Classification
 Physics Abstracts
 9.110

RÉALISATION D'UN APPAREILLAGE D'ÉLECTROLYSE EN PHASE SOLIDE. APPLICATION A LA CRISTALLOGENÈSE DES TERRES RARES ET DU TITANE

R. ALÉONARD, J. L. FÉRON et P. MORIN

Laboratoire de Magnétisme, CNRS
 BP 166, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 21 mai 1973)

Résumé. — Nous décrivons un appareillage d'électrotransport en phase solide, réalisé dans un but de purification et de cristallo-genèse. Cette méthode est bien adaptée aux métaux très réactifs car les contacts chauds entre l'échantillon et l'appareillage sont limités. Nous avons appliqué cette technique à la cristallo-genèse des terres rares, métalliques ou en solution solide dans l'yttrium, ainsi qu'à celle du titane.

Abstract. — An electrotransport apparatus capable of sample purification as well as of crystal growth is described. This method is well suited for metals of high reactivity because of the limited hot contacts. This technique is applied to the crystal growth of titanium, rare earths and also of yttrium-rare earth solid solutions.

1. Introduction. — Le mouvement d'atomes d'impuretés dans un métal à l'état solide soumis à un champ électrique, est un phénomène connu depuis de nombreuses années. La première observation de l'électrotransport est attribuée à Gérardin qui, en 1861, réalisa l'électrolyse d'un alliage étain-plomb. Une revue précise des aspects tant théoriques qu'expérimentaux a été faite par Verhoeven [1]. Les atomes d'impuretés en solution entraînent les joints de grain dans leur migration ; outre la purification, il en résulte une recristallisation primaire. Ce procédé a été mis en œuvre pour le zirconium [2], l'yttrium [3], [4], les métaux de terres rares [5], [6], [7] et certains métaux réactifs [8], [9]. Pour notre part nous l'avons appliqué aux terres rares, métalliques ou en solution solide, et au titane.

2. Méthode de purification. — Les matériaux polycristallins de départ sont préparés par une méthode de pseudo-lévitiation [10] ; l'échantillon, chauffé par haute fréquence, est fondu puis brassé électrodynamiquement sans contact avec un creuset ; il est ensuite coulé dans une lingotière en cuivre refroidie. Cette méthode évite toute contamination et assure une bonne homogénéité des alliages.

Nous avons représenté sur la figure 1 une coupe du four à électrolyse en phase solide. Une alimentation 600 ampères-4 volts, stabilisée à mieux de 10^{-4} fournit le courant nécessaire. Une électrode en cuivre, refroidie et coulissant sur des paliers en téflon, permet de

FIG. 1. — Schéma de l'appareil d'électrolyse en phase solide :

1. Echantillon.
2. Banc d'optique.
3. Pompage secondaire.
4. Traversées électriques.
5. Lunette pyrométrique.

compenser les dilatations de l'échantillon ; du mercure assure les contacts thermiques et électriques (Fig. 2). Une pièce en molybdène sert de liaison entre l'électrode en cuivre et l'échantillon et détermine le gradient thermique.

Nous mesurons les températures avec un pyromètre optique à radiation totale. Son étalonnage est obtenu par la variation de la résistivité de l'échantillon étudiée aux transformations de phase, afin de tenir compte des modifications du pouvoir émissif de l'état de surface. Le pyromètre, couplé à l'alimentation stabi-

FIG. 2. — Détail de l'électrode coulissante :

1. Échantillon.
2. Electrode en molybdène.
3. Rondelles ressorts de serrage.
4. Paliers en téflon.
5. Mercure.
6. Circulation d'eau.
7. Amenée de courant.

lisée, permet d'effectuer des paliers ou des descentes programmées de la température.

Les recuits se font soit sous vide, soit sous atmosphère de haute pureté.

