

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD — LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE (mention Sciences)

PAR

Raymond FAVRE**MISE AU POINT D'UN FOUR A BOMBARDEMENT
ELECTRONIQUE - ETUDE DES DIBORURES DE
TITANE, DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM**

soutenu le 24 avril 1971 devant la Commission d'Examen

MME J. CUEILLERON	Président
E. BONNIER	} Examinateurs
J. BOUSQUET	
H. PASTOR	
F. THIÉVENOT	

LNF
NSA

INIS B 23

imp.
INIS

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD — LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE (mention Sciences)

PAR

Raymond FAVRE

MISE AU POINT D'UN FOUR A BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE - ETUDE DES DIBORURES DE TITANE, DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM

soutenu le 24 avril 1971 devant la Commission d'Examen

MM. J. CUEILLERON	Président
E. BONNIER	} Examinateurs
J. BOUBQUET	
H. PASTOR	
F. THEVENOT	

LYON
ASSOCIATION TYPOGRAPHIQUE LYONNAISE
87 bis, cours Tolstol - Villeurbanne

1971

X

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M.R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>UNITES</u>	<u>DIRECTEURS</u>
U.E.R. Médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharma- ceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Con- férences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
Institut Régional d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur J. CHANEL
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur L. FEUVRAIS
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire général : M. N...

A ma Femme,

A mon Fils,

A mes Parents,

A tous ceux qui me sont chers.

X

*A Monsieur Jean CUEILLERON
Professeur à l'Université Claude Bernard
de LYON,*

*hommage de profond respect et de
vive gratitude.*

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie minérale (associé au C.N.R.S. n° 116) de l'Université Claude Bernard de LYON, sous la direction de Monsieur Le Professeur J. CUEILLERON.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici toute notre reconnaissance à ce Maître dévoué pour ses conseils fructueux et ses encouragements, qu'il n'a cessé de nous prodiguer et pour le soin qu'il a pris de notre formation scientifique.

Que Monsieur Le Doyen E. BONNIER de La Faculté des Sciences de GRENOBLE trouve ici l'expression de nos très vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de ce Jury.

Monsieur Le Professeur J. BOUSQUET a bien voulu examiner ce travail, qu'il reçoive ici l'assurance de notre vive gratitude.

Nous remercions Monsieur H. PASTOR de La Société UGINE-CARBONE à GRENOBLE qui a bien voulu participer au Jury de cette thèse.

Nous avons conscience de tout ce que nous devons à Monsieur F. THEVENOT, Maître-Assistant à l'Université Claude Bernard de LYON qui nous a très efficacement guidé, tout au long de notre travail.

Nous remercions Monsieur Le Professeur J. TOUSSET dans le laboratoire duquel les analyses par activation et de spectrométrie de masse à étincelles ont été faites.

X

Nous exprimons notre reconnaissance à Mademoiselle CZARNUL et Monsieur MEYER d'Ugine-Carbone qui ont accepté d'effectuer des dosages de gaz dans nos produits.

Nos remerciements vont également à Monsieur GANIVET, Chef du laboratoire de purification chimique du plutonium, DDEC - SFER - LPC, 13 - CADARACHE, pour les dosages du carbone.

Nous savons gré à Messieurs PATTORET et PERAKIS, du laboratoire du Professeur BONNIER à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de GRENOBLE, de leurs identifications de sous-oxyde de bore par spectrométrie de masse.

Enfin, nous sommes très reconnaissants à la Société ALCATEL à ANNECY et en particulier à Messieurs LEBRUN et AVALE pour les conseils techniques qu'ils nous ont apportés lors du montage de notre installation.

Que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

|

PLAN DE LA THESE

INTRODUCTION..... 5

PREMIERE PARTIE

Mise au point d'un four à bombardement électronique

Chapitre I - Historique..... 9

Chapitre II - Généralités..... 11

Chapitre III - Principe du canon Pierce..... 15

- 1. Principe
- 2. Energie disponible
- 3. Bilan thermique et électronique
- 4. Principaux avantages du chauffage par bombardement électronique.

Chapitre IV - Alimentation électrique du canon à électrons Alcatel CF 2..... 19

- 1. Les différents organes constituant le canon
- 2. Alimentation électrique.

Chapitre V - Les dispositifs de pompage..... 23

- 1. Dispositif de pompage canon
- 2. Dispositif de pompage de l'enceinte de travail
- 3. Fonctionnement du circuit vide de l'enceinte.

Chapitre VI - Asservissement de l'installation, Sécurités et circuits..... 27

- 1. Généralités
- 2. Circuit pneumatique
- 3. Circuit hydraulique de refroidissement
- 4. Circuit électrique
- 5. Résumé des Sécurités.

Chapitre VII - L'enceinte de travail et les supports de l'échantillon..... 33

- 1. L'enceinte de travail ou four
- 2. Les supports de l'échantillon
 - a) Le creuset fixe
 - b) La lingotière mobile.

Chapitre VIII - Détermination des températures..... 41

DEUXIEME PARTIE

Fusion et purification d'éléments réfractaires

Chapitre I - Rappels sur les principes fondamentaux de l'évaporation sous vide..... 45

Chapitre II - Résultats expérimentaux..... 49

1. Purification du zirconium
2. Fusion du bore

TROISIEME PARTIE

Les diborures de titane, zirconium et hafnium

Chapitre I - Généralités..... 57

1. Applications générales
2. Méthodes de préparation
3. Méthode de préparation étudiée
4. Etude thermodynamique de la réaction de préparation des borures
5. Identification expérimentale du sous-oxyde de bore formé par chauffage du mélange $TiO_2-4 B$.

Chapitre II - Analyses..... 67

1. Dosages chimiques
2. Dosages des impuretés.

Chapitre III - Préparation des diborures..... 69

1. Préparation des borures à partir de la réaction $MO_2 + 4 B \rightarrow MB_2 + B_2O_2$
2. Préparation des borures en présence de carbone
3. Préparation de pièces de borures.

Chapitre IV - Quelques propriétés des diborures de titane, zirconium et hafnium..... 77

1. Stabilité sous vide
2. Oxydation à l'air
3. Spectrophotométrie infra-rouge
4. Relation entre les paramètres cristallins et la présence d'oxygène dans le diborure de titane

<u>Conclusions générales</u>	83
<u>Bibliographie</u>	85

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

En France, les premières véritables applications du bombardement électronique à la métallurgie datent de 1954. Ce mode de chauffage intéressant a été très peu utilisé jusqu'à ce jour en chimie. Aussi nous avons mis au point un four à bombardement électronique afin d'étudier des composés très réfractaires.

Dans la première partie de ce travail nous exposerons la mise au point technologique de notre installation.

Afin de tester notre four, nous avons mis en oeuvre une application classique du bombardement électronique, la fusion d'éléments réfractaires comme le bore et le zirconium, et la purification de ce dernier métal. Ce travail préliminaire constitue la deuxième partie de notre exposé.

Ensuite, nous avons préparé, par réduction par le bore des dioxydes métalliques correspondants, les diborures de titane, de zirconium et de hafnium. Ces composés, qui sont très étudiés actuellement, constituent des matériaux intéressants pour la technologie industrielle moderne. (1)

Nous avons mis au point de délicats problèmes d'analyse et nous avons précisé quelques propriétés physicochimiques de ces combinaisons. L'ensemble de cette étude sur les diborures constituera la dernière partie de ce travail.

P R E M I E R E P A R T I E

MISE AU POINT D'UN FOUR A BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE

Chapitre I HISTORIQUE (5)

Le chauffage par bombardement électronique repose sur le principe de la transformation de l'énergie cinétique des électrons en énergie calorifique lors de leur collision avec le matériau bombardé.

L'idée d'utiliser un tel moyen de chauffage est relativement ancienne, mais elle n'a pu être exploitée qu'assez récemment car les difficultés techniques rencontrées ont retardé son application industrielle.

En 1879, CROOKES fondait déjà du platine en utilisant un faisceau cathodique.

En 1905, VON PIRANI prenait un brevet décrivant un appareillage permettant la fusion du tantale à l'aide de rayons cathodiques.

En 1913, BIRNBRAUER et TIEDE effectuèrent ainsi la décomposition du carbure de calcium.

En 1934, TROMBE en France purifia et isola les métaux du groupe des terres rares à l'aide d'un faisceau cathodique.

En 1954, en France STOHR (C.E.A. Saclay) envisage et expérimente l'application du bombardement électronique au soudage.

Actuellement les progrès réalisés en technique du vide et en électronique permettent la réalisation de fours industriels de puissance très élevée (1000 kW).

Chapitre II GENERALITES

Le bombardement électronique fait appel à différentes techniques, telles que le vide, l'optique électronique, l'électromagnétisme. La figure 1 résume les tenants et les aboutissants du bombardement électronique (4h). Ses applications sont assez étendues dans le domaine de la métallurgie (fusion, purification, préparation d'alliages), pour l'évaporation de films; la soudure (aussi bien de métaux variés que de matériaux réfractaires, tels que certains oxydes)... Citons par exemple pour les utilisations classiques (4, 5, 6, 7, 42, 44, 51, 56, 57, 60, 65, 66, 80, 81).

Il existe deux types de canons à électrons :

- 1) canon à cathode émissive annulaire.
- 2) canon à faisceau focalisé de type Pierce.

C'est ce dernier type que nous utilisons. Il s'agit d'un canon ALCATEL CF 2 d'une puissance de 10 kW.

La photo ci-après donne une vue d'ensemble de l'installation que nous avons réalisée.

On note :

a) en haut à droite, le canon vertical, source électronique.

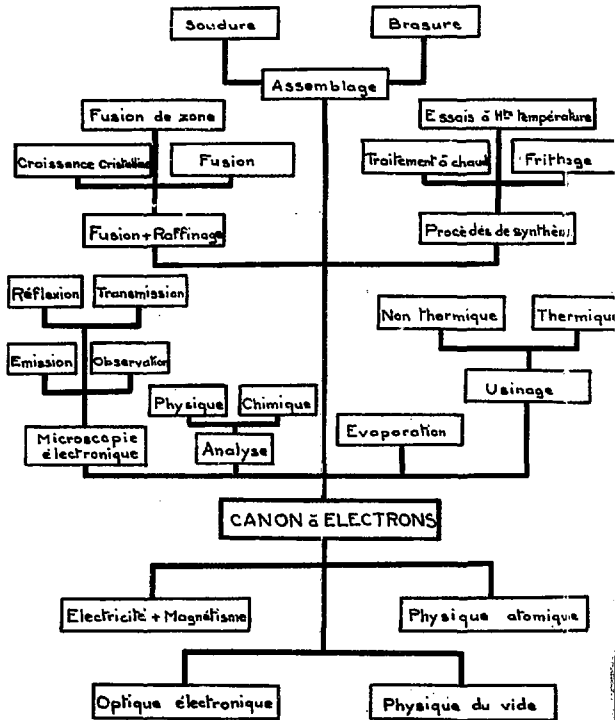
b) en dessous, à droite, l'enceinte de travail, munie de larges ouvertures, pleines (tapes) ou transparente (hublot).

c) à droite du four, le système de translation d'une lingotière mobile.

d) à l'intérieur du bâti, les systèmes de pompage primaire et secondaire séparés du canon et de l'enceinte.

e) à gauche, l'armoire de commande de l'installation et le pyromètre optique destiné au repérage des températures.

Comment fonctionne un canon à électrons ?



Représentation schématique des applications du bombardement électronique

Fig.1 (d'après 4b)



Chapitre III PRINCIPE DU CANON PIERCE

1) Principe

La figure 2 donne le schéma de principe du canon Pierce.

Un canon est constitué par une cathode émettant des électrons dans un champ électrique accélérateur capable de communiquer une énergie cinétique aux électrons tout en assurant une certaine ordonnance de leurs trajectoires. La réalisation d'une grande finesse de spot est obtenue par la production d'un champ magnétique permettant l'obtention d'un spot de ϕ 2 mm à 320 mm de distance (ces chiffres sont valables pour le canon Alcatel type CF 2).

La cathode (B) et les pièces métalliques qui l'entourent Wehnelt (C) sont portées à un potentiel négatif par rapport à la pièce anodique (D) portée au potentiel de la terre.

Les canons Alcatel du type Pierce ont une cathode à chauffage indirect par bombardement électronique ; en fait, on a deux canons successifs. Cette disposition permet de réaliser une cathode massive en tungstène, de forme précise et relativement invariable.

L'ensemble de l'installation est maintenue sous vide secondaire (10^{-6} torr = 133.10^{-6} Pascal).

2) Energie disponible

Les électrons (n nombre par unité de temps, masse m, charge e, vitesse v) qui ont été accélérés sous la tension V entre la cathode et l'anode traversent un diaphragme, et pénètrent, en n'étant plus accélérés, dans l'enceinte de travail maintenue sous vide, où ils viennent frapper la surface du corps à chauffer. Leur énergie cinétique W est transformée en chaleur (2,4,5,42)

$$W = n \frac{1}{2} m v^2 = n e v$$

La puissance disponible sera $W = \frac{VI}{4,18}$ en cal sec⁻¹

En focalisant le faisceau d'électrons, grâce à la lentille magnétique, sur la surface S, on peut atteindre des puissances spécifiques $\frac{W}{S}$, donc des températures, très élevées.

