

ORSAY  
N° d'ordre  
1527

**T H E S E**

**PRESENTEE**

**A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD  
CENTRE D'ORSAY**

**POUR OBTENIR**

**LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)**

**par**

**Christian CHARISSOUX**

**Ingénieur INSA**

**HETERODIFFUSION A DILUTION INFINIE  
DANS LES PHASES CUBIQUES DU PLUTONIUM**

Soutenu le 28 juin 1975, devant la Commission d'Examen

<b>MM. PHILIBERT</b>	<b>Président</b>
<b>DEBUIGNE</b>	
<b>FAYARD</b>	
<b>BREBEC</b>	<b>Examineurs</b>
<b>COUBLIN</b>	
<b>CALAIS</b>	

## REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans les laboratoires du Département d'Eléments Combustibles à base de Plutonium (Section d'Etudes et d'Applications des Matériaux Actinides).

J'exprime ma profonde gratitude à M.J.PHILIBERT, Professeur à l'Université de Paris Sud (Centre d'Orsay) et Directeur du laboratoire de Physique des Matériaux du Centre National de la Recherche Scientifique, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à M.M.FAYARD, Professeur à l'Université de Paris VI et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, à M.J.DEBUIGNE, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, à M.B.COUBLIN, Maître de Recherches au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, à M.G.BREBEC, Ingénieur au Département de Technologie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, d'avoir bien voulu être membres de ce jury.

Je suis heureux de remercier M.D.CALAIS, Adjoint au Chef de la Section d'Etudes et d'Applications des Matériaux Actinides, pour les fructueuses discussions et les précieux conseils grâce auxquels ce travail a pu être réalisé.

Enfin, je souhaiterais témoigner ma plus vive sympathie à l'égard de tous mes Collègues de laboratoire pour l'estime et l'amitié qu'ils m'ont toujours prodiguées, en particulier A.LANGUILLE, M.FROMONT, G.GALLET, R.LE BEUZE, G.MARBACH et J.P.ZANGHI.

## INTRODUCTION

Dans le cas du Plutonium  $\epsilon$  et du Cérium  $\delta$  cubiques centrés, il a été proposé un mécanisme d'autodiffusion par autointerstitiels activés.

Ce processus de diffusion peu courant avait besoin d'être confirmé. Nous avons utilisé le critère suivant :

- lorsque l'autodiffusion et l'hétérodiffusion s'effectuent par le même mécanisme, les coefficients de diffusion pour le solvant et pour le soluté sont voisins. C'est le cas de la plupart des métaux où autodiffusion et hétérodiffusion font intervenir un mécanisme lacunaire
- par contre, lorsque les mécanismes de diffusion sont différents il est loin d'en être ainsi.

On a en effet observé que dans de nombreuses matrices métalliques (Pb, In, Sn, Tl, Pr $\alpha$ , Ce $\gamma$ ) où l'autodiffusion se fait par un mécanisme lacunaire, certaines impuretés (métaux nobles et métaux de transition) avaient des coefficients d'hétérodiffusion supérieurs de plusieurs ordres de grandeur aux coefficients d'autodiffusion de la matrice solvante. Ces solutés diffusent par un mécanisme interstitiel du type dissociatif.

Nous nous sommes donc attachés à étudier l'hétérodiffusion dans le Plutonium de tels solutés (Co, Ag, Au), susceptibles de diffuser par un processus interstitiel dissociatif, pour comparer les coefficients d'autodiffusion et d'hétérodiffusion et décider la fonction des résultats obtenus de la nature du mécanisme d'autodiffusion.

## PLAN

	Pages
<b>INTRODUCTION</b>	
<b><u>CHAPITRE I : AUTODIFFUSION DANS LES METAUX</u></b>	
<b><u>I.1. Rappels généraux</u></b>	1
I.1.1. Lois de la diffusion	1
I.1.1.1. Coefficient de la diffusion	1
I.1.1.2. Volume d'activation	4
I.1.2. Mécanismes élémentaires de diffusion	6
<b><u>I.2. Autodiffusion dans les métaux de structure compacte</u></b>	8
<b><u>I.3. Autodiffusion dans les métaux cubiques centrés</u></b>	9
I.3.1. Métaux cubiques centrés normaux	9
I.3.2. Métaux cubiques centrés anormaux	10
<b><u>CHAPITRE II : HETERODIFFUSION DANS LES METAUX</u></b>	
<b><u>II.1. Hétérodiffusion normale</u></b>	15
<b><u>II.2. Hétérodiffusion anormale</u></b>	16
II.2.1. Existence de solutés rapides	16
II.2.2. Théorie de la diffusion interstitielle	17
II.2.3. Solutés rapides dans les métaux présentant un changement de phase	20
<b><u>CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u></b>	
<b><u>III.1. Principe</u></b>	25
<b><u>III.2. Préparation des échantillons</u></b>	25
III.2.1. Polissage	25
III.2.2. Dépôts	25
III.2.2.1. Dépôts par électrolyse	25
III.2.2.2. Dépôts par évaporation sous vide	27

