

LE VOLUME D'ACTIVATION POUR L'AUTODIFFUSION DU PLUTONIUM EN PHASE ϵ

J. A. CORNET

D.Tech, SPu, SMPuA-C.E.N. de Fontenay-aux-Roses-92, France

(Received 18 March 1970)

Résumé—On décrit un ensemble expérimental permettant d'obtenir des pressions hydrostatiques variables de 0 à 20 Kbars à des températures allant jusqu'à 1000°C et utilisé pour l'étude de l'autodiffusion sous pression du plutonium en phase ϵ . Les quelques résultats expérimentaux obtenus indiquent que la vitesse d'autodiffusion dans cette phase augmente sous pression: le volume d'activation est négatif ($\Delta V = -4,9 \text{ cm}^3$ soit $-33,6$ pour cent du volume molaire); les corrélations généralement utilisées n'interdisent pas un tel résultat qui semble cependant peu compatible avec un mécanisme de diffusion lacunaire. On discute de la possibilité d'une mécanisme par interstitiels.

Abstract—An experimental device is described which allows to obtain hydrostatic pressures in the range 0–20 kbars at temperatures up to 1000°C; it was used for the study of self diffusion under pressure in the b.c.c. ϵ phase of plutonium. Only a few experimental results were obtained, but they indicate that the rate of self-diffusion in that phase increases under pressure: activation volume for self-diffusion is negative ($\Delta V = -4.9 \text{ cm}^3$, i.e. -33.6 per cent of the molar volume). The correlations generally used do not preclude such a result, but it does not seem to be consistent with a diffusion vacancy-mechanism. The possibility of an interstitial mechanism is discussed.

1. INTRODUCTION

L'ÉTUDE récente de l'autodiffusion sous pression normale du plutonium en phase ϵ [1] a permis de placer ce métal dans le groupe de plus en plus dense des métaux cubiques centrés dits 'anormaux' du point de vue de la diffusion, pour lesquels aucune théorie satisfaisante du mécanisme mis en jeu n'a pris encore jour: le facteur de fréquence D_0 est très faible et l'enthalpie d'activation ΔH beaucoup plus petite que ne le prévoient les corrélations semi-empiriques de Gibbs[2] ou de Sherby et Simnad[3] (améliorations de la loi de Van Liempt $\Delta H = 34 Tf$, Tf point de fusion) qui donnent pourtant de bons résultats pour les métaux C.F.C. où le mécanisme de diffusion monolacunaire est bien admis.

Sans négliger, dans le cas du plutonium, l'influence possible de paramètres incontrôlables (lacunes extrinsèques liées à l'oxygène en solution ou rôle des dislocations introduites par les changements de phase[1]) on peut se demander si un mécanisme de diffusion avec une aussi faible enthalpie d'activation peut être lacunaire et s'il en est ainsi, quelle peut

être la configuration de la lacune. C'est pour apporter un élément de réponse supplémentaire que nous avons entrepris de mesurer une nouvelle grandeur directement attachée au défaut: son volume d'activation, somme de son volume de formation et de son volume de migration. Parmi toutes les méthodes généralement utilisées pour effectuer cette mesure, l'étude de la variation du coefficient d'autodiffusion en fonction de la pression hydrostatique semble la plus précise et la mieux adaptée bien que dans le cas du plutonium le domaine de pressions utilisables soit réduit [4–6] (Fig. 1).

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les recuits de diffusion sous pression et à température constantes ont été réalisés en boîte à gants et sous atmosphère d'argon purifié à l'aide d'une presse hydraulique de 100 tonnes déjà décrite[7]. Par suite du faible domaine de pression exploitable (Fig. 1), nous avons choisi pour cette étude une chambre de compression construite sur le principe classique 'piston cylindre'; un seul étage est néces-

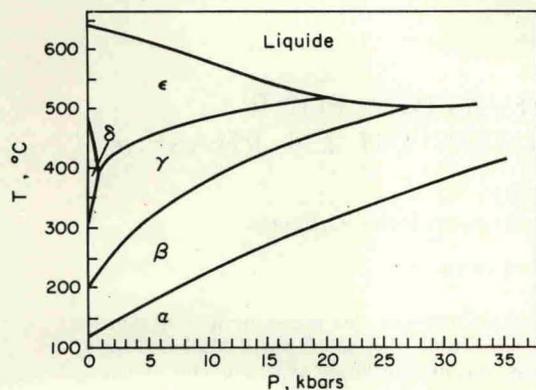


Fig. 1. Le diagramme de phases du plutonium jusqu'à 35 Kbars[4].

saire et les dimensions relativement importantes du coeur (Fig. 2) permettent d'envisager des conditions d'hydrostativité supérieures à celles obtenues dans la chambre à double étage et à fortiori dans l'enclume 'Belt' utilisées primitivement pour faire grossir des grains de plutonium en phase α [7]. Le milieu transmetteur de pression est la pyrophyllite et le chauffage est réalisé à coeur à l'aide d'un résistor en graphite de 1 mm d'épaisseur alimenté sous faible tension (3 à 5 V) (Fig. 3). La puissance nécessaire pour monter à la température de 600°C est voisine de 800 W.

L'inertie thermique du système four-chambre de compression étant extrêmement

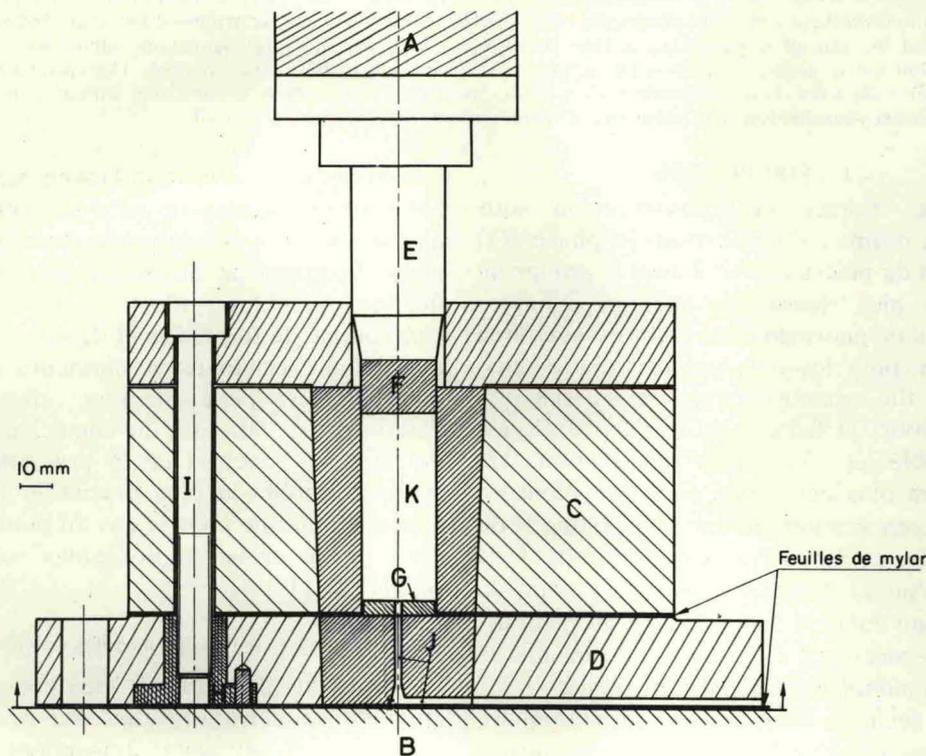


Fig. 2. Schéma de la chambre de compression type 'piston cylindre'. Carbone de tungstène. A—Plateau supérieur fixe. B—Plateau inférieur mobile. C—Chambre de compression proprement dite en acier MTC, 60 Rc (Ugine) et coeur en carbure de tungstène. D—Enclume inférieure (prise de potentiel). E—Piston supérieur. F—Grain poussoir en carbure de tungstène. G—Amenée de puissance avec passage de thermocouple, isolée électriquement par dépôt d'alumine. H—Canon isolant. I—Vis d'assemblage. J—Passage de thermocouples. K—Enceinte de compression (cf. Fig. 3(a)).

