

C. E. A.

DIRECTION DES PILES ATOMIQUES

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE

**DÉTERMINATION DES VOLUMES D'ACTIVATION
POUR LA DIFFUSION DES ATOMES
DANS L'OR, LE CUIVRE ET L'ALUMINIUM**

par

M. BEYELER et Y. ADDA

SERVICE DE RECHERCHES DE MÉTALLURGIE PHYSIQUE ET CHIMIQUE

SECTION DE RECHERCHES DE MÉTALLURGIE PHYSIQUE

25 Octobre 1967

DETERMINATION DES VOLUMES D'ACTIVATION POUR
LA DIFFUSION DES ATOMES DANS L'OR, LE CUIVRE
ET L'ALUMINIUM

M. BEYELER, Y. ADDA

RESUME

On a étudié l'autodiffusion dans l'or, le cuivre et l'aluminium à partir de monocristaux traités sous des pressions de 0 à 10 Kbars dans les domaines de température de 700°C à 990°C dans le cas de l'or et du cuivre et de 400°C à 610°C dans le cas de l'aluminium.

L'influence de la pression sur les coefficients d'autodiffusion et sur les énergies d'activation de ces métaux a pu être mesurée.

Les volumes d'activation obtenus pour le cuivre (0,91 volume molaire), l'or (0,72 volume molaire) et l'aluminium (1,29 volume molaire) sont en bon accord avec les prévisions théoriques.

INTRODUCTION

Lorsque des atomes migrent à l'intérieur d'un cristal le volume de celui-ci varie d'une quantité qui dépend du mécanisme de diffusion. La connaissance du volume d'activation de diffusion, c'est à dire la variation de volume qui accompagne un saut de diffusion permet donc en principe de préciser ce mécanisme.

Ceci n'est possible en toute rigueur que si l'on peut comparer le volume d'activation déterminé expérimentalement à celui calculé théoriquement. Mais l'évaluation théorique du volume d'activation de diffusion est rendue difficile par le fait que l'on ne sait pas calculer avec précision la relaxation des atomes autour des défauts. De nombreux modèles théoriques ont cependant été établis pour les métaux c.f.c. La détermination expérimentale des volumes d'activation doit permettre d'améliorer les modèles théoriques proposés.

La mesure de l'autodiffusion dans les solides sous haute pression hydrostatique [1 à 10] constitue une méthode précise pour la détermination de la valeur globale du volume d'activation de diffusion du métal envisagé (c'est à dire la somme des variations de volume due à la création et à la migration du défaut nécessaire pour faire diffuser un atome).

Nous avons étudié l'autodiffusion dans l'or, le cuivre et l'aluminium à partir de monocristaux traités sous des pressions de 0 à 10 Kbars dans des domaines de températures de 700°C à 990°C dans le cas de l'or et du cuivre et de 400°C à 610°C dans le cas de l'aluminium. Le but de cette étude était de déterminer l'influence de la pression sur les coefficients d'autodiffusion et sur l'énergie d'activation de ces métaux, d'en déduire les volumes d'activation de diffusion

du cuivre et de l'or pour lesquels de nombreux modèles théoriques existent [11 à 16] et d'obtenir expérimentalement le volume d'activation de l'aluminium pour lequel des considérations théoriques [17 à 19] laissent prévoir une valeur supérieure au volume molaire.

RAPPEL SUR LA THEORIE DU VOLUME D'ACTIVATION

Dans un cristal cubique, le coefficient de diffusion peut s'écrire

$$D = \gamma a^2 \bar{\nu} \exp - \left(\frac{\Delta G}{kT} \right) \quad (1)$$

où la variation d'enthalpie libre ΔG représente le travail isotherme et isobare nécessaire pour déplacer un atome d'un site à un site voisin,

γ est une constante numérique dépendant de la géométrie du réseau
 a le paramètre cristallin

$\bar{\nu}$ une fréquence de vibration prise généralement égale à la fréquence de Debye.

On peut exprimer en terme de volume la variation d'enthalpie libre en fonction de la pression, à une température donnée.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Si l'on considère la variation d'enthalpie nécessaire pour faire diffuser un atome, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \quad (2)$$

ΔV représente la variation de volume du cristal durant le saut de diffusion [20 à 22]. Dans le cas d'un mécanisme de diffusion par défauts cette variation peut être décomposée en deux termes : ΔV_F et ΔV_M correspondant respectivement à la formation et à la migration du défaut.

En utilisant l'équation (1) , le volume d'activation par mole est donné par la relation :

$$\Delta V = - RT \left(\frac{\partial \log D}{\partial P} \right)_T + RT \left(\frac{\partial \log \gamma a^2 \bar{v}}{\partial P} \right)_T \quad (3)$$

On détermine expérimentalement le premier terme de l'équation (3) en mesurant le coefficient de diffusion à une température donnée en fonction de la pression. Le second terme de cette équation est généralement négligeable devant le premier , il est possible cependant de l'évaluer.

Dans le cas des métaux cubiques de paramètre a , on peut écrire

$$\chi_T = - 3 \left(\frac{\partial \log a}{\partial P} \right)_T$$

ou χ_T représente la compressibilité isotherme du métal.

On obtient ainsi

$$\left(\frac{\partial \log a^2}{\partial P} \right)_T = - \frac{2}{3} \chi_T \quad (4)$$

Le terme $\frac{\partial \log \bar{v}}{\partial P}$ peut être évalué en utilisant la relation de Gruneisen

$$\beta = - \frac{\partial \log \theta_D}{\partial \log V} = \frac{\alpha V_0}{\chi_0 C_v}$$

où β est la constante de Gruneisen

θ_D la température de Debye

α le coefficient de dilatation en volume

χ_0 la compressibilité au zéro absolu

C_v la chaleur spécifique molaire à volume constant

V_0 le volume molaire au zéro absolu.

