

file

NOV 18 1968

II<sub>1</sub>  
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.

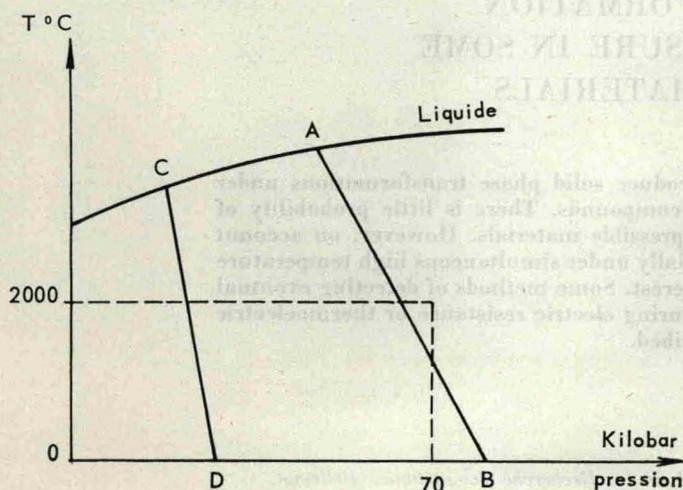
L'emploi des hautes pressions associées aux températures élevées constitue le moyen le plus direct de recherche de nouvelles phases dans les matériaux réfractaires. Des exemples ont montré que ces phases peuvent dans certains cas être conservées à pression ordinaire par des procédés de trempe sous haute pression : c'est ainsi que ces dernières années ont été réalisées les transformations irréversibles graphite → diamant (à environ 70 kilobars et 1 700 °C), nitrure de bore hexagonal → nitrure de bore cubique (60 kilobars et 2 000 °C), quartz → coésite → 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.

A 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  $\Delta V$  et d'une variation de résistance peu importante;
- la présence d'impuretés qui stabilisent les structures existantes. On sait par exemple que la transformation  $\alpha - \gamma$  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  $\alpha$  hexagonal compact →  $\beta$  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 Co, 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 tantalum présenterait également une variété  $\beta$  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.

A 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).

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 <sup>(1)</sup> 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 TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> 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 <sup>(2)</sup> 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

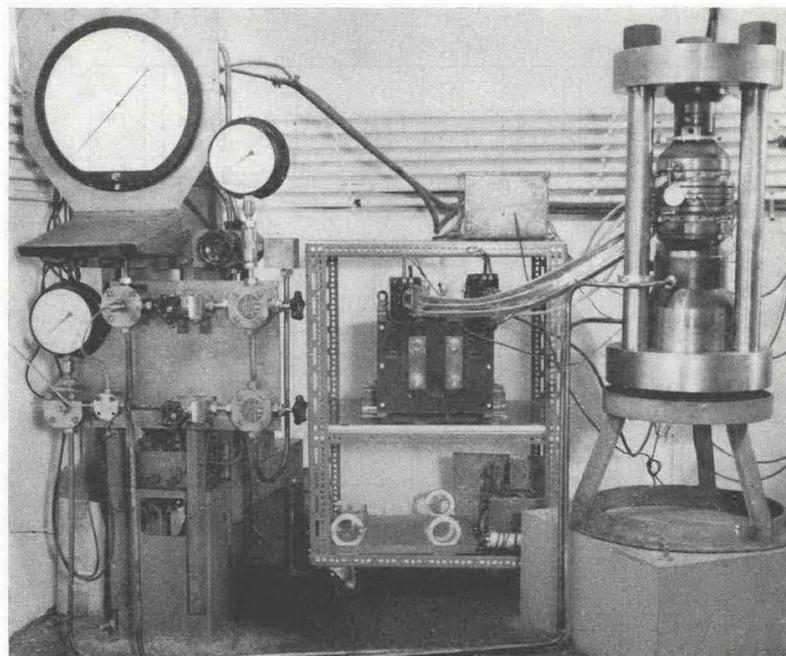


Fig. 2. — Appareil haute pression à pistons profilés avec, à gauche, les dispositifs de commande et de contrôle (phot. X).

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

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).