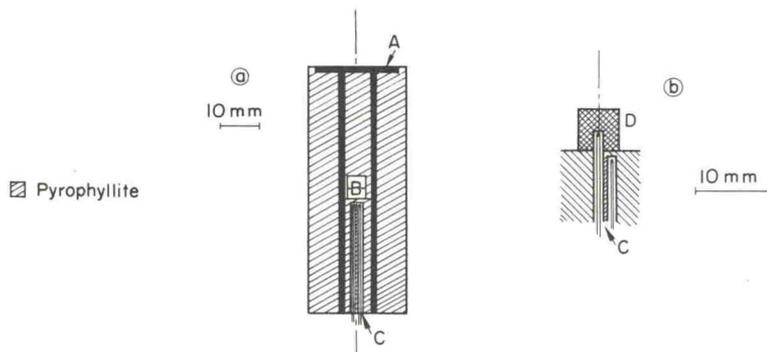


Fig. 3. Microfour pour études aux hautes pressions: diffusion (a) et analyse thermique différentielle (b). Pyrophyllite hatched . A—résistor en graphite (épaisseur 1 mm). B—couple de diffusion. C—gaine bifilaire en alumine. D—échantillon pour analyse thermique différentielle.

faible, une régulation par alimentation discontinue s'est révélée impossible. C'est pourquoi nous avons dû, tout d'abord, stabiliser la tension d'alimentation à mieux de 0,3 pour cent puis réaliser un système d'asservissement de la température: l'écart entre la température réelle et la température désirée, modulé par des actions proportionnelle, intégrale et dérivée fait varier, après amplification, la saturation du noyau magnétique, c'est-à-dire l'impédance, d'une self placée en série avec le four. On dispose donc d'une tension d'alimentation variable de façon con-

tinue jusqu'au moment où la température désirée est atteinte. Le réglage des différentes actions est délicat; il dépend, de plus, étroitement de la configuration du four utilisé et des températures de traitement désirées mais il nous a permis de réaliser sur tous nos recuits de diffusion une régulation de température à 1° près. On donne Fig. 4(b) une courbe de traitement typique $T=f(t)$; son allure de fonction créneau rend négligeable l'incertitude sur le temps de recuit et inutile la correction de montée en température.

Afin de s'assurer de l'hydrostaticité de la

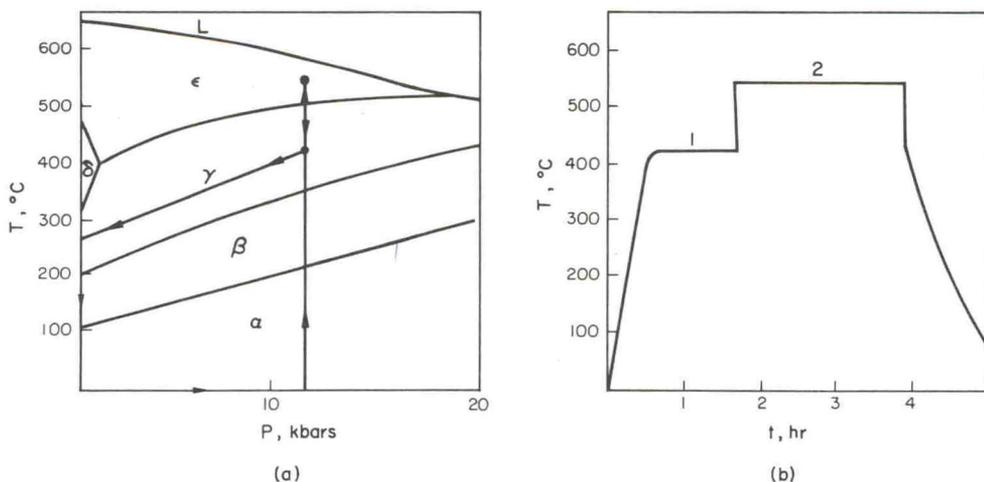


Fig. 4. Cycles pression-température et température-temps lors des recuits de diffusion sous pression. 1—recuit de restauration. 2—recuit de diffusion.

pression à l'intérieur du microfour, nous y avons recuit un échantillon polycristallin de plutonium de haute pureté à 500°C sous 15 Kbars pendant 3 h 30 mn, puis nous l'avons refroidi lentement (vitesse $\approx 2^\circ\text{C}/\text{mn}$) de façon à faire grossir les grains par changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ sous pression [7]. Nous avons constaté que l'échantillon ne révèle aucune déformation macroscopique et les grains aucune direction de croissance préférentielle. On peut donc affirmer que les conditions d'hydrostaticité sont suffisantes, mais, pour éviter que les défauts créés lors de la mise en pression au cours du tassement du matériau transmetteur et lors des premiers changements de phases se produisant au cours de la montée en température n'influencent la cinétique de diffusion en phase ϵ , on effectue un prérecuit de restauration en phase γ pendant quelques heures (le coefficient de diffusion en phase γ , tiré des travaux de Tate [8] est 10^4 fois inférieur au coefficient de diffusion en phase ϵ [1] à la pression normale). A la fin du recuit de diffusion, on trempe l'échantillon jusqu'en phase γ , puis on refroidit lentement tout en relâchant la pression de façon à rester continuellement en phase γ jusqu'à la décompression totale (Fig. 4(a)). Cette façon de procéder permet de réaliser les changements de phase $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ sans pression extérieure, c'est-à-dire de façon forcément hydrostatique. On évite ainsi toute déformation parasite de l'échantillon au passage de ces points de transformation qui se font avec de fortes variations de volume.

La pression disponible à coeur:

$$P = (1 - \gamma) \frac{F}{S}$$

est proportionnelle au rapport force/surface du piston, la constante γ définissant la perte de charge par friction. Cette constante est de l'ordre de 0,26 pour la pyrophyllite à la température ordinaire [9] mais il est certain qu'elle dépend de la température, de la pression et de la géométrie du coeur de la chambre de compression; c'est pourquoi il est nécessaire d'étalonner l'appareil en pression en fonction

de la température. Aussi, plutôt que de passer par la méthode classique qui consiste à repérer les transitions du bismuth ou du thallium en augmentant progressivement la force appliquée à la température ordinaire, nous avons préféré court-circuiter cette étape intermédiaire et étalonner la chambre de compression à l'aide des transitions du plutonium, c'est-à-dire dans les conditions exactes de fonctionnement. Un 'vernier' en série avec le rhéotor principal permet de réaliser, dans une gamme limitée de tension, une montée en température absolument régulière. On donne sur la Fig. 5 deux courbes complètes d'analyse thermique différentielle sans pression et sous pression. Les thermocouples chromel-alumel utilisés, dont les indications n'ont pas à être corrigées sous pression, sont disposés comme l'indique la Fig. 3(b). Les transitions sont facilement décelables surtout $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ où il y a peu ou pas d'hystérésis. Il est alors possible de tracer la courbe d'étalonnage de la chambre de compression dans un domaine de température voisin de 500°C. Elle met en évidence une friction de l'ordre de 30 pour cent sous une pression de 10 Kbars. Notons enfin que le gradient de température axial varie peu en fonction de nos conditions opératoires. Il est de l'ordre de $1^\circ\text{C}/\text{mm}$; il semble que ce soit le gradient minimal que l'on puisse obtenir jusqu'à 600°C dans une installation de ce type.

Le couple de diffusion est constitué de deux pastilles de plutonium polycristallines ($\phi = 5 \text{ mm}$, $e = 3 \text{ mm}$) à teneurs en isotope 240 différentes (Tableau 1) polies mécaniquement puis soudées en phase δ à 420°C pendant 4 hr sous une pression initiale à froid de 3 Kbars dans une petite presse à vis suivant une technique décrite en détail par ailleurs [1]. Insistons sur le fait qu'il est important que les deux lots de plutonium soient de pureté suffisante (Tableau 1) et surtout contiennent les mêmes impuretés en teneurs voisines: $200 \cdot 10^{-6}$ de gallium dans l'un des lots sont suffisants pour abaisser la température de transition $\delta \rightarrow \gamma$ de telle façon que, lors du refroidissement qui suit le recuit de collage, il y a un cisaillement

