

II₁

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS
DE PHASE
DE CERTAINS MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES
SOUS HAUTES PRESSIONS

par J. CORTEVILLE, C. SUSSE, et B. VODAR ⁽¹⁾

Les possibilités de transformation de phase induites par la pression dans les métaux et composés métalliques réfractaires à l'état solide sont exposées brièvement. Les chances de découvrir de telles transformations paraissent réduites, notamment en raison de la très faible compressibilité de ces matériaux. La rareté des travaux effectués dans ce domaine, en particulier à température élevée, justifie cependant une étude systématique. Quelques méthodes de détection d'éventuels changements de phases dans ces matériaux par mesures de résistance électrique ou de potentiels thermo-électriques sous hautes pressions jusqu'à 60 kilobars et environ 2 000 °C sont décrites.

PHASE TRANSFORMATION
UNDER HIGH PRESSURE IN SOME
REFRACTORY MATERIALS

The authors expose the possibilities to produce solid phase transformations under high pressure in refractory metals and metallic compounds. There is little probability of discovering phase transformations in such incompressible materials. However, on account of the scarceness of experiments in this area, especially under simultaneous high temperature and pressure, a systematic research is of much interest. Some methods of detecting eventual phase transformations in these materials by measuring electric resistance or thermoelectric potentials up to 60 kilobars and 2 000 °C are described.

1. Laboratoire des Hautes Pressions, Centre national de la Recherche scientifique. Bellevue.

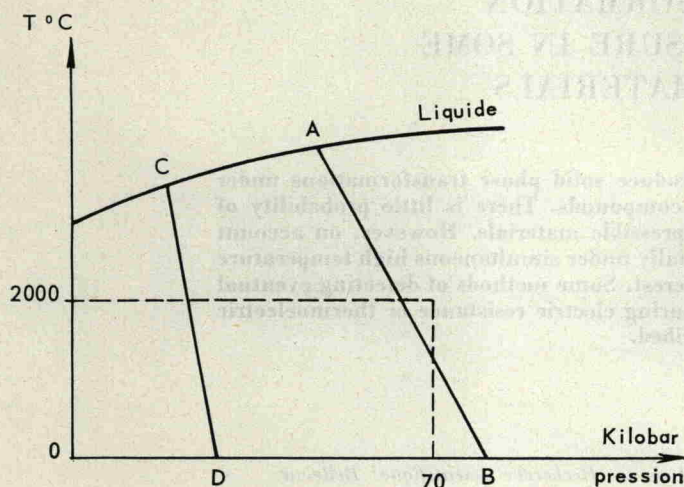
L'emploi des hautes pressions associées aux températures élevées constitue le moyen le plus direct de recherche de nouvelles phases dans les matériaux réfractaires. Des exemples ont montré que ces phases peuvent dans certains cas être conservées à pression ordinaire par des procédés de trempe sous haute pression : c'est ainsi que ces dernières années ont été réalisées les transformations irréversibles graphite $\rightarrow$ diamant (à environ 70 kilobars et 1 700 °C), nitrure de bore hexagonal $\rightarrow$ nitrure de bore cubique (60 kilobars et 2 000 °C), quartz $\rightarrow$ coésite $\rightarrow$ stishovérite, etc. On pouvait donc espérer obtenir de cette façon des matériaux possédant des propriétés nouvelles et susceptibles d'être utilisés pour des applications spatiales.

Les métaux réfractaires W, Mo, Re, Nb, Ta ainsi que leurs alliages et composés d'insertion (carbures, nitrures, borures, siliciures), dont on connaît le développement récent, ont été peu étudiés sous pression. Le principal travail dans ce domaine est constitué par les mesures de résistivité et de compressibilité de Bridgman à température ordinaire jusqu'à 70 kilobars. Aucune phase nouvelle n'est apparue.

À première vue, il y avait très peu d'espoir d'en découvrir dans les métaux W, Mo, Nb, Ta (réseau cubique centré) et Re (hexagonal compact). En effet, leur structure est déjà particulièrement compacte et ils sont très peu compressibles, ce qui ne permet que de faibles modifications de structure. Par ailleurs, on ne leur connaît aucun changement de phase solide à pression ordinaire jusqu'à leur température de fusion.

De ce qui précède, on ne peut cependant pas conclure avec certitude qu'il n'existe pas de phases solides différentes sous hautes pressions. En effet, d'une part il serait nécessaire pour s'en assurer d'explorer la totalité de l'aire du diagramme (P, T) située en-dessous de la courbe de fusion : une frontière du type AB apparaîtrait peut-être alors (fig. 1).

Fig. 1



D'autre part, il est possible qu'une frontière du type CD ait également échappé à l'attention des expérimentateurs pour de nombreuses raisons, notamment :

- une cinétique de transformation trop lente;
- des moyens de détection insuffisamment sensibles.

L'apparition d'éventuelles phases plus denses dans les métaux réfractaires déjà très denses ne s'accompagnerait vraisemblablement que d'un très petit ΔV et d'une variation de résistance peu importante;

- la présence d'impuretés qui stabilisent les structures existantes. On sait par exemple que la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ des alliages de fer est fortement déplacée pour de faibles teneurs en métaux ou métalloïdes étrangers : chaque élément a un effet spécifique plus ou moins intense qui augmente ou diminue le domaine. L'effet est beaucoup plus sensible sur la transformation α hexagonal compact $\rightarrow \beta$ cubique centré des métaux du groupe IVa (Ti, Zr, Hf). Dans le cas de l'hafnium, le point de transformation varie de 1 310 °C à 1 950 °C suivant la pureté : la contamination de l'hafnium par l'oxygène résiduel dans le vide de 10^{-6} torr peut abaisser rapidement de plus de 100 °C cette transformation (P. A. Romans et C^o, J. Less Common Metals 8, (1965), 213-5).

Dans le cas du tungstène, une autre phase $W\beta$ existe à température inférieure à 500 °C dans des conditions spéciales de préparation. Une faible teneur en oxygène dans la phase $W\beta$ est nécessaire pour stabiliser le réseau (cubique type A 15 représentatif des corps supraconducteurs comme V_3Si). Le tantale présenterait également une variété β quadratique obtenue par dépôt sous très haut vide [M. H. Read, C. Altman, Appl. Phys. Lett. 7, 3, (1965)]. Il n'est pas impossible que ces deux phases $W\beta$ et $Ta\beta$ puissent être retrouvées sous très hautes pressions.

À côté des métaux réfractaires existe toute une famille de composés métalliques durs dits « composés interstitiels » et possédant des points de fusion de l'ordre de 3 000 °C. Les plus importants sont les carbures TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, MoC, WC, les nitrures TiN, MoN, les borures TiB_2 , ZrB_2 provenant de l'insertion d'atomes métalloïdiques dans le réseau d'un métal de transition. Aucune étude systématique ne paraît avoir été réalisée sur ces composés sous très hautes pressions, en dehors des travaux de T. Hall (Brigham Young University, USA, mars 1960) réalisés dans des conditions extrêmes de températures où la corrosion est intense, et sans résultats positifs).

La plupart de ces composés ont la structure NaCl et sont sous stoechiométriques, avec un fort pourcentage de lacunes dans le réseau métalloïdique. Le réseau métallique cubique à faces centrées est très stable et sans doute y a-t-il peu de probabilités de transformation sous hautes pressions. Par contre, on peut espérer observer un certain ordonnancement des atomes interstitiels habituellement répartis au hasard dans les gros interstices du réseau métallique.

Certains composés interstitiels, pour des raisons d'encombrement, ne peuvent acquérir la structure cubique NaCl qu'à très haute température (MoC, WC).