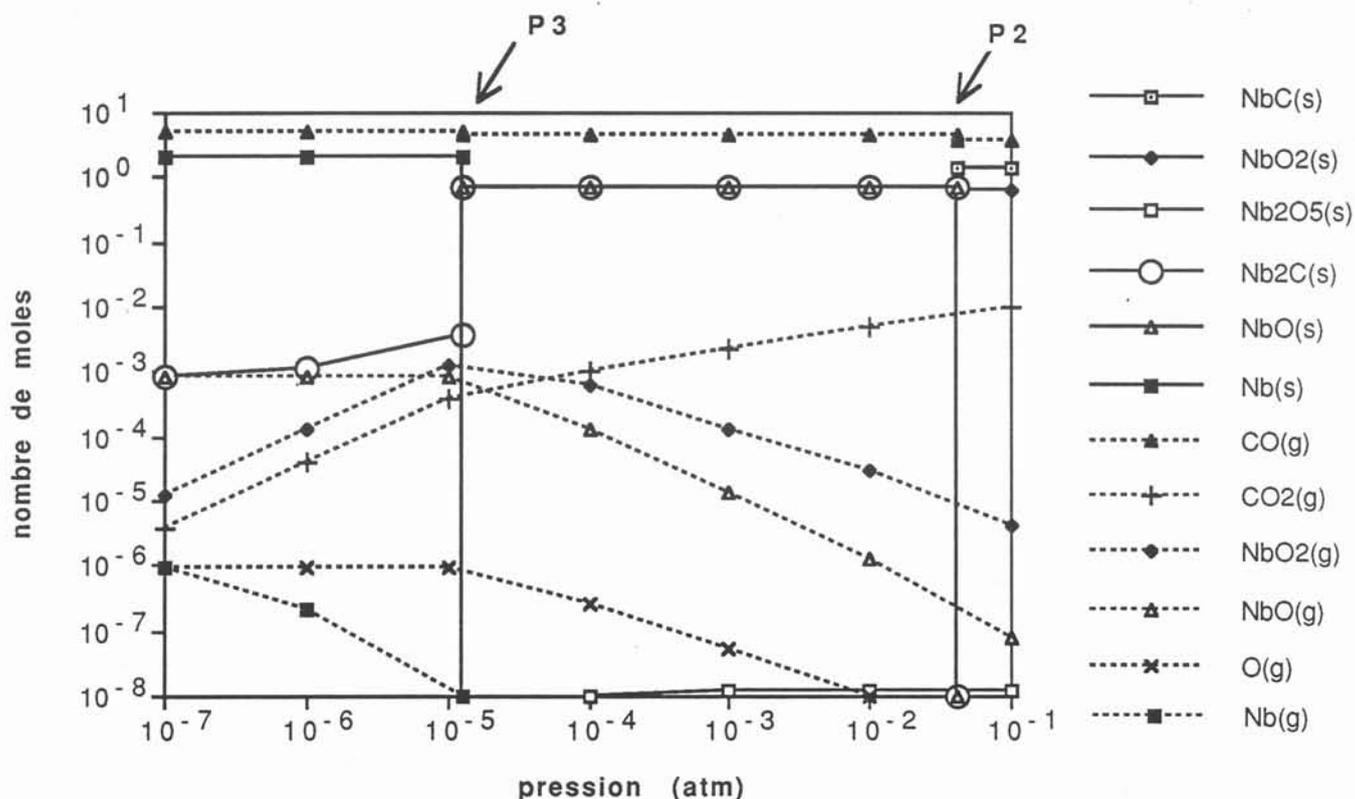


Fig. 5.09 : Quantité de chaque composant en fonction de la pression à 1500 K pour un mélange initial: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C}$

Influence de la composition du mélange initial

D'après les diagrammes 5, 6, 7 et 8 on observe qu'il convient de choisir un pourcentage de carbone légèrement inférieur à la stoechiométrie, 4.8 ou 4.9 moles de C pour une mole de Nb_2O_5 . Cela permet en effet d'éviter de trouver du carbure Nb_2C résiduel dans le niobium élaboré.

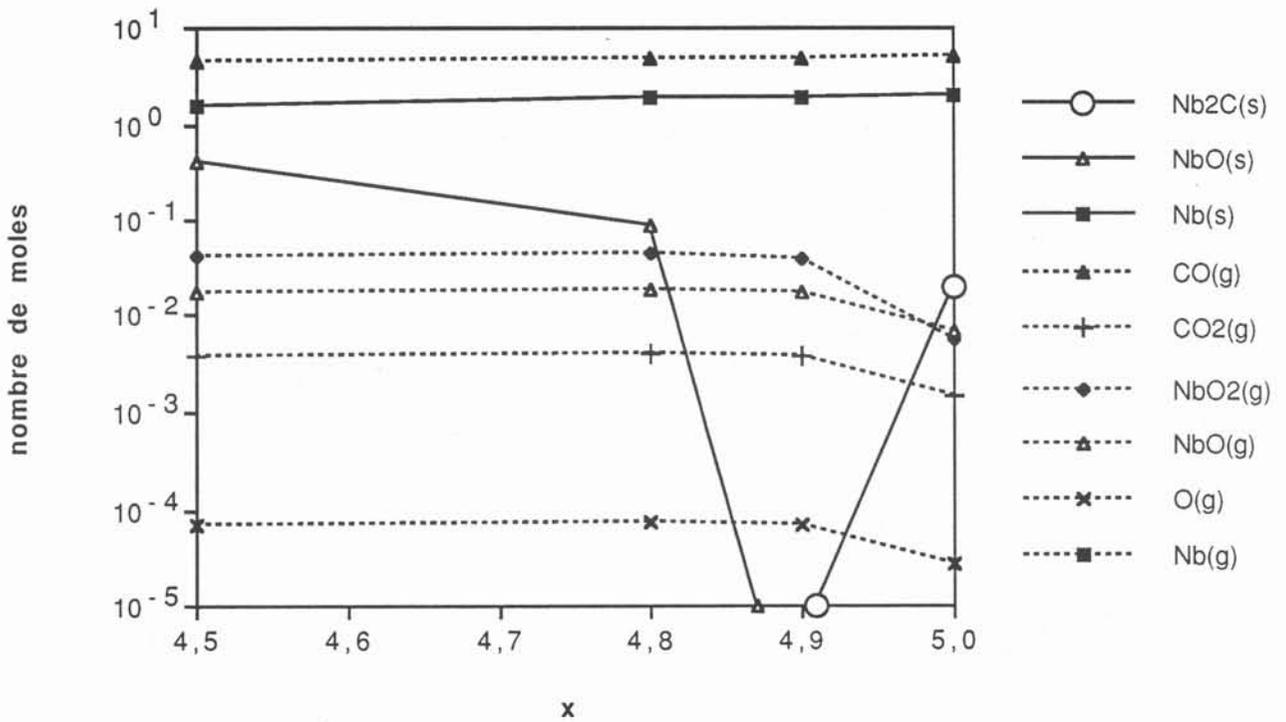


Fig. 5.10 : Quantité de chaque composant en fonction de la composition du mélange initial: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + x \text{ C}$ à 2400 K et 10^{-2} bar.

5.07 - Conclusion

Le calcul thermodynamique a permis de déterminer les conditions expérimentales (pression, température, stoechiométrie du mélange initial $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{C}$) telles qu'à l'équilibre thermodynamique il n'y ait plus que du niobium en phase solide.

A la température de fusion du niobium, à une pression de 10^{-1} bar et avec la composition initiale $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4.8 \text{ C}$, la transformation doit être totale.

Ces résultats ne tiennent pas compte de la cinétique. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, donc pour former le niobium, peut être très long.

CHAPITRE 6

ESSAI DE REDUCTION DE L'OXYDE DE NIOBIUM PAR LE CARBONE EN CREUSET FROID INDUCTIF

6.01 - Description de l'installation utilisée

L'installation est présentée sur la figure 6.01. Elle comporte :

1) Le creuset. Il est de forme conique à double conicité. Il a un diamètre intérieur de 100 mm au point le plus haut. Il est formé de douze secteurs.

Il convient d'avoir un creuset de grande taille parce que la charge est très volumineuse au début de l'essai et que les projections sont importantes.

2) Un inducteur. Afin d'essayer plusieurs fréquences trois inducteurs ont été utilisés, différant par le nombre de spires, 4, 7 et 8. Les spires sont regroupées en bas du creuset afin que le champ magnétique y soit le plus grand possible.

3) L'enceinte d'élaboration. Son volume (660 l) est supérieur à celui de l'enceinte utilisée pour les essais décrits précédemment, ceci afin de ne pas limiter le dégagement gazeux de la réaction chimique. Elle est prévue pour fonctionner en dépression ou en légère surpression atmosphérique. Des problèmes liés au fonctionnement sous vide sont détaillés dans le paragraphe 2. Ils empêchent de travailler entre 10^{-2} et 10^2 mbar.

4) le distributeur : un distributeur à ailettes est disposé au dessus du creuset. Il permet sept additions successives au cours d'un essai.

Un système de coulée de la charge existe. Nous ne l'avons pas utilisé car nous nous sommes limités à l'observation de la réaction chimique.

6.02 - Description d'un essai type

La matière première se présente sous la forme suivante :

Nb_2O_5 : poudre jaune pâle de granulométrie variable, inférieure à 2 mm.

C : du noir de fumée et du graphite sous forme de poudre ont été utilisés.

a - Préparation des matériaux

Nb_2O_5 et C sont mélangés dans les proportions voulues puis compactés au moyen d'une petite compacteuse manuelle sous forme de cylindres de diamètre 1 cm, de hauteur 2 cm. Un liant permet cette opération. C'est du metacrylate de méthyle. Il est utilisé à raison de 5 % en poids.

Les compactés sont alors disposés dans le distributeur (400 g par essai environ). Ils ne réagissent pas au champ magnétique. Il convient donc d'utiliser un suscepteur métallique pour chauffer le mélange. Un morceau de Nb permet d'éviter tout risque de pollution. Dans la deuxième partie de la réaction il a également pour rôle de constituer un minimum de phase liquide afin que le mélange qui contient des carbures solides ne fige pas. Pour assurer cette fonction il lui faut être assez volumineux. Les essais montrent que sa masse doit être moitié de la masse du mélange Nb_2O_5 - C.