Comme on prend généralement pour $\bar{\nu}$, la fréquence de Debye, on peut écrire :

$$\frac{\partial \log \bar{\nu}}{\partial P} = \frac{\partial \log \theta_D}{\partial P} = \frac{\partial \log \theta_D}{\partial \log V} \cdot \frac{\partial \log V}{\partial P}$$

$$\frac{\partial \log \bar{\nu}}{\partial P} = \chi \beta \quad (5)$$

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'ENERGIE D'ACTIVATION

L'énergie d'activation de diffusion est reliée à la pression en première approximation par la relation

$$Q_{\Delta P} = Q_0 + \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right) \Delta P \quad (6)$$

où Q_0 et $Q_{\Delta P}$ représentent l'énergie d'activation de diffusion à pression nulle et pour une variation de pression ΔP

En utilisant les relations thermodynamiques $G = Q - TS$

$$\text{et } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \text{ on obtient } \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right) = \Delta V - T \Delta V \left(\frac{\partial \Delta V}{\Delta V \partial T} \right)_P$$

$$\text{d'où } \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T = \Delta V (1 - \alpha T)$$

$$Q_{\Delta P} = Q_0 + (1 - \alpha T) \Delta V \cdot \Delta P \quad (7)$$

où α représente la dilatation thermique en volume et ΔV le volume d'activation de diffusion.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La détermination des volumes d'activation de diffusion des métaux à partir d'études d'autodiffusion sous pression, nécessite l'utilisation d'un appareillage permettant de travailler à haute température dans une atmosphère exempte d'impuretés sous des pressions élevées (10.000 bars) et purement hydrostatiques.

Ces conditions impératives nous ont conduit à utiliser un appareil* de type Bridgman avec un chauffage intérieur à l'enceinte sous pression et de l'argon purifié (sous une pression de 1000 bars) comme fluide transmetteur de pression.

Préparation des échantillons de diffusion

Les monocristaux sont préparés par la technique de Czochralski. Les échantillons de diffusion dans le cas de l'or et du cuivre sont obtenus par évaporation sur la surface des monocristaux de l'or 198 ou du cuivre 64 obtenus par irradiation aux neutrons de ces deux métaux. Dans le cas de l'aluminium on utilise l'isotope Al^{26} [23] sous forme de solution. Une goutte de cette solution est déposée sur la surface d'un monocristal et un traitement préalable à 100° C est effectué pour faciliter l'échange isotopique de Al^{26} avec Al^{27} .

METHODE D'ANALYSE

Après traitement de diffusion les échantillons sont abrasés à l'aide d'un dispositif de précision [24]. On procède à des abrasions de l'ordre de 2 à 10 microns. Les papiers abrasifs sont recueillis et analysés à l'aide d'un sélecteur à 400 canaux équipé d'un scintillateur à puits, les épaisseurs du métal enlevées par abrasion sont déterminées par pesée.

Dans le cas de l'aluminium par suite de la faible activité spécifique de Al^{26} on compte l'activité globale de l'échantillon après chaque abrasion. Celles-ci sont de l'ordre de 10 à 15 microns de façon à obtenir une différence de comptage significative.

Dans le cas de la géométrie choisie pour les couples de diffusion la répartition du traceur radioactif après diffusion suit la fonction

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

* Construit par les Ets Basset (Sèvres - France)

où M représente la masse par unité de surface du dépôt actif et $C(x, t)$ la concentration du traceur à une distance x au temps t . La figure 1 représente une courbe d'autodiffusion ainsi obtenue.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les coefficients d'autodiffusion ont été déterminés à partir d'échantillons monocristallins traités sous des pressions de 0 à 10 Kbars dans des domaines de température de 700°C à 990°C dans le cas de l'or et du cuivre et de 400°C à 610°C dans le cas de l'aluminium. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans les tableaux 1, 2 et 3. L'analyse de ces résultats met en évidence une décroissance exponentielle du coefficient d'autodiffusion en fonction de la pression. Les pentes des droites ainsi tracées dans les diagrammes $\log D, P$ (fig. 2, 3 et 4) permettent de déterminer les volumes d'activation de diffusion de ces métaux. On obtient ainsi à 900°C en première approximation pour l'or $\Delta V = 7,02 \text{ cm}^3/\text{mole}$ et pour le cuivre $\Delta V = 6,25 \text{ cm}^3/\text{mole}$ en tenant compte de l'évaluation du second terme de l'équation (3) les volumes d'activation sont respectivement de 7,20 et 6,40 cm^3/mole . Ce qui représente dans le cas de l'or 0,72 volume molaire (résultat en bon accord avec celui de Dickerson), et dans le cas du cuivre 0,91 volume molaire de ce métal.

Le volume d'activation de diffusion obtenu pour l'aluminium à 570°C est en première approximation de 12,5 cm^3/mole , en tenant compte de l'évaluation du second terme de l'équation (3) on obtient un ΔV de 12,9 cm^3/mole représentant 1,29 volume molaire de ce métal.

Influence de la pression sur l'énergie d'activation

On a déterminé les énergies d'activation de diffusion à 0 bar pour les trois métaux étudiés. Les valeurs obtenues : 40 KCal/mole pour l'or (fig. 5), 46,9 KCal/mole pour le cuivre (fig. 6) et 34,5 KCal/mole pour l'aluminium (fig. 7) sont en bon accord avec les résultats antérieurs sur l'autodiffusion de ces métaux [23] [25 à 27].

Les énergies d'activation ont également été déterminées pour une pression de 6 Kbars : elles sont respectivement de 41 KCal/mole dans le cas de l'or (fig. 5), 48 KCal/mole pour le cuivre (fig. 6) et 36,6 KCal/mole dans le cas de l'aluminium (fig. 7).

