

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

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

I. Elaboration des creusets en TaW2,5%

A. Mise en forme

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

B. Creusets bruts

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

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

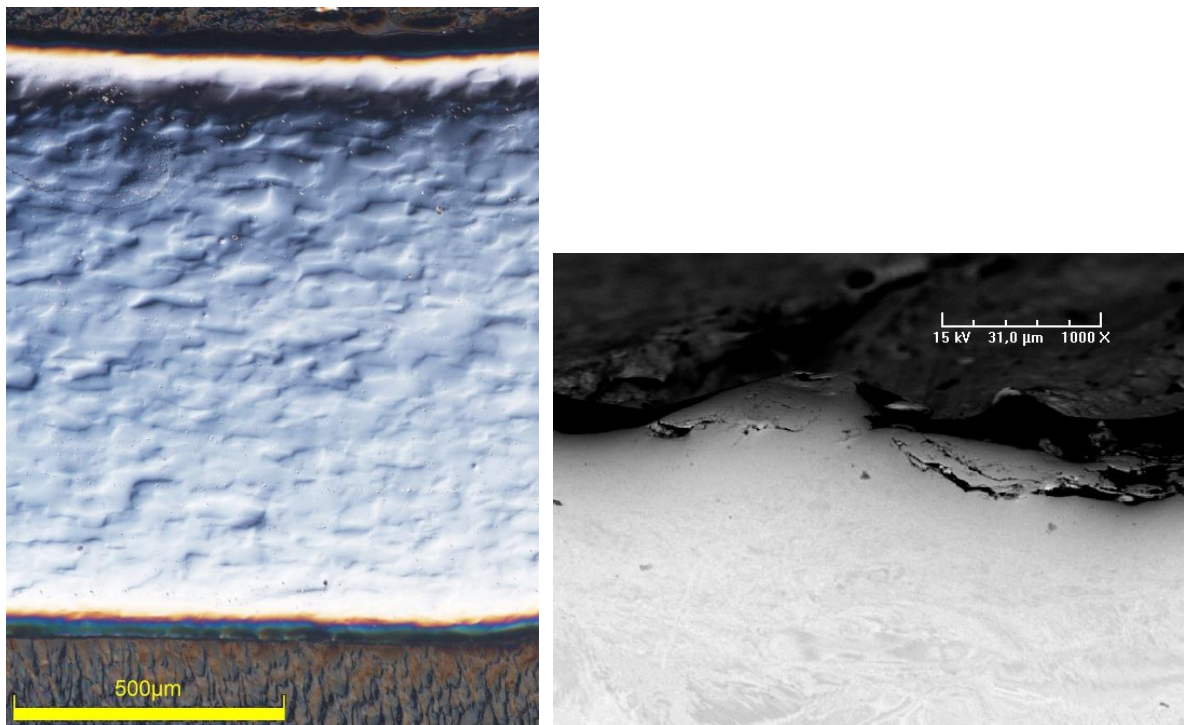


Figure 5.109 : Micrographies optique et électronique réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5%.

C. Traitements thermochimiques des creusets

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

1. Obtention de la couche de MC en surface

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

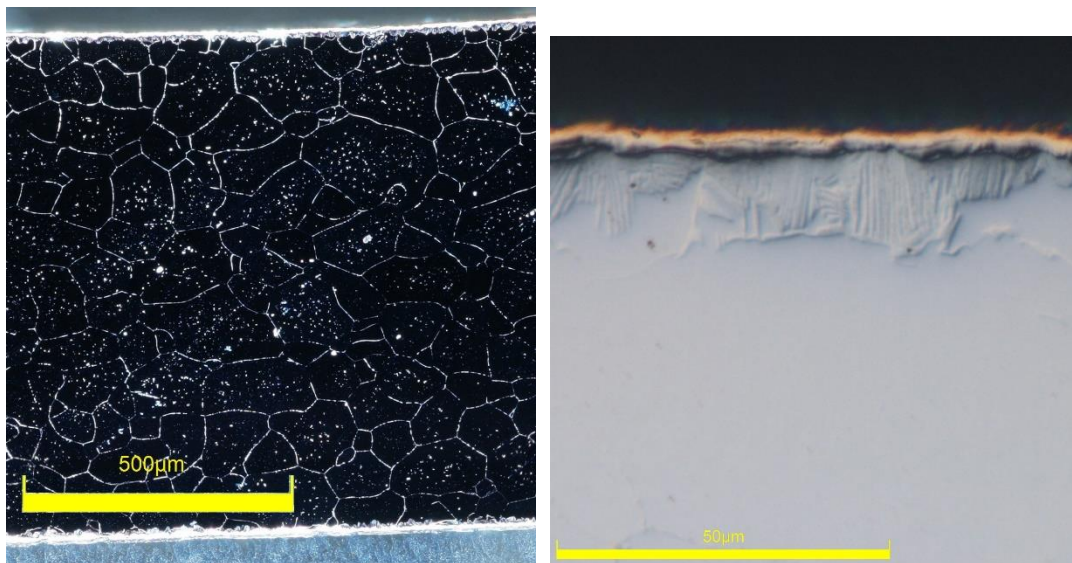


Figure 5.110 : Micrographies optiques réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