Par exemple, (2) avec un canon d'une puissance de 10 kW et un impact de 0,4 mm de diamètre, on a

$$\frac{W}{\frac{\pi D^2}{4}} = \frac{10^4}{1,2 \cdot 10^{-3}} = 8 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$$

3) Bilan thermique et électronique (3)

En régime permanent l'énergie fournie sous forme d'énergie électrique W_e , se retrouve sous différentes formes :

- l'énergie W_1 perdue par le corps chauffé par conduction vers le creuset. Si d est le débit de l'eau de refroidissement et Δt l'échauffement, on a :

$$W_1 = d \Delta t$$

- l'énergie W_2 perdue par le corps chauffé par rayonnement thermique de sa surface libre S. La loi de Stefan donne :

$$W_2 = \sigma \epsilon_T S T^4$$

σ constante de Stefan Boltzmann :

$$5,7 \cdot 10^{-12} \text{ W.cm}^{-2} (\text{°K})^{-4}$$

ϵ_T pouvoir émissif total du corps

S surface émissive en cm²

T température superficielle en °K.

- l'énergie dissipée par la faible vaporisation du corps chauffé W_3 .

- l'énergie emportée par l'atmosphère résiduelle de l'enceinte W_4 .

En général, W_3 et W_4 sont négligeables et le rendement énergétique est de 100 p. 100 (pour des tensions accélératrices

de l'ordre de 10 kV). Par ailleurs, 40 % des électrons sont réémis par la surface chauffée par rétrodiffusion avec une énergie pratiquement nulle.

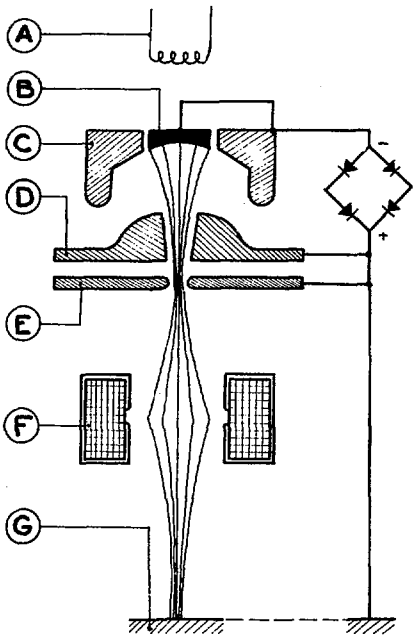
4) Principaux avantages du chauffage par bombardement électronique.

Le rendement énergétique et la densité d'énergie sont très élevés, l'enceinte est maintenue sous un vide de l'ordre de 10^{-4} torr, la vitesse de chauffage est facilement contrôlée, le corps à chauffer est placé dans un creuset de cuivre refroidi par circulation d'eau rigoureusement inerte vis-à-vis des échantillons traités.

L'ensemble de ces avantages fait que le bombardement électronique constitue un moyen de chauffage puissant, très propre et sans inertie thermique.

Après ces généralités nous abordons l'étude technologique de l'installation que nous avons mise au point.

--|--



- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| A Filament de chauffage | E Diaphragme |
| B Cathode | F Lentille magnétique |
| C Wehnelt | G Terre (creuset) |
| D Anode | |

Schéma de principe du canon "Pierce"

Fig. 2

Chapitre IV ALIMENTATION ELECTRIQUE DU
CANON A ELECTRONS ALCATEL CF 2

Nous examinerons successivement le canon proprement dit, puis son alimentation électrique.

1) Les différents organes constituant le canon

Sur la figure 3 on peut distinguer :

- les pots haute tension (A), garnis de graisse, qui permettent la jonction avec les câbles d'arrivée.
- l'ensemble cathodique (C) qui se décompose en porte filament, isolateur (B), cathode.
- l'anode (F), au potentiel de la terre.
- le diaphragme (D) ou vanne pneumatique d'isolement télécommandée.
- l'optique de concentration magnétique (E).

2) Alimentation électrique

La puissance est réglable de 6 W à 10 kW par variation continue de la tension d'accélération de 3 kV à 60 kV.

Cette tension est fournie par un transformateur haute tension triphasé associé à un redresseur sec. Un autotransformateur alimente le primaire du transformateur haute tension et permet le réglage de la tension d'accélération.

La figure 4 représente le schéma de cette alimentation ; pour simplifier nous n'avons considéré qu'une seule phase, mais en réalité les trois phases sont transformées et redressées.

Sur la figure 4 on peut distinguer :

- (1) Alimentation du filament de chauffage.
- (2) Mesure de l'intensité du courant de bombardement

entre filament et cathode ; permet d'ajuster le chauffage de la cathode pour obtenir le régime de charge d'espace défini ci-après.

(3) Indication en % de la tension du réseau, de la tension au primaire du transformateur H.T. Permet de repérer un réglage de tension à vide.

(4) Mesure du courant d'excitation de l'optique de concentration.

(5) Mesure de l'intensité dans le faisceau.

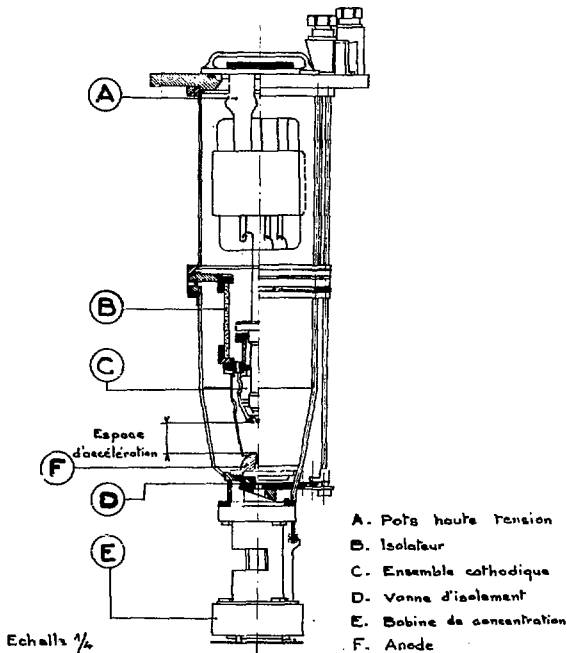
(6) Mesure de la tension d'accélération.

Le fonctionnement dit en régime de charge d'espace signifie qu'en pratique l'intensité du flux électronique ne dépend que de la tension d'accélération et non de la température de la cathode, on a : $I = PV^{\frac{3}{2}}$

La pervéance P, comparable à une conductance, ne dépend que de la géométrie du canon. Elle fixe la loi de variation de I et W en fonction de V.

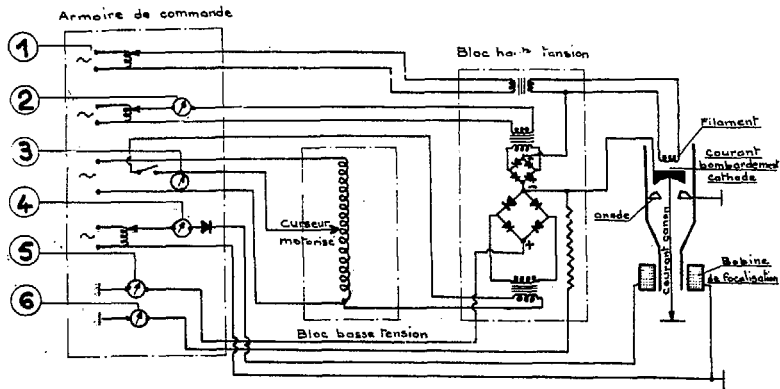
La puissance du faisceau $W = VI = PV^{\frac{5}{2}}$ se règle par la tension d'accélération.

L'ensemble de l'installation de bombardement électronique devant fonctionner sous vide, il a fallu réaliser des enceintes avec des dispositifs de pompage appropriés.



Canon CF2 (d'après schéma "Alcatel")

Fig. 3



Alimentation électrique du canon "Fierce" (D'après schéma "Alcatel")

Chapitre V LES DISPOSITIFS DE POMPAGE

Le canon est monté dans une enceinte à vide pompée séparément (pression $< 1.10^{-4}$ torr). Ce dispositif a pour avantage de maintenir une pression pratiquement constante dans l'enceinte canon quelle que soit la pression dans l'enceinte de travail jusqu'à 10^{-1} torr et il permet notamment de mettre l'enceinte de travail à la pression atmosphérique tout en maintenant le canon sous vide.

La séparation des pompages donne une plus grande souplesse à l'installation. La différence de pression qui existe entre le four et le canon est compensée par une grande vitesse de pompage, l'orifice muni d'un diaphragme séparant les deux atmosphères étant très réduit.

Nous utilisons du matériel Alcatel.

1) Dispositif de pompage canon

L'ensemble du dispositif de pompage canon comprend les éléments suivants :

- la pompe primaire, à palettes à un étage type 1025 A avec un débit de $25 \text{ m}^3/\text{h}$ à 1 torr. La pression limite sans injection d'air est de 2.10^{-3} torr.

- la pompe secondaire à diffusion d'huile type 6150 à 3 étages et un éjecteur avec un débit de 600 l s^{-1} à 1.10^{-4} torr. La pression limite dans les conditions d'utilisation où nous opérons est de 10^{-6} torr. Cette pompe est surmontée d'un baffle à eau conçu pour arrêter le flux rétrodiffusé primaire.

- la jauge de mesure du vide : c'est une jauge à cathode froide du type Penning à double plasma type CF2 P.

2) Dispositif de pompage de l'enceinte de travail

L'ensemble du dispositif de pompage de l'enceinte de travail comprend comme pour le canon :

- la pompe primaire à palettes à deux étages type 2025 avec un débit de $25 \text{ m}^3/\text{h}$ à 1 torr. La pression limite sans injection d'air est de 1.10^{-4} torr.

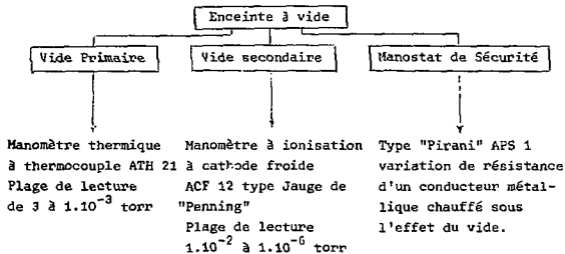
- la pompe secondaire à diffusion d'huile type 6210 à 3 étages et un éjecteur avec un débit de 1200 l s^{-1} à 1.10^{-4} torr. Elle est munie d'un baffle à circulation d'eau et permet d'atteindre la pression limite de 10^{-5} torr.

3) Fonctionnement du circuit vide de l'enceinte (figure 5)

Le pompage canon, très simple, s'enclenche en même temps que celui de l'enceinte et le déroulement des opérations successives est le suivant : dans la phase préparatoire les pompes primaires et secondaires sont alimentées, la pompe à diffusion s'échauffe, pendant toute la durée de la chauffe les vannes by-pass et secondaires restent fermées. Lorsque la pompe secondaire est en régime, un signal déclenche la phase pompage primaire de l'enceinte. Ce signal est donné par un détecteur de température constitué par un relais commandé par un thermocouple soudé sous la jupe de la pompe à diffusion.

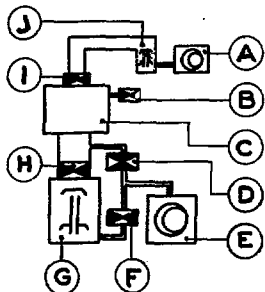
Lorsque la pression dans l'enceinte atteint une certaine valeur, un autre signal déclenche la phase pompage secondaire ; ce signal est un détecteur de pression constitué par une jauge de Pirani, appelée manostat de sécurité, réglable de 2 torr à 5.10^{-3} torr. L'affichage de la pression choisie préalablement se fait à l'aide d'un potentiomètre gradué de 0 à 10.

Tableau synoptique des organes de mesure du vide
enceinte

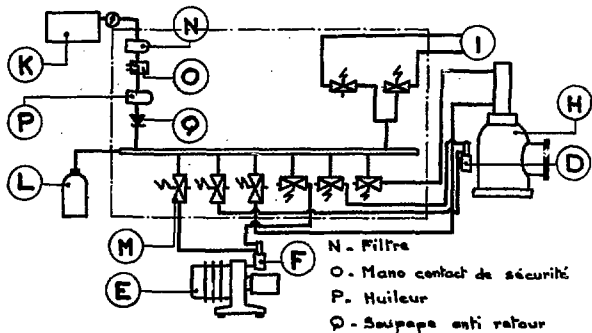


Remarque

Le manomètre ACF 12 type Penning possède deux circuits réglables indépendamment entre 10^{-2} et 5.10^{-6} torr avec sécurités. Une des sécurités permet notamment l'ouverture de la vanne canon.



- A. Pompe primaire conon
- B. Electrovalve de rentrée d'air
- C. Enceinte à vide
- D. Vanne by-pass
- E. Pompe primaire enceinte
- F. Vanne primaire
- G. Pompe à diffusion enceinte
- H. Vanne secondaire
- I. Vanne conon
- J. Pompe à diffusion conon
- K. Compresseur d'air
- L. Réservoir ballast
- M. Electrovalves à 2 voies



- N. Filtre
- O. Mano contact de sécurité
- P. Huileur
- Q. Soupape anti retour

Circuit pneumatique (d'après principe "Alcatel")

Fig. 5

Chapitre VI ASSERVISSEMENT
DE L'INSTALLATION, SECURITES ET CIRCUITS

1) Généralités

La bonne marche du groupe de pompage est assurée par un rack de télécommande automatique et à autosurveillance D5112. Toutes les sécurités sont assurées : panne d'un fluide d'alimentation ou défaillance d'un organe. La remise en route est automatique après rétablissement des conditions de bon fonctionnement.

Ce rack a également pour mission de protéger électriquement le groupe contre les courts-circuits et les surcharges, contre la rupture d'un fil d'alimentation, ce qui entraîne soit l'arrêt du groupe, soit la fermeture des vannes télécommandées pneumatiquement.

Le vérin pneumatique qui actionne ces vannes est lui même commandé par des électro-valves. Des contacts de fin de course permettent la téléindication de la position de la vanne sur un tableau synoptique ainsi que l'asservissement. Nous distinguons les circuits pneumatique, hydraulique et électrique.

