- Rapport CEA-R 3087 -

ETUDE DE L'INFLUENCE DES HAUTES PRESSIONS SUR LE DIAGRAMME BINAIRE ARGENT-CUIVRE

par

Guy LELOUP

(Thèse pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur C. N. A. M.)

- Octobre 1966 -

S O M M A I R E

INTRODUCTION

I - GENERALITES

I.1. Choix du diagramme Page 5

I.2. Générateur de Hautes Pressions utilisé : Le BELT Page 10

I.3. Etalonnage d'une cellule en pression Page 13

II - METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Etalonnage du BELT Page 19

II.1.a. Montage utilisé Page 19

II.1.b. Calculs dimensionnels Page 20

II.1.c. Résultats obtenus Page 22

II.2. Vérification du diagramme à pression ambiante Page 26

II.2.a. Mesure des températures de fusion et de solidification. Page 26

II.2.b. Vérification des limites de solubilité Page 27

II.3. Etude du diagramme sous pression Page 29

II.3.a. Préparation des échantillons Page 30

II.3.b. Fours utilisés Page 31

II.3.c. Mesure des températures - Choix du thermo-couple Page 32

II.3.d. Analyse thermique différentielle en milieu solide. Page 33

II.3.e. Réalisation d'un montage Page 35

II.3.f. Technique opératoire des essais Page 36

II.3.g. Méthode d'examen des échantillons - contrôles Page 37

II.3.g.1. Etude micrographique Page 38

II.3.g.2. Etude à la microsonde de CASTAING Page 38

II.3.g.3. Analyse chimique Page 39

III - RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Fusion des métaux purs Page 42

III.2. Etude des alliages sous pression Page 48

III.2.a. Variation de la température eutectique avec la pression Page 48

III.2.b. Etude micrographique des alliages Page 52

III.2.c. Etude à la microsonde de CASTAING Page 54

III.2.d. Variations des limites de solubilité Page 55

III.2.e. Etude sur un alliage hypoeutectique : comptage Page 59

IV - CONCLUSIONS

IV.1. Conclusion Page 63

IV.2. Perspectives d'avenir Page 64

Bibliographie Page 65

Numérotage des figures Page 67

Planches micrographiques Page 69

Photographies Page 70

I N T R O D U C T I O N

Tout comme l'action de la température, l'action de la pression peut être le facteur d'un déplacement des équilibres et même de la formation de nouvelles phases.

Il semblait intéressant d'étudier l'action de la pression sur un diagramme de phases d'alliage binaire suffisamment simple et bien défini, de façon à déterminer les variations apportées par la pression, aussi bien en température qu'en concentrations sur les équilibres admis.

o

o o

I - GENERALITES

I.1. CHOIX DU DIAGRAMME.

Le choix du diagramme à étudier est surtout défini par des critères de simplicité. C'est ainsi que pour choisir un système binaire, en l'occurence le diagramme argent-cuivre, nous avons tenu compte des éléments suivants :

- La nature des métaux : l'argent et le cuivre ne présentent pas de transitions connues sous pression dans le domaine de cette étude (0 - 60 Kbar). De plus, ils cristallisent dans le même système (cubique à faces centrées).

- Le système binaire argent-cuivre (1) : Il présente un diagramme de phases simple avec une réaction eutectique et des domaines de solubilité bien marqués.

- Les performances en hautes pressions : Elles sont surtout guidées par les températures atteintes sous pression en milieu solide. Les températures de fusion des métaux et des différents alliages doivent rester inférieures à celles couramment obtenues avec le "BELT" employé pour l'étude.

- Le comportement du milieu d'étude vis-à-vis des métaux essayés: Celui-ci ne doit pas apporter de perturbations en contaminant l'échantillon.

D'autre part, le diagramme argent-cuivre n'a pas encore fait l'objet d'étude sous pression.

I.2. GENERATEUR DE HAUTES PRESSIONS UTILISE : "LE BELT".

L'obtention des hautes pressions nécessite un appareillage parfaitement étudié pour résister aux contraintes énormes auxquelles il est soumis. Les performances nouvelles sont dues à des réalisations récentes de plus en plus complexes.

L'obtention des hautes pressions hydrostatiques en milieux gazeux ou liquides reste tributaire des difficultés importantes rencontrées sur le plan de l'étanchéïté. (Les performances sont de 30 000 Kg/cm^2 dans ce type d'appareillage).

L'idée de la réalisation de pressions très élevées et sensiblement hydrostatiques au sein d'un milieu solide a été introduite par le Docteur P.W. BRIDGAMNN dont l'oeuvre de pionnier dans ce domaine est colossale (Prix Nobel de Physique 1946).

Grâce à l'enclume portant son nom, il a réussi des performances de l'ordre de 100 Kbar.

Cet appareil repris et modifié par de nombreux chercheurs américains, dont le Docteur H.T. HALL, a abouti à la réalisation de l'appareil appelé "BELT" instrument de la réussite de la synthèse du diamant (1953).

C'est avec cet appareil capable de pressions de l'ordre de 100 Kbar dans un volume de quelques mm^3 qu'a été menée l'étude du diagramme binaire argent-cuivre en fonction de la température et de la pression.

Parmi les nombreux appareils générateurs de hautes pressions en milieu solide, nous avons employé le "BELT", appareil dérivé de celui primitivement envisagé par le Docteur H.T. HALL.

Le BELT est constitué de deux enclumes, ou pistons, qui se déplacent l'une vers l'autre en comprimant une cellule contenue par une chambre annulaire.

Pistons et chambre sont en carbure de tungstène à 6 % de cobalt frettés par des couronnes concentriques en acier traité. Un circuit de refroidissement à eau permet, sans nuire à la tenue mécanique de l'appareil, de faire des essais et des maintiens prolongés à températures élevées (Photo 3).

La cellule est un ensemble de révolution décomposable en trois parties (Fig. 2 et 7 et photos N° 4, 4bis et 5).

- un corps cylindrique renfermant le volume laboratoire.
- deux joints identiques, situés de part et d'autre du volume laboratoire.

A) Le corps cylindrique : Il a pour rôle essentiel de recevoir l'échantillon, le four, les fils de mesure. Il est constitué par un matériau destiné à transmettre la pression à l'échantillon étudié de la façon la plus hydrostatique possible.

De plus, il devra :

- avoir une compressibilité faible
- avoir de faibles conductivités électrique et thermique
- avoir un point de fusion élevé
- être chimiquement inerte
- être stable en pression et en température

Le matériau retenu pour les cellules est un genre de lave se présentant sous forme de blocs à grains fins, usinables : la pyrophyllite dont la formule chimique est :

$$Al_2O_3\ 4Si\ O_2\ ,\ H_2O$$

C'est un bon isolant électrique ($85.10^6\ \Omega$ cm) et thermique. Sa densité est de 2,8. Sa température de fusion à l'ambiante est 1 400°C et croît avec la pression. Sa compressibilité à la température ambiante est :

$$\Delta V / V = - (19,5\ 10^{-7}\ p - 17,4\ 10^{-12}\ p^2)$$

Ce matériau a été très étudié par R.H. WENTORF (3).
Ses caractéristiques mécaniques sont telles que la pression peut être considérée comme approximativement hydrostatique dans un certain volume de la cellule.

B) Les joints : Ils ont une fonction très importante : contenir énergiquement le corps central pour l'empêcher de fluer. Cependant, ils ne doivent pas entraver l'avance des pistons afin de permettre la montée en pression dans la cellule. Ils assurent l'isolement électrique entre les pistons et la chambre qui servent d'amenées de courant.

Le joint adopté est un joint simple en pyrophyllite soutenu par une bague en téflon qui prévient sa destruction à la périphérie (Photo 5).

I.3. ETALONNAGE D'UNE CELLULE HAUTE PRESSION.

Le problème de l'étalonnage est résolu couramment dans le domaine des hautes pressions grâce aux transformations allotropiques connues de certains métaux.

Le tableau ci-dessous donne quelques transitions de métaux et les pressions auxquelles elles se produisent (ces valeurs sont tirées de travaux effectués par plusieurs chercheurs américains : BRIDGMANN - DRICKAMER - HALL ...)

Transition	Bi I → II	BiII → III	T1 II → III	Cs	Ba	BiVI → VIII
Pression en Kbar	25,3	26,8	37	42	59	81

Les transitions de ces éléments sont repérées grâce à la variation de résistivité qui les accompagne (Fig.1.).

A la température ambiante, les variations de la résistance d'échantillons de ces métaux soumis, dans la cellule, à des cycles de pression, sont enregistrées.

Le domaine de pression dans lequel est utilisé le "Belt" s'établissant entre 15 et 65 Kilobars les métaux d'étalonnage choisis sont : le bismuth, le baryum et le thallium. Le césium n'est pas employé en raison des difficultés dues à son bas point de fusion et à sa forte réactivité avec l'air.

Dans une cellule sous pression, il existe des gradients de pression tels qu'il est important de connaître les courbes isobares, dans le milieu transmetteur, afin d'en déduire le volume laboratoire utile.

La pression obtenue dans la cellule dépend essentiellement de la compressibilité de celle-ci. La nature et la dimension de ses constituants (échantillons, four, thermo-couples, isolants ...) revêtent donc une grande importance. De ce fait, l'étalonnage doit être réalisé autant que possible dans les mêmes conditions que celles adoptées pour l'étude.

Une étude systématique effectuée dans ce même appareil, par Monsieur CONTRE (5), sur les transitions du bismuth, permet de définir un volume laboratoire compte tenu du gradient de pression retenu.

Ainsi pour un volume cylindrique de diamètre 3 mm et de hauteur 5 mm :

Le gradient de pression est de 0,8 Kbar soit environ 3 % à 25 Kbar.

Les courbes d'étalonnage obtenues à partir des pressions de transition sont sensiblement des droites, mais pour les faibles charges, la fonction liant la pression à la force est beaucoup plus complexe et très peu reproductible (jeu de montage différent - début de fluage des joints - mise en place de la cellule).

Il y aura donc intérêt à limiter le domaine des pressions inférieures pour le Belt à 15 Kbar . Si les courbes d'étalonnage sont assimilables à des droites, il y a intérêt à prendre comme repères les transitions en pression les plus éloignées entre elles. Pour le Belt, celles-ci sont les transitions du bismuth I $\rightarrow$ II et du baryum.

Le manque d'élasticité de la pyrophyllite amène des valeurs différentes pour les transitions aux cycles successifs de mise sous pression. Généralement l'étalonnage se fera à la première montée, les décompressions et recompressions successives favorisant les ruptures par fatigue des fils qui transmettent les indications internes de la cellule.

o

o o

II - METHODES EXPERIMENTALES

II.1. ETALONNAGE DU BELT.

Le Belt cônique - type "B" - a été étalonné dans des conditions analogues à celles de son emploi pendant l'étude du diagramme binaire argent-cuivre.

Il est placé entre les plateaux d'une presse hydraulique double, à vérins opposés verticaux de capacité nominale de 600 Tonnes.

La force est indiquée à la fois sur des manomètres et par un dynamomètre à jauges de contraintes qui en permet l'enregistrement (Photos 1 et 2).

Dans la cellule sont placés les éléments nécessaires (four, thermocouples, isolant ...) et les volumes de métaux étalons tels qu'ils présentent des taux de compression égaux à celui d'un échantillon d'alliage argent-cuivre à 50 % en volume pour une valeur moyenne de la pression prise égale à 30 Kilobars.

II.1.a. Montage utilisé.

L'échantillon de métal étalon, placé dans la cellule, est alimenté par un générateur de courant continu stabilisé. Les variations de tension aux bornes des fils de mesure sont enregistrées par un millivoltmètre (type Meci) en fonction de la force appliquée sur l'appareil (Fig. 2.).

En fait, la tension enregistrée est fonction de la résistance apparente de l'échantillon, donc de sa résistivité.

Les transitions sont décelées par les brusques variations de résistance ou les changements de pente importants qui en découlent au cours de la montée en pression de la cellule.

II.1.b. Calculs dimensionnels.

Le volume intérieur total de la cellule compris entre les pistons d'acier est de 1 840 mm^3. Il se décompose comme suit :

- volume du four 29,70 mm^3 soit 1,6 % de molybdène
- volume des fils 3,50 mm^3 soit 0,2 % de nickel
- volume des perles 3 mm^3 soit 0,16 % d'alumine
- volume de l'échantillon 15,70 mm^3 soit 0,85 %

Le reste est en pyrophyllite soit :

$$V = 1\ 790\ mm^3$$

ce qui représente plus de 97 % du volume intérieur total. Pour éviter l'oxydation des échantillons, la cellule, après plusieurs essais préliminaires, est en définitive fabriquée en pyrophyllite desséchée par un étuvage à 120° pendant au moins 10 heures.

Afin de ne pas fausser la valeur de la pression dans le volume laboratoire, les volumes de bismuth, thallium et baryum employés doivent présenter une compressibilité absolue sensiblement égale à celle de l'échantillon d'alliage. Cette condition ne peut être réalisée rigoureusement que pour une

valeur donnée de la pression prise ici égale à 30 Kbar et une seule valeur des concentrations en argent et en cuivre de l'alliage prise égale à 50 % en volume.

Les variations de volume en fonction de la pression sont données par la formule générale :

$$\Delta V / V = - (a\ 10^{-7}\ P - b\ 10^{-12}\ P^2)$$

D'après BRIDGMANN (2) le tableau ci-dessous donne les coefficients a et b des compressibilités à 30° Celsius de différents métaux.

Métaux	a	b
Argent	+ 9,87	+ 4,4
Baryum	+ 101,9	+ 129
Bismuth	+ 29,17	+ 22,43
Cuivre	+ 7,19	+ 2,6
Thallium (25°C)	+ 27,7	Non déterminé

Le calcul est basé sur un échantillon d'alliage d'un diamètre de 2 mm et de hauteur 5 mm, dont la compressibilité est prise égale à :

$$\Delta V = -V \left[\frac{(9,87 + 7,19)}{2}\ p\ 10^{-7} - \frac{(4,4 + 2,6)}{2}\ p^2\ 10^{-12} \right]$$

avec $V = 15,70\ mm^3$

$P = 3\ 10^4$ bars

$$\Delta V = - 0,45\ mm^3$$

On fait l'hypothèse que la compressibilité de l'alliage est la moyenne des compressibilités des corps purs.

Les variations de volume des échantillons de métaux étalons (bismuth, baryum, thallium) devant être identiques à celle de l'argent-cuivre à 50 % en volume et à 30 Kbar, les volumes respectifs pour chaque métal étalon seront :

Baryum	Ø 0,20 mm	h 2 mm
Bismuth	Ø 1,03 mm	h 5 mm
Thallium	Ø 1,1 mm	h 5 mm

II.1.c. Résultats obtenus.

Les étalonnages sont effectués à la température ambiante. Les mises en pressions sont lentes et progressives afin d'éviter les ruptures de fils qui sont soumis à un fort fluage au niveau des joints. La mise en charge des pistons est de l'ordre de la tonne par minute.

Après stabilisation des contacts, la courbe

$$U_{mv} = g\ (F_T)$$

est enregistrée.
- U_{mv} Tension aux bornes de l'échantillon en millivolts.
- F_T Charge appliquée sur le BELT en tonnes.

La charge est pointée toutes les deux tonnes et les transitions sont relevées sur la courbe. (Voir la courbe expérimentale n° 1 figurant en annexe).

Les valeurs relevées pour les différents étalonnages font l'objet du tableau suivant :

TRANSITIONS	P en Kbar	F en Tonnes
Bismuth I ⟶ II	25,3	33,5 *
		33,5
		34
Bismuth II ⟶ III	26,8	39,5
		40
		41
Thallium	37	49 *
		50,5
Baryum	59	94 *
		94,5
		96

* Valeurs ayant servi au tracé de la courbe d'étalonnage du BELT.

La transition Bismuth II ⟶ III qui a lieu à 26,8 Kbar, ne peut être envisagée pour la construction de la courbe

$$P \text{ Kbar} = \alpha \ (F_T)$$

En effet la première transition du bismuth s'accompagne d'une diminution de volume de l'ordre de 10 %. Cette contraction provoque une chute locale de la pression. Il faut donc envisager un accroîssement de la charge pour la compenser, ce qui entraîne un écrasement supplémentaire des joints et le décalage constaté pour la deuxième transition.

La courbe d'étalonnage est tracée pour les performances de pression les meilleures, c'est-à-dire pour les cellules dont le remplissage est optimum au montage.

Il faut considérer une erreur de l'ordre de 5 % pour tenir compte des vides et jeux de montage possibles, susceptibles d'amener un accroîssement de la charge d'écrasement des joints et entraînant une performance inférieure en pression (Fig.3).

A titre d'exemple, sur la figure n° 4, est tracée la courbe :

$$U_{mV} = g\ (F_T)$$

d'un échantillon composite bismuth baryum ayant subi un cycle de compression et de décompression jusqu'à une charge maximum de 150 Tonnes.

Le début des transitions Bi I $\longrightarrow$ II (A) et baryum (B) à la compression et les transitions au retour (C et D) permettent le tracé de la courbe A' B' C' D' définissant la fonction :

$$P = \alpha\ (F_T)$$

A la décompression, il y a une hystérésis due au frottement interne de la matière comprimée. Ce fait permet

d'assurer un maintien en pression en chargeant les enclumes du Belt par une force légèrement inférieure au maximum appliqué pour atteindre la pression désirée, sans pour cela décomprimer le volume laboratoire.

La courbe d'étalonnage (Fig.3) est limitée à 15 et 65 Kbar. Elle se présente sous la forme d'un arc de courbe très tendu. Au dessous de 15 Kbar sa forme est mal définie et très peu reproductible. A la pression nulle, elle est tangente à l'axe des forces du fait de l'écrasement préalable des joints nécessaire à l'élimination des vides et des jeux de montage et à l'établissement du gradient de pression par frottement interne dans la pyrophyllite. Pour les fortes charges la courbe s'infléchit et tend vers une pression limite P_1 fonction du volume de la chambre et de la compressibilité de la matière qui y est comprimée.

NOTA : Dans le montage à échantillon composite bismuth baryum, les transitions ont eu lieu :

. Bismuth I $\longrightarrow$ II à 32 Tonnes

. Baryum 94 Tonnes

Le bismuth s'est transformé à une force inférieure à celle retenue pour la courbe d'étalonnage. Ceci est dû au fait qu'il se trouvait à l'extérieur du volume laboratoire et plus près de l'un des pistons, donc soumis à l'effet du gradient de pression (Fig.4).

II.2. VERIFICATION DU DIAGRAMME A PRESSION AMBIANTE.

Les vérifications opérées portent sur :

- les températures de fusion des métaux purs.
- la température de la réaction eutectique.
- l'analyse des phases α et β .
- l'étude d'un couple de diffusion maintenu 10 h à 750°C.

Elles permettent de définir les points remarquables du diagramme et de connaître l'écart entre les mesures réalisées et les valeurs vraies et de l'expliquer s'il y a lieu.

II.2.a. Mesure des températures de fusion et de solidification

Les essais de fusion des métaux purs et des alliages sont réalisés dans un four ADAMEL par analyse thermique différentielle à l'aide de deux couples chromel-alumel.

Les échantillons sont maintenus dans un creuset en pyrophyllite et étudiés sous atmosphère d'argon (Planche 1).

Sur la photographie le montage différentiel traversant le témoin en acier inoxydable et le thermocouple englobé par l'échantillon sont bien visibles.

Les résultats des essais sont indiqués dans le tableau ci-après. Les températures relevées à la fusion et à la solidification sont suivies entre parenthèses des vitesses de chauffage et de refroidissement.

Les écarts avec les températures généralement admises sont également indiqués.

	Température de Fusion	Température de solidification	Ecarts
ARGENT 960°C	967°(19°/mn)	952°(23°/mn)	+7 -8
CUIVRE 1083°C	1093°(20°/mn)	1075°(24°/mn)	+10 -8
EUTECTIQUE 779°C	782°(22°/mn)	772°(20°/mn)	+3 -7
	782°(12°/mn)	774°(13°/mn)	+3 -5

Il est intéressant de constater que malgré ces vitesses de refroidissement relativement rapides ($\simeq$ 20°/minute) l'écart entre les valeurs relevées et la valeur vraie reste inférieur à - 10°C, ce qui représente une erreur inférieure à - 1 % sur la température absolue de solidification ou de fusion.

II.2.b. Vérification des limites de solubilité.

Pour l'étude des domaines de solubilité α et β un couple de diffusion préparé par les moyens habituels (collage de 4 heures à 700° sous faible pression) a été porté à 750° $\pm$ 2° pendant 5 heures dans un four à atmosphère d'azote.

L'analyse à la microsonde de l'interface argent cuivre préparé par un polissage mécanique poussé a donné les résultats suivants :

- Limite de la phase α 7,8 % en poids de cuivre
- Limite de la phase β 95,2 % en poids de cuivre

D'après HANSEN (1) à 750° les limites de solubilité sont comprises entre 7,4 et 7,5 % pour α et 93 % et 94,5 % pour β.

Les valeurs expérimentales relevées sont donc très proches de celles données dans la littérature.

II.3. ETUDE DU DIAGRAMME SOUS PRESSION.

L'étude du diagramme argent-cuivre sous pression dans le Belt a été menée de la façon suivante :

- Les changements d'état liquide $\longleftrightarrow$ solide sont observés par analyse thermique différentielle à la fusion et à la solidification.

- L'étendue des solutions solides α et β est ensuite déterminée par diffusion à l'état solide.

La plupart des études d'analyse thermique sont faites sur des alliages préparés spécialement en vue des essais et, particulièrement, sur un hypoeutectique à 24,3 % en poids de cuivre dans l'argent.

Un transformateur électrique "BARDON" capable de courants pouvant atteindre 1 200 ampères sous faible tension, alimente par l'intermédiaire des pistons le four placé à l'intérieur de la cellule. Afin de ne pas nuire à la sensibilité des mesures le courant est redressé par un pont de diodes et une batterie de condensateurs.

Les indications propres aux changements physiques ou chimiques des échantillons (Résistivité, température ...) émises sous forme de grandeurs électriques, facilement amplifiées et transmises, sont enregistrées à l'extérieur de la cellule à l'aide de millivoltmètre de type MECI.

II.3.a. Préparation des échantillons.

Les métaux utilisés pour l'étude sont :

- du CUIVRE OFHC à 99,99 % d'origine électrolytique
- de l'ARGENT purifié à 99,99 %

Le cuivre est fourni sous forme de plaques laminées et recuites à partir desquelles les échantillons sont préparés par usinage au tour.

L'argent est fourni sous forme de grenaille. Pour son utilisation, il subit une fusion en four à arc sous faible pression d'argon et un lingotage afin de permettre son usinage.

Les alliages argent-cuivre sont élaborés à partir de ces métaux purs. Le cuivre est réduit sous forme de copeaux afin de peser plus facilement les charges du four. La fusion a lieu en four à arc sous faible pression d'argon. Les lingots sont ensuite repris par tournage pour fabriquer les échantillons cylindriques (Ø 2 mm H 5 mm).

L'homogénéité des alliages a été contrôlée par prélèvement analysés micrographiquement et chimiquement. Une analyse chimique de réception est faite sur les métaux purs. Les quelques impuretés rencontrées (fer, étain, plomb, nickel) restent à l'état de traces ne dépassant jamais une dizaine de ppm.