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

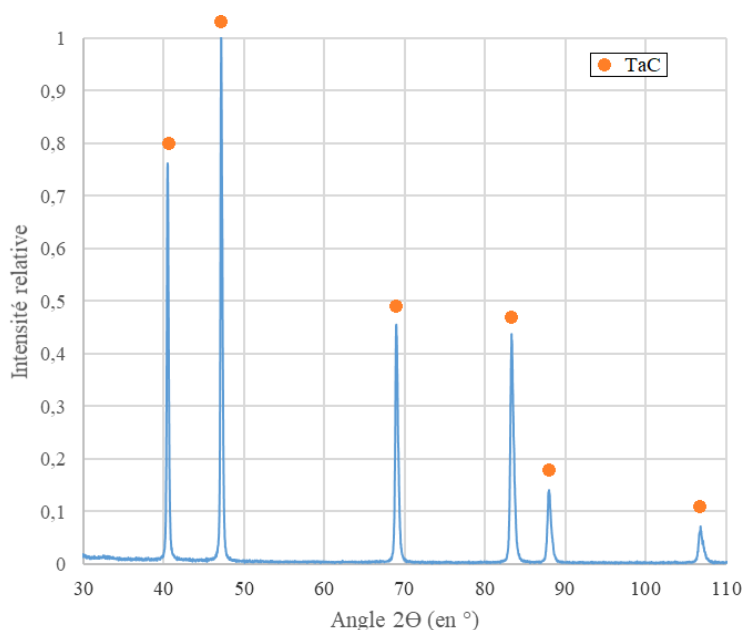


Figure 5.111 : Diffractogramme réalisé sur la surface d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h à 1600 °C.

2. Obtention de la couche de M_2C en surface

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

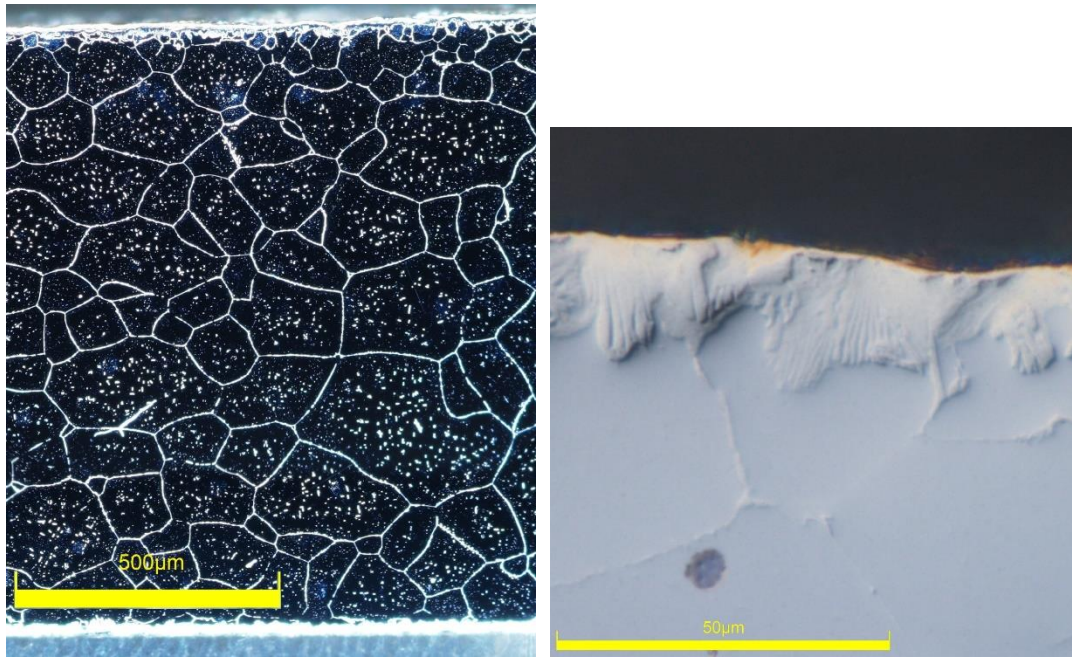


Figure 5.112 : Micrographies optiques réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 2 h à 1600 °C.

La nature de la couche de surface a pu être confirmée à partir du spectre DRX réalisé sur la surface du creuset (figure 5.113) et qui présente majoritairement la phase Ta₂C accompagnée de la phase Ta. La surface est donc bien une couche lamellaire de M₂C.