	Pages
III.3. <u>Traitements thermiques</u>	30
III.3.1. Recuits en ampoules scellées	30
III.3.2. Recuits dans un four à translation d'échantillons	30
III.4. <u>Examen des échantillons</u>	31
III.4.1. Abrasions	31
III.4.2. Méthode des copeaux	32
III.4.2.1. Principe	32
III.4.2.2. Comptage	32
III.5. <u>Solutions de l'équation de FICK</u>	34
III.5.1. Dissolution totale du dépôt	34
III.5.2. Dissolution partielle du dépôt	35
 <u>CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	
IV.1. <u>Hétérodiffusion du Cobalt dans le Pu<math>\delta</math> et le Pu<math>\epsilon</math></u>	37
IV.1.1. Hétérodiffusion en phase $\delta$ c.f.c. (315 - 452°C)	37
IV.1.2. Hétérodiffusion en phase $\epsilon$ c.c. (480 - 640°C)	39
IV.1.3. Discussion des résultats	40
IV.1.3.1. Possibilité d'un effet parasite	40
IV.1.3.2. Interprétation	41
IV.2. <u>Hétérodiffusion du Cuivre dans le Pu<math>\epsilon</math> (480 - 640°C)</u>	42
IV.3. <u>Hétérodiffusion de l'Argent dans le Pu<math>\epsilon</math> et le Pu<math>\delta</math></u>	43
IV.3.1. Hétérodiffusion en phase $\epsilon$ (480 - 640°C)	43
IV.3.2. Hétérodiffusion en phase $\delta$ (315 - 452°C)	44
IV.4. <u>Hétérodiffusion de l'Or dans le Pu<math>\epsilon</math> et le Pu<math>\delta</math></u>	45
IV.4.1. Hétérodiffusion en phase $\epsilon$	45
IV.4.2. Hétérodiffusion en phase $\delta$	46
 CONCLUSION	 49
BIBLIOGRAPHIE	51
ANNEXES	55

## CHAPITRE I

### AUTODIFFUSION DANS LES METAUX

#### I.1. RAPPELS GENERAUX

##### I.1.1. Lois de la diffusion

###### I.1.1.1. Coefficient de diffusion

Pour étudier l'autodiffusion d'un métal A, on peut effectuer un dépôt mince de radiotracteur A<sup>\*</sup> sur un échantillon cylindrique du métal A (diffusion unidirectionnelle dans un échantillon semi infini).

L'équation différentielle pour une diffusion unidirectionnelle est donnée par la première loi de FICK :

$$J = - D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

où J est le flux d'atomes marqués (nombre d'atomes traversant l'unité de surface par unité de temps)

D est le coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s)

C est le nombre d'atomes marqués par unité de volume.

L'étude de l'autodiffusion est basée sur la théorie du mouvement aléatoire. Le coefficient de diffusion peut se mettre sous la forme :

$$D = \Gamma \cdot r^2 \quad (2)$$

r est la distance entre deux sites atomiques adjacents

et  $\Gamma$  est la fréquence moyenne de saut.

Dans la théorie du mouvement aléatoire, on suppose que la probabilité de saut est indépendante de la direction dans laquelle il s'effectue. En réalité les différents sauts successifs ne se font pas de façon aléatoire mais sont corrélés. On introduit alors le facteur de corrélation f dans la fréquence moyenne de saut  $\Gamma$  qui devient :

$$\Gamma = n \cdot v \cdot f \quad (3)$$

n étant le nombre de sauts indépendants possibles

et v est la probabilité de saut pour un mouvement entre sites adjacents.

En combinant les équations (2) et (3) nous aurons pour un cristal cubique :

$$D = a^2 \cdot \nu \cdot f \quad (4)$$

a est le paramètre de la maille.

La dépendance en température du coefficient de diffusion a été analysée grâce à la théorie de ZENER et WERT [1].

Pour un mécanisme faisant intervenir un seul type de défaut ponctuel nous aurons :

$$D = a^2 p f \cdot \nu_0 \cdot \exp \left( - \frac{\Delta G_m}{kT} \right) \quad (5)$$

où p est la probabilité de trouver un défaut adjacent à l'atome effectuant le saut

$\nu_0$  est la fréquence de vibration de l'atome généralement prise égale à la fréquence de DEBYE

$\Delta G_m$  est la variation de l'énergie libre nécessaire à l'atome pour franchir la barrière de potentiel en passant d'un site à l'autre.

Si  $\Delta S_m$  et  $\Delta H_m$  représentent les variations d'entropie et d'enthalpie associées au mouvement du défaut nous aurons :

$$D = a^2 p f \cdot \nu_0 \cdot \exp \left( \frac{\Delta S_m}{k} \right) \cdot \exp \left( - \frac{\Delta H_m}{kT} \right) \quad (6)$$

La probabilité p de trouver un défaut ponctuel près d'un atome est égale à la concentration moyenne en défauts :

$$p = \frac{n_d}{N} = \exp \left[ - \frac{\Delta G_f}{kT} \right] = \exp \left[ \frac{\Delta S_f}{k} \right] \cdot \exp \left[ - \frac{\Delta H_f}{kT} \right] \quad (7)$$

$n_d$  et  $N$  représentent respectivement le nombre de défauts et le nombre de sites cristallins par unité de volume.

$\Delta S_f$  et  $\Delta H_f$  représentent les variations d'entropie et d'enthalpie associées à la formation du défaut.

Nous aurons finalement :

$$D = a^2 \cdot v_o \cdot f \cdot \exp \left[ \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k} \right] \cdot \exp \left[ - \frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT} \right] \quad (8)$$

Si l'on compare cette expression à la loi d'ARRHENIUS

$$D = D_o \exp \left[ - \frac{Q}{RT} \right] \quad (9)$$

nous obtenons :

$$D_o = a^2 \cdot v_o \cdot f \cdot \exp \left[ \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k} \right] \quad ) \quad (10)$$

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad )$$

$D_o$  est le facteur de fréquence. Il s'exprime en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

$Q$  est l'énergie d'activation. Elle s'exprime généralement en calories par mole. La loi d'ARRHENIUS est de la forme :

$$D = D_o \exp \left[ - \frac{Q}{RT} \right] \quad ( R = 1,98 \text{ cal.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} )$$



### 1.1.1.2. Volume d'activation

Nous avons vu que l'on pouvait décomposer la variation d'énergie libre  $\Delta G$  en deux termes :

$$\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_m$$

$\Delta G_f$  correspond à la formation du défaut et  $\Delta G_m$  à la migration de ce défaut.

