ÉTUDE D'ALLIAGES DE MÉTAUX RÉFRACTAIRES A BASE DE NIOBIUM

par C. ALLIBERT, A. WICKER, J. DRIOLE, E. BONNIER

E. N. S. E. E. G., 38, Grenoble

Résumé. — Une synthèse des résultats obtenus lors de l'élaboration de solutions solides homogènes de métaux réfractaires à base de niobium est présentée. La méthode de séparation électromagnétique utilisée est décrite et les déterminations des diagrammes de phases qui découlent de sa mise en œuvre sont exposées. C'est ainsi que le tracé du diagramme de phases CuNb a été repris et que les sections isothermes dans les systèmes CuNbW à 1 600-1 900 et 2 100 °C, CuNbMo à 1 900 et 2 100 °C et Ni-Nb-W à 1 800 et 1 900 °C ont été établies.

Abstract. — A synthesis of the results concerning the elaboration of homogeneous binary solid solutions of Nb-based refractory alloys is presented.

The method used is based on electromagnetic separation which enables to determine the corresponding phase diagrams. Cu-Nb phase diagram has been redetermined and the isothermal sections of the following systems : Cu-Nb-W at 1 600 °C, 1 900 et 2 100 °C, Cu-Nb-Mo at 1 900 °C and 2 100 °C and Ni-Nb-W at 1 800 °C and 1 900 °C are established.

La convention que notre laboratoire a passée avec la D. G. R. S. T. a pour objet la préparation, en matrice métallique liquide, de solutions solides de métaux réfractaires à base de niobium.

A l'heure actuelle, si certains points de détail restent à préciser, l'objectif principal est atteint. Nous pouvons proposer une méthode d'élaboration de solutions solides, mise au point sur les alliages Nb-W et Nb-Mo. Les travaux effectués conduisent à des résultats de deux ordres : le premier est relatif à l'établissement des diagrammes, le second à la mise au point d'une méthode nouvelle de séparation de phases métalliques.

Nous allons traiter successivement ces deux points, en priant cependant les participants à cette Table Ronde de se reporter aux publications et brevets que nous avons présentés, en cours de contrat, sur ce sujet, et dont les références figurent à la fin de cet exposé [1, 2, 3, 4].

1. Acquisition de données. Etablissement de diagrammes de base. — A l'origine, nous avons conçu la méthode d'élaboration comme une précipitation de la solution solide binaire dans une phase liquide ternaire ; on devait donc dans un premier temps choisir les matrices métalliques et s'attacher ensuite à la séparation des deux phases. Le choix de la matrice métallique est primordial : il fixe la température d'élaboration qui, pour des raisons d'ordre technologique, doit être la plus basse possible, et détermine en outre les qualités d'homogénéité des solutions solides obtenues.

Les critères de choix ont été déjà plusieurs fois développés [2] : le cuivre et le nickel les remplissent

parfaitement. Nous avons donc établi, dans le domaine de température qui nous paraissait favorable, les sections isothermes des systèmes ternaires Cu-Nb-W, Cu-Nb-Mo, Ni-Nb-W. Il a fallu en outre redéterminer le diagramme Cu-Nb.

SYSTÈME Cu-Nb. — Alors que pour le système Cu-W les auteurs s'accordent à considérer le tungstène comme immiscible à toute température avec le cuivre, et que pour le système Cu-Mo ils admettent l'existence

FIG. 1.

d'une lacune de miscibilité à l'état liquide, le système Cu-Nb donne lieu à de nombreuses et discordantes interprétations ; sa redétermination s'imposait donc.

Les résultats que nous présentons sur la figure 1 proviennent d'une analyse thermique intégrale portant sur 13 alliages contenant de 1 à 85 % de niobium. Ils accusent un désaccord avec ceux de Popov et Shiryaeva ; toutefois, bien que nous ne retrouvions pas la lacune de miscibilité tracée par ces auteurs, le liquidus très aplati de notre diagramme témoigne d'une forte tendance à la démixtion. Enfin ils sont, par contre, en accord avec les résultats extrapolés déduits du tracé des sections isothermes que nous avons établies par les systèmes Cu-Nb-W et Cu-Nb-Mo.

SYSTÈME Cu-Nb-W. — Nous présentons les sections à 1 600 °C, 1 900 °C et 2 100 °C figures 2, 3, 4. Le

FIG. 2.