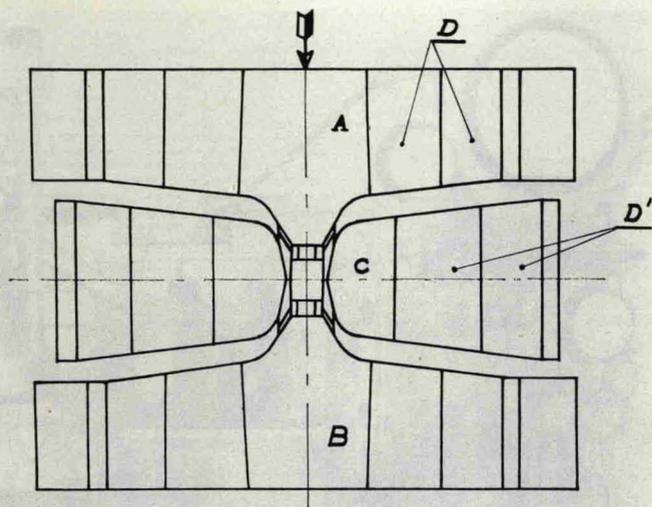


Fig. 3. — Appareil haute pression à pistons profilés :  
 A, B : pistons à carbure de tungstène ;  
 C : chambre en carbure de tungstène ;  
 D D' : frettes en acier.

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.

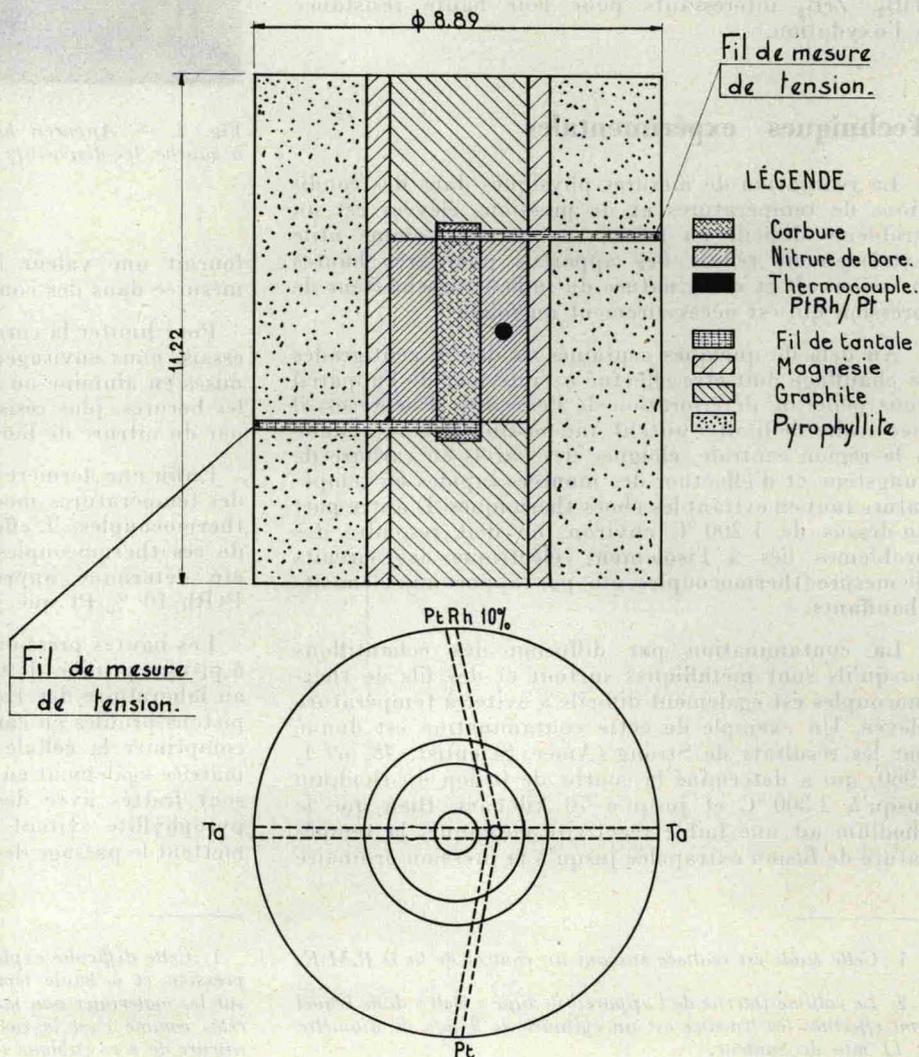


Fig. 4. — Cellule n° 1 pour mesure de résistivité d'un carbure en chauffage direct sous haute pression.

Cette cellule est de réalisation relativement simple et sûre; elle devrait permettre d'atteindre des températures de 2 700 °C environ, pendant des temps très courts. Son inconvénient réside dans l'existence d'un gradient de température dans l'échantillon. Elle est particulièrement intéressante pour la réalisation d'essais de trempe de structures trouvées sous hautes pressions et à hautes températures, car la zone chaude est centrale et de faible volume : la puissance de chauffage nécessaire est ainsi plus faible et l'effet du choc thermique sur la matrice est atténué.

