



HAL
open science

Jointes hautes pressions pour la compression de gros volumes solides

Sylvie Le Floch

► **To cite this version:**

Sylvie Le Floch. Jointes hautes pressions pour la compression de gros volumes solides. Mottin, Stéphane and Lelièvre, Gérard. Matériaux et joints d'étanchéité pour les hautes pressions, 18, MRCT-CNRS, pp.172-184, 2011, Intégrations des savoirs et des savoir-faire, 978-2-918701-04-0. 10.5281/zenodo.400492 . hal-01472112

HAL Id: hal-01472112

<https://hal.science/hal-01472112>

Submitted on 30 Mar 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

[Cliquer sur le sommaire pour parcourir plus vite ce document.](#)

<u>Joints hautes pressions pour la compression</u>	173
<u>1 – Joints solides utilisés dans les différents types d’enceintes</u>	174
<u>1 – 1. Piston-cylindre</u>	174
<u>1 – 2. Belts</u>	174
<u>1 – 3. Enclumes toroïdales de type CONAC</u>	175
<u>1 – 4. Enclumes opposées adaptées aux presses Paris-Edimbourg</u>	176
<u>1 – 5. Multi-enclumes</u>	177
<u>2 – Matières premières des joints</u>	178
<u>2 – 1. La pyrophyllite</u>	178
<u>2 – 2. Le talc</u>	179
<u>2 – 3. Magnésie</u>	179
<u>2 – 4. Bore-époxy</u>	179
<u>2 – 5. Calcite naturelle sous forme de craie</u>	180
<u>2 – 6. Joints métalliques</u>	180
<u>2 – 7. Autres matériaux utilisés en piston-cylindre</u>	181
<u>3 – Assemblages HP-HT</u> :	181
<u>3 – 1. Les joints « anti-extrusion »</u>	181
<u>3 – 2. L’élément chauffant</u>	182
<u>3 – 3. La capsule</u>	182
<u>3 – 4. Les éléments tampons ou isolants</u>	182
<u>4 – Bibliographie</u>	183

Liens : <https://doi.org/10.5281/zenodo.400492>
<http://www.sudoc.fr/155436619>
<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01472112>
<https://hal.archives-ouvertes.fr/INTEGRATIONS/page/materiaux-et-joints-etancheite-pour-les-hautes-pressions>
<https://zenodo.org/communities/integrations>

Référence au format BibTeX :

```
@inbook{12materiaux18_2011,
location = {Meudon},
edition = {{3e éd.}},
title = {Joints hautes pressions pour la compression de gros volumes solides},
isbn = {978-2-918701-04-0},
url = {http://www.sudoc.fr/155436619},
series = {Intégrations [des savoirs et des savoir-faire]},
abstract = {Préface / Dominique Leguillon P. 17. Introduction générale / Patrick Boissinot, Patrick Langlois, Agilio A.H. Pádua P. 21. Introduction au dimensionnement / Agilio A.H. Pádua 1 — Définition du problème 2 — Dimensionnement 3 — Obturateurs 4 — Conclusion P. 31. Fretage et autofretage / Patrick Langlois 1 — Considérations préliminaires au fretage 2 — Fretage d'une enceinte bloc 3 — Fretage d'une enceinte multibloc 4 — Formulation de l'autofretage 5 — Modes de réalisation de l'autofretage 6 — Conclusion P. 55. Méthodes d'éléments finis en calcul de structures élastiques / Joël Frelat 1 — Introduction 2 — Rappel de la formule théorique 3 — Formulation variationnelle 4 — Formulation numérique 5 — Etapes d'une mise en œuvre pratique 6 — Conclusion — Extension aux problèmes non linéaires P. 65. Les matériaux sidérurgiques et les hautes pressions / Jean-Paul Dichtel 1 — Caractérisation mécanique des aciers 2 — Métallurgie des aciers et superalliages 3 — Commentaires : la Directive Européenne Appareils à Pression P. 77. Les métaux non ferreux – Alliage cuivre-béryllium et titane / Jean-Pierre Petitot 1 — Introduction 2 — Le cuivre-béryllium 3 — Le titane P. 85. Les Carbures cémentés (WC)-Co / Emmanuel Pauty 1 — Les procédés de fabrication 2 — Les propriétés des carbures cémentés 3 — Conclusions P. 99. Choix et usinage des carbures de tungstène / Jacques Calzas 1 — Choix des carbures de tungstène 2 — Usinage du carbure de tungstène P. 111. Céramiques et matériaux pour l'optique / Jean-Claude Chervin 1 — Céramiques 2 — Matériaux pour l'optique P. 141. Types de joints et de montage / Roger Argoud et Jacques Roux 1 — Introduction 2 — Généralités 3 — Joints à basse pression 4 — Joints cône sur cône 5 — Joints Bridgman Champignon 6 — Joints annulaires auto-serrés 7 — Joints coniques d'Amagat 8 — Autres joints 9 — Conclusion P. 161. Joints hautes pressions pour la compression de gros volumes solides / Sylvie Le Floch 1 — Joints solides utilisés dans les différents types d'enceintes hautes pressions 2 — Matières premières des joints 3 — Assemblages (HP)-(HT) P. 173. Le matériel standard / Jean-Pierre Petitot 1 — Tubes, conduites et raccords 2 — Les vannes 3 — Quelques types d'enceintes commercialisées 4 — Les générateurs de pression 5 — Le matériel moins standard P. 187. Assemblages haute pression / Gérard Hamel 1 — Montage des raccords de pressions 2 — Montage de quelques passages électriques 3 — Les passages de thermocouple 4 — Les passages optiques, montage des fenêtres 5 — Montage des joints et des obturateurs sur une cellule haute pression P. 197. Usinage / Jean-Pierre Michel 1 — Introduction 2 — Les joints de faible épaisseur 3 — Les bagues anti-extrusion à 45° 4 — Les joints à 45° 5 — Les joints « double Bridgman » 6 — Les joints plats en élastomères 7 — Les joints en indium (étanchéité en hélium et azote liquide 8 — Joints métal-métal type Lens ring 9 — Les passages du courant 10 — Usinage de matériaux exotiques P. 211. Les règles de sécurité / Patrick Boissinot 1 — Dangers présentés par les appareils à pression 2 — Appareils à pression rencontrés dans les laboratoires et facteurs de risques 3 — Principes généraux de prévention et réglementation 4 — Moyens de protection 5 — Conclusion},
pages = {157–169},
number = {18},
booktitle = {Matériaux et joints d'étanchéité pour les hautes pressions},
publisher = {{MRCT}-{CNRS}},
author = {Le Floch, Sylvie},
bookauthor = {Boissinot, Patrick and Langlois, Patrick and Pádua, Agilio},
editor = {Mottin, Stéphane and Lelièvre, Gérard},
editorb = {Mottin, Stéphane},
editorbtype = {redactor},
date = {2011},
langid = {french},
keywords = {Hautes pressions -- Matériaux, Joints d'étanchéité, Matériaux -- Effets des hautes pressions}, doi = {10.5281/zenodo.400492},
}
```