FIG. 3.

FIG. 4.

choix de ces températures s'explique par le fait que l'équilibre thermodynamique est d'autant plus rapidement atteint que la température est plus élevée ; on est toutefois limité vers les hautes températures par des problèmes technologiques.

Tenant compte de la forte volatilité du cuivre, et de la réactivité importante des métaux réfractaires vis-à-vis des interstitiels O, C et N, nous avons choisi une méthode qui, tout en nous permettant de travailler sous atmosphère inerte, soit d'emploi aisé à température élevée.

Elle consiste à maintenir le système à la température considérée jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, à séparer les phases en équilibre, à les tremper et à les analyser.

Les trois sections présentent un vaste domaine à deux phases — un liquide en équilibre avec un solide — limité du côté du binaire Cu-Nb par un étroit domaine monophasé liquide Cu-Nb-W contenant très peu de tungstène et du côté du binaire Nb-W par un très étroit domaine à une phase solide Nb-W-Cu dont la concentration en cuivre est très faible.

SYSTÈME Ni-Nb-W. — Dans ce système, ce sont les sections à 1 800 et 1 900 °C qui ont été étudiées. Les résultats sont reportés sur les figures 5 et 6. L'allure des sections est identique à celles tracées pour Cu-Nb-W. Le domaine liquide est un peu plus important. Quant à la solution solide Nb-W, elle contient très peu de nickel (< 1 %).

SYSTÈME Cu-Nb-Mo. — Deux sections à 1 900 et 2 100 °C ont été étudiées. Les résultats ont conduit aux tracés des figures 7 et 8. La section à 1 900 °C est identique aux sections tracées pour les systèmes précédents.

Par contre, à 2 100 °C, apparaît une lacune de

FIG. 5.

FIG. 7.

FIG. 6.

FIG. 8.

miscibilité à l'état liquide. On distingue : un domaine monophasé liquide s'appuyant sur le binaire Cu-Nb, un domaine monophasé solide s'appuyant sur le binaire Nb-Mo, un domaine à deux phases liquides, deux domaines à deux phases — un liquide en équilibre avec un solide —, et enfin un domaine à trois phases — deux liquides et un solide.

Pour les trois systèmes les phases liquides sont analysées chimiquement selon une méthode spécialement adoptée à cet effet par le laboratoire L. A. R. E. C. ; la composition des phases solides est déterminée par diffraction de rayons X, et à la microsonde électronique. Les contrôles à la microsonde permettent de doser les faibles quantités de cuivre ou de nickel présentes dans les solutions solides, et de

vérifier que ces petites quantités n'ont pas d'influence sur les paramètres des mailles de Nb-W et Nb-Mo.

Enfin des dosages chimiques de carbone et d'oxygène ont été effectués, en particulier sur les phases solides ; elles contiennent de 90 à 200 ppm de carbone et de 200 à 400 ppm d'O₂.

2. Procédé de séparation de phases métalliques. —

Les déterminations précédentes ne sont possibles que si l'on sait séparer les phases avant l'opération de trempe, afin d'éviter une rétrogradation toujours possible de l'équilibre lors du refroidissement.

Lorsque la différence de densité entre phases est suffisante, une décantation peut être réalisée ; pour

améliorer la séparation, une méthode de centrifugation à haute température, telle qu'elle a été décrite par C. Frelin, peut être utilisée. Ce procédé satisfaisant pour identifier l'état physique des phases en présence ne conduit pas toujours à une séparation parfaite, surtout lorsqu'il s'agit d'extraire un solide d'un liquide. Les tensions interfaciales sont telles qu'il existe une zone mal définie entre les deux phases après trempe, l'échantillonnage étant rendu alors très difficile.

La méthode que nous proposons, mise au point pour l'étude des diagrammes Cu-Nb-W, Ni-Nb-W ou Cu-Nb-Mo, nous a permis de séparer à la température de maintien la solution solide de la phase liquide en équilibre. Toutefois des essais ultérieurs, sur d'autres alliages, nous laissent penser qu'elle est susceptible de larges développements, voir même comme méthode de production.

