
 Presse spéciale à enclumes hexaédriques

M. Contré

Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre de Bruyères-le-Chatel, Groupe Hautes-Pressions,
B.P.511, 92 Montrouge, France
Received 9 April 1969

Abstract. The design and performance of a new hexahedral press are described. The symmetry elements of the compressed solid, in the shape of an isosceles hexahedron with an unobstructed mirror plane, are ideally suited to transmission and reflexion X-ray diffraction studies. The press allows these studies to be carried out at high and low temperatures under very favourable conditions. The pressures obtained are comparable with those reached in tetrahedral or cubic presses. Calibration curves for three different anvil sizes are given. The optimisation of the cell volume, and the homogeneity and distribution of pressure are discussed in detail.

Résumé. Une presse hydraulique originale à enclumes hexaédriques est décrite. Les éléments de symétrie du solide comprimé qui est un hexaèdre-isoceles possédant un plan de symétrie dégagé, sont parfaitement adaptés aux études de diffraction des rayons X en transmission et en réflexion. Cette presse offre en outre la possibilité de faire ces études à haute et basse températures dans de très bonnes conditions.

Les pressions réalisées sont comparables à celles obtenues dans les presses tétraédrique et cubique. Les courbes d'étalonnage pour trois tailles différentes d'enclumes sont présentées. L'optimisation du volume de la cellule, l'homogénéité et la répartition de la pression sont étudiées en détail.

Introduction

Les appareils qui permettent les études de diffraction des rayons X sous pression en milieu transmetteur solide peuvent se classer en trois catégories suivant qu'ils dérivent:

- 1 des appareils à chambre et piston cylindriques (Jamieson, 1961; Jamieson et Lawson, 1962a)—dispositif de Kasper ou de Boyd
- 2 de l'enclume de Bridgman—dispositif de Jamieson et Lawson (1962b) et de Drickamer *et al.* (1964) ou enclume diamant du NBS (Weir *et al.*, 1962)
- 3 des enclumes polyédriques—tétraèdre de Hall *et al.* (1963, 1964), ou de Zeitlin (1961).

La première catégorie d'appareils permet d'engendrer des pressions hydrostatiques qui ne dépassent guère 25 à 30 kbar. Les deux autres catégories d'appareils offrent la possibilité d'atteindre et même de dépasser 100 kbar mais les conditions d'obtention de la pression sont très différentes. Si l'enclume de Bridgman se prête assez bien à une application aux techniques de diffraction des rayons X par les poudres (Debye-Scherrer), le caractère uniaxial de la compression, ainsi que les gradients de pression dans le cellule nuisent à la précision des résultats qui est de l'ordre de 0,05 à 0,005 Å. Par contre, le plan d'analyse parfaitement dégagé et la petitesse du dispositif sont des facteurs intéressants.

Les dispositifs polyédriques, tétraédriques ou cubiques, du fait de la multiplicité des axes de poussée engendrent des pressions plus homogènes et permettent des études à très hautes températures. Par contre, ils sont encombrants et l'équipement de diffraction des rayons X, souvent solidaire du bâti, est d'un réglage délicat car les joints ne sont pas coplanaires. C'est pourquoi la précision n'excède pas 0,002 à 0,001 Å.

C'est dans le double but d'obtenir à la fois une pression homogène et un plan d'analyse complètement dégagé que l'appareil décrit ci-après a été réalisé. De cette

façon la précision des goniomètres classiques, c'est-à-dire quelques 1/10000 Å devrait être atteinte.

Après la description de cette nouvelle presse, et l'étude de son fonctionnement, la répartition et les conditions d'obtention de la pression sont exposées.

Géométrie de l'appareil Recherche d'un solide

Une géométrie polyédrique permet seule d'engendrer des pressions quasi-hydrostatiques dans un solide. Le premier volume obtenu par la convergence de pistons ou plus exactement d'enclumes, pour conserver la terminologie anglo-saxonne, est le tétraèdre. Quatre axes de poussée sont nécessaires. En augmentant leur nombre, en passant de 4 à 6, puis à 8, on engendre un hexaèdre ou un octaèdre. L'accroissement du nombre de faces s'accompagne bien évidemment d'une diminution d'une part de l'accessibilité et d'autre part de la tenue mécanique des enclumes due à la décroissance de l'angle d'inclinaison du plan de joint (Tableau 2).

Les symétries du tétraèdre quoique nombreuses (Tableau 2) n'offrent pas de plan de symétrie complètement dégagé, c'est-à-dire sans angle mort. Le cube a encore plus de symétrie mais avec le même inconvénient que le tétraèdre. L'octaèdre possède lui un plan de symétrie complètement dégagé mais le nombre des axes de poussée, huit, est trop grand et rend l'accessibilité de l'appareil très difficile surtout dans la solution où les efforts de poussée sont engendrés par huit vérins hydrauliques indépendants.

Parmi les hexaèdres, il en existe une famille qui possède un plan de symétrie complètement dégagé: celui du triangle équilatéral ABC (Figure 1) et un axe de symétrie ternaire tel que les faces triangulaires ABC soient toutes égales et isocèles.

A priori les solides de cette famille sont d'un accès identique à celui du cube, la question se pose maintenant de savoir s'il en existe un qui satisfasse les conditions nécessaires à la montée en pression.

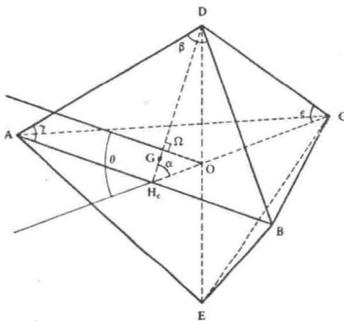


Figure 1. Hexaèdre isocèle.

Définition de l'hexaèdre isocèle

Le choix du solide étant fait, il s'agit de le définir géométriquement. Quatre conditions essentielles sont à satisfaire et découlent directement de la destination de ce matériel.

1 les efforts doivent être convergents car il faut un centre d'homothétie,

- 2 les efforts doivent être normaux aux faces du solide,
- 3 les efforts doivent être appliqués aux centres de gravité de la face,
- 4 les épaisseurs des joints doivent être toutes égales afin que le fluage soit le même le long de toutes les arêtes.

