Transitions polymorphiques “ ultra-rapides ” induites par la pression, dans les halogénures alcalins

A. Lacam, J. Peyronneau

► To cite this version:

A. Lacam, J. Peyronneau. Transitions polymorphiques “ ultra-rapides ” induites par la pression, dans les halogénures alcalins. *Revue de Physique Appliquée*, 1975, 10 (5), pp.299-304. 10.1051/rphysap:01975001005029900 . jpa-00243916

HAL Id: jpa-00243916

<https://hal.science/jpa-00243916>

Submitted on 1 Jan 1975

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
7.488

TRANSITIONS POLYMORPHIQUES « ULTRA-RAPIDES » INDUITES PAR LA PRESSION, DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS

A. LACAM et J. PEYRONNEAU

C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon-Bellevue, France

(Reçu le 10 mars 1975, révisé le 23 avril 1975, accepté le 29 avril 1975)

Résumé. — Il est possible d'obtenir, dans certaines conditions expérimentales, avec les halogénures alcalins, des transformations de phase qui s'effectuent par saccades. Au cours de ces dernières une quantité notable du solide change de phase en moins d'une milliseconde. Le taux de transformation a atteint et même dépassé 40 % lors d'expériences sur des monocristaux. Les produits en poudre ont un comportement similaire avec à-coups multiples de plus faible amplitude. Ces transitions *ultra-rapides* peuvent être provoquées par traitement thermique préalable du solide ou par hétérogénéité du milieu transmetteur. Une importante *surpression*, vis-à-vis de la pression d'équilibre thermodynamique des phases, est apparue comme une première condition nécessaire pour l'obtention de transitions ultra-rapides.

Abstract. — Ultra-high speed polymorphic transitions can be realized in alkali halides. These transitions occur with jumps during which, in the case of single crystalline samples, 40 % or more of the solid could be transformed in less than a milli-second. Powdered samples show the same behaviour but with many smaller jumps. A large *overpressure*, above the thermodynamic equilibrium value, appeared to be a necessary condition for this effect, which can be induced both by either a preliminary heat treatment or heterogeneity in the pressure transmitting medium.

1. Introduction. — Les transitions polymorphiques, induites par la pression, que présentent les halogénures alcalins, ont été considérées, jusqu'à présent, comme lentes. Lors de précédents travaux [1, 2] nous avons pu montrer que la vitesse de réaction pouvait varier dans de larges proportions en fonction de facteurs expérimentaux tels que : nature du milieu compresseur, microstructure de l'échantillon, processus opératoire, phénomène de mémoire, etc. Dans la présente étude, nous allons montrer dans quelles conditions il est possible d'obtenir des transitions par à-coups, que nous appelons *ultra-rapides*, pour lesquelles des fractions importantes du solide changent de phase dans des temps inférieurs à la milliseconde. De telles réactions ont déjà été signalées. Les plus connues sont celles du type martensitique et l'explosion de *dévittrification* des verres siliceux métastables. En outre, quelques auteurs [3, 4] mentionnent l'existence de transitions par à-coups mais, à notre connaissance, celles-ci n'ont qu'exceptionnellement fait l'objet d'une étude spécifique [5, 6].

Nous avons pu mettre en évidence des transformations ultra-rapides aussi bien en milieu de confinement isostatique que lorsque ce dernier était hétérogène. Les techniques utilisées, sensibles aux variations volumé-

triques, nous ont permis d'apprécier, à tous moments, le degré d'avancement de la transformation et d'en évaluer la vitesse.

2. Conditions expérimentales. — 2.1 APPAREILLAGES HAUTE PRESSION. — Les expériences en milieu hydrostatique ont été effectuées au moyen d'un dispositif classique piston/cylindre, celles en milieu solide avec une chambre à enclumes en X.

2.1.1 *Dispositif piston/cylindre.* — Il est du type classique à enceinte multifrettes. Une presse à colonnes (Fig. 1), délivrant une poussée de 120 t, fournit la pression primaire.