TABLEAU I

*Analyse d'yttrium monocristallin
après électrolyse à 1 350 °C pendant 100 h*

Éléments	Analyse en p.p.m.		
	1 cm de la cathode	2 cm de la cathode	3 cm de la cathode
oxygène	800	1500	3000
azote	90	130	350
fluor	150	130	950
fer	3	10	260
nickel	1,6	6	27
cobalt	2,5	3	5
cuivre	60	95	130
sodium	90	7	8
magnesium	70	25	10
lanthane	8	9	8
gadolinium	6	10	13
terbium	0,6	0,6	0,3
holmium	0,2	0,3	0,2
erbium	0,6	0,8	0,8
thulium	10	15	5,5

3. Application à l'yttrium et aux métaux de terres rares. — L'échantillon cylindrique (8 mm de diamètre) d'yttrium polycristallin (99,5 %) est maintenu pendant une certaine d'heures à une température de 1 350 °C ; la densité de courant est de 10 A/mm². Après électrolyse l'échantillon est très brillant, seule l'anode est grisâtre et cassante du fait de la présence de Y₂O₃. Il est formé d'un grain monocristallin de 2,5 cm de long sur toute la section ; les taches de réflexion sur les clichés de Laüe sont particulièrement fines.

A titre indicatif, les résultats d'une analyse par spectrométrie de masse à étincelles à 1, 2 et 3 cm de la cathode sont portés dans le tableau I. Les atomes d'impuretés dans la matrice d'yttrium se polarisent sous l'action du champ électrique : les métaux plus électronégatifs que l'yttrium (Fe, Ni, Co, Cu) se dirigent vers l'anode alors que les métaux moins électronégatifs (Na, Mg) vont vers la cathode. Nous ne notons aucun déplacement des métaux de terres rares dont l'électronégativité est identique à celle de l'yttrium. Le mouvement de l'oxygène vers l'anode est particulièrement remarquable.

De la même façon nous avons obtenu, par un recuit de 1 300 °C pendant 100 h, un cristal de gadolinium de 20 mm de long et de 6 mm de diamètre. Le fait que les terres rares ne migrent pas dans l'yttrium, nous a également permis de préparer des cristaux de solution solide à faibles concentrations de terres rares, du type Y_{1-x}Dy_x.

4. Application au titane. — La grande réactivité du titane à haute température et l'existence d'une transformation BCC → HCP à 880 °C, rendent difficile l'obtention de monocristaux de titane par des méthodes traditionnelles. L'électrolyse en phase solide où les contacts chauds de l'échantillon avec l'appareillage sont très limités [11] nous a paru une méthode bien adaptée. La recristallisation primaire s'effectue dans la phase BCC, par un recuit d'une dizaine d'heures à 1 500 °C. Une descente lente de 3°/h permet le passage de la transformation de phase sans recristallisation secondaire. Les grains monocristallins de la phase hexagonale, d'environ 2 cm de long et 8 mm de diamètre ne présentent pas d'imperfection aux rayons X.

5. Conclusion. — L'électrolyse en phase solide, qui allie champ électrique et haute température, est donc un procédé efficace de purification et de recristallisation primaire. Les cristaux obtenus sont de très bonne qualité ; leur taille, dans notre cas, n'est limitée que par la section du barreau. La mise en œuvre de l'appareillage est simple. L'absence à haute température de contacts importants entre échantillon et appareillage, rend cette méthode particulièrement adaptée à la cristallogénèse des métaux réactifs. Outre les métaux étudiés, elle doit conduire à des résultats satisfaisants pour les métaux des groupes III B, IV B et V B de la table périodique.

Bibliographie

- [1] VERHOEVEN, J. D., *Met. Rev.* **8** (1963) 311.
 - [2] DE BOER, J. H., FAST, J. D., *Rec. Trav. Chim.* **59** (1940) 161.
 - [3] WILLIAMS, J. M., HUFFINE, C. L., *Nucl. Sci. Eng.* **9** (1961) 500.
 - [4] CARLSON, O. N., SCHMIDT, F. A., PETERSON, D. T., *J. Less Common Metals* **10** (1966) 1.
 - [5] MARCHANT, J. D., SHEDD, E. S., HENRIE, T. A., Report of investigations 6894, Bureau of Mines (USA).
 - [6] PETERSON, D. T., SCHMIDT, F. A., *J. Less Common Metals* **18** (1969) 111.
 - [7] PETERSON, D. T., SCHMIDT, F. A., *J. Less Common Metals* **29** (1972) 321.
 - [8] SCHMIDT, F. A., WARNER, J. C., *J. Less Common Metals* **13** (1967) 493.
 - [9] SCHMIDT, F. A., CARLSON, O. N., *J. Less Common Metals* **26** (1972) 247.
 - [10] BETHOUX, O., CORNUT, B., FERRARI, M., *Revue Phys. Appl.* **5** (1970) 865.
 - [11] MORIN, P., PERRIER DE LA BATHIE, R., à paraître.
-