L'étude des limites de solubilités des phases α et β a été menée sur des couples de diffusion dont la préparation a été effectuée comme suit :

- tournage des deux cylindres d'argent et cuivre (Ø 5mm L 5 mm)

- polissage mécanique des deux faces prévues pour le collage du couple

- collage du couple par maintien en température (700°C) pendant 4 heures dans un four à moufle sous un vide de 10^{-6} millimètres de mercure. Le couple en cours de collage est maintenu serré par un système à vis.

- tournage du couple à un diamètre final de 2 mm et mise à longueur de 5 mm par tronçonnage symétrique de part et d'autre de la soudure.

Cette dernière opération a pour but d'éliminer les effets de bords et le décentrage possible au moment du collage des deux métaux.

La possibilité d'étudier l'effet Kirkendall à l'aide de traceurs en tungstène se trouve éliminée à cause des déformations importantes d'origine mécanique dont l'échantillon est le siège pendant sa mise sous pression.

II.3.b. Fours utilisés.

En milieu solide, le chauffage est effectué par effet Joule. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés pour la réalisation des fours. Leur choix est guidé par les impératifs suivants :

- Tenue à une température supérieure à celle de fusion des corps étudiés. Cette caractéristique est d'autant plus importante qu'il existe un gradient thermique à l'intérieur des cellules.

- Tenue chimique - le four devra présenter un caractère de stabilité vis-à-vis du milieu environnant pour permettre les cycles de température et les maintiens isothermes.

Les matériaux successivement employés sont :

- Le nickel (1453°C) : ses performances aux hautes températures étant trop limitées, il a été abandonné.

- Le tantale (2950°C) : son oxydation à chaud ne permet pas les cycles de température et les maintiens.

- Le molybdène (2625°C) : employé à présent donne toutes satisfactions.

Le four (Fig.2) a la forme d'un tube de 4 mm de diamètre extérieur (22/100 d'épaisseur). Il est fendu longitudinalement pour permettre le passage des fils de mesure (thermocouple, prises de potentiel et amenées de courant ...) Voir Photo N° 6.

II.3.c. Mesure des températures - Choix du thermo-couple.

Les mesures de température sous hautes pressions en milieu solide ne peuvent être envisagées qu'au moyen d'un couple thermoélectrique.

Le choix du thermo-couple est guidé par les impératifs suivants :

- la sensibilité d' $\mathcal{E}$ (t) / dt en μ volt/° Celsius
- la tenue aux températures d'emploi pour l'étude envisagée (500°C < t < 1000°C) qui limite le choix aux deux couples industriels suivants

- Chromel-alumel (limité à 1100°C)
- Platine-platine rhodié (limité à 1500°C)

Le couple chromel-alumel est préférable pour sa sensibilité, son pouvoir thermo-électrique étant de 41 μV/°C contre 9,5 μV/°C pour le couple platine-platine rhodié (4).

D'autre part, la force électro-motrice d'un couple varie en fonction de la pression. L'étude des corrections a été faite dans plusieurs laboratoires en Amérique.

L'effet de la pression sur le couple chromel-alumel reste faible. Il est proportionnel à la pression et est d'environ 2°C pour cent pour une pression de 100 kilobars. Pour le couple platine-platine rhodié, la correction est plus importante et n'est plus fonction linéaire de la pression comme le montre la courbe (Fig.5) tirée d'un ouvrage de BUNDY, HIBBARD et STRONG. (6) et (12).

Ces diverses considérations ajoutées au fait que le milieu n'est pas trop oxydant, conduisent au choix du thermo-couple chromel-alumel.

II.3.d. Analyse thermique différentielle en milieu solide.

Les conditions expérimentales en hautes pressions amènent à reconsidérer les données normales d'études thermiques différentielles généralement admises.

Le volume de l'échantillon étudié doit toujours être faible afin d'opérer dans de bonnes conditions d'homogénéité de pression. Toutefois, la forte conduction sous pression,

provoque dans la cellule, des gradients thermiques importants. Il faut donc que la soudure chaude du thermocouple soit en contact intime avec l'échantillon. Ce contact entraîne malheureusement une certaine pollution de celui-ci.

Les gradients de température permettent l'étude thermique différentielle sans étalon. La fusion de l'échantillon étant progressive, les extrémités A et B sont en effet soumises à des lois de chauffage et de refroidissement semblables mais divergentes au chauffage et convergentes au refroidissement - (Ce phénomène thermique est schématisé par la Figure 6).

L'extrémité A de l'échantillon placé au centre géométrique de la cellule est la plus chaude et à tout instant θA (température en A) est supérieure à θB (température en B).

L'échantillon commencera sa fusion en A et l'interface liquide-solide se déplacera de A vers B jusqu'à fusion complète.

Nous avons figuré l'échantillon au temps t_1 :

- l'extrémité A liquide est à la température θa
- l'extrémité B solide est à la température θb
- l'interface I est à la température de fusion θF

$$\theta a > \theta F > \theta b$$

Le différentiel marque la durée de la fusion par une anomalie de sa dérive $\theta a - \theta b$ dûe au gradient de température. Il ne peut permettre de connaître les chaleurs de transformation;

Le même phénomène est enregistré au refroidissement et on détermine facilement la valeur de la température de solidification θs lors des changements de pente du différentiel par report direct de la température sur les enregistrements.

II.3.e. Réalisation d'un montage.

Le montage réalisé pour les essais d'analyse thermique différentielle sur échantillon est dessiné figure 7 à l'échelle 4.

L'échantillon [1] est placé dans une bague de pyrophyllite [2] et maintenu au centre de la cellule par deux embouts [3] de même matière. Des perles isolantes en alumine [4] évitent les contacts possibles provoqués par le fluage pendant la montée en pression, des fils avec le four en molybdène [5].

Sur le corps de la cellule [6] sont ménagées des saignées [7] destinées au passage des fils des thermocouples. Deux pistons d'acier [8] en Stub trempé servent d'amenées de courant pour le four. Les joints de pyrophyllite [9] et de téflon [10] assurent l'étanchéité de la cellule et par leur écrasement freinent le fluage.

Ils sont percés pour laisser le passage des fils de chromel [11] et d'alumel [12] isolés à leur sortie par des gaines [13].

Ce montage introduit dans la chambre en carbure [14] est comprimé par action de la presse sur les pistons [15 et 16.]

Afin d'éviter l'oxydation à chaud des échantillons, oxydation dûe à l'eau de la pyrophyllite, un étuvage prolongé à 200°C des éléments [2] et [3] intérieurs au four et en contact direct avec le métal est nécessaire.

Les fils des thermocouples sont enduits de graisse à base de bisulfure de molybdène au niveau des joints pour faciliter le glissement relatif fil-pyrophyllite au cours du fluage provoqué par la montée en pression et éviter leur rupture.

Le MECI à double voie d'enregistrement X1 X2 est branché comme suit :

- Aux bornes X1 est connecté le couple thermoélectrique C1 A1
- Aux bornes X2 est injectée la tension émise par le différentiel. Unshunt relie C1 et C2 sur la plaque à bornes-relais (Photos 1 et 2)

Sur les photographies 4 et 4bis, sont visibles, les différents éléments servant au montage d'une manipulation d'analyse différentielle. Une vue éclatée montre l'assemblage de la cellule.

II.3.f. Technique opératoire des essais.

Les essais sont conduits à pression constante. La charge est progressivement appliquée aux plateaux du Belt jusqu'à établir dans la cellule et plus particulièrement dans le volume laboratoire, la pression à laquelle seront étudiées les transformations de l'échantillon.

La mise en charge reste de l'ordre de 1 tonne par minute pour tous les essais, ceci dans le but d'éviter les ruptures des fils de mesure. La force, et par conséquent, la pression est maintenue par un laminage du débit de l'huile qui alimente les vérins de la presse pendant la durée totale de l'essai.

Afin d'éviter le relachement des joints par fluage pendant les essais et maintiens à haute température, une circulation d'eau assure le refroidissement de la chambre sous pression.

L'échantillon est soumis à des cycles thermiques par alimentation progressive du four. Les indications des thermocouples sont transmises à des enregistreurs ("MECI" type Speedomax).

II.3.g. Méthode d'examen des échantillons - contrôles.

Les échantillons soumis à la fusion conservent la structure micrographique qui existe juste après solidification, car le refroidissement est très rapide. En effet, le retour à la température ambiante est obtenu par arrêt brusque du courant de chauffage du four puisque la conduction thermique du milieu solide sous pression est importante, et provoque la trempe de l'échantillon.

Ceci permet l'étude, après essai, d'une structure hors d'équilibre, les diffusions à l'état solide n'ayant pas le temps de modifier notablement les concentrations des phases en présence.

II.3.g.1. Etude micrographique.

L'étude micrographique reste le moyen d'investigation de base permettant d'évaluer visuellement l'évolution des proportions, l'apparition ou la disparition de phases dans une structure métallique. Elle permet par la méthode des comptages à l'aide d'un réticule de définir le pourcentage en volume d'une phase dans un ensemble (Fig. 10-b) et de remarquer la forme de la précipitation des phases en présence.

II.3.g.2. Etude à la microsonde de CASTAING.

Les dosages en cuivre (poids %) et partant du complément en argent sont possibles à l'aide de la microsonde de CASTAING.

Les renseignements fournis par cette méthode d'analyse sont importants et permettent de vérifier les variations des teneurs en cuivre des phases α et β au moment de la solidification.

Les valeurs bien qu'inexactes du fait des faibles diffusions de l'état solide sont comparables entre elles car les vitesses de refroidissements au cours de la solidification sont toujours sensiblement égales (20° à 25° par minute).

Cette méthode d'analyse permettra l'étude des teneurs limites à l'interface des couples de diffusion argent-cuivre après maintiens en température et pression et de définir les courbes de solubilité du diagramme.

II.3.g.3. Analyse chimique.

L'analyse chimique est nécessaire pour la connaissance exacte des teneurs en corps purs d'un alliage.

En plus des pertes possibles d'un des éléments de base de l'alliage elle donnera l'importance de la pollution de l'échantillon par le milieu environnant et en permettra le contrôle.

o

o o

III - RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. FUSION DES METAUX PURS.

Les températures de fusion et de solidification relevées au cours des essais font l'objet du tableau suivant

METAUX	Pression	Température de 1ère fusion	Température de 1ère solidification
Argent	18 Kbar	1 036°C	1 028°C
	33 "	1 097°C	1 089°C
	49 "	1 131°C	1 124°C
	62 "	1 172°C	1 173°C
Cuivre	20 Kbar	1 147°C	1 135°C
	33 "	1 176°C	1 167°C
	50 "	1 228°C	1 216°C

Les températures indiquées sont les températures corrigées tenant compte de l'effet de la pression sur le pouvoir thermoélectrique des chromel alumel utilisés. La correction est de 2°C pour cent degrés à une pression de 100 Kbar.

Ces valeurs permettent le tracé des courbes de la variation de la température de fusion (Fig.8.) pour les métaux étudiés.

Le choix de la vitesse de solidification retenue pour les métaux purs est important du fait des phénomènes de surfusion qu'ils présentent. Aussi les solidifications ont-elles

été en général conduites à vitesse lente (de 10 à 15°C/minute) tout en permettant un signal différentiel correct.

Les essais sur le cuivre pur ont été limités à 50 Kbar du fait des difficultés rencontrées pour atteindre les températures de fusion sous plus forte pression. Pour le cuivre et l'argent, à ces hautes températures, il se produit un commencement de pollution par le nickel et le silicium provenant respectivement des thermocouples et de la pyrophyllite.

Sur la planche n° 2 la coupe macrographique d'un montage utilisé pour analyse thermique différentielle sur argent et cuivre montre l'aspect des échantillons après un cycle de fusion sous pression.

Cette macrophotographie est tirée d'un essai réussi à 33 Kbar, essai au cours duquel chaque métal a à tour de rôle servi de pyros pour l'étude différentielle de la fusion ou de la solidification de l'autre. Sur ce cliché les fils du thermocouple sont en partie visibles.

Les micrographies à un grossissement de 500 montrent l'aspect du cuivre et de l'argent avant étude et après fusion sous pression (fusion à 49 Kbar pour l'argent et 50 Kbar pour le cuivre). Le réactif d'attaque employé est le chlorure ferrique. Elles montrent que les échantillons ont subi une certaine pollution.

Les contaminations les plus importantes, observées à 50 Kbar proviennent des thermocouples (nickel 1,2 %) et de la pyrophyllite (silicium 1 %). D'autres éléments tels que : chrome, aluminium, sont rencontrés sous forme de traces. L'analyse chimique montre également qu'il n'y a pas de pollution gazeuse (azote, oxygène)

Le nickel et le silicium en faibles teneurs dans le cuivre, d'après les diagrammes d'équilibre ne devraient pas affecter particulièrement la température de fusion, mais devraient plutôt précipiter sous forme de composés tels que Ni_3Si_2 ou Ni_2Si dans les joints de grains.

Dans l'argent, le nickel insoluble et non miscible à l'état liquide n'interviendrait pas non plus, mais le silicium même en faible teneur abaisse la température de fusion. Ce phénomène pourrait être la cause de la courbure remarquée sur la fonction

$$T = \alpha (T_o , P)$$

de ce métal.

Diverses analyses chimiques ont été effectuées sur des couples de diffusion qui avaient été maintenu plusieurs heures à une température proche du point de fusion. Elles ont montré que la pollution est alors négligeable. Celle-ci ne se produit que lorsque l'échantillon passe par l'état liquide.

Il ne peut donc pas y avoir d'influence provoquée par cette contamination sur le relevé au chauffage des températures de première fusion.

Les courbes expérimentales tracées figure 8 sont donc correctes.

Il est intéressant de comparer la pente initiale de la courbe de fusion obtenue expérimentalement, avec la pente initiale calculée par l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta H} \quad To \quad oK/Kbar$$

$$= \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

où ΔV est le changement de volume de la fusion
ΔH la variation d'enthalpie
ΔS la variation d'entropie
To la température de fusion à pression ambiante

Pour les métaux à système cristallin compact (hexagonal et cubique faces centrées) KUBASCHEWSKI remarque que le produit $V \Delta S / \Delta V$ reste sensiblement constant et égal pour tous les métaux

$$\frac{V \Delta S}{\Delta V} \simeq 60 \text{ cal/mol } ^{o}K$$

où V est le volume molaire à la température de fusion ΔV et ΔS étant respectivement les variations de volume et d'entropie accompagnant la fusion.

Cette relation est utile pour estimer la pente initiale de la courbe de fusion pour les métaux à forte compacité dont les changements d'entropie et de volume à la fusion sont mal connus.

En général, il y a peu d'écart entre les valeurs calculées et expérimentales et malgré les difficultés rencontrées par la mesure des changements de volume à la fusion, l'écart reste faible.

Pour le cuivre et l'argent qui cristallisent dans e système cubique à faces centrées, nous avons relevé (9) :

	Volume à T fusion en cm3/mol	ΔS en cal/mol °K	$\frac{\Delta V}{V}$	dT/dP calculée °K/Kbar
Cuivre	7,6	2,3	0,0415	3,3
Argent	10,9	2,19	0,038	4,5

La pente à l'origine des courbes obtenues expérimentalement

dT / dP en °K / Kbar

donne les valeurs suivantes :

Cuivre	2,66 °K / Kbar	entre	0 et 50 Kbar
Argent	3,70 "	entre	0 et 20 Kbar

Dans le tableau suivant, à titre de comparaison, sont données les valeurs théoriques calculées à partir de la formule de CLAUSIUS-CLAPEYRON, les valeurs relevées expérimentalement dans cette étude et deux valeurs expérimentales données l'une par BUTUZOV (10) pour le cuivre, l'autre par KENNEDY (11) pour l'argent.

Les travaux de KENNEDY inclus dans "SOLIDS UNDER PRESSURE" montrent même une courbe de l'évolution de la température de fusion de l'argent limitée à la pression de 40 Kbar.

	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales	Valeurs citées
Cuivre	3,3	2,66	4,2 (10)
Argent	4,5	3,7	5,2 (11)

Sur la figure 8 sonttracées, les pentes à l'origine théoriques, la courbe expérimentale obtenue par KENNEDY sur l'argent, ce qui permet une comparaison facile entre les divers résultats enregistrés.

Les courbes de fusion d'un grand nombre de métaux ont été étudiées en fonction de la pression.

Dans la plupart des cas, la courbe n'est pas linéaire et la courbure varie lorsque la pression croît.

Une formule empirique est donnée par SIMON (7) pour ce type de courbe

$$\frac{P + A}{A} = \left(\frac{T}{To}\right)^{c}$$

P Pression en Kbar
To Température de fusion à la pression ambiante
A et c Paramètres indépendants
T Température de fusion à la pression P

Cette formule peut s'écrire

$$T = To \sqrt[c]{\frac{P}{A} + 1}$$

et s'appliquer aux courbes expérimentales obtenues (Fig. 8). pour le cuivre et l'argent.

Les valeurs des paramètres A et c calculés à partir de couples de valeurs (P,T) sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

	P1 Kbar	T1 °C	P2 Kbar	T2 °C	c	A
Cuivre	20	1135°	40	1186°	1	415
Argent	18	1028°	62	1163°	3,2	73

NOTA : La valeur du paramètre c liée à la courbure de la fonction est égale à 1 pour les droites (cas du cuivre)

III.2. ETUDE DES ALLIAGES SOUS PRESSION.

L'alliage argent-cuivre présente une réaction eutectique à 779°C, réaction totale pour un liquide de concentration 28,1 % en poids de cuivre qui engendre deux phases α et β en équilibre qui titrent respectivement 8,8 % et 92 % de cuivre, cristallisant toutes les deux dans le système cubique à faces centrées.

L'effet de la pression sur cette réaction provoque son déplacement en température et aussi une variation des concentrations des phases α , β et du liquide en équilibre.

III.2.a. Variation de la température eutectique avec la pression.

L'étude de cette variation est menée par analyse thermique différentielle. Les essais sont conduits de manière identique à celle employée pour l'étude des métaux purs.

Les échantillons cylindriques, déjà définis en dimensions, sont tirés de lingots élaborés en four à arc sous argon.

L'analyse chimique pondérable effectué sur l'alliage χ donne les résultats suivants :

Argent 75,7 % Cuivre 24,3 %

Impuretés : Fer, Etain, Nickel, Plomb sous formes de traces

C'est un alliage hypoeutectique qui présente après des cycles de stabilisation une phase proeutectique noyée dans une matrice eutectique $\alpha + \beta$.

L'avantage de cet alliage, précipitant d'abord la phase α, est d'éliminer le phénomène de surfusion possible à la solidification de l'eutectique parfait. Sa composition assez proche de l'alliage eutectique permet de bien marquer le phénomène à la solidification.

Les vitesses de refroidissement qui sont conservées de l'ordre de 20°C à 25°C par minute au moment de la solidification ne permettent pas en général de bien connaître la température de début de solidification (définissant le liquidus). Cette température n'est pas très visible sur l'enregistrement et de plus est masquée par les gradients existants.

L'échantillon passant par l'état liquide est alors soumis à une pression rigoureusement hydrostatique, mais les gradients thermiques qui existent toujours engendrent une solidification progressive.

Dans le tableau suivant sont consignées les pressions auxquelles sont réalisés les essais, les valeurs corrigées de la température de solidification de l'eutectique, la valeur absolue en millivolts de l'enregistrement du différentiel au moment de la solidification, ce qui indique la valeur du gradient thermique dans l'échantillon, entre les deux prises de température.

A titre indicatif, la puissance électrique, en watts, absorbée par le four à la température de solidification de l'alliage est notée. Cette puissance reste d'ailleurs fonction des diamètres respectifs du four et del'échantillon.

Pression Kbar	Température °C	Diffé$\frac{1}{2}$ mV	P Watts	Observations
17 Kbar	820	0,20mV	482	
17 -	816	rupture	490	
20 -	828	0,35	495	
23 -	829	0,44	485	Expérience figurant en annexe
25 -	845	rupture	?	
30 -	854	0,37	612	Four Ø 6
30 -	861	0,19	510	
33 -	866	0,44	528	
38 -	868	rupture	?	
38 -	875	0,19	550	Four Ø 5
40 -	867	rupture	?	
43 -	886	0,42	540	
49 -	902	0,72	615	Four Ø 5
49^{x} -	878	rupture	630	Relachement de la force au cours du chauffage
50 -	906	0,42	552	
51 -	907	rupture	520	
51 -	914	0,57	545	
57 -	918	0,63	?	
57 -	921	rupture	570	
57 -	930	-	665	Four Ø 6
63 -	938	-	580	
63^{x} -	905	-	552	Relachement de la force à la montée en pression

La courbe de variation de la température de réaction eutectique de l'alliage argent-cuivre en fonction de la pression est tracée figure 9. Pour chaque essai, la température de réaction eutectique est relevée au cours de la première solidification (température corrigée). En effet, lorsque l'alliage subit plusieurs cycles de chauffage, les valeurs relevées pour les fusions et solidifications successives diminuent suivant deux courbes rapidement convergentes et asymptotiques à une température légèrement inférieure à celle de la première observation.

- Exemple d'une série observée à 49 Kbar. Les températures ne sont pas corrigées

Fusion °C	908	896	888	884	
Solidification °C	887	882	883	878	874

Les amplitudes des observations successives diminuent progressivement. Ce fait observé d'une façon générale peut être dû au changement de pression à l'intérieur du volume laboratoire. Le passage par l'état liquide provoque une répartition hydrostatique des contraintes à la surface de l'échantillon, avec diminution de volume à chaque solidification. Cette diminution de la température peut également être engendrée par la légère pollution constatée dans l'échantillon par les fusions successives de l'échantillon en contact avec les thermocouples et la pyrophyllite de la cellule.

Sur la figure 9, une erreur de $\pm$ 10° est admise comme erreur absolue sur la courbe de température en fonction de la pression pour la solidification de l'eutectique.

NOTA : Il faut remarquer que pour les deux valeurs des températures de solidification obtenues très inférieures à la valeur prévue aux pressions de 49 et 63 Kbar, il a été observé soit au cours de la montée en pression, soit pendant le chauffage de l'échantillon une chute de la force par un brusque relachement du joint. Ceci pourrait expliquer que l'on opère à une pression inférieure à celle que laisse prévoir les valeurs de la force appliquée.

La courbe de l'évolution de la température de fusion de l'eutectique est une droite de pente

$$dT / dP = 2,58\ ^oK/Kbar$$

Cette pente est légèrement inférieure à celles relevées pour le cuivre (2,66) et l'argent (3,7)

L'application à cette courbe de l'équation de SIMON

$$T = T_o \sqrt[c]{\frac{P}{A} + 1}$$

donne les paramètres suivants :

$$A = 284 \qquad c = 1$$

III.2.b. Etude micrographique des alliages.

Chaque échantillon d'alliage fondu sous pression a été l'objet d'une étude macrographique et micrographique après solidification.

Après tronçonnage en son milieu, chaque échantillon subit un polissage mécanique poussé terminé à l'alumine.

La structure micrographique est mise en évidence par attaque chimique en immergeant l'échantillon dans une solution aqueuse de chlorure ferrique qui provoque la coloration de la phase β riche en cuivre.

L'alliage $\mathcal{X}$ (titrant 24,3 % en poids de cuivre) étudié spécialement au point de vue micrographique présente une phase proeutectique α dans une matrice eutectique.

Les micrographies de la planche 3, de même grossissement 500, faites sur des échantillons solidifiés à des pressions croissantes, montrent un accroîssement de la phase α proeutectique avec la pression.