2) Circuit pneumatique (figure 5 du chapitre V)

Le réseau d'air comprimé est constitué par un rack de distribution qui doit être réuni à une source d'air comprimé à 6 Hpz. {compresseur (K)}

Le réseau d'air comprimé comprend :

- un filtre à air (N)
- un mano-contact de sécurité taré à 4,5 Hpz (O)
- un huileur (P)
- une soupape anti-retour (Q)
- Un réservoir ballast d'air comprimé (L)
- Des électrovalves (M)

- des vérins pneumatiques de commande des vannes à vide.

Les électrovalves sont connectées de telle façon qu'en cas de coupure de courant tous les vérins pneumatiques referment les vannes à vide.

3) Circuit hydraulique de refroidissement

Le circuit hydraulique (figure 5) est composé de plusieurs circuits indépendants munis chacun d'une sécurité manostatique placée en aval de l'installation.

Les différents circuits sont les suivants :

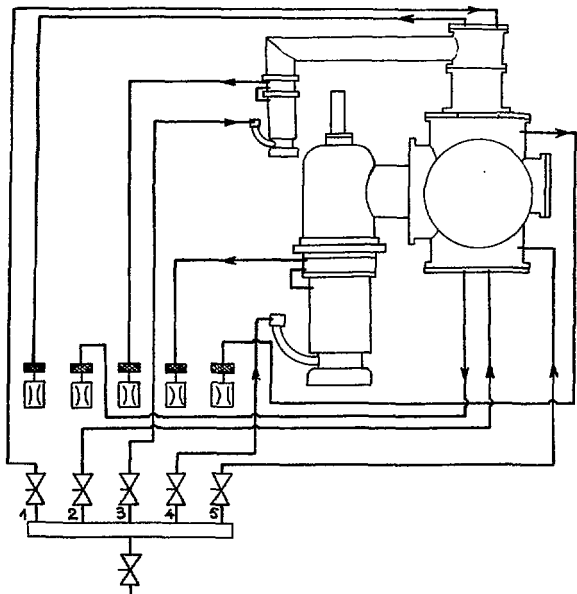
- un circuit canon (1)
- un circuit creuset (2)
- un circuit pompe à diffusion enceinte de travail avec baffle en série (4)
- un circuit enceinte de travail avec écran de protection en série (5)
- Un circuit pompe à diffusion canon avec baffle en série (3).

4) Circuit électrique

Le chauffage du filament du canon n'est autorisé que lorsque toutes les sécurités fonctionnent simultanément, un schéma de principe très simplifié a été représenté sur la figure 7. On notera que le manostat de sécurité permettant l'ouverture de la vanne secondaire ne figure pas sur ce schéma.

5) Résumé des sécurités

La figure 8 résume un tableau synoptique des principales sécurités.



- 1. Circuit canon
- 2. Circuit creusat
- 3. Circuit P. ad. canon

- 4. Circuit P. D. encinte
- 5. Circuit encinte

Robinet vanne

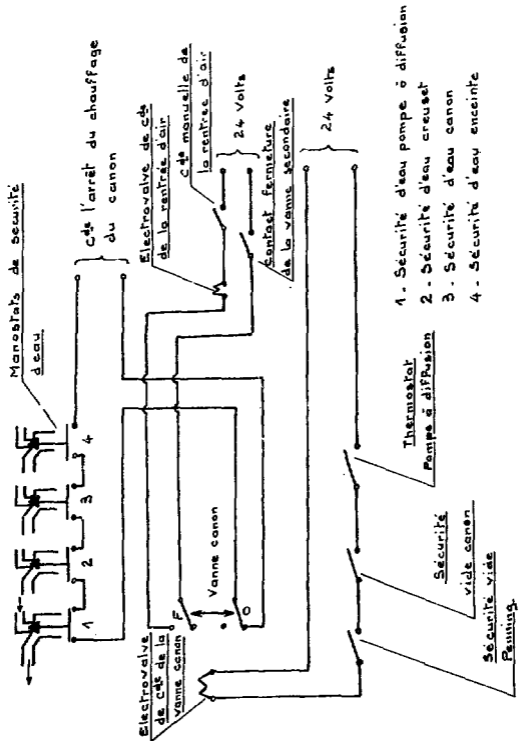


Sécurité Venturi



Tamis filtre





1. Sécurité d'eau pompe à diffusion
2. Sécurité d'eau creuset
3. Sécurité d'eau canon
4. Sécurité d'eau enceinte

Fig. 7

Schema électrique simplifié des sécurités

APS1 : jauge type Pironi (voir chapitre V)

ACF12 : jauge type Penning (voir chapitre V)

P.à.D.1 : pompe à diffusion enceinte

P.à.D.2 : pompe à diffusion canon

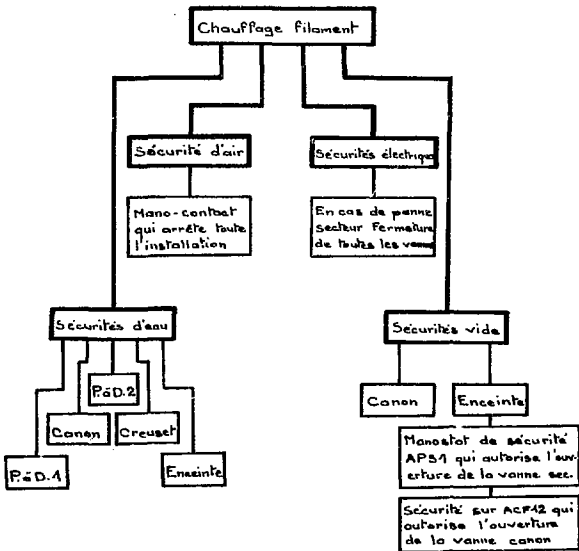


Tableau synoptique des différentes sécurités

Fig. 8

Chapitre VII - L'ENCEINTE DE TRAVAIL
ET LES SUPPORTS DE L'ECHANTILLON

Etant donné que l'on travaille dans un domaine de pression compris entre 10^{-1} et 10^{-5} torr il convient de conserver une enceinte propre et des surfaces polies, sans aspérités.

1) L'enceinte de travail ou four (figures 9 et 10)

L'enceinte de travail conçue au laboratoire est en acier inoxydable Z 3 CN 18/10. L'intérieur a subi un poli mécanique au grain n° 300, l'extérieur est recouvert d'une feuille de plomb de 2 mm d'épaisseur qui assure une protection efficace contre les rayons X émis.

L'ensemble est monté à l'aide d'une bride et peut être orienté dans différentes positions autour d'un axe. Une circulation d'eau entre une double paroi évacue pendant la fusion les calories transmises par rayonnement. Un écran en cuivre refroidi par circulation d'eau, protège d'une part la partie inférieure du canon et d'autre part l'orifice du pompage.

L'enceinte comporte des tapes munies de joints toriques permettant l'accès aux creusets, et un hublot pour les observations.

Le hublot (fig. 10) est constitué par une couronne en acier inoxydable. Il est composé de l'intérieur vers l'extérieur, par un écran en acier, fixe et percé d'un secteur, un disque en verre Sécurité tournant interchangeable, une plaque en verre Pyrex qui assure l'étanchéité par l'intermédiaire d'un joint torique et enfin un verre au plomb destiné à absorber les rayons X émis.

2) Les supports de l'échantillon

Le canon ne pouvant subir qu'une translation horizontale de 20 mm par rapport à son axe vertical nous avons réalisé deux types de creusets, l'un fixe, l'autre mobile.

a) Le creuset fixe (figure 11) est en cuivre désoxydé (désigné sous le terme OFHC). Il est refroidi par une circulation d'eau énergétique ; en effet le fluide caloporteur doit éliminer par conduction environ 80-90 % de l'énergie électrique reçue (3). A remarquer sur la figure 11 la position asymétrique de la paroi à l'intérieur du creuset qui assure un écoulement plus rapide de l'eau au contact de la surface supérieure chauffée. A rappeler qu'un tel creuset ne pollue absolument pas un lingot fondu, la croûte inférieure étant solidifiée, la loupe refroidie n'adhère pas au fond.

b) La lingotière mobile (figure 12)

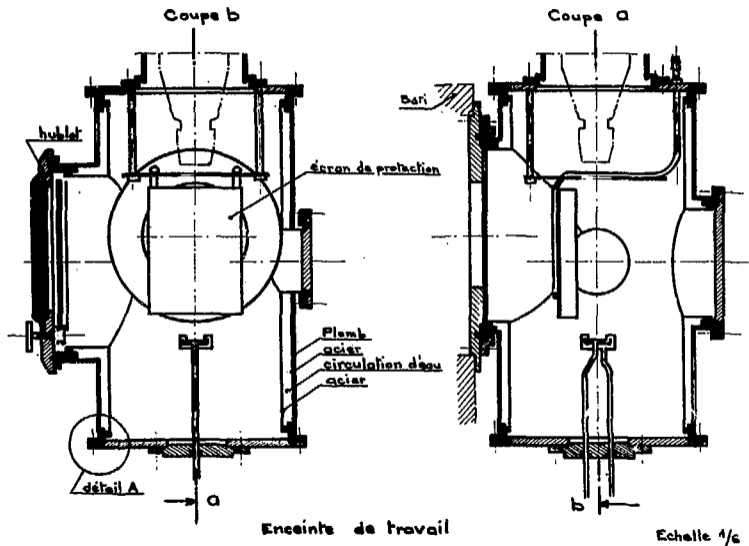
Afin de traiter des petits barreaux cylindriques, nous avons réalisé une lingotière en cuivre refroidie par circulation d'eau, mobile sous le faisceau d'électrons, ce qui permet d'effectuer "une approche de fusion de zone".

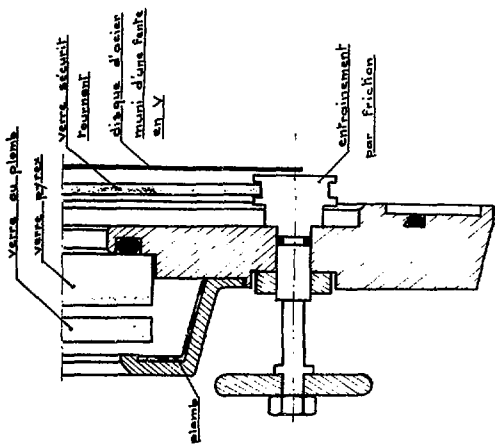
Le mouvement de cette lingotière est obtenu à l'aide d'un système vis écrou logé à l'extérieur de l'enceinte. (L'écrou est fixe en rotation et libre en translation.) L'étanchéité est assurée par deux joints toriques, un espace annulaire entre ces deux joints, pompé en vide primaire, permet d'améliorer le vide à l'intérieur de l'enceinte. L'arrivée et le retour d'eau se font par deux tubes concentriques qui assurent également le guidage.

Nous avons utilisé un moteur à excitation séparée avec réducteur, pour obtenir des vitesses de passage variables avec un couple constant de 40 mN. Un inverseur permet de travailler dans les deux sens. Gamme des vitesses : déplacement linéaire de 0,70 à 14 mm/minute par variation continue. On peut encore

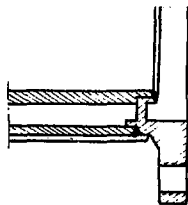
élargir cette gamme en adoptant des pas de vis de valeurs différentes.

Le canon est susceptible de fonctionner horizontalement, on peut imaginer un dispositif de zone flottante avec un échantillon vertical soumis à deux mouvements conjugués rotatif et vertical.





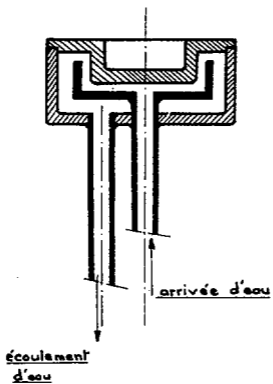
Détail du hublot Echelle 1
 (adaptation du principe "ALCATEL")



Détail A de la figure
 d'ensemble

Echelle 1

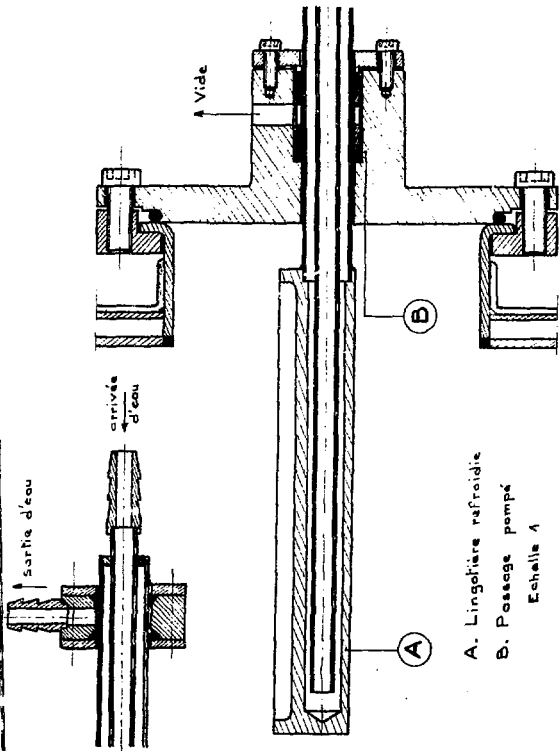
Fig. 10



Crouzet en cuivre désaéré

Echelle 1

Fig. 11



A. Lingotière refroidie
 B. Passage pompé
 Echelle 1

Fig. 12

Chapitre VIII - DETERMINATION DES TEMPERATURES

A travers le hublot on peut évaluer les températures par visée au moyen d'un pyromètre optique à disparition de filament Ribaud (Jobin et Yvon). Pour déterminer l'absorption du hublot jusqu'à 2200° C, on vise à l'aide du pyromètre le fond d'un four sous vide (Dégussa, muni d'un résistor en tantale 18 kW), avec ou sans interposition des verres du hublot. On remarquera sur la fig. 13 que l'absorption augmente avec la température, ce qui a été démontré (78). Les valeurs données pour les températures des surfaces des échantillons dans le four à bombardement électronique sont approximatives, étant donné d'une part que nous ne sommes pas dans les conditions du corps noir et que d'autre part nous ignorons les valeurs du pouvoir émissif des corps étudiés et de l'absorption due aux vapeurs présentes au-dessus du creuset. Notez que la surface visée est rugueuse. Rappelons, surtout, que l'échantillon étant soumis à un très fort gradient thermique, les indications de températures présentent un intérêt essentiellement en ce qui concerne les comparaisons entre essais.

