

14. Hétérodiffusion dans les corps purs ; Diffusion dans les alliages

14.1 Introduction.

Du point de vue de la théorie atomique de la diffusion on peut considérer les cas suivants, dans l'ordre de complexité croissante :

1. Autodiffusion, c'est-à-dire migration des atomes A dans le réseau A (ou dans le sous-réseau A pour un composé sans défauts d'antistrukture) : D_A^A
2. Diffusion d'un traceur A^* dans le corps pur A ou autodiffusion par abus de langage car : $D_{A^*}^A \neq D_A^A$. Cette différence a plusieurs origines :
 - effets de corrélation entre sauts du traceur, dans le cas de mécanismes mettant en jeu des défauts ponctuels

$$D_{A^*}^A = f \cdot D_A^A \quad f \leq 1,$$

- effet isotopique, la différence de masse des atomes de l'isotope utilisé comme traceur et des isotopes naturels se traduisant par une différence de fréquence de vibration et par suite du facteur préexponentiel D_0 .

3. Hétérodiffusion à dilution infinie, c'est-à-dire diffusion d'un atome d'une impureté B dans le corps pur A : D_B^A . Pratiquement la dilution n'est pas infinie mais la sensibilité de détection de B (isotopes radioactifs notamment) permet par des expériences à forte dilution de mesurer $D_{B^*}^A$. Les atomes étant repérables. Leurs sauts sont corrélés. Mais le facteur de corrélation n'est pas un simple nombre.

4. Autodiffusion de A et hétérodiffusion de B dans les alliages dilués AB.

L'analyse du mouvement des atomes A et B dans les alliages est encore possible tant que la concentration de B n'est pas trop élevée. On étudie $D_{A^*}^A(N_B)$ et $D_{B^*}^B(N_B)$ expérimentalement et théoriquement (N_B = fraction molaire de soluté B).

5. Diffusion de A^* et de B^* dans les alliages AB concentrés. Seules des analyses théoriques approchées permettent d'éviter des calculs inextricables. Les résultats peuvent être comparés avec des simulations par la méthode de Monte Carlo.

Ce chapitre est consacré essentiellement aux cas 3, 4 et 5.

14.2 . Hétérodiffusion à dilution infinie.

La théorie du mouvement aléatoire développée précédemment s'applique aussi bien à un atome A qu'à un atome B. L'expression de D_B^A diffère de celle de D_A^A pour deux raisons :

- la probabilité de présence d'une lacune en un site premier voisin n'est plus égale à la concentration d'équilibre $\overline{N_l} = \exp\left(-\frac{\Delta G_l^f}{kT}\right)$ en raison de l'interaction lacune-soluté (attraction ou répulsion),
- Le facteur de corrélation n'est plus un facteur purement géométrique, il dépend des diverses fréquences locales de saut : $f(w_i)$

La formule $D = \beta f \Gamma_s a^2$ établie pour un cristal cubique va donc s'écrire :

$$D_B^A = \beta a^2 \frac{p}{\zeta} f_2(w_i) \cdot w_2 = \beta a^2 N_l f_2(w_i) w_2 \quad (14.1)$$

$N_l \neq \overline{N_l}$, est parfois appelé disponibilité des lacunes. On pose souvent $p = N_l \zeta$ où p est la fraction de paires lacune-soluté, c'est-à-dire la fraction des atomes B avec une lacune présente sur un site premier voisin ; w_2 est la fréquence d'échange lacune-soluté (comme il y a ζ sites premiers voisins, la probabilité de présence d'une lacune sur un site donné vaut p/ζ). $\beta = 1$ sauf pour la structure diamant où $\beta = 1/8$.

Nous analyserons le cas classique de la structure CFC. Pour les autres structures, l'analyse est analogue mais généralement plus compliquée.