L'alésage utile du cylindre est de 20 mm. La course du piston mobile avoisine 100 mm. La chambre est fermée à sa partie supérieure par un obturateur fixe muni de quatre entrées de courant.

L'étanchéité est assurée, en ce qui concerne l'obturateur fixe, par un empilage mécanique supportant un joint torique et pour les passages électriques par des portées cône sur cône. A la partie inférieure de l'enceinte se situe le piston mobile dont les déplacements produisent la pression de confinement.

L'appareil est utilisable, à la température ambiante,

jusqu'à des pressions de 28 kbar. Le milieu compresseur peut être gazeux ou liquide. Dans toutes nos expériences nous avons employé un mélange équimoléculaire des isomères du pentane.

FIG. 1. — Schéma de principe du dispositif piston/cylindre.

1. — Compresseur. 2. — Pot primaire. 3. — Piston primaire. 4. — Piston multiplicateur. 5. — Piston mobile haute pression. 6. — Manomètre de contrôle de la pression primaire. 7. — Enceinte multifrettes. 8. — Chambre expérimentale.

Les pressions sont mesurées au moyen de jauges résistantes en manganine placées directement dans le liquide transmetteur. Les variations de résistances sont évaluées avec un pont d'extensiométrie Philips type 9308. Un pont de Kelvin E. S. I., ayant une résolution de $10^{-5} \Omega$, permet les mesures absolues. D'une manière générale, deux jauges indépendantes sont affectées à ces déterminations.

Les déplacements sont mesurés par un capteur inductif préalablement étalonné avec des cales Johnson et dont la linéarité a été vérifiée par le même moyen.

Les capacités sont déterminées avec un pont automatique à sortie analogique qui permet de suivre et d'enregistrer en continu les variations de ce paramètre.

2.1.2 Chambre à enclumes en X. — Ce dispositif, à joints extrudables, est l'une des variantes des *Belts*. Il se différencie de ces derniers par la forme des enclumes (Fig. 2) qui présentent une géométrie globale, par rapport à la chambre annulaire, s'apparentant à un X.

L'étanchéité est assurée par des pièces usinées et ajustées en pyrophyllite. Les diverses connexions électriques, reliant l'intérieur de la cellule aux appareils de mesure, passent au travers de ces joints.

L'ensemble permet d'atteindre des pressions allant

FIG. 2. — Schéma de principe de la chambre à enclumes en X. A et B. Pistons. C. Enceinte annulaire. D. Embase.

jusqu'à 60 kbar, conjointement avec des températures de l'ordre de 800 °C.

Un étalonnage préalable est effectué pour repérer la pression de travail par rapport à la poussée. Pour ce faire on utilise les points fixes de pression suivants :

Bi-II à $25,5 \pm 0,06$ kbar
 TlII-III à $36,7 \pm 0,3$ kbar
 BaI-II à 55 ± 2 kbar .

Ces points sont détectés à partir de mesures de résistance électrique. La pression primaire est évaluée d'une part avec un manomètre Heisse (précision 10^{-3}) et suivie, d'autre part, en continu et mesurée avec une jauge en manganine insérée dans le circuit hydraulique de la presse.

2.2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Deux méthodes différentes ont été employées. La première, dite par *discontinuité volumétrique*, a été utilisée en milieu compresseur fluide, la seconde, par *capacité*, en transmetteur solide.

2.2.1 Méthode par discontinuité volumétrique. — Dans nos conditions expérimentales, une jauge est placée directement dans le fluide compresseur. Elle permet de suivre les variations de pressions provoquées par les déplacements imposés et connus du piston

mobile. La pression générée suit, en général, une loi monotone qui traduit, en première approximation, les compressibilités des corps en expérience. En revanche, lors de la transition on observe une *discontinuité* dans le diagramme. Celle-ci est due à la variation de volume qui accompagne la transformation. Pour les solides étudiés la transition, est réversible mais s'accompagne d'un effet d'hystérésis vis-à-vis de la pression.

