

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU DIAGRAMME
PRESSION-TEMPERATURE DU BERYLLIUM PUR

par

M. FRANCOIS
M. CONTRE

RESUME

En dessous de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du béryllium on note, sur la variation de la résistivité, en fonction de la température, un palier qu'on attribue à la recristallisation de l'échantillon fortement écroui par la montée en pression en milieu solide.

Les premiers résultats expérimentaux obtenus permettent de tracer, sous réserve, un diagramme pression - température du béryllium. D'après ce diagramme l'enthalpie de transformation $\alpha \rightarrow \beta$, à la pression atmosphérique, serait d'environ 1,8 kcal/mole, tandis que l'augmentation de volume à la fusion serait d'environ 10 %.

PLAN

- I - INTRODUCTION
- II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE
 - 1° Appareillage
 - 2° Montage de l'échantillon
 - 3° Technique de mesure
- III - RESULTATS EXPERIMENTAUX
- IV - DISCUSSION DES RESULTATS
 - 1° Phénomènes de recristallisation
 - 2° Transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$
 - 3° Courbe de fusion
- V - CONCLUSION
- BIBLIOGRAPHIE

I - INTRODUCTION

A la pression atmosphérique le béryllium présente en fonction de la température un comportement qui n'est pas toujours expliqué :

- Transition fragile-ductile vers 450°C (1)
- Anomalies dans la résistivité entre 200 et 800°C même dans du métal très pur (2) (3) (4) (5) (6) (7)
- Existence d'une phase β cubique centrée au-dessus de 1265°C (8) (9) (10) (11).

En 1959, J. MARTIN et A. MOORE (12) mesurèrent par rayons X le paramètre cristallin de la phase cubique centrée, montrant ainsi que cette transformation allotropique s'accompagnait d'une diminution de volume. La pression devrait donc en abaisser la température de transition.

En 1963, A.R. MARDER (13) mettait en évidence une discontinuité dans la résistivité à 93 kbar à la température ambiante. Il interprétait cette discontinuité comme le passage de la forme hexagonale compacte (HC) à la forme cubique centrée (CC).

C'est dans le but d'étudier l'évolution de la courbe d'équilibre HC \leftrightarrow CC que nous avons entrepris cette étude. En fait, nos résultats sont encore très fragmentaires et notre attention a surtout été retenue par un phénomène qui survient à température moyenne.

II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1°. Appareillage

Les expériences ont été effectuées en milieu solide dans des appareils déjà décrits (17) (18). Nous n'entrerons pas dans la description détaillée de ce matériel (Fig. 1 a). Précisons toutefois que nous avons utilisé deux sortes d'appareils du type "Belt" :

- l'un à profil simple : pression maximale : 60 kbar
- l'autre à profil plus compliqué : pression maximale : 100 kbar.

Une presse double de 600 tonnes a été utilisée pour la mise en œuvre de ces appareils.

2°. Montage de l'échantillon

Là encore nous n'entrerons pas dans les détails de la cellule haute-pression (Fig. 1 b). L'échantillon cylindrique ($\phi = 2$ mm $h = 6$ mm) est placé dans la partie centrale de la cellule dans l'axe d'un four en molybdène, constitué de deux demi-cylindres de $\phi 4$ mm, de 15 mm de hauteur et de 2/10 mm d'épaisseur.

Le solide utilisé pour transmettre la pression est de la pyrophyllite (silicate d'alumine hydratée) elle constitue la majeure partie du corps de la cellule. Elle est séchée au préalable à 150°C sous vide pendant plusieurs heures.

Pour certains essais, nous avons même déshydraté à 850°C la partie intérieure du four afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon.

La photo de la Fig. 2 donne une vue d'ensemble du montage.

La particularité essentielle de ce montage réside dans le fait que les fils de mesure en Ni de 32/100 sont soudés par décharge de condensateur sur l'échantillon une fois celui-ci en place dans la cellule.

Le thermocouple, en chrome-alumel est également soudé par décharge sur l'échantillon. Par contre, les fils d'arrivée du courant sont simplement maintenus par pression sur les extrémités de l'échantillon.

3°. Technique de mesure

a) Etalonnage en pression

La méthode habituelle à cette technique a été utilisée. On a repéré les transitions allotropiques des corps étalons : Bi (1 \rightarrow 2 à 25,3 kbar ; 2 \rightarrow 3 à 26,8 kbar ; 6 \rightarrow 8 à 89 kbar) - Tl (37 kbar) - Ba (59 kbar) par rapport à la force appliquée sur chacun des appareils et non par rapport aux pressions d'huile des vérins de la presse.

Cet étalonnage a été effectué en présence de la presse, néanmoins la précision sur la pression ne dépasse guère 5 %.

La Figure 3 donne un exemple de courbe d'étalonnage.

b) Mesure de la résistance de l'échantillon

La résistivité du Be est très faible ~ 3 à $4 \mu \Omega$ /cm et notre échantillon, pour des raisons d'homogénéité de la pression, est très petit. Sa résistance est donc très faible $\sim 50 \mu \Omega$ et les tensions à mesurer sont également très faibles ($\sim 100 \mu V$ pour un courant de 2 A).

La mesure de tensions aussi peu élevées exige de grandes précautions surtout lorsqu'on n'est pas à l'abri des gradients thermiques : gradients qui dans notre cas sont importants.

Pour éliminer l'effet des forces électromotrices de contact, nous avons utilisé du courant alternatif de fréquence 1000 Hz de préférence à la solution classique qui consiste à inverser le sens du courant en supposant que la température n'a pas varié entre temps.

AUG 26 1971

Une autre précaution très importante est à prendre pour éviter les forces électromotrices induites par le courant alternatif très intense de chauffage. Dans ce but nous avons redressé ce courant par un pont de diodes au silicium. Pour éviter l'influence des harmoniques un filtre accordé sur 1000 Hz a été mis à l'entrée des amplificateurs de mesure. Son coefficient de surtension est de 15 environ.

La Figure 4 montre le schéma du montage.

c) Chauffage

Il est obtenu par effet joule en faisant passer un courant de quelques centaines d'ampères dans deux demi-cylindres en molybdène. La tension d'alimentation est réglable et stabilisée. La montée en température est effectuée par palier avec une minute de stabilisation avant chaque mesure. La vitesse instantanée de montée en température est d'environ 50°/minute, la vitesse moyenne est d'environ 10°/minute.

La Figure 5 donne un exemple de variation de la température de l'échantillon, en fonction de la puissance électrique dissipée.

Nous n'avons pas tenu compte de la variation de la réponse du thermocouple chromel-alumel avec la pression.

d) Origine du béryllium

Il s'agit de béryllium SR coulé, filé de PECHINEY (lot 41.556) n'ayant subi aucun traitement préalable.