La détermination de la température de la surface d'un métal ou d'un alliage fondu peut également se faire par application de la formule de Langmuir.

La masse m d'un élément évaporé sous vide pendant le temps t est :

$$m = pt \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} S \alpha$$

où p désigne la pression partielle de la vapeur de l'élément à la température T de l'expérience

M la masse molaire de l'élément vapeur

R la constante des gaz parfaits

S la surface d'évaporation

et α un coefficient d'évaporation (≤ 1)

En conclusion, la détermination d'une température dans ces conditions est une opération très délicate (3) et (4) p30.

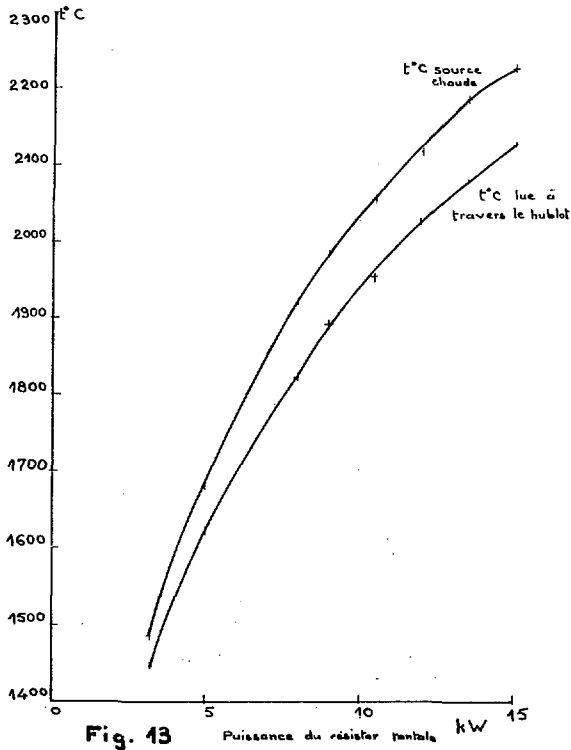


Fig. 13

Puissance du résistor tantale

kW

Absorption du hublot du canon
 Source chaude = Four sous vide avec résistor en tantale

D E U X I E M E P A R T I E

- - - - -

FUSION ET PURIFICATION
D'ELEMENTS REFRACTAIRES

- - - - -

Une des utilisations les plus classiques du bombardement électronique est la purification par fusion des métaux réfractaires. Les travaux publiés sur ce sujet sont légion. A ce propos on pourra consulter, par exemple (4, 44, 51, 66, 80, 81) et plus particulièrement les recherches conduites au centre d'études de chimie métallurgique du C.N.R.S. de Vitry sur Seine sur la purification du zirconium et du hafnium (5, 6, 42, 68, 75).

Avant d'exposer nos résultats il convient de faire quelques rappels sur les principes fondamentaux de l'évaporation sous vide, d'abord en ce qui concerne les éléments purs, et ensuite la vaporisation des impuretés dissoutes.

Chapitre I - RAPPELS SUR LES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE L'EVAPORATION SOUS VIDE (5, 42)

La tension de vapeur d'un élément, dont la vapeur est monoatomique, est donnée par :

$$\log_{nep} P^{\circ}_T = -\frac{\Delta H^{\circ}_T}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_T}{R}$$

avec ΔH°_T et ΔS°_T , respectivement, enthalpie et entropie standard de vaporisation à la température T.

Pour le zirconium liquide, l'enthalpie libre standard de vaporisation est :

$\Delta G^{\circ}_T = 135,023 - 29,085 T$ calories/atg (2125-3000° K)
et sa tension de vapeur est, par exemple, suivant les auteurs,

$$\log_{10} P^{\circ}_{Zr} = -\frac{29513}{T} + 6,357 \quad (42)$$

$$\text{ou } \log_{10} P^{\circ}_{Zr} = -\frac{31070}{T} - 0,2415 \cdot 10^{-3} T + 10,215 \quad (59)$$

La vitesse d'évaporation d'un élément pur A est donnée par la formule de Langmuir (Première Partie, chapitre VIII).

Considérons maintenant le cas de la vaporisation d'impuretés métalliques dissoutes, qui s'éliminent sous forme de vapeur monoatomique. Soit A le métal de base, ou solvant, et B, l'impureté dissoute, ou soluté, deux cas peuvent se présenter : on a une solution idéale ou non idéale. Si la solution est idéale et si on désigne par P_A et P_B les pressions partielles de vapeur des corps A et B en équilibre avec la solution on a :

$$\frac{P_A}{P_A^0} = x_A \quad \text{et} \quad \frac{P_B}{P_B^0} = x_B$$

x_i désigne la fraction molaire de i dans le liquide. On en déduit le rapport des concentrations molaires des éléments A et B dans la phase vapeur

$$\frac{C_B}{C_A} (\text{vap.}) = \frac{x_B}{x_A} (\text{liq.}) \frac{P_B^0}{P_A^0} \quad (1)$$

on pourra éliminer B dans la vapeur si

$$\frac{P_B^0}{P_A^0} > 1, \text{ c'est-à-dire, B est plus volatil à l'état pur que A pur.}$$

Si la solution de B dans A n'est plus idéale, on remplace les concentrations par les activités a_i , définies par

$$\frac{P_A}{P_A^0} = a_A \quad \text{et} \quad \frac{P_B}{P_B^0} = a_B$$

Pour une solution diluée, on d'une part en ce qui concerne le soluté B,

$$a_B = \gamma_B x_B$$

où γ_B est le coefficient d'activité de B, et d'autre part, en ce qui concerne le solvant A, $\gamma_A = 1$, c'est-à-dire que l'on confond a_A et x_A ,

la relation (1), pour une solution idéale, est alors remplacée par la relation (2), pour une solution non idéale

$$\frac{C_B}{C_A} \text{ (vap.)} = \frac{x_B}{x_A} \text{ (liq.)} \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \cdot \frac{P_B^0}{P_A^0} \quad (2)$$

et l'élimination de B n'est possible qu'à condition que

$$\gamma_B \left\{ \frac{P_B^0}{P_A^0} \right\} > 1$$

Cette relation montre que la purification sous vide par bombardement électronique est très avantageuse dans le cas des métaux réfractaires à faible tension de vapeur P_A^0 (Ti, Zr, Hf...) vis-à-vis de P_B^0 de l'impureté.

A noter que les données sur γ_B sont encore très incomplètes dans la littérature.

On peut encore calculer la concentration ultime en impuretés résultant de la purification d'un métal sous vide.

A l'équilibre sous la pression P, la somme des pressions partielles des différents constituants à l'état de vapeur est

$$P = \gamma_A x_A P_A^0 + \gamma_B x_B P_B^0 + \dots$$

$$\text{on a aussi } x_A + x_B + \dots = 1$$

Dans le cas du binaire A(B), la teneur limite du bain en l'impureté B, se calcule aisément à partir des deux relations précédentes en fonction de la pression P de l'expérience de purification.

$$x_B = \frac{P - P_A^0}{\gamma_B P_B^0 - P_A^0}$$

Ainsi, en théorie, si on chauffe du zirconium à 2000° C sous un vide de 10^{-4} torr on élimine totalement Fe, Al, Cu et Ti puisqu'alors on a $P_{Zr}^0 = 10^{-4}$ torr (5). Les valeurs de x_B ainsi calculées sont théoriques car en fait on doit tenir compte de la cinétique de la purification et du rendement de l'opération (5,42).

Chapitre II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les hautes températures accessibles grâce au bombardement électronique nous ont permis de fondre différents éléments réfractaires : le zirconium {F 1855 ± 15°C (42)}, le tantale {F 2990°C (59)} et le bore {F 1950 - 2300°C (69)}.

1) Purification du zirconium

Nous donnerons quelques indications sur la purification du zirconium qui illustrent bien les possibilités du bombardement électronique dans ce domaine. Les tensions de vapeur de différents éléments présents dans le zirconium sont données dans le tableau suivant.

Eléments	Températures °K	Tension de vapeur : torr	Réf.
Cu	2200	16,9	40
	2273	30	5
	2300	35,2	40
Cr	2200	9,78	40
	2400	47,8	40
Fe	2200	3,39	40
	2273	10	5
	2300	8,75	40
Ni	2200	178	40
	2300	364	40
Zr	2200	$4,02 \cdot 10^{-6}$	40
	2273	10^{-4}	5
	2400	$5,71 \cdot 10^{-4}$	40

Tableau 1 : Tensions de vapeur de différents métaux

Les valeurs élevées des pressions de vapeur des impuretés par rapport à celle du zirconium laissent escompter une bonne purification. Nous opérons à 2000° C, la loupe de métal est traitée pendant des temps égaux sur chacune de ses faces. Quelques uns des résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2.

Composition de l'alliage de départ %	Durée du traitement h	Pression dans l'enceinte torr	Teneur finale en impuretés ppm
Cu 1,61	4	10^{-5} à 7.10^{-5}	18
Cr 0,10			pas décelé
Fe 0,14	5	10^{-4} à 10^{-5}	< 1
Ni 0,05			0,5

Tableau 2 : Purification du zirconium par fusion par bombardement électronique.

Le zirconium est mis en solution par attaque à froid dans l'acide fluorhydrique.

Le cuivre a été dosé par absorption sur la longueur d'onde de 436 m μ du complexe avec le diéthylthiocarbamate extrait par le chloroforme (76).

Le chrome, le fer et le nickel ont été déterminés par absorption atomique.

Nous remarquerons qu'en théorie la teneur finale en impuretés aurait dû être nulle.

2) Fusion du bore

Si la fusion du tantale et du zirconium, par exemple, n'offre pas de difficultés, il n'en est pas de même avec celle du bore. En effet, le bore est isolant et lorsqu'on le bombarde

avec des électrons, il se charge négativement et avant que les électrons ne se soient déchargés sur la sole en cuivre refroidie reliée à la terre, il se crée des répulsions et des fragments de bore sautent et sont perdus (43,70). Il faut chauffer suffisamment un isolant afin que la charge électrostatique s'écoule par conduction. Le problème a été résolu dans le cas de l'alumine en utilisant le phénomène d'émission secondaire (71).

Ayant constaté qu'il n'était pas possible de fondre de la poudre de bore à cause des projections nous avons dû opérer sur des blocs compacts, des barreaux ou des pastilles comprimés à chaud.

Etant donnée la grande dureté du bore, il n'est pas possible de fritter cet élément à froid dans une presse en acier (comme celle de la figure 15 a), l'appareillage rayé se bloque.

Nous avons réalisé différentes pastilles ou barreaux en bore par compression à chaud. Nous utilisons soit du bore Moissan (amorphe 75-80 %), soit du bore rhomboédrique β en provenance du Borax Français, soit des débris de fibre de bore. La matrice en graphite construite est un cylindre de ϕ 40 mm, hauteur 70 mm, munie d'un piston de ϕ 11 mm (figure 15 b). La pression exercée sur le piston est de 200 kgf/cm^2 (au moyen d'une clef dynamométrique). On rappelle la correspondance :

$$1 \text{ kgf/cm}^2 = 0,98 \text{ bar} = 98.10^3 \text{ p}$$

Nous chauffons le graphite, à l'air, par induction H.F. Pour une puissance de 4 kW, l'inducteur étant constitué par deux spires, la température atteinte est de 1450° C (contrôlée par pyrométrie optique). L'échantillon est maintenu à cette température pendant 5 à 10 minutes. Les pastilles ou les barreaux obtenus présentent une bonne cohésion. (8, 38, 58).

Dans ces conditions la teneur en carbone dans les pièces frittées augmente avec la température de traitement, on trouve bore Borax Français, au départ 8254 ppm \pm 10 %

fritté à 1100° C 16220 p p m

fritté à 1400° C 24200 p p m

Nous n'avons pas décelé aux rayons X la formation de carbure de bore à la surface des pièces. Pour éviter la présence de carbone on place des plaquettes en tantale entre la matrice de graphite et la poudre de bore. Il faut encore noter que si le bore ne s'évapore pas rapidement avant la fusion (70), sa tension de vapeur à son point de fusion est de $2,70 \cdot 10^{-3}$ torr (40), ce qui a été mis à profit pour l'évaporer par bombardement électronique en vue de préparer des couches minces (74), soit à 2000°C (70), soit à 2500°C sous $4 \cdot 10^{-5}$ torr (77).

Fonction de ceci la fusion du bore par bombardement électronique est conduite ainsi. L'échantillon sous forme de bloc compact, de barreau ou de pastille comprimés à chaud est placé dans le creuset ou la lingotière mobile. On le bombarde très progressivement, l'échauffement est lent, le dégazage s'effectue et les projections sont limitées. L'étude de la purification par fusion est en cours.