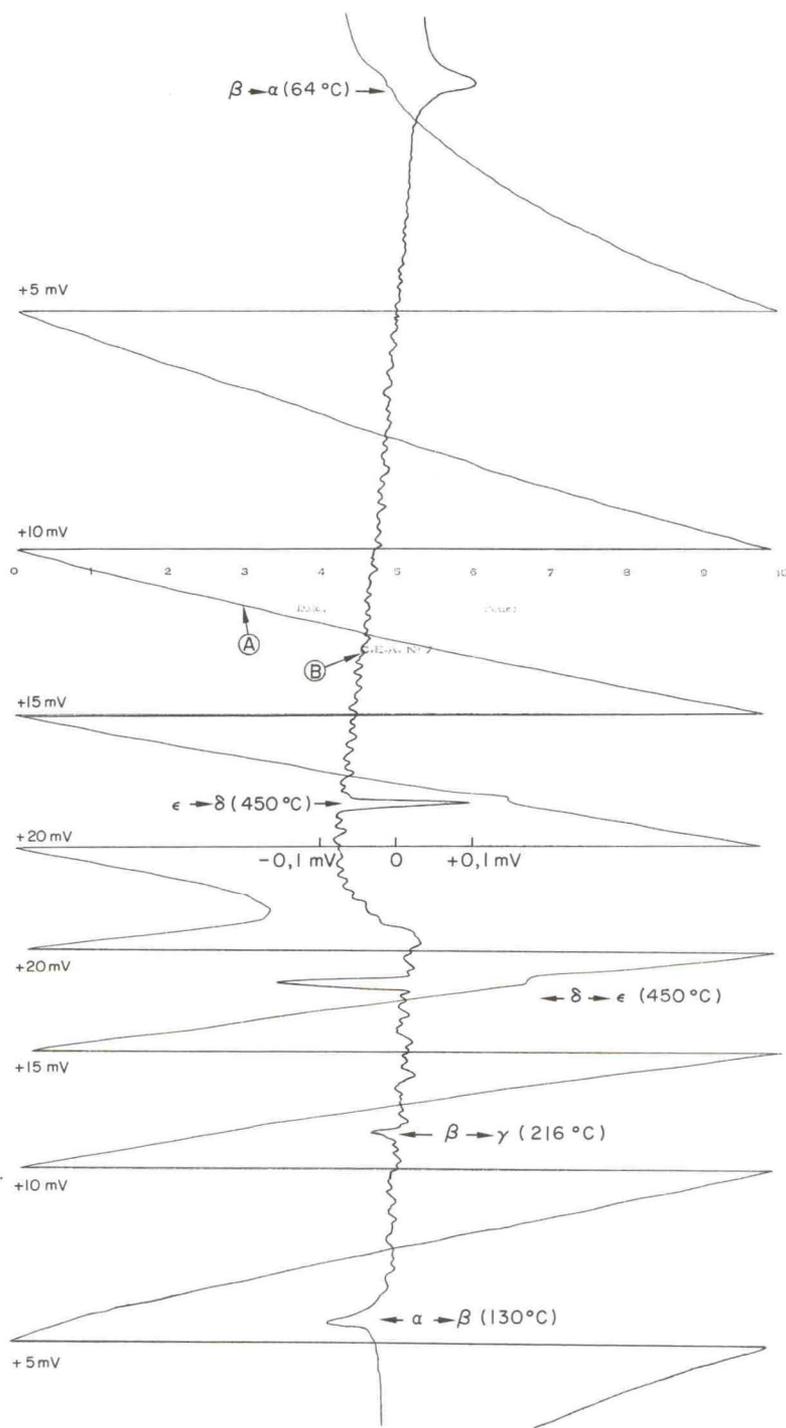


Fig. 5(a).

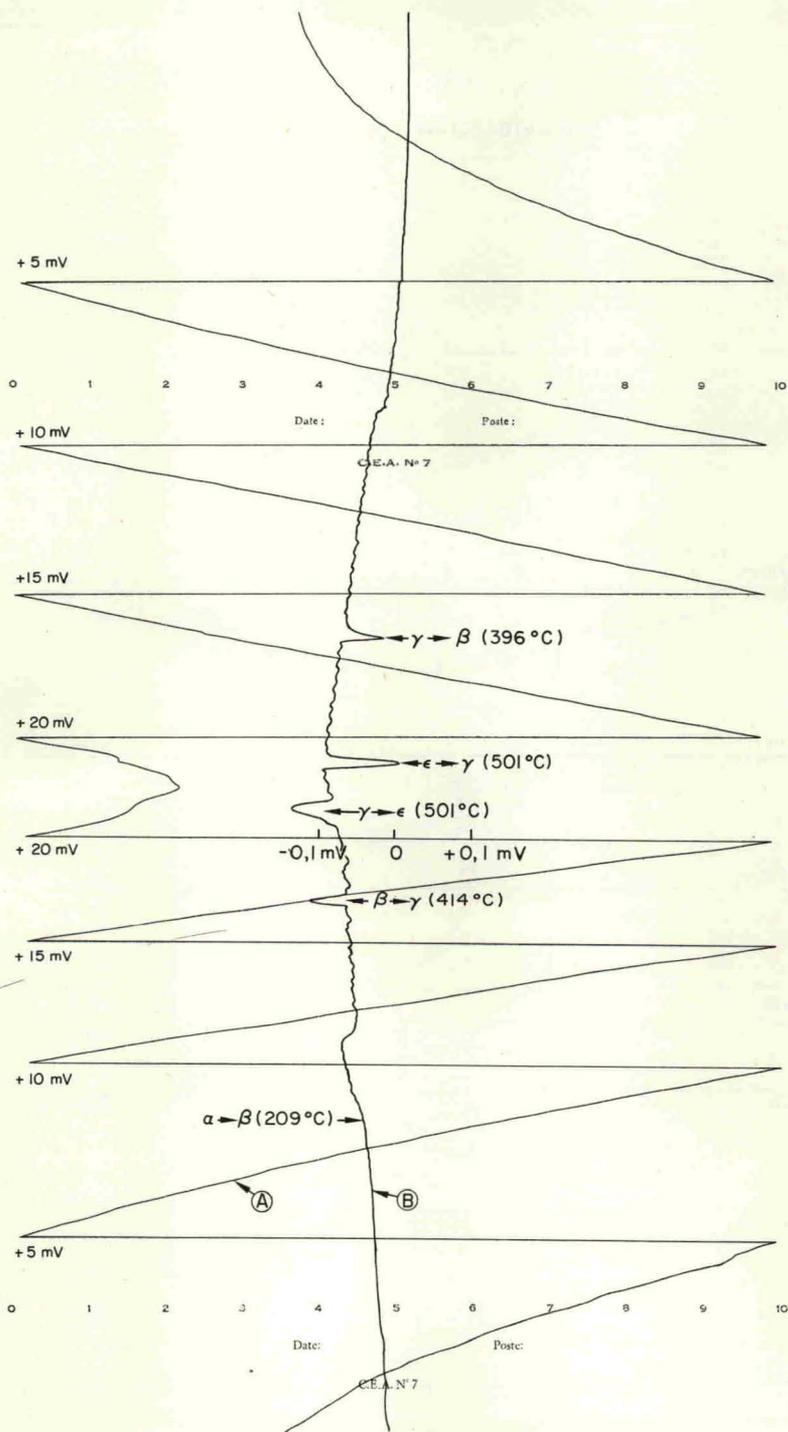


Fig. 5(b).

Fig. 5. Analyse thermique différentielle: Fig. 5(a): sans pression A—Analyse simple (sensibilité 5 mV). B—Analyse différentielle (sensibilité 5 mV). Fig. 5(b): sous 97 tonnes (15 Kbars). A—Analyse simple (sensibilité 5 mV). B—Analyse différentielle (sensibilité 1 mV).

Tableau 1. Analyse spectrographique et isotopique du plutonium utilisé

Nature	C	O	Ag	Al	B	Ca	Cr	Teneur en impuretés ($\times 10^6$)							Analyse isotopique en %							
								Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	Zn	239	240	241
Plutonium peu irradié	127	550	1	20	< 0,5	50	< 10	10	< 10	80	25	15	< 10	15	12	20	≤ 5	50	50	99,04	0,94	0,015
Plutonium très irradié	85	490	1	< 10	< 0,5	< 60	< 7,5	8	< 10	≤ 50	< 20	< 4	< 25	< 10	< 9	10	< 5	< 50	45	89,50	9,39	1,10

important au niveau de l'interface qui décolle les deux pastilles.

Après recuit de diffusion, le couple est enrobé dans de l'araldite de façon à ce que ses faces terminales, parallèles à l'interface de collage soient également parallèles aux faces rectifiées d'une bague d'acier doux: ce dispositif déjà décrit [1] permet de réaliser en boîte à gants des abrasions parallèles à l'interface à l'aide d'une rectifieuse à plateau magnétique. Les épaisseurs abrasées (de l'ordre de 100μ , la zone de diffusion s'étendant sur 2 à 3 mm) sont mesurées au palmer (précision 1μ). Après chaque abrasion, on compare suivant une technique proposée par Dupuy [1] les spectres d'émission X des deux faces à l'aide d'un scintillateur plan d'iodure de sodium dopé au thallium ($\phi = 13 \text{ mm}$, $e = 3 \text{ mm}$) et d'un analyseur à 400 canaux. On compte l'activité X correspondant à la bande d'énergie des raies de conversion L de l'uranium (17 keV). L'émission X de l'isotope 240 étant 20 fois plus grande que celle de l'isotope 239, l'activité du plutonium très irradié* est dans cette bande d'énergie environ le double de celle du plutonium peu irradié (soit 300.000 coups par heure dans nos conditions expérimentales, en délimitant la surface d'émission par un diaphragme de 3 mm de diamètre).