Les impuretés métalliques principales sont en p.p.m. poids

Fe < 35	Ni = 60	Si = 35	Mg = 25	Cu = 30
Ca = 50	Na < 100	Zn < 80	Al < 30	C = 200

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ils ont été obtenus en effectuant des cycles thermiques à une pression déterminée, c'est-à-dire à une charge donnée.

La variation de la résistance montre, lorsque la température croît : Fig. 6

- un léger changement de pente
- un palier assez marqué,

ceci à des températures inférieures à celles de la transformation HC → CC.

Au refroidissement, la décroissance est plus monotone et la résistance finale est légèrement inférieure à la résistance initiale.

Au cours du deuxième cycle, le changement de pente est peu marqué ainsi que le palier.

Ces mesures faites à différentes pressions montrent que la température initiale du palier varie en sens inverse de la pression. Il en est de même du léger changement de pente.

L'inclinaison du palier dépend essentiellement de la vitesse de montée en température.

IV - DISCUSSION DES RESULTATS

1°. Phénomène de recristallisation

Nous avons fait des observations micrographiques et des microduretés sur les échantillons après chaque essai.

La Figure 7 donne un exemple des résultats obtenus :

- a) - sur l'échantillon initial : on constate une certaine déformation : pliage et mûlage,
- b) - sur un échantillon ayant subi une compression isotherme jusqu'à 30 kbar : on constate une déformation très importante consécutive à l'écroissage de l'échantillon au cours de la montée en pression,

- c) - sur un échantillon ayant subi un cycle thermique jusqu'à 800°C à 30 kbar : on constate que certains grains sont dépourvus de macles et que la densité de celles-ci a nettement diminué.

Remarque :

Au cours de la décompression et même du refroidissement l'échantillon est soumis à des contraintes ce qui explique les quelques macles que l'on observe après démontage.

Ces observations et l'évolution de la microdureté correspondante nous incitent à penser à un phénomène de recristallisation.

Le fait d'avoir, pour une vitesse de montée en température donnée, une diminution de la température initiale du palier peut être attribué en partie à l'augmentation de l'écroissage avec la pression.

L'échantillon initial montrant déjà un certain écroissage dû vraisemblablement au filage, nous lui avons fait subir un cycle thermique sous argon à la pression atmosphérique. L'évolution de la résistance au cours de ce cycle a montré (Fig. 8) les mêmes incidents dans la pente.

Cette courbe nous a permis de calculer la résistivité du Be utilisé, nous avons trouvé :

$$\rho_0 = 3,3 \pm 0,3 \mu \Omega / \text{cm à } 0^\circ\text{C}$$

La pente du palier de recristallisation dépend de la cinétique de recristallisation et également du coefficient de température de la résistivité.

Le léger changement de pente que l'on observe à température inférieure pourrait être dû à un effet d'impureté ou à une variation du rapport c/a de la maille cristalline. A. J. MARTIN et al (7) observent à la pression atmosphérique les mêmes phénomènes sur différents échantillons. Notons également que A. R. MARDER (13) enregistre à la température ambiante vers 60 kbar une anomalie sur la résistivité. Or il se trouve que notre courbe coupe l'isotherme 25°C vers 70 kbar.

2°. Transformation $\alpha \rightarrow \beta$

(Fig. 9).

En ce qui concerne la courbe d'équilibre $\alpha \rightarrow \beta$ nos résultats sont encore fragmentaires peu d'essais nous permettant de faire des mesures correctes jusqu'à ces températures. Toutefois la courbe que nous avons obtenue peut nous permettre de calculer la variation d'enthalpie à la transformation.

La pente à l'origine de notre courbe est d'environ 4,5°C par kbar.

L'équation de Clausius-Clapeyron s'écrit :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\alpha \rightarrow \beta} = T_{\alpha \rightarrow \beta} \left(\frac{\Delta V}{\Delta H}\right)_{\alpha \rightarrow \beta}$$

$T_{\alpha \rightarrow \beta}$ = température absolue de transformation

$(\Delta V)_{\alpha \rightarrow \beta}$ = variation de volume au moment de la transformation

$(\Delta H)_{\alpha \rightarrow \beta}$ = variation d'enthalpie à la transformation.

Connaissant les paramètres des mailles HC et CC au moment de la transformation, d'après A. J. MARTIN et A. MOORE (12), on calcule :

$$\Delta V = 0,22 \text{ cm}^3 / \text{mole}$$

d'où l'enthalpie de transformation :

$$(\Delta H)_{\alpha \rightarrow \beta} = 1,8 \text{ k cal / mole}$$

$$\text{ou } (\Delta H)_{\alpha \rightarrow \beta} = 200 \text{ cal / g.}$$

Notons que l'extrapolation de la courbe expérimentale d'équilibre $\alpha \rightarrow \beta$ nous donnerait une pression de transformation à la température ambiante de 150 à 180 kbar.

1810520A

Nous avons essayé, à la suite des résultats de A.R. MARDER (13) de mettre en évidence la discontinuité qu'il observe à 93 kbar sur du Be Brush ($\sim 97,5\%$).

Avec nos échantillons de Be SR ($\sim 99,85\%$) nous n'avons rien obtenu jusqu'à 100 kbar. La différence de pureté en est peut-être la raison.

Ces résultats sont donnés sous toute réserve, nous poursuivons à l'heure actuelle nos investigations dans ce domaine.

3°. Courbe de fusion (Figure 9)

Elle est donnée sous toute réserve, le béryllium fondu ayant une grande réactivité. En présence de platine, on obtient le composé Be_5Pt et en présence de zirconium on obtient le composé $Be_{13}Zr$. Ces composés, mis en évidence par rayons X, ont une grande dureté (voir micrographie Fig. 10). Il y a également une certaine contamination de l'échantillon par la pyrophyllite environnante (Fig. 10). Dans ces essais de fusion le chauffage a été obtenu par effet Joule en faisant passer le courant directement dans l'échantillon. Les températures ont été mesurées avec un thermocouple chromel-alumel qui nous permettait de tracer la courbe $T = f$ (puissance électrique). La température de fusion était obtenue en extrapolant cette dernière courbe. Les valeurs sont données à $\pm 100^\circ C$ près.

La détermination théorique de la pente à l'origine de la courbe de fusion en partant de l'équation de Clausius-Clapeyron ne peut être entreprise faute de valeur pour ΔV . Toutefois en faisant, avec KUBASCHEWSKI et KAUFMAN (15-16), la remarque que pour les métaux à structure compacte on a sensiblement :

$$V \left(\frac{\Delta S}{\Delta V} \right) \sim 60 \text{ cal/mole } ^\circ K$$

On peut avoir une idée de la pente.

