

Leur structure à température ordinaire est alors hexagonale simple. Le réseau métallique est peu compact et, vraisemblablement, doit pouvoir se transformer sous haute pression en faveur de la structure cubique. De nouveaux composés pourraient ainsi être préparés, mais rien ne permet de préjuger des possibilités de les conserver à l'état métastable à la pression ordinaire.

Nous cherchons actuellement à réaliser des mesures de résistance électrique sur les métaux W, Mo, Re, Ta, Nb ⁽¹⁾ jusqu'à la pression de 60-70 kilobars et dans un domaine de température dépassant, si possible, 2 000 °C. Ceci devrait nous permettre d'explorer une zone importante des diagrammes (P, T), (fig. 1). Nous utilisons dans ces essais des matériaux de haute pureté, fournis notamment par les Sociétés « Ugine », « Pechiney », « Kuhlman », « Minerais et Métaux ».

Nous étudierons de la même manière les carbures TiC, TaC (structure NaCl) et WC (structure hexagonale) qui présentent actuellement un important développement industriel, notamment pour la construction des appareils pour hautes pressions, ainsi que les borures TiB₂, ZrB₂ intéressants pour leur haute résistance à l'oxydation.

Techniques expérimentales

La réalisation de mesures physiques dans des conditions de températures et de pressions élevées est un problème difficile en raison surtout du volume utile extrêmement réduit des appareils pour très hautes pressions ⁽²⁾ et de la nature du milieu transmetteur de pression qui est nécessairement un solide.

Au delà de quelques centaines de degrés centigrades le chauffage doit être effectué à l'intérieur de l'appareil sous peine de détérioration de l'enceinte. Encore est-il nécessaire de limiter autant que possible la zone chaude à la région centrale, éloignée des parois en carbure de tungstène et d'effectuer des montées rapides en température tout en évitant les chocs thermiques. D'autre part au-dessus de 1 200 °C environ, on doit résoudre des problèmes liés à l'isolement électrique des circuits de mesure (thermocouples, etc) par rapport aux éléments chauffants.

La contamination par diffusion des échantillons lorsqu'ils sont métalliques surtout et des fils de thermocouples est également difficile à éviter à température élevée. Un exemple de cette contamination est donné par les résultats de Strong (Amer. Scientist, 48, n° 1, 1960) qui a déterminé la courbe de fusion du rhodium jusqu'à 2 300 °C et jusqu'à 70 kilobars. Bien que le rhodium ait une faible réactivité chimique, la température de fusion extrapolée jusqu'à la pression ordinaire

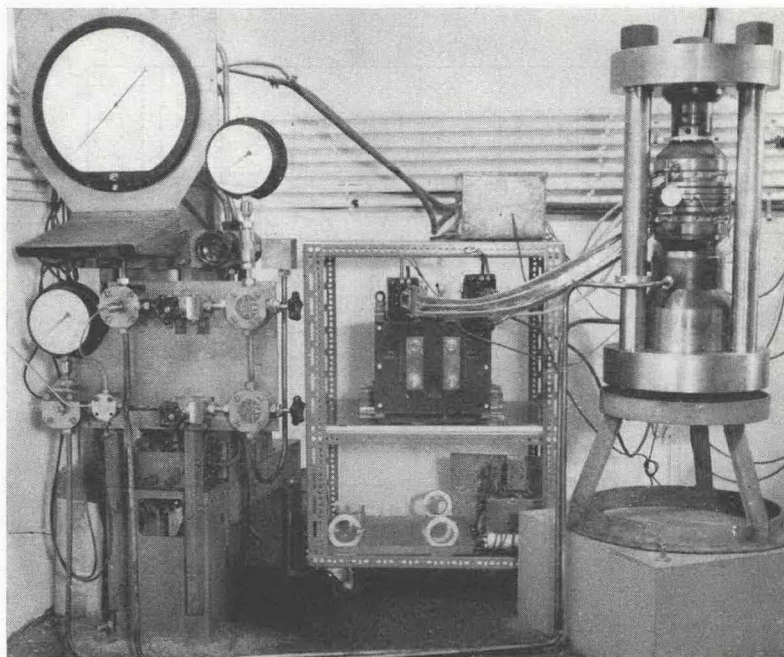


Fig. 2. — Appareil haute pression à pistons profilés avec, à gauche, les dispositifs de commande et de contrôle (phot. X).

fournit une valeur inférieure de 100 °C à la valeur mesurée dans des conditions normales ⁽¹⁾.

Pour limiter la corrosion des métaux au cours de nos essais, nous envisageons de les enfermer dans des chemises en alumine ou magnésie frittées. Les carbures et les borures, plus résistants à la corrosion seront gainés par du nitrure de bore ou du graphite.

Enfin une dernière difficulté concerne la connaissance des températures mesurées sous pression au moyen de thermocouples. L'effet de la pression sur la f.e.m. de ces thermocouples est en général important et n'a été déterminé approximativement pour le système PtRh 10 %/Pt que jusqu'à 1 300 °C et 50 kilobars.

Les hautes pressions sont obtenues dans un appareil à pistons profilés de type « Belt » réalisé et mis au point au laboratoire des Hautes Pressions (fig. 2 et 3). Deux pistons profilés en carbure de tungstène fritté viennent comprimer la cellule de compression au centre d'une matrice également en carbure. Les pistons et la matrice sont frettés avec des frettes en acier. Des joints en pyrophyllite évitent l'extrusion de la cellule, et permettent le passage des fils servant aux diverses mesures

1. Cette étude est réalisée suivant un contrat de la D.R.M.E.

2. Le volume interne de l'appareil de type « Belt » dans lequel sont effectués les travaux est un cylindre de 9 mm de diamètre et 11 mm de hauteur.