**b) Cellules n° 2 et n° 2 bis (fig. 5-6)**

Ici le métal, sous forme de poudre dans la cellule n° 2 (chauffage en « cage d'écureuil ») et de fil dans la variante n° 2 bis, est chauffé par un four indépendant, ce qui permet de réaliser une meilleure uniformité de température dans l'échantillon et par conséquent des mesures de température et de résistance plus précises.

Quatre fils (en Ta ou W) permettent la mesure de la résistance par le procédé classique : un courant continu de l'ordre de 100 mA amené par deux des fils traverse l'échantillon, la chute de tension aux bornes de celui-ci étant enregistrée sur la voie X<sub>1</sub> d'un enregistreur à deux voies par l'intermédiaire des deux autres fils. On enregistre la f. e. m. du thermocouple sur la voie X<sub>2</sub> du même enregistreur. Nous espérons atteindre dans ces types de cellules des températures de 2 000 °C environ. Une limitation de la température maximum sera peut-être fournie par l'échauffement de la matrice qui se trouve relativement proche de l'élément chauffant.

Nous effectuons actuellement les premiers essais concernant le carbure de tungstène et nous ne pouvons malheureusement pas encore donner de résultats. Nous avons seulement noté l'augmentation dans un rapport de l'ordre de 100 de la vitesse de croissance des grains pour ce composé. Cependant nous espérons, à l'aide des différentes cellules ci-dessus, pouvoir

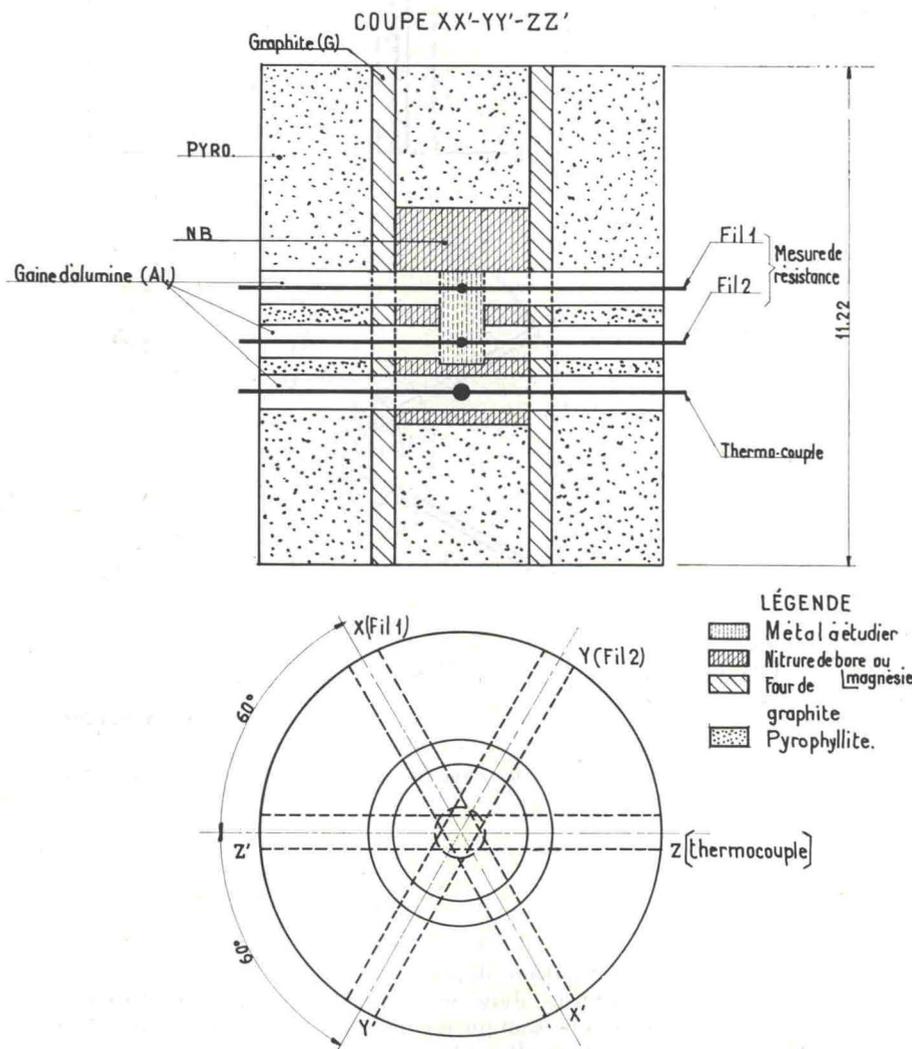


Fig. 5. — Cellule n° 2 pour mesure de résistivité en chauffage indirect sous haute pression (four cylindrique).