En utilisant cette relation l'équation de Clausius-Clapeyron donne :

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_{\beta \rightarrow L} = 23,9 \left(\frac{\Delta V}{\Delta H} T \right)_{\beta \rightarrow L} = 23,9 \left(\frac{\Delta V}{\Delta S} \right)_{\beta \rightarrow L} = 0,4 (V)_{T_F}$$

Or le volume molaire à la fusion est sensiblement égal à $V = 5,2 \text{ cm}^3$, d'où

$$\frac{dT}{dP} \approx 0,4 \times 5,2 \approx 2^\circ K / \text{kbar}.$$

Cette valeur n'est que très approchée car nous n'avons pas tenu compte du fait qu'il y avait une transformation allotropique à $1260^\circ C$.

En fait, notre courbe quoique très approximative donnerait une valeur nettement supérieure : environ $6^\circ K / \text{kbar}$, ce qui entraînerait un ΔV à la fusion de :

$$\Delta V = 0,56 \text{ cm}^3 / \text{mole},$$

soit un

$$\left(\frac{\Delta V}{V} \right)_{\text{Fus}} \sim 10\%$$

Le facteur $V \frac{\Delta S}{\Delta V}$ pour le béryllium serait :

$$V \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \approx 10 \Delta S \approx 10 \frac{\Delta H}{T} \approx \frac{10 \times 35 \cdot 10^3}{1,56 \cdot 10^3} \approx 22,5 \text{ cal/mole } ^\circ K$$

V. CONCLUSION

C'est avec une certaine réserve que nous proposons les courbes de fusion et de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ en fonction de la pression car notre expérimentation n'est pas encore terminée.

Par contre, le phénomène qui intervient sur la résistivité au cours d'un cycle thermique à une pression donnée est dû vraisemblablement à la recristallisation du béryllium.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Madame CARPENTIER et Monsieur DAUMAS du laboratoire béryllium, pour leur contribution au dépouillement des micrographies.

Nous remercions également Monsieur MANCHERON pour les diagrammes de rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D.W. WHITE et J.E. BURKE - The Metal Beryllium - A.S.M. 1955
- 2 - E.J. LECOIS - Physics Review, 34 (1929) 1575 - 1587
- 3 - F.M. JAEGER et E. ROSENBOHM - Proc. Acad. Science - Amsterdam, 35 (1932) 1055 - 1961; ibid. 37 (1934) 67-76.
- 4 - F.M. JAEGER et J.E. ZANSTRA - Proc. Acad. Science - Amsterdam, 36 (1933) 636 - 644
- 5 - G.F. KOSOLAPOR et A.K. TRAPOZNIKO V - J. Exp. Theoret. Physics U.S.S.R. 6 (1936) 1136
- 6 - P. GORDON - J. Applied Physics, 20 (1949) 908-917
- 7 - A.J. MARTIN, J.E.J. BUNCE et P.D. TILBURY - Journal of the Less-common metals, 4 (1962) 191 - 198
- 8 - H.A. SLOMAN - J. Inst. Metals, 50 (1932) 365 - 391
- 9 - R.J. TEITEL et M. COHEN - J. Metals, 185 (1949) 285-296
- 10 - G.L. TUER, Fundamental Mechanical and Physical Characteristics of Be as related to single crystals - Sc. D. Thesis, Mass. Inst. Technology (1954)
- 11 - L. LOSANO - Alluminio, 8 (1939) 67 - 75
- 12 - A.J. MARTIN et A. MOORE - Journal of the Less-common metals, 1 (1959) 85 - 93
- 13 - A.R. MARDER - Science Vol. 142 (Sept. 1963) 664
- 14 - G.C. KUCZYNSKI - Technical Memorandum - Missiles and Space Division LMSD 288003 - Août 1959
- 15 - O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS - La thermochimie en métallurgie - Gauthier Villars (1964)
- 16 - L. KAUFMAN - Solids under Pressure - W. Paul et D.M. Warschauer (1963) 303 - 356
- 17 - R.H. WENTORF - Modern very high pressure techniques - Butterworths - 1962
- 18 - F.P. BUNDY, W.R. HIBBARD, H.M. STRONG - Progress in very high pressure research - John Wiley - 1960.