Joints hautes pressions pour la compression de gros volumes solides

Sylvie Le Floch

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures
Université Claude Bernard Lyon1 et CNRS
69622 Villeurbanne Cedex, France

Ce chapitre traite des différents types de joints mis en œuvre dans les dispositifs générateurs de hautes pressions (> 2 GPa) dans les solides. Seuls les dispositifs dits « gros volume » (> 1 mm³), les plus couramment utilisés pour les expériences hautes températures – hautes pressions en sciences des matériaux, chimie du solide et géophysique, sont abordés.

Différents types d'appareillage couvrent la gamme de pression de 2 à 20-30 GPa : les pistons-cylindres ($P_{\max} = 5$ GPa), les Belts ($P_{\max} = 8$ GPa), les systèmes à enclumes opposées Conac ($P_{\max} = 7$ GPa) ou Paris-Edimbourg ($P_{\max} = 8.5$ GPa à HT, 30 GPa à 300 K), et multi-enclumes jusqu'à 20-30 GPa. Le principe de ces appareils est très bien décrit dans le livre « Technologie des hautes pressions » édité à l'occasion du premier forum de technologie des hautes pressions à La Londe les Maures en 1997 [1].

A part le piston-cylindre, tous ces appareils sont basés sur le principe du joint extrudable. L'échantillon est placé dans un assemblage de différentes pièces au cœur du joint. L'ensemble est comprimé entre les pistons ou les enclumes. Le joint s'extrude. Quand les joints sont complètement extrudés, les pistons ou les enclumes ne peuvent plus se rapprocher et la pression ne peut plus augmenter. Le joint limite ainsi la pression maximale pour un volume utile donné. La géométrie initiale du joint est cruciale. Elle a été optimisée pour chaque type d'enclumes, suivant le profil des enclumes ou des pistons. Dans la première partie de ce chapitre, une brève description des différents types d'appareillages permet de présenter les différentes formes de joints et les assemblages qui leurs sont associés. La deuxième partie donne quelques caractéristiques, les conditions d'utilisation (gammes de pressions et températures), les spécificités (transparence au rayonnement X ou neutronique) des matériaux couramment utilisés dans la réalisation des joints et les précautions à prendre. La troisième partie traite des assemblages utilisés pour les expériences à hautes températures et hautes pressions.

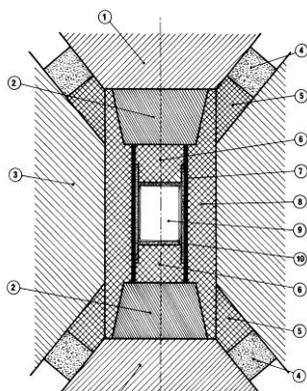
1 – Joints solides utilisés dans les différents types d'enceintes hautes pressions

1 – 1. Piston-cylindre

Les pistons-cylindres sont des systèmes de compression uniaxiale. L'échantillon placé dans une matrice cylindrique en carbure de tungstène est comprimé par un piston poussé par une presse hydraulique. La pression est générée par la compression de l'échantillon lui-même. Les pistons-cylindres présentent un avantage important par rapport aux autres types d'appareils hautes pressions : ils permettent de mesurer la pression de façon absolue, moyennant différentes corrections. La pression d'une manière simplifiée est la pression moyenne, c'est-à-dire la force appliquée divisée par la surface du piston. Ces appareils sont destinés à fonctionner de 1 à 5 GPa sur des volumes de 2 à 10 cm³. En utilisant, un isolant électrique et thermique, en général du talc ou de la pyrophyllite, on peut disposer un four interne autour de l'échantillon et ainsi réaliser des synthèses ou des transformations de phases jusqu'à 1800°C. En augmentant l'épaisseur d'isolant, il est possible de chauffer à plus haute température. La cellule est constituée d'un assemblage de pièces cylindriques. Le diamètre de la cellule fait généralement de 10 à 25 mm.

