

13. Autodiffusion

Appliquons les théories précédentes au cas le plus simple, celui de systèmes chimiquement homogènes : élément pur, ou composé binaire dont les deux sous-réseaux peuvent être considérés comme indépendants (particules d'un type ne pouvant migrer que sur les sites d'un sous-réseau).

13.1 Coefficient d'autodiffusion.

Soit un corps pur A dans lequel on étudie la diffusion des atomes A : c'est l'autodiffusion. Dans la pratique on utilise des atomes repérables, c'est-à-dire un traceur A* (généralement radioactif — mais pas nécessairement). Les coefficients de diffusion correspondants (atome A et traceur A*) sont différents par suite des effets de corrélation

$$D_{A^*}^A = f D_A^A \quad (13.1)$$

ou plus généralement :

$$D^* = f D_{\text{aléatoire}} \quad (13.2)$$

Par abus de langage on parle pour $D_{A^*}^A$ de coefficient d'autodiffusion. Dans le cas de l'autodiffusion f est un facteur numérique indépendant de la température uniquement pour les structures cubiques (où, par suite de l'isotropie, les sauts vers les sites proches voisins ont tous la même fréquence) et hexagonale (compact) avec la valeur « idéale » du rapport $c/a \left(\sqrt{8/3} \right)$ (une seule fréquence de saut).

Ces définitions et ces valeurs de f s'appliquent également à des composés AB, où les espèces A et B forment deux sous-réseaux indépendants. La migration des atomes A* étant confinée au sous-réseau correspondant, on retombe sur le cas du corps pur simple.

13.2 Variation du coefficient de diffusion avec la température

Supposons un mécanisme de diffusion par lacunes. Dans un temps donné, il est clair que le nombre total de sauts des lacunes est égal au nombre total de sauts des atomes ; par unité de volume :

$$n_l \zeta w_0 = n_A \zeta \Gamma_A$$

Comme $n_l \ll n_A$, n_l/n_A est pratiquement égal à la fraction molaire N_l de lacunes, à l'équilibre thermodynamique,

$$\Gamma_A = \overline{N_l} w_0 \quad (13.3)$$

Nous avons pris la notation Γ_A pour la fréquence de saut atomique en accord avec la notation Γ_s , des chapitres précédents. La fréquence de saut de la lacune dans un site premier voisin est notée w_0 pour des raisons qui apparaîtront clairement un peu plus tard. La fréquence totale de saut est égale à ζ (coordinaance) fois la fréquence de saut vers un site donné Γ_s . A l'équilibre la fraction atomique de lacune :

$$\overline{N_l} = \exp(-\Delta G_l^f / kT) \quad (13.4)$$

où ΔG_l^f est l'enthalpie libre de formation des lacunes. Quant à w_0 , on peut montrer qu'il s'exprime sous la forme :

$$w_0 = \tilde{\nu} \exp(-\Delta G_l^m / kT) \quad (13.5)$$

où $\tilde{\nu}$ est une fréquence de vibration (\approx fréquence de Debye) et ΔG_l^m est appelée enthalpie libre de migration.

Comme $D = \beta f \Gamma_s a^2$ dans une structure cubique, il vient, en faisant apparaître les enthalpies et entropies de formation et de migration :

$$D^* = \tilde{\nu} \beta a^2 f \exp\left(\frac{\Delta S_l^f + \Delta S_l^m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_l^f + \Delta H_l^m}{kT}\right) \quad (13.6)$$

avec $\beta = 1$ (structure CC et CFC) ou $1/8$ (structure diamant).