En utilisant la relation thermodynamique reliant la différentielle de l'énergie libre d'un système à son volume et à la pression à laquelle il est soumis :

$$dG = VdP - SdT \quad (11)$$

Il est possible à une température donnée d'exprimer la variation d'énergie libre en fonction de la pression :

$$\left[ \frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = v \quad (12)$$

Si l'on considère la variation d'énergie libre  $\Delta G$  correspondant au saut d'un atome nous aurons :

$$\left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right]_T = \Delta v \quad (13)$$

$\Delta v$  représente le volume d'activation (notion introduite par NACHTRIEB) : c'est la variation de volume du cristal qui accompagne un saut de diffusion caractérisé par une variation d'énergie libre  $\Delta G$ .

Dans le cas d'un mécanisme de diffusion par défauts ponctuels ce volume peut être décomposé en deux parties :

$$\Delta v = \Delta v_f + \Delta v_m \quad (14)$$

$\Delta V_f$  et  $\Delta V_m$  sont les variations de volume du cristal correspondant respectivement à la formation et à la migration du défaut.

En utilisant l'équation (8) le volume d'activation est donné par la relation suivante :

$$V = \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right]_T = - kT \left[ \frac{\partial \text{Log} \frac{D}{a^2 \cdot v_0 \cdot f}}{\partial P} \right]_T \quad (15)$$

Le facteur de corrélation étant indépendant de la pression nous aurons par mole :

$$\Delta V = - RT \left[ \frac{\partial \text{Log} D}{\partial P} - \frac{\partial \text{Log} a^2}{\partial P} - \frac{\partial \text{Log} v_0}{\partial P} \right]_T \quad (16)$$

- Le deuxième terme se calcule facilement si l'on connaît la compressibilité isotherme  $\chi_T$ .

En effet, pour un cristal de structure cubique de paramètre  $a$  nous pouvons écrire :

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left[ \frac{dV}{dP} \right]_T = - \left[ \frac{\partial \text{Log} V}{\partial P} \right]_T = - 3 \left[ \frac{\partial \text{Log} a}{\partial P} \right]_T \quad (17)$$

Par conséquent :

$$\left[ \frac{\partial \text{Log} a^2}{\partial P} \right]_T = - \frac{2}{3} \chi_T$$

Le dernier terme  $\frac{\partial \text{Log} v_0}{\partial P}$  peut être évalué en utilisant la relation de GRUNEISEN :

$$\Theta = - \frac{\partial \text{Log } \theta_D}{\partial \text{Log } V}$$

où  $\Theta$  est la constante de GRÜNEISEN et  $\theta_D$  la température de DEBYE.

En général la fréquence moyenne de vibration  $\nu_0$  est prise égale à la fréquence de DEBYE :

$$\frac{k \cdot \theta_D}{h}$$

Nous aurons donc :

$$\frac{\partial \text{Log } \nu_0}{\partial P} = \frac{\partial \text{Log } \theta_D}{\partial P} = \frac{\partial \text{Log } \theta_D}{\partial \text{Log } V} \cdot \frac{\partial \text{Log } V}{\partial P} \quad (19)$$

$$\frac{\partial \text{Log } \nu_0}{\partial P} = \chi_T \cdot \Theta \quad (20)$$

En reportant (18) et (20) dans l'équation (16) nous aurons finalement :

$$\Delta V = - RT \left[ \left( \frac{\partial \text{Log } D}{\partial P} \right)_T + \chi_T \left( \frac{2}{3} - \Theta \right) \right] \quad (21)$$

Si l'on connaît la compressibilité isotherme  $\chi_T$  et la constante de GRÜNEISEN  $\Theta$ , la mesure de la variation du coefficient d'autodiffusion en fonction de la pression (à température constante) permettra d'obtenir le volume d'activation.

### 1.1.2. Mécanismes élémentaires de diffusion

Différents mécanismes de diffusion ont été proposés pour rendre compte des mouvements des atomes dans un réseau cristallin.

- l'échange simple (fig.1)

Le mécanisme le plus simple que l'on peut envisager est l'échange direct entre deux atomes voisins. Le travail à effectuer pour vaincre les forces de répulsion entre les deux atomes, et pour écarter les atomes voisins serait de l'ordre de 10 eV, ce qui est considérable.

- l'échange cyclique (fig.1)

Il s'agit d'un mouvement coopératif qui fait tourner simultanément quatre atomes proches voisins d'une distance interatomique. Dans ce cas, l'énergie calculée, nécessaire pour l'échange, est de l'ordre de 5 eV. Un tel mécanisme a été envisagé par ZENER pour la diffusion dans certains métaux.

- les lacunes (fig.1)

C'est le mécanisme de diffusion le plus courant dans les métaux. La concentration en lacunes est assez élevée (de l'ordre de  $10^{-4}$ ). Leur énergie de formation est relativement faible.

Le mécanisme lacunaire est corrélé : le saut suivant n'est pas indépendant du précédent.

Si le saut 1 s'est produit dans la direction  $i$ , le saut 2 a une forte probabilité de se faire dans la direction  $-i$ .

- les bilacunes

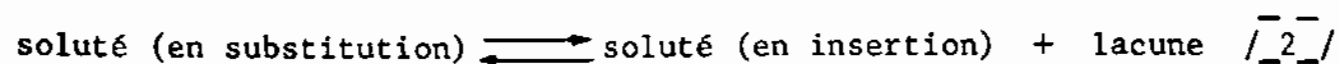
Lorsqu'il existe une énergie de liaison  $\Delta Q$  susceptible de créer des bilacunes, la diffusion par ce mécanisme peut être importante spécialement à haute température. L'énergie de formation des bilacunes est de l'ordre de deux fois celle des monolacunes ( $2 \Delta H_f - \Delta Q$ ).