La variation relative en volume de la phase α et de l'eutectique peut être déterminée en utilisant la méthode des comptages des longueurs interceptées sur chaque ligne d'un réseau pour les diverses phases. Un exemple de comptage sur la reproduction de la micrographie à 50 Kbar dans le quadrilatère ABCD est donné figure 10-b.

La variation relative en poids sera facilement calculée en utilisant les densités des phases et de l'eutectique connues par calcul après dosage de la phase α et de l'eutectique à la microsonde de CASTAING. Le comptage obtenu aux diverses pressions pourra alors être vérifié par la loi des segments inverses.

Un même échantillon peut d'ailleurs présenter une structure micrographique variable suivant sa section longitudinale. Cet effet se produit lorsque le gradient thermique le long de l'échantillon (planche n° 4) est élevé et que le chauffage est maintenu un certain temps après solidification de l'alliage.

III.2.c. Etude à la microsonde de CASTAING.

L'étude à la microsonde des phases formées est intéressante et permet de connaître la teneur en poids % de cuivre des phases α et β. Dans le cas d'une formation d'eutectique très fin (zone C - planche 4), l'analyse globale peut être effectuée. Elle donne la valeur des concentrations d'argent et de cuivre à l'eutectique en poids pour cent.

La microsonde de CASTAING permet d'autre part de déceler la pollution par certains éléments.

Ce phénomène de pollution par le nickel allant jusqu'à 4,2 % de Ni en poids, a été remarqué lors d'un essai poursuivi à puissance maximum pour éprouver les possibilités d'un four.

Dans le tableau ci-dessous sont notées quelques valeurs relevées des concentrations en cuivre des phases α, β et de l'eutectique, lorsque le dosage est possible. La température corrigée de solidification et la pression d'épreuve sont indiquées.

Pression Kbar	Température θ_E °C	Dosages Cuivre poids %		
		α	eutectique	β
Ambiante	779°	8,8 %	28,1 %	92 %
17	820	8,5 - 9,5	?	?
25	844	?	?	90 %
30	853	10,5	?	?
33	866	?	?	86 - 89 %
38	874	9,7	29 - 33 %	
38	868	9 - 10,8 %	?	?
49	902	11 - 12 %	?	?
50	906	13,5-14,8 %		
57^X	930 (1250°)	?	30 - 34,5%	82+Ni 2%

Pour l'essai à 57 Kbar où la phase β titre 82 % de cuivre la sonde accuse la présence de nickel à 2 %. Cette pollution peut être la conséquence de la valeur de la température atteinte 1250°C pendant l'essai (four en tantale).

III.2.d. Variations des limites de solubilité.

L'étude de l'étendue des solutions solides α et β en fonction de la pression est conduite par analyse de couples de diffusion soumis à des conditions de pression et de température déterminées et maintenues constantes pendant des temps définis.

Etant donné l'existence de gradients de pression et de température dans le volume du couple de diffusion qui reste à l'état solide, il est intéressant de bien définir les conditions P et T au niveau du joint argent-cuivre (Photos 6 et 7).

L'échantillon de diffusion ayant des dimensions analogues à celles d'un échantillon de fusion et présentant un volume inférieur au volume laboratoire, il reste soumis à une pression sensiblement homogène dans son ensemble.

La connaissance de la température précise à l'interface du couple de diffusion a amené à définir les écarts possibles de température par mesures multiples sur un même échantillon.

Le montage d'un couple de diffusion testé par deux thermocouples, placés au centre des extrémités côté cuivre et côté argent, permet la prise de quatre températures définissant assez bien les gradients thermiques dans l'échantillon. En effet, en plus des forces électromotrices émises par les deux thermocouples, il y a formation de deux chaînes thermoélectriques chromel-cuivre-argent-alumel et chromel-argent-cuivre-alumel.

L'expérience a été conduite jusqu'à la fusion d'un couple de diffusion porté préalablement à une pression de 51 KBar

Dans le tableau suivant sont portés :

-(1) la température de l'extrémité du cuivre

-(2) la température de l'extrémité côté argent

-(3) l'émission thermoélectrique de la chaîne chromel-cuivre-argent-alumel

-(4) l'émission thermoélectrique de la chaîne chromel-argent-cuivre-alumel

et enfin l'écart maximal entre les différents enregistrements.

1	2	3	4	Ecart
150°	152°	156°	152°	6°
300°	304°	303°	305°	5°
500°	505°	505°	508°	8°
	rupture			
	à 615°			
	de l'			
650°	Alumel	656°		6°
800°		808°		8°
850°		857°		7°

Il est remarquable que les écarts restent inférieurs à 10° entre valeurs les plus éloignées, ce qui indique une bonne connaissance de la température à l'interface.

Les écarts restent sensiblement du même ordre que ceux enregistrés sur le différentiel des analyses thermiques d'alliages, lesquels n'excèdèrent pas 0,6 mV soit 16° pour une température de 900° environ.

L'obligation de réaliser les diffusions, à des hautes températures voisines de la fusion de l'eutectique, entraîne des difficultés importantes de manipulation.

En plus des possibilités de ruptures des fils de thermocouple, le fluage des joints par relachement accidentel pendant les maintiens provoque souvent une chute de pression à l'intérieur de la cellule et porte ainsi à fusion l'échantillon.

Sur un grand nombre d'expériences, seuls quelques résultats sont valables, de nombreux essais ayant porté l'échantillon à la fusion pendant le maintien, soit par fluage des joints, ou encore par instabilité du four employé ou de son alimentation.

Les meilleurs résultats sont obtenus par des maintiens pendant des temps courts (1 à 5 heures). La plupart des essais établis pour des durées de diffusion de 10 heures n'ont pas donné les résultats espérés du fait des difficultés déjà citées.

Dans le tableau, les quelques résultats des essais réussis sont consignés :

Pression Kbar	Température	Temps	Cuivre en poids %	
			α	β
20	820° ± 5°	4H	10 à 12,2%	91 - 92,3%
30	850° ± 5°	5H	10,5 à 13%	89,2-91,5%
40	835° ± 5°	1H	8,8 à11,3%	90 - 93 %
50	850° ± 5°	1H	8,2 à10,8%	88,3 -91%
50	800° ± 5°	10H	7 à 8,6 %	92-93,5%

Les profondeurs de pénétration de la diffusion oscillent entre 15 et 25 microns et sont visibles sur les micrographies des planches 5 et 6. Ces profondeurs varient avec l'orientation des grains en regard à l'interface argent-cuivre.

La figure 11 représente l'évolution des concentrations de la limite de solubilité du cuivre en poids pour cent dans l'argent en fonction de la pression et de la température.

Un résultat expérimental très intéressant est enregistré sur un couple de diffusion porté à 50 Kilobars, maintenu pendant 10 heures à une température de 875°. Ce couple a été partiellement fondu par un brusque écart de température dû à l'instabilité du four et s'est trouvé porté à 893° (soit 913° environ température corrigée) pendant un temps très court. Il a fait l'objet d'une étude micrographique particulière (planche n° 5).

Sur la coupe longitudinale entre le cuivre et l'argent se trouve une zone où la finesse de l'eutectique permet le dosage en cuivre dans ce constituant avec la microsonde de CASTAING.

Les résultats obtenus sont enregistrés sous forme d'une courbe fonction de la distance traversant l'échantillon du cuivre à l'argent purs.

Les dosages dans le cuivre et l'argent donnent respectivement deux limites titrant 91,5 et 9,7 % de cuivre et une pénétration d'environ 15 microns.

L'examen approfondi de la zone intermédiaire portée à la fusion permet de définir deux parties solidifiées de type basaltique respectivement appuyées sur le cuivre et l'argent.

La solidification progressive à partir des deux métaux se termine par une frontière qui doit présenter une teneur en cuivre égale à celle de l'eutectique existant à 50 Kbar.

La courbe obtenue tracée planche n° 5 donne les points remarquables suivants :

Phase α (cote argent)	9,7 % poids de cuivre
Phase β (cote cuivre)	91,5 % poids de cuivre
eutectique (α + β)	30 à 35 % poids de cuivre

Les valeurs des solubilités obtenues au cours de cet essai sont inférieures à celles proposées sur le tracé du diagramme à 50 Kbars de la figure 12. En fait cet échantillon qui a partiellement fondu a été soumis à une chute de pression laquelle a produit un déréglage du four. L'intérêt de cet échantillon réside surtout dans la possibilité de déterminer la teneur en cuivre de l'eutectique.

D'autre part, les analyses d'échantillons ayant subi une fusion donnent en général, pour les phases proeutectiques des valeurs inférieures aux limites de solubilité. Ceci peut provenir de la faible diffusion en milieu solide.

III.2.e. Etude sur un alliage hypoeutectique : comptage.

Le comptage de la phase α est effectué sur les images micrographiques obtenues après solidification à des pressions croissantes de l'alliage χ défini figure 12. Les micrographies de cet alliage effectuées au grossissement de 500, font l'objet de la planche n° 3 et présentent assez bien le déplacement de l'équilibre provoqué par la pression. Les

résultats enregistrés par comptage sont consignés dans le tableau suivant :

PRESSION	VOLUME α /VOLUME TOTAL
Ambiante	22 %
18 Kbar	28,5 %
30 "	31 %
50 "	45 %

Le rapport en poids % peut ensuite être calculé en considérant les densités approximatives de la phase α dont la teneur en cuivre est connue par analyse à la microsonde de CASTAING, et de l'alliage X à 24,3 % de cuivre qui sert de référence pour cette analyse.

En appliquant ensuite la règle des segments inverses au diagramme argent-cuivre en poids pour cent, il y a confirmation de l'évolution de la concentration eutectique et très peu d'écart avec les valeurs de la teneur en cuivre de l'eutectique mesurée à la microsonde, quand cela était possible. L'écart est inférieur à 5 % sur les concentrations absolues en poids pour cent de cuivre.

o

o o

IV - CONCLUSIONS

IV.1. CONCLUSION.

La figure 12 rassemble les résultats moyens enregistrés pour une pression de 50 kilobars.

Ce diagramme est en effet un tracé moyen tenant compte :

- des erreurs sur les déterminations de la température de réaction eutectique
- des erreurs sur les dosages des limites de solubilité des solutions solides α et β et de l'eutectique.

La comparaison avec le tracé du diagramme à la pression ambiante montre bien le décalage de l'équilibre que fait apparaître l'application d'une pression de 50 kilobars.

Les courbes de début de solidification (liquidus) ont été tracées par analogie car les effets thermiques correspondants peu accusés ne sont pas exploitables.

Pour la pression de 50 kilobars le déplacement du palier de réaction eutectique est de 137°C. Les concentrations des phases α et β sont alors respectivement de 14 et 84 % en poids de cuivre.

La teneur en cuivre de l'eutectique à cette pression est approximativement de 32,5 %.

Dans des conditions isothermes, l'application d'une pression ne déplace pas de façon très notable les limites de solubilité des phases α et β .

IV.2. PERSPECTIVES D'AVENIR.

L'étude d'un diagramme simple tel que celui des alliages argent-cuivre entraîne à une somme importante d'expériences qui ne sont pas toujours couronnées de succès. Pourtant la curiosité scientifique interdit d'en limiter le nombre.

Une telle étude présente un aspect nouveau des possibilités de recherches fondamentales offertes par l'emploi de hautes et de très hautes pressions et il semble qu'elle pourra être poursuivie étant donnée l'évolution des performances techniques enregistrées actuellement dans ce domaine.

D'autres aspects des effets liés aux hautes pressions seront étudiés prochainement, la connaissance du diagramme argent-cuivre à des pressions déterminées servant de base à des études nouvelles. Il est envisagé de déterminer la variation des paramètres cristallins des solutions solides métastables trempées et obtenues par effet simultané de hautes pressions et de hautes températures et de définir leur écart avec la loi de VEGARD. Les variations de résistivité, de tenue mécanique et de toutes les autres propriétés physiques ou physico-chimiques liées à l'apparition de ces solutions hors d'équilibre pourront être l'objet de nouvelles recherches.

L'emploi de nouveaux générateurs de hautes pressions permettant l'analyse aux rayons X pourra également dans un proche avenir amener à des études directes sous pression.

Cette recherche menée sur un diagramme binaire très connu sera très certainement le support de nouvelles études génératrices d'exploits futurs.

B I B L I O G R A P H I E

Les connaissances générales acquises grâce au cours de Métallurgie de Monsieur COURNOT et au précis de Métallographie de Monsieur GUILLET sont complétées pour cette étude par la bibliographie suivante :

(1) HANSEN
Constitution of binary Alloys

(2) BRIDGMANN (1952)
The Physics of high Pressures

(3) R.H. WENTHORF
Modern very high pressures techniques

(4) VERON (1961)
Cours de Thermique Industrielle C.N.A.M.

(5) CONTRE (1963)
Répartition de la pression dans une cellule d'enclume annulaire de type BELT

(6) BUNDY - HIBBARD - STRONG (1961)
Progress in very high Pressure Research

(7) PAUL et WARSCHAUER (1963)
Solids under Pressures

(8) MEIJERING J.L.
The Physical chemistry of Metallics solutions et Intermetallics compounds

(9) KAUFMANN Lary (1961)
Phase Equilibrid and transformations in metals under pressure

(10) BUTUZOV (1960)
Soviet Physics Cristallography

(11) KENNEDY and NEWTON
Solids under Pressure (courbe expérimentale de la fusion de l'argent sous pression).

(12) STRONG H.M. (1964)
The Nickel-Nickel Carbide Eutectic and its variation with Pressure.

(13) HULTGREN ORR ANDERSON KELLEY
Selected values of thermodynamic properties of Métals and Alloys

(14) HANNEMAN R.E.
Discussion :"General Electric Research Laboratory".

Manuscrit reçu le 16 août 1966

o

o o

NUMEROTAGE DES FIGURES

Figure 1. Variation relative de résistivité en fonction de la pression du bismuth, thallium, cesium et baryum.

Figure 2. Etalonnage en pression d'un Belt - Montage.

Figure 3. Courbe d'étalonnage du Belt "B" utilisé pour l'étude du diagramme binaire argent-cuivre.

Figure 4. Technique employée pour l'étalonnage en pression d'un Belt par transitions d'éléments multiples.

Figure 5. Correction absolue de température sur les thermocouples Pt. PtRh et chromel alumel en fonction de la pression.

Figure 6. Etude thermique différentielle d'un échantillon soumis à gradients de pression et de température en milieu solide.

Figure 7. Montage utilisé pour l'analyse thermique différentielle du diagramme argent-cuivre.

Figure 8. Courbes de la température de fusion de l'argent et du cuivre en fonction de la pression jusqu'à 65 Kbar.

Figure 9. Courbe de variation de la température de réaction eutectique de l'argent cuivre en fonction de la pression.

Figure 10. Relation volume % poids % pour l'alliage argent-cuivre et méthode de comptage de la phase α par les réticules.

Figure 11. Etude de l'étendue de la solubilité du cuivre dans l'argent en poids pour cent.

Figure 12. Evolution du diagramme binaire argent cuivre entre l'ambiante et une pression de 50 kbar.

o

o o

PLANCHES MICROGRAPHIQUES

Planche n° 1. Montage d'essai utilisé à la pression ambiante et cellule d'étude après essai sous pression.

Planche n° 2. Macrographie d'un montage d'analyse thermique différentielle sur argent et cuivre et micrographies des métaux purs avant et après essais sous pression.

Planche n° 3. Divers aspects micrographiques d'un même alliage au grossissement 500.
Fusions opérées à l'ambiante, 18, 30 et 50 kilobars.

Planche n° 4. Différentes structures sur un même échantillon fondu sous une pression de 30 Kbar.

Planche n° 5. Couple de diffusion ayant partiellement fondu sous 50 Kbar - structure micrographique au grossissement 500 de l'argent au cuivre et courbe des concentrations en cuivre obtenues à la microsonde de CASTAING.

Planche n° 6. Macrographie et micrographie d'un couple de diffusion étudié sous 30 Kbar.
(Température 800° ± 10° Temps 5 heures)

o

o o

PHOTOGRAPHIES

Photo n° 1. Vue d'ensemble de la presse de 600 tonnes à double vérins avec "BELT" monté. Le MECI enregistreur de force est visible à gauche.

Photo n° 2. Vue du "BELT" monté dans la presse. Une plaque à bornes est visible à l'avant. Elle sert de relai aux fils transmetteurs des indications internes de la cellule.

Photo n° 3. BELT ouvert après manipulation montrant les sorties de fils et les prises d'eau de refroidissement de la chambre.

Photo n° 4. Eléments de montage d'une cellule prévue pour analyse thermique différentielle.

Photo n°4bis. Cellule montée éclatée montrant l'assemblage de ses éléments et la sortie des thermocouples.

Photo n° 5. Comparaison d'une cellule avant et après essai montrant la déformation importante du joint de téflon.

Photo n° 6. Echantillons avec four ayant subi un cycle pression-température. La coupe d'un montage laisse voir l'échantillon et le départ des thermocouples.

Photo n° 7. Mise en évidence des gradients thermiques internes d'une cellule - Four partiellement fondu sur un piston d'acier - déformation d'un couple de diffusion par mise en pression à 50 Kbar.

VARIATION RELATIVE DE RESISTIVITE
EN FONCTION DE LA PRESSION

(D'après H.G. DRICKAMER)

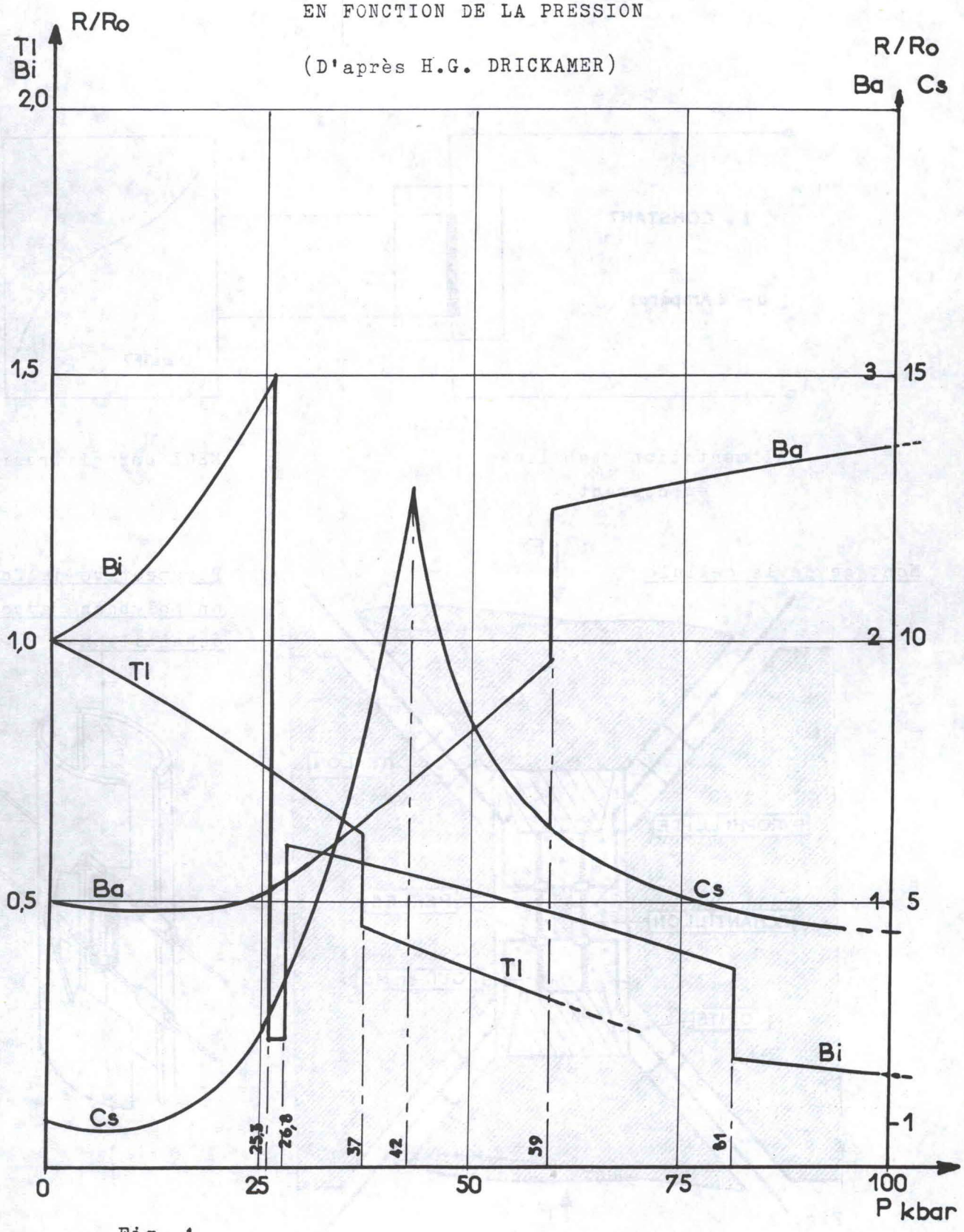
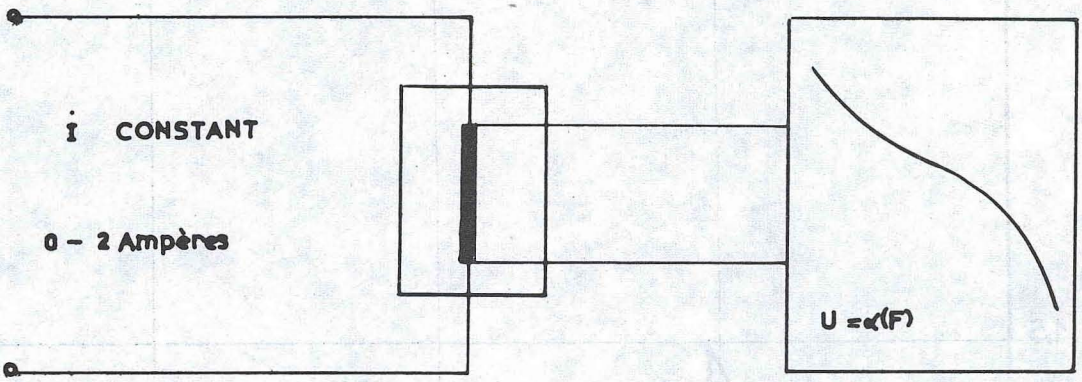


Fig. 1

ETALONNAGE EN PRESSION DU BELT TYPE "B"