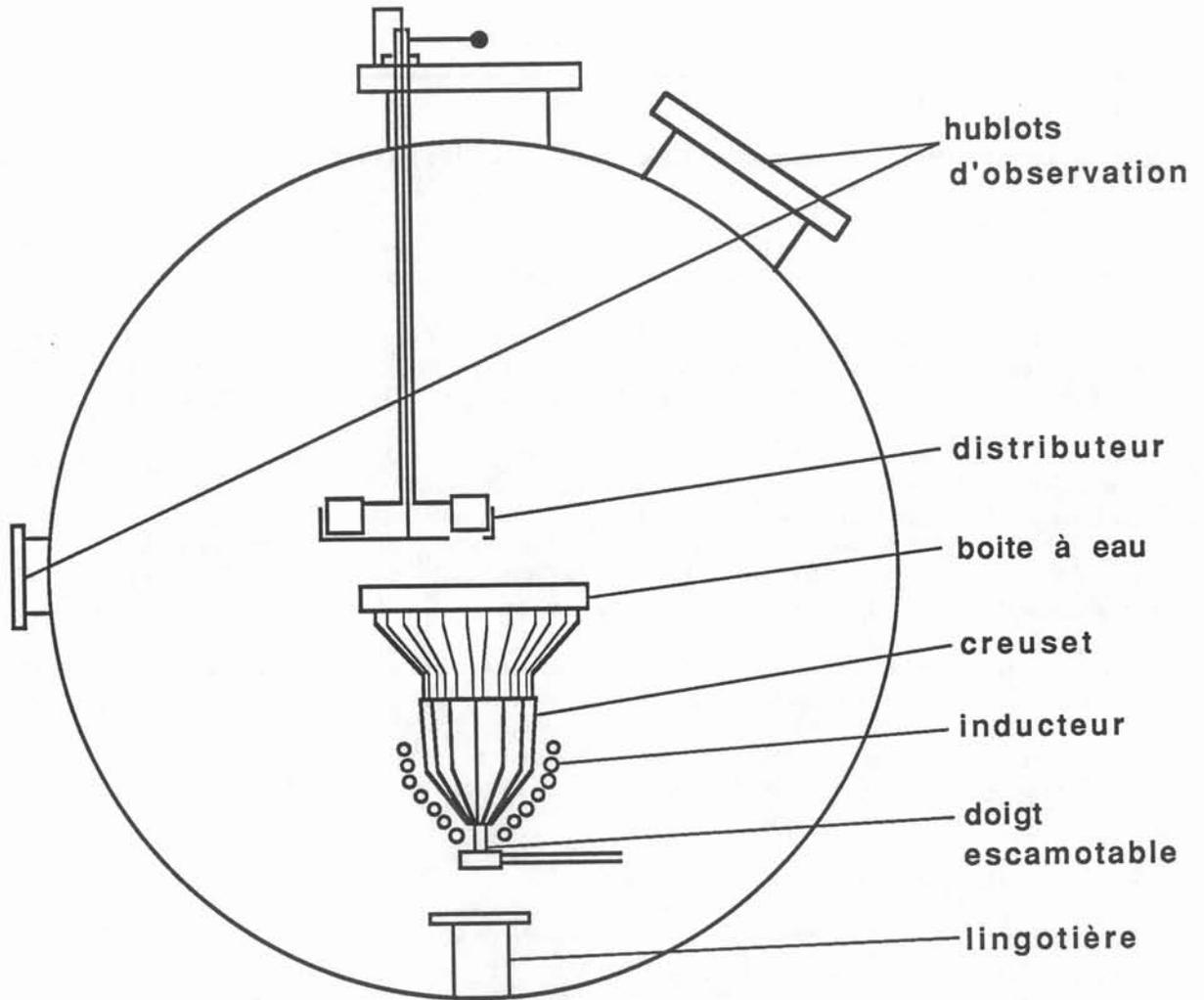


Fig. 6.01 : Schéma de l'installation

b - Première étape

Elle correspond aux transformations $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{C} \rightarrow \text{NbO}_2 + \text{carbure} + \text{C} \rightarrow \text{NbO} + \text{carbure}$ et à la formation de CO. Ces réactions sont très rapides et peuvent avoir lieu à pression atmosphérique. Nous n'indiquons pas si le carbure correspond à la forme NbC ou Nb₂C, attendu que le passage de l'un à l'autre se fait uniquement par changement de température.

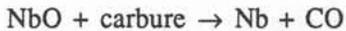
Nous maintenons au cours de cette étape une température relativement faible (1800 à 2000°C) pour éviter que la réaction soit trop rapide. En effet le souffle du dégazage emporte la poudre hors du creuset, particulièrement le graphite, et le noir de fumée plus légers. Nous choisissons une pression élevée (0.5 bar d'Ar) afin de limiter l'évaporation des oxydes les plus chargés en oxygène, très volatils.

Les compactés sont introduits au fur et à mesure que la réaction libère du volume dans le creuset.

Cette étape dure une demi-heure environ. Le susceptible de niobium reste à peu près intact : il réagit très légèrement en surface. Un mélange de poudres ayant peu réagi tapisse les parois du creuset. Les réactants sont agglomérés sous forme d'éponge très fine du fait du très haut point de fusion des carbures de niobium. La réaction devient beaucoup moins violente, la pression atteint 0.7 bar environ du fait du dégagement de CO.

c - Seconde étape

Elle consiste en la transformation :



La vitesse de cette réaction est beaucoup plus lente. Il convient de l'accélérer en augmentant la température et en diminuant la pression partielle de CO dans l'enceinte. Pour cela nous augmentons la puissance électrique et nous travaillons en vide dynamique avec balayage d'argon. Nous maintenons une pression de l'ordre de 0.05 bar.

La charge comprend une phase liquide, mélange de niobium et d'oxyde, et une phase solide, formée de carbure. La phase solide est dispersée dans le liquide. En effet au début de cette étape les carbures ne dépassent pas 200 µm. La proportion de solide diminue petit à petit et on observe une croissance de la température à puissance constante (de 2100°C à 2350°C par exemple). Elle correspond à l'augmentation de la température de fusion, due à l'appauvrissement en oxygène de la phase liquide.

Des particules de liquide de 1 à 2 mm sont projetées à partir du fond du creuset, là où la température est la plus élevée. Ces projections peuvent être si intenses que le creuset se vide littéralement.

Pour les essais que nous avons réalisés, nous avons limité la durée de cette étape à 1h 30 mn. Cette durée ne suffit pas à la transformation complète du mélange en niobium. La meilleure composition globale que nous avons obtenue ainsi est 9 % O, 2.2 % C, en pourcentage atomique.

6.03 - Influence des paramètres expérimentaux

Nous avons fait varier les paramètres suivants : le rapport stoechiométrique x , rapport du nombre de moles de C par celui de Nb_2O_5 , la nature du C, noir de fumée ou graphite, la masse de la charge, la fréquence électrique, la pression et la durée de chaque étape d'un essai. Lors de la première étape d'un essai, la puissance électrique est choisie de manière à avoir une température donnée à la surface du susceptible. Cette température est marquée d'une étoile dans le tableau. Lors de la deuxième étape la température est mesurée au centre de la surface de l'échantillon.

Les résultats sont consignés dans le tableau 6.01.

L'essai 2 constitue la première étape des essais 3 et 4. Le volume de la charge à la fin de l'essai 3 étant trop faible, nous avons doublé les essais 2 et 3 pour multiplier par deux la charge en vue de l'essai 4.

Influence du rapport stoechiométrique x

On observe dans les échantillons élaborés un manque de carbone par rapport à la quantité d'oxygène. Ceci correspond au fait qu'une partie du carbone est entraînée par le dégazage au cours de la première étape, il est donc nécessaire de surdoser en C le mélange initial. Ce surdosage entraîne une augmentation de la fraction solide (carbures) au cours de la deuxième étape et donc une baisse de la cinétique de la réaction qui se traduit par une baisse de la température de fusion à la fin de l'essai (essai 12 et 13 par exemple).

Noir de fumée ou graphite

Lorsque du noir de fumée est utilisé à la place du graphite, la cinétique de la réaction augmente dans un premier temps parce que la surface de réaction est plus grande. Par contre la perte de C lors du dégazage augmente comme l'indiquent les analyses chimiques des échantillons 8 et 9. Ce manque de C entraîne à la fin de l'essai un ralentissement de la réaction. Ceci explique que la quantité d'oxygène de l'essai 9 soit supérieure à celle de l'essai 8 et donc que la température soit inférieure. Le carbone pose des problèmes de manutention : il est très salissant et plus difficile à compacter car il s'agglomère moins bien que le graphite.

Influence de la masse de la charge (essais 11 et 12).

Augmenter la masse entraîne un ralentissement de la première étape puisque les compactés sont introduits au fur et à mesure que le volume diminue. Par contre cela ne ralentit pas la deuxième étape, cela doit même avoir l'effet contraire dans la mesure où le volume de la charge est mieux adapté à la taille du creuset.

Tableau 6.01 : Paramètres expérimentaux des essais (x est le rapport du nombre de moles de C par le nombre de moles de Nb₂O₅).

essai	noir de fumée ou graphite	masse de suscepteur de Nb	masse des compac- tés	x	fréq.	pression	durée	temperature	fraction liquide appa- rente	analyse chimique C O
		g	g		kHz	bar	mn	°C		atomes %
1	Graphite	279	77	5	31	0.5 0.2	25 10		1/2 1	
2	Graphite	121	210	5	31	0.7	22	2000 *	0	
3	suite de l'essai 2				31	0.3	35		1/4	
4	suite de l'essai 3 masse multipliée par 2				11 31	0.01 0.04	25 30		0 0 → ≈ 1	O : 17.3 C : 3.8
5	Graphite	212	428	5	8.6	0.7 6 10 ⁻⁴	20 80	2000 * 2100	0 0	
6	Graphite	197	400	5	33	0.5 0.1 0.06	24 24 52	2000 * 2200 2250	0 ≈ 1	
7	noir de fumée	193	400	5	17	0.5 0.15	25 28	2000 * 2100 ↗ 2275	0 1/4	
8	Graphite	198	403	5.24	18	0.5 0.07	37 83	1900 * 2100 ↗ 2350	0 1/2	O : 8.96 C : 2.19
9	noir de fumée	196	403	5.24	18	0.5 0.08	55 65	1800 * 2100 ↗ 2250	0 1/3	O : 11.3 C : 2.8
10	Graphite	197	407	5.48	18	0.5 0.05	30 55	1800 *	0 0	
11	Graphite	302	593	5.3	18	0.4 0.04	37 83	2000 * 2000 ↗ 2200	0 0	
12	Graphite	200	396	5.3	18.5	0.35 0.04	17 95	1900 * 2000 ↗ 2320	0 0	
13	Graphite	188	400	5.6	18.5	0.4 0.06	35 102	2000 * 2000 ↗ 2100	0 0	

Influence du suscepteur

Il doit être suffisamment volumineux pour qu'il y ait un peu de liquide au début de la seconde étape. Expérimentalement on observe que pour une fréquence électrique de 31 kHz, si la masse du suscepteur est inférieure à la moitié de la masse du mélange $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{C}$, le mélange fige au début de la seconde étape et se refroidit progressivement car la quantité de Nb n'est plus suffisante pour réagir au champ magnétique. Lorsque l'on diminue la fréquence électrique il convient d'augmenter la masse du suscepteur.

Influence de la fréquence

La résistivité de la charge varie au cours d'un essai puisque sa composition varie. Les ordres de grandeur des résistivités sont pour le métal 10 à 100 $\mu\Omega$ cm pour le carbure 1000 $\mu\Omega$ cm pour l'oxyde liquide 10^{-6} $\mu\Omega$ cm. La résistivité de l'oxyde solide est encore supérieure. La résistivité de la charge est donc supérieure à celle d'un métal. De plus, la charge est très fragmentée au début de la deuxième étape. Elle devient plus compacte lorsque la quantité de liquide augmente. Il convient donc de choisir une fréquence électrique élevée afin d'accélérer la formation du liquide et donc la réaction.

A 18 kHz, la fraction liquide apparente reste nulle durant 90 mn de la seconde étape. A 31 kHz le liquide apparaît plus tôt mais comme nous l'avons vu au paragraphe 2, ce fonctionnement est néfaste pour l'installation. Il serait souhaitable de fonctionner à une fréquence supérieure à 100 kHz.

Influence de la température du suscepteur au cours de la première étape

La cinétique de la réaction augmente avec la température mais plus le dégagement gazeux de CO est rapide, plus la quantité de C qu'il entraîne est importante. D'autre part lorsque la température augmente le Nb massif réagit avec le C pour former du carbure. Il ne peut alors plus servir de base liquide pour la seconde étape. Une température de 2000°C est un bon compromis entre ces effets.

Projections au cours de la seconde étape

On observe que deux paramètres influent sur leur quantité : elles diminuent lorsque la puissance électrique diminue ou lorsque la pression dans l'enceinte augmente.

6.04 - Autres procédures

Nous avons réalisés trois essais en introduisant le carbone sous des formes différentes : noir de fumée non mélangé à l'oxyde, morceaux de graphite massif, tissu de carbone.

a - Noir de fumée ajouté progressivement à l'oxyde

Réactifs :

La poudre de Nb_2O_5 est placée dans le creuset (397 g).

Un morceau de Nb massif de 148 g sert de susceptr, il est situé au milieu de l'oxyde.

Le noir de fumée (94 g) est compacté sous forme de petits cylindres et disposé dans le distributeur.

Déroulement de l'essai :

La fréquence du courant électrique est 16.4 kHz.

Une première étape est la fusion d'une partie de l'oxyde par suite du chauffage du susceptr. Elle dure 7 mn.

La pression dans l'enceinte est 0.5 bar d'Ar.

Les compactés de carbone sont alors introduits progressivement et la pression abaissée jusqu'à 0.02 bar. On observe une réaction violente et de nombreuses projections de liquide durant 45 mn puis la réaction se calme mais les projections restent importantes.

Nous arrêtons l'essai après une durée totale de 1h 20 mn.

Résultats :

Cette procédure présente un avantage : la quantité du niobium servant de susceptr peut être faible car le carbone est introduit au fur et à mesure que le carbure est éliminé par réaction avec l'oxyde pour former le niobium.

La quantité de solide n'est donc à aucun moment aussi importante que pour les essais décrits précédemment.