Cette expression a la forme d'une équation d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp(-\Delta H / kT) \quad (13.7)$$

Ou $D = D_0 \exp(-Q / RT)$; R constante des gaz parfaits, avec

$$D_0 = \beta a^2 \tilde{\nu} f \exp\left(\frac{\Delta S_l^f + \Delta S_l^m}{k}\right) \quad (13.8)$$

$$\Delta H = -k \frac{d \log D}{d(1/T)} = \Delta H_l^f + \Delta H_l^m \quad (13.9)$$

Même si ΔH et ΔS dépendent de la température. Noter que les termes entropiques apparaissent dans le facteur préexponentiel D_0

13.3 Ecarts à la loi d'Arrhenius.

Un graphe d'Arrhenius non linéaire peut s'interpréter de plusieurs façons :

1) Un seul mécanisme de diffusion mais ΔH et ΔS dépendent de la température. On peut montrer d'une manière tout à fait générale qu'il en est bien ainsi. Zener avait suggéré pour la diffusion des interstitiels que l'enthalpie libre de migration (ΔG se réduit à ΔG^m) représente un travail élastique dépensé pour déformer le réseau au cours du saut; la variation de ΔG^m avec T serait alors bien représentée par celle du module de cisaillement :

$$\frac{\partial(\Delta G^m / \Delta G_0)}{\partial T} = \frac{\partial(\mu / \mu_0)}{\partial T} \quad (13.10)$$

$$\mu = \mu_0 + T(d\mu / dT)$$

L'indice 0 se rapportent aux valeurs prises à 0 K. On calcule ΔH^m et ΔS^m par les relations thermodynamiques classiques ; ces quantités ne sont indépendantes de T que si μ varie linéairement avec T.

2) S'il existe deux (ou plusieurs) *mécanismes de diffusion*, celui de forte enthalpie d'activation domine à haute température. Distinguons deux cas :

a) plusieurs défauts ponctuels sont opérants. C'est ainsi que, dans quelques métaux de structure CFC, on note une très légère courbure du graphe d'Arrhenius au voisinage du point de fusion (Cu, Ag, Fig. 13.4). Cet effet est attribué à l'intervention des bilacunes (concentration $\sim 10^{-6}$ vers T_F), le mécanisme lacunaire étant déterminé grâce à des mesures de D effectuées jusqu'à des températures assez basses ($\sim 0,4 T_F$). Les arguments s'appuient également sur la variation de l'effet isotopique avec la température et celle du volume d'activation (cf. chap. 13.4). Dans d'autres cas, la contribution des auto-interstitiels n'est peut-être pas négligeable à haute température ;

b) un seul type de défaut ponctuel, mais avec un domaine « intrinsèque » à haute température, par opposition au domaine « extrinsèque » à plus basse température où la concentration de défauts ne varie plus avec la température, car elle est fixée (alors $\Delta H = \Delta H^m$). C'est le cas des cristaux ioniques de structure NaCl, où la concentration de lacunes est imposée à basse température par la concentration hétérovalentes.

13.4 Effet de la pression

Quel est l'effet d'une pression hydrostatique sur le coefficient d'autodiffusion ? Reprenons l'expression générale de D :

$$D = Cte \cdot a^2 \tilde{v} f \exp(-\Delta G / kT) \quad (13.11)$$

Du fait de la présence d'une enthalpie libre on peut calculer un volume grâce à la relation thermodynamique

$$\Delta V = (\partial \Delta G / \partial p)_T$$

d'où

$$\left(\frac{\partial \log D}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V}{kT} + \left[\frac{\partial \log a^2}{\partial p} \right]_T + \left[\frac{\partial \log \tilde{v}}{\partial p} \right]_T \quad (13.12)$$

puisque dans l'autodiffusion isotrope f est un facteur numérique. Le terme $(\partial \log a^2 / \partial p)_T$ est nul. Les expériences étant dépouillées à la pression ordinaire. Le terme $(\partial \log \tilde{v} / \partial p)_T$ peut être évalué à l'aide de la relation de Grüneisen :

$$\frac{\partial \log \tilde{v}}{\partial p} = \frac{\partial \log \theta_D}{\partial p} = \frac{\partial \log \theta_D}{\partial \log V} \cdot \frac{\partial \log V}{\partial p} = \gamma \chi$$

où θ_D est la température de Debye, γ la constante de Grüneisen et χ la compressibilité isotherme. Ce terme est toujours petit.