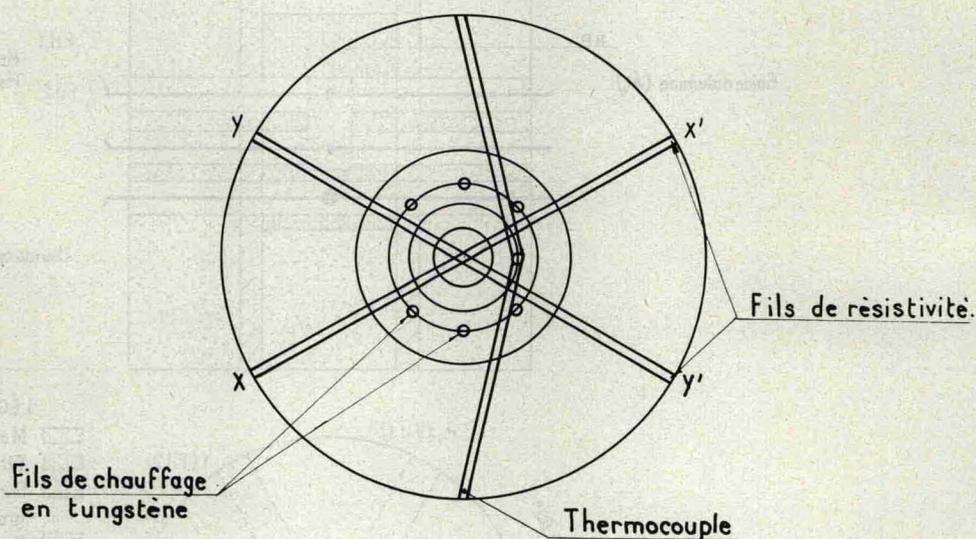
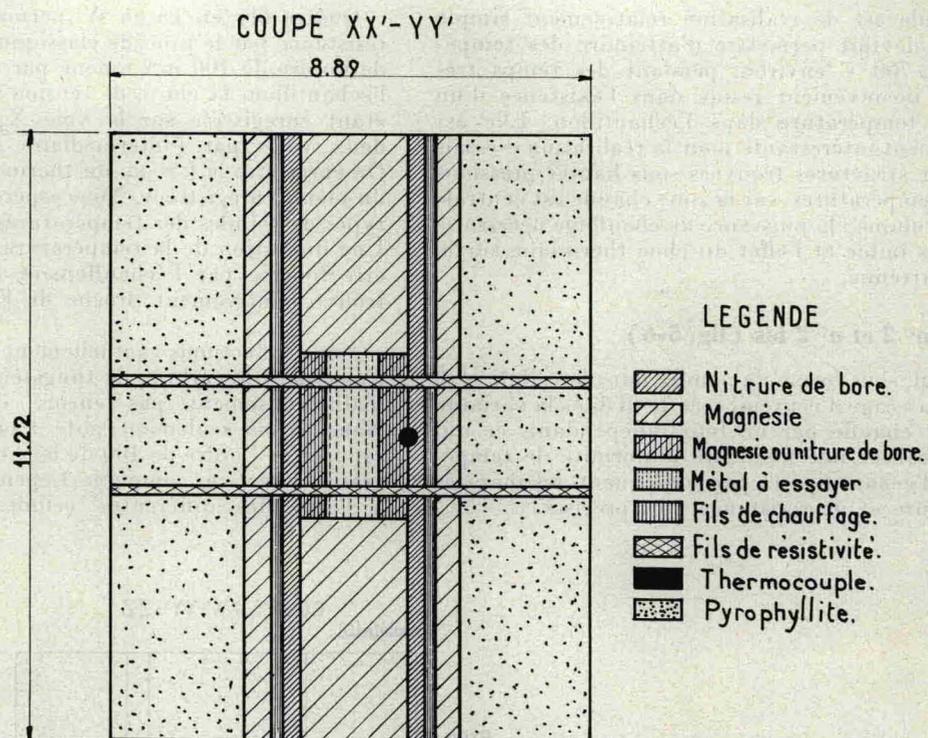


Fig. 6. — Cellule 2 bis, pour mesure de résistivité en chauffage indirect sous haute pression (four en cage).

détecter d'éventuelles transformations de phases jusqu'à environ 2 000 °C et les localiser dans le diagramme (P, T) avec une assez bonne précision au moins jusqu'à 1 600 °C. Dans le cas où de nouvelles phases apparaî-

traient, nous prévoyons d'essayer de les conserver à pression ordinaire par une trempe sous pression et de réaliser des études métallographiques et par rayons X sur les échantillons obtenus.