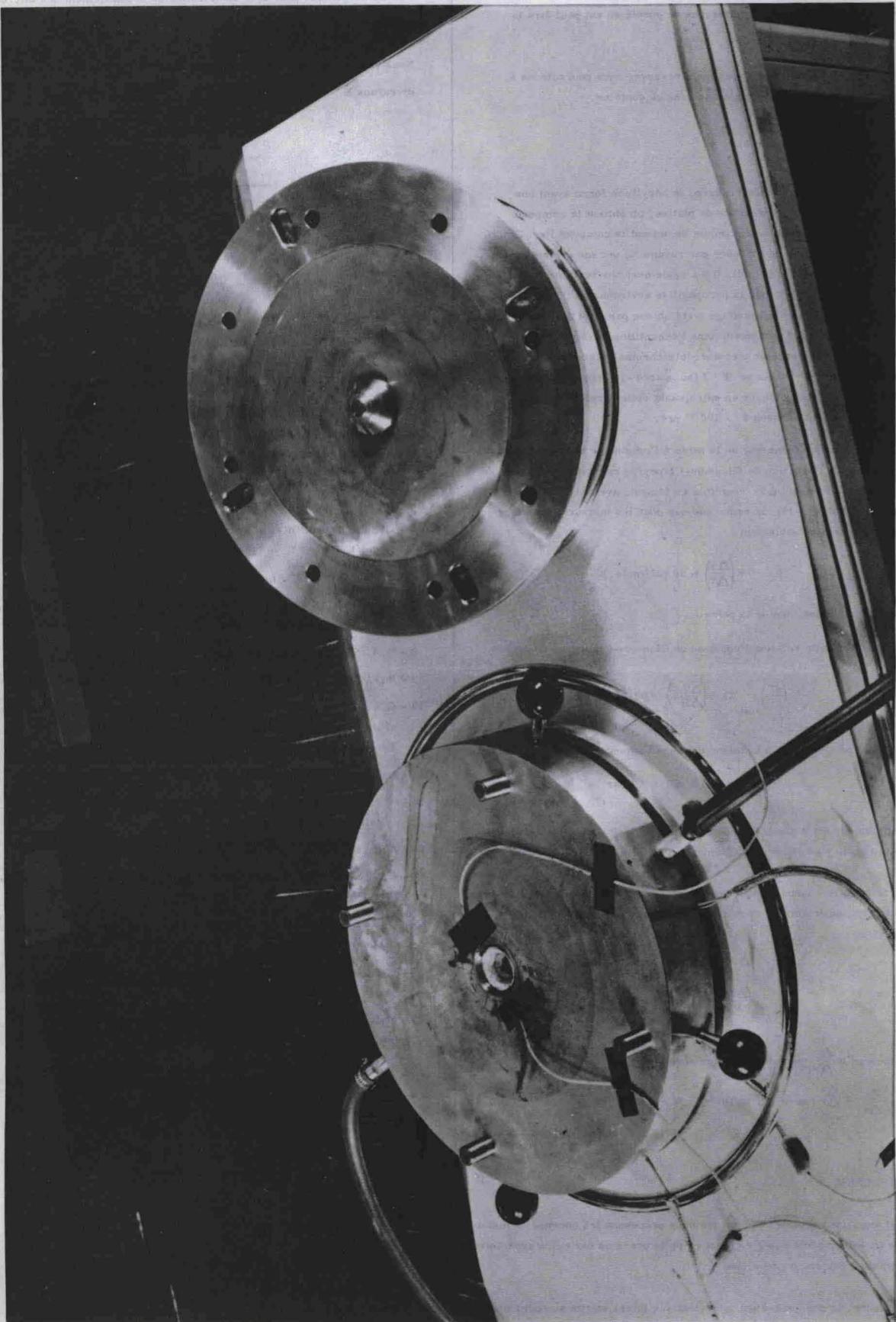


Figure 1a

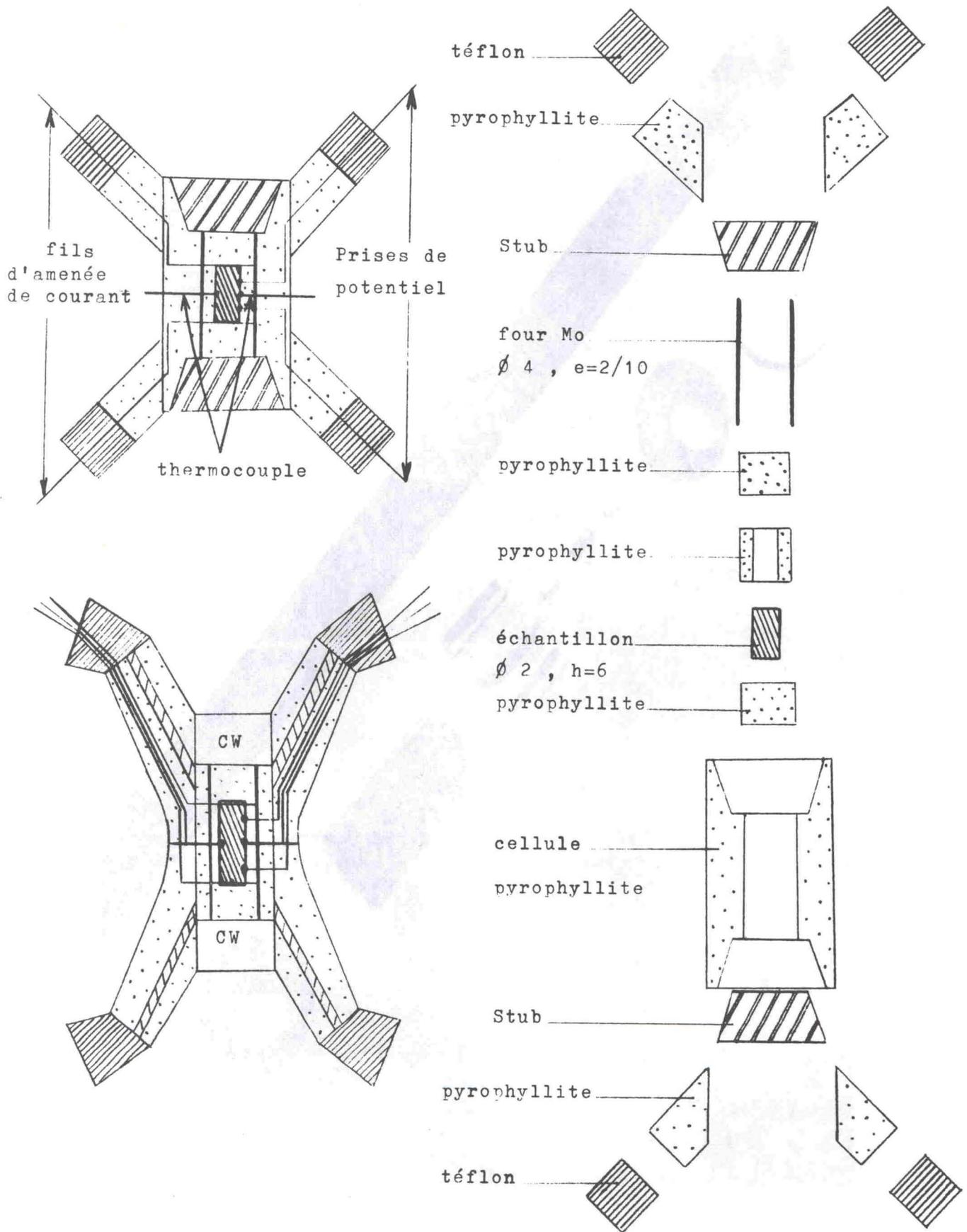


Fig. 1b - Croquis des deux types de cellules Hautes