- l'interstitiel direct (fig.1)

Les atomes qui diffusent sont en solution solide d'insertion et sautent de sites interstitiels en sites interstitiels. Il s'agit la plupart du temps d'hétérodiffusion, le soluté ayant un rayon atomique très inférieur à celui des atomes de la matrice (carbone dans le Fer, hydrogène dans le Nickel).

L'atome se place alors facilement dans les sites interstitiels et le saut d'un site à l'autre n'entraîne qu'une faible déformation du réseau.

Certains solutés (métaux nobles et métaux de transition) donnent lieu dans différentes matrices à une réaction dissociative du type :



- l'interstitiel indirect (fig.1)

Lorsque le rayon atomique de l'atome interstitiel est voisin de celui des atomes du réseau, l'atome ne se déplace pas directement d'un site interstitiel à un autre site interstitiel (la déformation du réseau serait alors trop importante).

L'atome qui était en position interstitielle vient se placer sur un site du réseau et l'atome qui était initialement sur ce site, se met sur le site interstitiel voisin. Deux sauts sont nécessaires pour que l'atome migre d'un site du réseau à un autre site du réseau.

Il s'agit la plupart du temps de sauts colinéaires pour lesquels les deux atomes se déplacent dans la même direction.

- l'interstitiel dissocié (fig.1)

Le défaut mis en jeu consiste à positionner deux atomes symétriquement par rapport à un site du réseau. Lors du saut, l'un des atomes se place en position stable sur un site de substitution, tandis que l'autre s'associe avec un de ses proches voisins pour former un autre interstitiel dissocié.

- le Crowdion (fig.1)

Une variante de l'interstitiel dissocié est le Crowdion qui correspond à la répartition de  $n + 1$  atomes sur  $n$  sites alignés suivant une direction cristallographique.

- les défauts linéaires ou plans

Les joints de grains, les dislocations et les surfaces peuvent favoriser la migration des atomes.

Sur des échantillons polycristallins, la diffusion intergranulaire et la diffusion le long des dislocations pourra jouer un rôle prépondérant à basse température.

## I.2. AUTODIFFUSION DANS LES METAUX DE STRUCTURE COMPACTE

Dans les métaux hexagonaux et les métaux cubiques à faces centrées, l'autodiffusion se fait par un mécanisme lacunaire.

Ces métaux présentent les propriétés suivantes :

- ils suivent généralement une loi d'ARRHENIUS

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right) \quad (22)$$

- l'énergie d'activation suit la loi semi-empirique de VAN LIEMPT (fig.2)

$$Q = 34 T_f \quad (23)$$

Q (énergie d'activation) s'exprime en cal/mole

T<sub>f</sub> (température de fusion) s'exprime en degrés K

Cette loi est considérée par de nombreux auteurs comme caractéristique d'un mécanisme d'autodiffusion par lacunes.

- le facteur de fréquence D<sub>0</sub> est compris entre 0,05 et 5 cm<sup>2</sup>/s.

### I.3. AUTODIFFUSION DANS LES METAUX CUBIQUES CENTRES

Il est possible de distinguer deux groupes : les métaux cubiques centrés normaux et les métaux cubiques centrés "anormaux".

- Les métaux cubiques centrés normaux du point de vue de la diffusion sont ceux dont les coefficients d'autodiffusion satisfont à une loi d'ARRHENIUS et à la loi de VAN LIEMPT. Le facteur de fréquence D<sub>0</sub> est voisin de l'unité.
- Les métaux cubiques centrés "anormaux" vis-à-vis de la diffusion se caractérisent par des coefficients d'autodiffusion plus élevés que ceux des métaux normaux. Les énergies d'activation sont plus faibles que celles calculées à partir de la loi de VAN LIEMPT (Q << 34 T<sub>f</sub>).

Les facteurs de fréquence D<sub>0</sub> sont faibles (10<sup>-6</sup> < D<sub>0</sub> < 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/s). Dans le cas où le domaine d'existence en température est important on observe systématiquement une courbure du graphe d'ARRHENIUS.

#### I.3.1. Métaux cubiques centrés normaux

Ce sont les métaux de transition des colonnes Va et VIA (Va, Nb, Ta, Cr, Mo, W).

Le coefficient d'autodiffusion près du point de fusion est compris entre 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s et 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s (fig.3).

Pour PEART et ASKILL /3/ et NEUMANN /4/ deux mécanismes interviennent :

- les lacunes à basse température
- les bilacunes entre 0,8 T<sub>f</sub> et T<sub>f</sub> (T<sub>f</sub> étant la température de fusion).

Le Vanadium /5/ est le premier métal pour lequel la superposition de ces deux mécanismes a été proposée pour expliquer la courbure du graphe d'ARRHENIUS.

Des mesures d'effet isotopique dans le Vanadium [6] indiquent que la courbure du graphe d'ARRHENIUS est due à la présence de deux mécanismes : les lacunes et les bilacunes.

### 1.3.2. Métaux cubiques centrés "anormaux"

Pour ces métaux le coefficient d'autodiffusion près du point de fusion est compris entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s. Ce sont les alcalins, les métaux de la colonne IVa (Ti, Zr, Hf $\beta$ ) l'Uranium et les métaux "très anormaux" tels que le Ce  $\delta$  et le Pu  $\epsilon$

#### - les alcalins (fig.3)

MUNDY [7] a constaté que les graphes d'ARRHENIUS du sodium et du potassium présentaient une courbure. Il a envisagé la superposition de plusieurs mécanismes de diffusion dans ces métaux.

Comme le volume d'activation du processus de haute température est environ le double de celui du processus de basse température, les auteurs [7] ont émis l'hypothèse suivante :

- . interstitiels indirects à basse température
- . monolacunes à température intermédiaire
- . bilacunes à haute température.

#### - métaux cubiques centrés "anormaux" (fig.3)

Les éléments de la colonne IVa ( Ti $\beta$  [8], Zr $\beta$  [9] [10], Hf $\beta$  [11] ) et l'Uranium  $\gamma$  [12] [13] présentent les anomalies suivantes :

- . graphe d'ARRHENIUS non linéaire
- . faible valeur de Q et de D<sub>0</sub> à basse température
- . coefficients d'autodiffusion élevés (fig.3).