Pratiquement le logarithme du coefficient d'autodiffusion varie linéairement (décroissance dans la plupart des cas) avec la pression. D'où une mesure du volume d'activation pour l'autodiffusion :

$$\Delta V \simeq -kT (\partial \log D / \partial p)_T$$

De même que l'enthalpie libre a été décomposée en termes de formation et de migration de défauts, on obtient ici :

$$\Delta V = \Delta V^f + \Delta V^m \quad (13.13)$$

La signification du 1^{er} terme ΔV^f est claire. Former une lacune (un interstitiel) revient à enlever un atome du cristal et à le porter à la surface : changement de volume = $+\Omega$ ($-\Omega$ pour interstitiel) (Ω =volume atomique). Il faut ajouter la variation de volume due à la relaxation autour du défaut, corriger des forces images dues à la présence de la surface extérieure (terme d'Eshelby) :

$$\Delta V^f = \pm\Omega + f_{Esh}\Delta V_{rel}$$

Des estimations de ΔV^f sont données dans le tableau 13.1 en prenant pour unité de volume atomique Ω .

Table 13.1 : Volume de la formation des défauts, d'après Lazarus (1983)

Structure	Défaut	V^f	ΔV_{rel}	f_{Esh}	ΔV^f
CFC	Lacune	+1	-1/5	1,5	0,7
	Bilacune	+2	-2/3		~1
	interstitiel	-1	+2/3		~0
CC	Lacune	+1	-1/3	1,6	0,4
	Bilacune	+2	-3/4		0,8
	interstitiel	-1	+1/2		-0,2 ?
NaCl	Schottky	+1	+1/3	1,8	1,6
	Frenkel (cations)	0	+1/3		0,6
AgCl	Schottky	+1	+1/4	1,3	1,3
	Frenkel (cations)	0	0		0

La signification physique de ΔV^m est beaucoup moins claire. (Cf. théorie du saut atomique). On estime que ΔV^m est positif et $\leq 0,2\Omega$.

Il s'ensuit que le volume d'activation est toujours positif ou nul - hormis peut-être le cas d'une diffusion par interstitiels dans la structure CC. Pour un mécanisme par monolacunes $\Delta V < \Omega$, prédiction bien vérifiée dans les métaux nobles. Par contre pour l'aluminium, $\Delta V = 1,3\Omega$ (relaxation négative autour de la lacune dans ce métal ?). Des volumes d'activation négatifs ont été observés dans Pu (plutonium) ϵ ou certaines terres rares de structures CC, résultat à rapprocher avec le fait que la température de fusion de ces métaux décroît pour des pressions croissantes.

Si plusieurs mécanismes sont opérationnels, les mesures donnent un ΔV_{eff} qui est une combinaison linéaire des ΔV correspondant à chaque type de défaut. Par exemple pour des mécanismes par mono- et bilacunes :

$$D^* = D_{1l}^* + D_{2l}^*$$

et

$$\Delta V_{eff} = \frac{D_{1l}^*}{D^*} \Delta V_{1l} + \frac{D_{2l}^*}{D^*} \Delta V_{2l} \quad (13.14)$$

On prévoit que le volume d'activation va prendre une valeur ΔV_l à une température assez basse et croître avec la température (rôle de ΔV_{2l} .) La mesure du volume d'activation fournit donc une méthode supplémentaire pour identifier le mécanisme de diffusion.

13.5 Corrélations empiriques

Les corrélations entre paramètres d'autodiffusion et température de fusion semblent tout à fait générales :

1) $D(T_F)$ (extrapolation) est une constante pour une structure cristalline et un type de liaisons données, aussi bien pour les métaux que pour les céramiques les plus diverses, les semi-conducteurs et les cristaux ioniques (Fig. 13. 1).