3. L'AUTODIFFUSION SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE DU PLUTONIUM EN PHASE CUBIQUE CENTRÉE

Par suite de la faible activité X de la source et de sa faible variation en fonction de la pénétration, les erreurs statistiques de comptage dans les conditions définies ci-dessus sont les plus importantes et, compte tenu de la largeur des zones de diffusion, bien supérieures aux erreurs de mesure des distances au palmer ($\pm 1 \mu$) ou aux erreurs de géométrie (inclinaison de l'interface de collage de $\pm 5^\circ$ au maximum par rapport aux faces de référence). Il en résulte une incertitude non

négligeable (de 10 à 20 pour cent) sur le coefficient d'autodiffusion D

$$D = \frac{1}{4a^2}$$

où a est la pente de la droite $u = f(x/\sqrt{t})$ avec $x =$ distance à l'interface de collage de la face abrasée à la température de recuit.

$t =$ durée de recuit à cette température

$$u = \text{tel que } \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-v^2} dv = 2 \left[\frac{I - I_1}{I_0 - I_1} \right] - 1$$

$I =$ activité de la surface abrasée

$I_0 =$ activité de la face riche en Pu 240 (non affectée par la diffusion)

$I_1 =$ activité de la face pauvre en Pu 240 (avant abrasion).

On applique ici la méthode de Gruzin [10], généralisée aux couples soudés par Seibel [11]. Le fort coefficient d'absorption, dans le matériau, des rayons X émis, permet de considérer dans les formules indifféremment les concentrations ou les activités. Il est nécessaire d'effectuer sur les mesures de distance aux température et pressions ordinaire une correction de façon à tenir compte de la dilatation thermique de l'échantillon sous contrainte (cf. Annexe I). On donne à titre d'exemple sur la Fig. 6 les courbes concentration pénétration en coordonnées gaussarithmétiques corrigées, relatives à quatre couples de diffusion recuits à $550^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ à des pressions allant de 0 à 11,8 Kbars. L'ensemble des données et des résultats figure au Tableau 2; les courbes $D = f(P)_T$ font apparaître (Fig. 7) une variation, en première approximation exponentiellement croissante, du coefficient de diffusion avec la pression, résultat tout à fait inhabituel, suffisant à lui seul pour caractériser la phase ϵ 'd'anormale'.

(a) Volume d'activation

L'évaluation, dans la théorie de l'état activé

*Le plutonium riche en isotope 240 est obtenu par traitement des combustibles très irradiés.

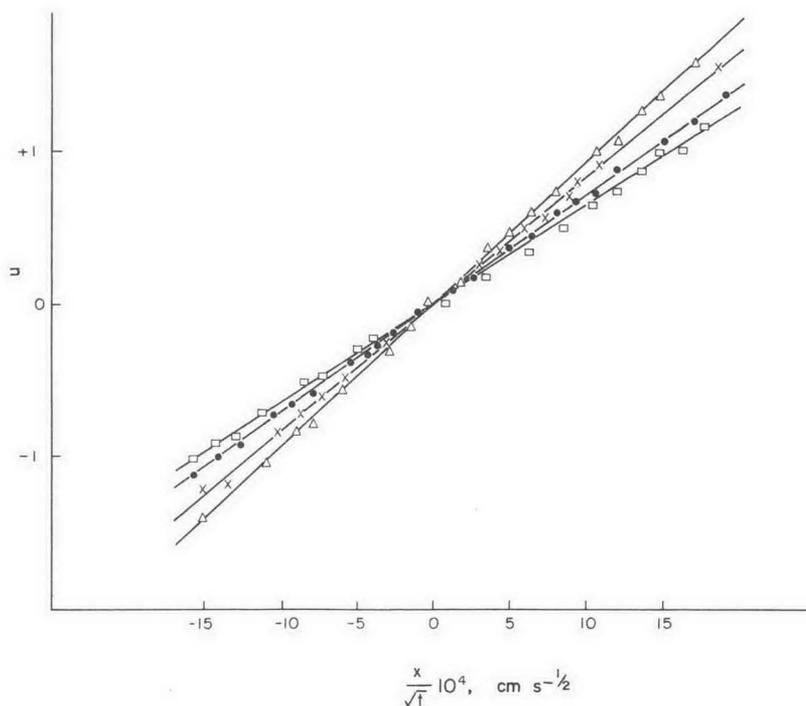


Fig. 6. Courbes concentration-pénétration en coordonnées gaucco-arithmétiques à 550°C. Δ 0 Kbar. \times 2,7 Kbars. \bullet 8,8 Kbars. \square 11,8 Kbars.

Tableau 2. Volume d'activation pour l'autodiffusion du plutonium en phase ϵ

$T^\circ\text{K}$	P Kbars	$D \times 10^7$ non corrigé cm^2/s	$D \times 10^7$ corrigé cm^2/s	t_s	$\frac{-RT}{\partial P_{\text{cm}^3}} \frac{\partial \log D}{\partial P_{\text{cm}^3}}$	$\Delta V_{\text{cm}^3}^*$	$\frac{\Delta V}{V} \%$
788	0	$1,66 \pm 0,37$	$1,87 \pm 0,42$	13305 ± 45	-4,12	-0,62	-32,9
	$8,1 \pm 0,2$	$2,98 \pm 0,44$	$3,22 \pm 0,48$	15720 ± 60			
811	0	$2,15 \pm 0,47$	$2,43 \pm 0,53$	7320 ± 120	-4,44	-0,63	-35
	6,9	$3,55 \pm 0,46$	$3,87 \pm 0,50$	6120 ± 60			
	13,8	$5,53 \pm 0,47$	$5,90 \pm 0,51$	7560 ± 40			
823	0	$2,54 \pm 0,40$	$2,88 \pm 0,45$	10222 ± 70	-4,29	-0,67	-34,7
	2,7	$3,14 \pm 0,44$	$3,50 \pm 0,49$	11972 ± 25			
	8,8	$4,50 \pm 0,50$	$4,87 \pm 0,54$	12540 ± 30			
	11,8	$5,50 \pm 0,47$	$5,90 \pm 0,50$	7520 ± 20			
849	0	$3,40 \pm 0,48$	$3,85 \pm 0,54$	8412 ± 25	-4,04	-0,70	-33
	1,8	$3,85 \pm 0,41$	$4,32 \pm 0,46$	7480 ± 30			
	7	$5,14 \pm 0,35$	$5,62 \pm 0,40$	7324 ± 40			

* $\Delta V_c = -RT\chi_T(\frac{2}{3} - \Gamma_r)$; cf. Fig. 8 pour les valeurs de χ_T .

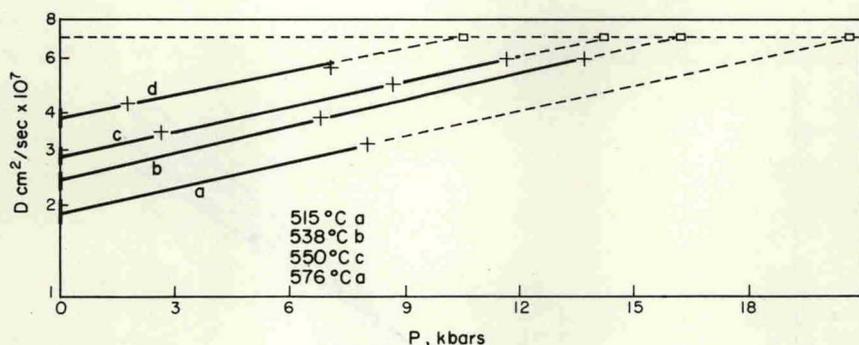


Fig. 7. Autodiffusion sous pression hydrostatique du plutonium ϵ . Isothermes $\text{Log}(D) = f(P)_T$; a: 515°C - b: 538°C - c: 550°C - d: 576°C. Les intersections \square des isothermes avec la droite isodiffusion $D = 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ont lieu aux pressions pour lesquelles s'effectue la fusion aux températures correspondantes.