14.2.1 MODÈLE À 5 TYPES DE SAUTS (CFC)

Le schéma (Fig. 14. 1) montre qu'il faut considérer, outre la fréquence standard w_0 d'échange lacune-atome du réseau hôte (A), 4 autres fréquences de saut, si on limite les interactions lacune-soluté aux sites premiers voisins :

w_2 , fréquence d'échanges lacune-atome de soluté B.

w_1 , fréquence d'échanges lacune-atome A qui ne se dissocient pas la paire lacune-soluté. (4 sauts de ce type possible).

w_3 , fréquence d'échange lacune-atome A qui dissocient la paire lacune-soluté -sans distinguer si l'impureté passe à la suite de ce saut en position de 2^e ou 3^e voisin (7 sauts de ce type possible) ;

w_4 , fréquence d'échange lacune-atome A qui conduisent la lacune en position de premier voisin de l'atome de soluté.

On voit que w_4 est la fréquence des sauts conduisant à une association lacune-soluté, w_3 à une dissociation. Pour un régime stationnaire, les nombres de sauts associatifs et dissociatifs sont égaux.

$$(p/12) w_3 = \overline{N_l} w_4$$

ou

$$p = 12 \overline{N_l} (w_4 / w_3) \quad (14.2)$$

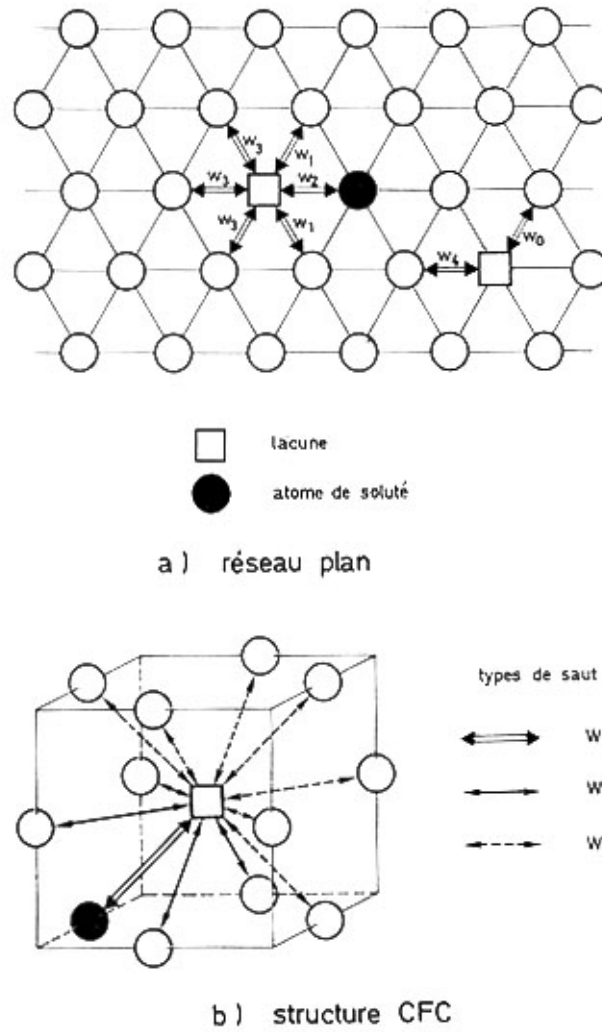


Figure 14.1 : Hétérodiffusion dans la structure CFC. Modèle à 5 fréquences de saut de la lacune (□) en présence d'un atome étranger (●).

La concentration de lacunes à l'équilibre thermique dans A pur vaut :

$$\bar{N}_l = \exp(-\Delta G_l^f / kT) \quad (14.3)$$

d'où

$$p = 12 \exp\left(-\frac{(\Delta G_l^f + \delta g^f)}{kT}\right) \quad (14.4)$$

$$\frac{w_4}{w_3} = \exp(-\delta g^f / kT) \quad (14.5)$$

Ou δg^f désigne l'enthalpie libre d'association lacune-soluté. $\Delta G_l^f + \delta g^f$ est l'enthalpie libre de formation d'une lacune en un site premier voisin d'un atome de soluté. L'association correspond $\delta g^f < 0$, la répulsion a $\delta g^f > 0$. Le facteur de corrélation f_2 s'écrit :

$$f_2 = \frac{w_1 + (7/2)Fw_3}{w_1 + w_2 + (7/2)Fw_3} \quad (14.6)$$

où F est une fonction du seul rapport w_0/w_4 qui a été calculée par Manning. La démonstration de l'équation (14.6) sort du cadre de cet ouvrage. D'où finalement, d'après (14.1 - 14.6) :

$$D_B^A = a^2 \bar{N}_l \frac{w_4}{w_3} \cdot \frac{w_1 + (7/2)Fw_3}{w_1 + w_2 + (7/2)Fw_3} \cdot w_2 \quad (14.7)$$