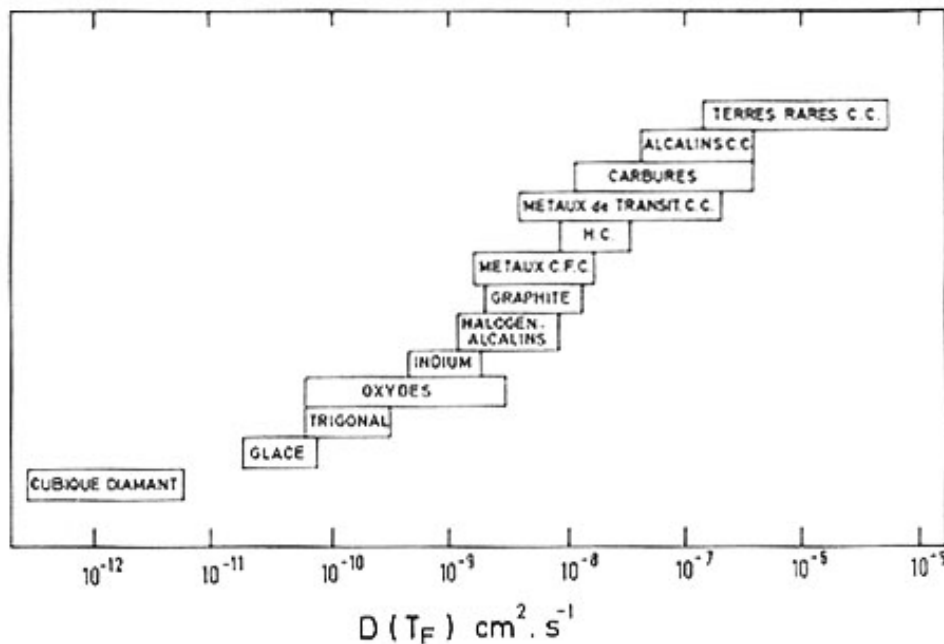


Fig. 13.1 Comparaison des coefficients d'autodiffusion extrapolés au point de fusion pour les divers classe de solides cristallins (Brown and Ashby, 1980)

2) Le rapport Q/T_f est une constante pour une structure et un type de liaison (Fig. 13.2) (règle de Van Liempt). De même pour le rapport Q/L_F ou Q/L_s (L_F chaleur latente de fusion, L_s chaleur de sublimation = énergie de cohésion et Q = énergie d'activation [J/mole]).

3) Le volume d'activation suit la relation :

$$\Delta V = \frac{Q}{T_f} \frac{dT_f}{dp}$$

relation qui s'applique même dans le cas $\Delta V < 0$ (Pu ϵ ,.....).

Les « constantes » ainsi définies couvrent un domaine de valeurs numériques très large : elles varient dans un rapport 3,5 pour Q/T_f , 10^6 pour $D(T_F)$.

Les corrélations avec T_f justifient le choix de la température réduite T/T_f pour comparer des processus thermoactivés. Ces corrélations peuvent être utiles en l'absence de données expérimentales, notamment pour les composés ou les alliages. Pour ces derniers, on prendra