Alimentation stabilisée en courant

Cellule

MECI enregistreur

Montage de la cellule

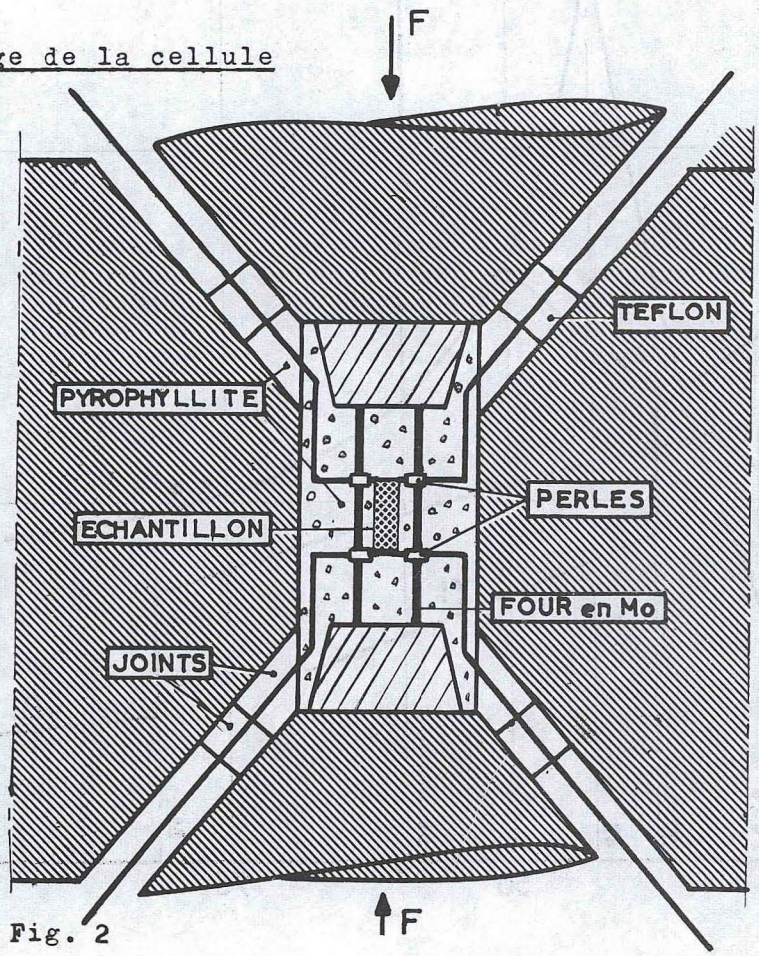
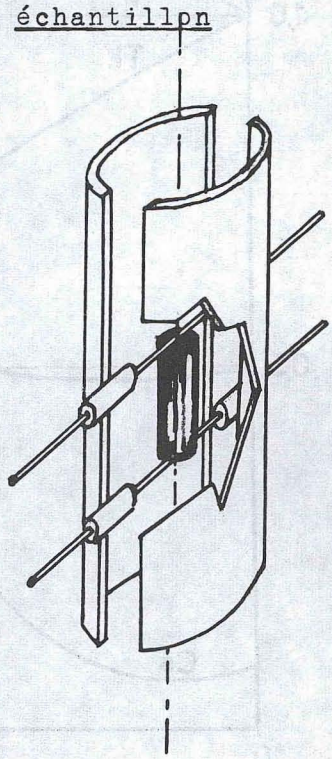


Fig. 2

Perspective du four en Molybdène avec échantillon



COURBE D'ETALONNAGE DU BELT TYPE "B" UTILISE POUR L'ETUDE DU DIAGRAMME ARGENT CUIVRE

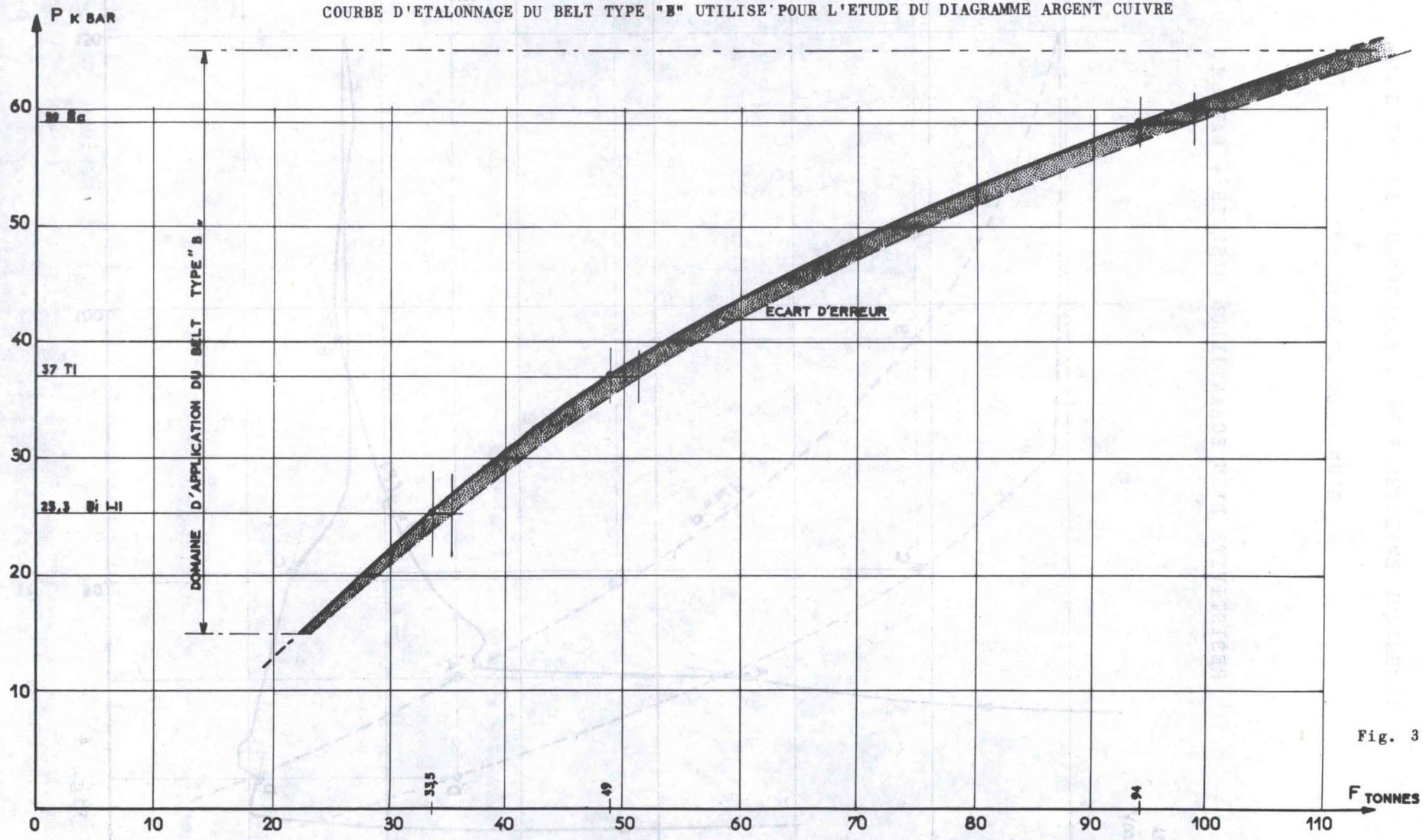


Fig. 3

TECHNIQUE EMPLOYEE POUR L'ETALONNAGE EN PRESSION

D'UN BELT DU TYPE "B"

PAR

RESISTIVITE D'UN ECHANTILLON BISMUTH + BARYUM

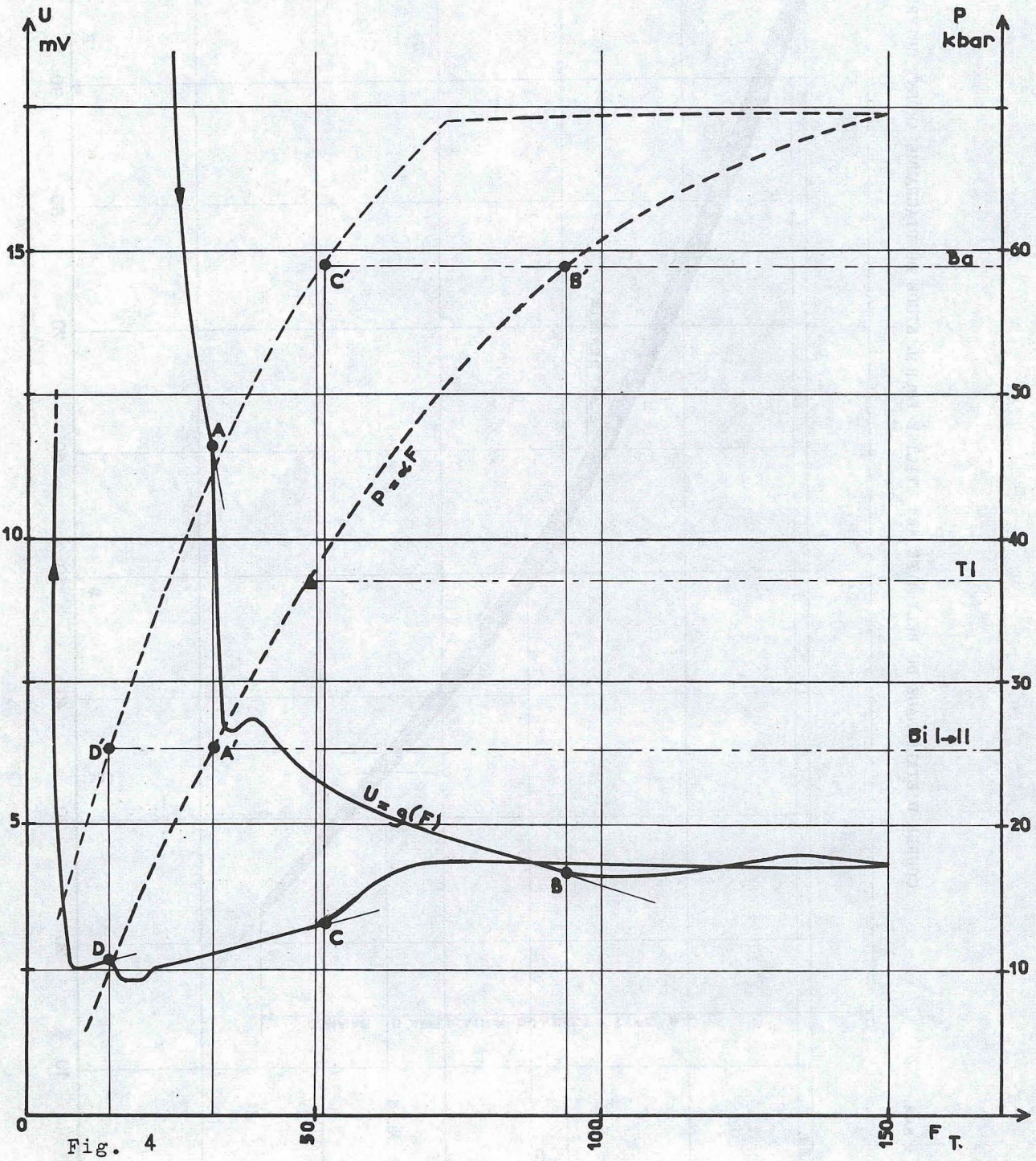


Fig. 4

CORRECTION ABSOLUE DE TEMPERATURE EN FONCTION DE LA PRESSION POUR 100° CELSIUS

(D'après BUNDY, HIBBARD et STRONG)

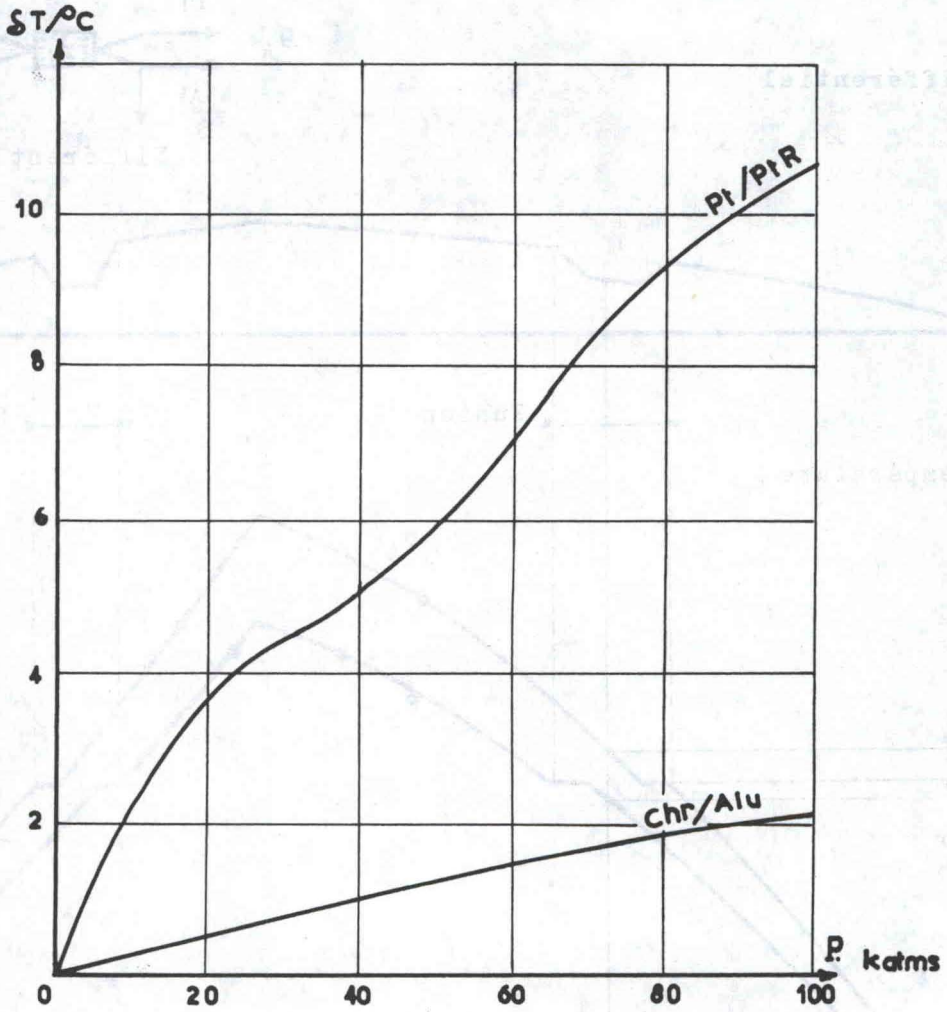


Fig. 5

ETUDE THERMIQUE DIFFERENTIELLE D'UN ECHANTILLON CONDUCTEUR

SOUMIS A UN FORT GRADIENT DE TEMPERATURE

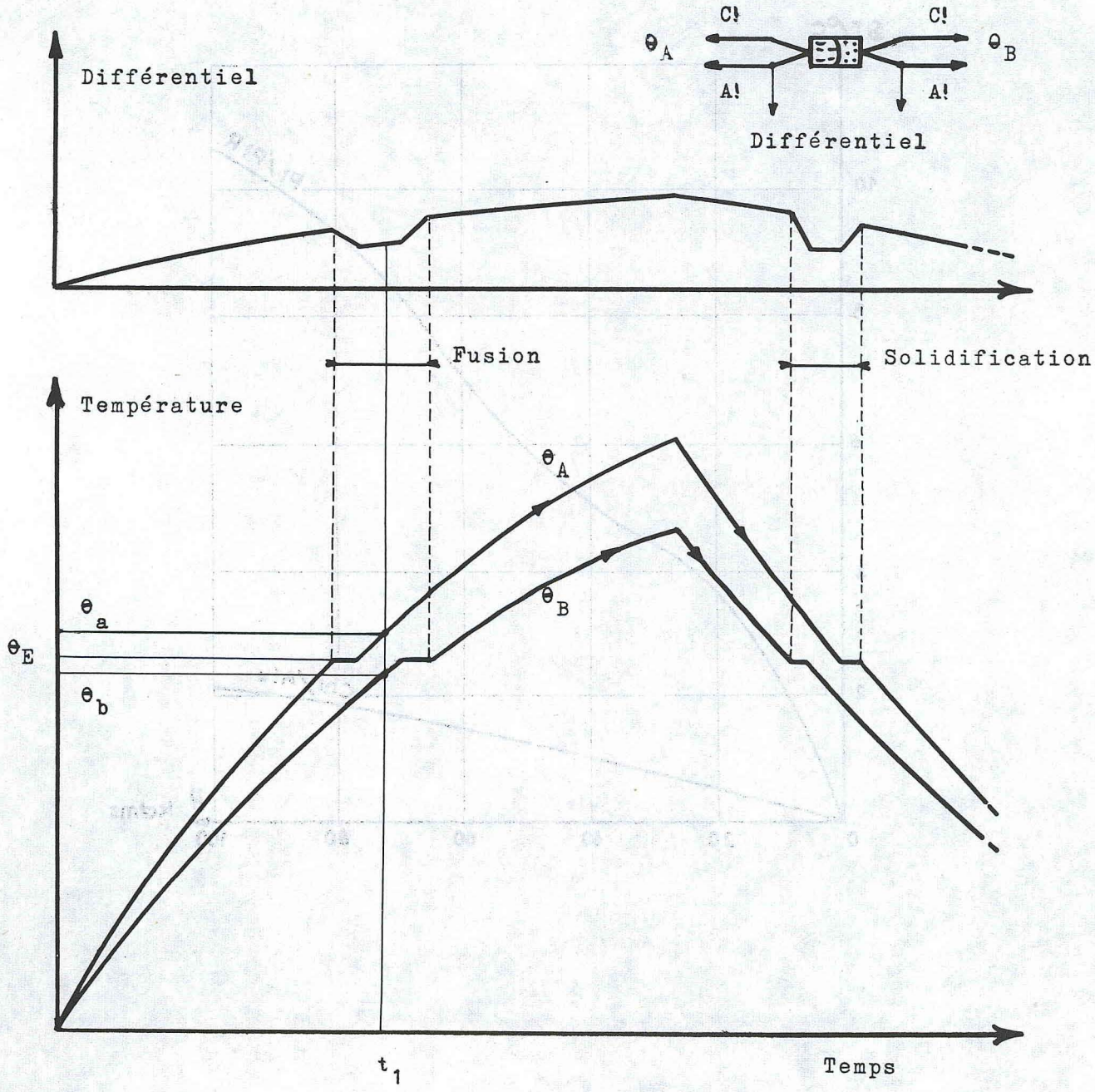
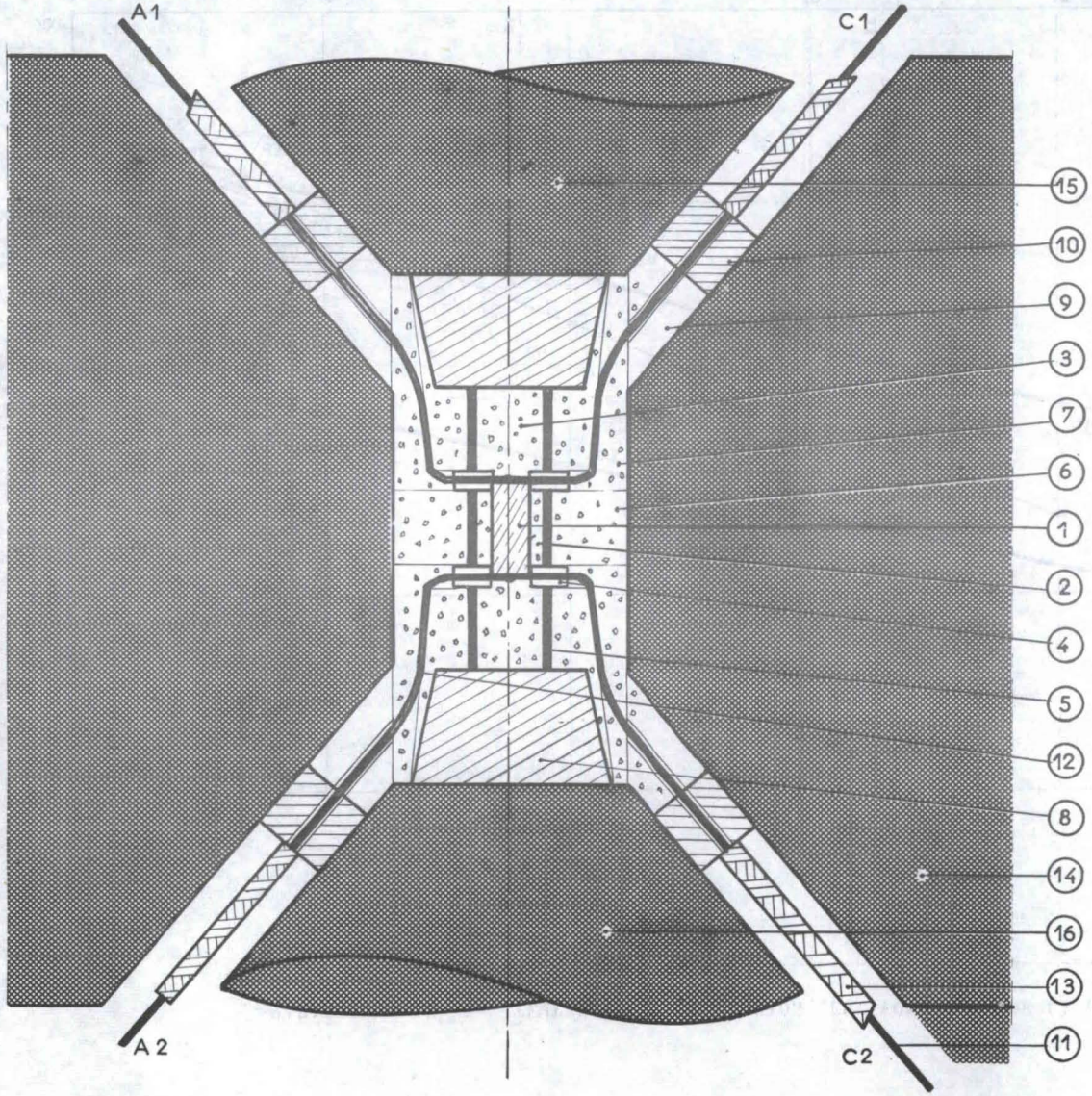