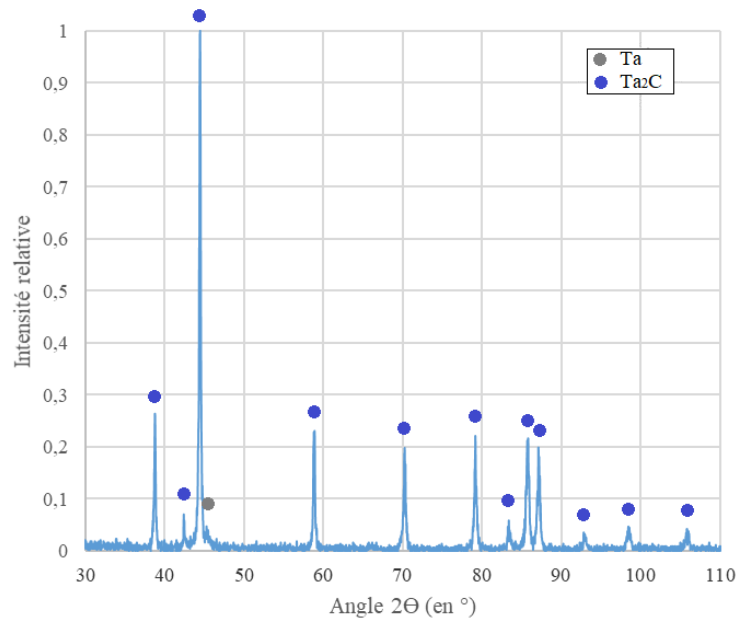


Figure 5.113 : Diffractogramme réalisé sur la surface d'un creuset de TaW2,5% cémenté 1 h et recuit 2 h à 1600 °C.

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

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

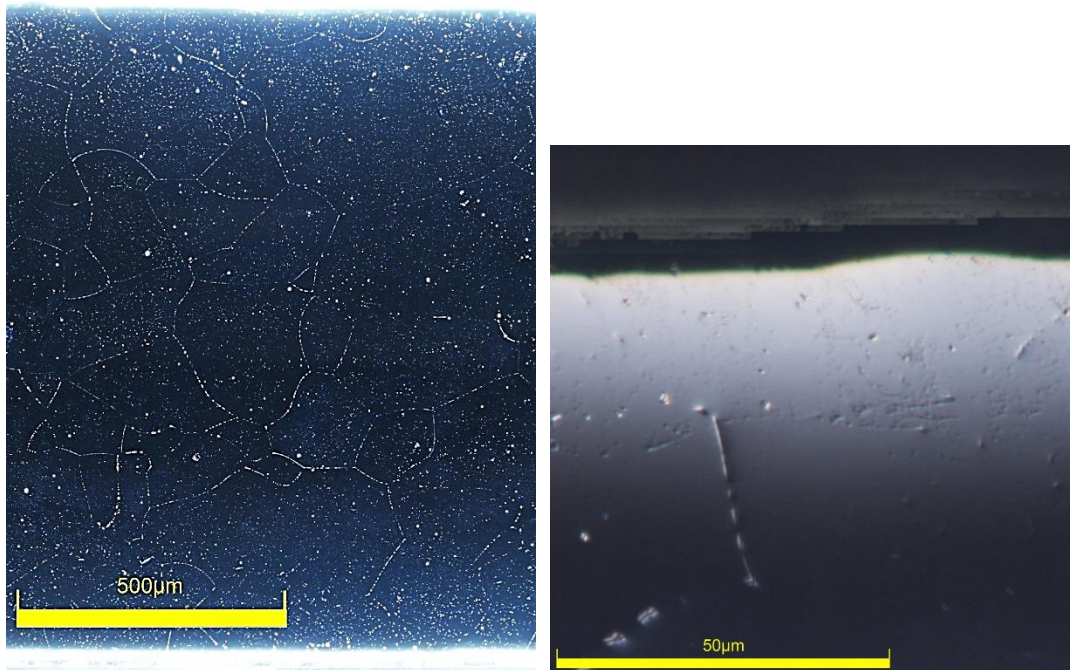


Figure 5.114 : Micrographies optiques réalisées sur la coupe d'un creuset de TaW2,5% cémenté 0 min et recuit 6 h à 1600 °C.

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

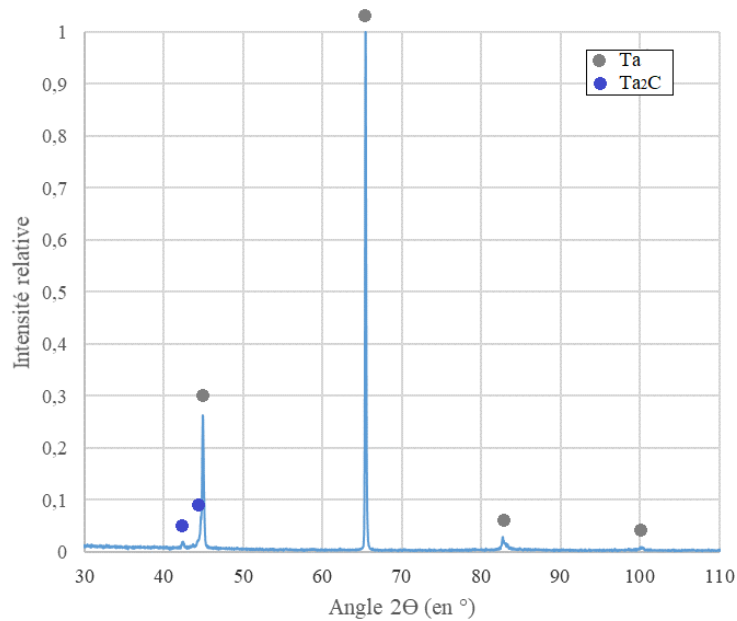


Figure 5.115 : Diffractogramme réalisé sur la surface d'un creuset de TaW2,5% cémenté 0 min et recuit 6 h à 1600 °C.