Pressions utilisées

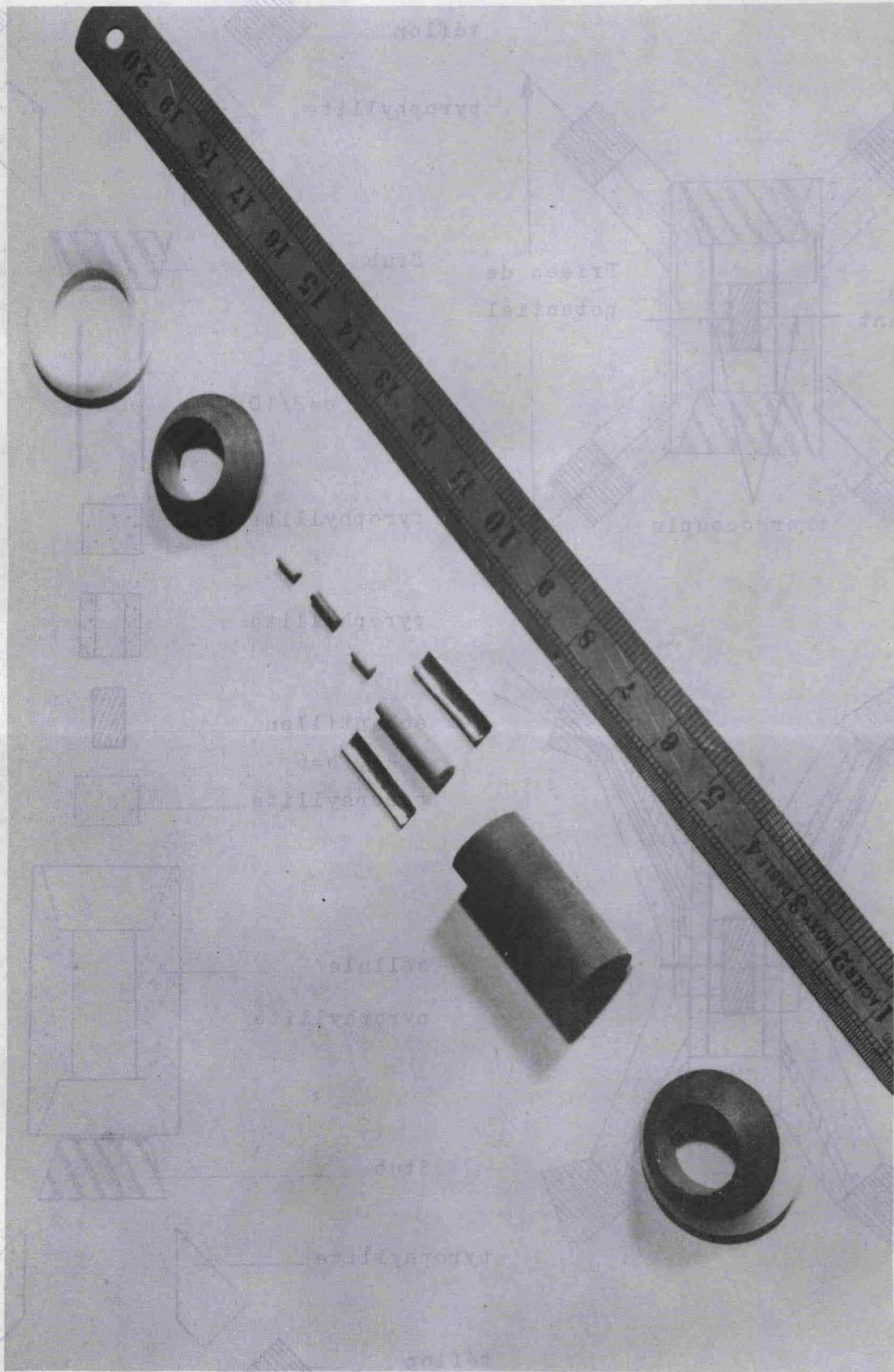
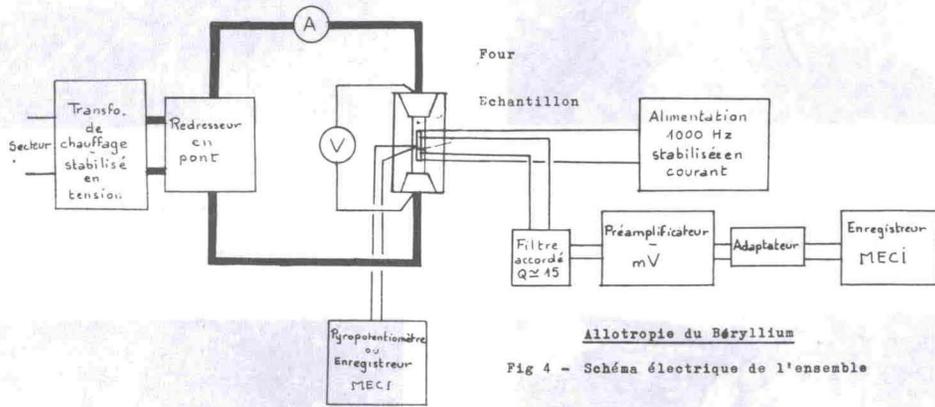
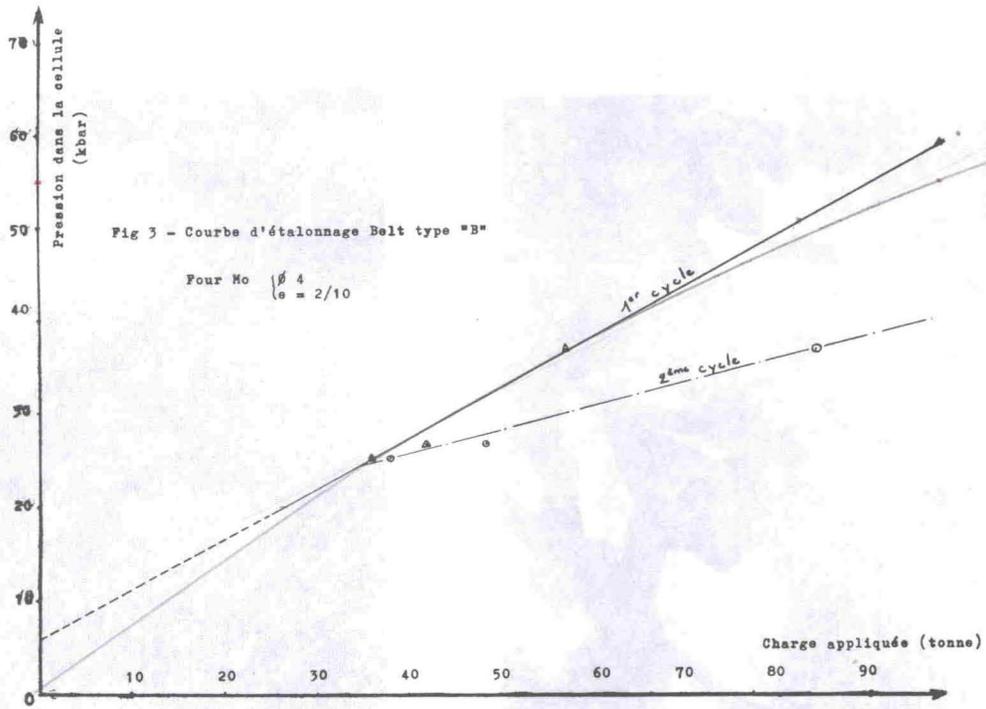