Fig . 6

MONTAGE UTILISE POUR L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DU DIAGRAMME ARGENT-CUIVRE



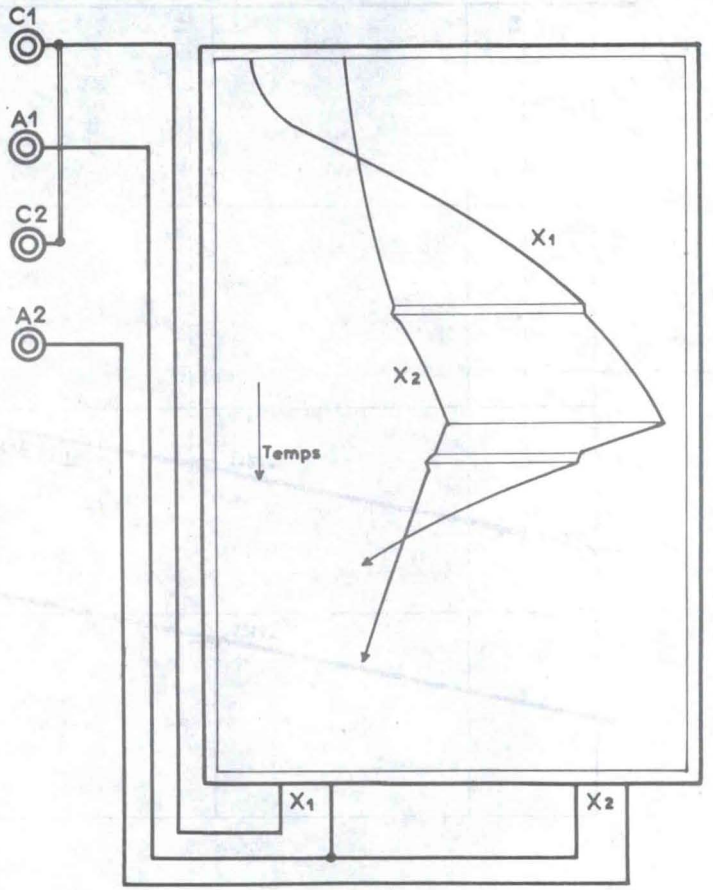


Schéma de branchement

X_1 - Température

X_2 - Analyse différentielle

- Fig. 7 -

VARIATION DE LA TEMPERATURE DE FUSION EN FONCTION DE LA PRESSION POUR LE CUIVRE ET L'ARGENT

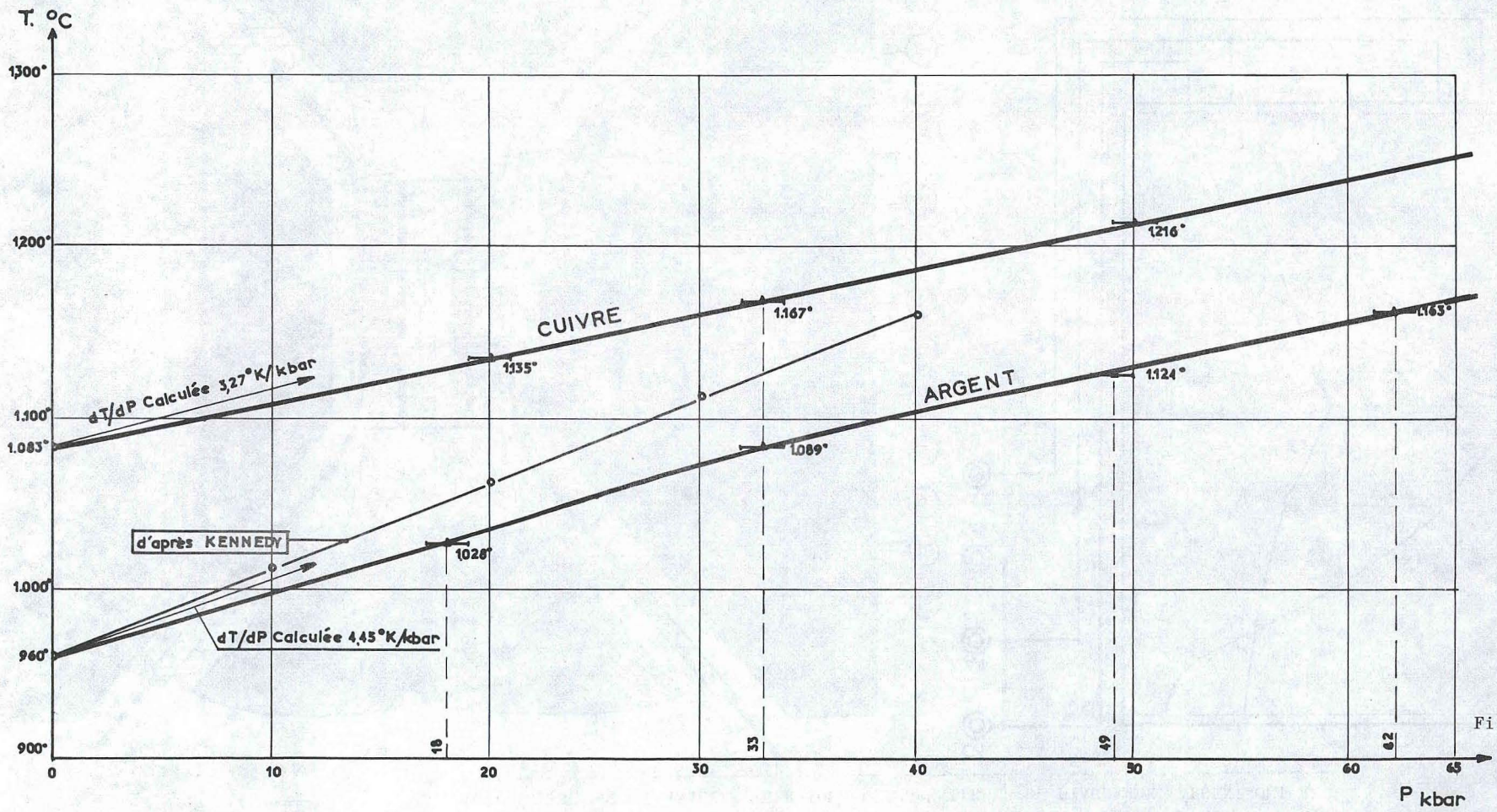
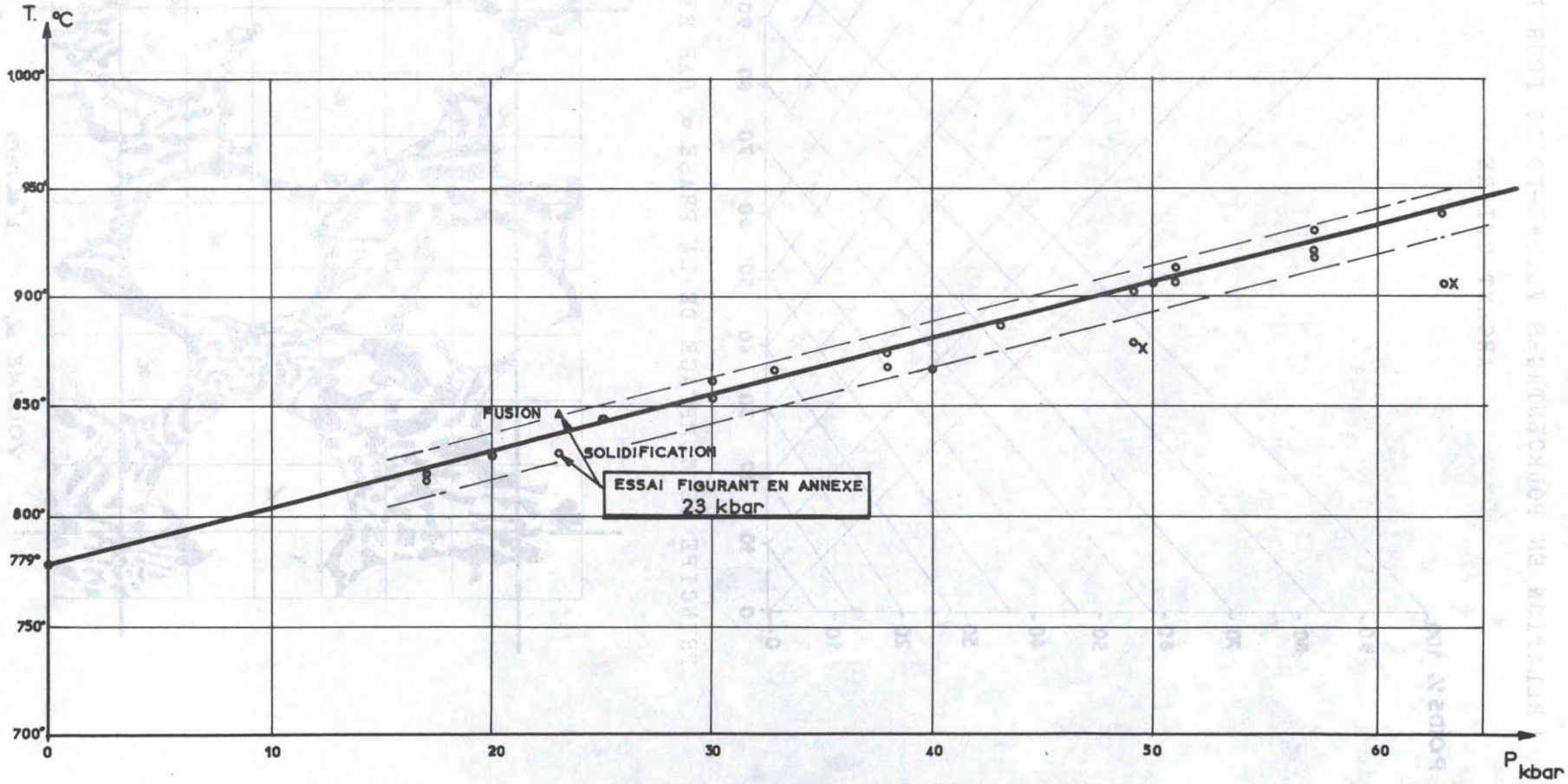


Fig. 8

VARIATION EN FONCTION DE LA PRESSION

DE LA TEMPERATURE DE SOLIDIFICATION DE L'EUTECTIQUE ARGENT - CUIVRE

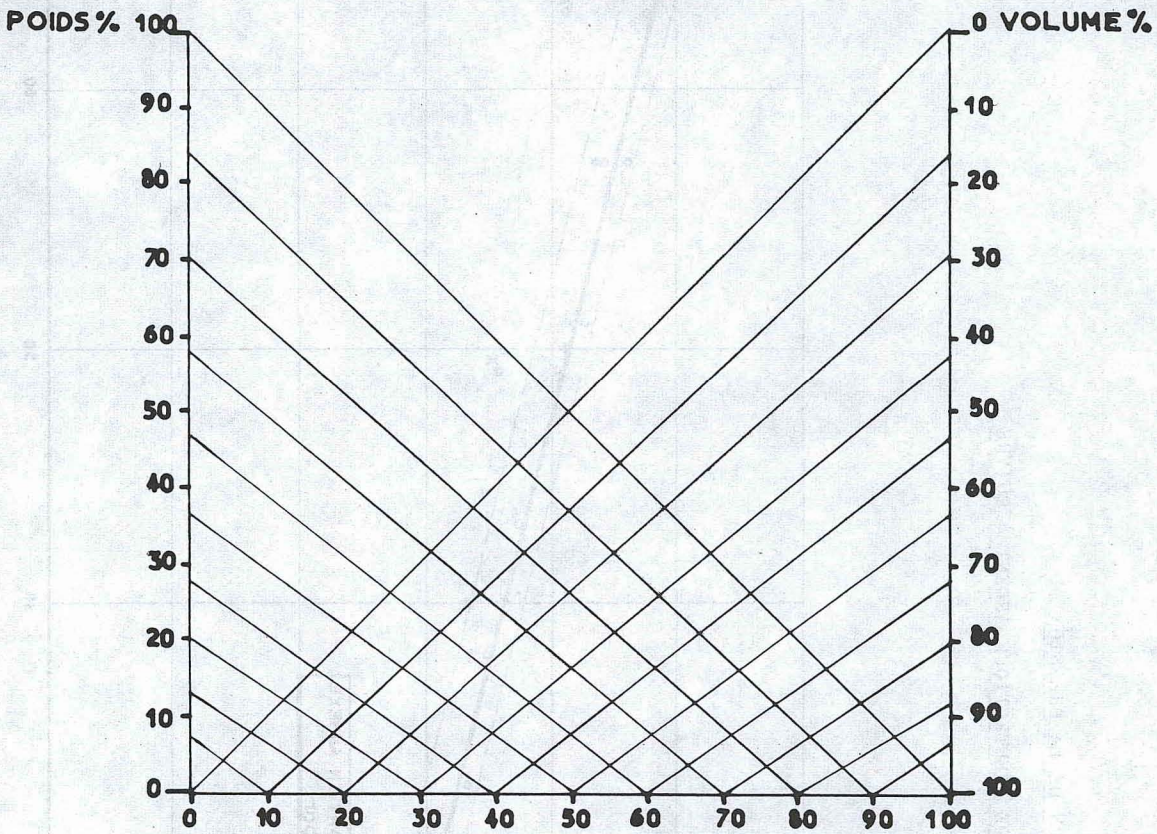


°x Essais sur lesquels un relachement de la force a provoqué une chute de la pression (Voir Page 47).

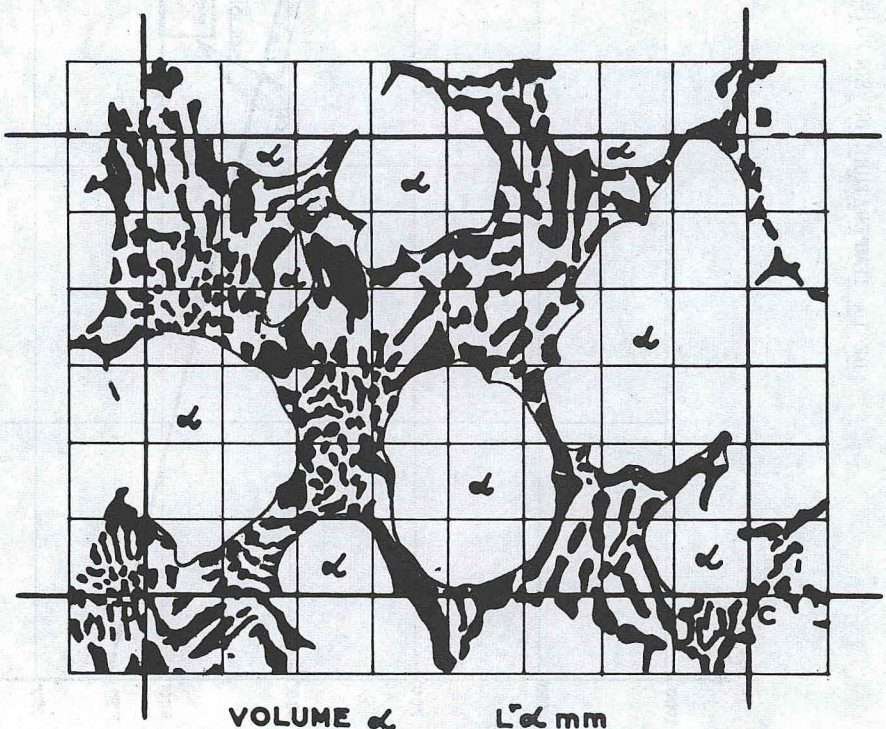
FIG. 9

RELATION EN POURCENTAGES VOLUME-POIDS POUR LES ALLIAGES

ARGENT-CUIVRE



PRINCIPE DE COMPTAGE DE LA PHASE α PAR RETICULES



$$\frac{\text{VOLUME } \alpha}{\text{VOLUME TOTAL}} = \frac{L\alpha \text{ mm}}{1100} = 45\ \%$$