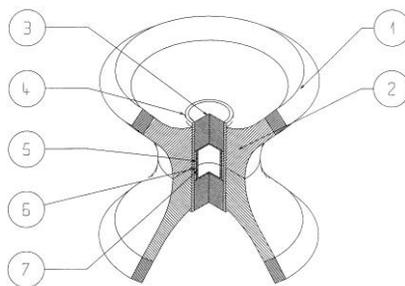
1 – 2. Belts

Le belt est une évolution du piston-cylindre. Le piston devient conique pour une meilleure tenue à la pression. En symétrisant les deux cotés de l'appareil, on obtient les appareils de type belt. Ces enceintes hautes pressions sont constituées de deux pistons et d'une chambre en carbure de tungstène maintenus par des frettes successives. Elles se présentent donc sous la forme de trois plateaux. Deux types de belts sont couramment utilisées : les belts de Hall à tête de piston plate et les belts X (brevet CEA, M. Contré) à tête de piston arrondie. Pour permettre l'avancée du piston et la compression de la cellule d'expérience, on introduit entre la matrice (chambre) et le piston un milieu qui se comprime et s'extrude : c'est le joint extrudable en pyrophyllite naturelle. L'échantillon scellé dans une capsule est chargé dans le joint en pyrophyllite et placé au centre de l'enceinte. Le joint en pyrophyllite est un assemblage de trois parties dans les belts de Hall et deux dans les belts X (Figure 1). Deux anneaux en téflon placés de part et d'autre du joint en pyrophyllite limitent le fluage et permettent à la pression de monter jusqu'à 8 GPa. La pression maximale atteinte et le volume utile varient suivant l'angle au sommet des pistons et le diamètre intérieur de la chambre (Tableau 1). La présence du joint épais joue un rôle fondamental. En effet, c'est lui qui permet la compression : le diamètre central de la cellule reste constant avec la pression et la compression s'effectue par réduction de la hauteur ; celle-ci est donc égale à la course c'est à dire à la compression-extrusion du joint. Pour la synthèse, un four interne est alimenté en courant à travers les pistons, ces derniers étant isolés de la chambre par la pyrophyllite. Le système Belt est le plus largement utilisé pour la synthèse de matériaux, particulièrement en industrie pour la synthèse du diamant et du nitrure de bore cubique.



Assemblage en belt de Hall

1- pistons en WC, 2- contacts électriques en acier, 3- chambre en WC, 4- joints « anti-extrusion » en téflon, 5- joints « anti-extrusion » en pyrophyllite, 6- disques isolants en pyrophyllite, 7-four en graphite, 8-joint en pyrophyllite, 9- échantillon, 10- capsule.



Assemblage en belt X

1- joint « anti-extrusion » en téflon, 2- joint en pyrophyllite en deux parties, 3- disque isolant en alumine poreuse, 4- four en graphite, 5- tube isolant en pyrophyllite recuite, 6- capsule, 7-échantillon

Figure 1 – Cellules pour la synthèse de matériaux à hautes températures et hautes pressions en Belt.

Tableau 1 – Caractéristiques de belts utilisés en laboratoire

	Belt X		Belt de Hall
Diámetro intérieur de la chambre	12 mm	17 mm	12.4 mm
Pression maximale	8 GPa	4 GPa	5 GPa
Force appliquée (tonnes-force ou 10 ⁻² MN)	180 tf	230 tf	100 tf
Température maximale	1500 °C	1500°C	1500°C
Volume échantillon	40 mm ³	170 mm ³	60 mm ³

1 – 3. Enclumes toroïdales de type CONAC

Ce système a été mis au point en Russie dans les années 70 [2] et est utilisé aujourd'hui dans l'industrie pour la synthèse de matériaux durs. Il est dérivé des enceintes à enclumes plates de Bridgman [1]. Pour augmenter le volume utile, les russes ont modifié la forme du joint et le profil des enclumes. Ces appareils sont dénommés « toroïdes » à cause de leur forme (Figure 2).

L'échantillon encapsulé est placé dans un tube en graphite, l'élément chauffant étant alimenté en courant à travers les enclumes. L'ensemble est comprimé entre deux enclumes concaves par l'intermédiaire d'un joint en matériau solide compressible, mais moins extrudable que la pyrophyllite non traitée. Le matériau le plus couramment utilisé est la calcite sous forme de craie naturelle. Au début de la compression, le joint se fissure mais la géométrie du joint est conservée. L'augmentation régulière de la force appliquée écrase le joint et les enclumes se rapprochent fortement. Autour du joint, des rondelles en carton limitent son extrusion et empêchent le contact entre les deux enclumes. A ce stade, la position des enclumes et la géométrie du joint restent pratiquement stables. L'augmentation de la force appliquée fait croître la pression à l'intérieur de la cellule. Les enceintes Conac permettent d'atteindre des pressions élevées sur un volume d'échantillon important.

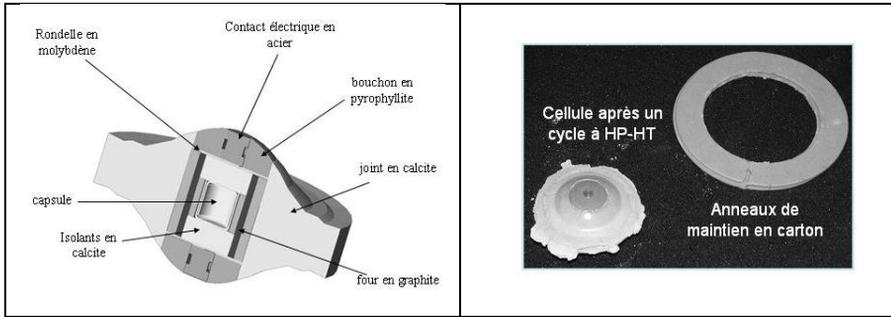


Figure 2 – Assemblage de la cellule Conac-40.