Cette méthode repose sur les effets d'induction en moyenne fréquence. La profondeur de pénétration des courants induits est importante, et le couplage a lieu au sein même de l'échantillon. L'interaction des courants induits sur le champ magnétique crée, dans la masse de l'alliage, des forces électromagnétiques dont les composantes sollicitent différemment les phases en équilibre. Ces forces sont en effet fonctions des caractéristiques physiques des phases : résistivité, densité, tension superficielle.

Dans le cas de la séparation des solutions solides Nb-W ou Mb-Mo du liquide ternaire en équilibre, ce sont les particules solides qui sont entraînées vers le sommet du creuset. Alors qu'elles y sont maintenues, le liquide bien que fortement brassé redescend toujours au fond du creuset.

Il est à remarquer que la séparation des phases et la mise en équilibre thermodynamique ont lieu simultanément grâce au contact liquide-solide qui est maintenu par le brassage électromagnétique, tant que l'inducteur est alimenté.

La séparation est d'autant meilleure que le temps de maintien en température est plus long et la température elle-même plus élevée.

FIG. 9.

FIG. 10.

Les figures 9 et 10 décrivent la forme des échantillons obtenus après trempe.

FIG. 11.

Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure 11-12.

FIG. 12.

3. Conclusions. — L'exploitation des différentes sections isothermes que nous venons de présenter conduit immédiatement à un procédé de préparation des solutions solides de métaux réfractaires.

Mais si un des intérêts de ce travail est bien la préparation de ces solutions solides, nous pensons qu'un autre tout aussi important est la mise au point d'une méthode d'étude des diagrammes de phases à haute température.

Nous nous sommes limités à certaines sections isothermes dont le choix est parfois arbitraire, mais il

va de soi que pour préciser tel procédé concernant telle nuance particulière, nous pourrions très aisément compléter ces données.

On peut envisager par ailleurs l'utilisation et l'extension du procédé de séparation dans bien d'autres

domaines : nous explorons déjà de nombreuses voies tant aux fins de mesures qu'aux fins d'élaboration, mais nous serions très heureux de recueillir à l'occasion de cette Table Ronde des suggestions qui certainement ne manqueraient pas d'être intéressantes.

DISCUSSION

relative à la communication de M^{me} C. ALLIBERT, MM. A. WICKER, J. DRIOLE et E. BONNIER intitulée « Etude d'alliages de métaux réfractaires à base de Nb ».

M. BETHOUX (C. N. R. S. Grenoble). — Quel est l'intérêt de la méthode de préparation présentée par rapport à une méthode de fusion directe des éléments ?

M. DRIOLE. — A une température relativement basse (1 900 °C par exemple), il est possible d'obtenir toute nuance désirée et ceci avec une très grande homogénéité puisque l'élaboration se fait de façon isotherme.

M. HENRY (Imphy-U. K.). — Pensez-vous que la méthode de séparation de phases que vous venez de présenter puisse être exploitable industriellement ?

M. DRIOLE. — Oui je le pense, et ceci pour deux raisons : d'une part l'usage de la moyenne fréquence est largement répandu dans l'industrie, et d'autre part la phase liquide peut être recyclée améliorant ainsi le bilan matière.

M. LEHR (C. N. R. S. Vitry). — N'y a-t-il pas de contamination par le creuset en zircone ?

M. DRIOLE. — Oui, dans le cas des solutions solides Nb-Mo nous avons observé par analyse à la micro-sonde électronique la présence de zirconium. Rien de semblable n'a été observé dans le cas des solutions solides Nb-W.

Bibliographie

- [1] M^{me} ALLIBERT (C.), DRIOLE (J.), BONNIER (E.), « Contribution à l'étude du diagramme d'équilibre de phases du système Cu-Nb », *C. R. Acad. Sci.*, 1969, **268 C**, 1579-1581.
 - [2] M^{me} ALLIBERT (C.), DRIOLE (J.), BONNIER (E.), « Contribution à l'étude à haute température du diagramme d'équilibre de phases ternaires Cu-Nb-W », *C. R. Acad. Sci.*, 1969, **268 C**, 2277-2280.
 - [3] « Procédé de séparation d'un corps en phase solide hors d'une matrice en phase liquide », Brevet A. N. V. A. R., n° 69-16423, 30 mai 1969.
 - [4] « Procédé d'élaboration d'alliages de métaux réfractaires », Brevet A. N. V. A. R., n° 69-16424, 30 mai 1969.
-