Fig. 10

LIMITE DE SOLUBILITE DU CUIVRE DANS L'ARGENT EN POIDS %

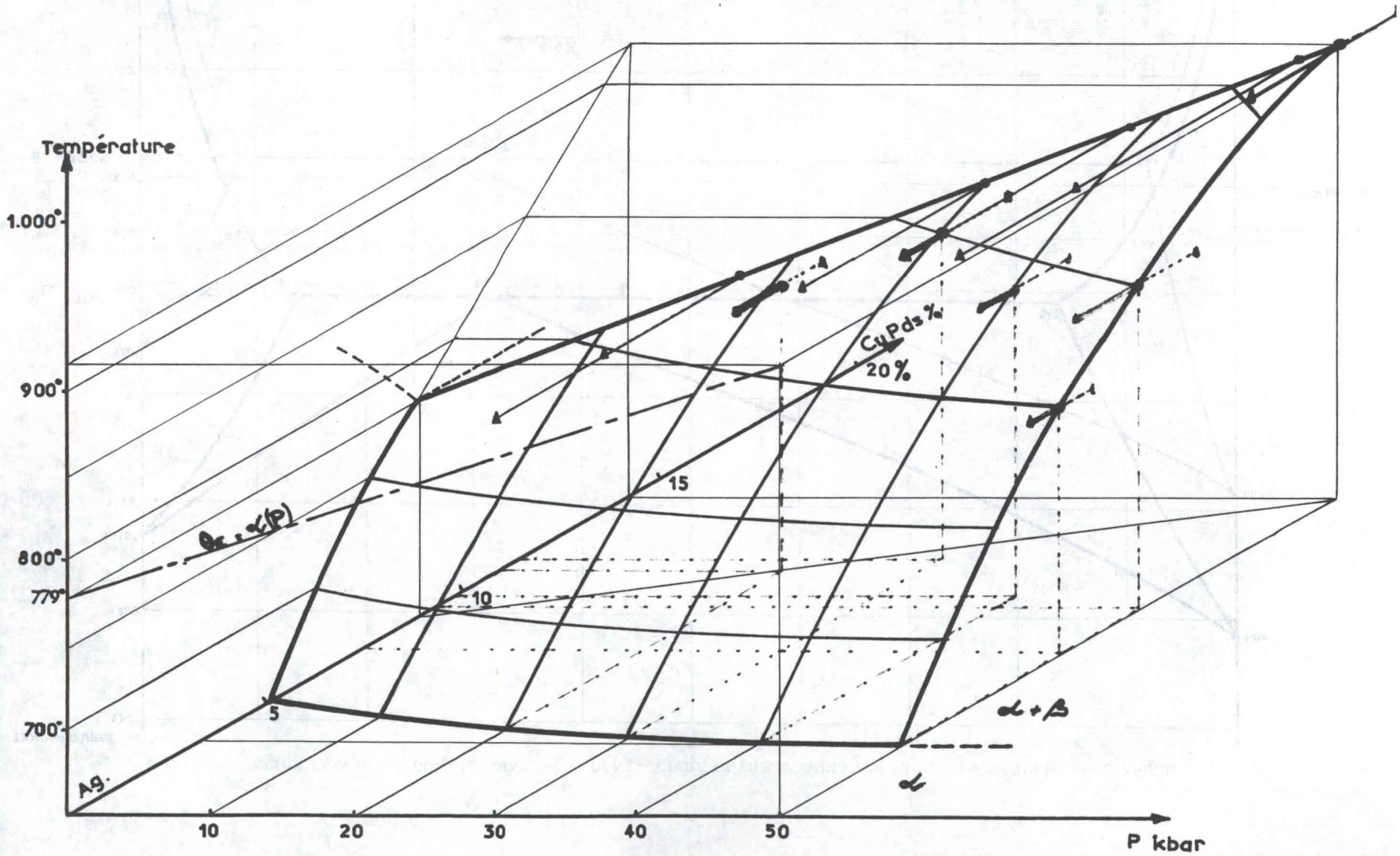


Fig. 11

EVOLUTION DU DIAGRAMME BINAIRE ARGENT-CUIVRE ENTRE L'AMBIANTE ET UNE PRESSION DE 50 KILOBARS

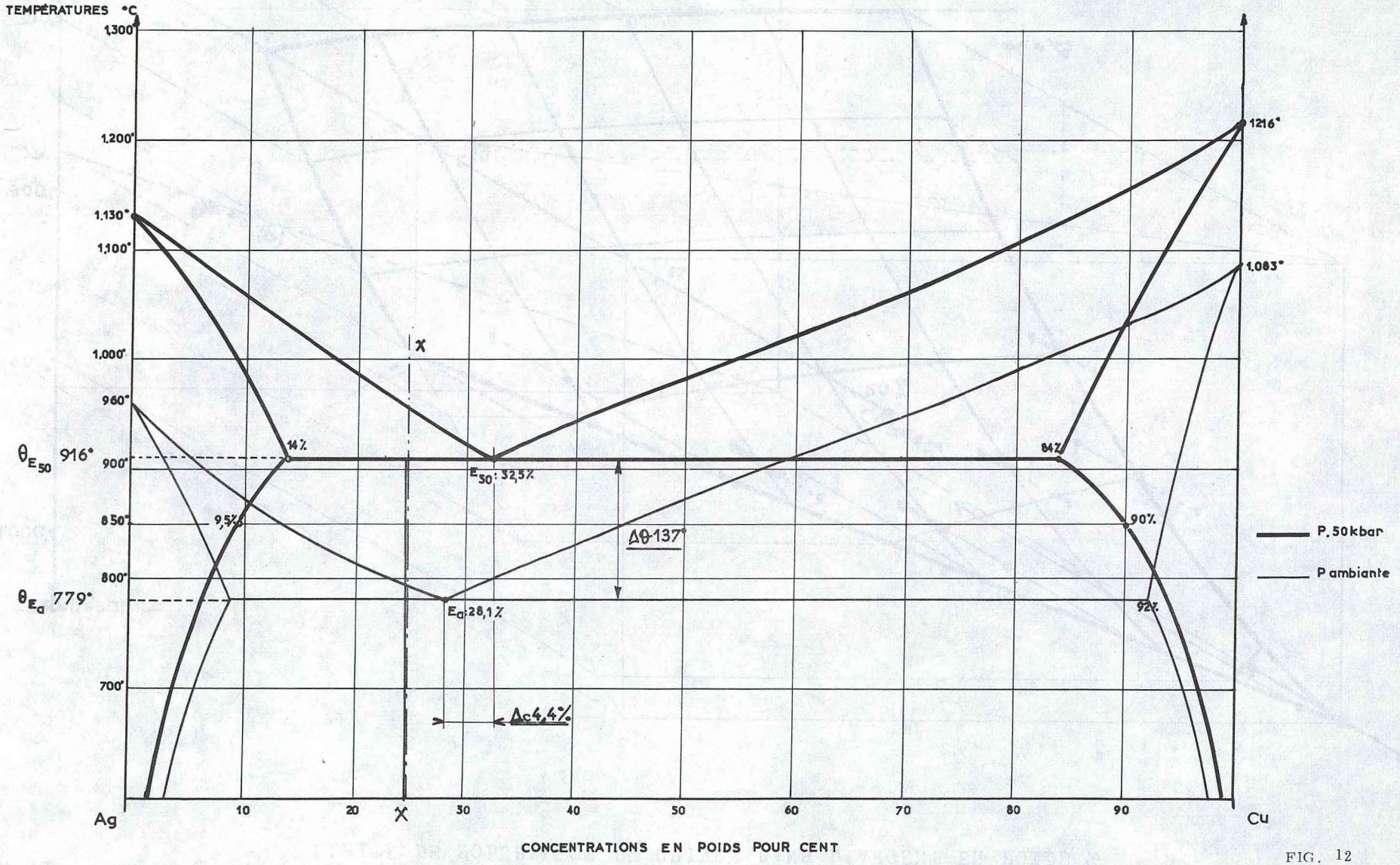
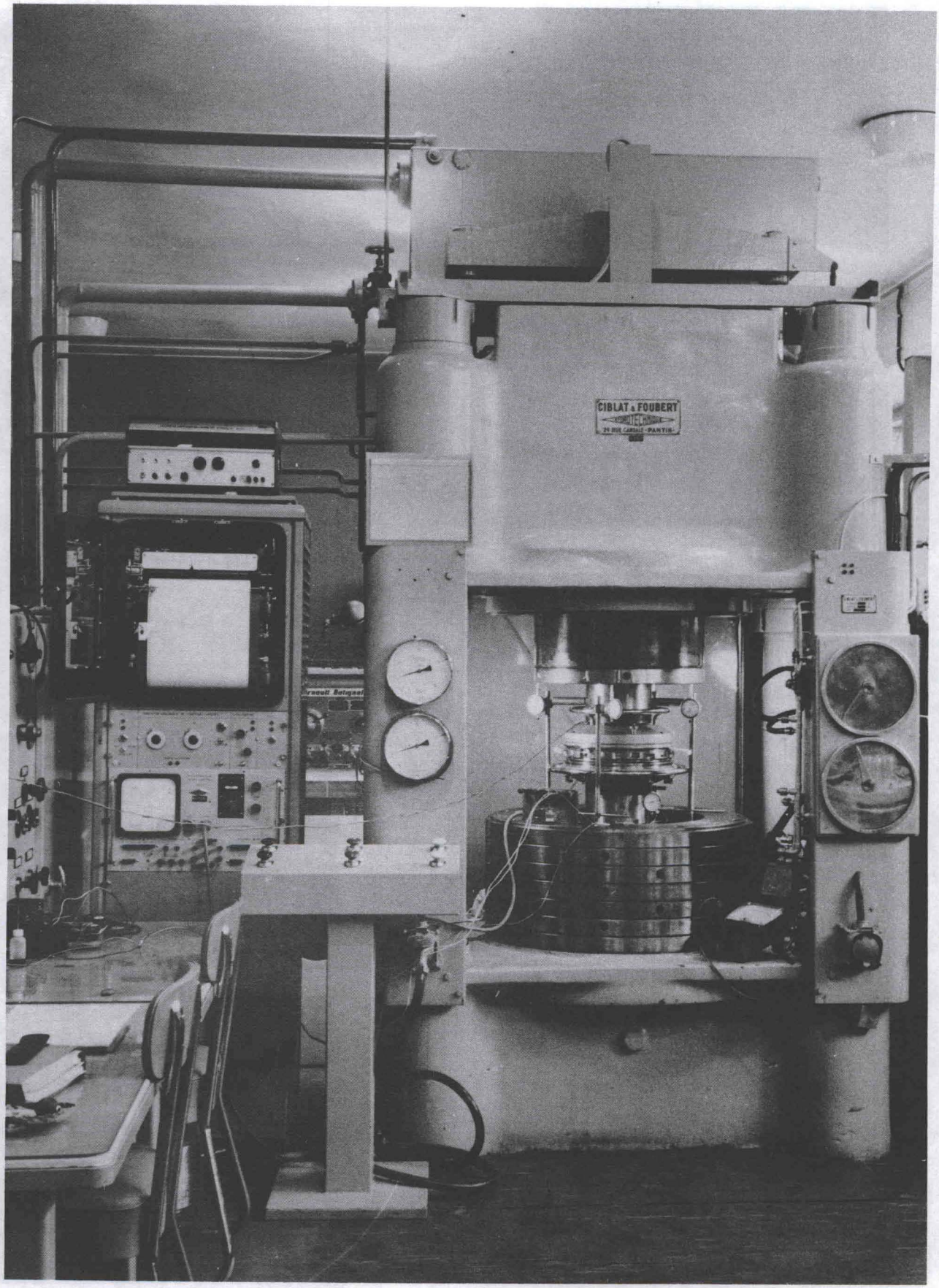
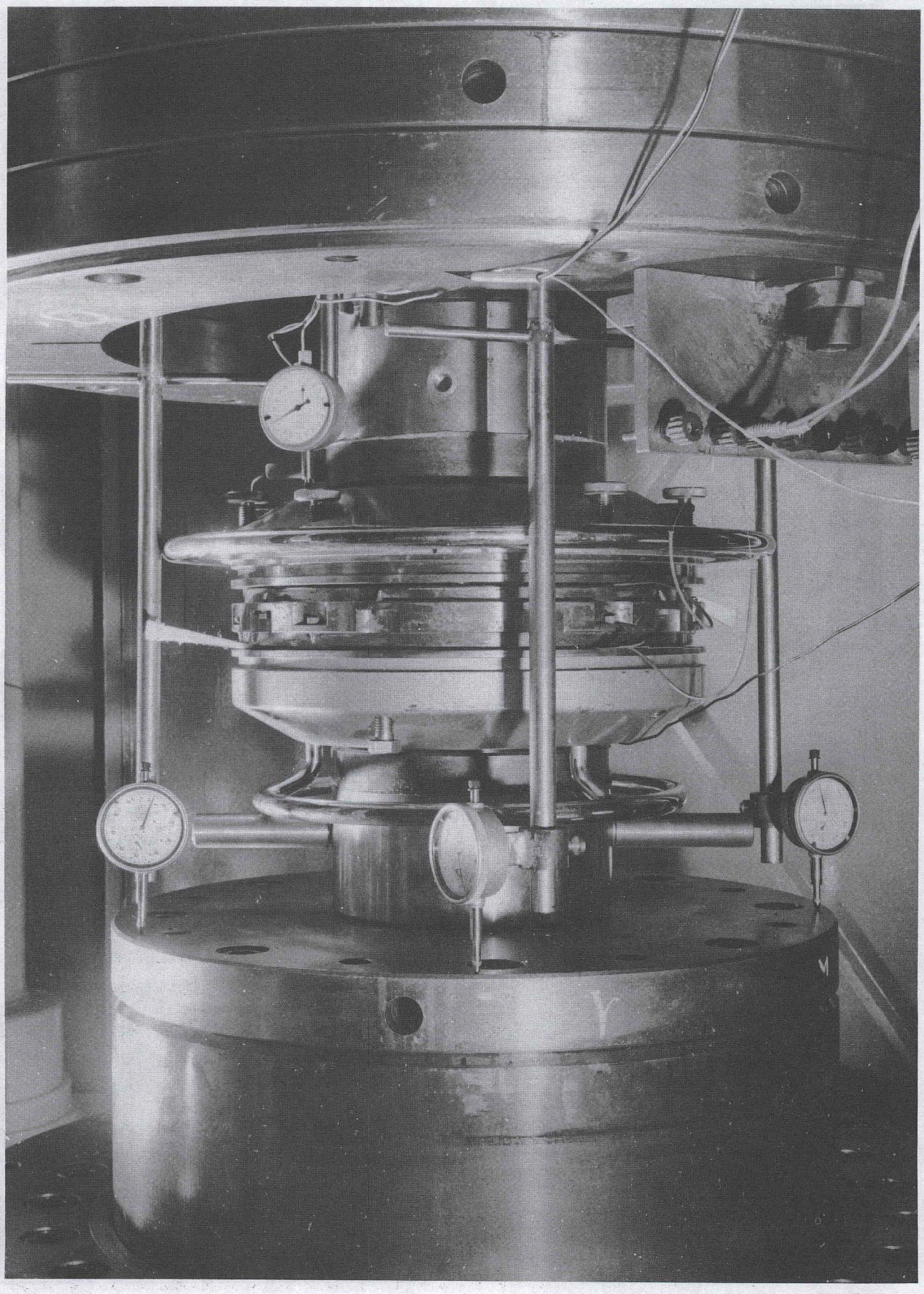


FIG. 12



N° 1



Nº 2

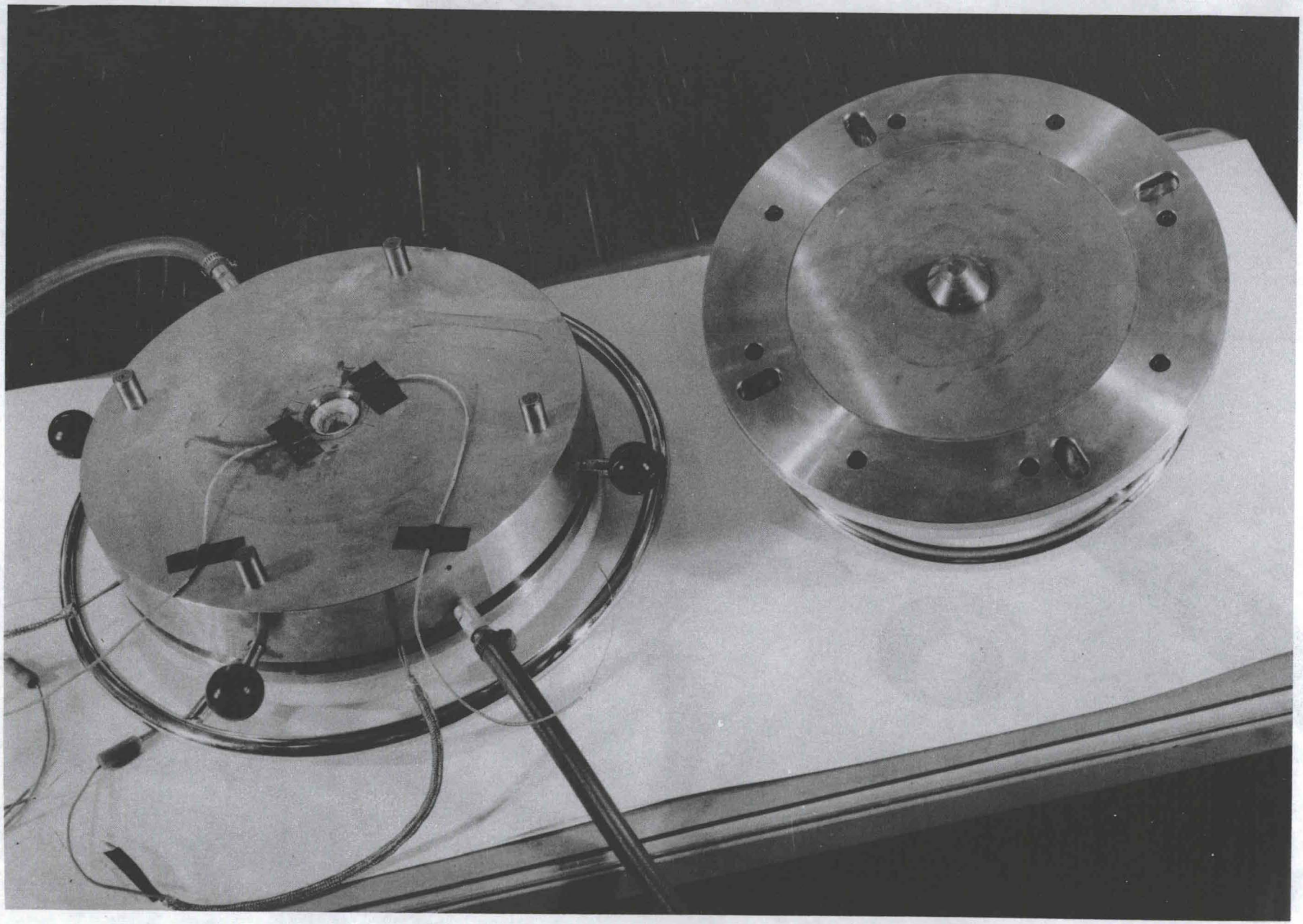


Photo n°3

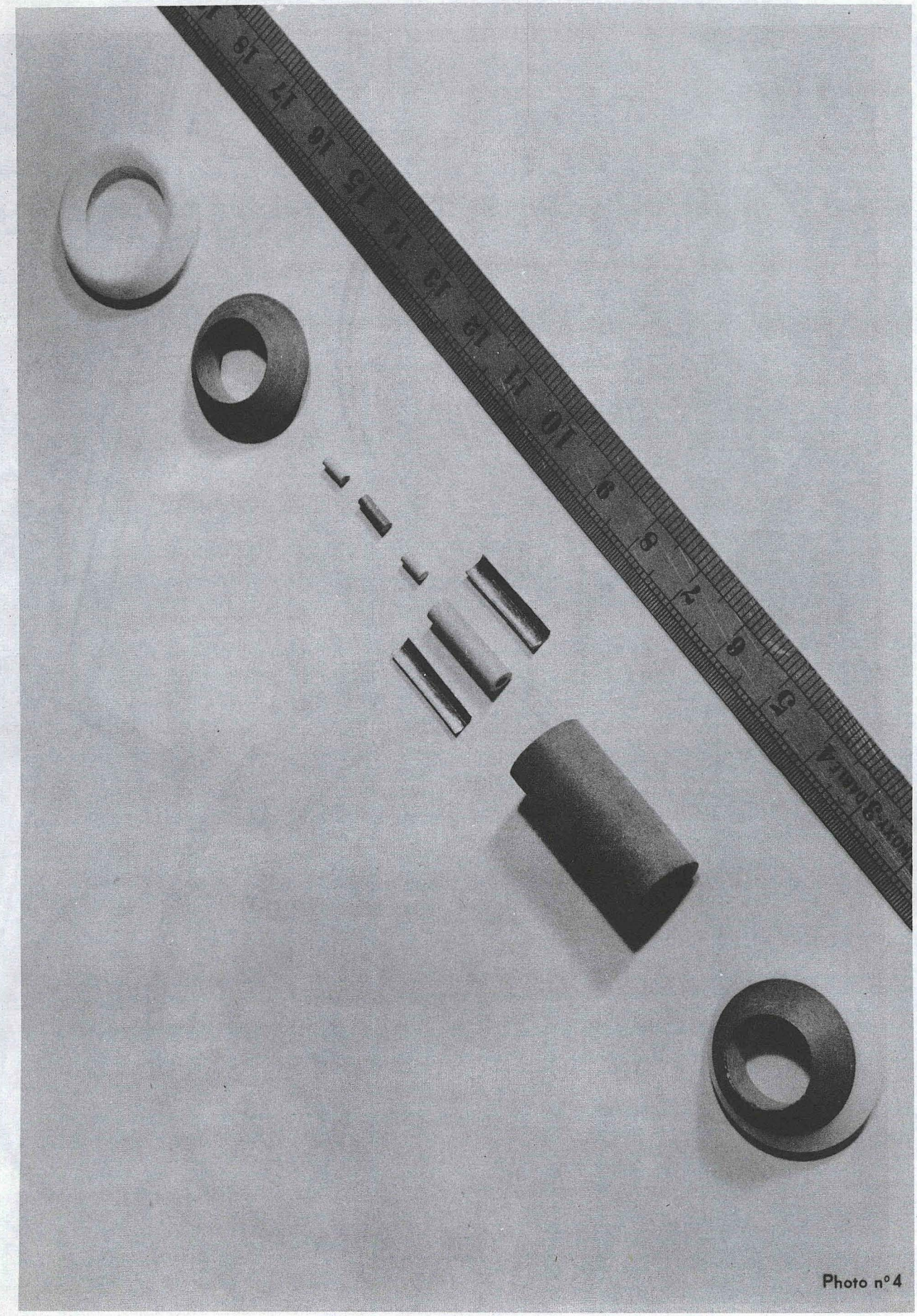
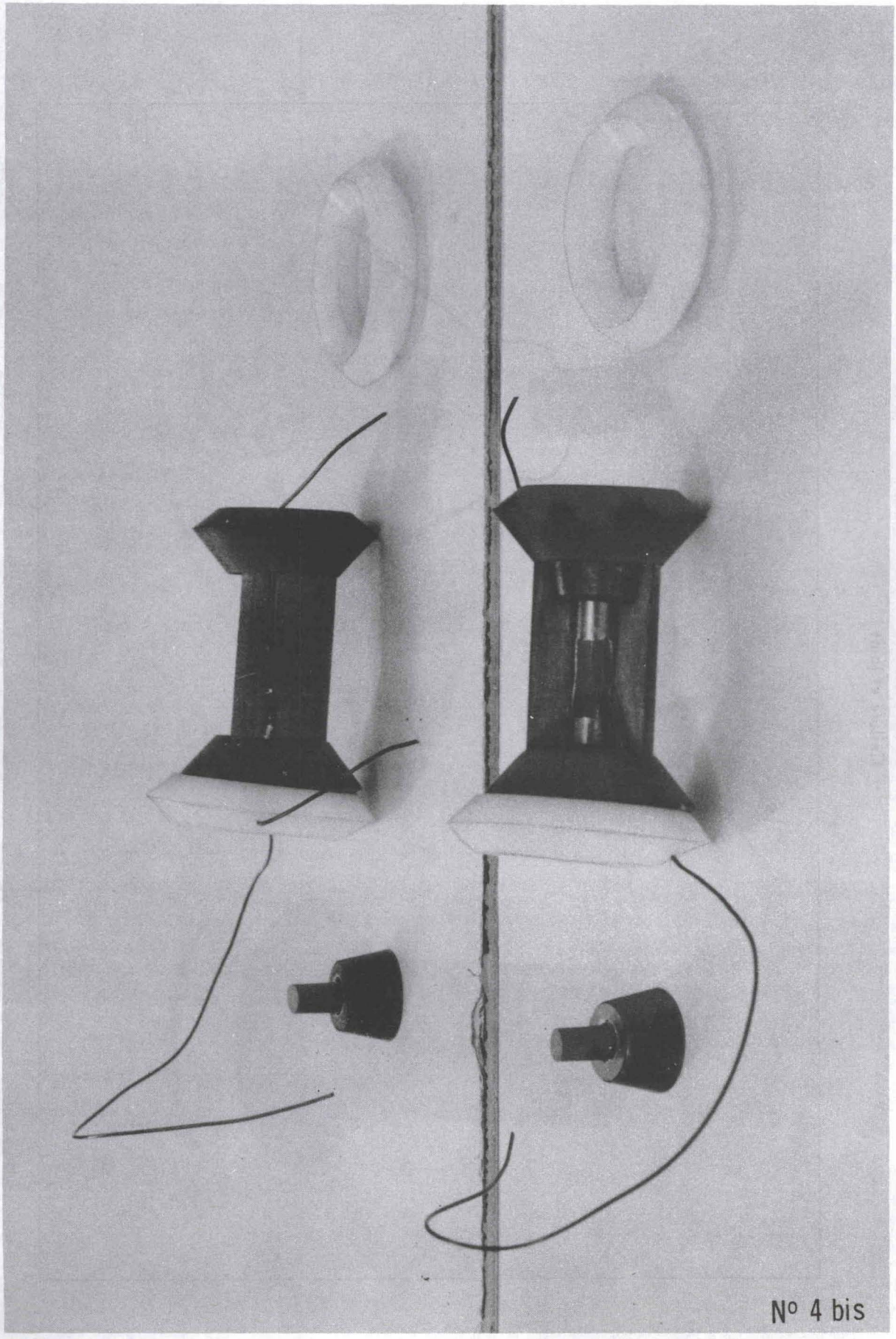


Photo n° 4



Nº 4 bis

Cellule et joint

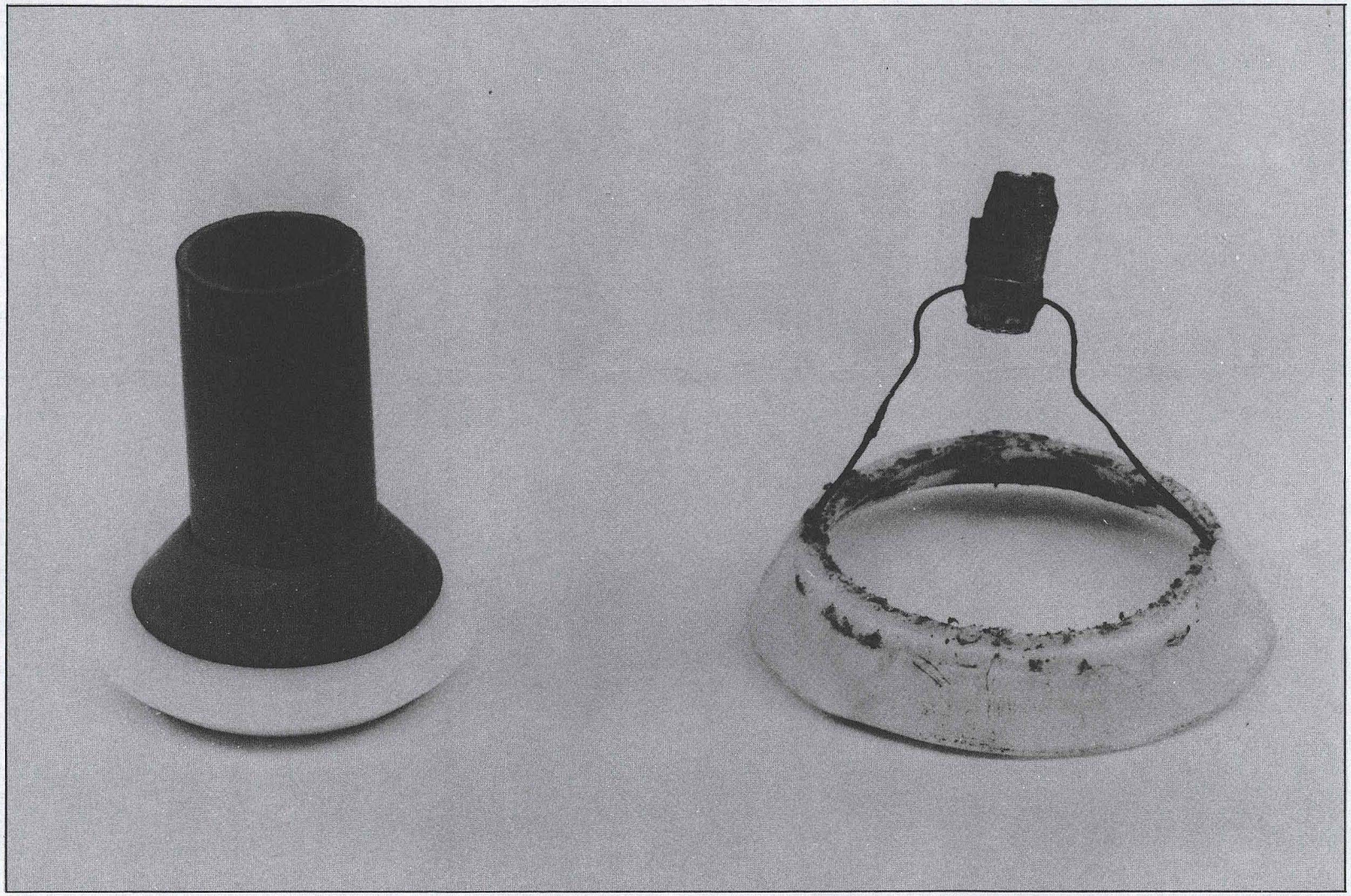
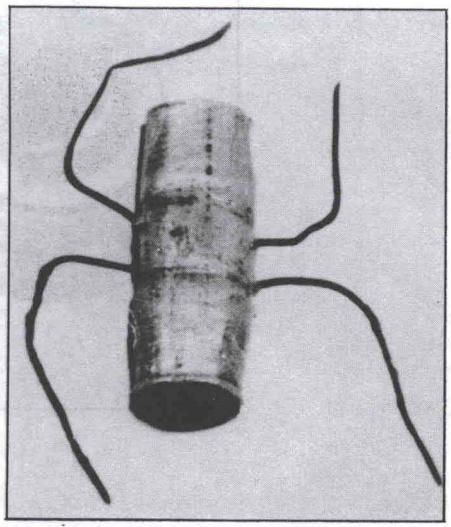
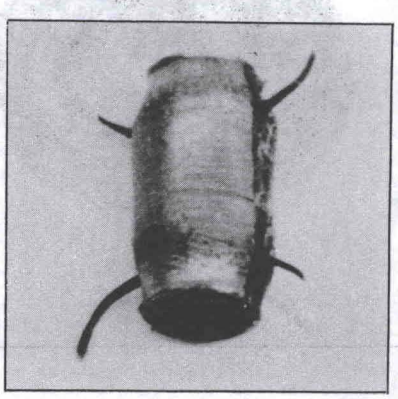


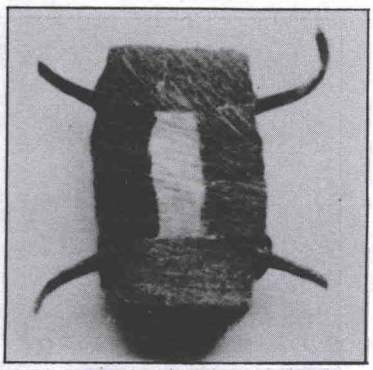
Photo d'un montage montrant la déformation
du joint de Téflon