L'expression du facteur de corrélation f_2 peut sembler complexe à première vue. Pour en comprendre le sens, explicitons quelques cas particuliers :

- pas d'interaction : $w_1 = w_3 = w_4 = w_0$

$$f_2 = \frac{w_0(3,57)}{w_0(3,57) + w_2} \quad (14.8)$$

$$\text{si } w_2 = w_0, \quad f_2 = 0,781$$

On retombe sur le facteur de corrélation géométrique de l'autodiffusion.

- attraction forte : w_3 négligeable (pas de dissociation)

$$f_2 = \frac{w_1}{w_1 + w_2} \quad (14.9)$$

$$\text{si } w_1 > w_2; \quad f_2 \approx 1$$

En effet les sauts w_1 étant les plus probables, la lacune tourne rapidement autour de l'atome de soluté, et l'échange lacune-soluté peut s'effectuer pour n'importe quelle position de la lacune : il n'y a plus corrélation entre les sauts de l'atome de soluté.

Si $w_1 < w_2$, $f_2 \sim w_1/w_2$ très petit : la lacune et l'atome de soluté s'échangent sans cesse, les sauts sont donc fortement corrélés et f_2 devient très petit.

14.2.2 MODÈLES POUR LA STRUCTURE CUBIQUE CENTRÉE.

L'interaction soluté-lacune en position de second voisin n'est pas négligeable, puisque les distances entre premiers et seconds voisins ne diffèrent que de 15 %. Il faut définir quatre fréquences de sauts dissociatifs (Fig. 14.2) suivant que la lacune quitte une position de premier voisin (w_3 , w'_3 et w''_3) ou de second voisin w_5 de l'atome de soluté. Les sauts inverses sont respectivement notés : w_4 , w'_4 , w''_4 et w_6 . Il n'existe pas de sauts du type w_1 (cf. structure CFC), car les sauts de la lacune avec les atomes de solvant sont tous dissociatifs. w_2 désigne toujours la fréquence des sauts lacune-soluté. Les conditions d'équilibre dynamique sont très compliquées et sortent du cadre du cours.

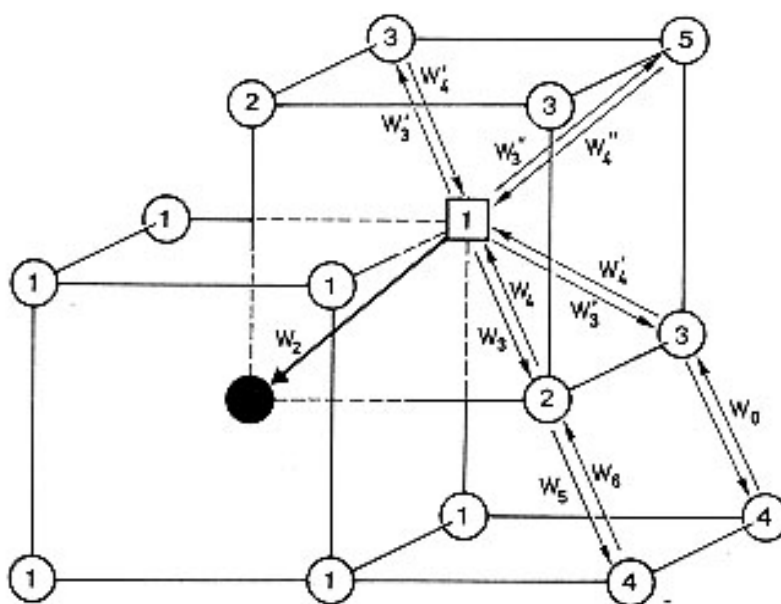


Figure 14.2 : Hétérodiffusion dans la structure CC. Définition des fréquences de saut de la lacune (\square) dans le cas d'interactions avec un atome étranger (\bullet) en position de premier et second voisin. Les chiffres 1 à 5 indiquent l'ordre du voisinage de chaque site par rapport à l'atome étranger.