[12] du volume d'activation ΔV pour l'autodiffusion du plutonium en phase ϵ , à partir de la formule:

$$\Delta V = -RT \left[\left(\frac{\partial \log D}{\partial P} \right)_T + \chi_T \left(\frac{2}{3} - \Gamma_r \right) \right]$$

nécessite pour cette phase la détermination de la compressibilité isotherme χ_T et de la constante Γ_r définie par:

$$\Gamma_r = - \left(\frac{\partial \log \nu}{\partial \log V} \right)_T$$

où ν est une fréquence caractéristique de vibration des atomes. La méthode par résonance ultrasonique appliquée à des échantillons cylindriques nous a donné des valeurs reproductibles jusqu'à 520°C du module d'Young E et du coefficient de Poisson σ [13], c'est à dire aussi de la compressibilité:

$$\chi_T = \frac{3(1-2\sigma)}{E} \quad (\text{Fig. 8})$$

Quant à Γ_r , la loi de Lindemann

$$\nu \propto \sqrt{\frac{T_f}{MV^{2/3}}}$$

permet d'écrire

$$\Gamma_r = \frac{1}{3} + \frac{1}{2\chi_T} \frac{\partial \log T_f}{\partial P}$$

La connaissance de la pente du liquidus du diagramme pression-température ($\partial \log T_f / \partial P$) = $7 \cdot 10^{-6} / \text{bar}$ [6] et de la valeur de χ extrapolée à la température de fusion conduit à

$$\Gamma_r = 0,15.$$

On peut alors calculer le terme correctif

$$\Delta V_c = -RT \chi_T \left(\frac{2}{3} - \Gamma_r \right)$$

et on constate (Tableau 2) que ce terme est négatif et de l'ordre de 5 pour cent du volume molaire; on ne peut donc le négliger et on aboutit à la valeur globale du volume d'activation:

$$\Delta V = -4,9 \text{ cm}^3$$

soit -33,6 pour cent du volume molaire au signe près du même ordre de grandeur que pour les alcalins [14-17] et l'uranium γ [18].

(b) *Variation de l'enthalpie d'activation avec la pression*

Le faible nombre et la dispersion des valeurs

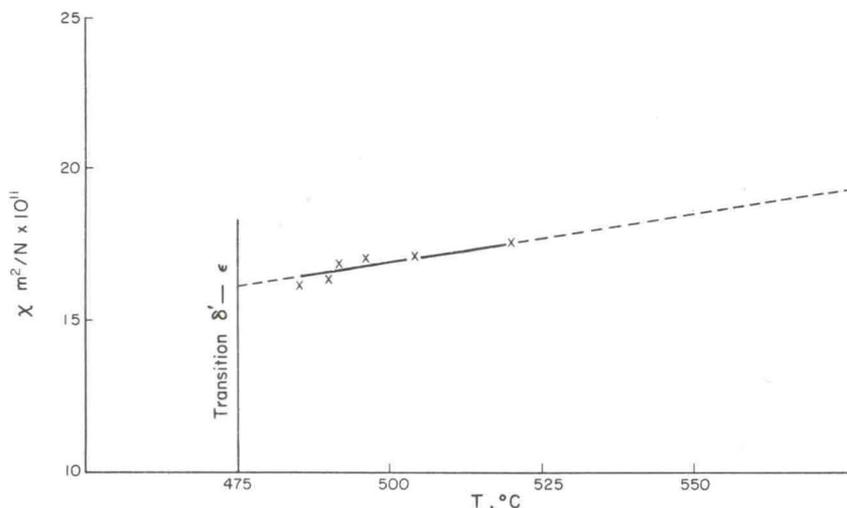


Fig. 8. Compressibilité du plutonium ϵ : xx points expérimentaux [13]; ---- extrapolation linéaire.

expérimentales du volume d'activation (Tableau 2) ne permettent pas une vérification de la formule théorique de Girifalco [19] exprimant la variation avec la température du volume d'activation; mais il est possible, comme nous allons le voir, de vérifier la formule donnant la variation avec la pression de l'enthalpie d'activation [12]

$$\Delta H(P) = \Delta H(0) + \Delta V \cdot P(1 - \alpha T)$$

où les diverses grandeurs ont leur signification habituelle.

Notons tout d'abord que les coefficients de diffusion que nous avons obtenus à pression nulle dans notre dispositif sont légèrement plus élevés dans le domaine des plus basses températures que ceux déterminés par Dupuy [1]. Ils conduisent à des valeurs plus faibles pour le facteur de fréquence et l'enthalpie d'activation (Fig. 9). Nous ne pensons pas que la précision sur nos résultats soit supérieure à celle donnée par Dupuy, mais nous avons conservé nos valeurs pour établir les courbes $\log D = f(P)$ de façon à ce que tous les coefficients de diffusion utilisés soient obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.

On compare au Tableau 3 ces différents résultats ainsi que les valeurs des autres fonctions thermodynamiques qu'il est possible de calculer en supposant un mécanisme de diffusion monolacunaire. La corrélation de Van Liempt [20] ou celles plus élaborées de Sherby et Simnad [3] et de Gibbs [2] sont de toute évidence inapplicables.

L'étude expérimentale de la variation de ΔH avec P nécessite généralement le tracé des isobares

$$\log D = f\left(\frac{1}{T}\right)_P$$

Cependant, nos expériences ayant été effectuées à des températures données reproductibles, mais à des pressions toutes différentes, ces courbes s'appuient sur des points en majeure partie non expérimentaux. Leur analyse s'est révélée incohérente; c'est pourquoi nous avons préféré utiliser la relation empirique

$$\Delta H(P) \approx 17,2 T_f(P)$$

bien représentative de nos résultats (Fig. 10) et que nous analyserons au prochain chapitre.

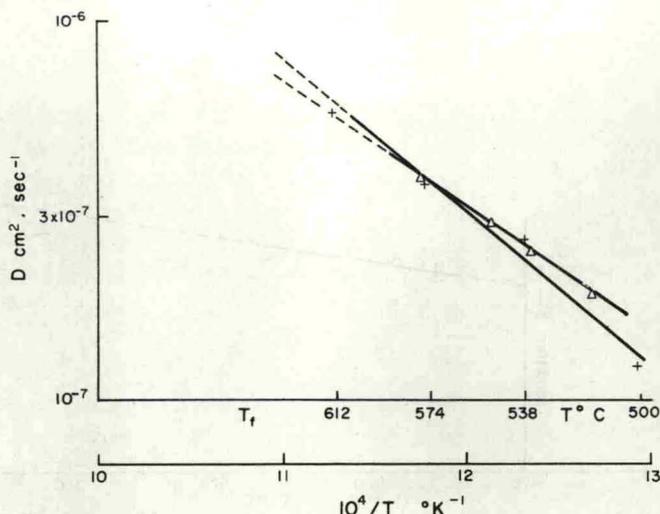


Fig. 9. Autodiffusion du plutonium en phase ϵ sous pression normale: + Dupuy [1]. Δ nos résultats.

Tableau 3. Facteur de fréquence et fonctions thermodynamiques pour l'autodiffusion du plutonium ϵ (en supposant un mécanisme lacunaire)

	$\Delta H(0)$ cal/mole	D_0 cm ² /s	ΔS cal/mole °C	ΔG cal/mole
Dupuy [1]	18.500 +2000 -3000	$2 \cdot 10^{-2}$ $3 \cdot 10^{-3} \leq 9 \cdot 10^{-2}$	5 ± 3	$14 \cdot 500 \pm 5000$ à $T = 800^\circ\text{K}$
Nos résultats	15.700 ± 1000	$3 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-3} \leq 6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \pm 1$	$14 \cdot 500 \pm 1000$ à $T = 800^\circ\text{K}$

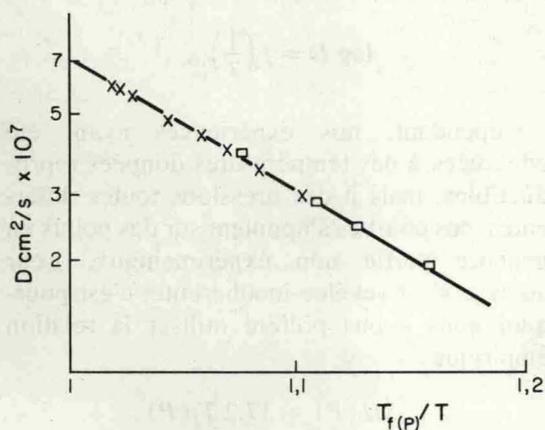


Fig. 10. Corrélation fusion-diffusion pour le plutonium ϵ . La pente de la droite conduit à $\Delta H(P) \approx 17,2 T_f(P)$: x sous pression, □ sans pression.