Ces quatre conditions ne sont réalisées que dans les solides réguliers comme le tétraèdre, le cube et l'octaèdre. L'hexaèdre isocèle n'est pas régulier et une des conditions ne peut être satisfaite. Les deux premières sont obligatoires. Un choix reste à faire entre la troisième et la quatrième.

La régularité du fluage le long des arêtes est une condition importante à satisfaire pour maintenir l'échantillon dans une position stationnaire, position qui, dans le cas des études de diffraction X, sera le centre de convergence des efforts. De plus, il est difficile de concevoir une répartition homogène de la pression dans le volume comprimé si les joints n'ont pas la même épaisseur. C'est donc cette quatrième condition qui sera retenue. La distorsion due à l'abandon de la troisième condition devra néanmoins être admissible.

Ces seules considérations définissent entièrement le solide. Le Tableau 1 regroupe les valeurs des principaux éléments rectilignes et angulaires.

Deux axes de poussée forment entre eux un angle de $81^{\circ} 47' 12''$ et les six axes se répartissent par couple dans des plans à 120° les uns des autres. L'axe DE est un axe de symétrie ternaire. L'angle β au sommet est égal à $97^{\circ} 10' 50''$. Il est à signaler au passage que, si la troisième condition avait été choisie à la place de la quatrième, cet angle aurait été égal à 90° , le tétraèdre ABCD aurait été un coin de cube. Dans le cas présent, ce même tétraèdre est un peu plus écrasé.

Quant à la distance qui sépare le point d'application de l'effort Ω et le centre de gravité G de la face, soit ΩG , elle est égale à $a\sqrt{7}/63$ où $a = AB$, côté du triangle équilatéral de base. A noter qu'il existe une construction géométrique simple de la face et de ses points caractéristiques.

L'expérience montre que les enclumes tétraédrique et cubique s'accroissent bien des distorsions mécaniques dues à l'irrégularité des joints, quand on a un mauvais réglage de la géométrie du bâti, il est donc logique de ne pas accorder trop d'importance à l'écart relevé plus haut.

Table 1.

Éléments rectilignes	Éléments angulaires
$AB = a$	$\theta = 40^{\circ} 53' 36''$
$AD = BD = CD = \frac{2}{3}a$	$\cos \theta = \frac{2}{\sqrt{7}} \quad \sin \theta = \sqrt{\frac{3}{7}} \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{\sqrt{3}}{2}$
$OD = \frac{1}{3}a$	$\alpha = 49^{\circ} 6' 24''$
$DH = h = \frac{a\sqrt{7}}{6}$	$\beta = 97^{\circ} 10' 50''$
$\Omega G = \frac{a\sqrt{7}}{63} = \omega^{(*)}$	$\gamma = 41^{\circ} 24' 35'' \quad \cos \gamma = \frac{3}{4}$
$S = \frac{a^2\sqrt{7}}{12}$	$\epsilon = 30^{\circ}$
$V = \frac{a^3\sqrt{5}}{18}$	

* Point d'application de l'effort Ω c'est le centre du cercle inscrit dans la face triangulaire.

Tableau 2. Comparaison entre le tétraèdre, le cube, l'hexaèdre isocèle et l'octaèdre régulier.

Solide	Classe de symétrie	Inclinaison plan de joint θ	Surface d'une face	Volume total	Volume à surface identique $S = a_c^2 = a_c^2/4 = a_c^2\sqrt{3}/12 = a_c^2\sqrt{3}/12$	Expression du volume à partir de a_c	$\mu = \frac{X}{x} = n \frac{S}{V_0}$	μ_{cube}
Tétraèdre	$\bar{4}3m$	$\sim 55^\circ$	$\frac{a_c^2\sqrt{3}}{4}$	$\frac{a_c^3\sqrt{2}}{12}$	$a_c^2 = 2,309a_c^2$ $a_c = 1,52a_c$	$V_t = 0,412a_c^3$	$\frac{9,71}{a_c}$	1,62
Cube	$m\bar{3}m$	45°	a_c^2	a_c^3	a_c^2	$V_c = a_c^3$	$\frac{6}{a_c}$	1
Hexaèdre isocèle (dipyramide triangulaire)	$\bar{6}$	$\sim 41^\circ$	$\frac{a_c^2\sqrt{3}}{12}$	$\frac{a_c^3\sqrt{3}}{18}$	$a_c^2 = 4,535a_c^2$ $a_c = 2,13a_c$	$V_h = 0,926a_c^3$	$\frac{6,48}{a_c}$	1,1
Octaèdre	$4/m$	$\sim 35^\circ 20'$	$\frac{a_c^2\sqrt{3}}{4}$	$\frac{a_c^3\sqrt{2}}{3}$	$a_c^2 = 2,309a_c^2$ $a_c = 1,52a_c$	$V_o = 1,65a_c^3$	$\frac{4,85}{a_c}$	0,8

Comparaison de l'hexaèdre isocèle avec le tétraèdre, le cube et l'octaèdre

Les symétries de ces solides sont regroupés dans le Tableau 2, celles de l'hexaèdre isocèle présentent les avantages déjà mentionnés plus haut. L'inclinaison du plan de joint situe l'hexaèdre après le cube. Le choix d'un critère représentatif de l'efficacité de la montée en pression est plus délicat. La pression engendrée est une fonction de la variation relative du volume du solide:

$$p \propto \frac{\Delta V}{V_0} = \chi.$$

Or la variation de volume

$$\Delta V = nSx$$

x étant l'avance du vérin, n le nombre de faces du polyèdre, et S la section de chaque face.

Un appareil montera d'autant plus vite en pression que le rapport

$$\mu = \frac{X}{x} = n \frac{S}{V_0}$$

sera grand. A surface d'enclume identique S , le rapport $\mu = nS/V_0$ variera en sens inverse de V_0 . Ce dernier volume peut alors être exprimé pour chacun des solides à partir de la longueur a_c de l'arête du cube.

La comparaison de l'efficacité μ des différents polyèdres par rapport au cube montre clairement (Tableau 2) que le tétraèdre est celui qui montera le plus facilement en pression et l'octaèdre le moins facilement. L'hexaèdre sera un peu plus efficace que le cube.