En ce qui concerne les déterminations des points de fusion du bore, les données de la littérature sont assez dispersées : de 1950 à 2300°C (69), Cucilleron a donné une fourchette allant de 1992 à 2240°C (72). Récemment, pour des puretés de $98,9$ à $99,6 \%$, les auteurs ont déterminé par pyrométrie optique $2056-2074^\circ \text{C} \pm 19^\circ \text{C}$, en opérant dans un creuset de nitrure de bore, chauffé par haute fréquence, sous courant d'argon (69).

Pour notre part, nous avons estimé le point de fusion de divers échantillons de bore (en provenance du Borax Français, déjà mentionné, et de Koch Light, pureté $99,8 \%$) refondus plusieurs fois. A noter qu'on ne peut pas fondre du bore de faible pureté ($75-80 \%$) car il se volatilise rapidement (peut être sous forme d'oxydes). Nous visons par pyrométrie. La puissance de bombardement est augmentée très lentement. Nous avons fait deux séries d'essais. Sur la sole refroidie nous déterminons :

F = $2000 \pm 20^\circ \text{C}$

Un barreau, fixé par un fil de tantale, en bout de la

lingotière mobile, est bombardé. Son extrémité n'est plus refroidie, mais il y a équilibre entre solide et liquide. Nous trouvons :

$$F = 2020 \pm 20^\circ \text{C}$$

A rappeler que, d'une part nous ne tenons pas compte de l'éventuelle faible absorption due aux vapeurs de bore émises $\{2, 70.10^{-3} \text{ Torr (40)}\}$, et d'autre part que nous ne sommes pas dans les conditions du corps noir. Les valeurs ainsi estimées, le sont par défaut (cf. chap.VIII, 1re partie).

Kimpel et Moss (69) ont observé une chute de température aux environs de $1996-2010^\circ \text{C}$, pour une puissance constante, ceci en chauffant lentement un barreau plutôt que de la poudre. Ils émettent l'hypothèse que cette réaction thermique serait due à une nouvelle phase du bore, instable, qui n'existerait qu'à ces températures, bien que Hoard (73) n'indique qu'une seule phase, rhomboédrique β , stable au-dessus de 1500°C . Nous avons également observé cette chute thermique.

TROISIEME PARTIE

-3-----

LES DIBORURES DE TITANE, ZIRCONIUM ET HAFNIUM

Avec cette installation de bombardement électronique nous avons préparé et étudié les diborures de titane, zirconium et hafnium dont les points de fusion sont respectivement 2980, 3040 et 3250° C (1).

Nous donnerons successivement quelques généralités sur les borures du groupe IV, leurs applications et leurs préparations, puis nous examinerons les méthodes de dosage utilisées dans ce travail, nous exposerons ensuite la préparation des borures, pour terminer par l'étude de quelques propriétés.

Chapitre I - GENERALITES

Parmi la littérature très abondante, citons notamment les ouvrages et revues les plus généraux (1, 8 à 22).

1) Applications générales

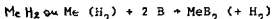
Les borures des métaux de transition présentent beaucoup d'intérêt à l'heure actuelle. Parmi ces composés les diborures de Ti, Zr, Hf occupent une place de choix, bien que HfB_2 soit encore assez peu connu. Ce sont des réfractaires abrasifs qui résistent bien aux corrosions chimiques et en particulier aux métaux fondus, d'où leurs applications nucléaires (barres de contrôle, échangeurs dans les centrales, transport des métaux liquides), industrielles (outils de coupe, réfractaires utilisés sous vide à 2500° C, creusets, nacelles conductrices, gaines pour protection de thermocouples dans les bains de métaux fondus, électrodes en électrolyse ignée), comme cônes de tuyères de fusée, mais la fragilité au choc thermique limite leur utilisation. Parmi les réfractaires, rappelons que contrairement aux oxydes, les carbures et les borures conservent leurs propriétés mécaniques à chaud. Ces borures présentent une très bonne conductibilité

électrique (électrodes). Les propriétés thermoioniques de ZrB_2 ont été utilisées dans les cathodes des canons à électrons. L'emploi de TiB_2 et ZrB_2 comme semi-conducteurs a été envisagé (23, 24). Enfin, signalons l'action catalytique de TiB_2 pour la synthèse des hydrocarbures.

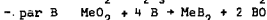
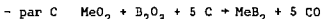
Comment prépare-t-on ces borures ? Il existe différentes méthodes générales.

2) Méthodes de préparation

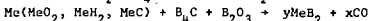
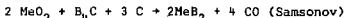
a) Synthèse directe à partir du métal ou de l'hydrure en chauffant sous vide ou sous hydrogène, fusion, frittage



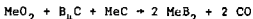
b) Réduction des oxydes du métal ou du bore



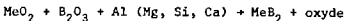
- par B_4C (ou B + C)



(Kieffer)



- par les métaux

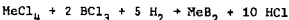


c) Electrolyse ignée (Andrieux)

- borax + oxyde

- (oxyde + halogénure) alcalinoterreux + B_2O_3 + MeO_2

d) Dépôt en phase vapeur (Moers, Van Arkel)



e) $BX_3 + H_2 + \text{métal}$ (ou oxyde métallique)

Méthode valable dans certains cas.

f) Méthodes à basse température

- en solution, action d'un ^{boronate} hydroborure alcalin sur un

sel de métal de transition (1)

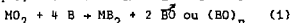
- action, entre 500 et 1000°C du mélange $\text{BCl}_3 - \text{H}_2$ sur un sulfure d'un métal de transition {méthode mise au point au laboratoire (25)}

- préparation de CrB_2 par action de NaBH_4 sur CrCl_3 à 380 - 420° C (26).

Les cinq premières méthodes de synthèse s'opèrent à haute température. Les produits obtenus sont pollués par les réactifs qui n'ont pas réagi ou par le creuset qui est attaqué. L'emploi du bombardement électronique élimine ces inconvénients, surtout en ce qui concerne le creuset qui est refroidi.

3) Méthode de préparation étudiée

Parmi les réactions possibles dans un four à bombardement électronique, nous avons choisi la réaction avec $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$.



Puisque nous opérons sous vide les matières premières ne doivent pas être volatiles, de plus il va se former $(\text{BO})_n$ de préférence à B_2O_3 {par analogie avec une étude faite sur des oxydes métalliques (42) p.57}.

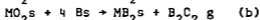
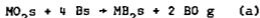
Cette réaction a été employée par Paderno et Col. pour préparer HfB_2 (35) par Serebryakova et Samsonov (27) pour synthétiser TiB_2 et ZrB_2 entre 1600 et 1700° C et par Ban et Sikirica qui ont obtenu les diborures de Ti et Zr en chauffant à l'aide d'un canon annulaire un barreau composé du mélange (1). Ces derniers auteurs ne donnent aucun détail expérimental (température...), les composés ont seulement été identifiés par diffraction de rayons X (28).

De plus, Barton et Nicholls ont montré que, TiB_2 et ZrB_2 ne se forment ainsi qu'à partir^{de} respectivement, 1000 et 1050°C. Ils ont identifié B_2O_2 (29). A ce propos, signalons un article récent sur les monoxydes gazeux, et en particulier le monoxyde de bore (55). Peshev et Bliznakov ont étudié la synthèse des trois diborures en opérant entre 1000 et 1750° C. Les composés les plus

purs ont été obtenus pour TiB_2 à $1700^\circ C$, et pour ZrB_2 et UfB_2 à $1750^\circ C$. Les auteurs identifient les produits par diffraction de rayons X et dosent le bore et le métal (30, 53). Triché et Col. ont étudié la réaction (1) de formation de TiB_2 par différentes méthodes. Les auteurs chauffent à $2000^\circ C$ avec une torche à plasma d'argon haute fréquence une pastille placée dans un creuset de graphite. Il n'est pas donné d'analyses chimiques (52).

4) Etude thermodynamique de la réaction de préparation des borures

On peut envisager deux schémas pour la synthèse des borures étudiés :



Pour caractériser ces deux réactions au point de vue thermodynamique on détermine la variation d'enthalpie libre standard (fonction de Gibbs) ΔG°_T et la constante d'équilibre K_p en fonction de la température T . D'une façon générale, on a :

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S^\circ_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (c)$$

Peshev et Bliznakov ont calculé ΔG°_T pour le schéma (a), mais ils ne précisent pas l'état des réactifs (30, 31). On sait par ailleurs que l'on peut aussi obtenir le dimère B_2O_2 , réaction (b) (29). Aussi nous avons repris la détermination de ΔG°_T (c) pour les équations (a) et (b) en utilisant les données de la littérature les plus récentes, ou les plus sûres à notre connaissance (64, 67). Les états de référence choisis sont les suivants (64) :

MO_2 cristallisé, (TiO_2 rutile)

B cristallisé, rhomboédrique β

MB_2 cristallisé, système hexagonal

BO et B_2O_2 gaz

Malheureusement on ne connaît pas toujours l'expression $C_p = f(T)$, c'est le cas pour HfB_2 . En première approximation on peut admettre que C_p borure = $\sum C_p$ élémentaires (31, 53, 61).

L'expression de ΔG_T° (c) se simplifie et devient $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = -RT \ln K_p$ (d). Pour les borures (et HfB_2 en particulier), lorsqu'on ignore certaines fonctions thermodynamiques, on peut évaluer d'une part ΔH_{f298}° grâce à la règle de Kapustinskii (ΔH_{f298}° de $HfB_2 = 85,6$ Kcal/mole (31, 53, 62), mais nous adopterons la détermination directe par fluoruration - 78,6 Kcal/mole (63)) et d'autre part S_{298}° comme somme algébrique des entropies des constituants (31, 53) (il s'agit d'une réaction entre solides). De plus, nous prenons ΔH_{f298}° de $HfO_2 = 273,6 \pm 0,3$ Kcal/mole (55).

Le calcul complet pour TiB_2 et ZrB_2 et approché comme nous venons de le définir pour HfB_2 , conduit aux équations $\Delta G_T^\circ = f(T)$ et aux températures d'équilibre thermodynamique T_1 (sous la pression atmosphérique de BO ou de B_2O_2) données dans le tableau 3 où nous avons fait figurer les valeurs déterminées par Peshev (31).

Nos résultats sont voisins de ceux de Peshev. Les températures d'équilibre thermodynamique T_1 augmentent avec le numéro atomique du métal, Peshev avait inversé Hf et Zr (31). Ainsi dans les conditions normales (sous la pression atmosphérique de BO ou de B_2O_2) ces réactions sont théoriquement possibles à partir des températures T_1 mentionnées dans la quatrième colonne du tableau 3.

Le fait de travailler sous basse pression dans le canon à électrons favorise le déplacement des équilibres a et b vers la droite. Nous opérons sous une pression résiduelle de BO ou de B_2O_2 de 10^{-4} torr soit environ 10^{-7} atmosphère.

Avec le schéma a, nous avons :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_T^\circ + RT \ln P_{BO}^2$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_T^\circ - 64 T \text{ (en calories)}$$

De même avec le schéma b, nous avons

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + R T \ln P_{B_2O_2}$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ - 32 T \text{ (en calories)}$$

Les réactions a et b sont possibles si $\Delta G_T \leq 0$. Nous avons tracé $\Delta G_T = f(T)$ sur la figure 14. Les valeurs de ΔG_T° et les températures T_2 de début de réaction sous un vide de 10^{-7} atmosphère sont mentionnées dans le tableau 3. T_2 est bien inférieur à T_1 .

Cette évaluation thermodynamique montre que la réaction b (formation de B_2O_2) se produirait à plus basse température que la réaction a (formation de 2 BO), ce qui avait été observé avec les hexaborures de terres rares (53).

Dans la pratique, il faudra atteindre des températures bien supérieures à T_2 pour observer la formation des borures, en effet les cinétiques de réaction entre solides sont en général lentes.

On peut également, à partir de l'équation (d), exprimer la pression partielle des oxydes de bore BO et B_2O_2 gazeux en fonction de T. Ainsi, pour la synthèse de TiB_2 , on a d'une part, dans le cas de la formation de BO

$$\Delta G_T^\circ = - RT \ln P_{BO}^2$$

$$\text{et } \log P_{BO} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{9,148} \times \frac{1}{T}$$

et d'autre part, dans le cas de la formation de B_2O_2 ,

$$\Delta G_T^\circ = - RT \ln P_{B_2O_2}$$

$$\text{et } \log P_{B_2O_2} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{4,574} \times \frac{1}{T}$$

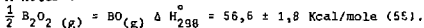
En utilisant les valeurs de ΔG_T° données dans le tableau 3 nous avons représenté sur la figure 14', les variations de $\log P_{BO}$ et de $\log P_{B_2O_2}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Evidemment, pour T donnée, $P_{B_2O_2} \gg P_{BO}$. La formation de B_2O_2 est prépondérante au point de vue thermodynamique.

5) Identification expérimentale du sous oxyde de bore formé par chauffage du mélange $TiO_2 \cdot 4B$

Nos prévisions thermodynamiques sont confirmées par la mise en évidence de B_2O_2 par spectrométrie de masse dans la phase gazeuse.

Si on chauffe par effet Joule ou par bombardement électronique une pastille du mélange $TiO_2 \cdot 4B$ dans une cellule de Knudsen, on constate l'apparition de B_2O_2 , et de vapeur de bore dès $1450^\circ C$. (Le calcul thermodynamique donne $T_2 = 366^\circ C$, tableau 3). Même à $1650^\circ C$ il n'a pas été possible d'identifier BO . Donc le schéma (b) (formation de B_2O_2) de la synthèse de TiB_2 est le seul mis en jeu, il n'est pas superposé au schéma (a) (formation de 2 BO).