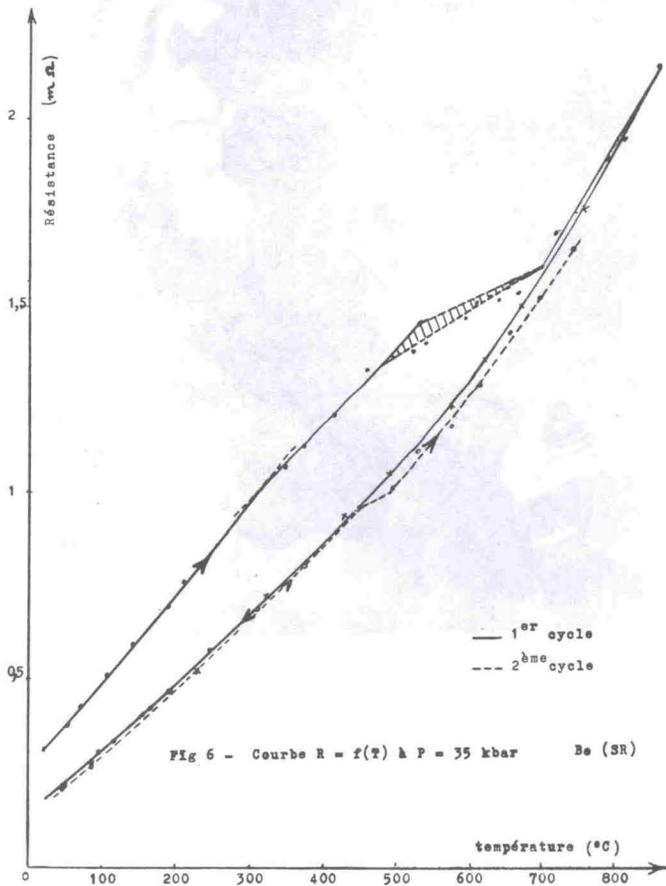
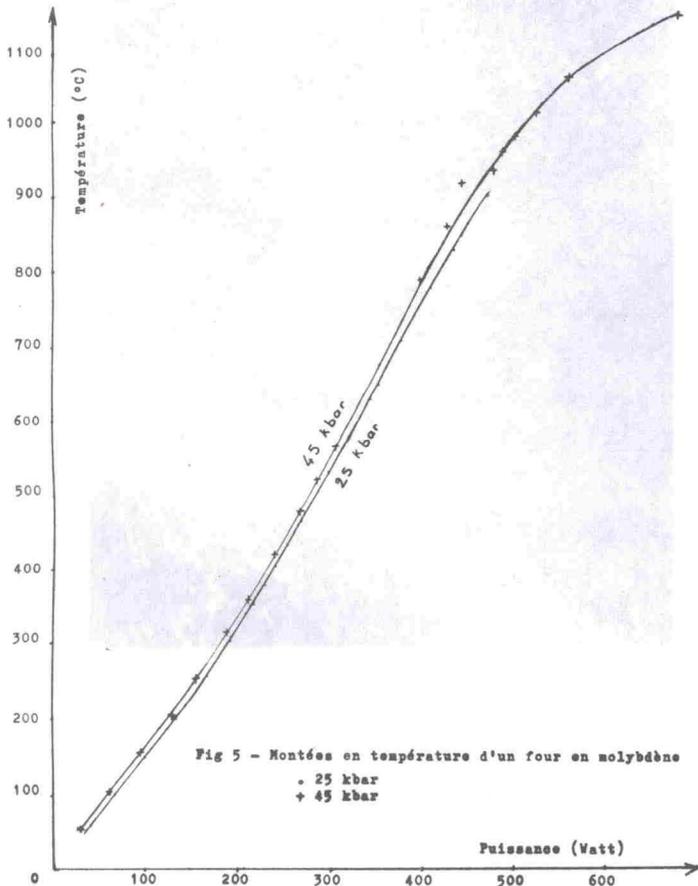
Figure 2

Fig. 1b - Croquis des deux types de cellules Haute Pression utilisées



Allotropie du Béryllium

Fig 4 - Schéma électrique de l'ensemble



Allotropie du Beryllium

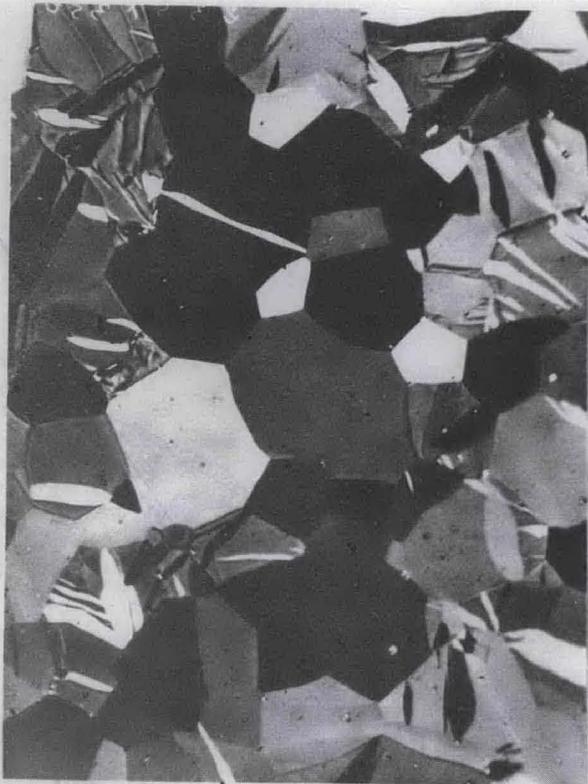
Micrographies (x 350)