14.3 APPLICATION AUX MÉTAUX

Dans de nombreux solvants, ΔQ varie de manière monotone avec la différence $Z_2 - Z_0$ des valences au soluté et du solvant. Pour les diffuseurs rapides, $\Delta Q < 0$ et $Z_2 > Z_0$; inversement pour les diffuseurs lents, $\Delta Q > 0$ et $Z_2 < Z_0$ (Fig. 14.3). Le coefficient d'hétérodiffusion D_2 augmente généralement avec $Z_2 - Z_0$. Ce type de comportement est bien suivi dans plusieurs solvants : les métaux nobles et les métaux bivalents comme Cd et Zn. Par contre ce n'est pas le cas pour Mg ou Al, ni pour le plomb, les métaux de transition et les alcalins. Dans l'aluminium par exemple ΔQ reste toujours très petit ($\pm 0,13$ eV sans relation avec la valeur ni le signe de la différence de valence) — sauf pour les éléments de transition ($\Delta Q \sim + 0,5$ à $1,30$ eV).

14.4 CAS DES SOLUTÉS C, N, O

Il n'apparaît guère de corrélations empiriques qui permettraient de systématiser les résultats expérimentaux — sauf dans les métaux CC où dans chaque groupe du tableau périodique (IV a, V a,...) les énergies d'activation peuvent être reliées à la taille de l'atome interstitiel, et où au point de fusion $D \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

En considérant l'atome comme un petit oscillateur harmonique de masse m vibrant dans un creux de potentiel de forme sinusoïdale et de hauteur ΔH^m on trouve suivant Wert et Zener :

$$\tilde{\nu} = \left(\frac{\Delta H^m}{2md^2} \right)^{1/2} \quad (14.10)$$

où d est la distance entre deux sites voisins. Cette approximation reste raisonnable (erreur $< 15\%$) tant que $\Delta H^m > 2 kT$. On peut ainsi calculer l'entropie ΔS^m à partir du facteur $D_0 = \beta a^2 \tilde{v} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$

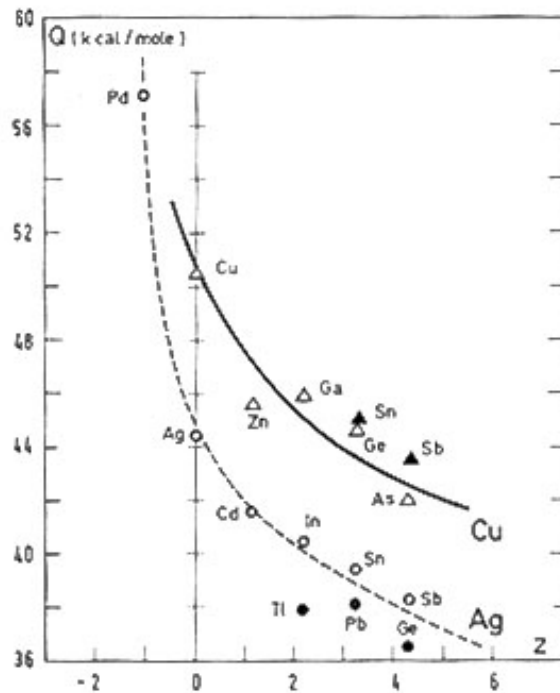


Figure 14.3 : Hétérodiffusion à dilution infinie dans l'argent et le cuivre : variation de l'énergie d'activation avec la différence de valence soluté-solvant. Signes vides : éléments de la même ligne de la classification périodique que le solvant, signes pleins : éléments d'une ligne différente.

Le coefficient de diffusion a souvent pu être mesuré sur un domaine de température exceptionnellement grand, notamment grâce à des déterminations à basse température par relaxation mécanique ou magnétique—ce qui a permis de mettre en évidence des courbures du graphe d'Arrhenius dans quelques cas : C dans Fe α et Mo (Fig. 14.4) alors que pour N et O dans Ta ou N dans Fe α , le graphe est linéaire sur 16 ordres de grandeur (Fig. 14.5).