2.2.2 Méthode capacitive. — La méthode précédente n'étant pas compatible avec l'appareillage fonctionnant en transmetteur solide, nous avons été amenés à lui adapter la méthode capacitive. Cette dernière, déjà utilisée [7, 8] dans des conditions différentes des nôtres, permet de relier les variations de volume de l'échantillon à celles de la capacité d'un condensateur plan dont il constitue le diélectrique. La capacité du condensateur ainsi réalisé est donnée par la relation classique suivante :

$$C = K \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S}{d}$$

K et ϵ_0 étant respectivement la constante diélectrique du solide et la permittivité du vide. S est la surface des armatures et d la distance qui les sépare.

La capacité dépend donc de deux variables liées à la pression : K et d , ceci dans la mesure où S peut être maintenue fixe par l'emploi d'armatures peu compressibles. En cours d'expérience, au début K et d varient relativement peu et de manière monotone, puis lors de la transformation, tous deux présentent des variations importantes. En général, les effets s'additionnent et contribuent à provoquer la discontinuité que l'on observe sur les diagrammes capacité/pression. Les résultats bruts, ainsi obtenus, sont quantitativement inexploitable si l'on ne connaît pas la loi que suit l'une des deux variables. Toutefois, la méthode présente l'avantage de traduire en continu l'évolution d'un phénomène se produisant à l'intérieur d'un dispositif fonctionnant en milieu solide, pour lequel les moyens d'investigation *in situ* sont très peu nombreux. Par voie de conséquence on a accès à la cinétique de la transition. La méthode serait également utilisable en milieu liquide dans la mesure où l'on peut éviter toute pénétration du liquide dans la cellule expérimentale.

2.3 LES ÉCHANTILLONS. — Il a été fait appel aux divers halogénures du rubidium et du potassium à l'exclusion des fluorures. D'après nos résultats préliminaires [1, 2] il ressort que tous les composés d'une même série ont des comportements très voisins, avec toutefois de légères différences entre les deux séries. Les conclusions que l'on peut tirer de l'étude de l'un d'entre eux s'appliquent à la série correspondante.

Pour les mesures en milieu liquide nous avons utilisé des produits en poudre ayant des puretés de 99,5 et 99,95 %. Chaque expérience portait sur environ 20 g de produit. La poudre était contenue dans un récipient perméable et souple qui assurait une bonne

pénétration du liquide et évitait le compactage à la décompression. Dans ces conditions on peut admettre que chaque grain est totalement indépendant. Les traitements thermiques étaient effectués sur les poudres prises à l'état brut. Elles étaient ensuite utilisées dans les conditions précitées.

Les études sur monocristaux ont été faites sur KBr. Les échantillons étaient des cylindres, dont la base est perpendiculaire au plan de clivage, ayant une hauteur de 25 mm pour un diamètre de 15 mm. Chacun d'eux nous est fourni recuit et poli par le fabricant.

Pour les mesures capacitives, les échantillons sont obtenus par compactage dans une matrice permettant de réaliser un vide préalable avant l'opération. Ce processus permet d'éliminer la plus grande partie des gaz occlus dans la poudre et d'obtenir des pastilles pratiquement transparentes.

3. Résultats expérimentaux. — Les buts recherchés étaient de déterminer les influences possibles du milieu compresseur et de la texture des échantillons sur la cinétique des transitions polymorphiques. Les résultats suivants ont été obtenus :

3.1 PRODUITS EN POUDRE. CONFINEMENT HYDROSTATIQUE. — Dans un tel milieu de confinement et dans les conditions d'utilisation précitées des poudres, la transition apparaît généralement comme très progressive. Le cycle d'hystérésis revêt l'allure qu'illustre la figure 3. On y observe un effet de *rétopression* bien

FIG. 3. — Cycle d'hystérésis de RbCl brut.

marqué qui traduit une accélération importante de la croissance de la phase nouvelle. Il en résulte une variation de volume du solide plus rapide et opposée à celle que produit le déplacement du piston. Il est à noter que la rétopression subsiste quelle que soit la vitesse opératoire, c'est donc un effet spécifique des transitions observées dans nos conditions d'expériences.

