$$L_{bb} = \frac{n_b}{kT}\frac{D_{B^*}}{f_0}(N_b + N_a f_a) \tag{75}$$

$$L_{ab} = L_{ba} = \frac{n_a D_{A^*}}{kTf_0} N_b(1-f_b)$$

$$= \frac{n_b D_{B^*}}{kTf_0} N_a(1-f_a). \tag{76}$$

Une fois de plus on voit apparaître le double effet de décorrelation (facteur $1/f_0$) et de correlation avec l'autre élément.

Dans le cas de l'autodiffusion dans un métal pur

$$f_a = f_b = f_0$$

et l'on retrouve les équations (65).

Dans le cas de l'autodiffusion où l'espèce

$$b = B^*$$

est très diluée ($N_a \simeq 1$ et $N_b \simeq 0$)
On a alors:

$$f_a = f_0$$

d'où:

$$L_{aa} \simeq \frac{n_a D_{A^*}}{kTf_0}$$

$$L_{bB^*} \simeq \frac{n_{B^*} D_{B^*}}{kT}$$

$$L_{aB^*} = L_{B^*a} \simeq \frac{n_{B^*} D_{B^*}}{kT}\frac{1-f_0}{f_0}.$$

Ces dernières expressions sont identiques à celles proposées par Manning.

9. ENERGIES ET ENTHALPIES D'ACTIVATION

On sait expérimentalement que les coefficients de diffusion intrinsèque suivent une loi exponentielle en fonction de l'inverse de la température absolue T:

$$d'_i = d'_{0i} \exp\left(-\frac{Q'_i}{kT}\right) \tag{77}$$

où d'_{0i} est un facteur de fréquence indépendant de T, Q'_i "l'énergie d'activation intrinsèque" et k la constante de Boltzmann.

D'autre part, à l'aide des équations (10), (40) et (41), d'_i peut se mettre sous la forme:

$$d'_i = \frac{1}{6}\nu_i f_a f_b f_0^{-1} \alpha \tag{78}$$

où la fréquence des sauts de l'atome est: $V_i = zN_v\omega$:

z est la coordinance,

N_v est la fraction atomique des lacunes,

ω_i est la fréquence de saut de l'atome i dans une direction donnée.

ν_i prend aussi une forme exponentielle en fonction de $1/T$

$$\nu_i = \nu_0 \exp\left(-\frac{H_i}{kT}\right) \tag{80}$$

ν_0 est indépendant de T et H_i est l'enthalpie d'activation correspondant à un saut atomique de l'espèce *i*.

Les facteurs de corrélation f_a et f_b dépendent de la température. Q'_a et Q'_b peuvent s'écrire à l'aide des équations (77), (78) et (80):

$$Q'_a = H_a - k\frac{\partial \log f_a}{\partial 1/T} - k\frac{\partial \log f_b}{\partial 1/T} \tag{81}$$

$$Q'_b = H_B - k\frac{\partial \log f_a}{\partial 1/T} - k\frac{\partial \log f_b}{\partial 1/T} \tag{82}$$

en supposant que $[(\partial \log \alpha)/\partial 1/T] \simeq 0$ ce qui est souvent vérifié avec une bonne approximation.

Si l'on pose:

$$\Delta Q' = Q'_a - Q'_b \tag{83}$$

$$\Delta H = H_A - H_B \tag{84}$$

on obtient immédiatement:

$$\Delta Q' = \Delta H. \tag{85}$$

Manning dans un article récent étudie la relation entre ΔH et ΔQ [10]
où:

$$\Delta Q^* = Q_{A^*} - Q_{B^*}.$$

Q^*_i étant l'énergie d'activation correspondant au coefficient d'autodiffusion de l'élément i dans un alliage homogène à la concentration n_i,

$$D^*_i = \frac{1}{6}\nu_i d^2 f_i$$

$$= D^*_{0i} \exp\left(-\frac{Q^*_i}{kT}\right). \tag{86}$$

Il aboutit à l'expression:

$$\frac{\Delta H}{\Delta Q^*} = 1 + \frac{2M_0 D_{A^*} D_{B^*}}{[(M_0+2)(N_a D_{A^*} + N_b D_{B^*}) - 2D_{A^*}][(M_0+2)(N_a D_{A^*} + N_b D_{B^*}) - 2D_{B^*}]}. \quad (87)$$