Le calcul des énergies d'activation d'autodiffusion à 6 Kbars à l'aide de l'expression (7) conduit à des valeurs très proches de celles obtenues expérimentalement : 47,8 KCal/mole pour le cuivre, 40,9 KCal/mole pour l'or et 36,3 KCal/mole pour l'aluminium.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Nous avons rassemblé dans le tableau 4 les valeurs expérimentales des volumes d'activation de diffusion pour les métaux c.f.c. Les techniques de traceurs et de sectionnement ont été utilisées pour toutes ces déterminations, sauf dans le cas de l'aluminium où le volume d'activation a été déterminé à partir d'une étude de fluage par Butcher, Hutto et Ruoff [28] et d'une étude de l'effet de la pression sur le recuit des boucles de dislocations par Norris [29].

Toutes les valeurs obtenues pour les cristaux à structure c.f.c. indiquent une relaxation importante autour d'un site vacant dans le cristal. Si nous considérons une diffusion par lacune, pour créer ce défaut il faut prendre un atome en un site à l'intérieur du cristal et le placer à la surface. A cette opération correspond une variation de volume égale au volume atomique. Au voisinage du site où a été créée la lacune, il y a une modification de la configuration du

cristal qui se traduit par un déplacement des atomes voisins de la lacune caractérisé par un volume dit de relaxation.

De nombreux modèles théoriques [11 à 15] [31 à 34] concernant le volume de relaxation dans le cuivre ont été publiés. Le tableau 5 groupe un certain nombre de résultats de calculs appliqués au cuivre où ΔV_F et ΔV_M sont exprimés en fonction du volume molaire ; on notera que ces valeurs varient très rapidement en fonction des potentiels de répulsion choisis. Dans le tableau 6 nous avons reporté les résultats concernant les valeurs expérimentales de ΔV pour les métaux nobles ainsi que ceux des calculs théoriques de Schottky, Seeger et Schmid [16]. On constate un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour l'argent et le cuivre, l'accord est moins satisfaisant dans le cas de l'or. La valeur obtenue pour l'aluminium est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Ruoff [28] et correspond à un volume d'activation de diffusion supérieur au volume molaire comme le laissaient supposer les prévisions théoriques de Friedel [17] [18] et Harrisson [19]. Pour Friedel par exemple, créer une lacune revient à retirer une charge nucléaire. Il y a alors une redistribution des électrons de façon à écranter la variation de charge, ce qui entraîne des oscillations de la densité électronique de longueur d'onde $\frac{1}{2} \lambda_F$ autour du défaut (où λ_F est la longueur d'onde au niveau de Fermi). La lacune introduit donc un potentiel perturbateur oscillant dont la période varie avec la valence de la matrice. On montre alors facilement qu'il s'ensuit une force qui a tendance à déplacer les atomes vers le centre de la lacune dans les métaux nobles et en sens inverse pour l'aluminium.

L'accord obtenu entre les valeurs expérimentales et les modèles théoriques proposés montre que ces modèles s'ils ne sont pas encore parfaits décrivent assez bien la relaxation des atomes autour des défauts ponctuels.

TABLEAU 1

Autodiffusion de l'or sous pression hydrostatique d'argon

Pression en Kbars	Température en °C	Coefficient d'autodiffusion en $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$
0	990	50
0	953	33
0	900	15,5
0	850	7,1
0	800	2,97
0	750	1,28
0	700	0,46
0	650	0,17
0	600	0,05
2	900	13
4	900	11,5
4	900	11,5
4	850	4,7
4	850	5
4	800	2,25
4	750	0,93
4	700	0,29
4	700	0,31
6	900	10
6	900	10,2
6	850	4,2
6	800	1,88
6	750	0,79
6	700	0,25
8	900	8,5
10	900	7,5

TABLEAU 2

Autodiffusion du Cuivre sous pression hydrostatique d'argon

Pression en Kbars	Température en °C	Coefficient d'autodiffusion en $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
0	990	140
0	940	67
0	900	33
0	860	16,5
0	800	5,18
0	750	1,78
0	700	0,54
2	900	29
4	900	26
4	800	4
4	750	1,5
4	700	0,4
6	900	22
6	860	10,2
6	800	3,3
6	800	3,06
6	750	1,03
6	700	0,30
8	900	20
8	900	19,5
8	800	2,95
10	900	16,8

TABLEAU 3

Autodiffusion de l'Aluminium sous pression hydrostatique d'argon

Pression en Kbars	Température en °C	Coefficient d'autodiffusion en $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$
0	610	62
0	570	24
0	570	24,6
0	530	8,6
0	500	3,7
0	500	3,8
0	454	0,92
0	454	0,94
0	400	0,15
0	400	0,14
2	570	16,6
4	570	11,5
4	530	4
4	530	4,2
6	610	22,5
6	570	8,5
6	530	2,8
6	530	2,9
6	500	1,18
6	500	1,10
8	570	6,1
8	570	5,9
8	610	15,2
8	610	15,8

TABLEAU 4

Volumes d'activation pour l'autodiffusion dans les cristaux à structure c.f.c

Système étudié	$\Delta V \text{ cm}^3/\text{mole}$	$V_M \text{ cm}^3/\text{mole}$	$\Delta V/V_M$	Références
Ag	9,3 9,2	10,3	0,90 0,88	[9] [9] [10]
Al	13,6 4,4 à 8,7 12,9	10	1,36 0,44 à 0,87 1,29	[26] [27] cette étude
Au	7,2 7,3	10,2	0,71 0,72	[8] cette étude
Cu	6,4	7	0,91	cette étude
Pb	13 11,6	18,2	0,71 0,64	[4] [6]
Au^{198} ds Au Ag (34 % Argent)	7,5	10,3	0,73	[28]
Ag^{110} ds AuAg (34 % Argent)	7,2		0,70	[28]