Il est à noter, que pour un milieu transmetteur donné—pyrophyllite, talc, résine + bore—il existe une épaisseur limite du joint donc un ΔV limite de la variation du volume de la cellule, d'où une pression limite qui est d'autant plus faible que le volume initial V_0 est grand et que le rapport μ est faible. Ainsi, le tétraèdre est le solide qui doit permettre le mieux de monter en pression. L'hexaèdre est un peu plus efficace que le cube. Ceci est une des raisons pour lesquelles on ne peut généralement pas atteindre des pressions très élevées dans des volumes importants.

En fait, le tétraèdre est un peu moins efficace que ne le laisse prévoir ce critère, car la variation d'épaisseur du joint est donnée par

$$de = \sin\theta dx;$$

l'avance du vérin dx influence d'autant moins l'épaisseur que l'angle θ est faible.

Réalisation de la presse

Dispositions mécaniques

Comme pour les appareils à enclumes tétraédriques ou cubiques la réalisation peut être effectuée de deux façons différentes suivant que les enclumes sont mues par des vérins indépendants—cas des dispositifs de Hall *et al.* (1963, 1964) ou de Zeitlin (1961) ou que les enclumes glissent sur des surfaces inclinées, dispositif de Lloyd *et al.* (1959). L'utilisation de vérins hydrauliques indépendants permet de mieux contrôler la formation des joints et, par là, la géométrie de la cellule haute pression. La stabilité de l'échantillon est ainsi mieux assurée ce qui est préférable pour les études aux rayons X.

Dans ce dernier cas, l'assemblage des vérins peut être réalisé de multiples façons soit par l'intermédiaire de plusieurs colonnes—système Hall ou de charnières système Zeitlin—soit par l'intermédiaire d'un bâti d'une seule ou plusieurs pièces. C'est le bâti monocoque qui a été adopté dans le cas présent pour des raisons de rigidité et d'étanchéité au vide comme on le verra plus loin.

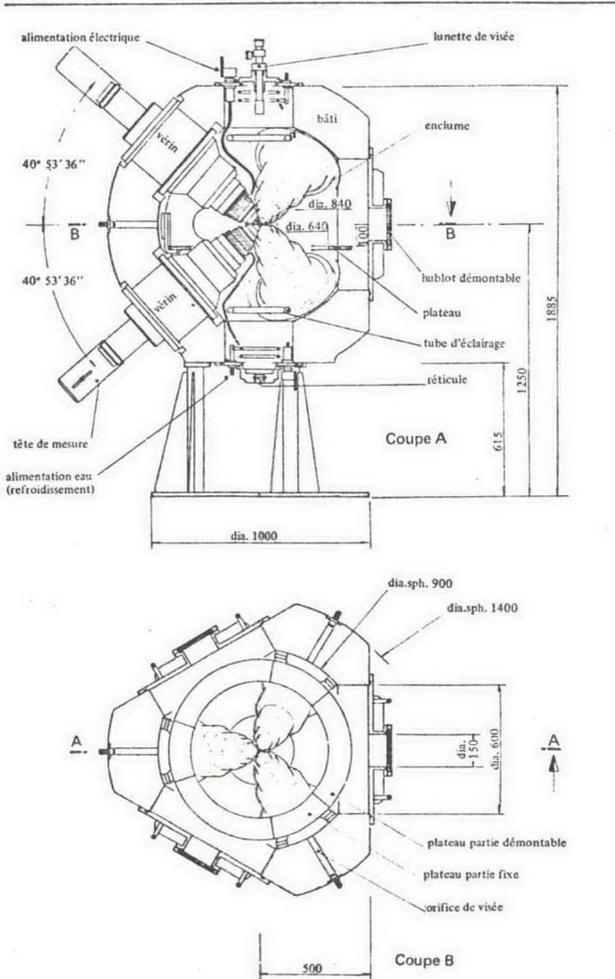


Figure 2. Schéma d'ensemble de l'enclume hexaédrique.

Le bâti monocoque est une sphère en acier coulé de diamètre ext. = 1400 mm et diamètre int. = 900 mm. Il comporte en plus des six alésages destinés à recevoir les vérins, trois hublots d'accès de 600 mm de diamètre et deux alésages auxiliaires (Figure 2). Les hublots d'accès peuvent être obturés par des fenêtres circulaires munies de garniture d'étanchéité qui permettent de faire un vide primaire dans l'espace sphérique délimité par le bâti. Les alésages auxiliaires inférieurs et supérieurs, situés de part et d'autres du centre du dispositif perpendiculairement à l'axe de symétrie ternaire, sont destinés à recevoir les dispositifs optiques de réglages, à savoir mire et lunette de visée à réticule micrométrique, les amenées de courant et les circuits de refroidissement des enclumes.

Les six vérins hydrauliques développent un effort de poussée unitaire de 300 t, soit 1800 t au total pour une pression d'huile de 1500 bars. Chacun d'eux est muni d'un petit vérin auxiliaire de recul et d'un dispositif électrique de mesure de la position. L'ensemble est lié rigidement au bâti ce qui impose un usinage⁽¹⁾ très précis des alésages dont les axes doivent tous converger au centre du dispositif.

Le piston de chaque vérin est équipé d'un ensemble de pièces mécaniques (Figure 3) de haute précision destiné à maintenir et à supporter les enclumes proprement dites. Celles-ci sont en carbure de tungstène fretté par une bague en acier. Un système de bridage permet à la fois un remplacement aisé et un réglage précis de l'orientation et de la position de chaque enclume. Un bloc d'appui en CW et un disque en acier spécial servent à répartir les contraintes sur la face avant des pistons des vérins. Précisons que chaque ensemble est isolé électriquement des vérins et comporte un circuit de refroidissement.

Le bâti sphérique repose sur une embase qui met la zone de travail à la hauteur du manipulateur.