Pour expliquer ces anomalies deux hypothèses ont été avancées :

- un seul mécanisme intervient dans tout le domaine de température avec une énergie d'activation qui dépendrait de la température [14]
- superposition de plusieurs mécanismes
  - . diffusion par monolacunes et même par bilacunes à haute température ( Zr $\beta$  [9] )
  - . diffusion le long des dislocations à basse température (HART [15])

En effet, le Titane et le Zirconium présentent une transformation martensitique  $\alpha_{h.c.} \rightarrow \beta_{c.c.}$ , qui introduit dans la phase  $\beta$  cubique

centrée de fortes densités de dislocations.

Cependant, ces densités de défauts sont encore insuffisantes pour expliquer les valeurs élevées des coefficients d'autodiffusion à basse température.

Les calculs de KIDSON [16], LE CLAIRE [17], ROTHMAN et PETERSON [18] ont montré que seules des densités démesurées de dislocations permettaient d'expliquer les faibles valeurs des énergies d'activation.

- métaux cubiques centrés "très anormaux" (fig.3)

Le domaine d'existence de la phase cubique centrée de ces métaux est compris entre  $0,9 T_f$  et  $T_f$  ( $T_f$  étant la température de fusion).

Ce sont plus particulièrement le Pu  $\epsilon$  [19] et le Ce  $\delta$  [20] :

- les coefficients d'autodiffusion au point de fusion sont extrêmement élevés ( $7,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le Pu  $\epsilon$  et  $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le Ce  $\delta$ ).
- les énergies d'activation  $Q$  sont anormalement faibles, de même que les facteurs de fréquence  $D_0$ .

Aucune courbure du graphe d'ARRHENIUS n'a été décelée dans ces domaines de température très étroits.

Le Plutonium présente de nombreuses autres anomalies :

- . une pente négative du liquidus du diagramme pression température (fig.4)
- . un coefficient de dilatation négatif de la phase  $\delta$
- . une contraction par autoirradiation du Pu  $\delta$  à 4 K [21] [22]
- . une contraction au changement de phase cubique à faces centrées  $\delta \rightarrow$  cubique centrée  $\epsilon$  .

Du point de vue de la diffusion une autre anomalie apparaît en phase  $\epsilon$  cubique centrée [19] : l'autodiffusion s'accélère sous pression hydrostatique (valeur négative du volume d'activation). Le Ce  $\delta$  [20] (cubique centré) présente les mêmes anomalies que le Pu  $\epsilon$

- . pente négative du liquidus du diagramme pression - température (fig.5)
- . contraction au changement de phase c.f.c.  $\rightarrow$  c.c.
- . accélération de l'autodiffusion sous pression.

J.A. CORNET [19] pour le Pu  $\epsilon$  et A.LANGUILLE [20] pour le Ce  $\delta$  ont proposé un mécanisme par autointerstitiels activés : ce sont des atomes dont le rayon ionique est réduit par une promotion d'électrons ( $5f \rightarrow 6d$



pour le Pu  $\epsilon$  ,  $4f \rightarrow 5d$  pour le Ce  $\delta$  ) ce qui leur permet de se mettre facilement en insertion, la migration se faisant par un processus indirect.

Des mesures récentes des spectres d'absorption  $M_{IV,\gamma}$  sur le plutonium  $\overline{23}$  traduisent une modification de la distribution des états  $f$  qui deviennent fortement localisés autour de chaque ion dans la phase  $\delta$  (en accord avec la suggestion de FRIEDEL  $\overline{24}$  ).

La dilatation du volume atomique entre les phases  $\alpha$  et  $\delta$  du Plutonium est liée à une augmentation du nombre d'électrons localisés faisant écran à la charge du noyau.

Inversement les auteurs suggèrent que toute contraction de volume doit s'accompagner de la modification électronique inverse : une délocalisation d'électrons vers les états  $6d$  ou  $7s$ .

Ces mesures permettent de vérifier de façon indirecte, il est vrai, qu'une promotion  $5f \rightarrow 6d$  doit se produire aux changements de phase  $\delta \rightarrow \epsilon$  et  $\epsilon \rightarrow$  liquide puisqu'ils se font avec contraction de volume.

C'est une vérification indirecte du modèle de l'autointerstitiel activé.

Dans les phases cubiques à faces centrées du Plutonium et du Cérium, l'énergie d'activation pour l'autodiffusion est légèrement plus faible que celle prévue par la loi de VAN LIEMPT  $\overline{25}$  /  $\overline{26}$  /.

Dans le Ce  $\gamma$  (c.f.c.) l'autodiffusion s'accélère sous pression  $\overline{27}$  / . Il s'agit là d'un cas unique pour l'instant qui est à rapprocher de deux autres propriétés singulières :

- la pente négative du liquidus théorique de la phase  $\gamma$
- la mise en évidence d'une promotion d'électrons  $\overline{28}$  /  $\overline{29}$  /  $\overline{30}$  / au cours du changement de phase  $\gamma$  c.f.c.  $\rightarrow$   $\alpha$  c.f.c.

L'utilisation des hautes pressions pour la détermination du volume d'activation en phase  $\delta$  cubique à faces centrées du Pu est impossible car cette phase disparaît à 1 kbar.

Les expériences d'autoirradiation à 4 K effectuées par JACQUEMIN  $\overline{21}$  / sur le Pu  $\delta$  , stabilisé par des additions d'Aluminium (6 at %) , montrent une contraction du réseau ce qui implique que le volume de formation des paires de FRENKEL est négatif  $\overline{31}$  /.