TABLEAU 5

Valeurs théoriques du volume de formation d'une lacune dans le Cuivre

Potentiel BORN-MAYER	Potentiel MORSE	Facteur D'ESHELBY [37]	$\frac{\Delta v_F}{v_M}$	Références
v_1 [35]		1,5	0,47	TEWORDT [11]
v_2 [31]		1,5	0,55	
a [12]		1,5	0,91	SEEGER MANN [12]
b [12]		1,5	0,81	
v_1 [35]		1,5	0,71	BENNEMAN
v_1 [35]		1,2	0,62	
v_2 [31]		1,2	0,68	
	v_3 [36]	1,2	0,56	TEWORDT [13]
v_1 [35]		1,5	0,54	
v_2 [31]		1,5	0,61	BENNEMAN [14]
v_1 [35]	v_3 [36]	1,5	0,47	
		1,2	0,60	JOHNSON BROWN [15]
v_1 [35]		1,5	0,52	

TABLEAU 6

Volumes d'activation d'autodiffusion dans les métaux nobles

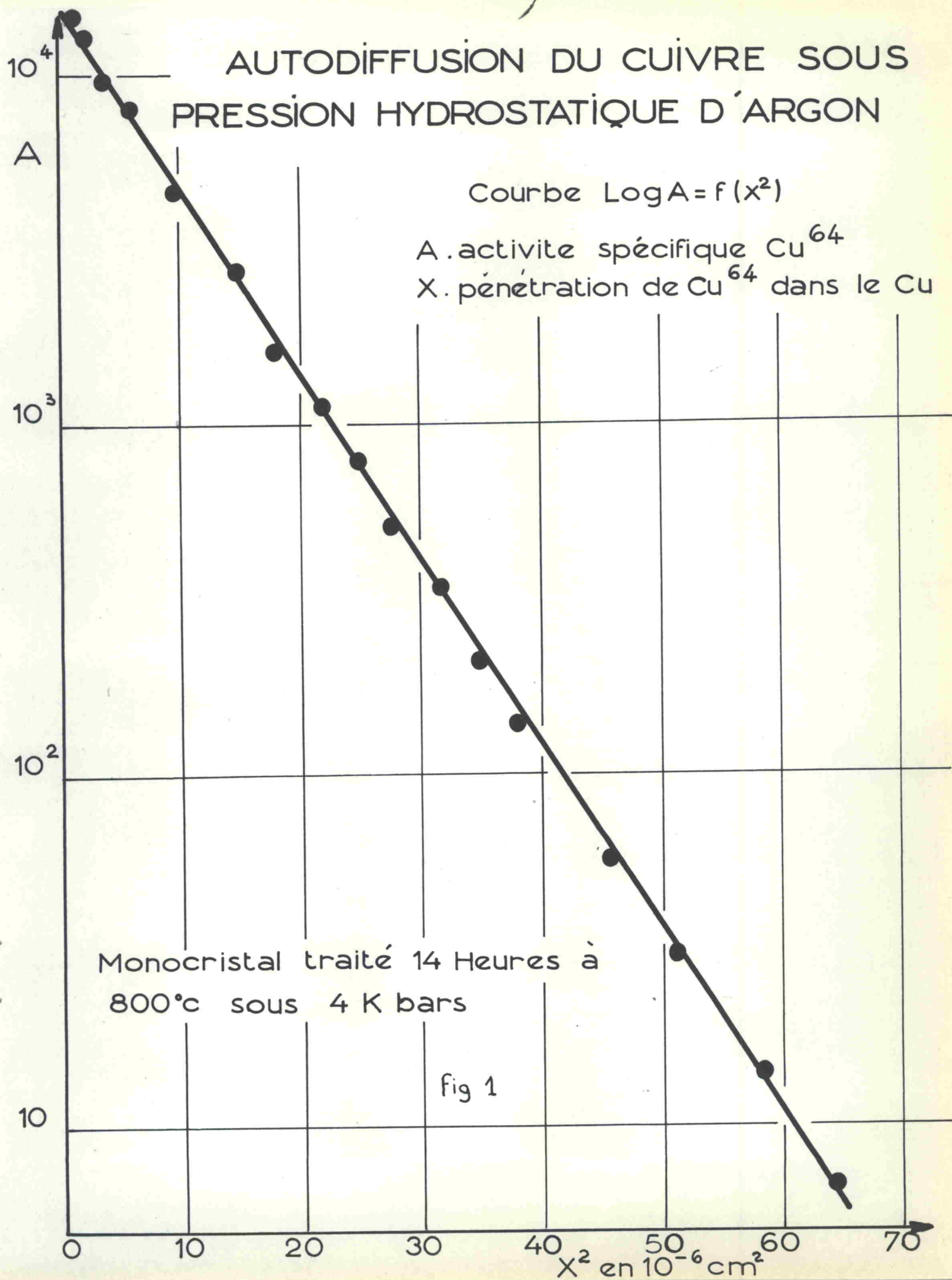
Métal	Valeurs Expérimentales	Références	Valeurs théoriques de G. SCHOTTKY, A. SEEGER G. SCHMID
Cu	0,91	cette étude	0,93
Ag	0,90	[5]	0,97
	0,88	[9] [10]	
Au	0,71	[8]	0,99
	0,72	cette étude	