Tableau 2 – Performances de 3 types d'enceintes CONAC.

	Conac-15	Conac-28	Conac-40
Pression maximale	10 GPa	7.5 GPa	6 GPa
Force appliquée (tonnes-force ou 10^{-2} MN)	400 tf	1000 tf	1500 tf
Température maximale	1500 °C	1500°C	1500°C
Volume échantillon	50 mm ³	400 mm ³	1 cm ³

1 – 4. Enclumes opposées adaptées aux presses Paris-Edimbourg

La presse Paris-Edimbourg a été conçue et développée au département des hautes pressions de l'Université Pierre et Marie Curie pour la diffraction de neutrons sous pressions [3]. Les enclumes en WC permettent à 300 K d'atteindre 5 GPa sur un volume échantillon de 300 mm³ et les enclumes en diamant fritté 30 GPa sur un volume échantillon de 30 mm³.

Le système a été adapté aux mesures de diffraction X sous rayonnement synchrotron [4, 5]. Les enclumes sont composées d'un noyau en carbure de tungstène fretté dans de l'acier durci. Deux types de profils d'enclumes sont utilisés. La géométrie toroïdale [2] (Figure 3) s'est révélée très avantageuse pour la diffraction de neutrons sous pression car le joint utilisé est métallique et s'extrude très peu.

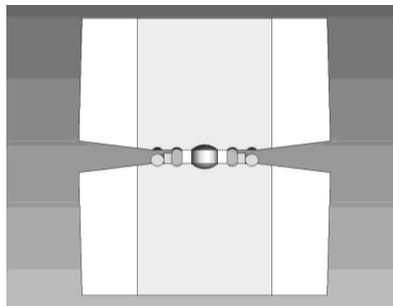


Figure 3 – Joints métalliques entre deux enclumes de géométrie toroïdale [16].

En diffraction X, il n'est pas possible d'utiliser ce type de joint car le métal absorbe fortement les rayons X. Les joints peu absorbants en pyrophyllite (transparente au-delà de 20 keV) ou

en bore amorphe-époxy (transparent au-delà de 2 keV) s'extrudent beaucoup plus que les joints métalliques et ne permettent pas d'atteindre des conditions de pression hydrostatiques dans la géométrie toroïdale. De plus, le rapprochement des enclumes, dû au fluage trop important des joints, ne permet plus au faisceau X d'accéder à l'échantillon. Un profil de type conoïdal, quasi-conique, a été mis au point. Il limite le fluage du joint et améliore les conditions d'hydrostaticité. Les joints de diamètre 7 mm (Figure 4) permettent d'atteindre une pression de 8,5 GPa sur un volume échantillon de 5 mm³.

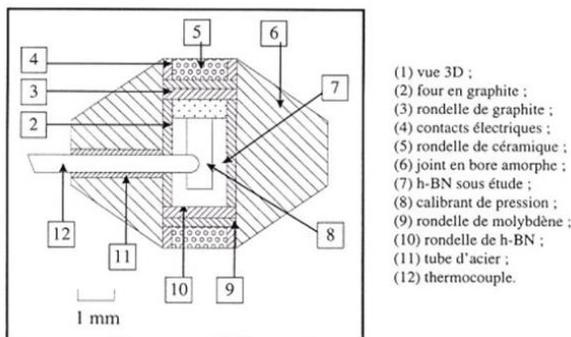


Figure 4 – Assemblage d'une cellule pour les études en diffraction X à HP-HT [18].

Pour la diffraction neutronique in situ à HP-HT, les joints métalliques ne peuvent pas être utilisés à cause de leur conductivité électrique ni les joints en bore-époxy qui sont absorbants. Y. Le Godec et al. [6, 7] utilisent des enclumes à profil conoïdal pour lesquelles ils ont développé des joints en pyrophyllite recuite à 800°C maintenus par un anneau extérieur en téflon. Celui-ci permet de conserver l'intégrité du joint sous HP-HT, de travailler aussi à pression décroissante et d'augmenter sensiblement le rendement ($F_{\text{appliquée}}/P_{\text{échantillon}}$) et donc la pression maximale. Ce dispositif permet de réaliser des expériences de diffraction de neutrons in situ jusqu'à 8 GPa et 1700°C sur un volume échantillon proche de 100 mm³.

1 – 5. Multi-enclumes

Le principe des multi-enclumes est de comprimer l'échantillon suivant une forme de polyèdre régulier, en déplaçant plusieurs enclumes les unes vers les autres. Les deux systèmes les plus utilisés sont les multi-enclumes cubiques et les bi-étagées cubiques-octaédriques. Dans les multi-enclumes à 2 étages, le système cubique est utilisé comme premier étage de compression pour le second arrangement d'enclumes, constitué de 8 cubes en WC, tronqués suivant [111] définissant un espace octaédrique. Ces systèmes sont très utilisés en Sciences de la Terre et en Science des Matériaux, pour la synthèse de phases à très hautes pressions et hautes températures. Des pressions de 20 GPa sont atteintes avec des enclumes en carbure de tungstène et 30 GPa avec des enclumes en diamant fritté. Le volume échantillon varie de 1 à 100 mm³. L'échantillon est placé dans un cube ou un octaèdre en pyrophyllite ou en MgO, milieu de compression qui transmet la pression des enclumes à l'échantillon (Figure 5).