Photo 5

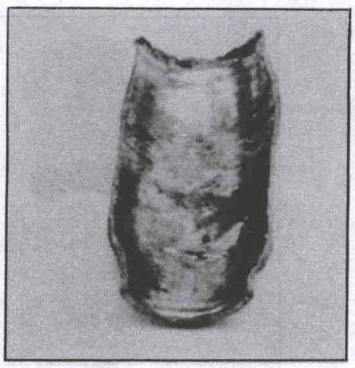




Vues de deux montages ayant subi un cycle de pression

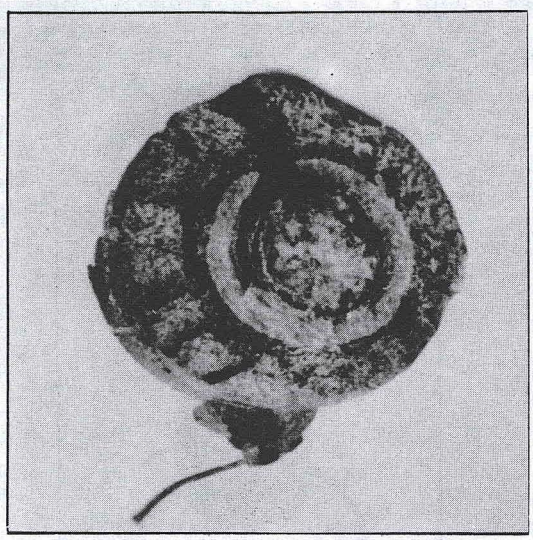


Coupe de l'échantillon

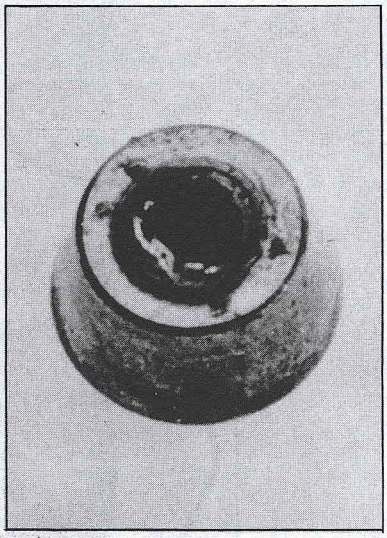


Demi-four

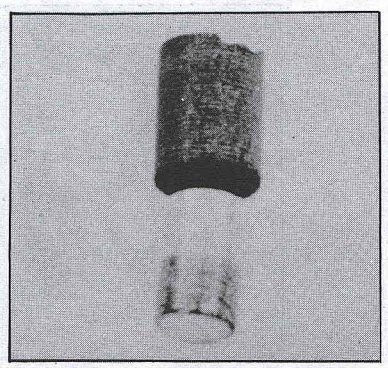
Photo 6

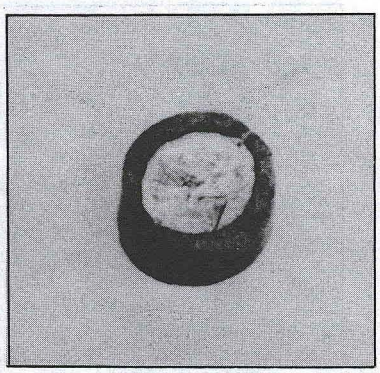


Mise en évidence des isothermes par coloration différentes dans un montage ayant subi un cycle Pression Température



Piston d'acier sur lequel on remarque une partie du four partiellement fondue



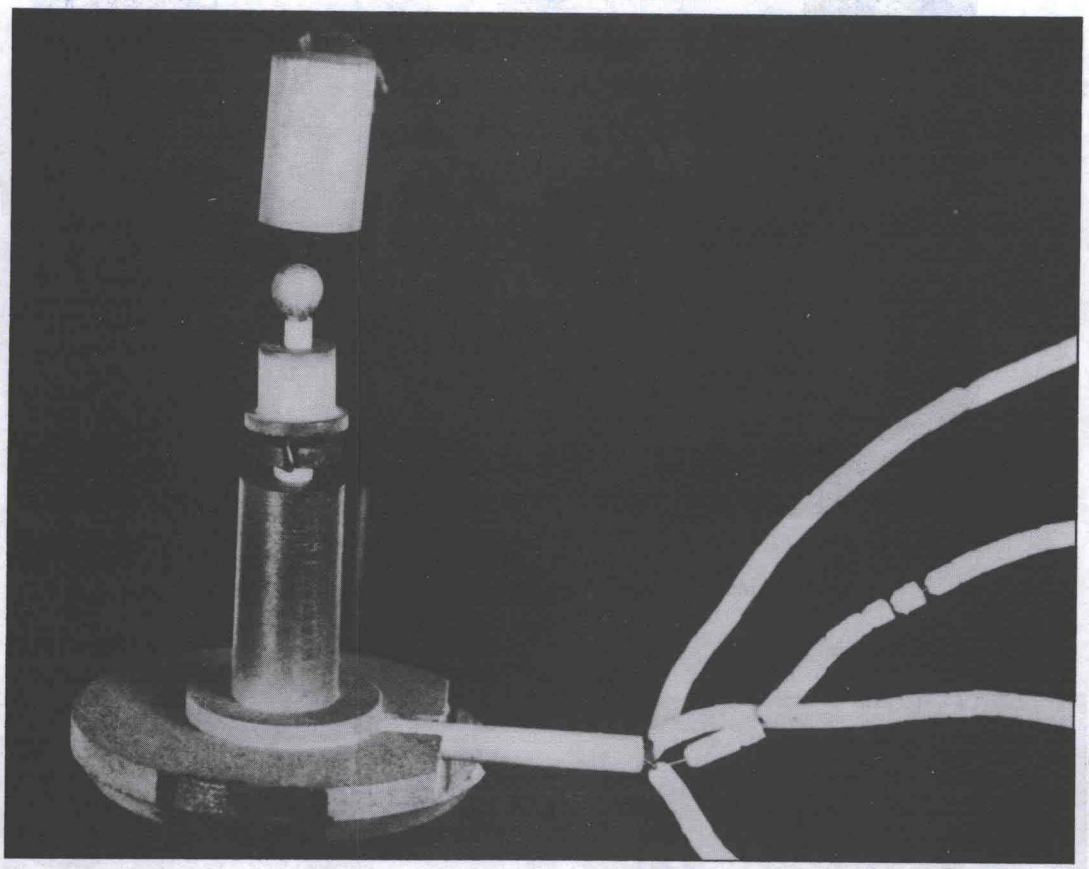


Couple de diffusion avant et après étude

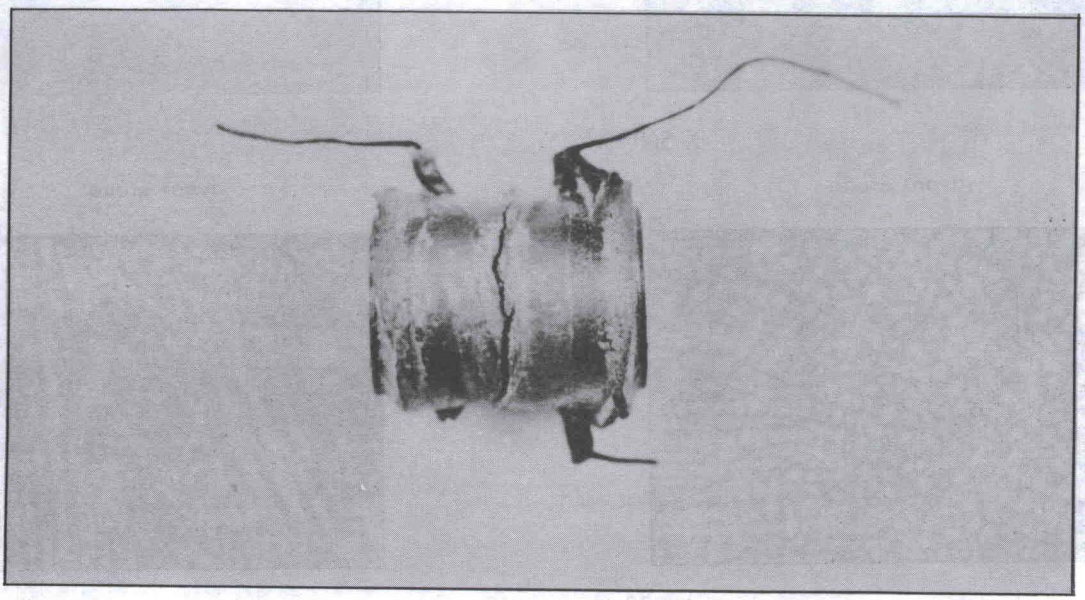
Photo 7

MONTAGES D'ETUDE EMPLOYES POUR L'ANALYSE DU DIAGRAMME

Argent - Cuivre



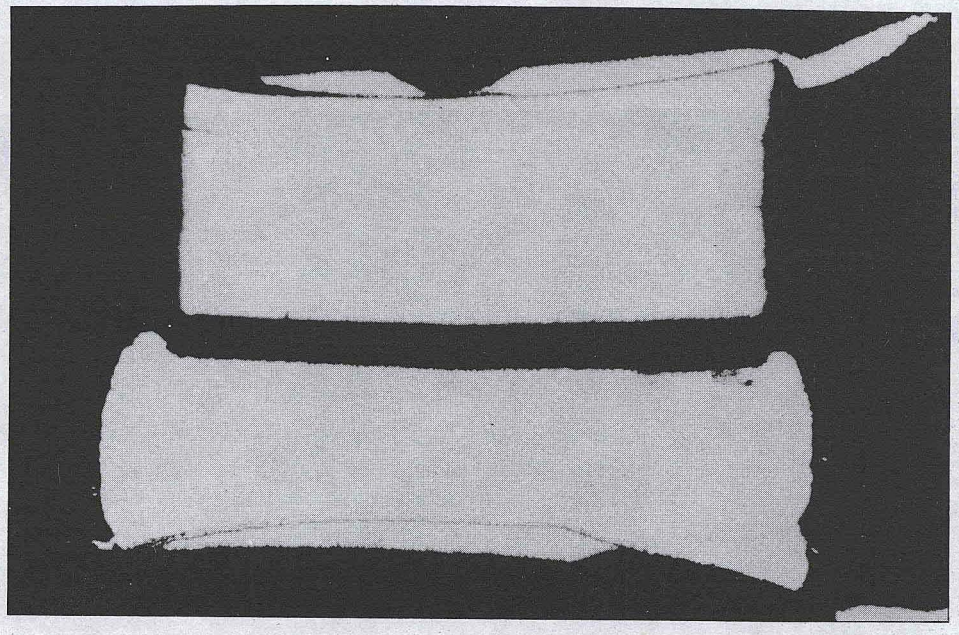
a - Analyse à l'Ambiante



b - Analyse sous pression en milieu solide

Planche n° 1

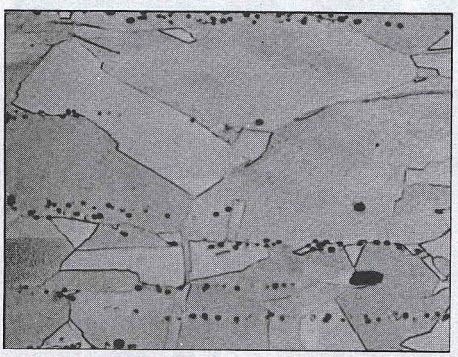
ETUDE DE LA FUSION DES METAUX PURS



X 20

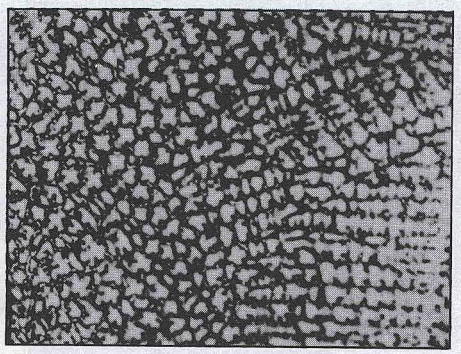
A - Montage différentiel sur ARGENT et CUIVRE

Cuivre



X 500

avant étude



X 200

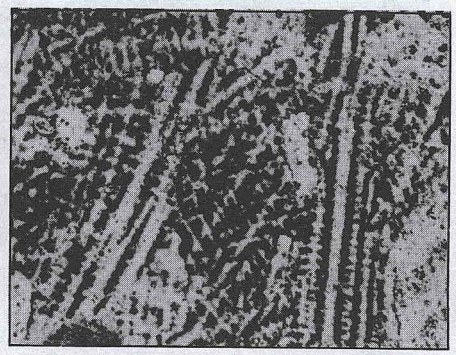
Fondu à 50 Kbar

Argent



X 500

avant étude

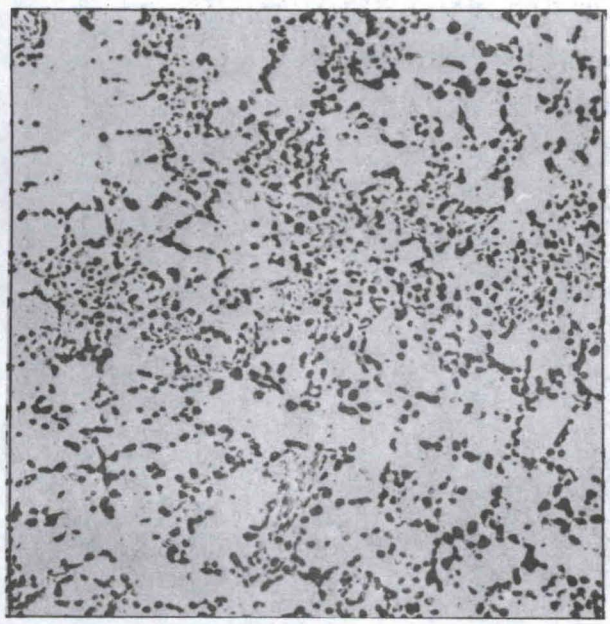


X 100

Fondu à 49 Kbar

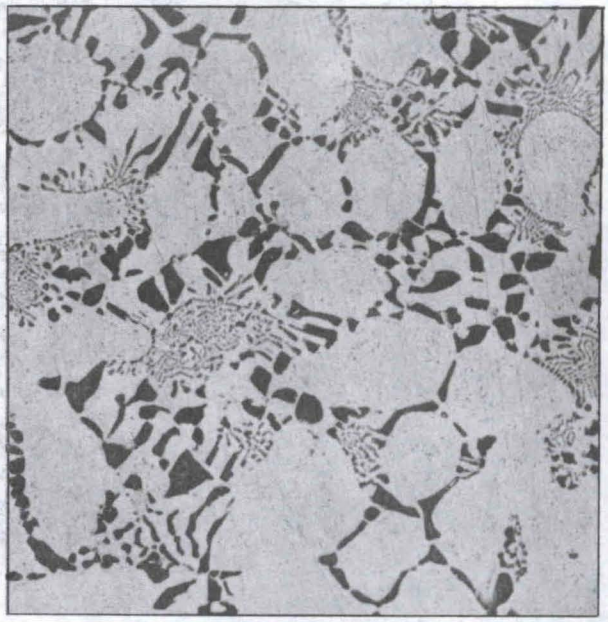
Planche n° 2

EVOLUTION DE L'IMAGE MICROGRAPHIQUE D'UN ALLIAGE FONDU A DES PRESSIONS VARIABLES



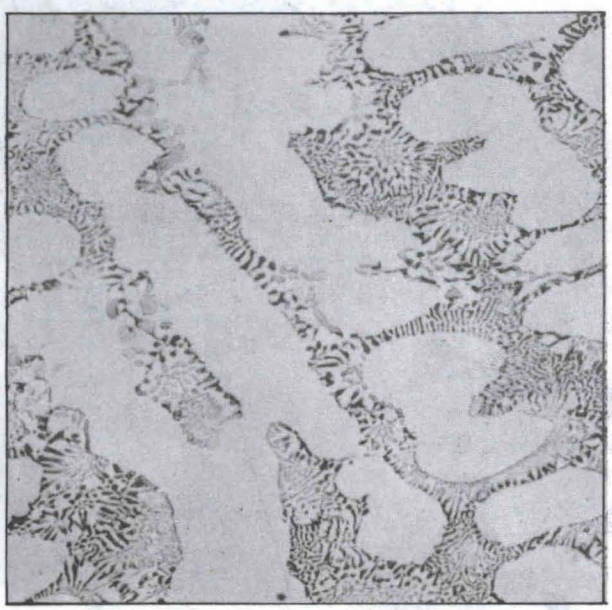
X 500

Pression ambiante 1 bar



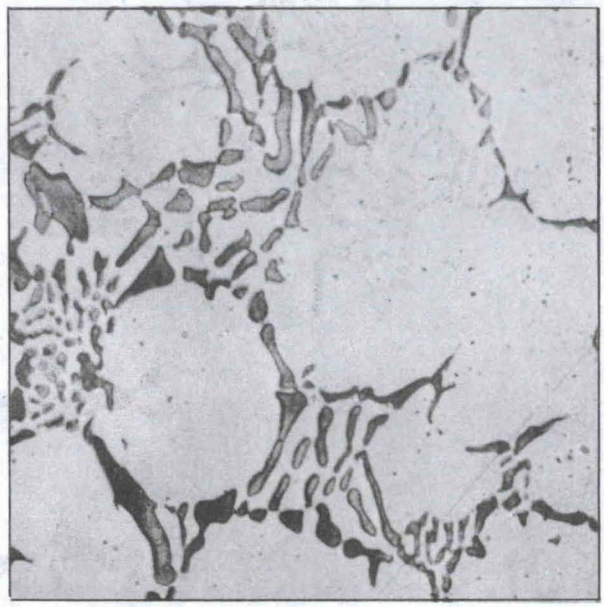
X 500

P 18 kbar



X 500

P 30 kbar

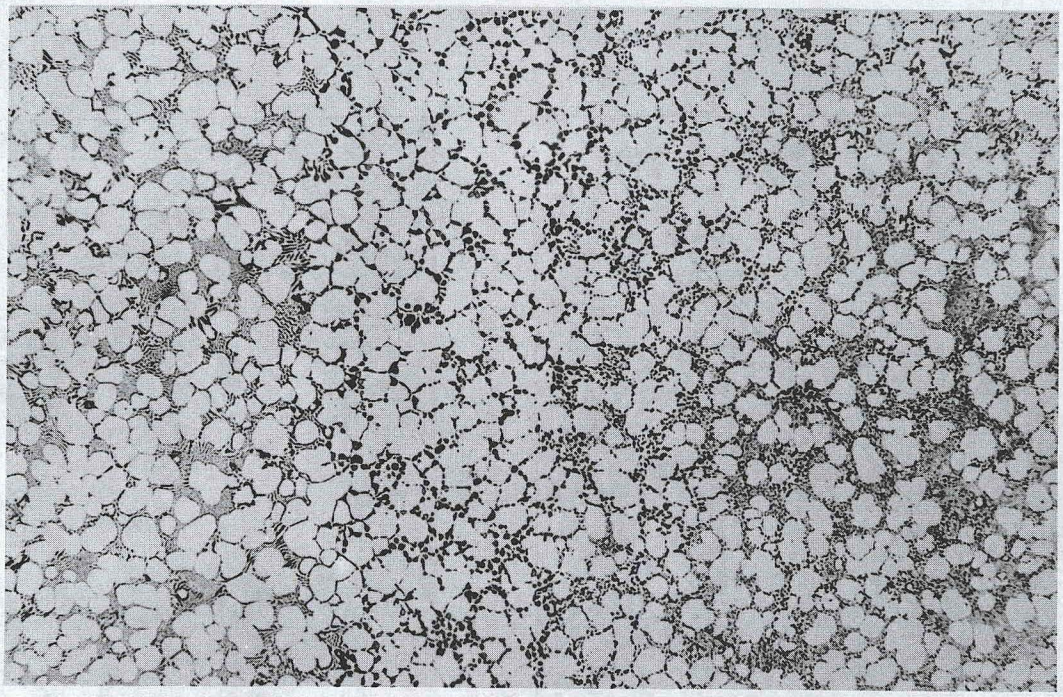


X 500

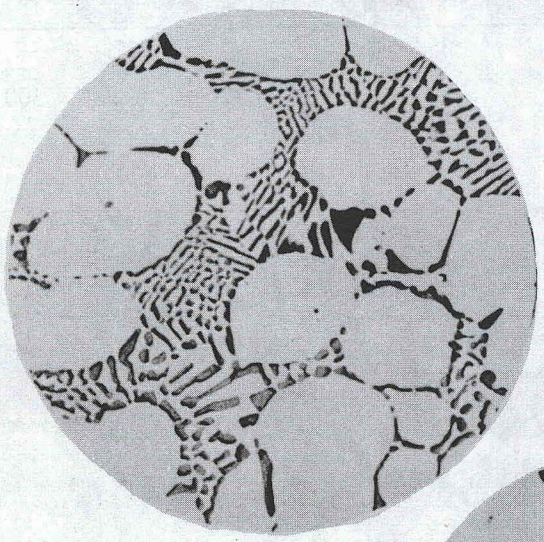
P 50 kbar

Planche n° 3

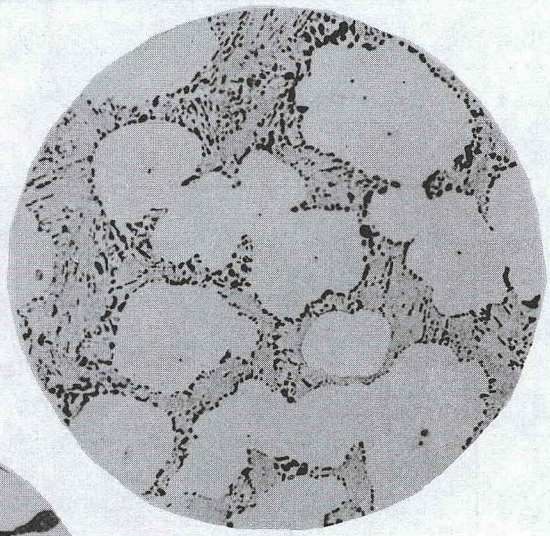
DIFFERENTS ASPECTS MICROGRAPHIQUES D'UN ECHANTILLON
ARGENT CUIVRE SOLIDIFIE ET TREMPE SOUS PRESSION DE 30 KBAR