Par ailleurs, si ces mêmes produits sont soumis, avant expériences, à des températures de l'ordre de 350 °C, pendant plus d'une heure, la cinétique se trouve profondément modifiée. La transformation s'effectue par à-coups brusques accompagnés de claquements sonores brefs et intenses, audibles à plusieurs mètres de l'enceinte expérimentale. La figure 4 montre

la forme que prend alors le cycle d'hystérésis. Comme on peut le remarquer ces à-coups correspondent à des chutes de pressions de plusieurs dizaines de bar. Jusqu'à présent ces saccades ultra-rapides n'ont été observées que pendant la compression. Dans la plupart de nos expériences, le volume du solide n'est que le cinquième de celui du liquide; il est donc bien évident que le phénomène serait très amplifié avec un transmetteur solide.

FIG. 4. — Cycle d'hystérésis de RbCl après traitement thermique.

L'analyse des résultats expérimentaux montre que la largeur de l'effet d'hystérésis est fonction, à une température donnée, du temps d'application du traitement thermique et que les à-coups ne sont observés que dans la mesure où la surpression, vis-à-vis de l'équilibre thermodynamique des phases, est importante.

Une première analyse des à-coups à l'oscilloscope montre que la durée du phénomène est inférieure à la milliseconde. Une étude plus poussée, faisant appel à des détecteurs électroniques à larges bandes, doit permettre de déterminer ces temps avec une plus grande précision.

3.2 MONOCRISTAUX EN MILIEU HYDROSTATIQUE. — Toutes nos expériences ont été faites avec des monocristaux de KBr de même provenance et ayant une géométrie identique. Dans tous les cas nous avons obtenu une transformation débutant par un à-coup très important se situant à une pression relativement reproductible. Cet à-coup entraîne une chute de pression de plusieurs centaines de bar (500 à 700) et s'accompagne d'un claquement sonore de forte intensité. Le phénomène observé avec les produits en poudre se trouve considérablement amplifié. L'analyse des enregistrements expérimentaux fait ressortir que, dans la majorité des cas, plus de 40 % du solide ont été transformés pendant l'à-coup. Comme pour les poudres, la chute de pression s'est produite en moins d'une milliseconde et n'est observable qu'à la compression.

La figure 5 montre l'allure du cycle d'hystérésis obtenu avec monocristaux. On peut voir qu'après la brusque variation de volume, qui se traduit dans le

diagramme par une chute de pression importante, la transition ne reprend que lorsque la pression de confinement est redevenue supérieure à celle qui a provoqué l'amorçage de l'à-coup. La transformation se poursuit ensuite progressivement.

FIG. 5. — Monocristal de KBr. Transition ultra-rapide.

Les échantillons récupérés après expérience ont toujours même géométrie et même apparence globale mais présentent des fissures internes visibles par transparence. Ces dernières sont orientées suivant trois directions orthogonales qui rappellent la symétrie cubique du cristal. Compte tenu de la taille cristallographique du cristal, elles sont respectivement parallèles aux faces et à la génératrice du cylindre. La figure 6, qui est la photographie de l'échantillon prise

FIG. 6. — Photographie par transparence d'un monocristal de KBr après expérience.

par transparence, la base du cylindre étant parallèle à la source lumineuse, montre la disposition des fissures. Sans préjuger, dans l'état actuel de nos recherches, de leurs origines exactes, on peut les attribuer, provisoirement, à des ruptures par cisaillement. Elles s'expliqueraient par des contraintes locales se développant pendant l'à-coup.