On constate sur le Tableau 4 que l'accord est satisfaisant entre leur valeurs 'expérimentales' et les valeurs calculées de l'enthalpie d'activation à la pression P .

4. DISCUSSION DES RÉSULTATS—MÉCANISME D'AUTODIFFUSION EN PHASE ϵ

(1) Possibilité d'un effet parasite

Il est nécessaire d'examiner tout d'abord si l'augmentation avec la pression du coefficient d'autodiffusion en phase ϵ ne peut être due à un effet parasite.

(a) *Influence des impuretés.* La teneur en oxygène est de l'ordre de $500 \cdot 10^{-6}$ avant traitement, c'est-à-dire bien supérieure à la limite de solubilité considérée comme nulle.

Tableau 4. Variation avec la pression de l'enthalpie d'activation

P Kbars	$T_f(P)$ °K	$\Delta H_{\text{cal/mole}}$ 'expérimentale'	$\Delta H_{\text{cal/mole}}$ 'calculée'
3	892	15.300	15.400
7	869	14.950	14.950
10	847	14.600	14.600
13	833	14.300	14.300

La pyrophyllite étant un silicate, il faut également considérer la teneur en silicium: elle passe de $15 \cdot 10^{-6}$ avant traitement à $30 \cdot 10^{-6}$ après traitement quelle que soit la pression puisque, par suite de l'état solide du milieu transmetteur, la teneur en impuretés au voisinage de l'échantillon est indépendante de la pression (différence avec un milieu transmetteur gazeux). Dans un mécanisme de diffusion lacunaire et avec une forte interaction lacune-impureté, une augmentation sous pression soit de la limite de solubilité de l'oxygène soit de l'interaction lacune-impureté, permet de rendre compte d'une accélération de la diffusion. Mais une application numérique conduit pour chacun de ces deux schémas à des résultats sans grande signification physique.

(b) *Influence des dislocations.* Une forte densité de dislocations produites au cours des changements de phase lors de la montée en température peut accélérer la diffusion dans les cubiques centrés 'anormaux'* bien que les résultats expérimentaux permettant de vérifier cette hypothèse soient contradictoires [21]. Dans le cas du plutonium ϵ qui subit sous pression trois changements de phase, notre technique opératoire (recuit en phase γ avant traitement de diffusion) nous permet de ne pas considérer les dislocations introduites par les gradients de pression éventuels mais il faut considérer les dislocations et les glissements

intergranulaires dus au changement de phase $\gamma \rightarrow \epsilon$: l'énergie de formation d'une lacune dans les dislocations doit être plus faible qu'ailleurs, car dans le cas d'une dislocation coin par exemple, il y a un demi plan supplémentaire en compression; sous pression cet effet doit s'accroître. Cependant par suite de la diminution sous pression du volume de changement de phase $\gamma \rightarrow \epsilon$ (Fig. 1) ($\Delta V_{\gamma \rightarrow \epsilon}$ passe de 5 pour cent du volume molaire à 2 Kbar à 1 pour cent à 13,5 Kbar), le nombre donc l'influence des dislocations doit diminuer. Elles ne peuvent donc rendre compte du signe de la variation avec la pression du coefficient d'autodiffusion, (signe d'ailleurs indépendant du temps de recuit)† et par voie de conséquence expliquer la faible valeur de $\Delta H(0)$. Un calcul simple montre d'ailleurs qu'une densité très élevée de dislocations ($10^{10}/\text{cm}^2$) serait nécessaire pour interpréter la valeur de $\Delta H(0)$ [1].

D'un autre côté, une recristallisation éventuelle au cours du traitement de diffusion en phase ϵ qui augmenterait le coefficient de diffusion apparent sans que la forme des courbes $c = f(x)$ soit modifiée [22], est moins probable aux hautes pressions qu'aux plus faibles pressions par suite de la diminution de $\Delta V_{\gamma \rightarrow \epsilon}$. Il n'est cependant pas possible de mettre cette recristallisation en évidence.

Enfin une déformation plastique du matériau sous l'influence d'un gradient de pression éventuel au cours des traitements de diffusion, à une vitesse n'entraînant pas, à la fin de l'expérience, de déformation macroscopique ne peut engendrer suffisamment de défauts ponctuels pour interpréter nos résultats.

† On doit souligner que l'effet dû aux dislocations induites par la transformation ne se fait sentir qu'en début de recuit. La comparaison des résultats obtenus à la pression atmosphérique et à la pression $P = 8,5$ Kbar pour les deux températures 788 et 823°K, avec les conditions

$$t(P) > t(0)$$

$$\Delta V_{\gamma \rightarrow \epsilon}(P) < \Delta V_{\delta \rightarrow \epsilon}(0) \quad (\text{cf Tableau 3})$$

permet donc d'assurer que l'effet de la pression sur la diffusion est supérieur à celui, possible, des dislocations.

* Ces changements de phase existent pour la quasi totalité des métaux cubiques centrés anormaux.

(c) *Diffusion intergranulaire et diffusion superficielle.* La première a peu de chances d'être prépondérante car les traitements de diffusion sont effectués dans un domaine de hautes températures; il n'est malheureusement pas possible de s'en assurer par autoradiographie X car le contraste X entre les deux lots de plutonium est trop faible[1]. Notons que pour les polycristaux d'argent qui manifestent, dans une gamme limitée de pression, des coefficients d'autodiffusion supérieurs à ceux des monocristaux[10] la diffusion intergranulaire diminue sous pression[23].

Quant à la diffusion superficielle, nous avons vérifié qu'elle était négligeable:

- l'activité d'une surface abrasée en différents points de celle-ci est la même.
- après abrasion des faces terminales sur 1/10 mm (pour éliminer la couche d'oxyde superficielle), le rapport I_1/I_0 est identique avant et après diffusion et vaut $0,502 \pm 0,003$.

Il est probable que la couche d'oxyde qui se forme très rapidement sur l'échantillon empêche la diffusion superficielle.

(2) *Volume d'activation et fusion*

Rice et Nachtrieb[24] ont remarqué que le coefficient d'autodiffusion à la pression P et à la température T est, en coordonnées semi-logarithmiques sensiblement proportionnel au rapport $T_f(P)/T$ où $T_f(P)$ est la température de fusion à la pression P , quelle que soit cette pression. Cette loi est bien vérifiée pour les métaux 'normaux' où le mécanisme de diffusion est fort probablement lacunaire. La concentration en lacunes à la fusion est donc constante quelle que soit la pression P , et le volume d'activation est positif et relié à la pente du liquidus par

$$\Delta V = \Delta H \frac{\partial \log T_f}{\partial P} - RT \chi_r \left(\frac{2}{3} - \Gamma_r \right).$$

Cette relation* garde-t-elle un sens dans le cas des métaux dont le volume de fusion est négatif? En ce qui concerne le plutonium ϵ , on peut tout d'abord remarquer (Fig. 7) que les droites $D = f(P)$ coupent la droite isodiffusion $D \approx 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ aux pressions pour lesquelles s'effectue justement la fusion aux températures considérées: le coefficient de diffusion est donc le même à la température de fusion quelle que soit la pression, ce qui suggère que D ne dépend effectivement que de la variable réduite $T_f(P)/T$. Ceci est confirmé sur la Fig. 10 où nous avons porté nos résultats expérimentaux en fonction de la variable réduite: la pente de la droite permet de calculer l'expression déjà signalée de l'enthalpie d'activation en fonction de la température de fusion.

$$\Delta H(P) \approx 17,2 T_f(P).$$

L'application au plutonium ϵ de la formule de Nachtrieb conduit alors à la valeur moyenne

$$\Delta V \approx -5,2 \text{ cm}^3$$

soit -34,5 pour cent du volume molaire, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

(3) *Les défauts ponctuels en théorie élastique*

Compte tenu de la faible probabilité d'un effet parasite et étant donné l'accord ci-dessus, on est amené à considérer que le défaut responsable de la diffusion dans la phase cubique centrée du plutonium doit avoir un volume d'activation négatif. La présence d'effet Kirkendall sans porosité au cours de la dif-

*Il y a lieu de noter que la relation de Nachtrieb conduit, compte tenu de la loi de Lindemann déjà écrite, à

$$\Delta V = -2\Delta H \cdot \chi_r \left[\frac{1}{3} + \frac{\partial \log \nu}{\partial \log V} \right] = 2\Delta H \cdot \chi_r \left[-\frac{1}{3} + \Gamma_r \right].$$

C'est précisément la relation de Keyes[25] issue d'une théorie élastique. La proportionnalité $\Delta H(P) \propto T_f(P)$ pourrait donc recevoir une base théorique dans un modèle élastique.

fusion chimique dans les alliages à base de plutonium en phase cubique centrée ne permet pas de choisir entre le mécanisme par lacunes (mono ou polylacunes) ou le mécanisme par interstitiels; elle interdit seulement l'échange simultané de deux atomes et le mécanisme par anneau ("ring mechanism").