Nous avons cependant abandonné cette procédure pour les raisons suivantes : d'abord les projections de liquide sont très importantes, ensuite le carbone étant introduit à la surface de la charge, la quantité entraînée par le dégazage est beaucoup plus importante que pour les essais décrits précédemment. Le tiers du carbone introduit est perdu.

b - Morceaux de carbone massif

Réactifs :

Un mélange de Nb_2O_5 (250 g) et de morceaux de graphite (56 g) de granulométrie inférieure ou égale à 5 mm est placé dans le creuset. Une plaque de Nb (48 g) disposée au dessus sert de susceptr et d'écran thermique pour le mélange. Elle évite en partie les projections et l'entraînement de la poudre par le dégazage. Une fente la découpe partiellement en deux. Ceci permet un chauffage plus efficace de la poudre car un arc électrique s'établit entre les deux côtés de la fente.

Déroulement de l'essai :

La fréquence du courant électrique est 31 kHz.

Nb_2O_5 est en partie liquide après 15 mn. Il réagit alors avec la plaque de Nb beaucoup plus qu'avec le carbone.

Après 20 mn la charge est entièrement solidifiée sur les parois du creuset, il n'y a plus rien au milieu du creuset.

Ceci est dû à la diminution de volume lors du passage de l'état poudre à l'état massif. Le mélange ne réagit plus au champ magnétique.

Résultats :

Le graphite a réagi très peu et seulement en surface. L'utilisation du graphite massif ralentit donc très fortement la réaction. Il convient d'utiliser le carbone ou le graphite sous forme très divisée, poudre ou fibre.

c - Tissu de carbone

Réactifs

Le carbone se présente sous forme de fibres tissées. Nous en disposons 60 g dans le creuset. Nous répartissons 266 g de poudre de Nb_2O_5 entre les morceaux de tissu de carbone. Un morceau de Nb de 106 g sert de suscepteur.

Déroulement de l'essai

La fréquence du courant électrique est 16 kHz.

Le mélange commence à réagir après 10 mn de chauffage mais la réaction est très calme malgré une puissance électrique élevée et une pression dans l'enceinte inférieure à 0.1 bar. Après 70 mn nous arrêtons l'essai.

Résultats

L'intérêt d'utiliser le carbone sous forme tissée est qu'il n'est pas emporté par le dégazage. Nous avons cependant abandonné cette voie pour les raisons suivantes :

- le carbone ne se présente pas sous une forme suffisamment divisée, la réaction est donc très lente, il se forme une couche de carbure en surface du tissu,
- le tissu conduit à l'utilisation de volumes beaucoup plus importants que la poudre pour une même masse,
- le carbone sous forme tissé est beaucoup plus coûteux que la poudre.

6.05 - Observations microscopiques

Les observations microscopiques de quatre alliages préparés par carbothermie de Nb_2O_5 nous ont permis de préciser la surface liquidus du diagramme ternaire Nb-C-O dans la zone riche en Nb.

a - Procédure expérimentale

Les conditions des élaborations sont consignées dans le tableau 6.02. L'alliage A a été élaboré par l'induction directe sur un creuset de graphite, le graphite massif ne réagissant pratiquement pas avec l'oxyde de niobium. Les autres alliages ont été réalisés suivant la procédure décrite au paragraphe 6.02.

Pour les alliages A et B les transformations chimiques ayant eu lieu sont : $Nb_2O_5 + C \rightarrow NbO_2 + \text{carbure} + C \rightarrow NbO + \text{carbure}$, avec dégagement de CO. Pour les alliages C et D, on observe des zones de Nb massif complètement fondu. Ceci indique que l'étape de formation du Nb a débuté.

Tableau 6.02 - Conditions d'élaboration des alliages étudiés.

alliage		A	B	C	D
Nb ₂ O ₅ poudre	g	65	171	171	65
C poudre	g	11	39	39	15
Nb massif	g	0	120	120	280
durée	m n	7	30	30 puis 30	30
température	°C	2200	2000	2000 puis 2100	2250
pression	bar	1	0.5	0.5 puis 0.05	0.5

La composition des alliages élaborés ne peut être calculée car on ignore la quantité de CO dégagée. On peut cependant la placer approximativement sur le diagramme ternaire (figure 6.02)

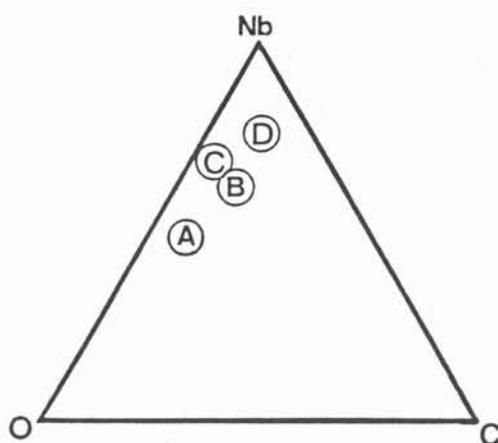


Fig. 6.02 - Position des quatre alliages dans le diagramme ternaire présenté en atomes pour cent

b - Caractérisation

Les échantillons sont observés au microscope électronique à balayage. Les analyses en composition ponctuelles sont faites par une microsonde électronique Cameca Sx50. Les identifications cristallographiques des phases sont faites par un diffractomètre $\theta - 2\theta$ Siemens.

c - Résultats

Pour chaque alliage, nous indiquons les phases en présence, leur composition et leur morphologie. Les résultats sont consignés dans les tableaux 6.03, 6.04, 6.05 et 6.06. Lorsque les particules sont trop petites pour être correctement analysées, une composition approximative est indiquée, suivie d'une étoile. Toutes les phases que nous avons rencontrées ont déjà été observées et caractérisées du point de vue cristallographique dans l'un des systèmes binaires.

Alliage A :

Compte tenu de la violence de la réaction pour cet alliage, nous n'avons pu le maintenir longtemps à haute température. La répartition des phases n'est donc pas homogène. Cependant on observe sur la majeure partie de l'échantillon de gros carbures primaires du type Nb_2C et dans des zones particulières une structure eutectique typique présentée sur la figure 6.03.

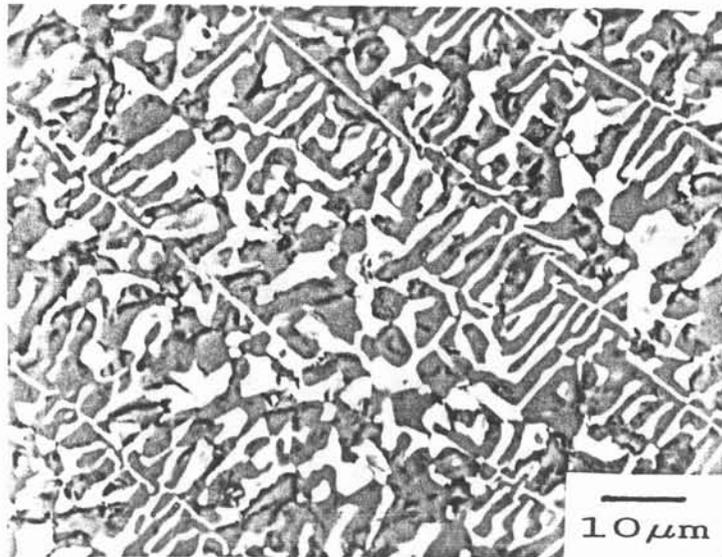


Fig. 6.03 - Micrographie d'une zone de l'alliage A illustrant une structure eutectique : la phase grise est NbO_2 , la claire est NbO , les lignes noires correspondent à des fissures

Tableau 6.03 - Composition des phases de l'alliage A

aspect	formule	Nb	O	C
		at %	at %	at %
blanc	NbO	48.8	50.2	1
gris	NbO_2	33	66.4	0.6
eutectique		37.9	60.7	1.3

Alliage B :

Sur la micrographie présentée sur la figure 6.04 on observe des dendrites primaires de carbure de niobium avec les stries blanches, riches en niobium. Nous en expliquons l'origine dans la discussion. L'analyse par diffraction de rayons X indique la présence simultanée des phases Nb_2C et NbC . Dans l'espace interdendritique on observe trois phases qui correspondent à l'eutectique ternaire $NbO-Nb$ -oxycarbure du type Nb_2C . La structure de cet eutectique est décrite dans le paragraphe suivant.

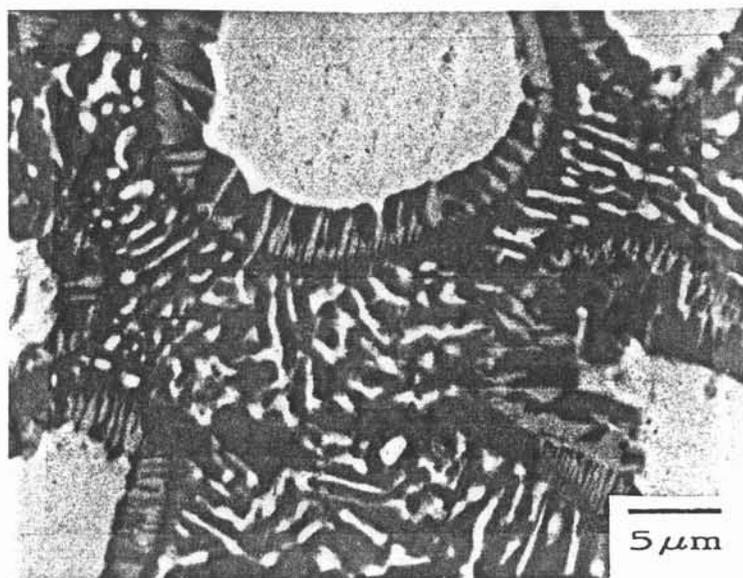


Fig. 6.04 - Micrographie d'une zone de l'alliage B montrant des dendrites primaires (gris pâle) et l'eutectique ternaire : $Nb-NbO$ -oxycarbure du type Nb_2C . Les plages blanches correspondent au niobium, les noires à l'oxyde.

Tableau 6.04 - Composition des phases de l'alliage B

aspect	formule	Nb	O	C
		at %	at %	at %
stries blanches	Nb	77 *	7.5 *	15.5 *
dendrites grises	NbC	70.7	8.1	21.2

Alliage C :

La microstructure de l'alliage C est présentée sur la figure 6.05. La phase blanche est une solution solide de niobium sous forme de dendrites primaires. Ces dendrites sont entourées d'un liseré constitué d'oxycarbure de niobium (phase grise) et d'oxyde de niobium (phase sombre). Dans l'espace interdendritique un eutectique à trois phases s'est solidifié.

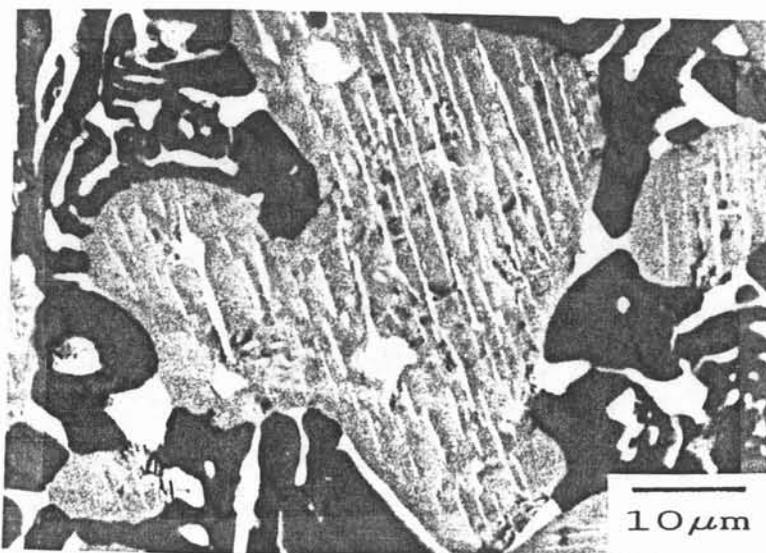


Fig. 6.05 - Micrographie de l'alliage C montrant des dendrites de Nb entourées d'un liseré à deux phases et l'espace interdendritique à trois phases.

Tableau 6.05 - Composition des phases de l'alliage C

aspect	formule	Nb	O	C
		at %	at %	at %
dendrites blanches	Nb	85.9	10.2	3.9
eutectique		53.3	43.5	3.2

Alliage D :

Cet alliage est le plus riche en niobium, la matrice est composée d'une solution solide de niobium. Le mélange n'a pas été maintenu à haute température suffisamment longtemps pour que la dissolution soit totale. Sur la micrographie on observe par conséquent des blocs facetés d'oxyde et d'hydrocarbure. Ces phases ont été formées lors de la première étape de la réaction, à une température

relativement faible. Etant réfractaires leur dissolution dans le liquide est lente. La figure 6.06 montre une structure eutectique typique composée d'une matrice de niobium et de batonnets d'oxycarbure du type Nb_2C .