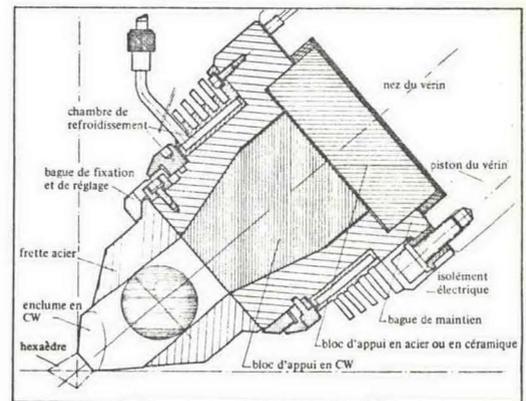


Figure 3. Schéma d'une enclume et de son support.

⁽¹⁾ L'usinage du bâti a été réalisé par la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire à St. Chamond 42.

Fonctionnement et réglages

La commande de la presse se fait à partir d'un pupitre qui centralise les informations suivantes: pressions diverses des circuits d'huile, course des vérins, consigne de position. Un manomètre de précision donne en outre une lecture plus précise de la pression primaire des vérins. Un boîtier auxiliaire permet de commander la plupart des manoeuvres à proximité immédiate de la presse.

Une des caractéristiques essentielles de ce dispositif électro-hydraulique est l'asservissement en position de chaque vérin⁽²⁾. Une avance en parfait synchronisme de toutes les enclumes est ainsi obtenue. Cette façon de procéder est un avantage très important car elle permet d'imposer au solide comprimé la géométrie du bâti qui doit être parfaitement réglé au départ. Cet asservissement est utilisé surtout dans la phase initiale de la compression, c'est-à-dire durant la phase où le solide comprimé est encore modelable. En effet, la courbe de compression d'un matériau affecte l'allure donnée par la Figure 4. Après le coude de la courbe, il est illusoire, voire dangereux, de vouloir imposer des dimensions à un solide. Pendant cette seconde phase, il est préférable d'interconnecter tous les circuits hydrauliques des vérins de façon à ne pas créer des moments de flexion parasites. D'autre part, en cas d'explosion ou de fuite, la pression a tendance à s'équilibrer automatiquement dans tous les circuits.

Comme il a été fait allusion plus haut, le réglage initial de la position des enclumes est à faire avec précision. Celui-ci est un problème ardu dans le cas du tétraèdre et du cube; ici, il est grandement simplifié par l'existence du plan de symétrie de l'hexaèdre qui est le plan équatorial horizontal du bâti sphérique. Il est ainsi facile, à l'aide de la lunette axiale, d'amener chaque enclume à une même distance de l'axe de symétrie, et de régler leur orientation. L'expérience a montré que ce réglage pouvait être fait encore plus simplement à l'aide d'un niveau à bulle, d'un régleet et de cales d'épaisseur.

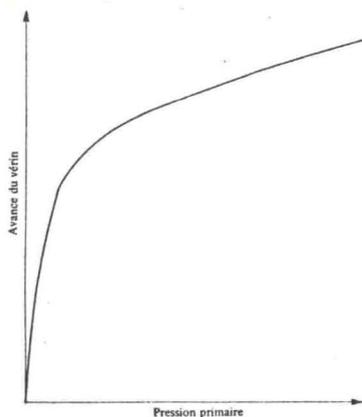


Figure 4. Courbe de compression d'un matériau.

⁽²⁾ La partie hydraulique et les asservissements ont été réalisés par la Sopelem à Paris 20.

Dispositions particulières

L'existence de six enclumes isolés est un avantage pour les mesures électriques. Une résistivité nécessite généralement quatre fils donc quatre enclumes et les deux restantes peuvent servir d'aménages de courant pour un four. Seules les mesures de température se feront par passage de fils à travers les joints.

Le circuit de refroidissement peut en outre servir à abaisser la température des enclumes et par là de l'échantillon au dessous de 0°C. Les risques de condensation qui sont une gêne pour les études de rayons X à basse température sont palés par la possibilité de faire le vide dans le bâti sphérique donc autour des enclumes. Ce vide peut être suivi de l'admission d'un gaz neutre (He) et sec. A cette fin, tous les fils de mesures et d'aménages de courant empruntent des passages étanches situés sur les hublots auxiliaires.

A l'intérieur du bâti un plateau support est destiné à recevoir le goniomètre à rayons X. La photo de la Figure 5 donne une vue d'ensemble de l'installation.

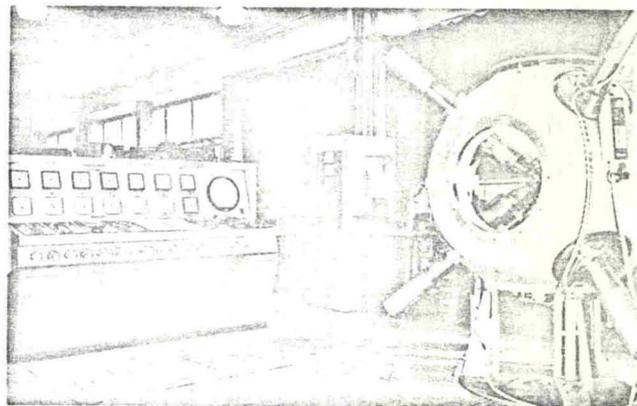


Figure 5. La presse hexaédrique et son pupitre de commande.

Résultats expérimentaux—essais

Étalonnage

Trois tailles d'enclumes ont été réalisées; les longueurs d'arêtes correspondantes sont $a = 18, 24$ et 30 mm. Les courbes d'étalonnage obtenues pour chacune de ces tailles d'enclumes à partir d'un hexaèdre en pyrophyllite de volume deux fois plus grand que celui délimité par les faces des enclumes et sans joints préformés, sont données par les courbes de la Figure 6. La méthode habituelle, qui consiste à repérer par rapport à la pression d'huile les variations de résistivité dues aux changements de phase du Bi_{1-2} (25,4 kbar), Tl (36,8 kbar), Ba (59 kbar) et du Bi_{3-5} (81 kbar) a été utilisée. L'échantillon (diamètre 0,5 mm, hauteur 4 mm) dans ces manipulations était disposé perpendiculairement au plan équatorial suivant l'axe de symétrie et placé dans un petit container cylindrique en Téflon (diamètre 2 mm, hauteur 4 mm) (Figure 6). Ces courbes montrent clairement qu'il est possible d'atteindre des pressions de l'ordre de

100 kbar à l'aide de la petite et de la moyenne taille d'enclume et environ 70 kbar avec la plus grande taille. La montée en pression s'effectue simplement et n'appelle aucune remarque particulière.