Pour rendre compte quantitativement des résultats de JACQUEMIN, CALAIS [32] à étendu au Pu $\delta$  le modèle de l'interstitiel activé qui avait été proposé par CORNET pour le Pu $\epsilon$  [19].

Récemment, la mesure des vitesses initiales de contraction de trois alliages Plutonium - Scandium (5, 12, 18 at % Sc) [22] a permis de déduire les volumes de formation des paires de FRENKEL dans les différents alliages. Par extrapolation linéaire ZANGHI [22] trouve pour le Plutonium pur un volume de formation de - 0,96 volume atomique ce qui est considérable.

La théorie élastique faisant intervenir les interstitiels activés (CALAIS [32]) ou les lacunes très relaxées ne permet pas de rendre compte des résultats obtenus.

On ne peut donc pas conclure à partir de ces résultats sur le mécanisme d'autodiffusion en phase  $\delta$  (interstitiels activés ou lacunes très relaxées)

Pour cette raison nous avons voulu utiliser un autre critère pour caractériser les mécanismes de diffusion dans les phases cubiques ( $\delta$  et  $\epsilon$ ) du Pu : la comparaison des cinétiques de migration des atomes solvants (Pu) et des atomes de solutés rapides (Co, Ag, Au) qui seraient susceptibles de diffuser (comme dans le Cérium [33] / [34]) par un mécanisme interstitiel du type dissociatif.

Dans le cas où le coefficient d'autodiffusion du solvant est très inférieur au coefficient d'hétérodiffusion du soluté, les mécanismes de diffusion mis en jeu sont différents : lacunes pour le solvant, interstitiels pour le soluté.

Dans le cas où le coefficient d'autodiffusion du solvant est du même ordre de grandeur que le coefficient d'hétérodiffusion du soluté, solvant et soluté diffusent par un mécanisme semblable :

- soit autointerstitiel pour le solvant et interstitiel du type dissociatif pour le soluté.
- soit mécanisme lacunaire pour le solvant et le soluté.

Pour ces diverses raisons nous avons étudié l'hétérodiffusion à dilution infinie de plusieurs solutés rapides dans les phases cubiques du Plutonium (Co, Ag, Au).

## CHAPITRE II

### HETERODIFFUSION DANS LES METAUX

Un des moyens utilisé pour étudier l'hétérodifffusion à dilution infinie d'un métal B dans une matrice A consiste à déposer une fine couche de radiotraceur B <sup>\*</sup> sur un échantillon du métal A.

La migration des atomes de soluté B se fait en la quasi absence de gradient de concentration. Le champ de force auquel sont soumis les atomes B est pratiquement constant.

#### II.1. HETERODIFFUSION NORMALE

Dans le cas général où le soluté migre comme le solvant par un mécanisme lacunaire, les coefficients d'autodiffusion du solvant et d'hétérodifffusion du soluté sont du même ordre de grandeur (hétérodifffusion dans l'Aluminium /35/ /36/, fig.6). Il en est de même pour les facteurs de fréquence  $D_0$ . Les énergies d'activation d'autodiffusion et d'hétérodifffusion peuvent être légèrement différentes. Les modèles employés pour expliquer les écarts observés font intervenir deux facteurs : la différence de valence (entre les atomes de solvant et les atomes de soluté) et les effets de taille.

LAZARUS /37/ et LE CLAIRE /38/ ont expliqué l'hétérodifffusion des solutés électropositifs (Cd, In, Sb, Sn) dans les métaux nobles, en terme d'interaction électrostatique due à la différence de valence entre les atomes de soluté et les atomes de solvant.

Les calculs théoriques de LE CLAIRE /39/ concernant l'hétérodifffusion de solutés homovalents dans les métaux nobles, sont en accord avec les résultats expérimentaux.

D'autres modèles (SWALIN /40/) sont basés sur les effets de taille relatifs et les constantes élastiques du soluté et du solvant.

Généralement ces modèles ne sont plus applicables lorsque l'on veut les étendre à des systèmes différents de ceux pour lesquels ils ont été imaginés.

L'autodiffusion du solvant en présence de soluté (alliages dilués) a été étudiée par HART /41/ et LIDIARD /42/ . Ils ont montré que, dans le cas où la diffusion se fait par lacune tant pour le soluté

que pour le solvant, le coefficient d'autodiffusion  $D_A(X)$  du solvant A dans l'alliage contenant une fraction atomique X de soluté B, pouvait se mettre sous la forme :

$$D_A(X) = D_A(0) \left[ 1 + bX \right] \quad (24)$$

$D_A(0)$  représente le coefficient d'autodiffusion du solvant A pur. Le terme  $b$  dépend du facteur de corrélation du soluté et du rapport  $\frac{D_B(0)}{D_A(0)}$   $D_B(0)$  étant le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie du soluté B dans le solvant A.

La comparaison de la valeur de  $b$ , obtenue à partir de la mesure de  $D_A(X)$  et de  $D_A(0)$ , avec la valeur théorique permet de préciser le mécanisme d'hétérodiffusion. Cependant, la référence est toujours l'autodiffusion qui se fait généralement par lacunes.

Lorsque le mécanisme d'autodiffusion n'est pas connu avec certitude (cas de l'Uranium  $\gamma$  métal cubique centré anormal) les conclusions que l'on peut tirer de telles expériences (autodiffusion dans les alliages U-Co [43]) ne sont pas absolument convaincantes.

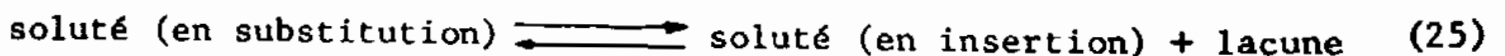
## II.2. HETERODIFFUSION ANORMALE

### II.2.1. Existence de solutés rapides

Durant ces dernières années, on a observé que dans de nombreuses matrices métalliques (où l'autodiffusion se fait par un mécanisme lacunaire) certaines impuretés, très peu solubles (métaux de transition et métaux nobles) avaient des coefficients d'hétérodiffusion supérieurs de plusieurs ordres de grandeur aux coefficients d'autodiffusion de la matrice solvante :

- métaux nobles dans le Plomb (fig.7) [44] [45] dans l'Indium [46], l'Etain [47], le Thallium [48].