BIBLIOGRAPHIE

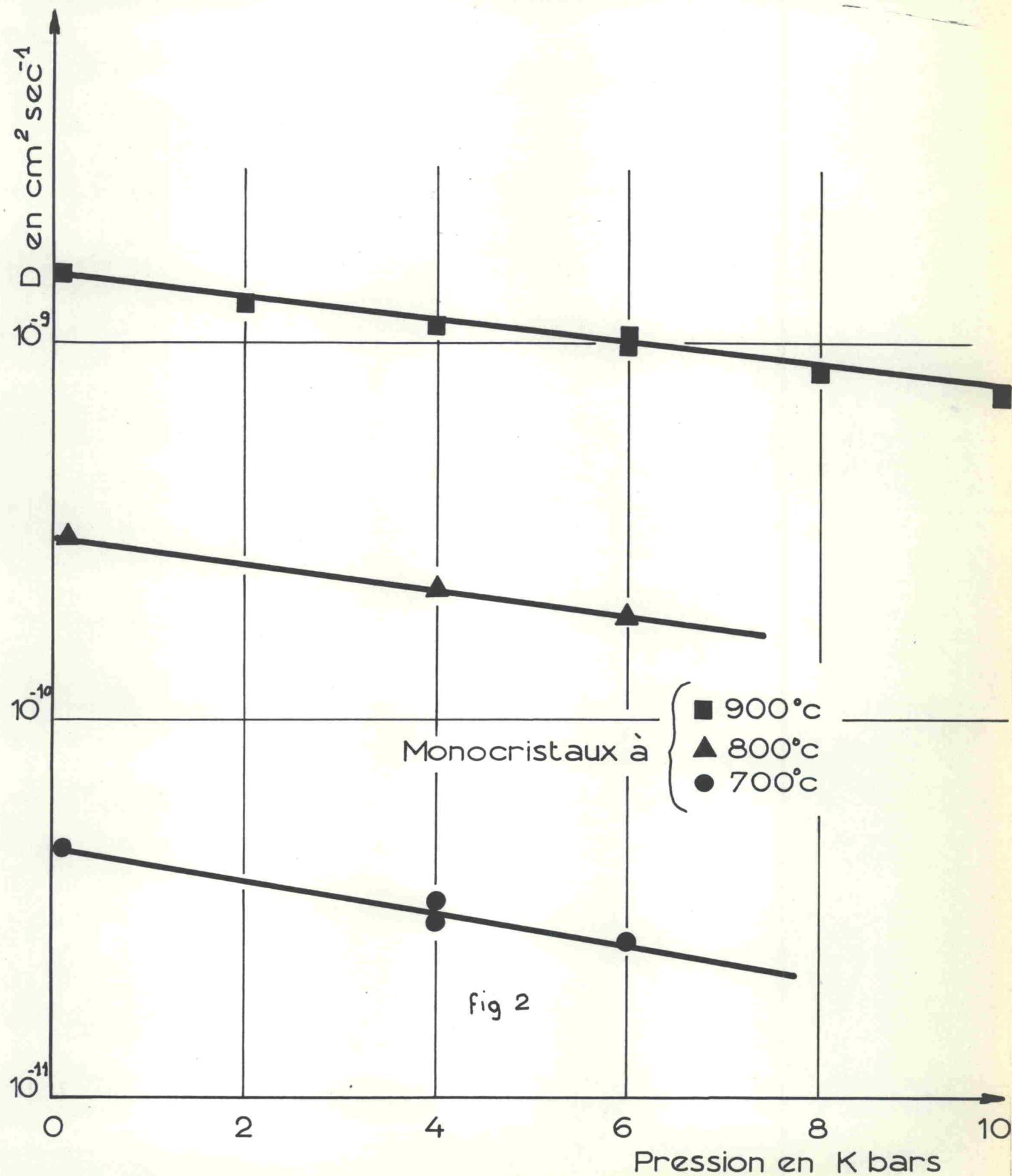
- [1] N.H.NACHTRIEB, J.A.WEIL, E.CATALANO, A.WLAWSON
Journ. Chem. Phys. 1952, 20, 1189
- [2] N.H.NACHTRIEB, A.W.LAWSON J. Chem. Phys. 1955, 23, 1193
- [3] T.LIU, H.G.DRICKAMER J. Chem. Phys. 1954, 22, 312
- [4] N.H.NACHTRIEB, H.A.RESING, S.A.RICE J. Chem. Phys. 1959
31, 135
- [5] C.T.TOMIZUKA, R.C.LOWELL, A.W.LAWSON Bull. American
Phys. Soc. 1960, 5, 181
- [6] J.B.HUDSON, R.E.HOFFMAN, Trans. AIME 1961, 221, 761
- [7] C.COSTON, N.H.NACHTRIEB J. Phys. Chem. Solids 1964, 68, 2219
- [8] R.H.DICKERSON, R.C.LOWELL, C.T.TOMIZUKA Phys. Rev. 1965
137, 613
- [9] M. BEYELER, Y.ADDA Phys. Sol. High Pressures (Academic
Press) 1965, 349
- [10] M. BEYELER, B.PERNOT, Y.ADDA Rapport CEA n° 3316 - 1967
- [11] L. TEWORDT Phys. Rev. 1958, 109, 61
- [12] A.SEEGER, E.MANN J. Phys. Chem. Solids 1969, 12, 326
- [13] K.H.BENNEMAN, L. TEWORDT Z. Naturforsch. 1960, 15, 772
- [14] K.H.BENNEMAN Z. Physik 1961, 165, 445
- [15] R.H.JOHNSON, E.BROWN Phys. Rev. 1962, 127, 446
- [16] G.SCHOTTKY, A.SEEGER, G. SCHMID Phys. Status Solidi 1964
4, 419
- [17] J. FRIEDEL J. Phys. 1963, 24, 417
- [18] A. BLANDIN, J.L. DEPLANTE Metallic Solid Solutions, J. FRIEDEL
A.GUINIER - Inc. N.Y (1963), IV-1
- [19] W. HARRISON Phys. Rev. 1964, 136, A 1107
- [20] D. LAZARUS, N.H. NACHTRIEB Solid Under Pressure (Mac Graw
Hill Book Company) 1963, 43