Pression : ambiante
Température : 20°C
Microdureté : 165



Pression : 30 kbar
Température : 20°C
Microdureté : 500



Pression : 30 kbar
Température : 800°C
Microdureté : 180



Pression : 30 kbar
Température : 20°C
Microdureté : 400

Fig 7

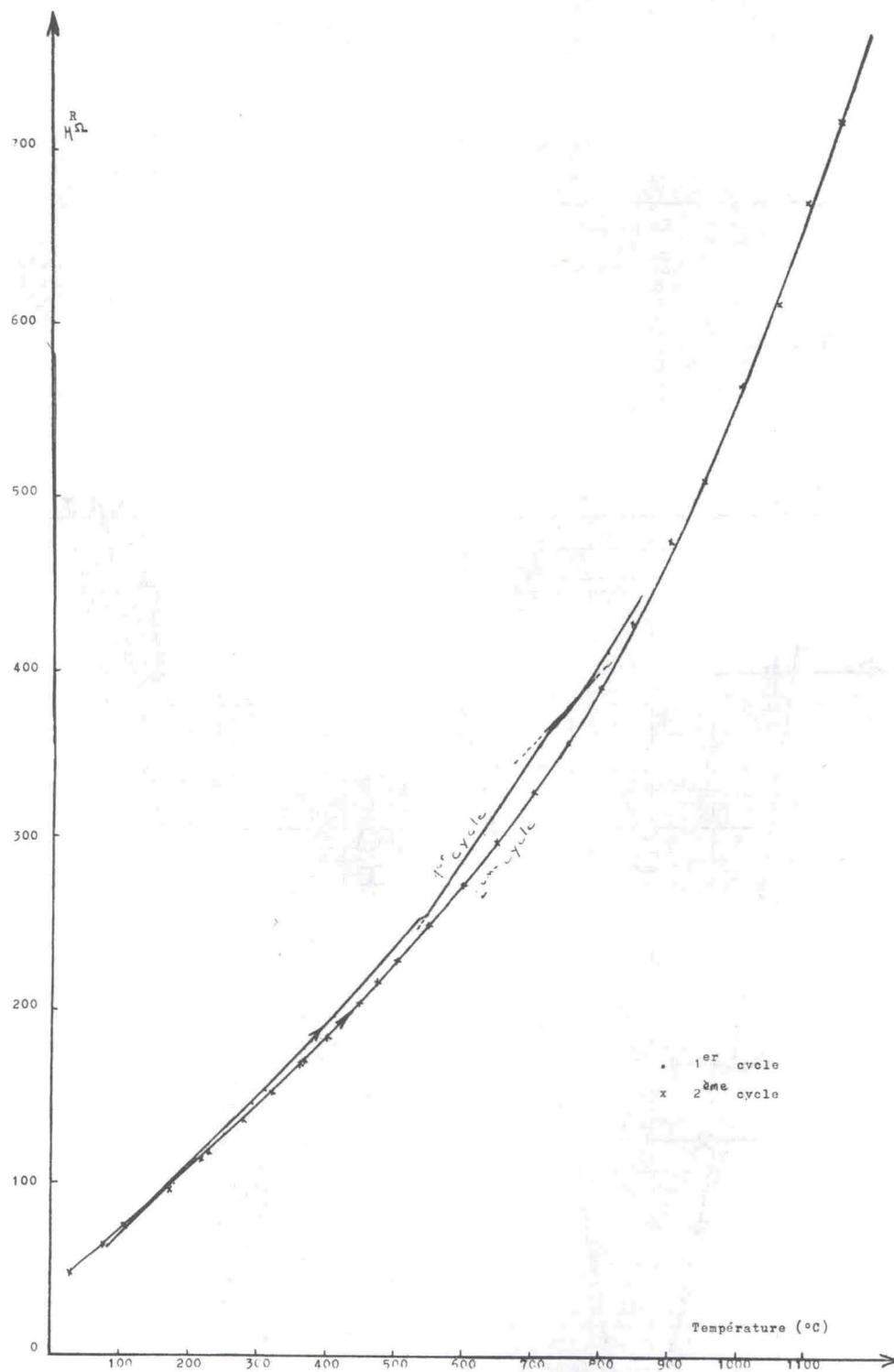
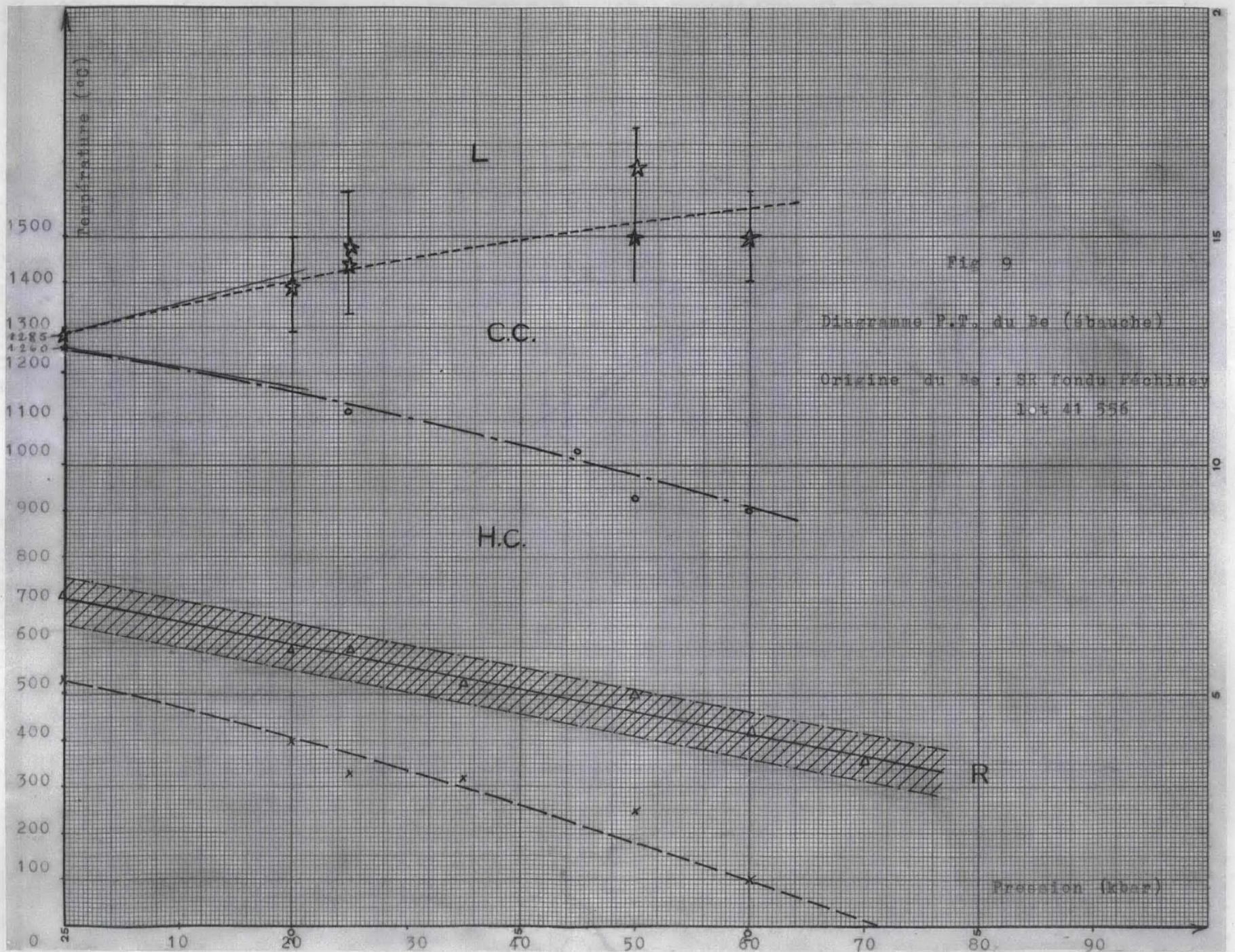
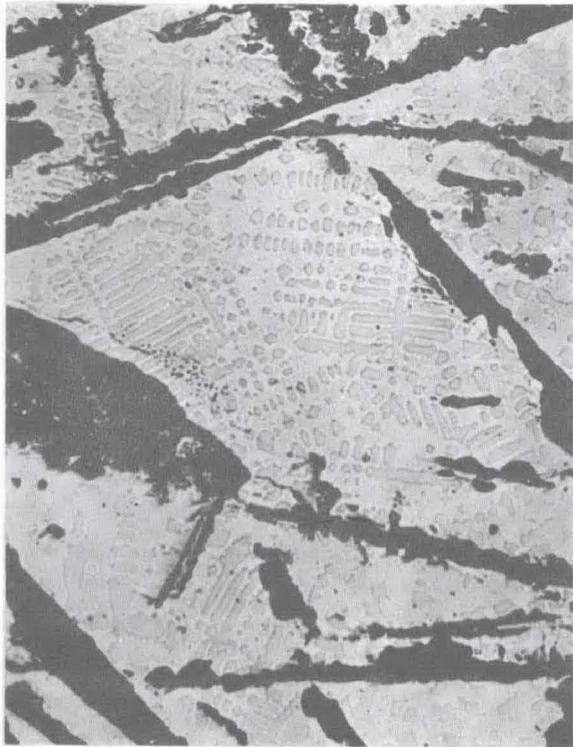