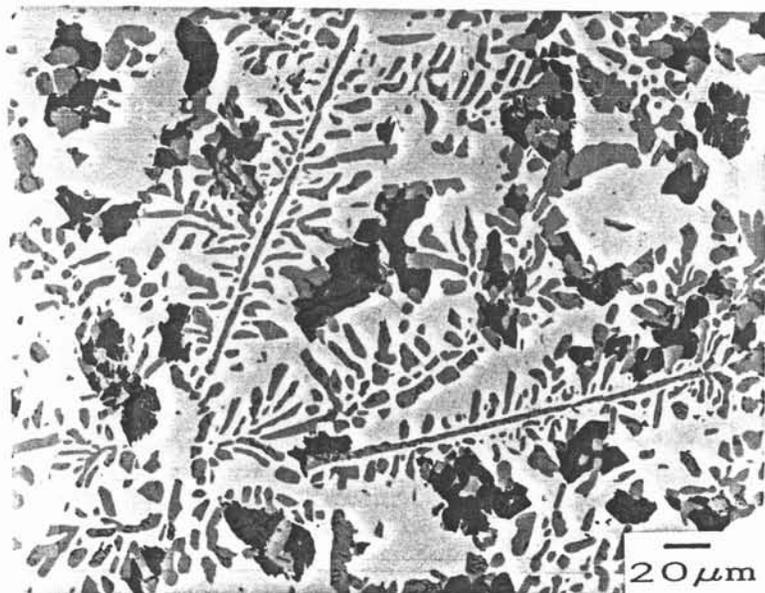


Fig. 6.06 - Micrographie de l'alliage D montrant la structure eutectique Nb_2C-Nb

Tableau 6.06 - Composition des phases de l'alliage D

aspect	formule	Nb	O	C
		at %	at %	at %
blanc	Nb	87.9	6.1	6
gris	Nb_2C	62.3	7.7	30
sombre	NbO	50.5	48.3	1.2

d - Discussion et conclusions

Les domaines des phases oxycarbures déterminés à $1500^{\circ}C$ environ par Alyamovskii et all. [26] et Zainulin et all. [27] sont présentés sur la figure 6.07. La composition de l'oxycarbure de l'alliage B est dans le domaine de la phase Nb_2C or il s'agit d'un mélange de NbC et de Nb_2C . Ceci s'explique ainsi : les carbures primaires NbC ont été formés à $2000^{\circ}C$ environ, température supérieure à celle utilisée pour les études précitées.

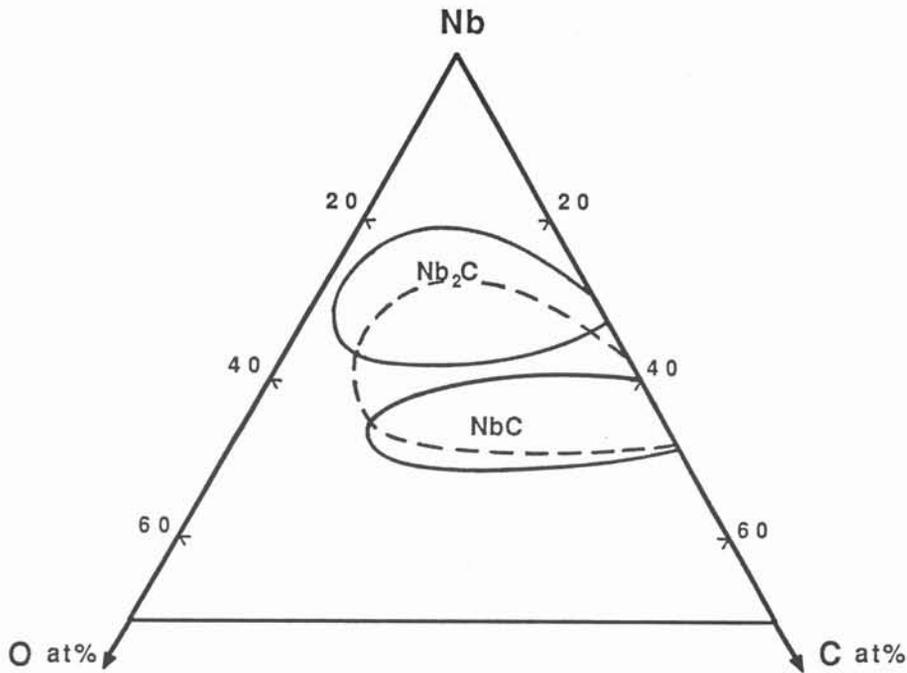


Fig. 6.07 - Projection des limites isothermes des phases NbC et Nb₂C à 1500°C (lignes continues) d'après [26] et [27] et d'une estimation du domaine de la phase NbC (tirets) à 2000°C

La micrographie de la figure 6.04 montre des dendrites primaires de carbure de niobium. A plus faible température, lors du refroidissement, NbC subit deux décompositions : il se transforme d'abord en Nb₂C, puis en Nb₂C et Nb qui apparaît sous la forme de stries blanches. Etant donné que l'alliage B se solidifie à 2000°C, à cette température la phase NbC occupe un grand domaine qui couvre le domaine de la phase Nb₂C. Cette observation est en accord avec le diagramme de phase binaire.

Une projection de la surface liquidus riche en Nb peut être déduite de l'observation de trois microstructures. La première est la structure eutectique de l'alliage A. Sur la figure 6.03 deux phases seulement sont visibles, chacune ne contenant qu'une très faible quantité de carbone. La structure suggère un eutectique binaire. Il est cependant probable qu'il soit ternaire, avec un oxycarbure du type NbC. Nous avons indiqué sur la figure 6.08 les trois phases et la composition globale de l'eutectique. Compte tenu de la position de la composition globale dans le triangle des canodes, la quantité d'oxycarbure NbC est très faible.

La seconde structure eutectique comporte de façon évidente les trois phases: Nb, Nb₂C, NbO. La matrice est formée de la phase majoritaire NbO. Cette observation est en accord avec le tracé des conodes à la température de l'eutectique que nous avons estimé sur la figure 6.08.

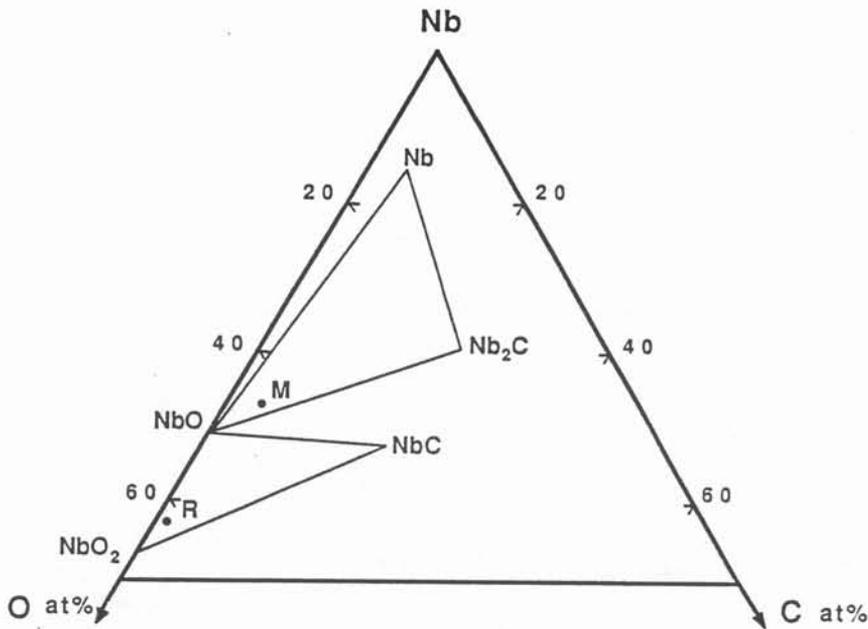


Fig. 6.08 - Projection des triangles de conodes représentant les équilibres eutectiques invariants. M et R indiquent la composition globale de ces eutectiques

Pour l'alliage C nous proposons un mécanisme qui explique la formation du liseré à deux phases (figure 6.09). La phase primaire est le niobium. Elle s'entoure lors d'une seconde étape de solidification d'un oxycarbure du type Nb_2C . Ceci implique que la ligne monovariante entre Nb et Nb_2C soit de nature péritectique dans ce domaine de composition. Lorsque la température décroît, l'oxycarbure devient sursaturé en C et O. Il se transforme alors à l'état solide en NbO et un oxycarbure du type Nb_2C .

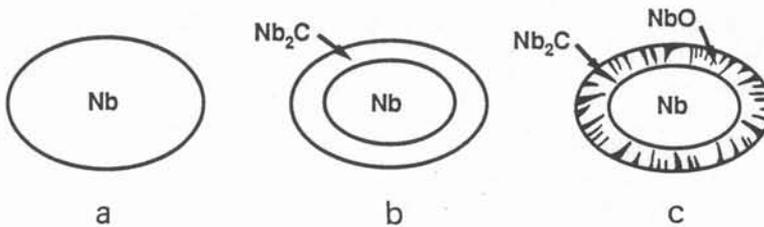


Fig. 6.09 - Schéma illustrant : a) la solidification des dendrites primaires de niobium ; b) la solidification de la phase péritectique qui les entoure ; c) la transformation en phase solide du liseré sursaturé lors du refroidissement.

Compte tenu de ces observations, nous proposons une projection de la surface de liquidus (figure 6.10). La ligne monovariante qui joint les deux eutectiques triphasés forme sans doute un col. Dans ce cas la section entre NbO et NbC est une section quasi binaire.

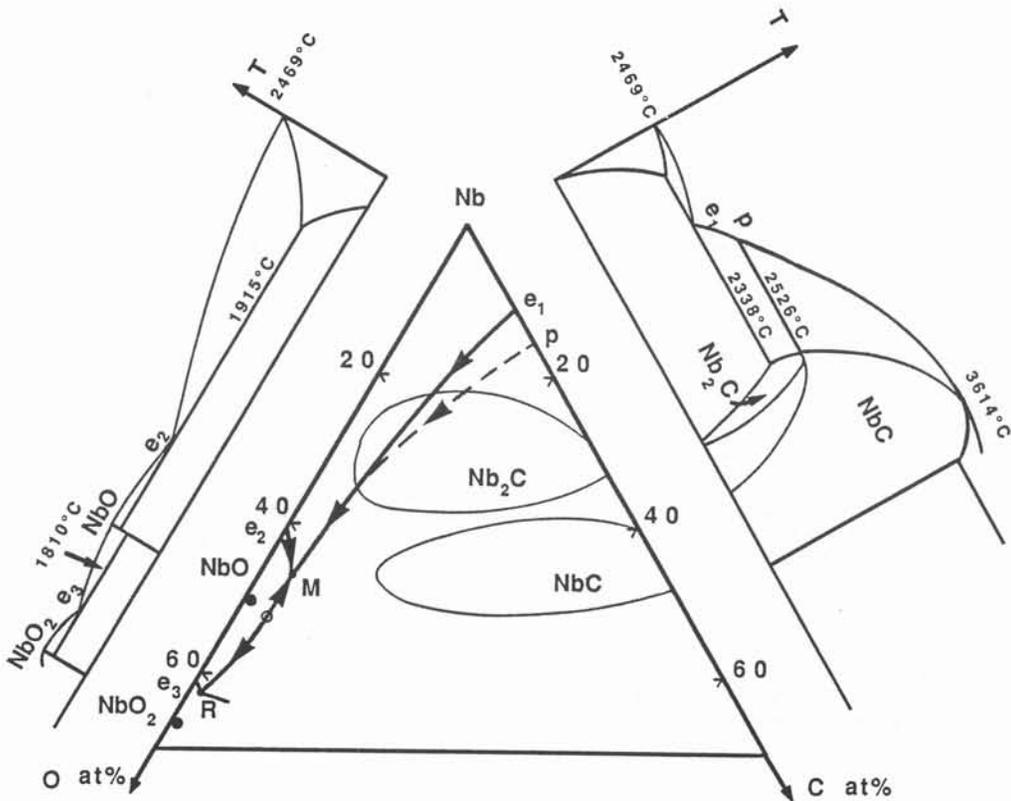


Fig. 6.10 - Projection de la surface liquidus du système Nb-C-O et extension des phases "Nb₂C" et "NbC"

6.06 - Conclusion

La réduction de l'oxyde Nb₂O₅ par le carbone se fait traditionnellement en phase solide, en plusieurs étapes. Elle est très lente. L'utilisation du chauffage par induction en creuset froid nous permet de réaliser cette opération avec des avantages considérables :

- le moyen de chauffage est très rapide et très souple.
- la réaction se fait en partie en phase liquide. Elle est donc fortement accélérée.
- l'utilisation du creuset froid permet d'éviter toute pollution du matériau élaboré.
- la réaction se faisant en une seule étape, un procédé d'élaboration continu peut être mis au point.