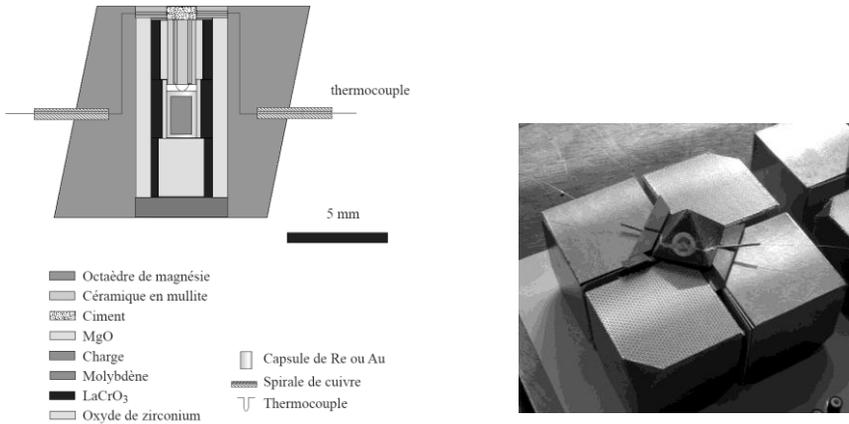


Figure 5 – Assemblage HP-HT pour une enceinte multi-enclumes à symétrie octaédrique [8] et vue de l'octaèdre disposé au centre des enclumes cubiques (des joints « anti-extrusion en pyrophyllite sont placés entre les enclumes » [9]).

Pour les expériences de diffraction des rayons X in situ, il est constitué d'un mélange bore – époxy. Dans la plupart des cas, des joints supplémentaires sont disposés entre les enclumes. Ils empêchent partiellement l'extrusion du milieu de compression et améliorent ainsi les performances en pression. Le matériau de ce joint doit être suffisamment dur pour supporter l'énorme gradient de pression entre l'intérieur du milieu comprimé (5 à 30 GPa) et l'extérieur à la pression ambiante. Il doit cependant pouvoir s'extruder entre les enclumes lorsque celles-ci se rapprochent afin que la pression soit générée dans la cellule et non dans le joint lui-même. Le matériau le plus couramment utilisé est la pyrophyllite qui présente un bon compromis entre les caractéristiques de résistance et de fluage. Certains laboratoires japonais utilisent tout simplement du carton.

2 – Matières premières des joints

Les matériaux utilisés pour la réalisation des joints doivent avoir un comportement plastique sous pression et le cas échéant à hautes températures pour transmettre la pression dans de bonnes conditions hydrostatiques au niveau de l'échantillon. Pour les expériences à hautes températures, les joints doivent être isolants électriques puisque les enclumes en WC conduisent le courant pour le chauffage interne et isolants thermiques afin d'éviter la surchauffe des enclumes. Le milieu de compression ne doit pas être réactif aux conditions de pressions et de températures recherchées, ni avec les enclumes en carbure de tungstène ni avec les autres constituants de l'assemblage.

2 – 1. La pyrophyllite

Le milieu de compression le plus classique est un minéral assez rare, la pyrophyllite. C'est un silicate d'aluminium hydraté, constitué de feuillets de formule $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$, ne contenant pas de molécules d'eau supplémentaires entre les feuillets. Ses dérivés contenant un nombre variable de molécules d'eau entre les feuillets sont les montmorillonites. Pour l'utilisation en

multi-enclumes, il est recommandé de la recuire à 400-600°C pour éliminer l'eau éventuellement présente entre les feuillets. Au-delà, la pyrophyllite se transforme en perdant son eau de constitution, elle prend une couleur rose et on observe une augmentation de volume de 2 à 3%. La pyrophyllite est alors nettement moins tendre. Après recuit à 800°C, son fluage est moins important sous pression, c'est pourquoi elle est utilisée sous cette forme dans certains dispositifs. Au-delà de 970°C, elle se transforme en un mélange de mullite ($2\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3$) et de silice amorphe. Suivant le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ à pression ambiante, ce mélange fond partiellement dès 1595°C. Sa fusion est totale à 1800°C [10]. A partir de 8 - 10 GPa, l'utilisation de la pyrophyllite est limitée aux températures inférieures à 1000°C, car elle se transforme en stishovite (SiO_2) et Al_2O_3 avec une augmentation de volume et donc une variation notable de la pression. De plus, ce mélange est très dur et très peu extrudable. Pour remplacer la pyrophyllite au delà de 8 GPa, des céramiques poreuses peuvent être utilisées : MgO , BeO , ZrO_2 . La porosité optimale de ces céramiques est de 40-50% [11]. Les propriétés physiques de la pyrophyllite et des courbes de dilatation thermiques sont données dans le chapitre « Céramiques et matériaux pour l'optique ».

La pyrophyllite est utilisée pour les expériences de diffraction de neutrons à HP-HT.

Un autre silicate d'aluminium hydraté, la kaolinite, est plus rarement utilisé. La kaolinite est constituée de feuillets de formule, $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. Les joints sont réalisés par frittage à haute température de la poudre du minéral naturel, le kaolin [12].