En tenant compte de (56), de (37) et de (85) cette expression se réduit à

$$\frac{\Delta H}{\Delta Q^*} = \frac{\Delta Q'}{\Delta Q^*} = 1 + \frac{f_0}{1-f_0}\frac{(1-f_a)(1-f_b}{f_a f_b} \quad (88)$$

On voit que:

$$\frac{\Delta H}{\Delta Q^*} = \frac{\Delta Q'}{\Delta Q^*} > 1$$

car le deuxième terme du second membre de l'équation (88) est toujours positif ($f_a < 1$ et $f_b < 1$).

A partir de (80) et (86) on obtient:

$$Q_i^* = H_i - k\frac{\partial \log f_i}{\partial 1/T}. \quad (89)$$

De même avec (81) et (82):

$$Q_i^* = Q_i' + k\frac{\partial \log f_j}{\partial 1/T}. \quad (90)$$

L'équation (64) permet le calcul de f_a et f_b. On pourra alors si l'on connaît les coefficients de diffusion intrinsèque, en fonction de la concentration et de la température, déterminer H_A, H_B, Q_{A^*} et Q_{B^*} (équations 89 et 90). La mesure du facteur thermodynamique permet ensuite de passer aux facteurs de fréquence liés à l'autodiffusion dans les alliages concentrés,

$$d_a' = D_{0A^*}\left[\exp\left(-\frac{Q_{A^*}}{kT}\right)\right]\frac{f_b}{f_0}\alpha \quad (91)$$

et de la même façon aux coefficients d'autodiffusion

$$D_{A^*} = D_{0A^*}\exp\left(-\frac{Q_{A^*}}{kT}\right). \quad (92)$$

10. CONCLUSIONS

La théorie atomique de la diffusion telle que Manning l'a établie permettait de décrire toute la diffusion si l'on connaissait le facteur thermodynamique α et les coefficients d'autodiffusion dans les alliages concentrés.

Nous avons montré que l'emploi des coefficients de diffusion intrinsèque est un moyen tout aussi puissant pour l'analyse complète de ce phénomène. En effet, tous les termes supplémentaires qu'il faut introduire dans le modèle de Darken pour tenir compte des effets du vent de lacunes peuvent s'exprimer comme des fonctions du rapport D_{A^*}/D_{B^*}.

Les équations:

$$\frac{D_{A^*}}{D_{B^*}} = \frac{f_v^a \omega_a}{f_v^b \omega_b} \quad (58)$$

et

$$\frac{d_A'}{d_B'} = \frac{\omega_a}{\omega_b} \quad (61)$$

que nous avons établies, permettent de transformer ces fonctions pour ne les faire dépendre que du rapport d_a'/d_b' ou bien des facteurs de corrélation f_a et f_b calculables à partir de mesures d'effet Kirkendall.

La forme de ces fonctions devient alors beaucoup plus simple, c'est-à-dire que les coefficients de diffusion intrinsèque nous renseignent d'une façon plus directe sur les fréquences de sauts atomiques et lacunaires et sur les enthalpies d'activation.

Les équations:

$$\frac{d_a'}{d_b'} = \frac{\omega_a}{\omega_b} \quad (61)$$

$$\nu_i = zN_i\omega_i \quad (79)$$

$$Q_a' - Q_b' = H_A - H_B \quad (85)$$

et

$$\frac{\Delta Q'}{\Delta Q^*} = 1 + \frac{f_0}{1-f_0}\frac{(1-f_a)(1-f_b)}{f_a f_b} \quad (88)$$

conduisent en outre à substituer aux rapports ν_A/ν_B et ω_a/ω_b le quotient d_a'/d_b' et à la différence ΔQ^* la différence $\Delta Q' = \Delta H$.

Tout ceci n'est pas fortuit mais provient du fait que les coefficients de diffusion intrinsèque d_a' et d_b' sont des fonctions symétriques des facteurs de corrélation f_a et f_b, ce qui n'est pas le cas pour les coefficients d'autodiffusion D_{A^*} et D_{B^*}.

Nous avons également montré que l'effet du vent de lacunes peut s'exprimer en termes de facteurs de corrélation.