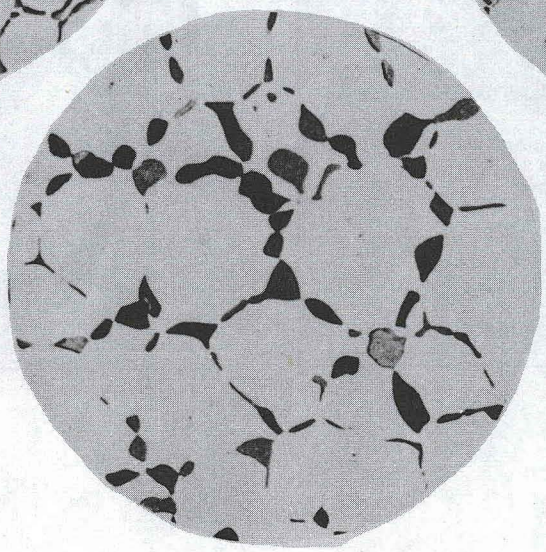
X 100



X 500



X 500



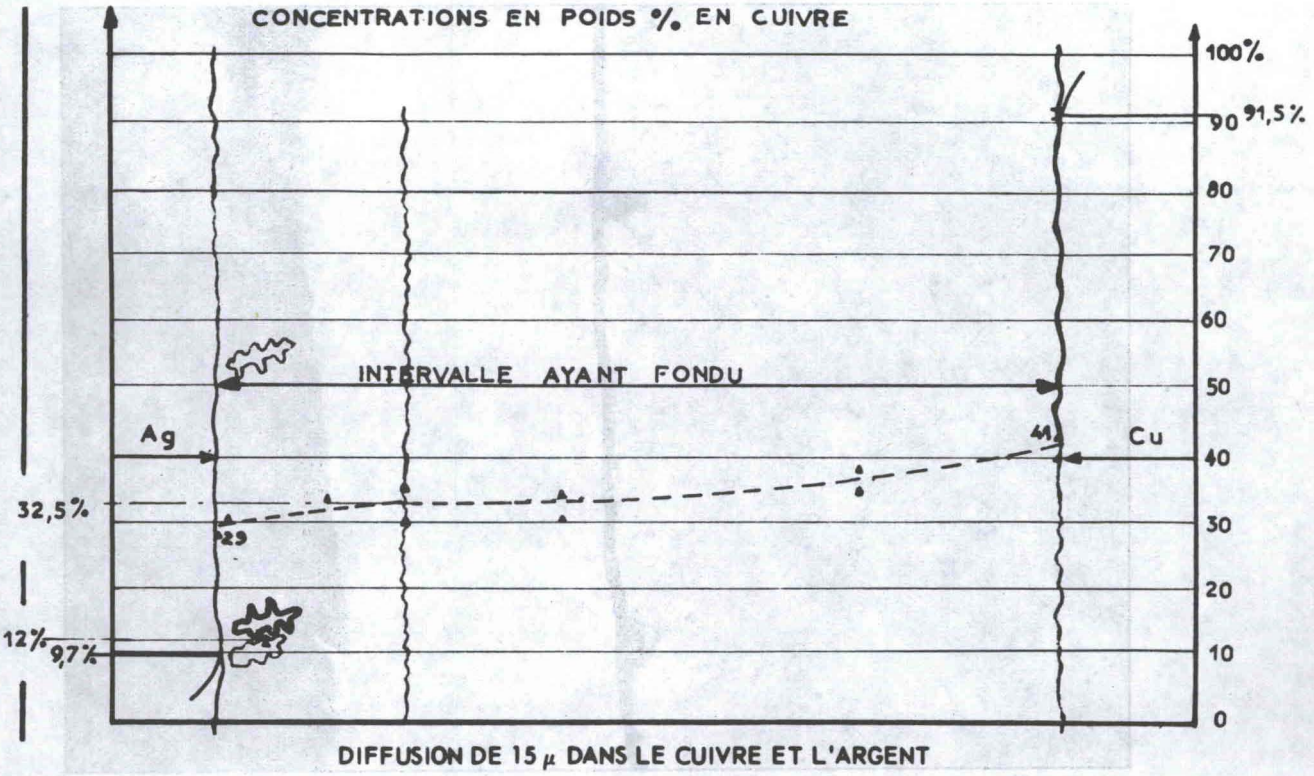
X 500

Planche n° 4

COUPLE DE DIFFUSION AYANT PARTIELLEMENT FONDU A 50 KBAR

a - ETUDE A LA MICROSONDE

b - ETUDE MICROGRAPHIQUE x 50



DIFFUSION DE 15 μ DANS LE CUIVRE ET L'ARGENT

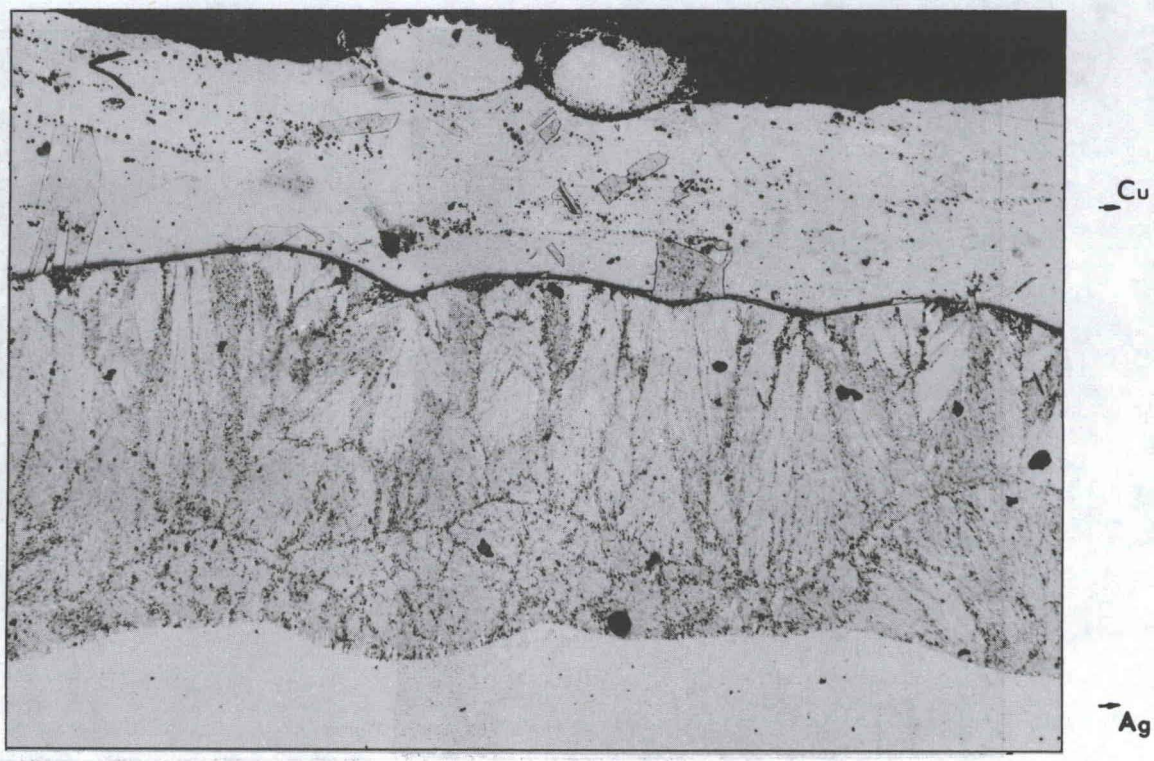
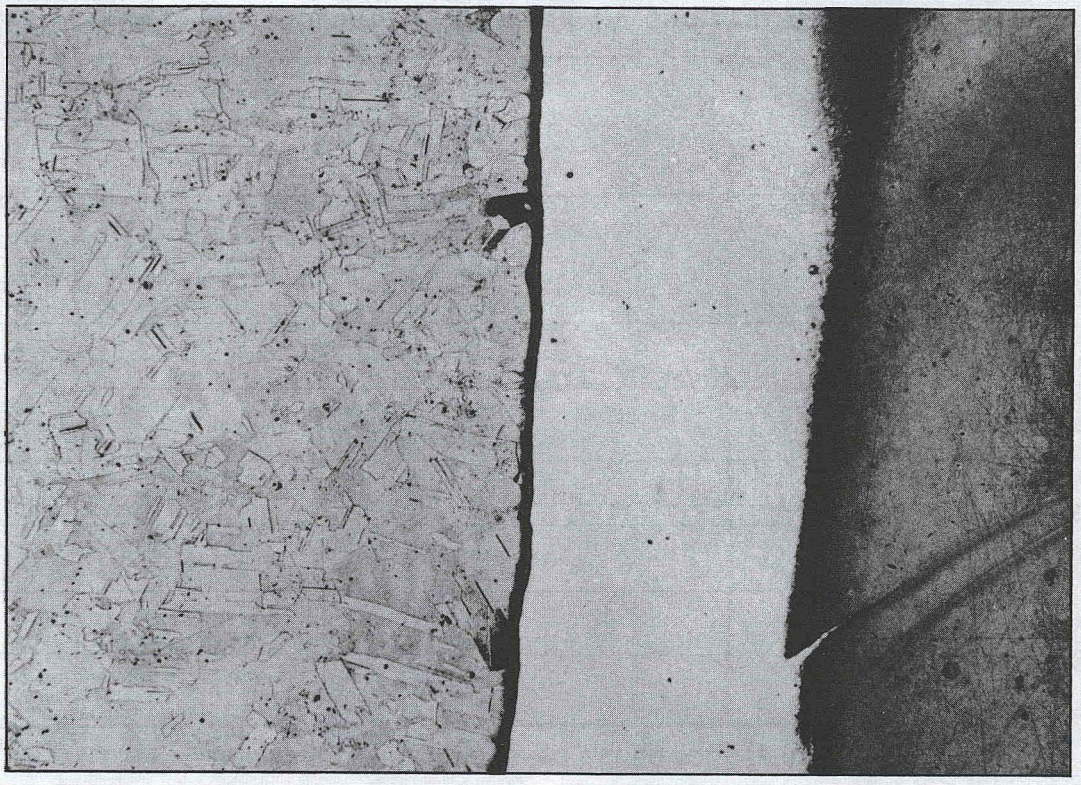


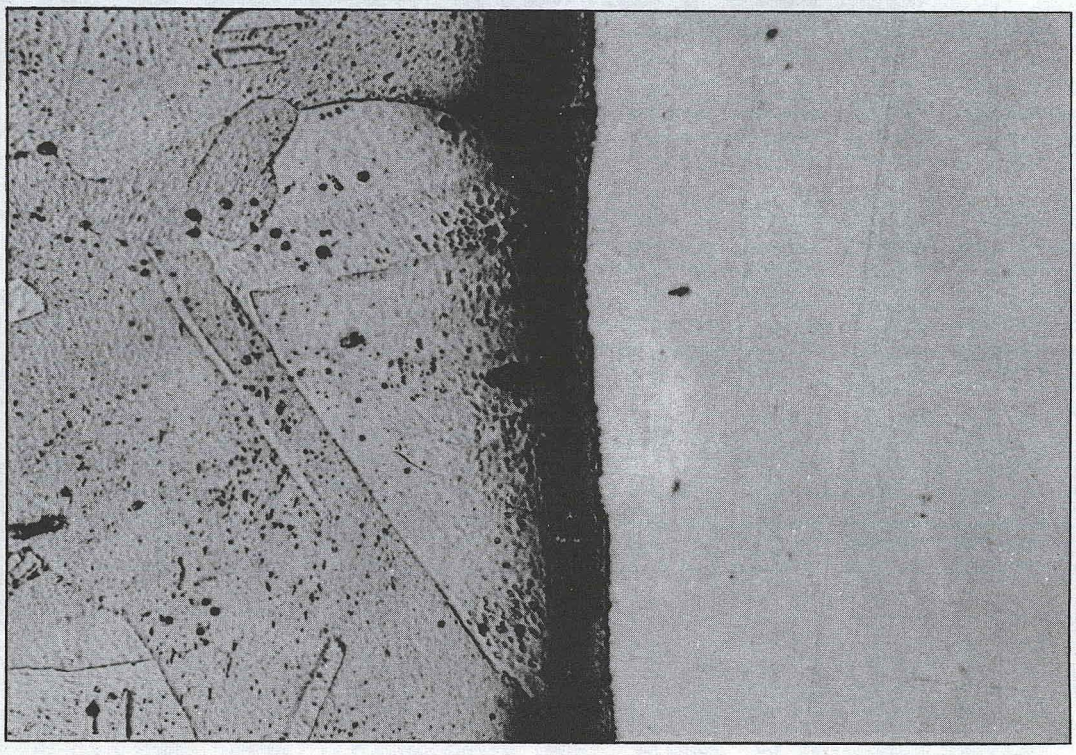
PLANCHE N° 5

ASPECTS MACROGRAPHIQUE ET MICROGRAPHIQUE D'UN COUPLE DE DIFFUSION

Argent Cuivre



X 50

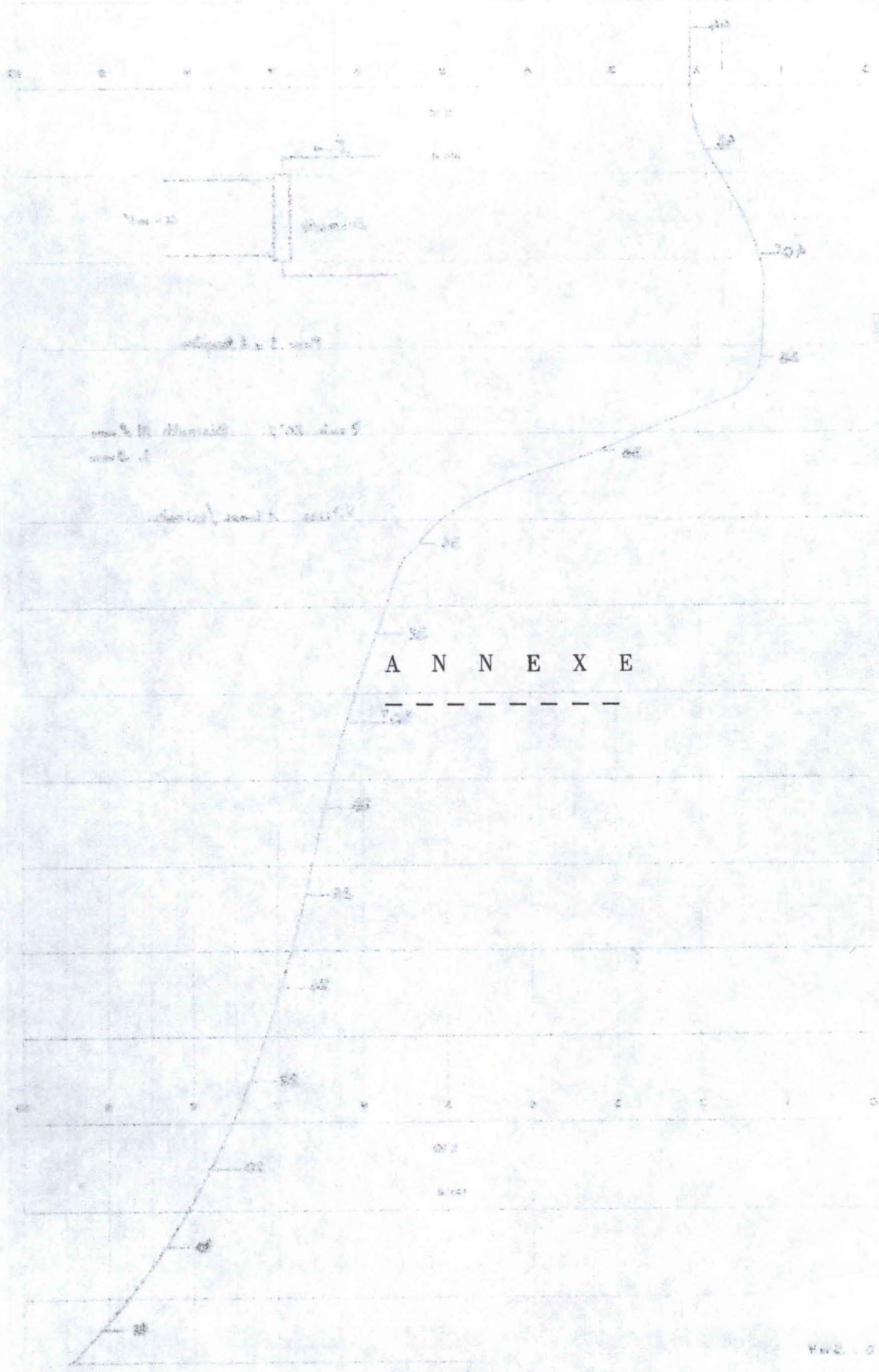


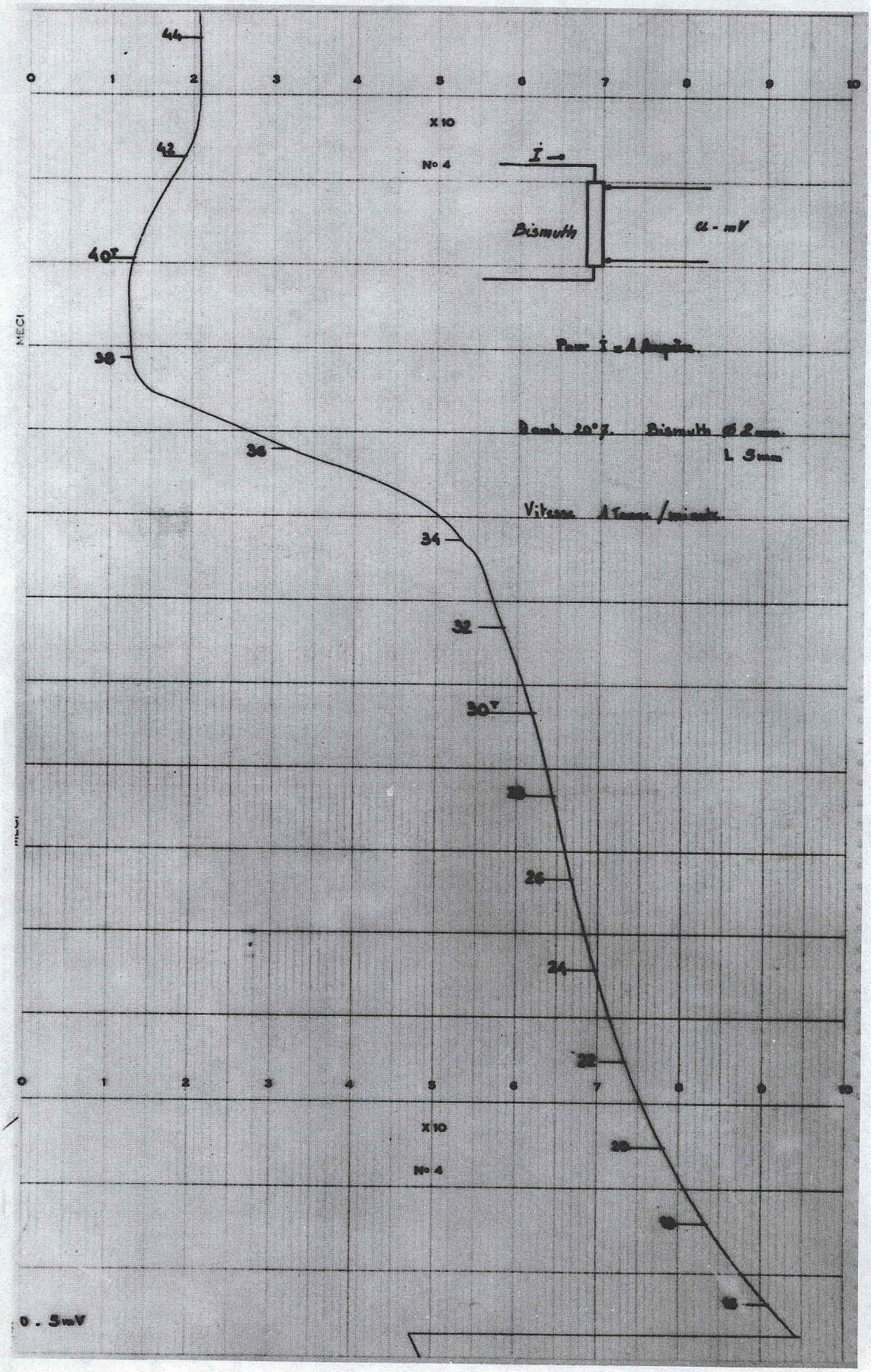
X 500

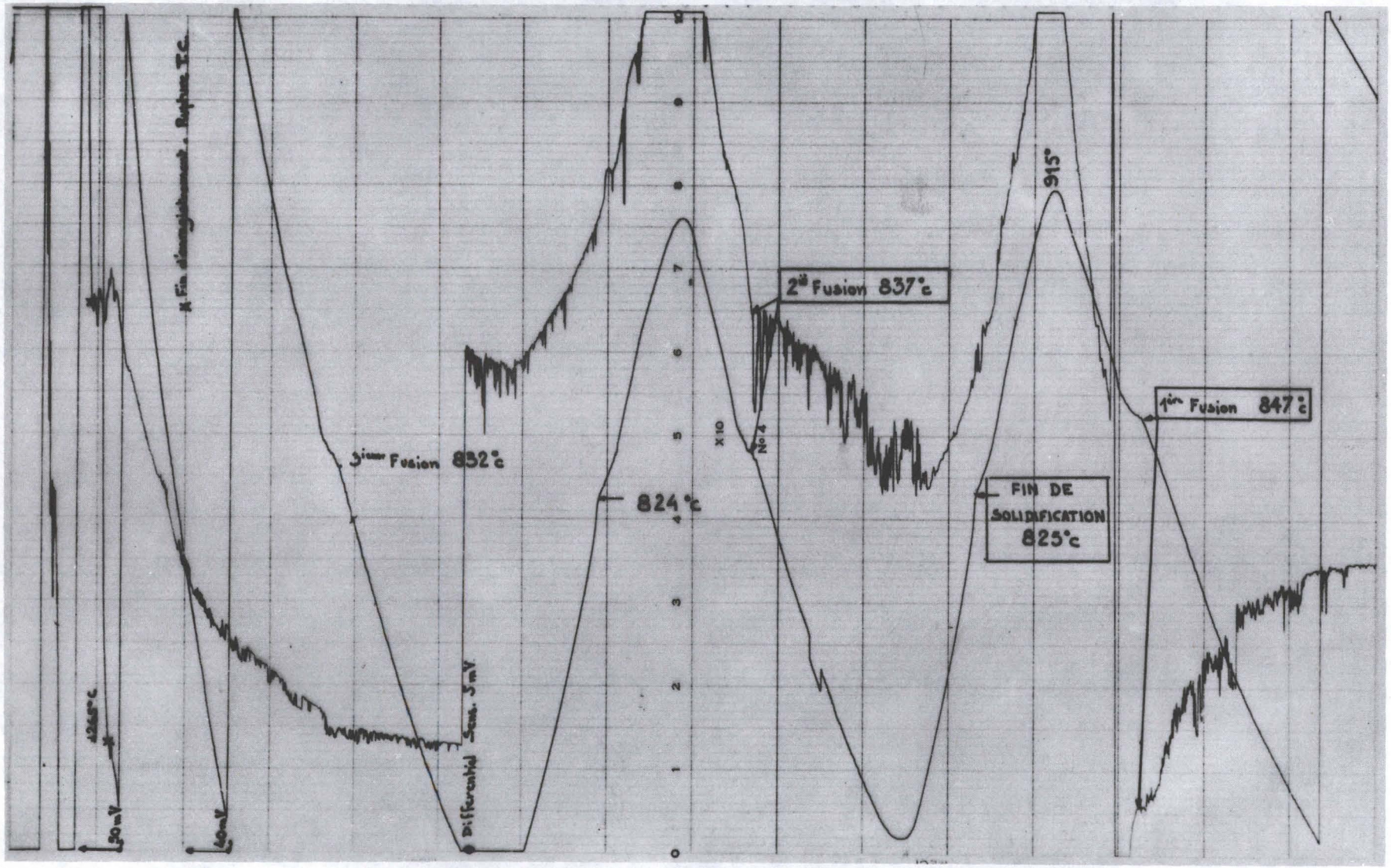
Température : 800° - Pression 30 Kbar - Temps 5 h

Planche n° 6

A N N E X E




0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
X 10
N° 4
I
Bismuth
e - mV
Pour i = A Ampère.
Bomb. 20°/. Bismuth Ø 2 mm.
L 5 mm
Vitesse A Tours / minute.
44
42
40°
38
36
34
32
30°
28
26
24
22
20
18
16
MECI
0 . 5 mV


Fin d'enregistrement - Rupture T.C.
1245°C
20 mV
40 mV
40 mV
Différentiel Sens. 3 mV
3ième Fusion 832°C
824°C
X10
No 4
2ième Fusion 837°C
915°
FIN DE SOLIDIFICATION 825°C
1ère Fusion 847°C