2 – 2. Le talc

Le talc est un silicate de magnésium hydraté de formule, $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Il est d'origine hydrothermale et se présente sous forme de masses lamellaires feuilletées, fibreuses ou compactes. On désigne souvent par le nom de stéatite des variétés massives de talc présentant une perte au feu inférieure à la valeur théorique soit 4,75 %. La stéatite est appelée « soapstone » en anglais (pierre-savon). Ce matériau tendre et bon isolant électrique peut-être utilisé comme milieu transmetteur. Au cours de la cuisson, le talc perd progressivement son eau de constitution entre 890°C et 1030°C et forme un mélange de clinoenstatite, MgSiO_3 , et de silice amorphe. A pression ambiante, ce mélange fond autour de 1543°C d'après le diagramme de phase MgO-SiO_2 [10]. Sous sa forme stéatite, le talc prend à la cuisson un faible retrait (4 % environ) d'où son utilisation à la fabrication de pièces. Le minéral naturel peut être usiné à d'étroites tolérances, ou bien après broyage, pressé à sec avec une faible quantité de liant.

2 – 3. Magnésie

La magnésie pure se fritte mal et donne des céramiques à 30% de porosité. Le dopage à 5% de Cr_2O_3 , permet de diminuer la porosité et la conductivité thermique de MgO . $\text{MgO-5\% Cr}_2\text{O}_3$ est utilisé comme milieu transmetteur dans les multi-enclumes [13]. Ce type de céramique est disponible commercialement sous forme d'octaèdres pré-formés.

2 – 4. Bore-époxy

Le bore ($Z=5$) amorphe absorbe très peu les rayons X de basses énergies. Il est isolant électrique et mauvais conducteur thermique ($c = 2.65\text{ W/mK}^{-1}$ à 300 K). Non cristallin, il ne donne pas de pics de Bragg et convient tout à fait à la réalisation de joints pour les expériences de diffraction X in situ à HP-HT en presse Paris-Edimbourg ou multi-enclumes. La poudre de

bore amorphe est mélangée à une résine thermodurcissable, l'époxy. L'époxy est un polymère formé de deux composants, à savoir d'un durcisseur et d'une résine. Le durcisseur est mélangé à la poudre de bore au mortier mécanique. La proportion bore : résine époxy couramment utilisée pour obtenir un bon milieu transmetteur est 4:1, mais pour diminuer la conductivité thermique du composite obtenu la proportion de bore peut-être augmentée jusqu'à 9:1 [14]. Après polymérisation de l'époxy par traitement thermique ($T = 100^{\circ}\text{C}$ pendant 40 minutes : ce temps est très important car son non respect à la dizaine de minutes près entraîne l'échec de la préparation ; si on le réduit, le joint est trop mou et se décompose ; si on l'augmente, le joint est trop dur et il casse à l'usinage), le mélange est compacté à 1.4 GPa dans un piston-cylindre [7]. Les joints sont alors usinés dans le barreau obtenu à l'aide d'outils en carbure de tungstène.

2 – 5. Calcite naturelle sous forme de craie

Dans les dispositifs à enclumes toroïdales (Conac), les russes utilisent des joints en calcite. La calcite utilisée est une roche sédimentaire, qui de ce fait présente des inclusions de fossiles marins. Ces inclusions doivent être microscopiques car les joints sont directement usinés dans des blocs de roche. Les gisements de calcite de cette qualité sont rares. La température d'utilisation de la calcite ne doit pas dépasser 1200°C . En effet, R. A. Ishbulatov et al. [15] ont observé une augmentation jusqu'à 60% de la pression, due à la fusion de CaCO_3 . Par ailleurs, la calcite subit plusieurs transitions de phases au cours du chauffage accompagnées de petites variations de volume, qui causent des sauts de pression dans la cellule. Pour atténuer ces variations de pression au niveau de l'échantillon, un cylindre tampon en NaCl peut être placé entre le joint et l'assemblage. Les joints en calcite doivent être stockés dans de bonnes conditions de température et d'humidité ambiante pour éviter leur dessèchement. Les joints déficitaires en eau explosent lors de la montée en pression. La figure 5 montre des courbes de variation de résistivité d'un fil de bismuth en fonction de la force appliquée. La chute de résistance de Bi a lieu à 2.7 GPa à 300 K. Le rendement $F_{\text{appliquée}}/P_{\text{échantillon}}$ diminue avec la teneur en eau de la craie. Les joints utilisés ont une teneur moyenne (Bi2, Bi4).

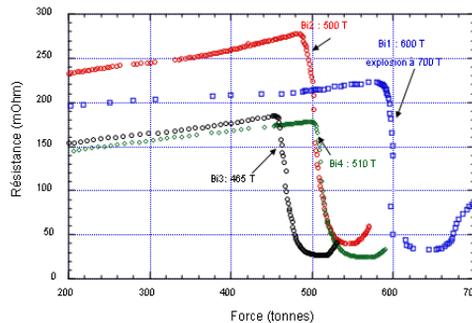


Figure 5 – Transition $\text{Bi}_I \rightarrow \text{Bi}_{II}$ à 2.7 GPa observée dans des joints « Conac-40 » en calcite à teneur variable en eau (Bi1 : cellule sèche, Bi2 : cellule réhydratée, Bi3 : cellule gorgée d'eau, Bi4 : cellule neuve). Mesures réalisées au laboratoire de Cristallographie de Grenoble.

2 – 6. Joints métalliques

En HP-HT, les joints métalliques ne peuvent pas être utilisés à cause de leur conductivité électrique. Ils sont utilisés pour des études de diffraction des neutrons sous hautes pressions

de la température ambiante à 100 K. L'échantillon est placé dans une cavité sphérique formée par les deux enclumes en opposition (voir Figure 3). Il est entouré successivement d'un joint plat et d'un joint toroïdal en alliage TiZr transparent aux neutrons. L'alliage est recuit pour augmenter sa dureté. Pour l'utilisation à basse température, il ne doit pas être recuit au maximum de sa dureté car il devient cassant. Pour la même raison, aux très basses températures, le joint toroïdal est en alliage Cu-Be, moins dur que TiZr [16].