Les résultats de cette étude ont permis de préciser la surface liquidus du diagramme ternaire Nb-C-O.

CONCLUSION

Ce mémoire présente ma contribution à l'étude du creuset froid inductif en vue de son utilisation pour l'élaboration de matériaux réfractaires.

Les principales caractéristiques de cette technique sont décrites du point de vue de l'utilisateur. L'adaptation électrique du circuit est un étape indispensable. En effet le choix de la fréquence a une influence primordiale sur le comportement de charge. En particulier, dans le cas de la carbothermie, élever la fréquence permettrait de diminuer le volume du suscepteur et d'accélérer la réaction.

Les caractéristiques thermiques de la charge en fusion sont déterminantes sur son comportement. 7 % de la puissance électrique secteur est dégagée par effet Joule dans l'échantillon, pour les charges de faibles dimensions que nous avons utilisées. Ce rendement dépend beaucoup de la distribution dans le creuset. La charge est le siège d'importants gradients de température qui peuvent participer à l'établissement d'un régime hydrodynamique instationnaire. On observe que la surchauffe est limitée mais peut atteindre 200 °C à la surface de la charge. Les pertes thermiques sont essentiellement dues au contact creuset-charge.

En tenant compte des particularités observées sur le creuset froid, nous proposons un modèle analytique de la dissolution d'un barreau de niobium dans un bain de titane. L'exploitation de ce modèle par application aux résultats expérimentaux permet d'estimer le coefficient d'échange de soluté et la durée de dissolution d'un élément solide dans un bain métallique.

Les résultats expérimentaux prouvent que la technique du chauffage par induction électromagnétique en creuset froid permet dans certaines conditions l'élaboration de matériaux métalliques réfractaires, par exemple les alliages à base niobium envisagés pour les moteurs aéronautiques. Le cas des alliages Al-Zr a montré l'importance des réactions chimiques dans le bain métallique. Par contre le cas Nb-Ti a montré l'importance des phénomènes de dissolution.

Quelques inconvénients de la technique du creuset froid sont exposés.

- Lorsque le volume de l'addition est trop important, une solidification généralement irréversible se produit.
- L'état liquide est souvent instable en creuset froid du type poche. Plus précisément lorsque la partie liquide de la charge devient le siège de phénomènes hydrodynamiques instables et qu'il s'agit d'alliages réfractaires, alors une solidification progressive se produit par vagues.
- Suivant l'ordre des additions un effet de séparation de phase peut être observé.

L'élaboration de niobium par carbothermie nous a servi d'exemple de réaction chimique en creuset froid inductif. Le calcul thermodynamique a permis de déterminer l'influence des paramètres opératoires sur l'avancement de la réaction de réduction de Nb_2O_5 par le carbone. En particulier, à la température de fusion du niobium, il convient que la pression de CO soit inférieure à 10^{-1} bar et que la stoechiométrie du mélange initial soit proche de $Nb_2O_5 + 4.8 C$.

Les travaux expérimentaux montrent que la technique du creuset froid inductif est applicable à la carbothermie de Nb_2O_5 . Elle présente des avantages considérables.

- Le moyen de chauffage est très rapide et souple.

- La réaction se fait en partie en phase liquide, elle est donc fortement accélérée.

Nous avons ainsi préparé du Nb contenant 1.7 % d'oxygène et 0.3 % de carbone en poids, donc intéressant du point de vue industriel. Par ailleurs cette étude a permis de préciser la surface liquidus du diagramme ternaire Nb-C-O dans la zone riche en niobium. Ce travail a donné lieu à une publication.

Notre étude montre que le creuset froid inductif est un outil d'élaboration métallurgique, et qu'il est possible de guider les élaborations en appliquant des raisonnements de thermodynamique et de cinétique de transfert convectif.

Suggestions pour la poursuite de l'étude.

De nombreux travaux restent à effectuer pour adapter la technologie du creuset froid inductif à l'élaboration d'alliages à base niobium. Trouver un optimum de fréquence devrait permettre de maintenir à l'état liquide des charges à plus haut point de fusion. Les voies d'élaboration peuvent être améliorées par la prise en compte des réactions chimiques entre les éléments et en particulier des effets thermiques résultants.

Dans le modèle analytique que j'ai proposé, le coefficient d'échange de soluté est une inconnue. Des études hydrodynamiques sont en cours. Elles permettront d'estimer a priori ce coefficient. J'espère que mes résultats pourront permettre un rapprochement intéressant.

Les procédés de carbothermie actuellement utilisés étant très lents, une adaptation de la technique du creuset froid inductif peut être intéressante du point de vue économique. Au cas où la carbothermie en creuset froid serait envisagée au niveau industriel, d'important travaux restent à effectuer. La réaction se fait en une seule étape. Par conséquent un procédé d'élaboration continu peut être envisagé. Il conviendrait alors de faire des essais en creuset froid de tirage.

Références Bibliographiques

- [1] SIEMENS and HALSKE "Process for the melting of high melting metals particularly Tantalum, Tungsten, Thorium and their alloys in a water cooled vessel", Ger. Patent No. 518, 499, filed Nov. 2, (1926), granted January 29, (1931), Berlin-Siemens-stadt.
- [2] H.F. STERLING and R.W. WARREN, *Metallurgia*, 67, 301 (1963).
- [3] R.F. BUNSHAH and R.S. JUNTZ, Proc. Intern. Conf. Beryllium Met., AIME, Philadelphia, Oct 1964, Gordon and Breach, New York, (1966), p. 1.
- [4] P.G. CLITES, "The inductoslag melting process", USBM Bulletin 673, (1982).
- [5] D.J. CHRONISTER, S.W. SCOTT, D.R. STICKLE, D. EYLON et F.H. FROES, "Induction skull melting of titanium and other reactive alloys". *Journal of METALS*, Sept. 1986, 51-54.
- [6] L.R. ROTHROCK Union Carbide Corporation "Gems, synthetic" ECT vol. 11-729.
- [7] F.ESNAULT, G.MAYBON, P. BRUNET, R.PERRIER DE LA BATHIE demande de brevet européen n° 8742-0067. " Procédé et dispositif pour l'élaboration de matériaux réfractaires par induction.
- [8] D. DELAGE " Aspects électriques et thermiques de la fusion par induction en creuset froid" Thèse de docteur ingénieur INPG, (1982).
- [9] A. GAGNOUD "Modélisation des installations de fusion en creuset froid droit pour l'élaboration en continu ou la lévitation" Thèse de docteur INPG,(1986).
- [10] I. LECLERCQ "Conception d'une installation pilote de fusion en creuset froid" Thèse de docteur INPG, (1989).
- [11] Y. BOUSSANT-ROUX " Les procédés de refusion en creuset froid : analyse des paramètres clés" Thèse de docteur INPG, (1990).
- [12] B. MAESTRALI " Modélisation numérique d'une installation d'élaboration de matériaux en creuset froid" Thèse de docteur INPG, (1990).
- [13] M. GARNIER "Les paramètres adimensionnels. La M.H.D. avec champs magnétiques alternatifs". *Magnétodynamique des métaux liquides*. Fascicule I, INP Grenoble 1984.
- [14] A. VON ENGEL "Ionized Gases". Oxford University Press, 1965, 195.
- [15] C. ALLIBERT, A. WICKER, J. DRIOLE, E. BONNIER "Etude d'alliages de métaux réfractaires à base niobium". *Rev. Phys. Appl.*, 5, 1970, pp. 449-453.
- [16] F. OETERS "Metallurgie der Stahlherstellung" Springer-Verlag, (1989), 209.

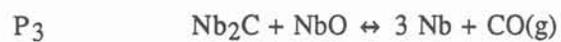
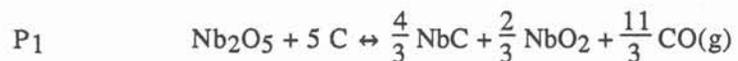
- [17] Y. ADDA, J. PHILIBERT "La diffusion dans les métaux" Presses Universitaires de France, (1966), 1134.
- [18] J.R. WILSON "The structure of liquid metals and alloys" Met. Reviews, (1965), 10-553.
- [19] J.D. VERHOEVEN and E.D. GIBBSON "Interface stability of the melting solid-liquid interface" J. of Crystal Growth 11, (1971), 29-49.
- [20] D.J. WOLLKIND, S. RAISI "A non linear stability analysis of the melting of a dilute binary alloy" J. of Crystal Growth 26, (1974), 277-293.
- [21] H.S. CARSLAW, J.C. JAEGGER "Conduction of Heat in solids clarendon press Oxford, (1959).
- [22] T.B. MASSALSKI "Binary Alloy Phase Diagrams", vol. 2, 1702, Amer. Soc. Metals Pub. W.W. Scott Jr. 1986.
- [23] M. HANSEN "Contribution of binary alloys" Mc Graw-Hill book company, Inc., (1958), 1019.
- [24] E.A. BRANDES "Smithells Metals reference book" Butterworths, (1983), 14-5.
- [25] T.B. MASSALSKI "Binary Alloy Phase Diagrams", vol. 1, 187, Amer. Soc. Metals Pub. W.W. Scott Jr. 1986.
- [26] C.I. ALYAMOVSKII, P.V. GEL'D and G.P. SHVEIKIN, Izv Akad. Nauk SSSR, Met. Gorn Delo (1963), 6, 139-145
- [27] Yu.G. ZAINULIN, T.V. D'YACHKOVA, S.I. ALAYAMOVSKII, G.P. SHVEIKIN and O.I. SHILYAEVA, Zhur. Neorg. Khim., 23 (1978), 2898-2901
- [28] A. OUENSANGA, J. Less Common Metals, 119 (1986), 189-197
- [29] C.A. ENGLISH, "Niobium" Proceedings of the International Symposium Nov 8-11 1981, H. Stuart Ed., The Met. Soc. of AIME 239-324
- [30] K. OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol 15 820-840, J. WILEY 3rd ed. (1981)
- [31] T.B. MASSALSKI, "Binary Alloy Phase Diagrams", vol 2, 1684, Amer. Society for Metals Pub., W.W. SCOTT Jr (1986)
- [32] W. HUANG, "Assessment of the NbC system", Report TRITA-MAC-0389 (1989) Materials Research Center R.I.T Stockholm SWEDEN
- [33] K. ONO, I. MORIYAMA "Fundamental study of carbothermic reduction of niobium oxide in high temperature vacuum furnace", Proc. 4th ICVM, (Iron and Steel Institute of Japan) 1984, 170-174
- [34] K. MIMURA, Y. ITO, M. NANJO, "Production of pure niobium by combination of Carbon reduction smelting and electron beam melting", Senko Seiren Kenkyujo Hokoku (1985), 41(2), 141-154

- [35] P.V.GEL'D. G.P. SHVEIKIN, "The kinetics of the vacuum reduction of niobium pentoxide by carbon". Proc. Conf. The uses of vacuum in metallurgy - Ed. E. BISHOP, 1964, 91-104
- [36] O.P. KOLCHIN : J. Nucl. Eng. G1 - 2 (1957), 179
- [37] V.D. LYUBINOV, P.V. GEL'D, G.P. SHUEIKIN, S.I. ALYAMOVSKII, "Kinetics of reduction of the lower oxides of niobium by carbon", translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, (1965), vol. 38, n°10, 2174-2181
- [38] E.R. STEVENS, H.A. WILHELM, "Reduction of niobium pentoxide by carbon", IS - 339 Ames Laboratory, Iowa State University, February 1961.
- [39] C. BERNARD, Y. DENIEL, A. JACQUOT, P. VAY, M. DUCARROIR , "Détermination des équilibres chimiques complexes dans les systèmes polyphasés", J. Less-Common Metals, 40 (1975), 165-171
- [40] R. HOOKE, T.A. JEEVES , ""Direct search "solution of numerical and statistical problems", J. Association for Computing Machinery, 1961, 8, 212-229.
- [41] M. GARNIER, I. GLEIZES, P. PAILLERE, P. VERNAY, "creuset à vidange par le fond", Brevet n° 89-07027 présenté le 19-05-1989.