(a) *Les lacunes.* Il semble que les expériences d'effet isotopique de Barr et Mundy sur les alcalins[26] ne soient pas suffisantes pour préjuger du mécanisme de diffusion dans ces métaux[27]; cependant les corrélations empiriques y sont bien suivies et il est fort probable que le mécanisme soit en fait lacunaire. Avec un tel mécanisme, on pourrait s'attendre, dans le cas du plutonium dont la compressibilité voisine à celle des alcalins, à une relaxation appréciable de la lacune, conduisant à des volumes d'activation faibles mais positifs. La théorie élastique n'interdit pourtant pas, pour la lacune, un volume d'formation négatif[28]: la formule

$$\frac{\Delta V_{fl}}{V} \cong 1 - \frac{3(1+Y)}{Y} \frac{\Delta a}{a}$$

avec

$$Y = \frac{1+\sigma}{2(1-2\sigma)}$$

σ = coefficient de Poisson

montre que le volume de formation devient négatif si la relaxation de la lacune $\Delta a/a$ exprimée en % du rayon atomique est supérieure à

$$\frac{Y}{3(1+Y)}$$

c'est-à-dire à 17 pour cent dans le cas du plutonium ϵ pour lequel $\sigma = 0,2$ [13]. En considérant un volume de migration faible mais positif,* il apparaît que pour interpréter nos

résultats expérimentaux, il faudrait que la relaxation de la lacune soit supérieure à 23 pour cent, ce qui est incompatible avec la faible enthalpie d'activation expérimentale.

(b) *Les bilacunes.* Contrairement au cas des métaux C.F.C., l'enthalpie de formation des lacunes doit constituer dans les métaux C.C. de structure assez ouverte, la majeure partie de l'enthalpie d'activation. Il est alors peu probable que l'énergie de liaison d'une bilacune soit égale, si ce n'est supérieure, à l'énergie de formation d'une lacune; c'est-à-dire que la concentration en bilacunes est négligeable à toute température.

(c) *Les interstitiels.* Ce sont des défauts qu'on ne considère généralement pas en autodiffusion par suite de leur énergie de formation trop élevée. A titre d'exemple, l'énergie de formation d'un interstitiel dans la théorie élastique est de 35.400 cal/mole pour le plutonium ϵ dans les sites octaédriques ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$). De plus le volume de formation ne peut être négatif que si le métal est peu compressible, ce qui n'est pas le cas pour le plutonium ϵ . Nous verrons cependant au chapitre suivant que, compte tenu d'une hypothèse supplémentaire il est possible de rendre compte de nos résultats avec un mécanisme de diffusion par interstitiels.

(4) Mécanisme d'autodiffusion en phase ϵ

Il est peu probable que la contraction du plutonium à la fusion soit liée à une tendance à l'ordre en phase liquide, sous forme d'un réseau aussi dense que le réseau C.F.C. Par analogie avec l'interprétation donnée par Jayaraman[29] pour le cérium (C.C.) dont le diagramme (P, T) se calque très bien sur celui du plutonium, nous pensons au contraire que la contraction à la fusion du plutonium est due à une modification de la structure électronique de l'atome. Cette hypothèse est étayée par plusieurs résultats expérimentaux, en particulier:

- la chaleur spécifique électronique du plutonium liquide est bien plus élevée que pour la phase ϵ [30]

*Ce n'est que dans un modèle de sphères dures que le volume de migration dans une structure cubique centrée est négatif.

—la tension superficielle au point de fusion

$$\gamma_s \approx 550 \text{ dynes/cm}$$

est environ trois fois moindre que pour l'uranium[31]. La relation[32]

$$\gamma_s \propto \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\rho^2}{A^2 n} \right)^{1/3}$$

où α est le coefficient de dilatation cubique du liquide

ρ sa densité

A sa masse molaire

n sa valence

permet alors de calculer une valence voisine de 7 en phase liquide. Si on admet avec Zachariasen[33] que la valence du plutonium ϵ est de 5 avec un rayon ionique de 1,59 Å, le rayon ionique en phase liquide serait de 1,4 Å[34].

Rappelons enfin qu'on interprète généralement le coefficient de dilatation négatif de la phase δ (C.F.C.) par une modification électronique du même type[33].

La parenté qui semble exister entre la phase ϵ et la phase liquide (mise en évidence en particulier par les coefficients de diffusion très élevés en phase ϵ , la faible chaleur latente de fusion et la forte viscosité du liquide[35]) nous permet alors d'envisager que le défaut responsable de la diffusion pourrait être un interstitiel dans le même état électronique que les atomes en phase liquide (nous dirons état 'activé'). D'ailleurs, la grande compressibilité du plutonium ϵ et sa variation rapide avec la température mettent en évidence une structure électronique instable pour cette phase, ce qui est un bon argument en faveur d'une promotion d'électrons permettant à certains ions de changer de valence et de réduire leur rayon.

Un calcul classique[28] montre alors que l'énergie élastique nécessaire pour placer un

atome de plutonium de valence 7 dans les sites octaédriques n'est plus que de 16.000 calories par mole. Si la migration de l'interstitiel se fait par un processus indirect, l'enthalpie de migration (comme le volume d'activation pour la migration) peut être très faible, et nos résultats s'interprètent correctement.

En ce qui concerne le volume d'activation ΔV d'un tel processus, on a sensiblement en théorie élastique[28]

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{\Delta v}{V} \frac{\beta}{\beta'} - 1$$

où Δv est la différence de volume molaire entre l'interstitiel à l'état "activé" et le site octaédrique.

V le volume molaire.

β le facteur d'Eshelby[36] = $1 + \mu\chi_T/3$

μ le module de cisaillement.

χ_T la compressibilité isotherme

$\beta' = 1 + \mu\chi'_T/3$ tient compte du fait que la compressibilité χ'_T de l'interstitiel est différente de celle de la matrice.

Les valeurs expérimentales de χ_T , μ et ΔV montrent que ce processus est possible si la compressibilité de l'interstitiel est supérieure au tiers de la compressibilité de la matrice, ce qui est concevable.

5. CONCLUSION

Nous venons de voir qu'il est possible d'interpréter la faible enthalpie d'activation pour l'autodiffusion du plutonium en phase ϵ , et le volume d'activation négatif à l'aide d'un mécanisme par interstitiels indirects à l'état 'activé'. Sous pression la concentration en interstitiels croît et, bien que leur mobilité diminue, le coefficient de diffusion augmente.

Il est possible qu'un mécanisme analogue rende compte de la diffusion dans les autres phases moins denses que leurs liquides ou se superpose à un mécanisme lacunaire pour $Ti\beta$, $Zr\beta$, $Hf\beta$, V où les courbes $\log D = f(1/T)$ ne sont pas linéaires, l'importance relative des deux mécanismes étant reliée à la pente du

liquidus du diagramme (P, T) comme doivent l'être la compressibilité et la constante de Grüneisen.

ANNEXE 1

Dilatation thermique d'un solide sous pression hydrostatique

Désignons par x l'écart d'un atome par rapport à sa position d'équilibre et par

$$V(x) = ax^2 - bx^3$$

le potentiel anharmonique le plus simple responsable de la dilatation thermique. Sous pression P , la position d'équilibre est x_0 telle que

$$-2ax_0 + 3bx_0^2 = Pr_0^2$$

où r_0 est la distance interatomique. Si on désigne par X les déplacements par rapport à x_0 il est facile de voir que le potentiel auquel est soumis l'atome autour de x_0 est:

$$U(X) = (a - 3bx_0)X^2 - bX^3.$$

Par analogie avec un calcul déjà effectué [37], on exprime alors le coefficient de dilatation cubique sous pression P par

$$\alpha_P = \frac{9bk}{4r_0(a - 3bx_0)^2} \approx \frac{\alpha_0}{\left(1 + \frac{2Pr_0^3\alpha_0}{k}\right)^2}$$

où k est la constante de Boltzmann.