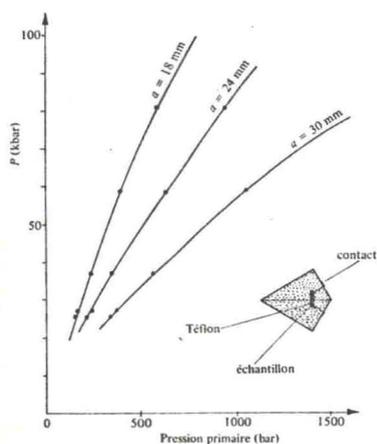


Figure 6. Courbes d'étalonnage pour les trois tailles d'enclume.

Optimisation du volume de l'hexaèdre initial

Lorsqu'on utilise un appareil haute pression qui procède par fluage, la question se pose immédiatement de savoir quel survolume de matière il faut adopter pour la cellule. Ce problème est lié à l'épaisseur des joints dans les appareils du type 'belt' (Contré, 1963) ou au rapport du volume initial au volume délimité par les enclumes dans le cas des presses polyédriques.

Les presses du type tétraédrique et cubique ont déjà fait l'objet d'étude d'optimisation par Houck et Hutton (1962) et plus récemment, et d'une manière plus complète pour le tétraèdre, par Banus et Nye (1964), et Lees (1966). De même, Zeitlin et Brayman (1962) firent le même genre d'étude sur une presse cubique. Une étude du même type s'impose donc pour l'enclume hexaédrique isocèle. Elle consiste pour une taille déterminée d'enclume à faire varier le rapport du volume initial de l'hexaèdre au volume délimité par les enclumes, V_i/V_e , et à relever l'effort ou la pression primaire d'huile qu'il faut pour atteindre une pression donnée. Cette pression peut être celle qu'il faut pour obtenir la transition Bi_{1-2} , Tl_{2-3} , Ba , ou Bi_{3-5} .

Dans le cas présent, deux buts ont été poursuivis. L'un consistait à vérifier s'il existait deux optimums pour une taille déterminée d'enclume ($a = 18$ mm) lorsque la pression d'optimisation était différente: Bi_{1-2} (25,4 kbar) et Tl (36,8 kbar). Le second but était de vérifier que l'optimum trouvé pour une taille d'enclume était le même pour les autres tailles. Pour simplifier l'usinage, les hexaèdres initiaux utilisés ne possédaient pas de joints préformés.

Les résultats consignés sur la Figure 7 montrent que pour une taille déterminée d'enclume ($a = 18$ mm) le volume optimum qui est de 1,9 fois le volume délimité par les enclumes pour une pression de 25 kbar doit être égal à 2,8 fois ce même volume pour une pression de 37 kbar. Ces résultats corroborent ceux obtenus pour le cube et montrent que pour atteindre une pression élevée il faut un survolume initial plus grand que pour atteindre une pression plus faible. En outre, l'optimum est plus marqué à haute pression qu'à basse pression car la courbure de la courbe croît avec la pression d'où l'intérêt de se placer dans les conditions optimales lorsque l'on veut atteindre des pressions très élevées. Un rapport de l'ordre de 4 est à prendre pour atteindre le bismuth haut à 81 kbar. Cet optimum a une grande importance pour les études de diffraction des rayons X car il assure seul une épaisseur de joint suffisante et une distance à parcourir minimale.

Les résultats consignés sur la Figure 8 montrent l'évolution de l'optimum pour les trois tailles d'enclumes $a = 18$ mm, 24 mm, 30 mm pour une pression de ~ 37 kbar, c'est-à-dire pour la transition du thallium. Pour plus de commodité, c'est le rendement qui a été porté en ordonnée, soit le rapport η de la pression primaire théorique à la pression primaire effective.

Les courbes montrent que la valeur optimale du rapport V_i/V_e augmente lorsque la taille de l'enclume croît. Ainsi, elle passe de 2,8 à 2,9 et 3,4 lorsque les enclumes passent de $a = 18$ à $a = 24$ et 30 mm. On constate également que le rendement augmente lorsque la taille de l'enclume croît. En fait, cette situation n'est pas conservée lorsque la pression croît et l'on constate (Figure 9) que le rendement décroît plus rapidement pour les enclumes de grande taille que pour les enclumes de petite taille. C'est une des raisons pour lesquelles il est difficile et quasi impossible d'atteindre des pressions élevées dans des volumes importants. La fracture mécanique des outils en CW intervenant d'autant plus facilement qu'ils sont volumineux.

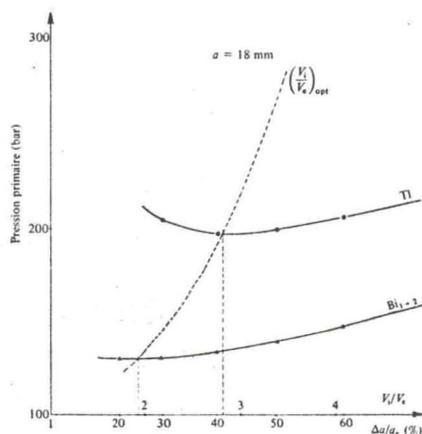


Figure 7. Optimisation du volume de l'hexaèdre initial: variation de l'optimum avec la pression pour l'enclume de $a = 18$ mm.

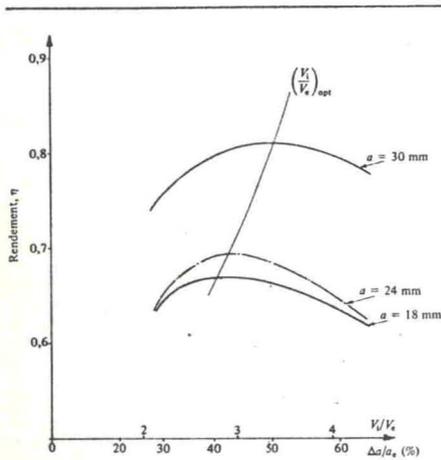


Figure 8. Variation du rendement en fonction de la taille de l'hexaèdre initial (transition du thallium).