Pour expliquer ces anomalies FRANK et TURNBULL [2] ont été les premiers à proposer un mécanisme interstitiel du type dissociatif :



Cette hypothèse a été confirmée par l'étude de l'effet de l'addition de métaux nobles sur l'autodiffusion du Plomb [44] [45]. SEITH et KEIL [44] ont calculé que dans le cas où l'or diffuserait par lacunes, l'addition de 0,03 % at. d'or dans le Plomb, devait augmenter le coefficient d'autodiffusion du Plomb d'un facteur 40 à 243°C. Ils n'ont constaté aucun effet de l'addition d'or sur l'autodiffusion du Plomb.

De même DYSON, ANTHONY et TURNBULL [45] ont étudié l'influence de 0,02 % at de Cuivre et de 0,02 % at d'or sur l'autodiffusion du Plomb. Si le mécanisme d'hétérodifusion du Cuivre et de l'Or est lacunaire, le coefficient d'autodiffusion du Plomb doit augmenter dans un rapport supérieur à 15. Par des mesures très précises ces auteurs ont constaté que le coefficient d'autodiffusion du Plomb n'était pas modifié par la dissolution de métaux nobles (Cu, Au) dans la matrice de Plomb.

Ceci exclut la possibilité d'un mécanisme d'hétérodifusion par lacunes.

Des mesures d'hétérodifusion sous pression ont montré que l'Or, l'Argent et le Cuivre dans le Plomb [49] [50] [51] et l'Argent dans l'Indium [52] diffusaient partiellement (Au, Ag) ou totalement (Cu) par interstitiels (volume d'activation faible :  $V_{Ag/Pb} = 0,39 V_{at}$  ;  $V_{Au/Pb} = 0,31 V_{at}$  ;  $V_{Cu/Pb} = 0,04 V_{at}$ .)

Le mécanisme interstitiel du type dissociatif proposé par FRANK et TURNBULL a d'autre part été confirmé par :

- GONSER [53] qui a montré par effet MOSSBAUER que le Cobalt occupait des sites interstitiels dans l'Indium.
- GIESSEN, RAY, HAHN [54] qui ont montré par des mesures de paramètres et de densité, la présence d'une solubilité interstitielle du Cuivre dans l'Yttrium.
- des mesures de spectres angulaires d'électrons émis par les atomes d'Or radioactifs contenus dans une matrice de Plomb [55].
- des études de la distribution de l'Or dans le Potassium sous l'effet d'un champ de centrifugation [56].

Les métaux nobles sont aussi des solutés rapides dans les phases compactes du Praséodyme [57] (fig.8) et du Cérium [34] (fig.9).

L'existence de ces nouvelles solutions interstitielles sont en contradiction avec la vieille loi de HAGG [58] qui ne permettait qu'à des atomes de petite taille (Hydrogène, Bore, Carbone, Azote) d'occuper des sites interstitiels dans la matrice solvante.

## II.2.2. Théorie de la diffusion interstitielle

La théorie phénoménologique de la diffusion interstitielle a été développée par VAN DER MAESEN [59] et par FRANK et TURNBULL [2] pour des semi-conducteurs covalents.

En accord avec cette théorie le soluté se partage entre sites interstitiels et sites substitutionnels.

Les atomes de soluté en substitution diffusent par un mécanisme lacunaire avec un coefficient de diffusion  $D_s$  (du même ordre de grandeur que le coefficient d'autodiffusion du solvant) alors que les atomes de soluté en insertion ont un coefficient de diffusion  $D_i$  très supérieur à  $D_s$ .

Si la concentration relative des deux sortes de soluté varie, FRANK et TURNBULL proposent la réaction (25) :



La concentration en lacunes n'est pratiquement pas modifiée puisque les lacunes ainsi créées par ce processus peuvent être annihilées par les dislocations par exemple.

Le coefficient de diffusion mesuré  $D_m$  peut se mettre sous la forme :

$$D_m = \frac{C_i}{C_i + C_s} D_i + \frac{C_s}{C_i + C_s} D_s \quad (26)$$

où  $C_i$  et  $C_s$  représentent les concentrations respectives d'atomes interstitiels et substitutionnels.

Suivant la proportion d'atomes situés en insertion ou en substitution le coefficient de diffusion mesuré  $D_m$  peut être plus ou moins élevé :

a) Lorsque la dissolution interstitielle du soluté est extrêmement faible (cas général) l'hétérodiffusion se fait par un mécanisme lacunaire. Les atomes migrent par substitution :

Nous avons :

$$C_i \ll C_s \quad \text{et bien que} \quad D_i \gg D_s$$

$$C_i D_i \ll C_s D_s \quad \text{donc d'après} \quad (26)$$

$$D_m = \frac{C_s}{C_i + C_s} D_s \quad \text{ou encore} \quad D_m = D_s \quad (27)$$

Le coefficient de diffusion mesuré est le coefficient de diffusion du mécanisme lacunaire. L'énergie d'activation est aussi celle du mécanisme lacunaire.

Par spectrométrie MOSSBAUER, dans un alliage Vanadium Fer (5 at % de Fer), JANOT [60] a trouvé une énergie d'activation pour

l'hétérodiffusion du Fer de 3400 cal/mole. Cette faible valeur ne peut être compatible qu'avec un mécanisme interstitiel.

Dans le même domaine de température, les études d'hétérodiffusion par traceurs  $[\bar{6}\bar{1}]$  conduisent à une énergie d'activation, liée à un processus lacunaire de 67 000 cal/mole.