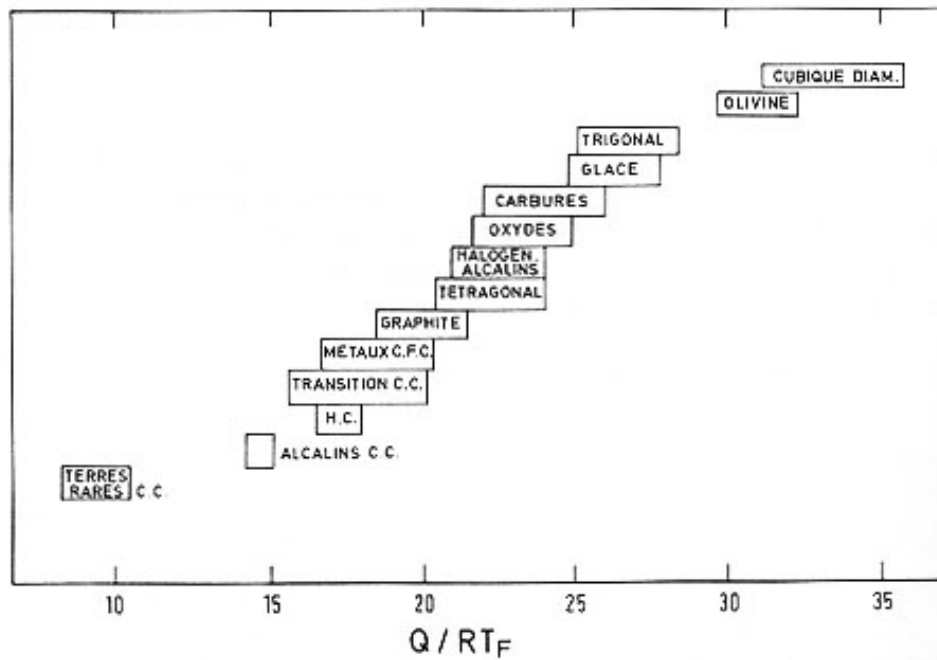


Fig. 13.2 — Comparaison des énergies d'activation (en unités réduites Q/RT_F) pour l'autodiffusion dans divers classes de solides cristallins. (Brown et Ashby, 1980)

pour T_F la température du solidus. Notons que pour les binaires, les valeurs de D et Q choisies pour les corrélations sont celles de l'espèce la plus lente. Une autre corrélation souvent invoquée dans la littérature concerne D_0 et Q . L'idée en remonte au modèle de Zener pour les interstitiels. Reprenons les relations (13.10), il vient par l'application de

$$\Delta S = -\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \quad \text{et si} \quad \Delta H^m \approx \Delta G_0 \quad (\text{si } \Delta H^m \text{ est indépendant de } T)$$

$$\Delta S^m = -\Delta H^m \frac{d(\mu/\mu_0)}{dT}$$

$$= -\frac{\Delta H^m}{T_F} \frac{\partial(\mu/\mu_0)}{\partial(T/T_F)} = \theta \Delta H^m / T_F \quad (13.15)$$

La dérivée $\theta = -d(\mu/\mu_0)/d(T/T_F)$ varie peu (0.25 à 0.45 pour la plupart des métaux). ΔS^m et ΔH^m sont proportionnels. Zener a étendu ce raisonnement (proposé initialement pour la diffusion des interstitiels) à l'entropie totale de diffusion d'atomes en sites substitutionnels.

$$\Delta S = \lambda \frac{\Delta H}{T_F} \theta$$

d'où :

$$D_0 = Cte \cdot a^2 \nu \exp\left(\frac{\lambda \theta Q}{RT_F}\right) \quad (13.16)$$

avec λ une constante. La constante entrant dans D_0 est un facteur géométrique connu.

Cette relation est souvent bien vérifiée. Néanmoins elle peut conduire à des méprises, étant donné que les erreurs de détermination de Q et P_0 à partir des points expérimentaux $D(T)$ ne sont pas indépendantes.

13.6 Autodiffusion dans les métaux.

Dans la plupart des métaux :

$$5 \cdot 10^{-2} \leq D_0 \leq 10 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$$

$$Q/R = 17T_F (K)$$

En extrapolant au point de fusion :

$$D(T_F) \sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{ pour CFC et HC et métaux de transition CC,}$$

$$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{ pour les alcalins.}$$

Les valeurs de D_0 correspondent à une entropie $\Delta S \sim k$.