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

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

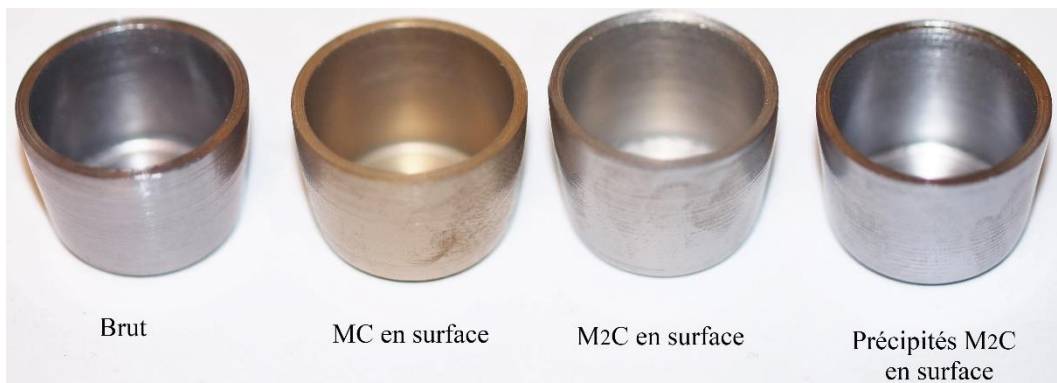


Figure 5.116 : Photographie des creusets de TaW2,5% présentant différentes microstructures en surface.

A. Attaque par l'aluminium liquide

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

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

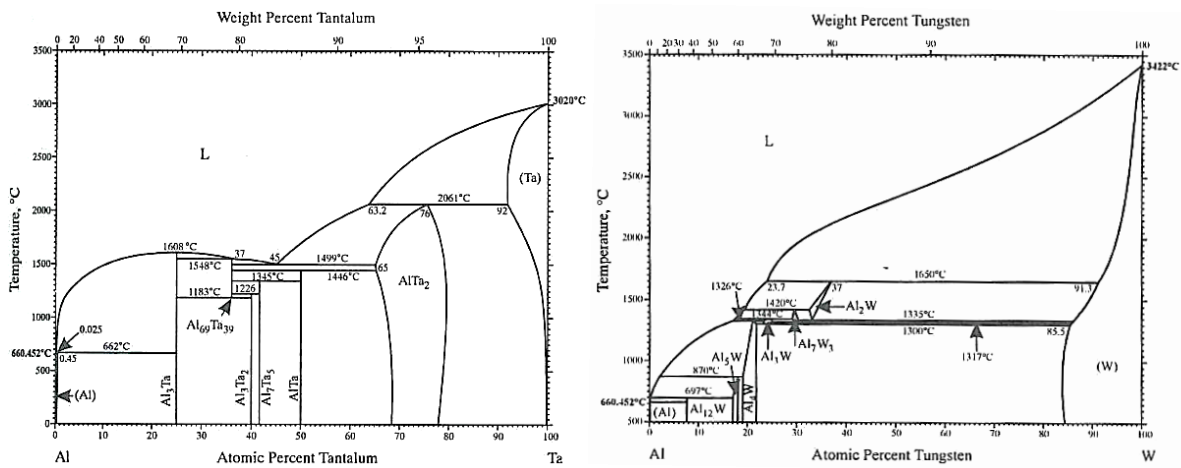


Figure 5.117 : Diagrammes de phases aluminium-tantale et aluminium-tungstène [1].

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

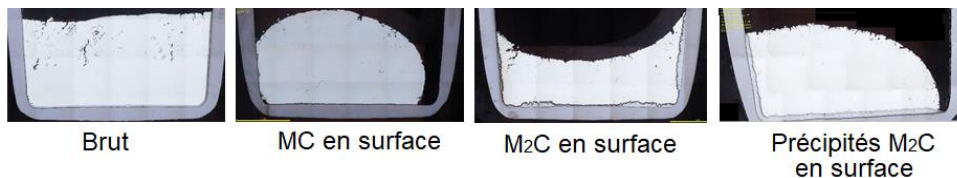


Figure 5.118 : Macrographies optiques des coupes des creusets de TaW2,5% présentant initialement différentes microstructures en surface et attaqués pendant 10 h à 850 °C par de l'aluminium liquide.

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

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

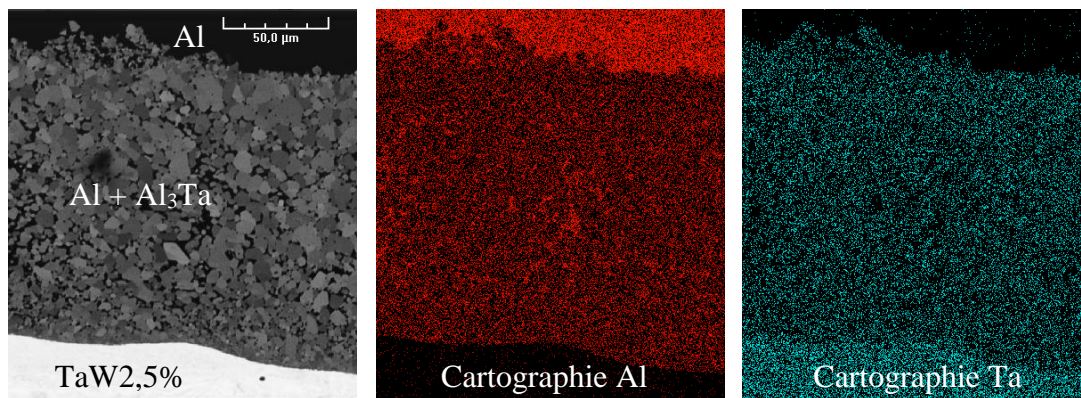


Figure 5.119 : Micrographie BSE et cartographies EDS de l'aluminium (rouge) et du tantale (bleu) de la zone d'attaque du creuset de TaW2,5% brut attaqué 10 h à 850 °C par de l'aluminium liquide.