ANNEXES

Annexe 5.01

Pression des équilibres monovariants :



T	K	1800	2000	2200	2400	2750	2900	3000
P ₁	bar	6.31 10 ²	1.94 10 ³	4.76 10 ³	1.05 10 ⁴	3.06 10 ⁴	4.41 10 ⁴	5.49 10 ⁴
P ₂	bar	4.21 10 ⁻²	3.60 10 ⁻¹	1.94	7.72	5.29 10 ¹	1.03 10 ²	1.55 10 ²
P ₃	bar	1.26 10 ⁻⁵	3.22 10 ⁻⁴	4.48 10 ⁻³	2.75 10 ⁻²	3.34 10 ⁻¹	9.66 10 ⁻¹	1.84

Annexe 5.02

Résultat du calcul thermodynamique :

à 1800 K et pour le mélange initial : $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{C}$

nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre pour différentes pressions.

P	bar	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
CO (g)		3.654	4.327	4.330	4.332	4.996	4.9988	4.9991
CO ₂ (g)		$9.58 \cdot 10^{-3}$	$4.88 \cdot 10^{-3}$	$2.27 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$3.80 \cdot 10^{-4}$	$3.80 \cdot 10^{-5}$	$3.81 \cdot 10^{-6}$
O (g)		0	0	$5.5 \cdot 10^{-8}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$9.4 \cdot 10^{-7}$	$9.4 \cdot 10^{-7}$	$9.4 \cdot 10^{-7}$
NbO ₂ (g)		$4.15 \cdot 10^{-6}$	$2.93 \cdot 10^{-5}$	$1.36 \cdot 10^{-4}$	$6.31 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-5}$
NbO (g)		$7.73 \cdot 10^{-8}$	$1.28 \cdot 10^{-6}$	$1.28 \cdot 10^{-5}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$8.21 \cdot 10^{-4}$	$8.21 \cdot 10^{-4}$	$8.21 \cdot 10^{-4}$
Nb (g)		0	0	0	0	$2.2 \cdot 10^{-8}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$9.4 \cdot 10^{-7}$
NbC (s)		1.34	0	0	0	0	0	0
Nb ₂ C (s)		0	$6.68 \cdot 10^{-1}$	$6.68 \cdot 10^{-1}$	$6.67 \cdot 10^{-1}$	$3.73 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-3}$	$8.51 \cdot 10^{-4}$
Nb ₂ O ₅ (s)		$1.18 \cdot 10^{-8}$	$1.18 \cdot 10^{-8}$	$1.18 \cdot 10^{-8}$	0	0	0	0
NbO ₂ (s)		$6.6 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0	0	0
NbO (s)		0	$6.63 \cdot 10^{-1}$	$6.65 \cdot 10^{-1}$	$6.65 \cdot 10^{-1}$	0	0	0
Nb (s)		0	0	0	0	1.990	1.9968	1.9975

Annexe 5.03

Résultat du calcul thermodynamique :

à 2000 K et pour le mélange initial : Nb₂O₅ + 5 C

nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre pour différentes pressions.

P	bar	10 ⁻⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
CO (g)		3.644	4.320	4.327	4.330	4.992	4.997	4.998
CO ₂ (g)		1.7 10 ⁻²	9.63 10 ⁻³	4.48 10 ⁻³	2.08 10 ⁻³	5.09 10 ⁻⁴	5.10 10 ⁻⁵	5.10 10 ⁻⁶
O (g)		1.60 10 ⁻⁸	8.46 10 ⁻⁸	3.9 10 ⁻⁷	1.8 10 ⁻⁷	4.43 10 ⁻⁶	4.43 10 ⁻⁶	4.44 10 ⁻⁶
NbO ₂ (g)		1.69 10 ⁻⁵	1.38 10 ⁻⁴	6.41 10 ⁻⁴	2.98 10 ⁻³	2.25 10 ⁻³	2.26 10 ⁻⁴	2.26 10 ⁻⁴
NbO (g)		3.96 10 ⁻⁷	6.72 10 ⁻⁶	6.73 10 ⁻⁵	6.73 10 ⁻⁴	2.40 10 ⁻³	2.40 10 ⁻³	2.40 10 ⁻³
Nb (g)		0	0	0	1.60 10 ⁻⁸	2.75 10 ⁻⁷	2.77 10 ⁻⁶	2.77 10 ⁻⁵
NbC (s)		1.34	0	0	0	0	0	0
Nb ₂ C (s)		0	6.699 10 ⁻¹	6.684 10 ⁻¹	6.684 10 ⁻¹	7.4 10 ⁻³	2.9 10 ⁻³	2.46 10 ⁻³
Nb ₂ O ₅ (s)		1.18 10 ⁻⁸	1.18 10 ⁻⁸	1.18 10 ⁻⁸	1.18 10 ⁻⁸	0	0	0
NbO ₂ (s)		6.6 10 ⁻¹	0	0	0	0	0	0
NbO (s)		0	6.60 10 ⁻¹	6.63 10 ⁻¹	6.60 10 ⁻¹	0	0	0
Nb (s)		0	0	0	0	1.98	1.992	1.993

Annexe 5.04

Résultat du calcul thermodynamique :

à 2200 K et pour le mélange initial : $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{C}$

nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre pour différentes pressions.

P	bar	10^{-0}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
CO (g)		4.309	4.322	4.325	4.988	4.994	4.996	4.996
CO ₂ (g)		$1.75 \cdot 10^{-2}$	$8.18 \cdot 10^{-3}$	$3.80 \cdot 10^{-3}$	$7.46 \cdot 10^{-4}$	$7.47 \cdot 10^{-5}$	$7.47 \cdot 10^{-6}$	$7.49 \cdot 10^{-7}$
O (g)		$2.83 \cdot 10^{-7}$	$1.31 \cdot 10^{-6}$	$6.09 \cdot 10^{-6}$	$1.20 \cdot 10^{-5}$	$1.20 \cdot 10^{-5}$	$1.20 \cdot 10^{-5}$	$1.20 \cdot 10^{-5}$
C (g)		0	0	0	0	0	$6.13 \cdot 10^{-8}$	$6,06 \cdot 10^{-7}$
NbO ₂ (g)		$3.28 \cdot 10^{-4}$	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$7.08 \cdot 10^{-3}$	$3.08 \cdot 10^{-3}$	$3.09 \cdot 10^{-4}$	$3.09 \cdot 10^{-5}$	$3.09 \cdot 10^{-6}$
NbO (g)		$1.67 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	$4.28 \cdot 10^{-3}$	$4.29 \cdot 10^{-3}$	$4.29 \cdot 10^{-3}$	$4.30 \cdot 10^{-3}$
Nb (g)		0	0	$9.93 \cdot 10^{-8}$	$1.47 \cdot 10^{-6}$	$1.48 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$
Nb ₂ C (s)		$6.72 \cdot 10^{-1}$	$6.69 \cdot 10^{-1}$	$6.70 \cdot 10^{-1}$	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$4.99 \cdot 10^{-3}$	$4.37 \cdot 10^{-3}$	$4.31 \cdot 10^{-3}$
NbO (s)		$6.54 \cdot 10^{-1}$	$6.58 \cdot 10^{-1}$	$6.50 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0
Nb (s)		0	0	0	1.97	1.985	1.987	1.986

Annexe 5.05

Résultat du calcul thermodynamique :

à 2400 K et pour le mélange initial : $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{C}$

nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre pour différentes pressions.

P	bar	10^{-0}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
CO (g)		4.31	4.32	4.97	4.991	4.992	4.993	4.993
CO ₂ (g)		$1.20 \cdot 10^{-2}$	$5.59 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$1.52 \cdot 10^{-5}$	$1.52 \cdot 10^{-6}$	$1.52 \cdot 10^{-7}$
O (g)		$2.18 \cdot 10^{-6}$	$1.01 \cdot 10^{-5}$	$2.75 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-5}$
C (g)		0	0	0	$3.96 \cdot 10^{-8}$	$3.75 \cdot 10^{-7}$	$3.78 \cdot 10^{-6}$	$3.81 \cdot 10^{-5}$
NbO ₂ (g)		$1.28 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-3}$	$5.85 \cdot 10^{-3}$	$5.88 \cdot 10^{-4}$	$5.88 \cdot 10^{-5}$	$5.88 \cdot 10^{-6}$	$5.82 \cdot 10^{-7}$
NbO (g)		$1.64 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-3}$	$6.88 \cdot 10^{-3}$	$6.90 \cdot 10^{-3}$	$6.90 \cdot 10^{-3}$	$6.90 \cdot 10^{-3}$	$6.90 \cdot 10^{-3}$
Nb (g)		0	$2.28 \cdot 10^{-7}$	$4.03 \cdot 10^{-6}$	$4.04 \cdot 10^{-5}$	$4.04 \cdot 10^{-4}$	$4.04 \cdot 10^{-3}$	$4.07 \cdot 10^{-2}$
Nb ₂ C (s)		$6.71 \cdot 10^{-1}$	$6.70 \cdot 10^{-1}$	$2.01 \cdot 10^{-2}$	$8.25 \cdot 10^{-3}$	$7.06 \cdot 10^{-3}$	$6.93 \cdot 10^{-3}$	$6.89 \cdot 10^{-3}$
NbO (s)		$6.56 \cdot 10^{-1}$	$6.51 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0	0
Nb (s)		0	0	1.95	1.976	1.979	1.975	1.939

Annexe 5.06

Résultat du calcul thermodynamique :

à 2400 K

nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre pour différentes pressions et différents mélanges initiaux : $\text{Nb}_2\text{O}_5 + x \text{ C}$.

P	bar	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
x		4.5	4.8	4.9	5	4.8	4.9	5
CO (g)		4.49	4.79	4.89	4.97	4.798	4.899	4.991
CO ₂ (g)		$3.79 \cdot 10^{-3}$	$4.04 \cdot 10^{-3}$	$3.87 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$1.52 \cdot 10^{-4}$
O (g)		$6.94 \cdot 10^{-5}$	$7.41 \cdot 10^{-5}$	$7.09 \cdot 10^{-5}$	$2.75 \cdot 10^{-5}$	$2.84 \cdot 10^{-4}$	$1.84 \cdot 10^{-4}$	$2.76 \cdot 10^{-5}$
C (g)		0	0	0	0	0	0	$3.96 \cdot 10^{-8}$
O ₂ (g)		$1.40 \cdot 10^{-7}$	$1.54 \cdot 10^{-7}$	$1.34 \cdot 10^{-7}$	$2.20 \cdot 10^{-8}$	$2.21 \cdot 10^{-7}$	$9.33 \cdot 10^{-8}$	0
NbO ₂ (g)		$4.08 \cdot 10^{-2}$	$4.36 \cdot 10^{-2}$	$3.91 \cdot 10^{-2}$	$5.85 \cdot 10^{-3}$	$6.34 \cdot 10^{-2}$	$2.63 \cdot 10^{-2}$	$5.88 \cdot 10^{-4}$
NbO (g)		$1.73 \cdot 10^{-2}$	$1.85 \cdot 10^{-2}$	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$6.88 \cdot 10^{-3}$	$7.12 \cdot 10^{-2}$	$4.61 \cdot 10^{-2}$	$6.90 \cdot 10^{-3}$
Nb (g)		$3.68 \cdot 10^{-6}$	$3.92 \cdot 10^{-6}$	$4.00 \cdot 10^{-6}$	$4.03 \cdot 10^{-6}$	$3.98 \cdot 10^{-5}$	$4.02 \cdot 10^{-5}$	$4.04 \cdot 10^{-5}$
Nb ₂ C (s)		0	0	0	$2.01 \cdot 10^{-2}$	0	0	$8.25 \cdot 10^{-3}$
NbO (s)		$3.97 \cdot 10^{-1}$	$9.01 \cdot 10^{-2}$	$1.32 \cdot 10^{-8}$	0	0	0	0
Nb (s)		1.54	1.85	1.94	1.95	1.865	1.927	1.976

Annexe 5.07

Résultat du calcul thermodynamique :