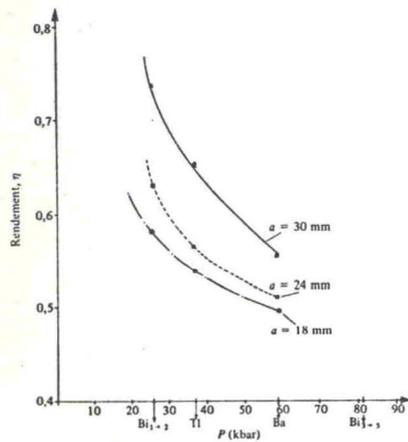


Figure 9. Variation du rendement avec la pression.

Les résultats et les conclusions mentionnés ci-dessus ne sont malheureusement valables que pour un matériau transmetteur solide déterminé: ici la pyrophyllite. Cette étude, au demeurant assez longue, serait à refaire chaque fois que l'on change de matériau, voire même de montage expérimental. Néanmoins, l'expérimentateur pourra rapidement cerner le problème en faisant quelques points à haute pression en faisant varier le volume de l'hexaèdre initial entre 3 et 4 fois le volume délimité par les enclumes.

Nous verrons plus loin qu'il n'y a pas intérêt du point de vue des déformations, à utiliser un survolume initial trop important et qu'il est très nettement préférable de préformer les joints car, en fin de compte, le survolume utilisé ne sert en fait qu'à fournir de la matière aux joints lors de leur formation.

Mise en évidence des déformations internes

Les déformations que subit le montage expérimental placé dans la cellule hexaédrique ont lieu surtout au début de la compression, c'est-à-dire au moment de la formation des joints. Pour les mettre en évidence, deux expériences ont été effectuées. L'une et l'autre ont consisté à réaliser un système de cylindres coaxiaux en pyrophyllite entre lesquels une feuille de 40 μm de papier d'aluminium a été interposée. Après compression de l'hexaèdre à environ 40 kbar deux coupes ont été faites, l'une dans le plan équatorial de symétrie (Figure 10a), l'autre dans un plan méridien contenant l'axe de symétrie (Figure 10b). Le résultat obtenu montre que la forme cylindrique de l'échantillon est sensiblement conservée dans la zone centrale. C'est ce que confirme l'échantillon de cuivre placé en regard.

Dans le plan équatorial la coupe montre qu'il y a une triangulation qui s'accroît lorsqu'on s'éloigne du centre pour devenir un contour hexagonal lorsque l'influence du joint devient prépondérante. A noter que le fluage le plus important s'opère par les sommets. C'est lui qui est la cause des principales déformations. Un phénomène identique s'opère dans les enclumes tétraédriques et cubiques.

Les courbes de déformation (Figure 11) dans le plan équatorial et dans les plans méridiens montrent que la déformation n'excède pas ±5% dans un cylindre de diamètre 4 mm, h = 6 mm, et ±10% dans un cylindre de diamètre 8 mm, h = 8 mm, pour des enclumes de 30 mm d'arête principale. D'où les volumes utiles correspondants de 4% et de 16%. Ces déformations peuvent être, dans une large

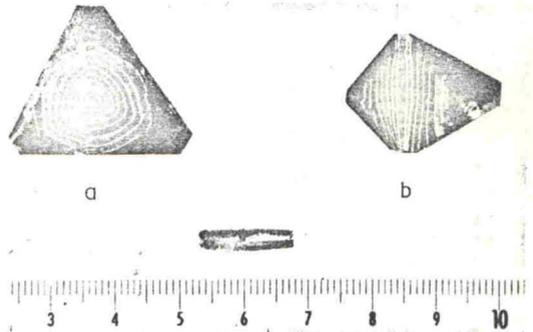


Figure 10. Déformations internes.

mesure, diminuées en prévoyant le long des arêtes des joints initiaux préformés. Ceux-ci sont assez délicats à réaliser mécaniquement. Il est notamment indispensable de retenir la matière qui flue entre les enclumes par un revêtement élastique (film de matière plastique).

Répartition et homogénéité de la pression

L'allure très franche et nette des transitions du bismuth (Figure 12) montre en première approximation que les gradients de pression dans la zone centrale de l'hexaèdre sont faibles. Cette seule indication ne renseigne pas sur la façon dont se répartit la pression dans tout le volume. Lees (1966) a fait une étude très complète pour le tétraèdre et il nous a semblé intéressant d'en reprendre certains points pour l'hexaèdre.

Dans ce but, trois séries d'essais ont été effectuées afin de préciser comment la pression se distribuait dans le plan équatorial, le long de l'axe de symétrie ternaire et enfin dans la direction normale à la face de l'enclume en passant par le centre. A cette fin, des petits fils de bismuth de 0,5 mm de diamètre et de 2 à 4 mm de long ont été disposés directement dans la pyrophyllite à des distances connues du centre ou de la face de l'hexaèdre. A chaque fois, l'écart de pression primaire ΔP nécessaire pour amorcer la transition des différents échantillons par rapport à celui placé au centre a été relevé. Le signe choisi pour ΔP est tel que

$$\Delta P = P_{\text{centre}} - P_{\text{volume}}$$

c'est-à-dire que lorsque ΔP est positif la pression au point considéré est supérieure à celle qui règne au centre et inversement lorsque ΔP est négatif. La Figure 13 regroupe tous les résultats: ΔP fonction de la position suivant les différentes directions pour un hexaèdre d'arête $a = 30$ mm.

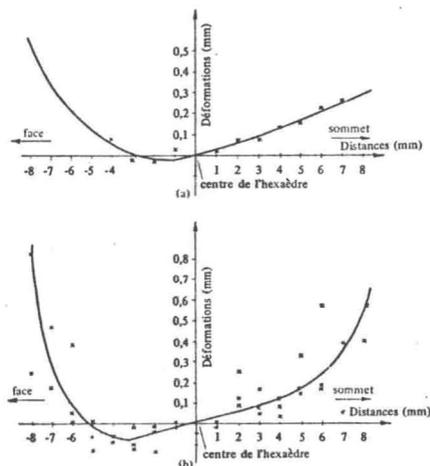


Figure 11. Courbes de déformation: (a) dans le plan méridien, (b) dans le plan équatorial.