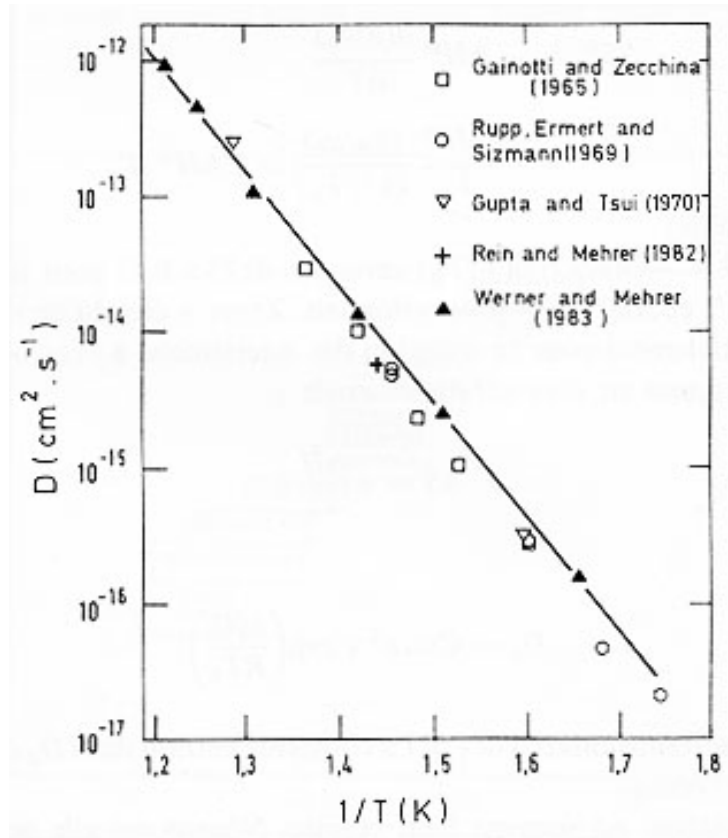


Fig. 13.3. Autodiffusion dans l'or. Compilation des résultats expérimentaux par Werner et Mehrer (1983). Noter les déterminations jusqu'à de très basses températures par pelage électrochimique ou par érosion ionique.

1) Métaux CFC

La relation (13.9) avec les enthalpies de formation et de migration des lacunes est bien vérifiée dans les métaux CFC. Ce résultat est assez remarquable puisqu'il s'agit de comparaison d'expériences totalement différentes : trempe rapide et recuit de petits échantillons dans un cas, migration de radiotraceurs dans l'autre. En fait, il est nécessaire pour

l'interprétation des résultats de coupler les deux types de mesures, notamment à cause de la contribution de bilacunes.

Des techniques récentes ont permis de mesurer des très faibles coefficients de diffusion et par suite d'établir le graphe d'Arrhenius $\log D^*$ vs. $1/T$ sur un très large domaine de température (jusqu'à $T/T_F = 0,35$). Une parfaite linéarité sur un aussi large domaine de température n'est observée que pour quelques métaux CFC. Pour les métaux nobles une très légère courbure du graphe d'Arrhenius à haute température est possible pour l'or (Fig.13.3), nette pour le cuivre et l'argent (Fig. 13.4) ; cet écart à la linéarité est généralement attribué à une contribution des bilacunes. Ce type d'interprétation s'étend à d'autres métaux CFC (Al, Ni, Fe γ).

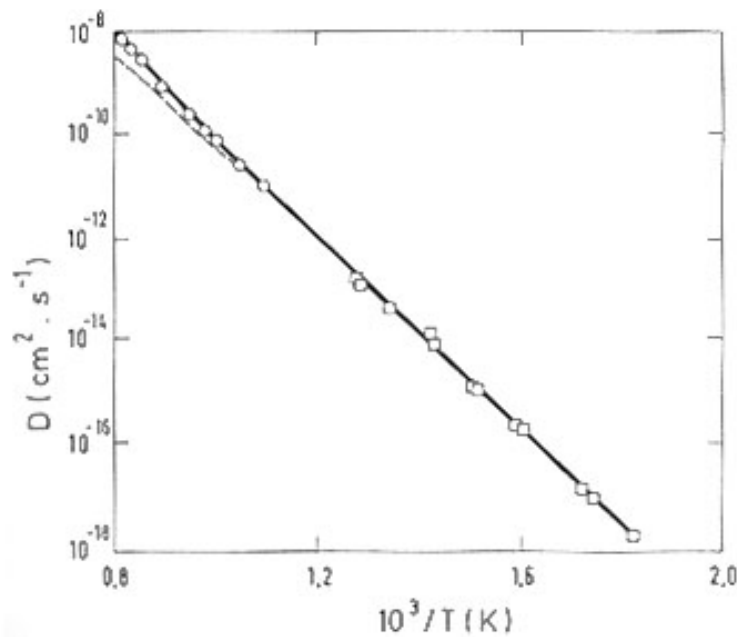


Fig 13.4 Autodiffusion dans l'argent. Compilation des résultats expérimentaux par Le Claire (1976).