Quatre mécanismes ont été invoqués pour expliquer cette courbure :

- formation de paires interstitiel-lacune ;
- formation de di-interstitiels
- variation avec la température de ΔS^m et ΔH^m (m = migration) due à la variation des constantes d'élasticité.

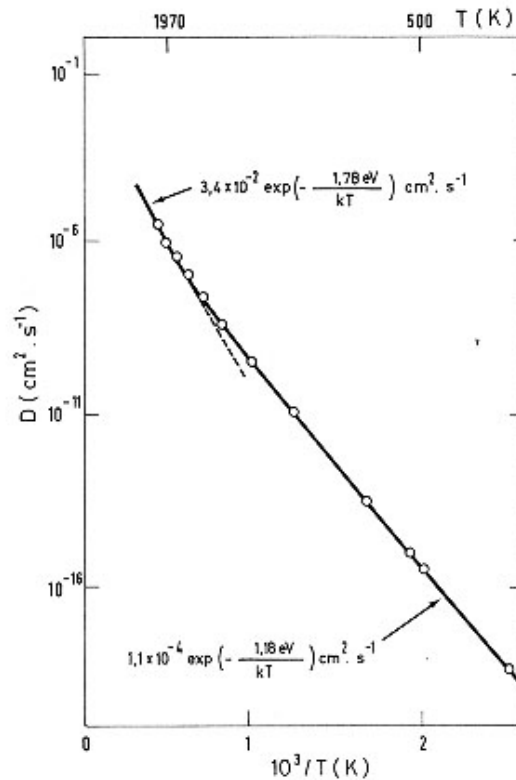


Figure 14.4 : Graphe d'Arrhenius pour la diffusion du carbone dans le molybdène. D'après Kimura et Yoshioka (1976).

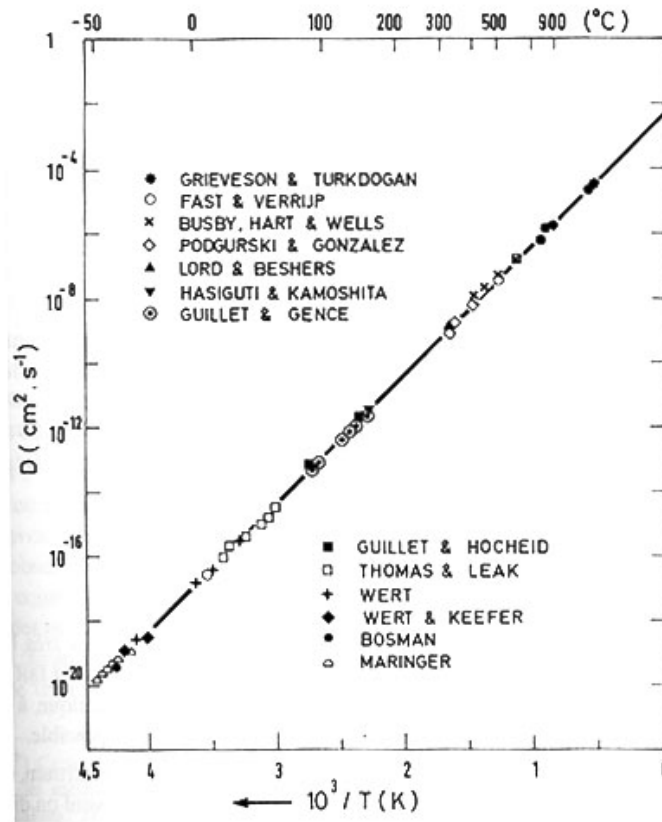


Figure 14.5 : Graphe d'Arrhenius pour la diffusion de l'azote dans le fer α . Compilation de 13 publications par Beshers (1973).