3.3 PRODUITS EN POUDRE COMPRIMÉS DANS UN MILIEU NON HYDROSTATIQUE. — Le but principal de ces expériences était de dégager une éventuelle influence de l'hétérogénéité du milieu transmetteur sur la cinétique de la transformation.

Le fait que l'ensemble sous pression soit totalement solide constitue un handicap pour caractériser et suivre l'évolution de la transition. Ainsi, les pressions ne peuvent être évaluées qu'à partir de la poussée. Il en résulte une diminution de la précision et de la sensibilité des mesures.

Les expériences ont porté sur des produits *bruts* et sur des matériaux ayant subi des traitements thermiques. Seule la méthode capacitive a été employée de manière systématique. En début de transition nous avons observé de brusques variations de capacité quel que soit le type de produit utilisé. La réaction se développait en saccades brusques. Ces dernières ne sont imputables qu'au comportement du solide, car dans des conditions de pression identiques aucune saccade n'apparaît avec des matériaux ne présentant pas de polymorphisme.

La figure 7 montre un cycle d'hystérésis capacité/pression. Les saccades ne sont observées, comme précédemment, que durant la compression.

FIG. 7. — Diagramme capacité/pression de RbCl en milieu compresseur solide.

Une différence de comportement des produits *bruts* se manifeste selon la nature du milieu de confinement. En milieu hydrostatique la transition est progressive alors que des saccades ont lieu avec un transmetteur solide. L'hétérogénéité du milieu apparaît comme une autre cause possible des transitions ultra-rapides.

4. Discussion des résultats. — Expérimentalement nous avons pu montrer que les halogénures alcalins,

bruts de traitement thermique, présentent, en général, un cycle d'hystérésis avec effet de *rétropression* net [1, 9]. Si, comme antérieurement [10, 11, 12], nous admettons que la germination de la phase nouvelle est stoppée dès que cet effet apparaît, l'évolution de la transition n'est plus alors tributaire que de la croissance des germes déjà activés à ce moment. La *rétropression* est donc imputable à une accélération de la croissance. Son amplitude est, par ailleurs, liée directement au rapport des volumes liquide et solide en présence. Elle sera d'autant plus importante que la compressibilité du milieu transmetteur sera faible. Par conséquent, aux limites, en milieu totalement solide, la *rétropression* pourrait conduire à des transitions s'apparentant aux transformations du type ultra-rapide. Elle apparaît donc comme étant l'un des processus de base à l'origine de ces dernières.

La première conséquence expérimentale des traitements thermiques préalables est un élargissement significatif de la largeur du cycle d'hystérésis. La résultante est un accroissement de la *surpression* nécessaire à l'amorçage de la réaction. Nos expériences préliminaires [1] avaient mis en évidence un tel comportement en montrant les influences respectives du recuit et de la trempe thermique. Un traitement encore plus poussé en température et en temps d'application conduit à un nouvel élargissement, puis à des transitions par saccades. Une *surpression* importante apparaît comme l'une des causes nécessaires à la production de transitions du type ultra-rapide.

Il est vraisemblable d'envisager, d'une manière classique, que les traitements thermiques agissent sur le nombre et l'énergie propre des sites potentiels de germination présents initialement dans le solide. Le maintien en température entraîne une migration et un regroupement des impuretés vers les dislocations qui peuvent elles-mêmes se combiner. Il en résulte une diminution du nombre total des sites et de l'énergie globale de l'échantillon. Par voie de conséquence, la nucléation nécessitera un apport supplémentaire d'énergie externe pour compenser celle qui a été libérée. La *surpression* sera donc d'autant plus importante que la mise en température aura été plus efficace. Ces hypothèses expliquent, à la fois, l'élargissement de l'effet d'hystérésis et l'importance que revêtent la température et la durée du traitement.