- [21] L.A. GIRIFALCO Metallurgy at high pressures and high temperatures
(Gordon and Breach) 1963, 260
- [22] Y.ADDA, J.PHILIBERT La diffusion dans les Solides (Presses
Universitaires) 1966, 809
- [23] T.S.LUNDY, J.F.MURDOCK J. Appl. Phys. 1962, 33, 1671
- [24] M.BENDAZZOLI, M.BEYELER Note C.E.A 531, 1965
- [25] B. OKKERSE Phys. Rev. 1956, 103, 1246
- [26] M.MAKIN, A.H. ROWE, A.D. LE CLAIRE Proc. Phys. Soc. 1957,
70, 545
- [27] A.KUPER, H.LETAW, L.SLIFKIN, E.SONDER, C.T.TOMIZUKA
Phys. Rev. 1954, 96, 1224
- [28] B.M.BUTCHER, H.HUTTO, A.L.RUOFF Appl. Phys. Letters
1965, 7, 34
- [29] D.I.R.NORRIS Acta Met. 1966, 14, 291
- [30] E.D.ALBRECHT, C.T.TOMIZUKA J. Appl. Phys. 1964, 35, 3560
- [31] H.B.HUNTINGTON, F.SEITZ Phys. Rev. 1942, 61, 315
- [32] R.A.JOHNSON, E.BROWN Phys. Rev. 1962, 127, 446
- [33] F.G.FUMI Phys Mag. 1955, 46, 1007
- [34] R.A.JOHNSON Phys. Rev. 1966, 143, 423
- [35] H.B.HUNTINGTON Phys. Rev. 1953, 91, 1092
- [36] L.A.GIRIFALCO, V.G.WEIZER Phys. Rev. 1959, 114, 687
- [37] J.D.ESHELBY Acta Met. 1955, 3, 487

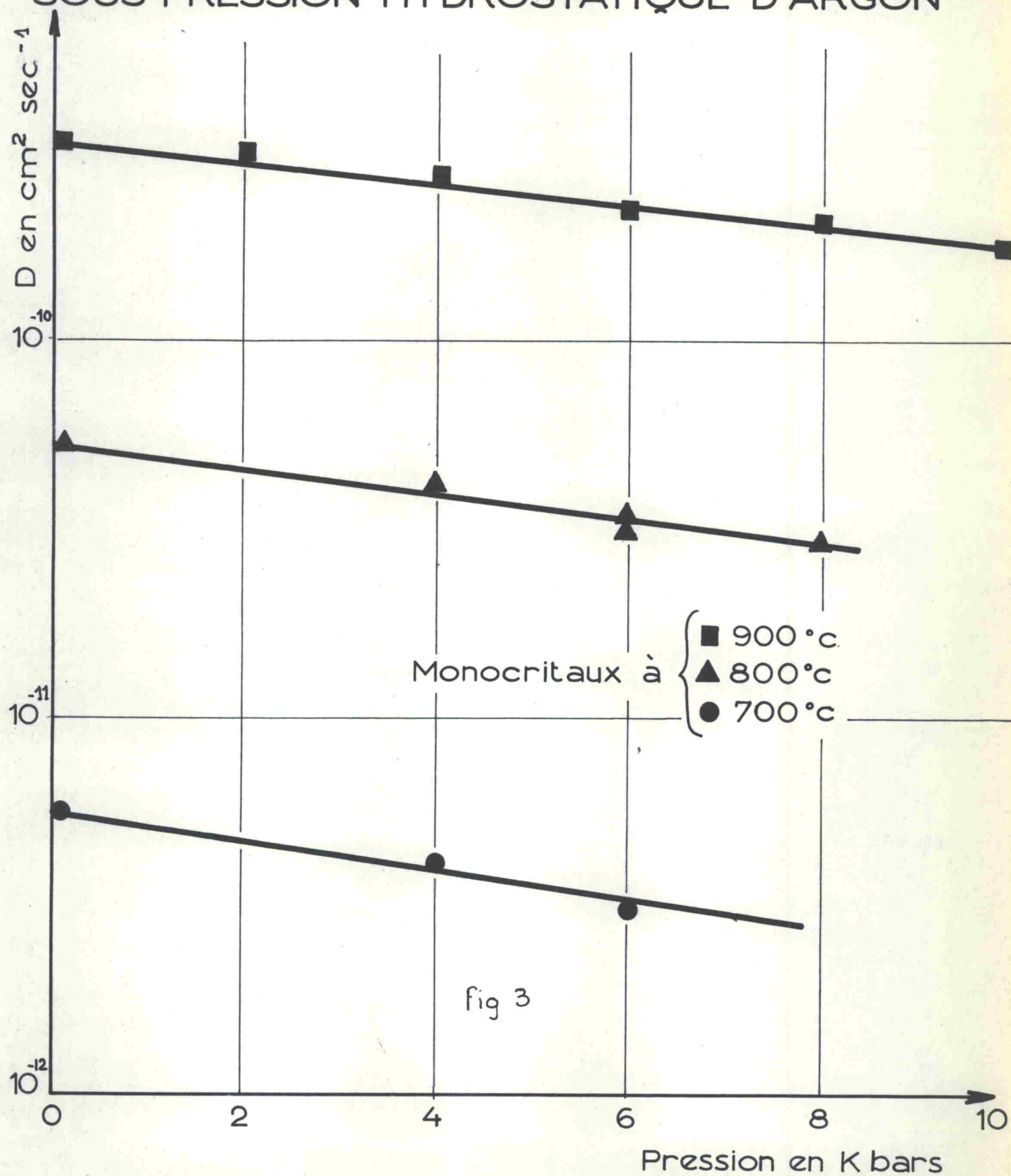
AUTODIFFUSION DU CUIVRE SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE D'ARGON