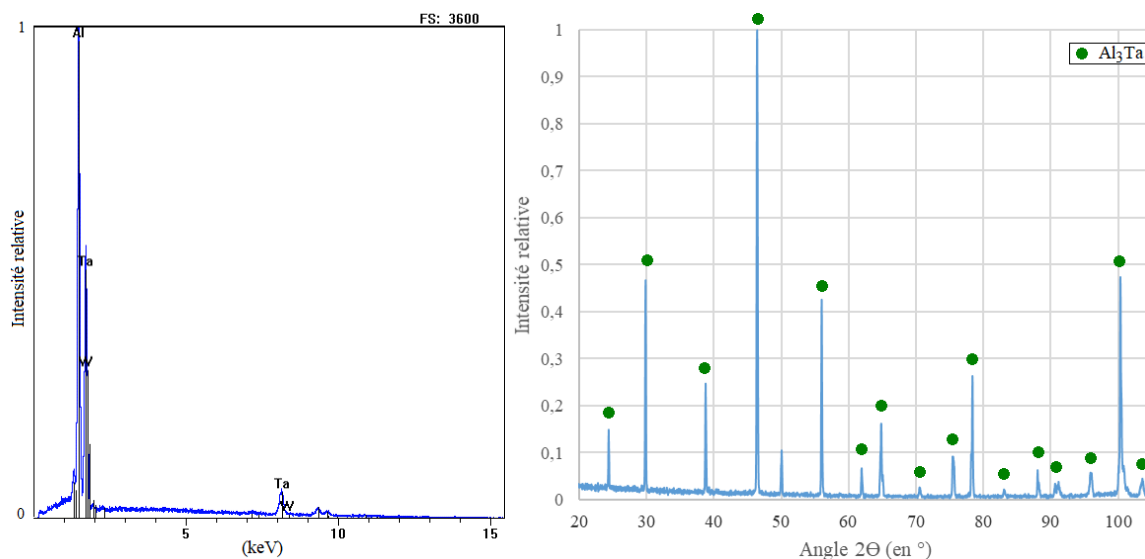


Figure 5.120 : Spectres obtenus par analyses EDS et DRX réalisées sur les composés formés lors de l'attaque à l'aluminium liquide du creuset de TaW2,5% brut pendant 10 h à 850 °C.

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

sont pas notés. De plus, la morphologie de la zone d'attaque du niobium par l'aluminium est similaire à celle observée pour l'attaque du TaW_{2,5%}. Les attaques du TaW_{2,5%} et du niobium par l'aluminium liquide sont donc semblables : formation de composés Al₃(Ta,Nb) dans un bain d'aluminium liquide.

D'autre part, pour le creuset présentant initialement des précipités de M₂C en surface, l'interface entre le creuset et la couche de composés d'attaque a été observée. Sur la figure 5.121 certains précipités de M₂C initialement présents dans la matrice du creuset sont observables après l'attaque au sein de la couche des composés Al₃Ta formés. La matrice a donc été transformée en composés Al₃Ta mais les précipités ne semblent pas être attaqués par l'aluminium. Cependant, les précipités ne ralentissent pas l'attaque par l'aluminium car la profondeur d'attaque est similaire entre le creuset brut et le creuset présentant les précipités de M₂C en surface.

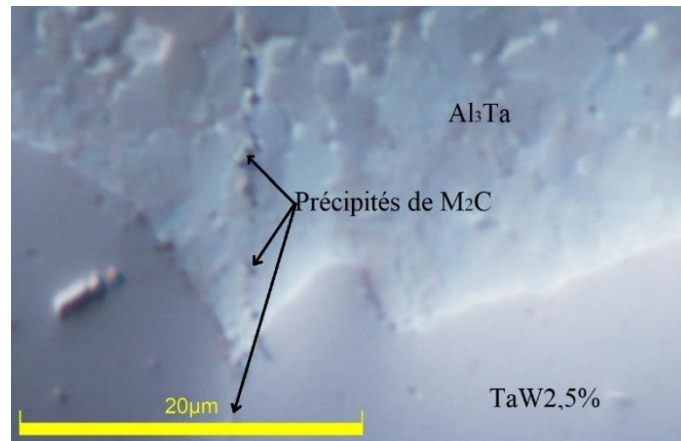


Figure 5.121 : Micrographie optique de la surface du creuset de TaW_{2,5%} brut attaqué par l'aluminium liquide pendant 10 h à 850 °C.