1. Cette difficulté explique peut-être que les études sous haute pression et à haute température aient jusqu'ici surtout porté sur les matériaux non métalliques et peu modifiés par les impuretés comme c'est le cas pour la synthèse du diamant ou du nitrure de bore cubique (1 500-2 000 °C et 50-100 kb).

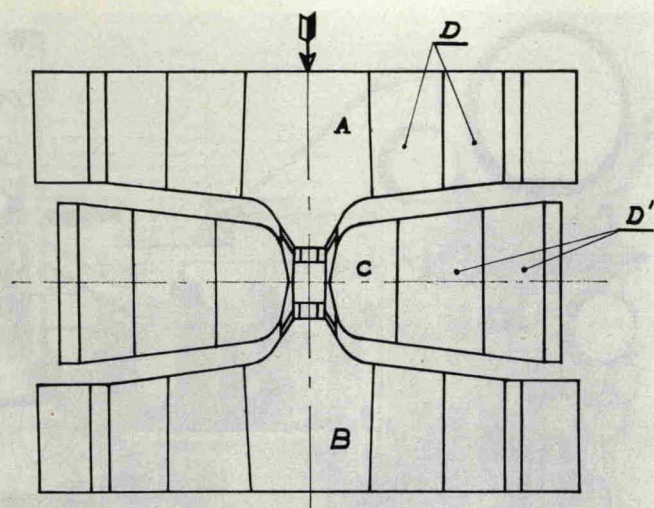


Fig. 3. — Appareil haute pression à pistons profilés :
A, B : pistons à carbure de tungstène ;
C : chambre en carbure de tungstène ;
D D' : frettes en acier.

électriques. Le courant de chauffage du four contenu dans la cellule est introduit par l'intermédiaire des pistons.

Trois types de cellules ont été envisagés pour détecter des changements de phases par mesures de résistance électrique sous hautes températures et hautes pressions :

a) Cellule n° 1 (fig. 4)

Elle utilise le chauffage direct de l'échantillon à étudier, qui est traversé par un courant alternatif sous basse tension. Deux fils en tantale servent à mesurer la différence de potentiel aux extrémités de l'échantillon, le courant alternatif étant mesuré à l'aide d'un transformateur d'intensité. Les enregistrements simultanés de la force électromotrice du thermocouple, de la tension et de l'intensité dans l'échantillon permettent d'obtenir la variation de résistance électrique en fonction de la température.

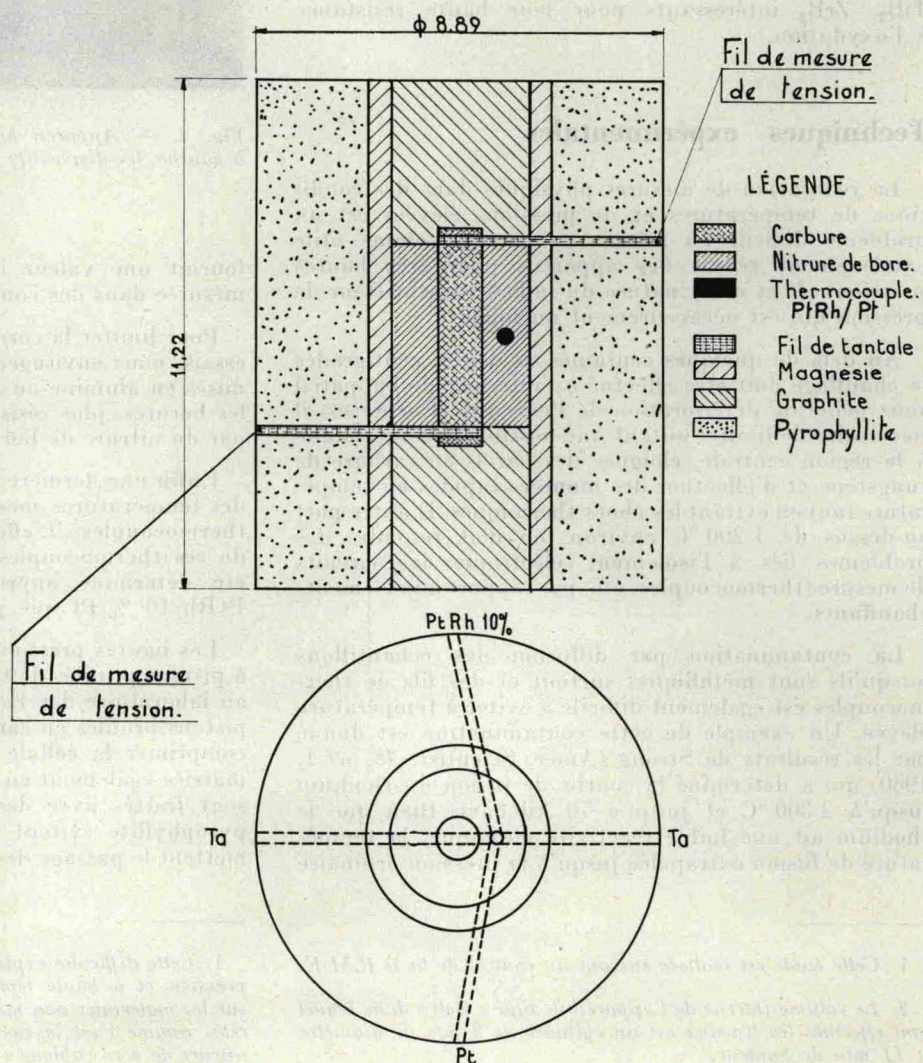


Fig. 4. — Cellule n° 1 pour mesure de résistivité d'un carbure en chauffage direct sous haute pression.