à 2750 K

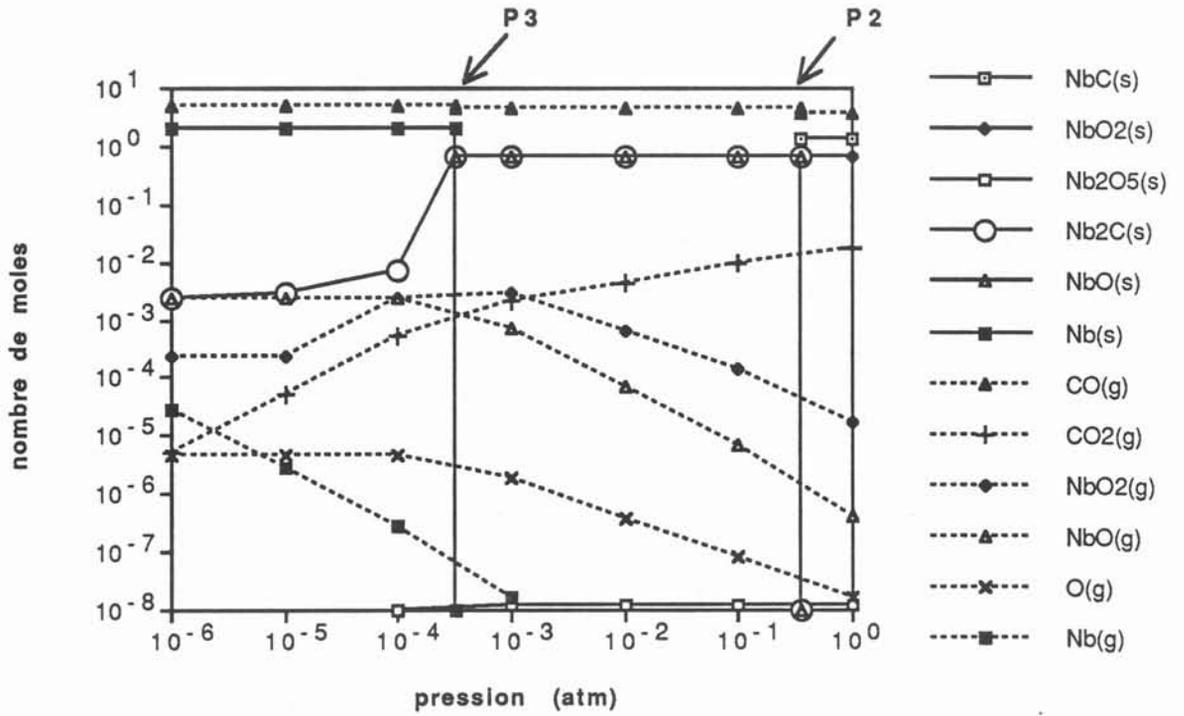
nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre pour différentes pressions et différents mélanges initiaux : $\text{Nb}_2\text{O}_5 + x \text{ C}$.

P	bar	10^{-0}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}
x		5	4.8	5	4.8	5	4.8	5
CO (g)		4.32	4.79	4.97	4.80	4.985	4.8	4.987
CO ₂ (g)		$6.98 \cdot 10^{-3}$	$5.38 \cdot 10^{-3}$	$1.66 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-5}$
O (g)		$3.75 \cdot 10^{-5}$	$2.94 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$7.75 \cdot 10^{-4}$	$8.960 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$8.962 \cdot 10^{-5}$
C (g)		$2.2 \cdot 10^{-8}$	$3.5 \cdot 10^{-8}$	$1.22 \cdot 10^{-7}$	$1.35 \cdot 10^{-7}$	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$8.8 \cdot 10^{-7}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$
O ₂ (g)		$1.64 \cdot 10^{-7}$	$9.07 \cdot 10^{-7}$	$8.33 \cdot 10^{-8}$	$6.24 \cdot 10^{-7}$	0	$1.54 \cdot 10^{-7}$	0
NbO ₂ (g)		$7.89 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$4.25 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$
NbO (g)		$3.79 \cdot 10^{-3}$	$4.28 \cdot 10^{-2}$	$1.300 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-1}$	$1.303 \cdot 10^{-2}$	$1.78 \cdot 10^{-1}$	$1.304 \cdot 10^{-2}$
Nb (g)		$2.45 \cdot 10^{-6}$	$3.98 \cdot 10^{-5}$	$4.05 \cdot 10^{-5}$	$4.02 \cdot 10^{-4}$	$4.05 \cdot 10^{-4}$	$4.06 \cdot 10^{-3}$	$4.05 \cdot 10^{-3}$
Nb ₂ C (s)		$6.72 \cdot 10^{-1}$	0	$2.60 \cdot 10^{-2}$	0	$1.44 \cdot 10^{-2}$	0	$1.32 \cdot 10^{-2}$
NbO (s)		$6.45 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0	0
Nb (s)		0	1.87	1.93	1.84	1.957	1.81	1.956

Calcul thermodynamique

Variation des nombres de moles des constituants en fonction de la pression à 2000K
mélange initial $Nb_2O_5 + 5 C$

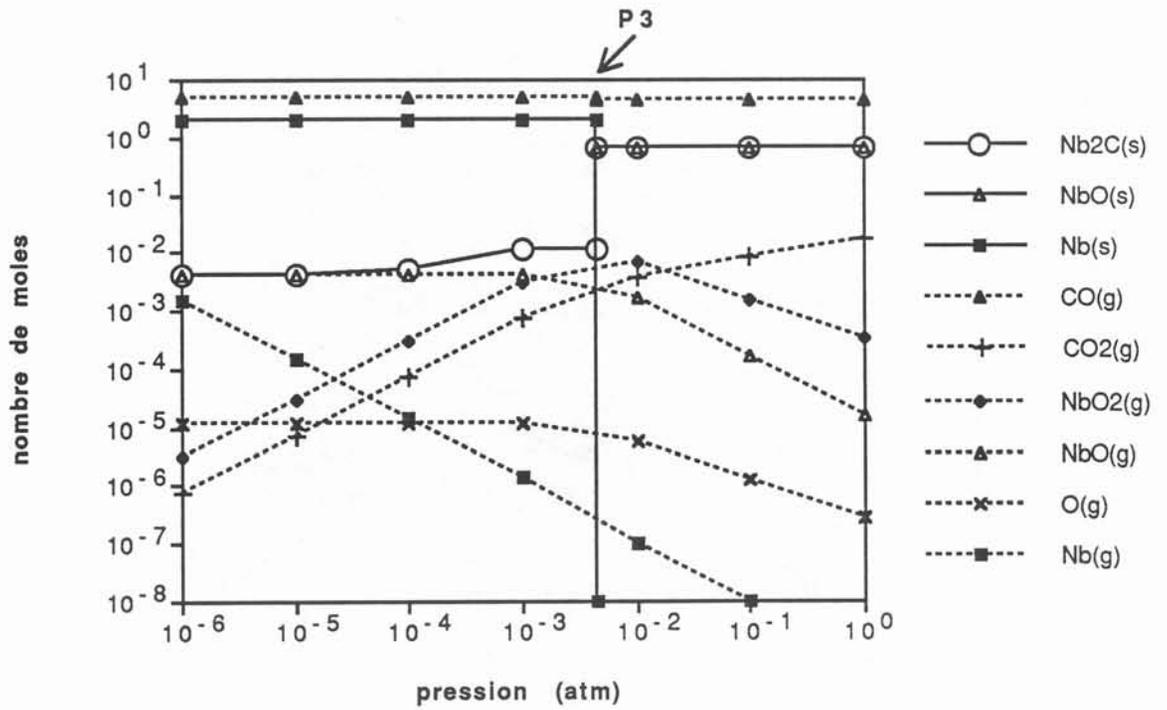
diagramme 2



Calcul thermodynamique

Variation des nombres de moles des constituants en fonction de la pression à 2200K
mélange initial $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{ C}$

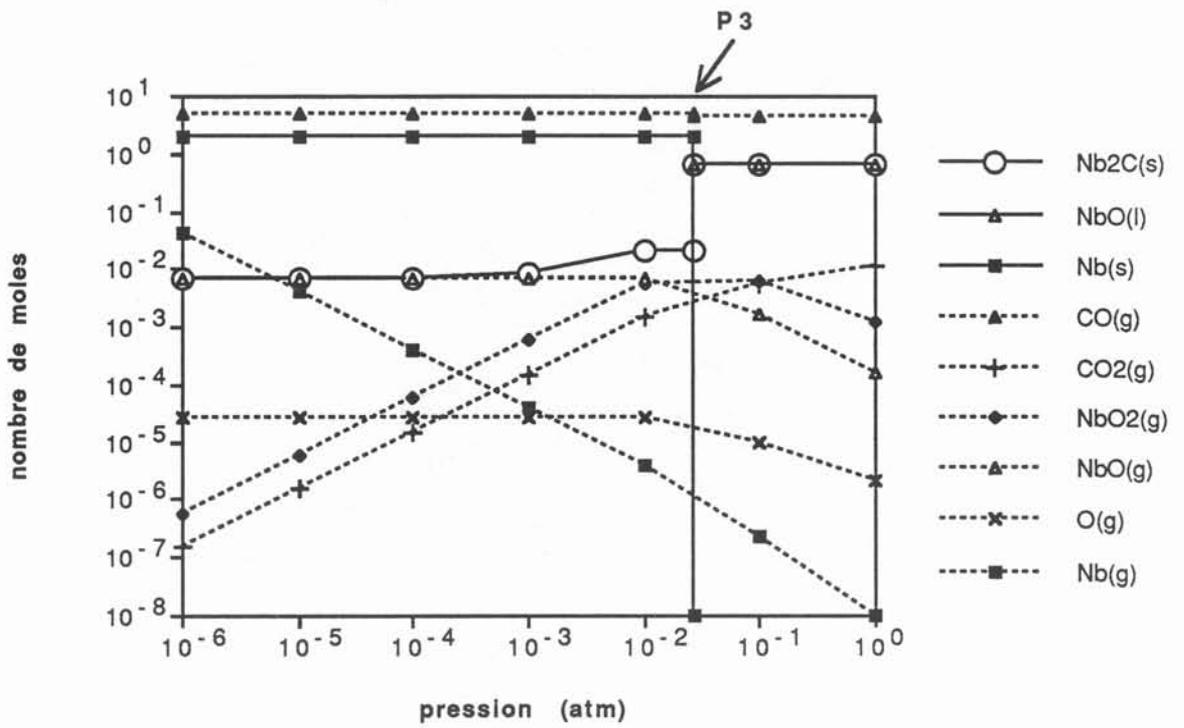
diagramme 3



Calcul thermodynamique

Variation des nombres de moles des constituants en fonction de la pression à 2400K
mélange initial $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{ C}$

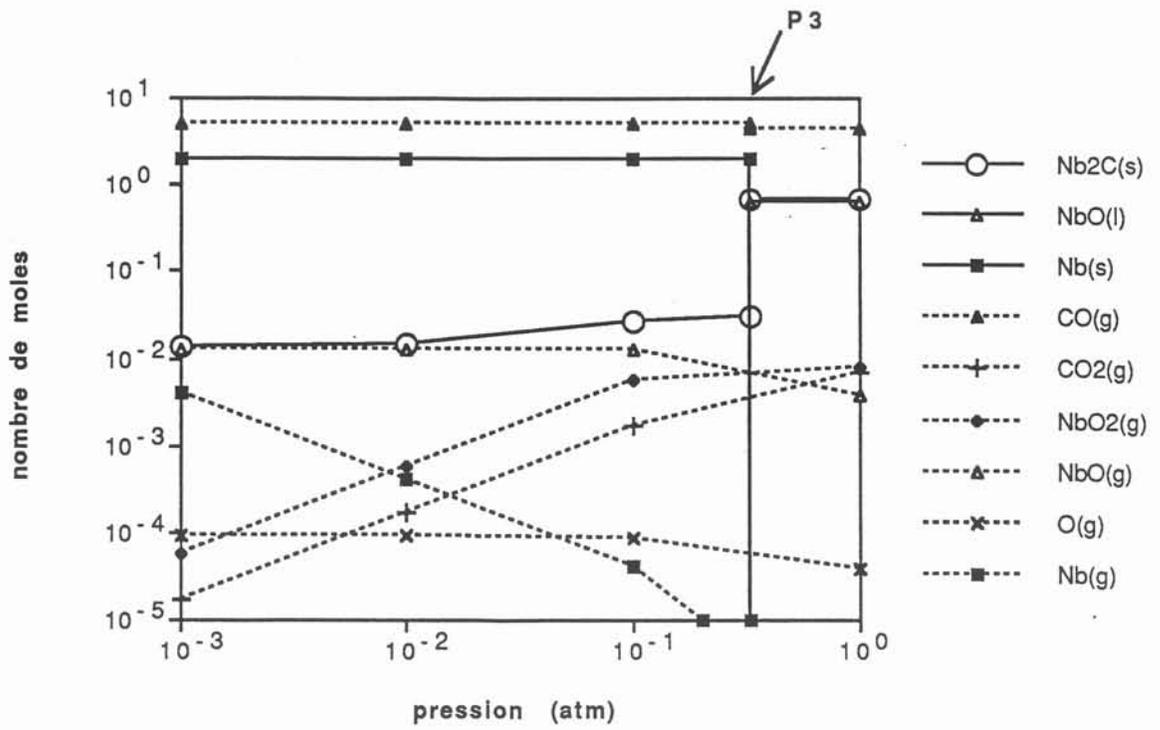
diagramme 4



Calcul thermodynamique

Variation des nombres de moles des constituants en fonction de la pression à 2750K
mélange initial $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{ C}$