Dans le cas du creuset présentant initialement les couches M₂C en surface, l'attaque par l'aluminium a également eu lieu sur toute la surface, en conduisant à la formation de composés Al₃Ta. Cependant, la profondeur d'attaque est réduite par rapport aux creusets bruts ou avec les précipités de M₂C en surface. La figure 5.122 présente deux micrographies optiques réalisées sur la surface attaquée du creuset. Cette figure permet de constater une différence de couleur au sein de la couche lamellaire faiblement attaquée (figure 5.122 gauche). Celle-ci, initialement grise avant l'attaque, tend vers le doré en surface. Ainsi, d'après les observations optiques il semblerait que les carbures M₂C se convertissent progressivement en carbures MC. Cette transformation peut être due à l'appauvrissement de la surface en tantale car cet élément est consommé pour la formation des composés Al₃Ta. Quand l'attaque est plus prononcée, l'ensemble des carbures M₂C ont changé de couleurs. Il semble que les lamelles de M₂C se soient transformées en MC et que les lamelles de TaW se soient transformées en Al₃Ta.

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

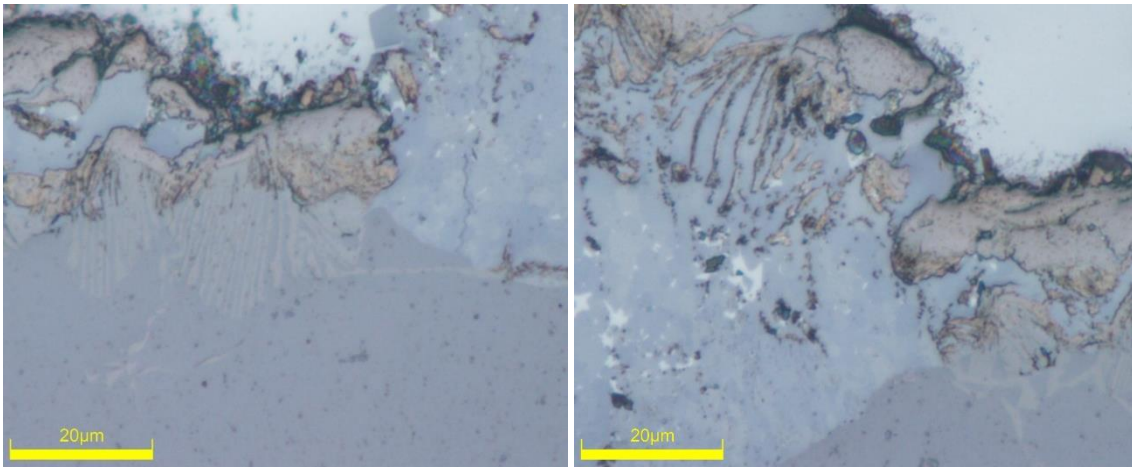


Figure 5.122 : Micrographies optiques de la surface du creuset de TaW2,5% avec une couche de M_2C en surface attaqué par l'aluminium liquide pendant 10 h à 850 °C.

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

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

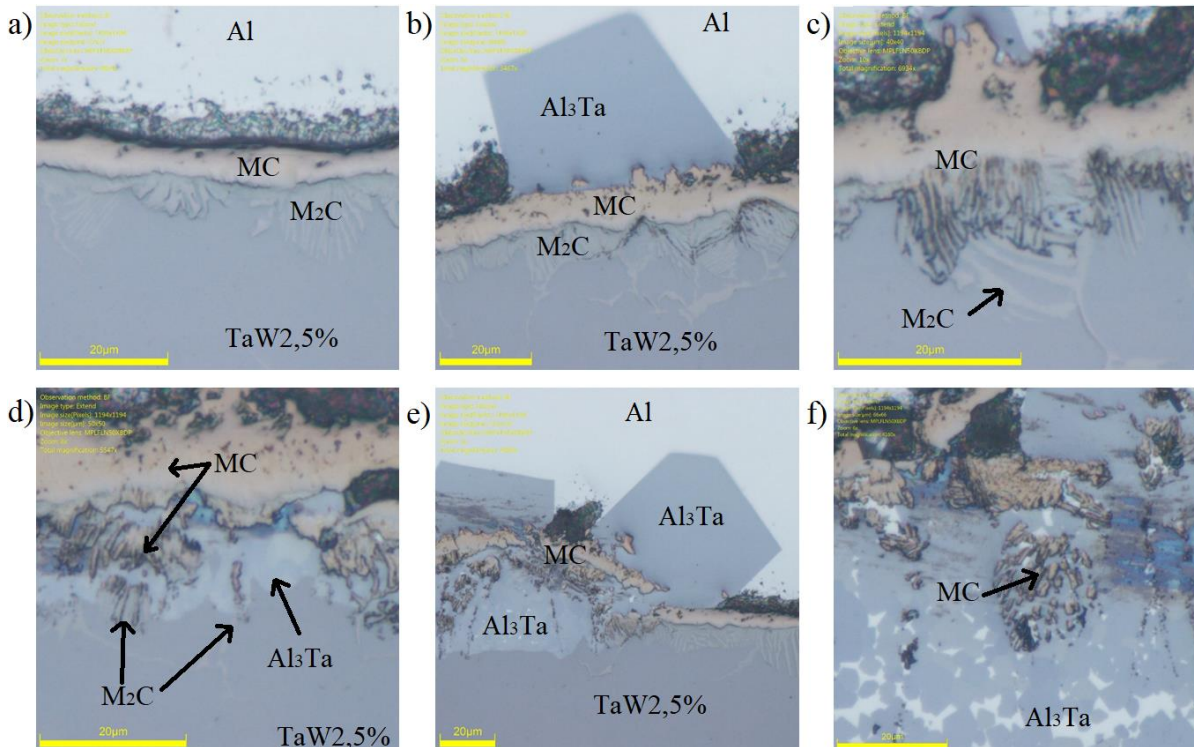


Figure 5.123 : Micrographies optiques de la surface du creuset de TaW2,5% avec une couche de MC en surface attaqué par l'aluminium liquide pendant 10 h à 850 °C.