2) Métaux HC

Dans les métaux de structure HC, on observe une anisotropie de l'autodiffusion dont le sens est bien corrélé avec le rapport c/a des paramètres de la maille :

$$D_{\perp} / D_{\parallel} > 1 (\text{respectivement} < 1) \quad \text{si } c/a < \sqrt{8/3} (\text{respect.} > \sqrt{8/3})$$

les signes \perp et \parallel indiquant la direction de diffusion par rapport à l'axe sénaire (axe d'ordre 6). Des valeurs de $(D_{\perp} / D_{\parallel})(c/a)^2$, on peut déduire le rapport des fréquences de saut $w_a / w_b > 1$ pour Be, Mg, et Tl ($c/a > \sqrt{8/3}$). Le graphe d'Arrhenius est linéaire dans Zn et Cd qui ont été étudiés sur un large domaine de température.

Tableau 13.2. — Autodiffusion dans quelques métaux CFC et HC

	D_0 cm^2s^{-1}	Q kcal/mole	$0,034 T_F$	$\Delta H^f + \Delta H^m$	ΔV en volume molaire	$\Delta K (f = 0,78)$
Al(*)	0,035	28,75	31,7	31,8	1,3-0,71	0,92 0,87
Ag(*)	0,44	44,3	42	44,4	0,7-0,9	
Cu(*)	0,62	49,6	46,1	49,2	0,9	
Ni(*)	1,9	68	58,7	66,8		
Au	0,091	41,7	45,4	40,7-42,1	0,72	
Pb	1,37	26	20,4	22,8	0,73	
Pd	0,21	63,6	62			
Fe γ	0,49	67,9				
Cd //	0,12	18,7	20,2	18	0,53	
Cd \perp	0,18	19,6			0,585	
Zn //	0,13	21,9	23,5	22,6	0,40	0,95
Zn \perp	0,18	23			0,47	
Mg //	1	32,2	31,4	29,2		
Mg \perp	1,5	32,5				

(*) Indique un légère courbure du graphe d'Arrhenius.

3) Métaux CC

Dans les métaux CC on observe divers types de graphe d'Arrhenius (Tableau 13.3) :

-linéaire : $Fe\alpha + \delta, Cr, Mo, \dots$;

-légère courbure : métaux alcalins. Le mécanisme est notamment controversé dans le sodium, métal pour lequel on possède de nombreuses données : D^* par traceurs et RMN, effet isotopique et volume d'activation en fonction de la température. L'interprétation en termes de lacunes et bilacunes conduit à un ΔV des monolacune assez faible $0,33\Omega$ et $\Delta K = 0,6$

-légère brisure : éléments de la colonne V (V, Nb, Ta), ainsi que W ;

-énergie d'activation anormalement élevée : Cr avec $Q = 0,049T_F$, W avec (haute température) $0,043 T_F$

-forte courbure, accompagnée de valeurs de D_0 et Q plus faibles que la normale, ce qui conduit à des valeurs extrapolées à T_F supérieures à celles des métaux normaux ($\sim 10^{-7} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$).

Ces métaux anormaux sont au nombre de 10 :

- les métaux du groupe IV (qui possèdent une structure HC à basse température) : $Ti\beta, Zr\beta, Hf\beta$
- les lanthanides : $La\gamma, Ce\delta, Pr\beta, Yb\gamma, Gd\beta$,
- des actinides : $U\gamma, Pu\epsilon$.

Table 13.3 Autodiffusion des quelques métaux CC

$$D = D_{01} \exp(-Q_1 / RT) + D_{02} \exp(-Q_2 / RT)$$

	D_{01} cm^2s^{-1}	Q_1 kcal/mol	D_{02} cm^2s^{-1}	Q_2 kcal/mol	$0,034 T_F$
Li	0,038	12	9,5	15,9	15,4
Na	0,004	8,4	0,29	10,6	12,6
V	0,014	67,5	7,5	85,7	74,4
Nb	0,008	83,4	3,7	104,6	91,6
Ta	0,018	93,8	10	123,3	111,1
Ti β	$3,58 \times 10^{-4}$	31,1	1,09	59,9	65,9
Zr β	$8,5 \times 10^{-5}$	27,6	1,34	65,2	72,4