Compte tenu de ces résultats et des déformations mises en évidence au paragraphe précédent, un tracé des isobars est suggéré (Figure 14) dans un des plans méridiens et dans le plan équatorial.

Un certain nombre de remarques peuvent être faites à partir de ces derniers résultats. Tout d'abord un ΔP de 10 bars représente un gradient réel d'environ 500 bars. Il est intéressant de noter qu'entre la face de l'enclume et le centre, le gradient dans la pyrophyllite est inférieur à 2,5 kbar à la pression considérée de 25 kbar. Ce résultat est plus en accord avec celui que trouve Lees dans un tétraèdre (~10%) de 19 mm d'arête qu'avec celui de Deaton et Graf (1963). Par contre, il apparaît nettement que la pression au centre est inférieure à celle qui règne au milieu de la face. Ce résultat est plus en accord avec celui que nous avons trouvé dans un 'belt' (Contré, 1963) qu'avec ceux de Houck et Hutton (1962) et Lees (1966). Plusieurs essais ont en outre confirmé l'existence de zones de dépression visibles sur la coupe méridienne de la Figure 14 entre la face et le centre. Ces zones sont explicables par l'augmentation des contraintes de cisaillement dans la pyrophyllite avec la pression et par l'apparition d'un phénomène de 'voute' qui nuit à l'homogénéisation de la pression. Il est probable que le fait de n'avoir pas enrobé les échantillons de AgCl ait favorisé la mise en évidence de ce phénomène. Dans la coupe équatoriale, il existe à la fois des zones de légère dépression et de surpression.

Ces résultats dépendent de la nature du solide transmetteur—ici la pyrophyllite et de la taille des hexaèdres. Ils montrent que, sans précaution particulière, le gradient de pression ne dépasse pas 500 bars dans un volume cylindrique de 6 mm de diamètre et de 4 mm de hauteur. Un volume laboratoire beaucoup plus important peut être utilisé en prenant soin d'homogénéiser la pression à l'intérieur de ce dernier par un corps plus hydrostatique et de préférence peu compressible.

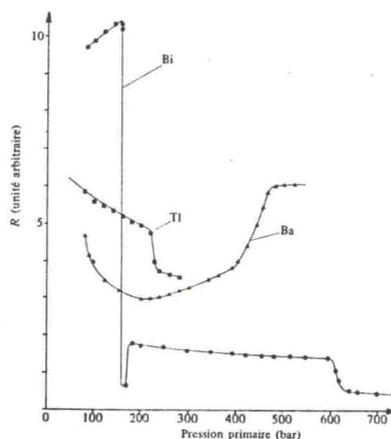


Figure 12. Variation de la résistance de bismuth, thallium, et barium avec la pression.

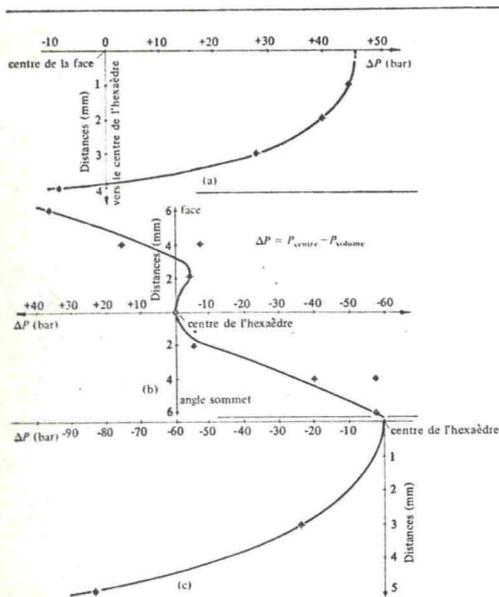


Figure 13. Répartition de la pression: (a) perpendiculairement à la face, (b) dans le plan équatorial ou de symétrie, (c) suivant l'axe de symétrie.

Conclusions

La géométrie nouvelle adoptée dans cette presse hexaédrique offre donc les mêmes avantages que le tétraèdre et le cube pour ce qui est des propriétés de montée en pression et d'homogénéité de celle-ci. Par contre, son plan de symétrie exempt d'angle mort doit permettre dans un proche avenir de faire de la diffractométrie des rayons X en transmission et en réflexion dans de très bonnes conditions. Les méthodes Debye-Scherrer classiques d'analyse de poudre seront directement utilisables et la rotation de l'échantillon pourra être restituée en faisant osciller l'ensemble tube-compteur. En outre, un montage à focalisation du type Bragg-Brentano sera utilisable.

De plus, la conception adoptée pour la presse elle-même permettra non seulement de faire des études à haute température mais également à basse température.

Précisons pour finir que l'existence des trois plans méridiens à 120° qui coïncident avec un plan de joint et qui se coupent suivant l'axe de symétrie pourraient servir aux études de diffractions neutroniques.

Remerciements. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette presse et plus particulièrement tout le personnel, ingénieurs et techniciens, du Laboratoire des Hautes Pressions, pour leurs précieux conseils. Ma gratitude va plus spécialement à Mlle. Monique Despouy, pour sa compétence et son aide précieuse et à mon technicien, M. Louis Delalé, grâce à qui toutes les mises au point et les essais ont abouti à un résultat très remarquable.