2 – 7. Autres matériaux utilisés en piston-cylindre

Dans les dispositifs piston-cylindre, le milieu de compression est confiné. Au cours du chauffage, le milieu peut se ramollir ou fondre, créant ainsi de bonnes conditions hydrostatiques. Les matériaux couramment utilisés sont CaF_2 , NaCl , le talc, le pyrex et BaCO_3 . BaCO_3 est recommandé pour les synthèses à hautes températures, car c'est un bon isolant thermique [17]. Il se décompose en BaO et CO_2 à très hautes températures. A 1 Gpa, son utilisation est limitée à 1450°C. BaCO_3 est utilisé sous forme de céramique poreuse (20% de porosité) obtenue par pré-frittage à 700°C.

3 – Assemblages HP-HT :

Les expériences à hautes températures nécessitent l'utilisation d'assemblages de pièces faites de matériaux de propriétés rhéologiques différentes. Les différentes compressibilités peuvent engendrer une pression inhomogène dans la cellule. Dans certains cas, le chauffage entraîne une diminution de la pression. Ceci peut être dû à des variations de volume, à la cristallisation de matière amorphe, au ramollissement du pyrex à 800°C ou encore à la déshydratation du talc ou de la pyrophyllite.

Dans tous les systèmes générateurs de pressions présentés dans ce chapitre, les assemblages comprimés entre les pistons ou les enclumes, sont composés d'éléments ayant cinq fonctions différentes :

- Le milieu de compression, désigné comme étant le joint solide. Il fait l'objet des sections 1 et 2.
- Les joints « anti-extrusion » qui empêchent le milieu de compression de s'extruder entre les enclumes.
- L'élément chauffant.
- La capsule contenant l'échantillon.
- Les éléments tampons entre l'élément chauffant et le contenant de l'échantillon.

Toutes les pièces doivent être ajustées au mieux pour éviter toute compression inutile et assurer une bonne reproductibilité en pression et température. La configuration de chaque cellule est déterminée suivant le type d'expérience et les composés étudiés. L'ensemble n'est pas réutilisable et une nouvelle cellule complète est nécessaire pour chaque expérience.

3 – 1. Les joints « anti-extrusion »

Le téflon est un polymère, le polytétrafluoroéthylène, peu réactif avec la plupart des substances, exceptés le sodium et le potassium métallique. Son utilisation est limitée en température par son point de fusion bas (300°C à P_{amb} et 500°C à 4 GPa). En dessous de ces températures, il est suffisamment plastique pour transmettre la pression et suffisamment

résistant pour s'opposer à l'extrusion du milieu comprimé. Il conserve une résistance suffisante lors de la descente en pression pour retenir la matière extrudée alors qu'il n'est pas rare que le carton cède durant cette étape, provoquant ainsi une chute brutale de la pression.

La pyrophyllite ou le carton sont utilisés comme joints anti-extrusion dans les montages multi-enclumes.

3 – 2. L'élément chauffant

Couramment, les températures élevées sont générées par un tube en graphite. Le four doit être isolé thermiquement des enclumes. Le graphite est bon conducteur thermique à hautes pressions, aussi il est préférable que le contact électrique se fasse à travers une rondelle ou un anneau d'un métal plus mauvais conducteur thermique (Mo, Ta...).

Plus rarement, le four est constitué de lames de Ta, Mo, Pd ou Pt ou d'un tube métallique formé d'une feuille de rhénium enroulée, par exemple [9].

A hautes températures et au-delà de 14 GPa, le graphite se transforme inévitablement en diamant. Pour atteindre ces conditions, l'élément chauffant peut être réalisé en Pt ou Mo, ou en un mélange TiC : MgO ou TiC : diamant [11]. Mais le plus souvent dans les dispositifs multi-enclumes, des fours céramiques en chromite de lanthane sont utilisés [13]. Les fours en LaCrO_3 sont stables et ne posent aucun problème pour des paliers de plusieurs jours à hautes températures (1400°C). Des températures jusqu'à 2200°C peuvent être atteintes sur des temps de paliers plus courts. Par contre, LaCrO_3 peut réagir avec d'autres constituants de l'assemblage, en particulier avec la pyrophyllite [18] et l'alumine [13]. LaCrO_3 réagit aussi avec le carbure de tungstène [13]. Le four ne doit donc pas toucher les enclumes. Aucune réaction n'a été observée avec ZrO_2 et MgO.

3 – 3. La capsule

A HP-HT, pour éviter toute contamination, l'échantillon est placé dans une capsule d'un métal précieux soudée ou simplement scellée sous l'effet de la pression. L'or et le platine sont couramment utilisés. Pour des problèmes de réactivité avec l'échantillon, on peut-être conduit à utiliser d'autres métaux comme l'alliage Au-Pd, le tantale ou le rhénium.

Pour les matériaux non oxydes, des capsules en h-BN, en NaCl ou en MgO sous forme de céramique ou monocristalline sont utilisées. Ces trois matériaux ont des propriétés particulières intéressantes pour des expériences spécifiques : le carbone ne diffuse pas dans le h-BN ; NaCl est imperméable à l'hydrogène ; MgO ne réagit pas avec le fer liquide. Dans certains cas, l'échantillon peut être directement placé dans le four graphite.

Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est un matériau très bien adapté aux expériences de diffraction X in situ à HP-HT. Composé d'éléments légers, il absorbe très peu les rayons X. Isolant électrique et conducteur thermique, utilisé comme contenant, il contribue à homogénéiser la température de l'échantillon. De structure graphitique, il est bon transmetteur de pression. Aux pressions supérieures à 10 GPa, sa transformation à haute température en BN cubique, très dur le rend inutilisable dans les assemblages HP-HT.

3 – 4. Les éléments tampons ou isolants

Les capsules métalliques doivent être isolées électriquement du four par la présence d'éléments tampons. Ces tubes sont le plus généralement réalisés en MgO, ZrO_2 , pyrophyllite

traîtée à 800-900°C, NaCl ou un mélange NaCl-ZrO₂. A très haute température, la zircone est un bon isolant thermique. En multi-enclumes, un tube de ZrO₂ stabilisée au Ca, placé entre le four et le milieu de compression (l'octaèdre), améliore la distribution de chaleur dans l'échantillon et limite le chauffage et par conséquent le fluage de l'octaèdre [9]. Dans le cas des expériences de diffraction des rayons X in situ, ils sont réalisés en h-BN.

Tableau 3 – Propriétés physiques de matériaux isolants électriques, utilisés dans les assemblages [19].

Matériau	Limites d'utilisation (P, T)	Dureté (Mohs)	Conductivité thermique à 20°C (W. m ⁻¹ .K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20°C (ohm. cm)	Dilatation therm. lin. (x10 ⁶) de 20 à 1000°C
h-BN	HT, 10 GPa	2	20-170	10 ¹¹ -10 ¹⁴	1-36
MgO	T _{fusion} = 2852°C	5-5.6	40-50	isolant	10-13
Al ₂ O ₃	T _{fusion} = 2072°C	9	26-35 10-15 à 500°C	> 10 ¹⁴	8-9
ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ : TZP	T _{fusion} = 2590°C	7.5	2.2-3.2	10 ¹³ -10 ¹⁴	10-11
ZrO ₂ /MgO : PSZ			1.5-2.5	> 10 ¹⁰	5-16
NaCl	T _{fusion} = 800°C 1000°C à HP	2	<0.1	isolant	-

4 – Bibliographie

- 1- « *Technologie des hautes pressions* », conférences et communications du premier forum de technologie des hautes pressions à La Londe les Maures, 20-23 mai 1997.
- 2- L. F. Vereshchagin, L.G. Khvostantsev, A.P. Novikov, French Patent 7102157, 1972.
- 3- J. M. Besson, R.J. Nelmes, G. Hamel, J.S. Loveday, G. Weill, S. Hull, Physica B, 180-181, 907, 1992.
- 4- P. Grima, A. Polian, M. Gautier, J.P. Itié, M. Mézouar, G. Weill, J. M. Besson, D. Häusermann, M. Hanfland, J. Chem. Solids, 56, 525, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00232-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(94)00232-0)
- 5- M. Mézouar, thèse de doctorat de l'université Paris VII, 1997.
- 6- Y. Le Godec, thèse de doctorat de l'université Denis Diderot, 1999.
- 7- Y. Le Godec, G. Syfosse, M. T. Dove, S. A. T. Redfern, M. G. Tucker, W. G. Marshall, *Nouveaux dispositifs pour les études in situ de diffraction neutronique sous hautes pressions et températures avec mesure de la température par absorption neutronique*, 3^{ème} forum de technologie des hautes pressions à Collonges-La-Rouge, 27-31 mai 2002.
- 8- Pierre Boivin, Laboratoire Magmas et Volcans, Université B. Pascal-CNRS-OPGP, Clermont-Ferrand (communication privée).
- 9- T. Hammouda, Laboratoire Magmas et Volcans, Université B. Pascal-CNRS-OPGP, Clermont-Ferrand (communication privée).
- 10- J. Rigaud, *La céramique de A à Z, matières intéressantes les céramiques et les matériaux minéraux*, éditions Septima, L'Industrie Céramique.
- 11- M. Eremets, *High Pressure experimental methods*, Oxford University press, 1996.

- 12- C. Z. Tan, J. Arndt, *X-ray diffraction of densification silica glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, 249, 47-50, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093\(99\)00245-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093(99)00245-8)
- 13- T. Hammouda, N. Bolfan-Casanova, J-L.Fruquière, P. Cacaault, *Hautes pressions (5-25 GPa) et hautes températures (2500 K) appliquées sur des gros volumes en presse multi-enclumes et quelques applications en sciences de la Terre*, 3^{ème} forum de technologie des hautes pressions à Collonges-La-Rouge, 27-31 mai 2002.
- 14- O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, K. Tsuji, H. Kawamura, N. Hamaya, O. Fukunaga, K. Aoki, S. Akimoto, Multi-anvil type X-ray system for synchrotron radiation, Solid state physics under pressure : recent advance with anvil devices, edited by S. Minomura, 351-356, Terra scientific Publishing Compagny, 1985
- 15- R.A. Ishbulatov, A. V. Kosyakov, *Problems of pressure estimation in high temperature experiments using solid media apparatus with particular reference to piston-cylinder and anvil-with-hole apparatus (part I)*, Proc. Indian. Acad. Sci. (Earth planet. Sci.), Vol.99, N°1, March 1990, 119-132. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02871900>
- 16- G. Hamel, Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie, Paris (communication privée).
- 17- Piston-cylinder manual, Rockland research Corporation, 1996.
- 18- Y. Le Godec, Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie, Paris (communication privée).
- 19- <http://www.ceramic-center.com/>