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

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

B. Attaque par le bismuth liquide

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

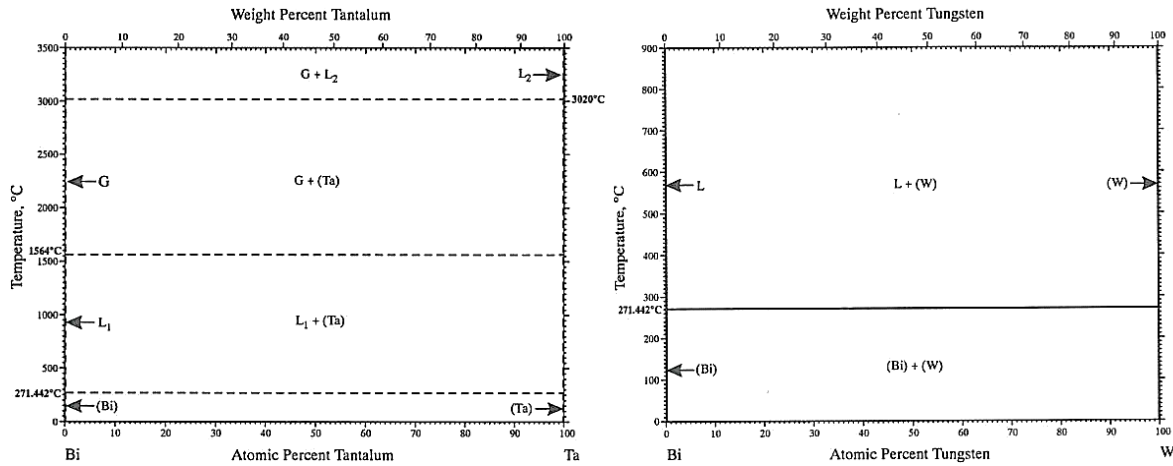


Figure 5.124 : Diagrammes de phases bismuth-tantale et bismuth-tungstène [1].

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

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

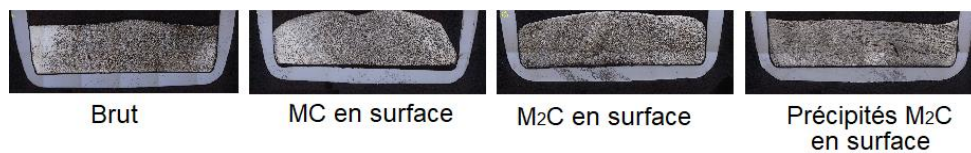


Figure 5.125 : Macrographies optiques des coupes des creusets de TaW2,5% présentant initialement différentes microstructures en surface et attaqués pendant 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.