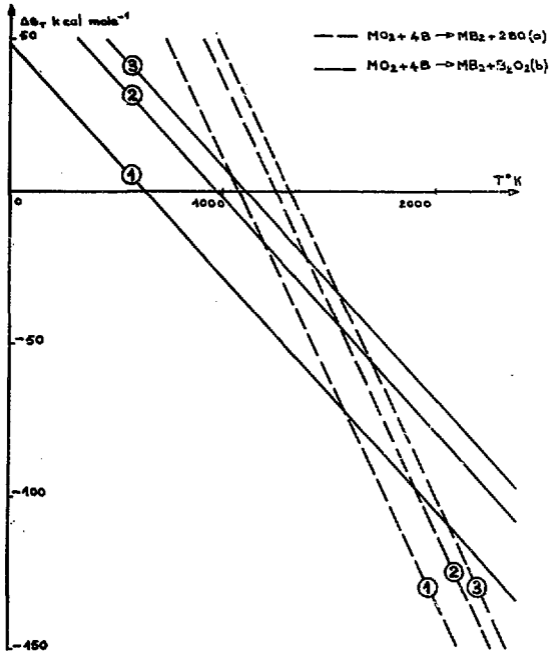
A noter :



- 54 -

Borures	Réactions	ΔG_T° Cal.mole ⁻¹	T ₁ Températures d'équilibre thermodynamique °K	ΔG_T Cal.mole ⁻¹	T ₂ Températures de début de réaction sous 10 ⁻⁴ torr °K
(TiB ₂ (1))	a	156 751 - 81,21 T 166 160 - 86,75 T(31)	1930 1915(31)	156 751 - 145,21 T	1079
	b	48 935 - 44,48 T	1100	48 935 - 76,48 T	639
(ZrB ₂ (2))	a	182 722 - 82,68 T 194 100 - 89,54 T(31)	2210 2167 (31)	182 722 - 146,68 T	1245
	b	74 906 - 44,85 T	1670	74 906 - 76,85 T	974
(HfB ₂ (3))	a	193 912 - 83,58 T 191 050 - 90,98 T(31)	2320 2100 (31)	193 912 - 147,58 T	1313
	b	86 096 - 45,31 T	1900	86 096 - 77,31 T	1113

Tableau 3 : ΔG_T° , T₁ températures d'équilibre thermodynamique dans les conditions normales (sous la pression atmosphérique de B₂O₃ ou de B₂O₂), ΔG_T , T₂ températures de début de réaction sous 10⁻⁴ torr, pour les réactions de préparation des borures TiB₂ (1), ZrB₂ (2) et HfB₂ (3).



Variation de ΔG_T en fonction de T pour les réactions de préparation de TiB_2 (1), ZrB_2 (2) et HfB_2 (3) sous 10^{-4} torr

Fig. 14

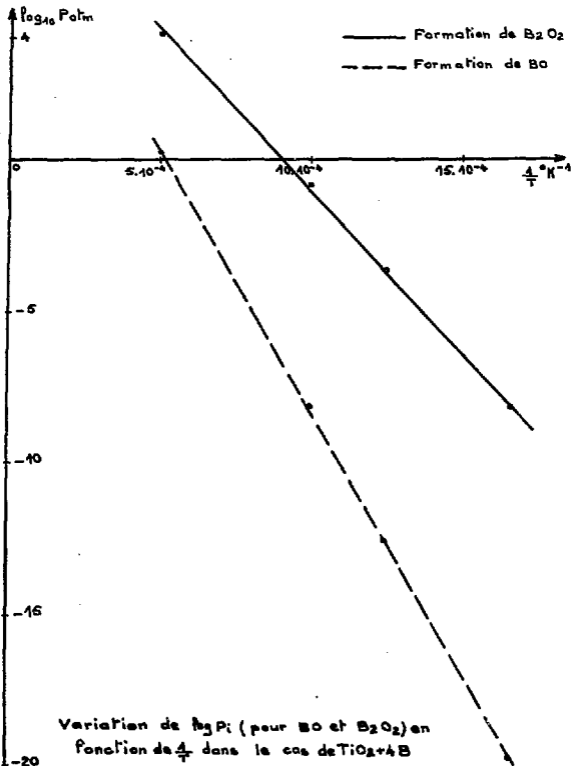


Fig. 14'

Chapitre II - ANALYSES

En général, les auteurs donnent des analyses plus ou moins incomplètes. Nous avons dosé d'une part, par voie chimique en solution le bore sous les formes combinée et libre et le métal, et d'autre part, et en utilisant différentes méthodes, les impuretés : Si, Fe, O, H, N, C.

1) Dosages chimiques

Parmi toutes les méthodes proposées dans la littérature, nous avons mis au point le processus suivant. Les borures sont des réfractaires difficiles à mettre en solution. On peut les attaquer par fusion alcaline oxydante ou par le mélange sulfonitrique. Nous avons choisi la dernière technique plus facile et plus rapide.

Le diborure métallique pulvérisé (100 à 200 mg) est attaqué au moyen du mélange sulfonitrique (20 cm³ d'acide sulfurique d = 1,83 et 5 cm³ d'acide nitrique fumant d = 1,49) par ébullition à reflux dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant. Le produit de l'oxydation est dilué à 100 cm³. On dose le bore total sous forme d'acide borique par potentiométrie par la soude en présence de mannitol après élimination du métal au moyen de carbonate de baryum (méthode de Blumenthal (32)). La précision est de l'ordre de 1 %. Le métal est précipité par le cupferron, filtré, calciné dans un creuset de platine et pesé à l'état de dioxyde (30, 33). Rappelons que l'on précipite simultanément Ti, Zr, et Hf.

On peut doser le bore libre contenu dans 100 mg de ZrB₂ ou HfB₂ en attaquant sélectivement cet élément pendant 40 minutes à l'ébullition avec un mélange constitué par 20 cm³ de peroxyde d'hydrogène à 10 % et d'une douzaine de gouttes d'acide nitrique fumant (30,34).

2) Dosage des impuretés

Dans les tableaux 4, 5, 6 nous donnons la moyenne d'au moins trois essais. On dose les traces de Si et Fe par absorption atomique, en utilisant un appareil Perkin-Elmer à double faisceau 303. Les gaz (O_2 , H_2 , N_2) sont extra ts sous vide dans un bain de platine à $1900^\circ C$ en opérant dans un creuset de graphite chauffé par induction (appareillage Leybold (8)). Les prises sont de 20 à 30 mg. Dans un échantillon de ZrB_2 nous avons confirmé une des déterminations de l'oxygène par analyse par activation au moyen de neutrons de 14 MeV selon la réaction $^{16}O(n,p)^{16}N$ et comparé les résultats donnés par la spectrométrie de masse à étincelles à ceux trouvés par différentes autres méthodes. Le carbone est oxydé à l'état de CO_2 et dosé par coulométrie. Après étalonnage, la précision est de l'ordre de de 10 %. On utilise environ 100 mg de borure.

Chapitre III - PREPARATION DES DIBORURES

Nous utilisons du bore rhomboédrique β , en provenance du Borax Français. Nos dosages donnent :

bore total : 95 %

N₂ 117 p p m

H₂ 286 p p m

O₂ 0,2 %

C 0,8 %

Si 0,29 %

Fe 1,8 %

Les dioxydes métalliques sont fournis par Koch Light (Grande-Bretagne)

TiO₂ 99,5 %

ZrO₂ 99 %

HfO₂ 99,7 %

Nous avons également utilisé de la zircone en provenance des produits de Thann et Mulhouse (Haut-Rhin) (pureté chimiques 99,5 %, SiO₂ 0,10 %, Fe₂O₃ 0,04 %) pour les essais 4 et 5 du tableau 5.

1) Préparation des borures à partir de la réaction $HfO_2 + 4B + MB_2 + B_2O_2$

On mélange les quantités stoechiométriques de poudres correspondant à (1) (sauf exceptions avec TiB₂), on comprime sous forme de pastilles de 16 mm de diamètre, sous 10 tonnes dans une presse en acier dont le corps est démontable, ceci à cause de l'extrême dureté du bore (figure 15 a). La synthèse a été étudiée entre 1600 et 1900° C, en opérant sous un vide de 10⁻⁴ torr et en chauffant généralement pendant une heure chaque face de la pastille. Sous l'effet du bombardement électronique le

mélange de solides présente au départ une luminescence bleue qui disparaît dans la suite du chauffage. En fin de manipulation, on fait rentrer de l'azote, à faible vitesse, dans l'enceinte vide du four, ceci au lieu d'ouvrir brutalement sur l'atmosphère externe, ce qui évite la détente et la condensation de la vapeur d'eau ambiante. La présence d'eau entraîne l'hydrolyse de B_2O_2 pour donner des boranes, ce qui provoque des difficultés pour faire le vide, à cause du dégazage. Les pastilles étant poreuses la teneur en azote des borures obtenus pourra donc être appréciable. Lorsqu'on n'utilise pas l'appareillage, on maintient l'enceinte sous vide en présence de P_2O_5 .

Après réaction, le produit final est pulvérisé dans un mortier d'agate, la pastille est d'autant plus dure que la température et la durée de la synthèse sont plus élevées. Il se présente sous forme de poudre gris noir. Le borure est examiné par diffraction de rayons X, mis en solution et dosé. Les rendements sont voisins de la théorie. Les spectres de Debye et Scherrer ~~montrent~~ ^{présentent} uniquement les raies des diborures TiB_2 , ZrB_2 et HfB_2 , conformes aux fiches ASTM, mélangés le cas échéant avec des traces de TiO_2 (rutile), de ZrO_2 ou de HfO_2 monocliniques, oxydes qui restent insolubles lors des attaques sulfonitriques (voir ci-après chapitre IV. 4) Le monoxyde de bore formé se dépose sur les parois froides du creuset. Le produit est amorphe aux rayons X. Le tableau 4 résume les principaux résultats. Son examen amène les remarques suivantes. D'accord avec Tompson ((1) p.188) il semble difficile d'atteindre par cette méthode une stoechiométrie $\frac{Me}{B} = \frac{1}{2}$ rigoureuse, en effet les réactifs de départ peuvent présenter des volatilités variables sous vide. Toutefois, nous obtenons des résultats satisfaisants en opérant à $1800^\circ C$ pour TiB_2 et HfB_2 et à $1700^\circ C$ pour ZrB_2 . La faible teneur en titane dans ~~TiB_2~~ ^{le produit obtenu} s'explique par la dissociation de TiO_2 sous vide dès 1100 à $1200^\circ C$, aussi nous

avons amélioré cette teneur en ajoutant un excès de TiO_2 par rapport à la stoechiométrie de la réaction (1).

Notons que l'essai conduit à $1750^\circ C$ pour ZrB_2 donne une moins bonne pureté que pour 1700 ou $1800^\circ C$, ceci tient au fait que la réaction n'est pas complète, la pastille initiale pesant $5 g$, alors que dans les autres essais la masse est comprise entre $1,3$ et $2 g$.

Une analyse de ZrB_2 , préparé à $1750^\circ C$, par spectrométrie de masse à étincelles, donne des teneurs en parties apparentes pour 10^6 atomes de zirconium, ou p p m atomiques, suivantes :

C	N	Cl	K	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Nb	Mo
<25	2,5	1	2,5	100	500	8	4	3	4,5	0,25	8

Pour nos teneurs, la méthode n'est pas applicable au dosage de l'oxygène. Pour cet échantillon, si nous comparons les concentrations exprimées en p p m, pour certains éléments, déterminées soit par spectrométrie de masse, soit par les méthodes décrites ci-dessus (chapitre II. 2), nous trouvons :

	N	C	Fe
spectro de masse	0,4	3	308
méthodes II-2	80	907	2000

Il est bien sûr difficile de comparer les résultats donnés par une seule analyse de spectro de masse à ceux déterminés par les méthodes II-2. Rappelons que la spectrométrie de masse est une analyse quasi ponctuelle, alors que dans les autres cas on opère sur plusieurs dizaines de mg, et que pour la première technique, estimée exacte à un facteur 3 près, on dégaze l'échantillon à $250^\circ C$ sous 10^{-8} torr pendant 24 h, alors que dans la fusion réductrice sous vide on dégaze à froid pendant 3 à 4 h. Pour ce même échantillon, la fusion réductrice sous vide donne $1,58 \%$ d'oxygène, résultat confirmé par l'analyse par activation au moyen des neutrons de $14 MeV$: $1,5 \pm 0,5 \%$.

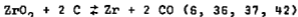
Les différences observées dans les déterminations de traces par des méthodes variées constituent un problème d'actualité qui n'est pas encore résolu (79).

En chauffant pendant 2 h à 2200° C le mélange des poudres ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + 8 \text{ B}$), nous avons préparé le borure mixte $\text{TiB}_2 - \text{ZrB}_2$. A 1800° C, nous n'obtenons pas la solution solide.

Etant donnée la teneur des borures en oxygène résiduel, nous avons tenté de la réduire en opérant la synthèse en présence de graphite.