Pour les monocristaux, les considérations précédentes restent valables. En effet, le recuit soigneux dont ont fait l'objet les échantillons correspond à un maintien prolongé en température suivi d'un retour lent à l'ambiance. Les conditions thermiques requises pour obtenir une importante *surpression* ont donc été réunies.

Reste le cas des poudres comprimées en solide. L'ensemble sous pression est alors très hétérogène. Ainsi, la transmission des efforts est assurée partiellement par les grains de l'échantillon. Au niveau des contacts ils seront soumis à des *surpressions* locales qui vont créer des contraintes mécaniques. Ces sur-

pressions locales viennent s'ajouter à la pression de confinement de sorte que, toutes choses étant égales, la transition doit débiter pour une *surpression* apparemment plus faible que celle que l'on a en milieu hydrostatique. C'est effectivement ce que nous avons observé. Par conséquent, les contraintes mécaniques peuvent contribuer à l'apparition des transitions ultra-rapides.

5. Conclusions. — De l'ensemble de nos expériences, il ressort que les traitements thermiques préalables des échantillons et les contraintes mécaniques non réparties auxquels ils peuvent être soumis conduisent à des transformations du type *ultra-rapide*. Lorsque ce phénomène est observé il y a, dans tous les cas, une surpression importante. Cette dernière apparaît donc comme une condition nécessaire à la production des transitions ultra-rapides.

Il faut également remarquer que certaines analogies semblent exister entre les transformations martensitiques et celles que l'on obtient avec les halogénures alcalins ayant subi des traitements thermiques préalables.

De plus, il faut souligner que les à-coups, observés aussi bien avec des monocristaux qu'avec des produits en poudre, ne se produisent que pendant la compression. Une analyse fine de ces phénomènes aléatoires est indispensable pour mieux en préciser le mécanisme.

Par ailleurs, la mise en évidence de transitions ultra-rapides, avec des corps dont la cinétique était réputée lente, et la connaissance de certaines conditions dans lesquelles elles peuvent se produire, seront précieuses, malgré la différence des matériaux mis en jeu, pour discuter le rôle controversé des transformations de phase dans la genèse des tremblements de terre.

Bibliographie

- [1] LACAM, A. et PEYRONNEAU, J., *J. Physique* **34** (1973) 1047-1054.
- [2] PEYRONNEAU, J. et LACAM, A., *Bulletin du B. N. M.*, n° 15 (1974) 21.
- [3] DANIELS, W. B. et SKOULTCHI, A. I., *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 1247-1250.
- [4] SAMARA, G. A. et CHRISMAN, W. L., *Symposium on Accurate Characterization of the high pressure Environment* (N. B. S. Special Publication 326) 243.
- [5] LIVSHITZ, L. D., RYABININ, Yu. N., LARIANOV, L. V. et ZVEREV, A. S., *Sov. Phys. JETP* **28** (1969) 612.
- [6] LIVSHITZ, L. D., LARIANOV, L. V. et RYABININ, Yu. N. *Izv. Acad. Sci. URSS. Ser. Fiz. Zemly*, n° 11 (1972) 28.
- [7] WHALLEY, HEALH, J. B. R. et DAVIDSON, D. W., *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 2362.
- [8] GIARDINI, A. A. et SAMARA, G. A., ASME Publication n° 64-WA/PT-10.
- [9] LACAM, A. et PEYRONNEAU, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **273B** (1971) 997.
- [10] LACAM, A., PEYRONNEAU, J. et LELIWA KOPYSTYNSKI, J., *J. Physique* **34** (1973) 1055.
- [11] LACAM, A., PEYRONNEAU, J. et LELIWA KOPYSTYNSKI, J., *J. Physique* **35** (1974) 287.
- [12] LELIWA KOPYSTYNSKI, J., PEYRONNEAU, J. et LACAM, A., *J. Physique* **35** (1974) 609.