L'application de cette formule au plutonium permet de tracer les courbes théoriques $\alpha = f(P)$ pour les phases α, β, γ et ϵ . Compte tenu des volumes de transitions de phases calculés à partir de l'équation de Clapeyron supposée vérifiée même aux fortes pressions avec l'approximation linéaire

$$\Delta H_t(P) = \Delta H_t(0) + \Delta V_t(0)P$$

il est possible de calculer le volume molaire du plutonium en phase ϵ à différentes pressions et températures et de dresser ainsi des abaques que l'on peut utiliser pour calculer, dans nos conditions expérimentales la correction

$$l = \sqrt[3]{\frac{V(T, P)}{V(300^\circ\text{K}, 0 \text{ Kbar})}}$$

à apporter à la mesure des distances à température et pression ordinaires.

ANNEXE 2

Température de Debye de la phase ϵ du plutonium

C'est par définition pour la phase polycristalline supposée isotrope

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left\{ 4\pi V \frac{1}{c_l^3 + \frac{2}{c_t^3}} \right\}^{1/3}$$

où \mathcal{N} est le nombre d'avogadro

V le volume molaire

c_l et c_t les vitesses longitudinale et transversales du son qui s'expriment sous la forme

$$c_l = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)\rho}} \quad c_t = \sqrt{\frac{E}{2(1+\sigma)\rho}}$$

avec ρ = densité

E = module d'Young déterminé par la méthode de résonance ultrasonique [13].

σ = coefficient de Poisson déterminé graphiquement à partir de la dispersion des harmoniques de la fréquence fondamentale [13].

On obtient:

$$\theta_D = 60^\circ\text{K}$$

ce qui est bien plus faible que pour les autres phases du plutonium déjà étudiées [38]; il n'y a pas lieu de s'en étonner étant donnée la très faible rigidité de la phase ϵ (à titre de comparaison $\theta_D = 88^\circ\text{K}$ pour le plomb).

Une valeur approchée de θ_D peut aussi être obtenue à l'aide de la loi de Lindemann [39] basée sur la théorie d'Einstein; au voisinage de la température de fusion, tous les modes de vibration sont excités et on peut définir une fréquence moyenne

$$\nu_E = \frac{3}{4}\nu_D$$

par suite de l'allure parabolique du spectre de fréquences de Debye. Si on désigne par d la distance interatomique et $qd/2$ l'amplitude maximale de vibration, c'est à dire l'amplitude à la température de fusion, on a, par suite de l'équipartition de l'énergie entre tous les modes de vibration

$$\frac{1}{2}M\pi^2q^2d^2\nu_E^2 = RT_F$$

c'est-à-dire

$$\nu_E = \frac{1}{\pi qd} \sqrt{\frac{2RT_F}{M}}$$

où M est la masse molaire et R la constante des gaz. Lindemann a montré que q variait très peu d'un métal à l'autre pour une même colonne du tableau périodique des éléments. La température de Debye du thorium (168°K [40]) et de l'uranium (170°K [41]) conduit à prendre pour q la valeur moyenne $q = 0,126$; c'est à dire que, pour le plutonium ϵ ; au voisinage du point de fusion

$$\nu_E \approx 2,12 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_F}{MV^{2/3}}}$$

ce qui conduit à

$$\theta_D = 109^\circ\text{K}.$$

Cette valeur est bien supérieure à celle obtenue précédemment à partir des propriétés élastiques; le spectre de fréquence est donc certainement plus étendu que le spectre parabolique proposé par Debye et il serait intéressant de vérifier ceci par diffraction neutronique.

BIBLIOGRAPHIE

1. DUPUY M., Thèse Paris (1968); *C.R. Acad. Sci. Paris* **263**, 35 (1966) et *Trans. Met. Soc. AIME* **242**, 1679 (1968).
2. GIBBS G. B., *Acta Metall.* **12**, 673 (1964).
3. SHERBY O. D. et SIMNAD M., *Trans. ASM*, **54**, 227 (1961).
4. STEPHENS D. R., *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1197 (1963).
5. LIPTAI R. G. et FRIDDLE A. J., *J. less common Metals* **10**, 293 (1966).
6. RAPIN M., Thèse Paris (1969).
7. CORNET J. A. et SPRIET B., *Mem. Sci. Rev. Metall.* **64**, 469 (1967).
8. TATE A. E. et EDWARDS G. R., dans *Thermodynamics*, Vol. 2, SM 66/65, p. 105. International Atomic Energy Agency, Vienna (1966).
9. BOYD F. R. et ENGLAND J. L., *J. Geophys. Res.* **65**, 741 (1960).
10. GRUZIN P. L., *Dokl. akad. nauk. U.S.S.R.* **86**, 28 (1952).
11. SEIBEL G., Thèse Paris (1963).
12. PHILIBERT J. et ADDA Y., dans *La diffusion dans les solides*, Vol. 2; p. 811. Presses universitaires de France, Paris. (1966).
13. CORNET J. A. et BOUCHET J. M., *J. Mat. Nucl.* **28**, 303 (1968).
14. NACHTRIEB K. H., WEIL J. A., CATALANO E. et LAWSON A. W., *J. chem. Phys.* **20**, 1189 (1952).
15. ROUFF A. L., dans *Physics of solids at high pressures* (Édité par C. T. Tomizuka et R. M. Emrick), p. 378. Academic Press, New York (1965).
16. KOHLER C. R. et ROUFF A. L., *J. appl. Phys.* **36**, 2444 (1965).
17. HULTSCH R. A. et BARNES R. G., *Phys. Rev.* **125**, 1832 (1962).
18. BEYELER M., Thèse Paris (1968) et Rapport C.E.A.-R-3715.
19. GIRIFALCO L. A., dans *Metallurgy at High Pressures and High Temperatures* (Édité par K. A. Gschneider, M. T. Hepworth et N. A. D. Parlee), p. 260. Gordon and Breach Science, New York (1964).
20. KIDSON G. V. et ROSS R. V., dans *Radioisotopes in Scientific Research* (Édité par R. C. Extermann), Vol. 1, p. 185. Pergamon Press, New York (1958).
21. FEDOROV G. B. et SMIRNOV E. A., *Met. Metalloved Chist Metallov.* **6**, 181 (1967). ROTHMANN S. J. et PETERSON J. L., dans *Diffusion in Body centered Cubic Metals*, p. 183. American Society for Metals, U.S.A. (1965).
22. HART E., *Acta Metall.* **5**, 597 (1957).
23. MARTIN G., BLACKBURN D. A. et ADDA Y., *Phys. Status Solidi.* **23**, 223 (1967).
24. RICE S. A. et NACHTRIEB N. H., *J. Chem. Phys.* **31**, 135 (1959).
25. KEYES A. W., dans *Solids under Pressure* (Édité par W. Paul et D. M. Warschauer), p. 78. McGraw Hill, New York (1963).
26. BARR L. W., MUNDY J. N. et SMITH F. A., *Phil. Mag.* **16**, 1139 (1967).
27. TORRENS J. M. et GERL M., *Phys. Metall.* **29A**, 361 (1969).
28. QUERE Y., dans *Défauts Ponctuels dans les Métaux* (collection de monographies de physique), p. 13-41. Masson et Cie, Paris (1967).
29. JAYARAMAN A., *Phys. Rev.* **137**, A179 (1965).
30. ENGEL T. K., dans *Reactor Fuels and Materials Development MLM 1347*, p. 22, Mound Laboratory (1967).
31. SPRIET B., *Mem. Scient. Rev. Met.* **60**, 531 (1963).
32. FLYNN C. P., *J. appl. Phys.* **35**, 1641 (1964).
33. ZACHARIASEN W. H., dans *The Metal Plutonium*, p. 99. Chicago Press (1961).
34. McWHAN D. B., Thèse Berkeley UCRL 96-95 (1961).
35. JONES L. V., OFTE D., ROHR W. G. et WITTENBERG L. J., *Trans. Am. Soc. Metals* **55**, 819 (1962).
36. ESHELBY J. D., *Acta Metall.* **3**, 487 (1955).
37. KITTEL C., dans *Introduction to Solid State Physics*, p. 153. John Wiley, New York (1956).
38. LALLEMENT R. et PASCARD R., dans *Nouveau Traité de Chimie Générale*, (Édité par P. Pascal), Masson et Cie, Paris. 1970.
39. LINDEMANN F. A., *Phys. Zeit* **14**, 609 (1910).
40. MEISSNER, *Handb. d. exp. Physik* **11**, 50 (1965).
41. POUND G. M., BITTER W. R. et PAXTON W. H., *Phil. Mag.* **6**, 473 (1961).