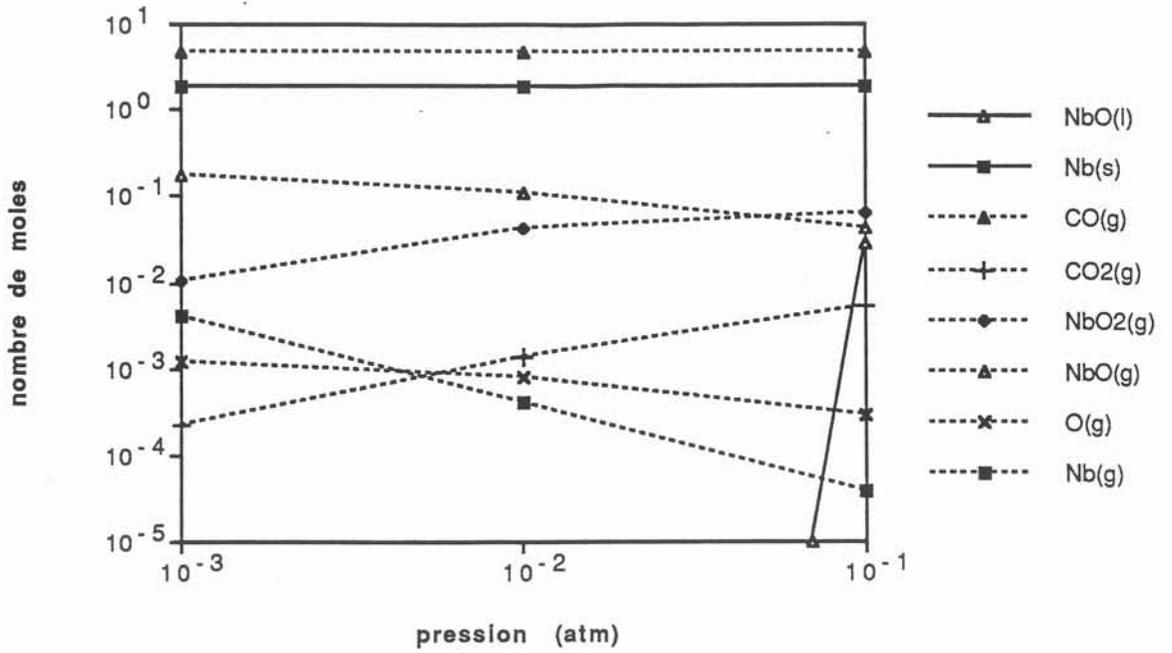
diagramme 5



Calcul thermodynamique

Variation des nombres de moles des constituants en fonction de la pression à 2750K
mélange initial $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4.8 \text{ C}$

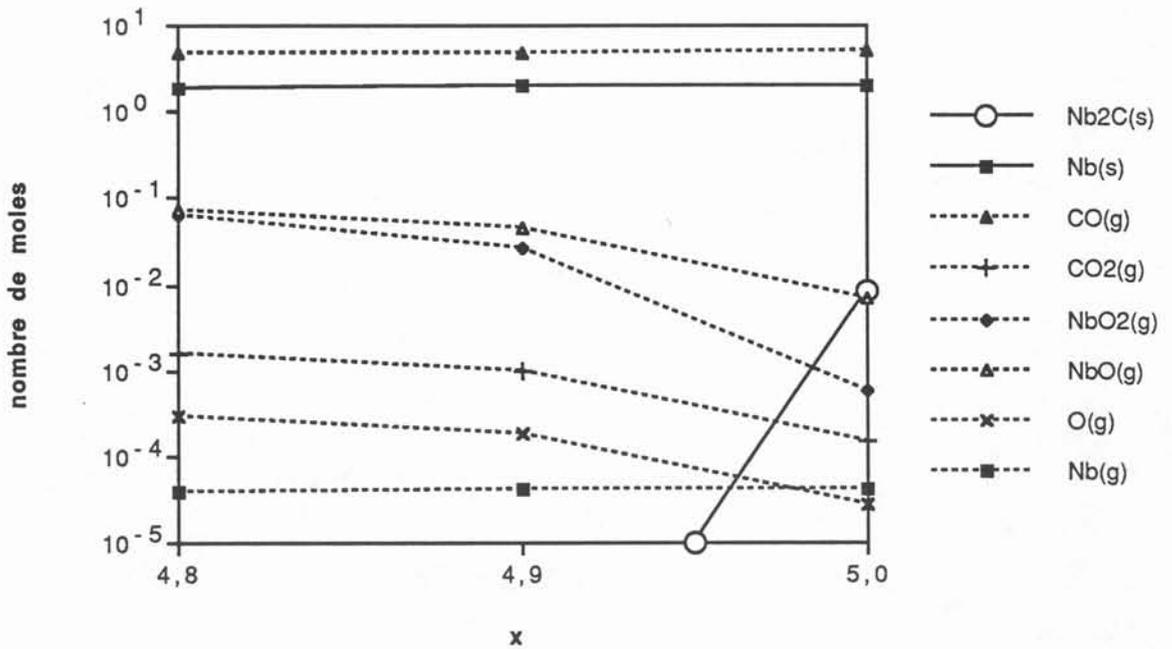
diagramme 6



Calcul thermodynamique

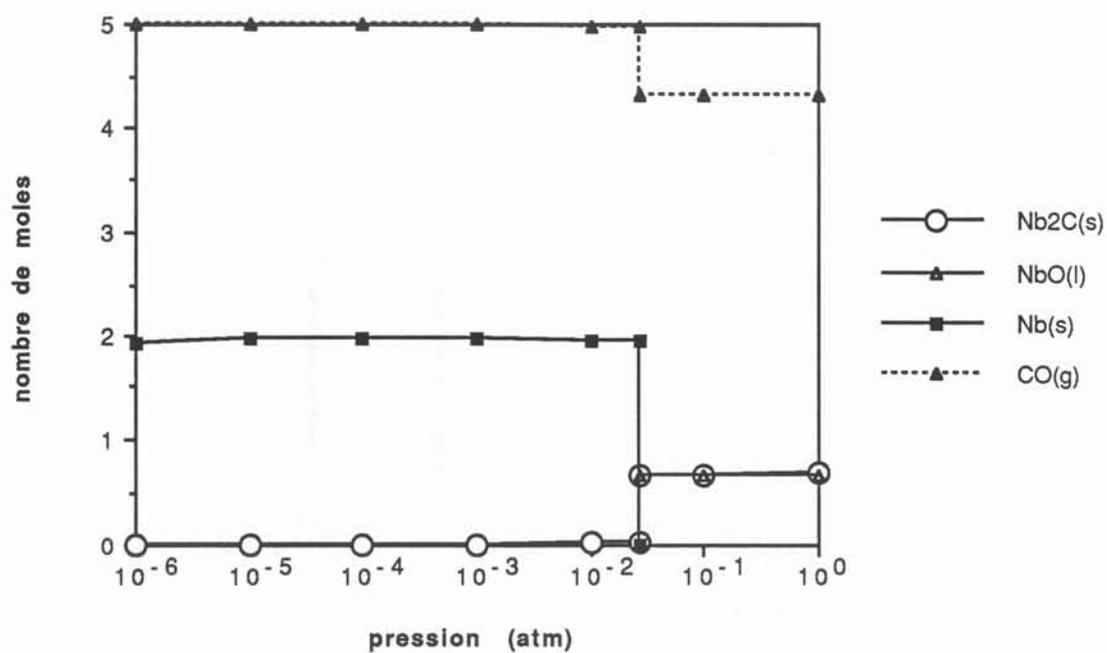
Variation des nombres de moles des constituants en fonction de la composition initiale à la pression 10^{-3} atm, à la température 2400K
mélange initial $Nb_2O_5 + x C$

diagramme 8



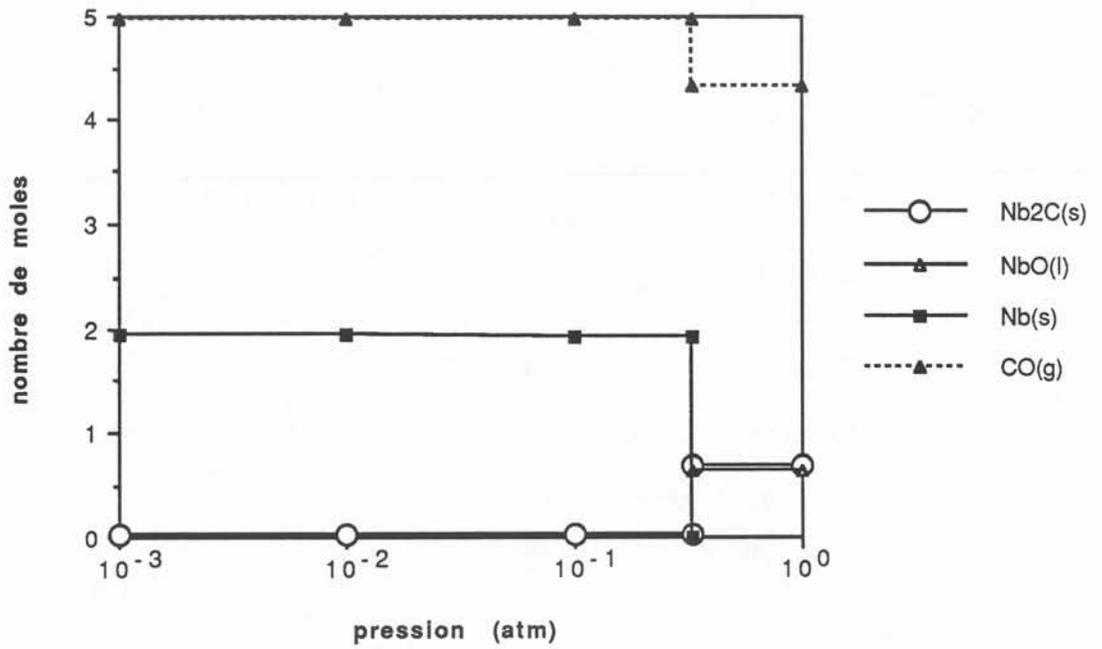
Calcul thermodynamique

Variation des nombres de moles des constituants en fonction de la pression à 2400K
mélange initial $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{ C}$



Calcul thermodynamique

Variation des nombres de moles des constituants en fonction de la pression à 2750K
mélange initial $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{C}$





Grenoble, le 09 Janvier 1991

DÉPARTEMENT DES ÉTUDES DOCTORALES

Affaire suivie par

Tél : 76.57.

N/Réf. :

Objet :

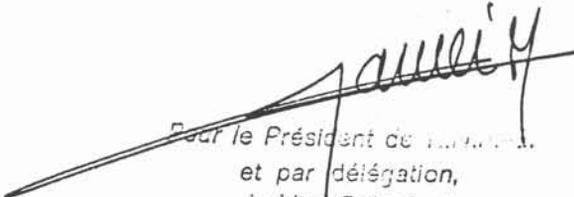
AUTORISATION de SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 23 Novembre 1988 relatif aux Etudes Doctorales
Vu les rapports de présentation de :

- Monsieur STEINMETZ
- Monsieur WADIER

Madame GLEIZES Isabelle épouse LAVIALLE

est autorisé(e) à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme
de DOCTEUR de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE de GRENOBLE, spécialité :
"Science des Matériaux et Métallurgie"


Pour le Président de l'Institut
et par délégation,
le Vice-Président
M. GARNIER