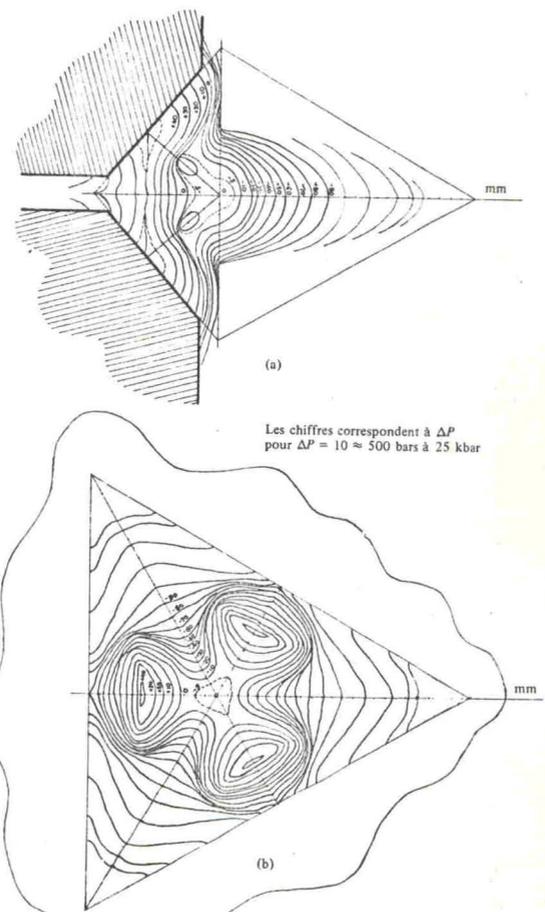


Figure 14. Tracé des isobares: (a) plan méridien, (b) plan équatorial.

Bibliographie

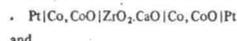
- Banus, M. D., et Nye, S. D., 1964, *Rev. Sci. Instr.*, **35**, 1319-23.
 Bradley, C. C., 1969, *High Pressure Methods in Solid State Research* (Butterworths, London).
 Contré, M., 1963, Etude systématique d'un appareil générateur de hautes pressions en milieu solide, HP 63 R1, Communication privée, 4 Avril.
 Deaton, B. C., et Graf, R. B., 1963, *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 45.
 Drickamer, J. G., et al., 1964, *Rev. Sci. Instr.*, **35**, 29-33.
 Hall, H. T., Barnett, J. D., et Merrill, W., 1963, *Science*, **139**, 111.
 Hall, H. T., Merrill, L., et Barnett, J. D., 1964, *Science*, **146**, 1297.
 Houck, J. C., et Hutton, U. O., 1962, dans *High Pressure Measurement, Proceedings of the A.S.M.E. Symposium, New York City, November, 1962*, Eds. A. A. Giardini et E. C. Lloyd (Butterworths, Washington), p.221.
 Jamieson, J. C., 1961, dans *Progress in Very High Pressure Research*, Eds. F. P. Bundy, W. R. Hibbard, Jr., et H. M. Strong (Wiley and Sons, New York), pp.10-14.
 Jamieson, J. C., et Lawson, A. W., 1962a, dans *Modern Very High Pressure Techniques*, Ed. R. H. Wentorf (Butterworths, London), pp.70-92.
 Jamieson, J. C., et Lawson, A. W., 1962b, *J. Appl. Phys.*, **33**, 776.
 Lees, J., 1966, dans *Advances in High Pressure Research*, Ed. R. S. Bradley, volume 1 (Academic Press, London), pp.2-78.
 Lloyd, E. C., Hutton, V. O., et Johnson, D. P., 1959, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **63C**, 59.
 Weir, C. E., van Valkenburg, A., et Lippincott, E., 1962, dans *Modern Very High Pressure Techniques*, Ed. R. H. Wentorf (Butterworths, London), pp.51-69.
 Zeitlin, A., 1961, *Ultra-high Pressure Apparatus*, Internal Report, E.S.C.O., New York.
 Zeitlin, A., et Brayman, J., 1962, dans *High Pressure Measurement, Proceedings of the A.S.M.E. Symposium, New York City, November, 1962*, Eds. A. A. Giardini et E. C. Lloyd (Butterworths, Washington), pp.301-20.

E.m.f. measurements on cobalt-copper alloys

W.A. Dench and O. Kubaschewski

Division of Materials Applications, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex
 Received 17 July 1969

Abstract. E.m.f. measurements have been made at 750 to 1275°C employing a solid electrolyte of stabilized zirconia in cells of the type:



It is shown that in this case a precision of ± 0.2 mV (10 cal per g-ion oxygen) can be achieved. The results, in conjunction with solubility data from X-ray measurements at 900-1000°C reported in the literature, enabled the thermodynamic properties of the solid solutions of copper in cobalt to be evaluated and the phase boundary extended to higher and lower temperatures.

Introduction

It has been pointed out (Kubaschewski, 1968) that the accuracy attained in thermochemical experiments is lagging behind the demands made by applied metallurgical thermodynamics, which mostly consists in the calculation of phase boundaries in binary and multicomponent metallic systems. For various reasons (Kubaschewski, 1968) the methods employed are operated at high temperatures—at present 500-2000°C. Since the strain energies, interface and surface energies, and impurity effects may add up to a total of, say, 5-10 cal g-atom⁻¹, the best accuracy one should strive to attain is ± 10 cal per g-atom of metallic material.

In calorimetry, the most powerful apparatus to date for the determination of heats of reaction is the high-temperature Calvet calorimeter (Calvet and Prat, 1955) which attains and even exceeds this accuracy. The methods most widely employed for the determination of free energies of reaction are determinations of electromotive forces and vapour pressures. Repeated considerations and discussions in the team of the present authors have led to the conclusion that a substantial improvement in the accuracy of the vapour pressure methods can at present not be envisaged, whereas there seem to be good prospects for an improvement of the e.m.f. methods.

For high-temperature e.m.f. work the use of solid electrolytes has recently come to the fore. Solid glass was used as early as 20 years ago (Kubaschewski and Huchler, 1948). More recently, solid oxide electrolytes, such as solid solutions of CaO in ZrO₂ and of Y₂O₃ in ThO₂, have been extensively explored and applied (Alcock, 1968). Experimental accuracies of ± 1 mV are often justifiably claimed. This corresponds to about ± 50 cal per g-ion oxygen. The present work is an attempt to increase this accuracy to 10 cal, i.e., ± 0.2 mV. For the investigation the eutectic alloy system copper-cobalt was selected because the stability of CoO permits the use of a zirconia electrolyte and because the solid solubilities are of the order of a few percent (Hansen and Anderko, 1958) so that the total e.m.f.'s to be measured were expected to be relatively small—less than, say, 20 mV. The earlier work on the phase diagram has been reviewed by Hansen and the solubilities have been redetermined by Old and Haworth (1966).