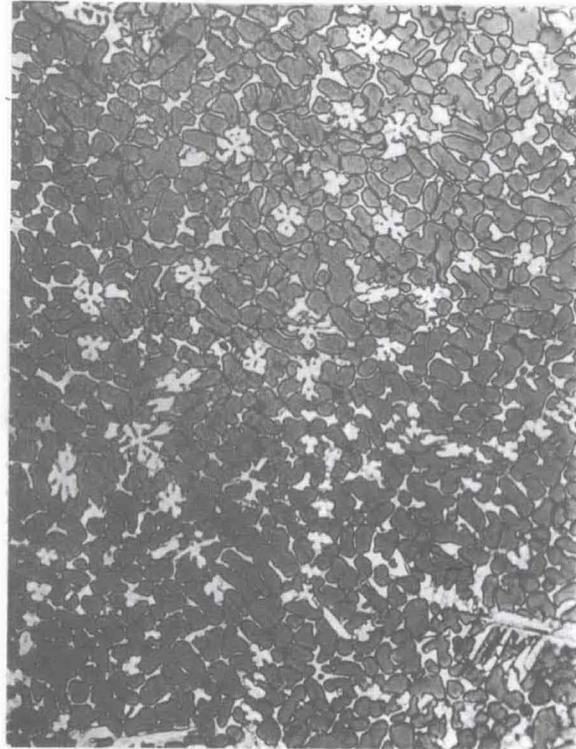
Fig. 8 - Variations de la résistance de l'échantillon en fonction de la température à la pression atmosphérique.





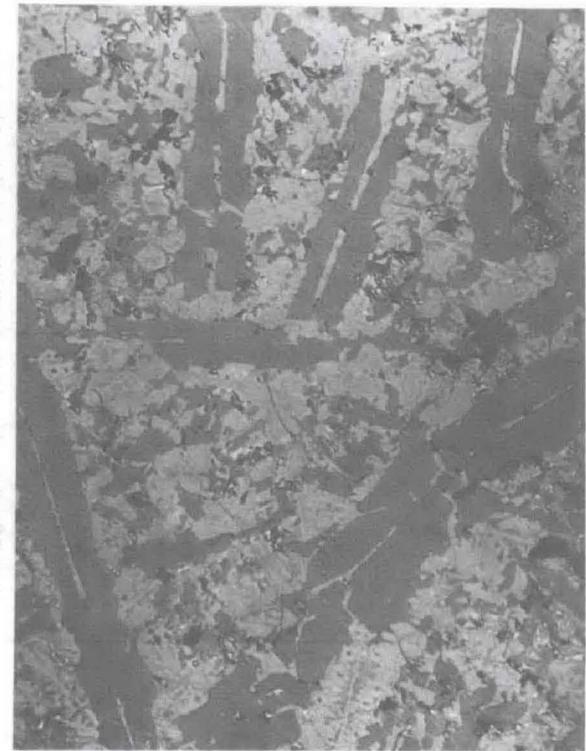
Be fondu en présence de Pt
 Pression : 20 kbar
 Microdureté :

- plages claires : 1060
- plages sombres : 3000



Be fondu en présence de Zr
 Pression : 50 kbar
 Microdureté :

- plages claires : 1200
- plages sombres : 500



Be fondu dans de la pyrophyllite
 Pression : 25 kbar
 Microdureté :

- plages claires : 930
- plages sombres : 1100

Allotropie du Béryllium : Fig10- Micrographies (x 350)

DISCUSSION

Question par M. MALLEN (FRANCE)

A quoi attribuez-vous la variation de la résistivité à 700°C

Réponse de M. CONTRE (FRANCE)

Au cours de la montée en pression, surtout dans les premiers 20 Kbars, l'échantillon subit des déformations. En milieu solide il vaut mieux parler d'homogénéité de la pression que de pression hydrostatique. Des études nous ont montrées que, si l'échantillon est suffisamment petit, la pression exercée est homogène à mieux que 0,5 %

Nous attribuons donc la variation de la résistance vers les 700°C à la recristallisation de l'échantillon c'est ce que montrent les examens micrographiques. Le palier obtenu est la superposition d'au moins 2 phénomènes qui agissent en sens inverse : la température qui fait croître R et la recristallisation qui fait décroître R. De ce fait l'inclinaison du palier dépend essentiellement de la vitesse de chauffage.

Question par M. ADDA (FRANCE)

Avez-vous une explication au fait, que la température de recristallisation est abaissée par la pression alors qu'on pourrait s'attendre au contraire.

Réponse de M. CONTRE (FRANCE)

Cela semble en effet assez contradictoire, mais dans ce début d'étude je ne peux rien dire de plus.

Question par M. CRUSSARD.

Avez-vous pu étudier les propriétés mécaniques du métal simplement comprimé ou comprimé et revenu à température peu élevée.

Réponse de M. CONTRE.

Les échantillons soumis en milieu solide dans des appareils de types "Belt", à de très fortes pressions, sont pratiquement irrécupérables et ne peuvent faire l'objet que d'observations micrographiques ou à la rigueur de mesure de dureté.

Par contre, dans un équipement haute pression en milieu fluide (azote) donc en pression parfaitement hydrostatique, nous avons fait subir à une éprouvette une précontrainte de 20% à 14,5 Kbar. Après décompression et trempe à l'azote liquide, sa traction à l'ambiante ne nous a pas donné de différences sensibles sur son allongement à la rupture. De même des éprouvettes simplement comprimées jusqu'à 15 Kbar et tirées à l'ambiante ne nous ont rien donné de notable.

Nous ne sommes pas en mesure, à l'heure actuelle d'effectuer les revenus sous haute pression statique et aucun essais n'a été entrepris sur du métal comprimé et revenu à température peu élevée à la pression atmosphérique.