2) Préparation des borures en présence de carbone

Albert, Lehr et Col. ont étudié la réduction de la zirconite et de l'oxyde de hafnium par le carbone, le silicium et l'aluminium dans un four à bombardement électronique



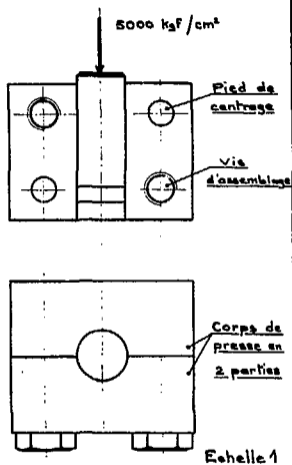
Nous choisissons le carbone comme réducteur, lequel n'est pas volatil dans les conditions opératoires. Sa teneur dans le mélange initial est égale ou supérieure, à ce qui serait nécessaire pour faire passer tout l'oxygène résiduel contenu dans le borure à l'état d'oxyde de carbone ($\text{C} + (\text{O}) \rightarrow \text{CO}$). Nous opérons à 1800° C pour TiB_2 et HfB_2 , et à 1700° C pour ZrB_2 . Le tableau 5 résume ces essais. La comparaison des tableaux 4 et 5, pour les mêmes températures, montre que la teneur en oxygène est ainsi notablement abaissée. Pour une même concentration en carbone, l'augmentation de la durée du traitement ne favorise ni l'élimination de l'oxygène, ni l'abaissement de la teneur en carbone résiduel (essais 4 et 5). Pour une même durée de la manipulation l'excès de carbone (essais 7 et 8) par rapport à la théorie (essai 6) n'entraîne pas de diminution de la teneur en oxygène. L'excès croissant de carbone dans les essais se retrouve dans les produits finaux (essais 6, 7, 8):

3) Préparation de pièces de borures

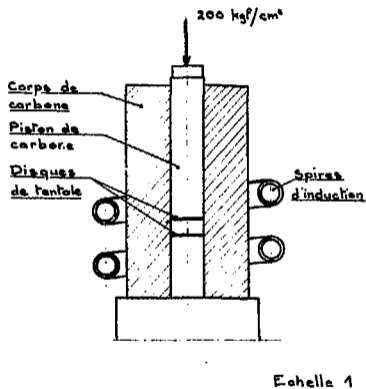
En général on opère par compression à chaud dans une matrice d'acier spécial, de graphite, de carbure de titane ou de tungstène (1, 8, 38, 58).

Ces synthèses nous ont permis de fabriquer différentes pièces de borures. On presse le mélange oxyde métallique - bore sous la forme désirée, puis on chauffe par bombardement électro-nique. On prépare ainsi des pastilles, des petits creusets et des barreaux, par exemple de 6 mm de diamètre.

Nos essais nous ayant permis de préparer des borures purs, nous avons tenté d'en préciser quelques propriétés : la stabilité sous vide et à l'oxydation à l'air, le spectre d'absorption infra-rouge et les paramètres cristallins de TiB_2 .



a. Presse pour frittage à froid



b. Presse pour compression à chaud

$$1 \text{ kgf/cm}^2 = 0,98 \text{ bar} = 98 \cdot 10^3 \text{ P}$$

Mélange initial	t° C	du-rée tot : h	mé-tal %	bore total %	bore combiné %	bore libre %	traces de MO ₂ aux RX	N ₂ %	H ₂ %	O ₂ %	C ppm	Si %	Fe %	bilan Me + B+O ₂ +H ₂ +N ₂ +C+Si+Fe %
TiO ₂ + 4 B	1600	2	53,2	33,8	-	-	oui	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ + 4 B	1700	2	59,0	36,8	-	-	oui	0,015	0,006	3,19	3958	0,38	0,27	100,05
TiO ₂ + 4 B	1800	2	62,7	34,1	-	-	non	0,010	0,006	2,31	3244	0,22	0,18	99,84
TiO ₂ (+10%)+4B	1800	2,5	64,9	31,05	-	-	oui	0,010	0,004	2,98	2019	0,19	0,35	99,68
TiO ₂ (+15%)+4B	1800	2,5	68,5	28,1	-	-	oui	0,005	0,003	2,36	634	0,36	0,25	99,63
TiO ₂ + 4 B	1900	2	61,7	33,9	-	-	non	0,011	0,003	3,43	3066	0,19	0,29	99,83
ZrO ₂ + 4 B	1600	2	75,4	18,9	17,0	1,9	oui	-	-	-	-	0,25	0,42	> 94,97
ZrO ₂ + 4 B	1700	2	79,1	19,9	19,0	0,9	non	0,017	0,005	1,70	1400	-	-	100,86
ZrO ₂ + 4 B	1750	3	78,8	18,7	17,8	0,9	oui	0,008	0,005	1,58	907	0,22	0,20	99,60
ZrO ₂ + 4 B	1800	2	79,8	18,9	18,0	0,9	non	-	-	-	-	0,23	0,28	> 94,21
ZrO ₂ + 4 B	1900	2	74,8	19,2	17,7	1,5	non	0,008	0,005	1,54	1430	0,21	0,32	96,21
HfO ₂ + 4 B	1700	2	87,4	10,0	9,7	0,3	oui	0,003	0,003	1,44	809	-	<0,02	> 98,96
HfO ₂ + 4 B	1800	2	88,2	10,3	10,1	0,2	oui	0,002	0,002	1,36	706	0,28	0,62	100,23
HfO ₂ + 4 B	1900	3	87,0	10,25	10,1	0,15	oui	0,004	0,004	1,50	-	0,39	<0,02	> 99,16

dans TiB₂, en % Ti_{th} = 68,90 B_{th} = 31,10

dans HfB₂, en % Hf_{th} = 89,19 B_{th} = 10,81

dans ZrB₂, en % Zr_{th} = 30,84 B_{th} = 19,16

Tableau 4 : résultats de la synthèse de TiB₂, ZrB₂ et HfB₂ suivant la relation (1)

Mélange initial	es-ajouté : N°	Carbone : en % du poids initial de mélange	du-rée : en h	mé-tal : %	bore total : %	bore combiné : %	bore libre : %	N ₂ : %	H ₂ : %	O ₂ : %	C : ppm	Si : %	Fe : %	bilan : Me+B+O ₂ +H ₂ +N ₂ +C+Si+Fe : %
TiO ₂ (+10%)+4B	1	1,63	3	68,0	31,6	-	-	0,004	0,004	0,78	920	-	<0,02	100,49
TiO ₂ (+15%)+4B	2	1,34	3	69,0	30,4	-	-	0,006	0,006	0,61	1083	0,76	<0,02	100,89
ZrO ₂ + 4 B	3	0,55	3	77,5	19,7	17,7	2,00	0,007	0,007	1,55	2056	0,26	0,77	99,98
ZrO ₂ + 4 B	4	1,34	2	78,5	19,8	19,2	0,6	0,005	0,003	0,49	1050	0,28	0,59	99,76
ZrO ₂ + 4 B	5	1,34	4	76,7	20,5	13,9	1,6	0,006	0,003	0,88	1410	0,30	0,50	99,02
HfO ₂ + 4 B	6	0,87	2	87,9	12,0	11,6	0,4	0,17	0,003	0,10	1216	0,30	0,20	100,79
HfO ₂ + 4 B	7	1,18	2	87,5	11,9	11,3	0,6	0,005	0,002	0,36	1308	0,28	0,35	100,47
HfO ₂ + 4 B	8	1,57	2	87,3	12,0	11,45	0,55	0,14	0,003	0,13	2705	0,35	0,17	100,36

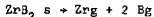
Tableau 5 : résultats de la synthèse TiB₂, HfB₂ (1800° C) et ZrB₂ (1700° C) en présence de carbone

Chapitre IV - QUELQUES PROPRIETES
DES DIBORURES DE TITANE, ZIRCONIUM ET HAFNIUM

1) Stabilité sous vide

L'évaporation des diborures de Ti, Zr, Hf a été étudiée par différents auteurs (1, 45).

Chauffé à haute température dans une cellule de Knudsen, on a montré par spectrométrie de masse que la vapeur de ZrB_2 est dissociée suivant :



La réaction a été étudiée au point de vue thermodynamique (39, 46, 47, 48).

Le cas de TiB_2 a été envisagé de la même façon (49). On connaît la pression partielle du bore et du métal (11, 39, 40, 45 à 49, 59, 60) et on a montré que ZrB_2 s'évapore de façon congruente lorsqu'on le chauffe à 2400-2500° C (48).

Il a été noté que dans les diborures des métaux de transition les liaisons Me - Me sont faibles. Par contre les liaisons Me - B et B - B sont covalentes et fortes, la première étant deux fois plus forte que la seconde (39).

Par des considérations de configuration électronique et de structure cristalline on a essayé d'expliquer la fragilité des borures (1). Enfin "les diborures sont considérés comme les meilleurs réfractaires pouvant être utilisés sous vide à plus de 2500° C" (8). Nous avons voulu voir ce qu'il en était avec nos produits. Nous préparons des pastilles (diamètre 16 mm) des différents borures, correspondant aux meilleures puretés, suivant la méthode précédemment décrite ; rappelons que ces pastilles sont poreuses. Nous chauffons ces échantillons par bombardement électronique sous 3.10^{-5} torr et nous pesons après une

heure de traitement. Nous recommandons l'opération avec la même pastille, à une température plus élevée. La figure 16 représente les pertes de masse en %, calculées par rapport à la masse initiale, en fonction de la température. Les composés sont très volatils au-delà de 2200° C. L'examen aux rayons X des résidus montre qu'ils contiennent exclusivement les diborures métalliques.

Le tableau 6 donne le résultat des dosages des résidus.

Borure traité	Température maximale °C	Durée totale du chauffage h	métal : %	bore total : %	Si : %	Fe : p p m
TiB ₂	2400	3	66,5	33,2	0,42	<250
ZrB ₂	2600	4	78,5	19,35	0,30	285
HfB ₂	2600	4	91,0	9,3	0,15	1750

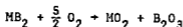
Tableau 6 : Dosages des diborures chauffés sous vide.

Nous constatons que le composé restant est voisin de la stoechiométrie. Le diborure s'est évaporé de façon congruente, le solide restant n'est pas dissocié.

Dans ces conditions, il semble difficile de fondre les diborures étudiés par bombardement électronique à cause de la vaporisation importante, ce qui avait déjà été observé pour ZrB₂ (43)

2) Oxydation à l'air

Ces diborures résistent à l'oxydation jusque vers 1200-1400° C (1, 8, 41, 48), et pour HfB₂ jusqu'à 700° C (54). On a :



La cinétique et le mécanisme de l'oxydation ont été très étudiés (1, 10, 41, 54). La loi d'oxydation semble être parabolique, il est difficile d'être affirmatif étant donné que l'augmentation de masse enregistrée est la résultante de l'augmentation de masse due à la formation de MO_2 et de la vaporisation de B_2O_3 (8). Nous avons suivi par thermogravimétrie l'oxydation à l'air sous la pression atmosphérique de nos borures, à l'état de poudre fine, en opérant dans des creusets d'alumine couverts dans une thermobalance Adamel, type Th 59, modèle 2, la montée en température étant de $150^\circ/h$; l'identification des produits d'oxydation est faite par diffraction de rayons X.

Les températures de début d'augmentation de masse c'est-à-dire d'oxydation, sont pour TiB_2 , ZrB_2 et HfB_2 , respectivement 420 , 550 et $590^\circ C$. Parmi les produits d'oxydation (B_2O_3 amorphe, TiO_2 rutile, ZrO_2 et HfO_2 monocliniques), le sesquioxyde de bore se volatilise vers $1100-1200^\circ C$.

En opérant, non plus avec de la poudre, mais avec une pastille, la cinétique d'oxydation est plus lente, mais les températures déterminées précédemment demeurent inchangées.

3) Spectrophotométrie infra-rouge

D'après la littérature on sait seulement que TiB_2 et ZrB_2 n'absorbent pas entre 2 et $16 \mu(50)$. En utilisant un appareil Perkin-Elmer 337 et des pastilles de bromure de potassium contenant 0,2 % de diborures de Ti, Zr et Hf, nous n'avons observé aucune bande d'absorption entre 2,5 et 25μ .

4) Relation entre les paramètres cristallins et la présence d'oxygène dans le diborure de titane.

Triché et Col. ont observé une légère diminution de la maille cristalline hexagonale de TiB_2 préparé d'après la

réaction (1). Ils attribuent cette contraction à la présence d'oxygène, et plus précisément à la formation d'un oxyborure. Les auteurs ne donnent pas de dosage de l'oxygène (52).

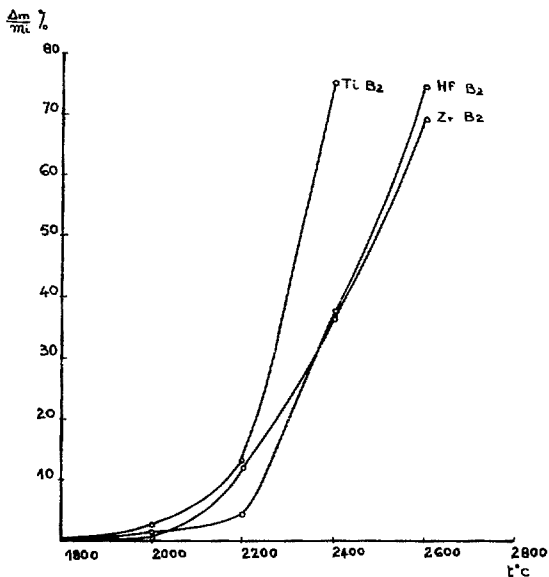
Nous avons repris le calcul précis des paramètres de nos échantillons de TiB_2 (dont la teneur en oxygène total est comprise entre 0,61 et 3,43 %) à partir des données des spectres de Debye et Scherrer.

Le tableau 7 résume les différentes mesures données par divers auteurs et par nous-mêmes.

Paramètres	Kiessling A S T M	Triché, col. (52)	Ce travail
a_0 Å	3,028	3,016	3,02 - 3,03
c_0 Å	3,228	3,215	3,22 - 3,23

Tableau 7 : paramètres du réseau hexagonal de TiB_2

En fait, nous retrouvons les valeurs déterminées par Kiessling. Nous n'avons pas mis en évidence d'oxyborures, ni de solutions solides continues de diborure de titane et d'oxyde de titane. La présence d'oxygène peut avoir, à notre avis, deux origines : d'une part, des traces de TiO_2 rutilé qui n'a pas réagi (visibles sur les spectres de Debye Scherrer, voir tableau 4), et d'autre part d'oxydes de bore, amorphes aux rayons X, et qui ne sont pas volatilisés complètement. La deuxième solution, présence d'oxyde de bore amorphe, a été retenue pour expliquer la présence d'oxygène dans des hexaborures alcalinoterreux dont les paramètres cristallins coïncidaient avec ceux d'hexaborures purs (53).