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

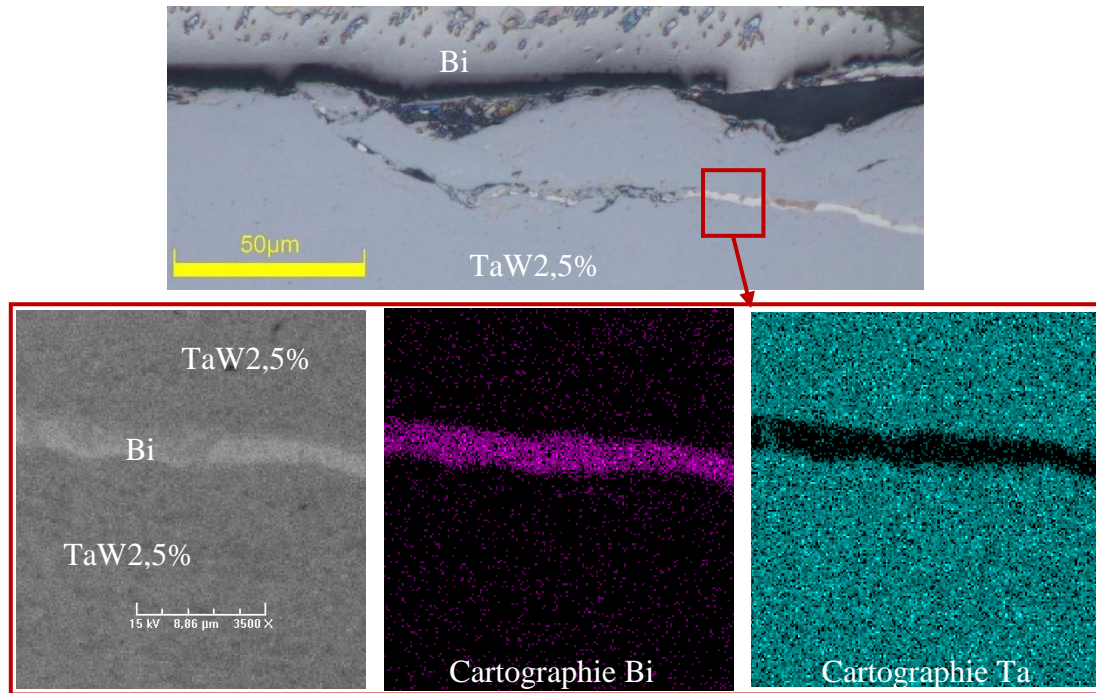


Figure 5.126 : Micrographies optiques et BSE et cartographies EDS du bismuth (violet) et du tantale (bleu) de la zone d'attaque du creuset de TaW2,5% brut attaqué 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.

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

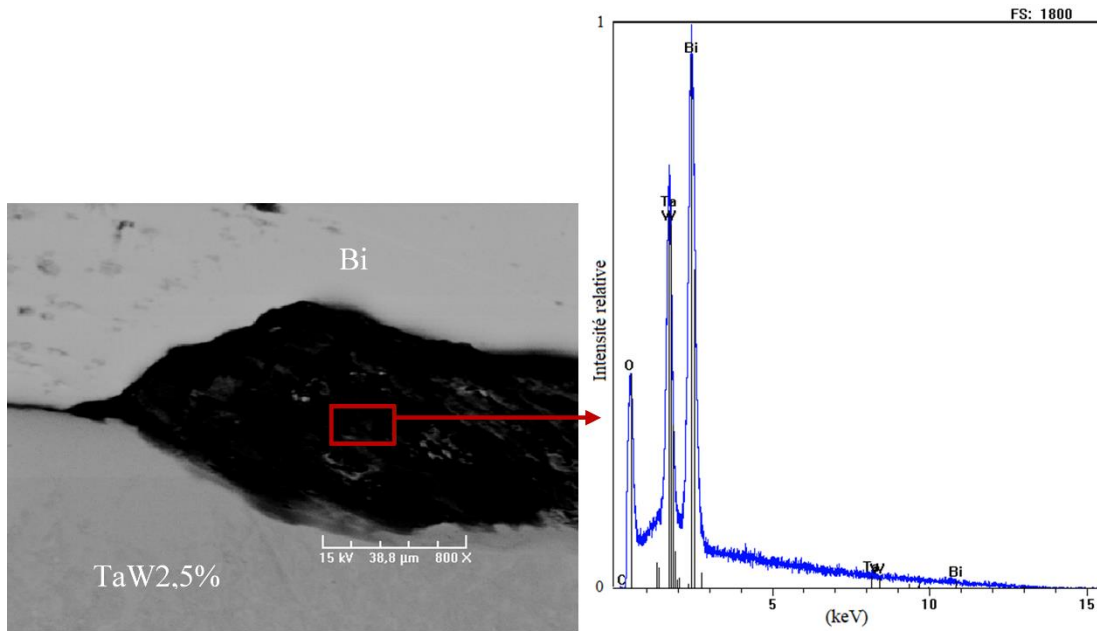


Figure 5.127 : Micrographie BSE et spectre EDS d'une piqûre d'attaque du creuset de TaW2,5% présentant initialement des précipités de M_2C en surface attaqué 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.

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

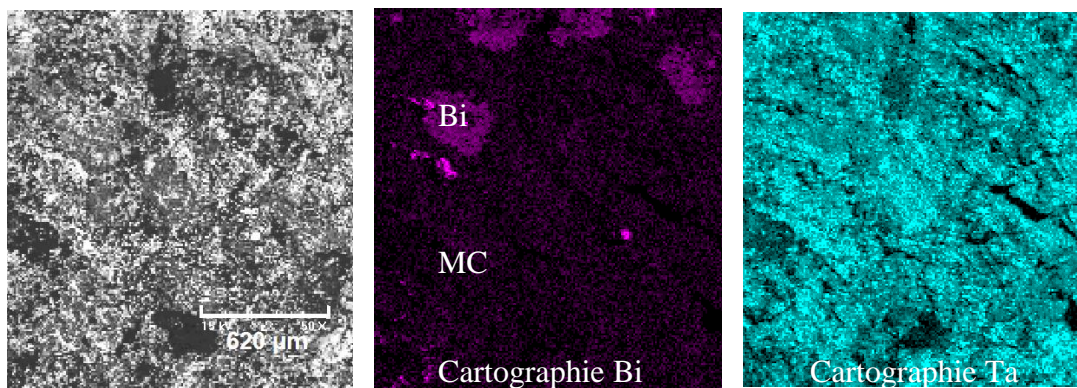


Figure 5.128 : Micrographie BSE et cartographies EDS du bismuth (violet) et du tantale (bleu) réalisées sur la surface du creuset de TaW2,5% présentant initialement une couche de MC en surface attaqué 2 h à 960 °C par du bismuth liquide.

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

C. Attaque par les sels CaCl_2 liquides

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

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

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

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

III. Conclusion

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

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

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

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

IV. [Références bibliographiques](#)

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

Conclusion générale

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

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

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