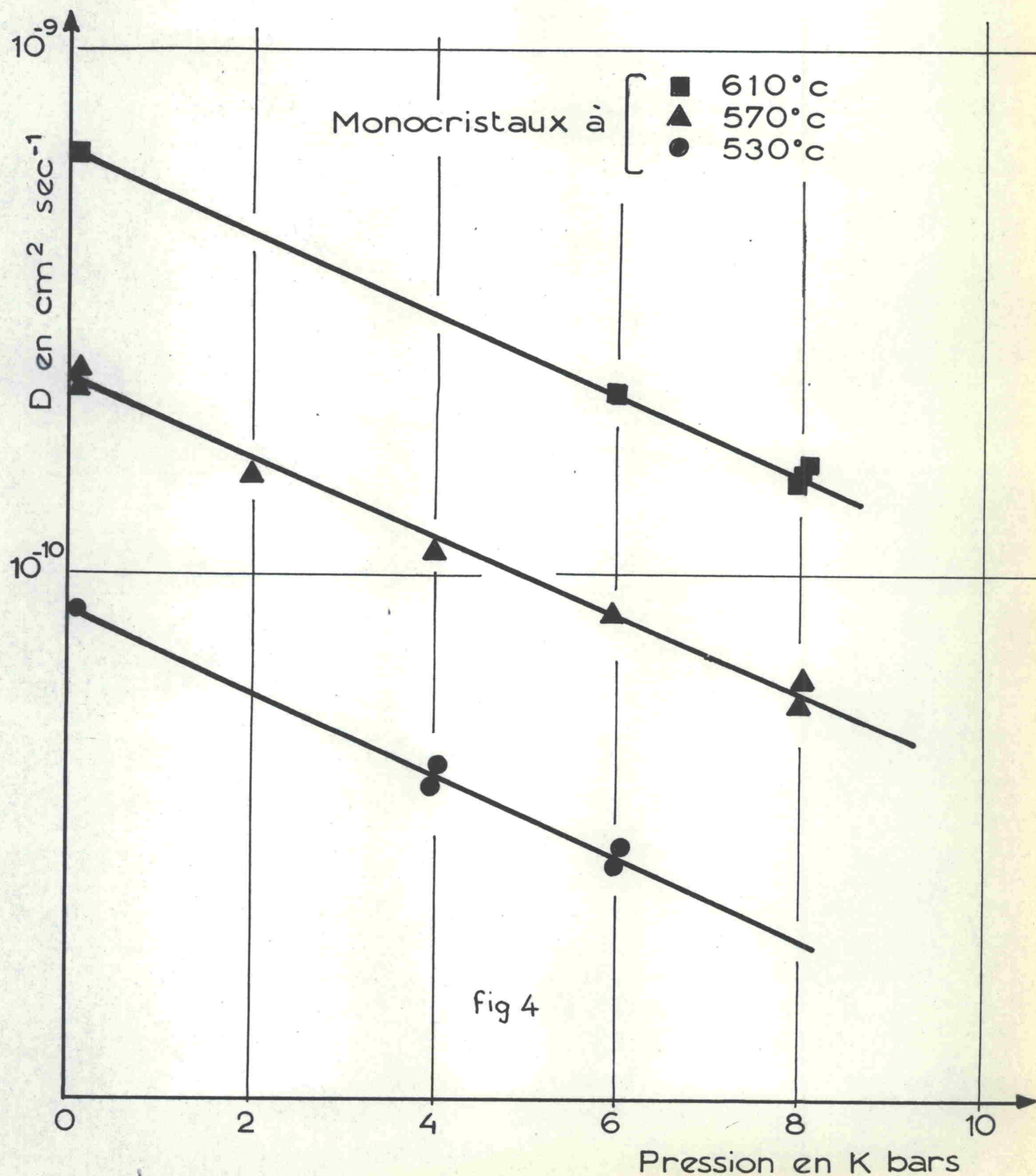
AUTODIFFUSION DE L'OR SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE D'ARGON



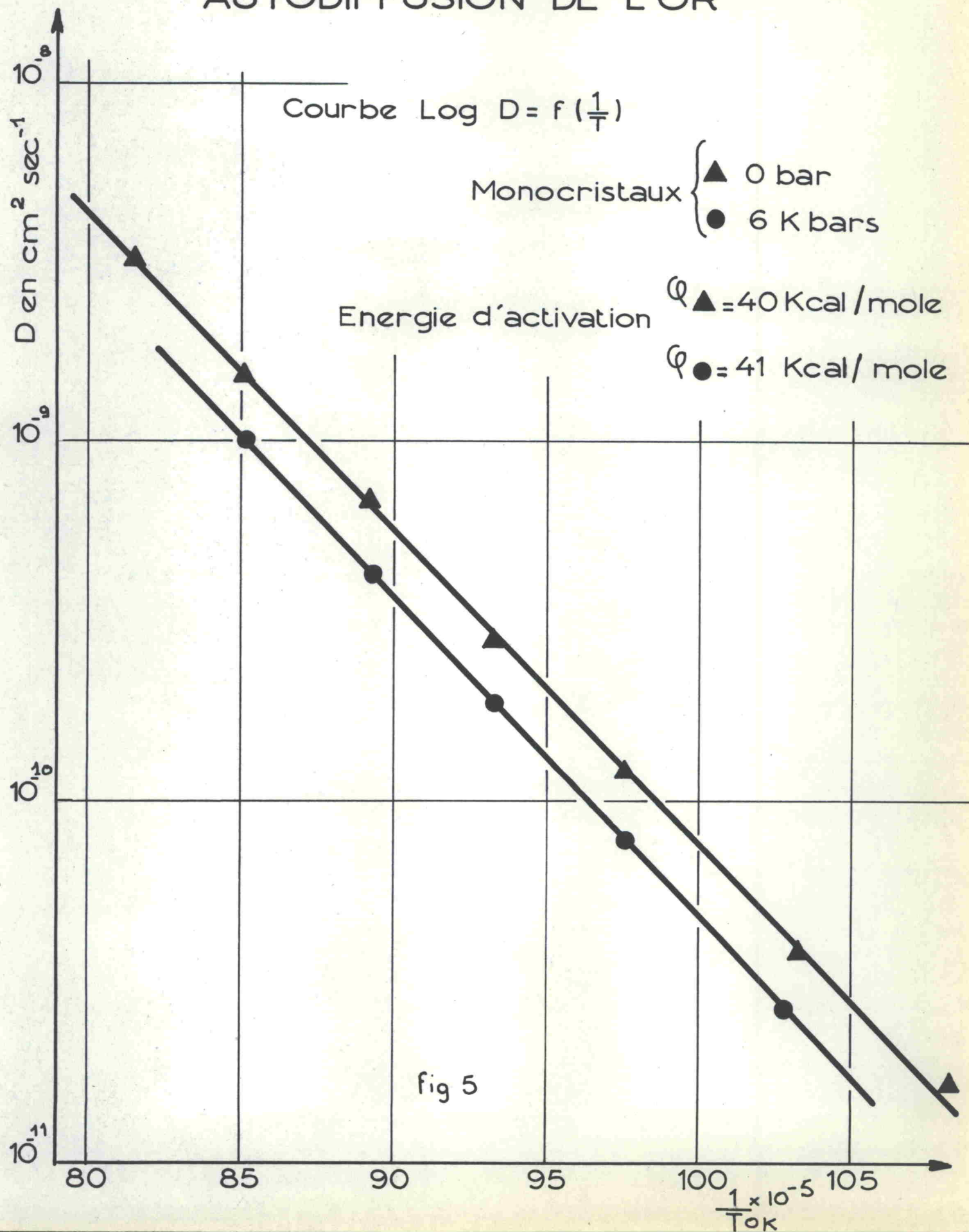
AUTODIFFUSION DU CUIVRE SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE D'ARGON