Stabilité thermique des diborures en fonction de la température. (sous vide)

Fig. 16

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Afin d'étudier des composés très réfractaires nous avons réalisé un four chauffé par bombardement électronique et comportant un canon ALCATEL CF 2 d'une puissance de 10 kW. En particulier, nous avons conçu l'enceinte de travail équipée avec un creuset fixe et une lingotière mobile. Nous avons monté l'installation très complexe qui comporte différentes parties : mécanique, électrique, vides primaire et secondaire, hydraulique de refroidissement, pneumatique. L'ensemble est muni des sécurités et des asservissements indispensables à son bon fonctionnement.

La détermination des températures à l'intérieur du four a été effectuée par pyrométrie optique.

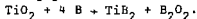
Une application classique du bombardement électronique a consisté à purifier par fusion, du zirconium contenant des impuretés métalliques volatiles sous vide.

Nous avons estimé que la température de fusion du bore de pureté 99,8 % est supérieure à $2020 \pm 20^\circ \text{C}$.

Nous avons dû mettre au point la compression à chaud de la poudre de bore dans une matrice de graphite, garnie de plaques de tantale, chauffée par induction haute fréquence.

Les diborures des métaux du groupe IV intéressent beaucoup la technologie industrielle moderne. Nous avons étudié la synthèse des diborures de titane, de zirconium et de hafnium entre 1600 et 1900°C , sous un vide voisin de 10^{-4} torr, par action du bore sur les dioxydes métalliques. L'étude thermodynamique de la réaction montre que le monoxyde de bore B_2O_2 se forme à plus basse température que BO .

Par spectrométrie de masse nous n'observons que la formation de B_2O_2 . La réaction est de la forme :



Les composés les plus purs, obtenus avec des rendements voisins de la théorie, sont synthétisés à 1700° C (ZrB_2) et à 1300° C (TiB_2 et HfB_2). Nous avons préparé également le borure mixte TiB_2-ZrB_2 et différentes pièces de borures. L'addition de carbone au mélange initial réactionnel a permis d'abaisser notablement la teneur en oxygène des borures.

Nous avons mis au point différentes méthodes de dosage du métal, du bore libre et du bore combiné, de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote, du carbone, du silicium et du fer, en faisant appel à des techniques analytiques variées : gravimétrie, potentiométrie, fusion réductrice sous vide, analyse par activation au moyen des neutrons rapides de 14 MeV, spectrométrie de masse à étincelles, coulométrie, absorption atomique, spectrophotométrie UV-visible.

Disposant de diborures de pureté convenable, nous avons étudié quelques propriétés et nous avons montré que ces composés :

- s'évaporent de façon congruente sous vide au-delà de 2200° C.
- s'oxydent dans l'air, dans l'ordre des numéros atomiques croissants, à partir de 420, 550 et 590° C pour donner le sesquioxyde de bore amorphe, TiO_2 rutile, ZrO_2 et HfO_2 monocliniques.
- n'absorbent pas dans l'infra-rouge entre 2,5 et 25 μ .

La détermination précise des paramètres cristallins du réseau hexagonal de TiB_2 ne nous a pas permis de mettre en évidence d'oxyborures ou de solutions solides de ce borure.

En conclusion nous pensons que le bombardement électronique, qui constitue un moyen de chauffage puissant, très propre et sans inertie thermique, surtout utilisé en métallurgie, peut être utile à l'étude de problèmes d'ordre chimique.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Thompson "The chemistry of metal borides and related compounds" dans "Progress in boron chemistry", vol. 2 édité par RJ Brotherton et H. Steinberg, Pergamon Press, 1970.
2. M. Roudier, J. four. élec. 1965, 8, 259.
3. J. Trouvé, A. Accary, Rev. int. hautes tempér. et réfract. 1968, 5, 197.
4. R. Bakish, éditeur
 - a. introduction to electron beam technology
· J. Wiley, New-York, 1962, b. Int. Symp. "Reinstoffe Wiss tech" Tagungsber, 2nd 1965 (pub 1966) 1, 327-49.
 - c. electron and ion beam science and technology, Electrochem. Soc, New-York, 1968.
5. P. Lehr, P. Albert, Rev. int. hautes tempér. et réfract. 1965, 2, 31.
6. G. Gosse, P. Lehr, P. Albert, Rev. int. hautes tempér. et réfract. ^{R.} 1966, 3, 371.
7. J. Sommeria, Le Vide
1961 96 289
1962 100 307
8. R. Meyer, H. Pastor, Bull. Soc. française céramique, 1965, 65, 60.
9. NN. Greenwood, RV Parish, P. Thornton, Quart. Rev. 1966, XX n° 3, 441.
10. DR. Glasson, JA. Jones, J. appl. Chem., 1969, 19 (5) 125.
11. L. Kaufman, EV Clougherty, Plansee. Proc. 5th Seminar Reutte Tyrol, 1964 (pub. 1965) 722.
12. R. Steinitz "Modern Materials", volume 2, édité par H H Hausner Academic Press, New-York (1960).
13. B. Aronsson, idem.
14. B. Post "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes" édité par R. Adams, Interscience, New-York, 1964.
15. GV. Samsonov et Coll "Boron, its compounds and alloys" traduit par US Dept of Commerce AEC - tr - 5032.

16. P. Schwarzkopf, R. Kieffer, "Refractory Hard Metals", Mac Millan, New-York, 1953.
17. R. Thompson "Borides : their chemistry and applications" . Royal Institute of Chemistry Lecture Series n° 5, London (1968).
18. B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, "Borides, silicides and phosphides", John Wiley, New-York, 1965.
19. HJ. Goldschmidt "Interstitial Alloys", Butterworths, London (1967).
20. J.H. Westbrook dans Proceedings of an international symposium on high temperature technology, Mc Graw Hill book company Inc, New-York (1960)
21. HH. Hausner, MG. Bowman "Fundamentals of refractory compounds" Plenum Press, New-York (1968).
22. R. Kieffer, F. Benesovsky "Hertstoffe" Springer Vienne 1963.
23. WPR George, CHL Goodman, HF Sterling, RW Warren, Phys. Status Solid, 1967, 21 (1) 205.
24. CHL Goodman, Khim. Svyaz. Krist, 1969, 88.
25. G. Bahet, thèse n° 513, Lyon 6 juin 1970,
26. ZK Sterlyadkina, LS Alekseeva, VI Mikeeva Zh neorg. Khim., 1969, 14 (10) 2677.
27. TI. Serebryakova, GV. Samsonov, Ukr Khim Zh. 1963, 29 (8) 876.
28. Z. BAN, M. Sikirica, New Nucl. Mater. Including Non Metal. Fuels Proc. Conf., Prague, 1963 2 175.
29. L. Barton, D. Nicholls, J. Inorg. Nucl. Chem. (1966), 28 (6 - 7) 1367.
30. P. Peshev, G. Bliznakov, J. less common metals, 1968, 14, 23.
31. P. Peshev, Rev. int. hautes tempér. et réfract 1967, 4, 289.
- 32, H. Blumenthal, Anal. Chem. 1951, 23, 992.
33. L. Erdey, Gravimetric analysis part II, Pergamon Press, 1965, 465.
34. LN.Kugai, TN Nazarchuk, J. Anal. Chem. URSS 1961, 16, 213.

35. YB. Paderno, TJ. Serebryakova, GV. Samsonov, Tsvetn. Metal. 1959, 11, 48.
36. G. Gosse, L. Renucci, P. Albert, P. Lehr, Mem. Scient. Rev. Met. 1964, 51, 717.
37. G. Gosse, P. Lehr, P. Albert, Rev. int. hautes tempér. et réfract., 1968, 5, 295.
38. R. Meyer, H. Pastor, Planseeber. pulvermet., 1969, 17, 111.
39. VV. Fesenko, AS Bolgar, SP. GORDIENKO, Rev. int. hautes tempér et réfract., 1966, 3, 261.
40. AN. Nesmeyanov, Vapour pressure of the elements, Infosearch limited, Londres, 1963.
41. V. Mandorf, J. Hartwig EJ. Seldin Met. Soc. Conf. 1961, 18, 455.
42. G.GOSSE, Thèse (C.N.R.S. AO 2668) Paris 10-12- 1968, pages 30 et 57.
43. SR. Seagle, RL. Martin, O. Berteau
 - a) J. Metals, 1962, 14 (11) 812
 - b) AD, 258-588 (WADD- TR - 60 - 404) 1961.
44. MG Le Levier, les applications métallurgiques du bombardement électronique, Bibliographie CEA, 1966, n° 43.
45. L. Kaufman, Met. Soc., Am Inst Mining, Met Petrol Engr Inst Metals Div, Spec Rept Ser 1964 10 (13) 193.
46. OC. Trulson, HW Goldstein
 - AEC Accession n° 4100, Rept N° AD 450.678 Avail OTS, 1964, 22 p.
 - J. phys. Chem, 1965, 69, 2531
47. JM. Leitnaker
US At Energy Comm LA 2402 1960 1-182.
48. JM Leitnaker, MG Bowman, PW Gilles, J. chem.Phys., 1962, 36 350.
49. MO Schissel, OC Trulson J phys. Chem. 1962, 66, 1492.
50. EG Brame, JL. Margrave, VW Meloche, J.inorg. nucl. Chem. 1957, 5, 48.
51. RF Bunshak "A bibliography on the application of electron beam techniques in metallurgy", in, Vacuum Metallurgy Conference, Transactions, New-York, University Press, 1960, p. 209-12.

52. H Triché, B Talayrach, J Besombes Vailhe, Méth. Phys. Anal., 1969, 5 (4) 343.
53. G Bliznakov, P Peshev, Izv Otd Khim Nauki, Bulg Akad Nauk, 1969, 2 (3), 391.
54. EM Savitskii, NI Timofeeva, VI Bakarinova, Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater, 1970, 6 (1) 120.
55. L Brewer, GM Rosenblatt dans Advances in high temperature chemistry éd. par Leroy Eyring, Academic Press, New-York, London, 1969, T. 2, p 1.
56. R Aschieri, thèse (docteur-ingénieur) Lyon, n° 296, 19 juillet 1968.
57. R. Roudier, thèse université Lyon n° 204, 20 juillet 1968.
58. H. Pastor L'industrie céramique, 1969, 515, 89.
59. O Kubaschewski, E Evans, la thermochimie en métallurgie Gauthier-Villars, Paris, 1964.
60. P. Thomé, C. Bridoux, Bull Soc française des électriciens 1961, 2 (13) 24.
61. R Mezaki, LW Tilleux, DW Barnes, JL Margrave, Thermodyn. Nucl Mater Proc Symp, Vienne, 1962 (pub 1963) 775-788.
62. AF Kapustinskii Izv Akad Nauk SSSR, Otd Khim Nauk, 1948, 568-581.
63. GK Johnson, E Greenberg, JL Margrave, WN Hubbard, J chem Eng Data 1967 12 (1) 133.
64. Janaf Thermochemical tables, mises à jour.
65. Actes du 1er colloque international, soudage et fusion par faisceaux d'électrons, rassemblés par M Rapin et H Bordes Pagès Paris 16-17-18 juin 1970, Interbus éditeur Paris 1970.
66. J Driole, Préparation du silicium de haute pureté, Thèse Grenoble 20 décembre 1965.
67. KK Kelley, bulletin 584 Bureau of Mines Washington 1960.
68. HC Graham, WC Tripp AGARD Conf Proc 1970 52 (9) 9p.

69. RF Kimpel, RG Moss, J. chem eng data 1968, 13 (2) 231.
70. M St J Burden, PA Walley, Vacuum 1969 19 (9) 397
71. L. Neumann, RA Huggins, Rev.Sc.Instr. 1962, 33, 433.
72. J. Cueilieron, thèse Paris, 1944 p.24.
73. JLH Hoard dans Boron Synthesis, Structure and Properties
JA Kohn, WF Nye, GK Gaulé Ed Plenum Press, New-York 1960,
p.1-5
74. H Tamura, H Kimura, Japan J.appl. Phys.1965, 4, 622.
75. P Albert, L Renucci, P Lehr, Bull. Soc. Chim. 1962 p. 2091.
76. G. Charlot les méthodes de la chimie analytique
Analyse quantitative minérale, 4e édition, Masson, Paris,
1961, p.719.
77. KL Erdman, D Axen, JRMc Donald, LF Robertson, Rev.
Sc. Instr. 1964, 35 (1) 122,
78. G.Ribaud, Traité de pyrométrie optique, éditions de la Revue
d'optique théorique et instrumentale Paris 1931 p.321.
79. Colloque sur le dosage des éléments interstitiels et leur
influence sur les propriétés des métaux et alliages
38 - Saint Pierre de Chartreuse, 29-30 octobre 1970
(à paraître dans Mem. Scient. Rev. Met.).
80. H Bohmeier Eigenschaften Anwend. Hochschmelzender Reaktiver
Metal ; Vortr. Diskuss. Kolloq ; 196⁷ (pub 1968) 192-210.
81. D Charquet, M Vanlaer, A Verdet, R Durand
Mem. Sci. Rev. Met. 1970 67 (3) 219-27.

Vu.

Les Membres du Jury,

J. CUEILLERON Président
E. BONNIER)
J. BOUSQUET) Examineurs
H. PASTOR)
F. THEVENOT)

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de Chimie et Biochimie
D. GAUTHERON.

Vu et accordé le permis d'imprimer
LYON, le 20 AVR. 1971
Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN



X