14.5 Alliages dilués

Dans nombre d'alliages dilués, le coefficient d'autodiffusion du solvant A varie avec la concentration N_B du soluté suivant une relation simple :

$$D_{A^*}^{AB} = D_{A^*}^A \exp(bN_B) \quad (14.11)$$

qui s'approche bien par

$$D_{A^*}^{AB} = D_{A^*}^A [1 + b_1 N_B + b_2 N_B^2 + \dots] \quad (14.12)$$

et très souvent pour N_B ne dépassant pas 10^{-2} ,

$$D_{A^*}^{AB} = D_{A^*}^A [1 + b_1 N_B] \quad (14.13)$$

Le terme $b_1 N_B$ traduit la variation de fréquence des sauts des atomes du solvant, voisins d'un atome d'impureté B, le terme $b_2 N_B^2$ correspond à l'effet de paires d'atomes B. Pour le coefficient d'hétérodiffusion du soluté B, on observe une loi analogue :

$$D_{B^*}^{AB} = D_{B^*}^A [1 + B_1 N_B + B_2 N_B^2 + \dots] \quad (14.14)$$

Mais le terme B_1 traduit l'effet des paires d'impuretés. Dans l'approximation où $b_2 = 0$, on a donc $B_1 = 0$. L'effet d'addition de soluté est donc plus fort pour l'autodiffusion que pour l'hétérodiffusion, si les paires B-B sont négligeables. Inversement si $D_{B^*}^{AB}$ varie avec l'addition de B, les paires ne sont pas négligeables et l'équation (14.13) est insuffisante pour décrire l'autodiffusion : b^2 n'est pas négligeable. Expérimentalement on observe que b_1 et B_1 sont de même signe. Certains solutés accélèrent la diffusion du solvant ($b_1 > 1$), d'autres la ralentissent ($b_1 < 1$).

14.6 Diffusion dans les alliages homogènes concentrés

Les méthodes d'études de l'autodiffusion dans un corps pur (couche mince par exemple) peuvent très bien être appliquées à un alliage concentré. Soit un alliage binaire AB, dans lequel on fait diffuser des traceurs A^* et B^* . Vu les faibles quantités introduites, la composition chimique du système reste constante. On définit donc les deux coefficients d'autodiffusion des traceurs $D_{A^*}^{AB}$ et $D_{B^*}^{AB}$. Avec une série d'alliages de plusieurs compositions, on détermine la variation de ces coefficients avec la composition. La figure 14.6 montre un exemple possible de variation, en indiquant les valeurs limites : du côté A pur, $D_{A^*}^{AB}$ tend vers $D_{A^*}^A$ coefficient d'autodiffusion de A et $D_{B^*}^{AB}$ vers $D_{B^*}^A$ coefficient d'hétérodiffusion de B dans A à dilution infinie — et de même du côté B pur. Les courbes $D_{A^*}(N_A)$ et $D_{B^*}(N_A)$ peuvent affecter des formes très variées et même se croiser.

Les mécanismes de diffusion par défauts ponctuels sont opérationnels dans les alliages, mais l'analyse théorique en est très compliquée, vu le grand nombre de fréquences de sauts et de configurations à envisager selon l'ordre local au voisinage d'une lacune. Cependant les coefficients de diffusion des traceurs peuvent toujours s'exprimer sous la même forme simple que dans les corps purs.

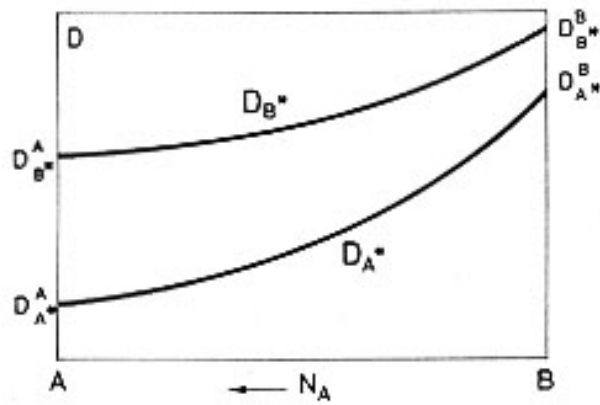


Figure 14.6 : — Diffusion de traceurs des éléments A et B dans les alliages binaires homogènes.