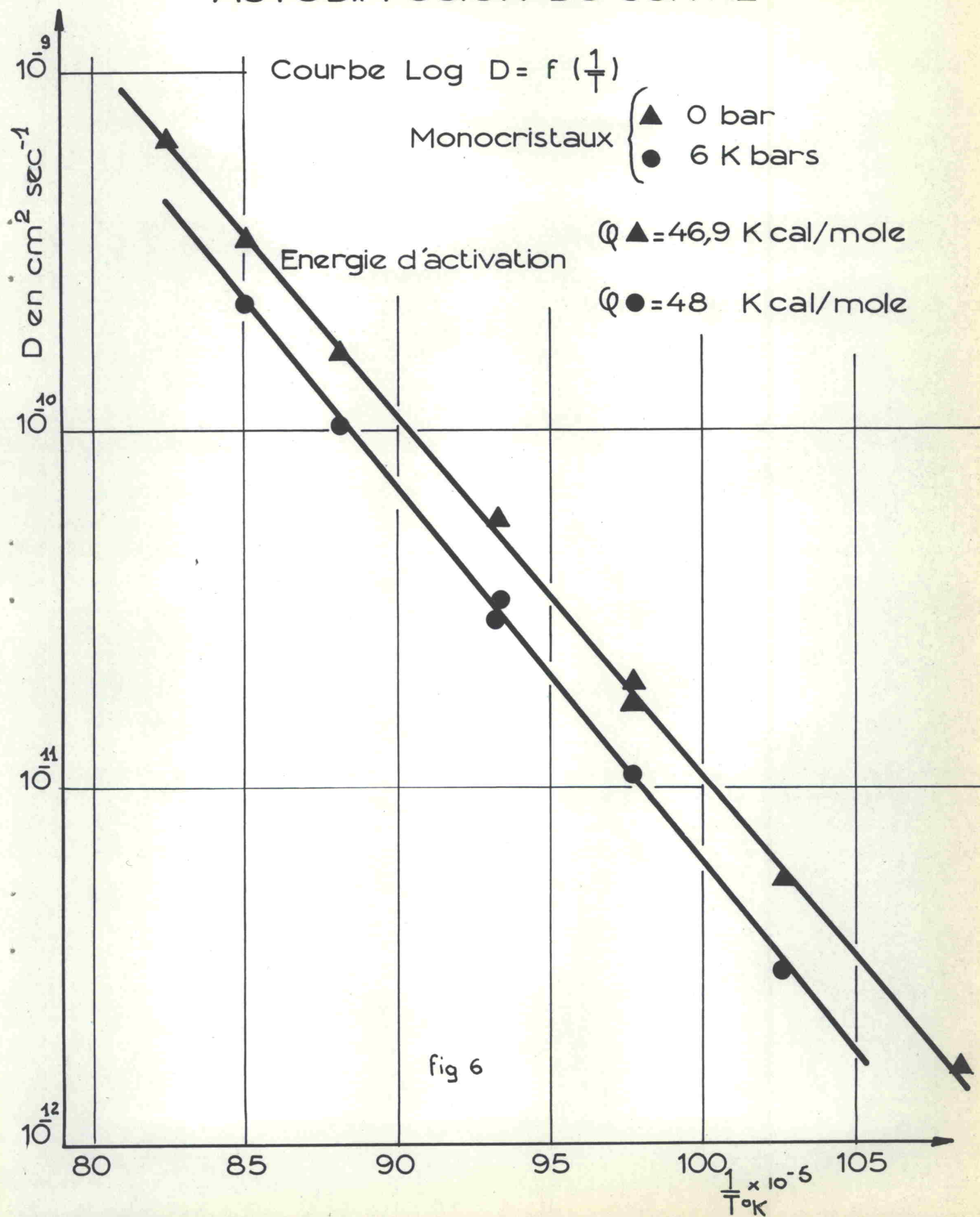
AUTODIFFUSION DE L'ALUMINIUM SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE D'ARGON



AUTODIFFUSION DE L'OR



AUTODIFFUSION DU CUIVRE



AUTODIFFUSION DE L'ALUMINIUM