Si l'on suppose que le coefficient d'hétérodiffusion global (ou mesuré) du Fer peut se mettre sous la forme :

$$D_m = \frac{C_i}{C_i + C_s} D_i + \frac{C_s}{C_i + C_s} D_s \quad (26)$$

cela signifie que l'effet MÖSSBAUER a permis de mesurer  $D_i$ , mais comme  $C_i \ll C_s$  nous aurons  $C_i D_i \ll C_s D_s$  (bien que  $D_i \gg D_s$ ) et par conséquent :

$$D_m = \frac{C_s}{C_i + C_s} D_s \quad \text{donc} \quad D_m = D_s \quad (27)$$

$D_s$  est le coefficient d'hétérodiffusion correspondant au mécanisme lacunaire mesuré par la méthode par traceurs.

b) Si les atomes de soluté sont en position interstitielle nous aurons :

$$C_i \gg C_s \quad \text{avec} \quad D_i \gg D_s \quad \text{donc} \quad C_i D_i \gg C_s D_s$$

et

$$D_m = \frac{C_i}{C_i + C_s} D_s \quad \text{par conséquent}$$

$$D_m = D_i \quad (28)$$

c'est le cas par exemple du Carbone dans le Fer et de l'Hydrogène dans le Nickel.

c) Lorsque les atomes de soluté se partagent entre les sites interstitiels et les sites substitutionnels (cas intermédiaire), le fait que  $C_i \simeq C_s$  avec  $D_i \gg D_s$  conduit généralement à  $C_i D_i \gg C_s D_s$

$$\text{donc} \quad D_m = \frac{C_i}{C_i + C_s} D_i \quad (29)$$

Le mécanisme est alors du type dissociatif  $[\bar{2}\bar{2}]$  (cas de l'Or et de l'Argent dans le Plomb).

L'énergie d'activation déterminée à partir des coefficients d'hétérodiffusion  $D_m$  est celle du mécanisme interstitiel.

d) Lorsque la dissolution interstitielle du soluté est faible mais non négligeable devant la dissolution substitutionnelle on peut avoir avec  $D_i \gg D_s$

$$C_i D_i \approx C_s D_s$$

donc :

$$D = \frac{C_i}{C_i + C_s} D_i + \frac{C_s}{C_i + C_s} D_s \quad (26)$$

Comme les énergies d'activation du processus interstitiel et du processus substitutionnel sont différentes on doit observer une courbure du graphe d'ARRHENIUS si le domaine de température où se font les mesures est suffisamment étendu.

En considérant les effets de valence et de taille ANTHONY / 62 / a établi de nouveaux critères pour la dissolution interstitielle d'un soluté B dans un métal A ;

- Le solvant A doit être polyvalent ou très électropositif.
- Le rayon atomique du soluté B doit être suffisamment petit par rapport à celui du solvant.
- La valence du soluté doit être faible.

Le premier critère n'est pas impératif. En effet, les métaux alcalins (donc monovalents) sont susceptibles de constituer des matrices qui sont des solutions solides d'insertion (systèmes Li Cu et Li Au).

On constate généralement que les matrices, pouvant donner lieu à la formation de solutions interstitielles, ont des atomes aux rayons atomiques supérieurs à 1,5 Å. Le critère de taille des atomes de soluté est généralement respecté ( $r_{Co} = 1,25 \text{ \AA}$  ;  $r_{Ni} = 1,25 \text{ \AA}$  ;  $r_{Fe} = 1,27 \text{ \AA}$  ;  $r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$  ;  $r_{Zn} = 1,39 \text{ \AA}$  ;  $r_{Ag} = r_{Au} = 1,44 \text{ \AA}$ ).

Le critère de valence est lui aussi respecté pour les solutés rapides qui sont pour la plupart monovalents (Ag, Au, Cu) ou bivalents (Zn, Fe, Co, Ni).

### II.2.3. Solutés rapides dans les métaux présentant un changement de phase

Dans les métaux qui présentent un changement de phase (généralement structure compacte h.c. ou c.f.c.  $\longrightarrow$  structure cubique centrée) les coefficients d'autodiffusion subissent une forte augmentation lors du changement de phase.



Pour la plupart des métaux, la structure cubique centrée étant plus ouverte (le volume atomique est en général supérieur en phase cubique centrée) on peut s'attendre à ce que la mobilité des atomes augmente ce qui entraîne une élévation du coefficient d'autodiffusion.

Les coefficients d'hétérodifusion des solutés rapides (métaux de transition et métaux nobles) sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeur aux coefficients d'autodiffusion du solvant.

Contrairement aux coefficients d'autodiffusion, les coefficients d'hétérodifusion des solutés rapides sont peu modifiés lors du passage en phase cubique centrée (Ag dans Tl [48], Au et Ag dans le Praséodyme [57] fig. 8, Au et Ag dans le Cérium [34] fig. 9).

Si ces solutés diffusent par un mécanisme similaire à celui de l'autodiffusion, les coefficients d'hétérodifusion devraient être affectés de la même façon que les coefficients d'autodiffusion par le changement de structure de la matrice.

Dans le cas où les atomes de soluté se distribuent entre sites interstitiels et sites substitutionnels, l'effet de la transformation de phase sur le coefficient d'hétérodifusion est moins clair.

Les auteurs pensent généralement que  $D_i$  et  $D_s$  (coefficients d'hétérodifusion par interstitiels et par substitutionnels) seront augmentés lors du passage en phase cubique centrée plus ouverte.

Par contre, la concentration en interstitiels  $C_i$  doit probablement décroître car les sites interstitiels sont plus petits en phase cubique centrée qu'en phase hexagonale ou cubique à faces centrées.

- Si, les variations de  $C_i$  et de  $D_i$  sont telles que  $(C_i D_i)_{c.c.} > (C_i D_i)_{h.c. \text{ ou } c.f.c.}$ , comme  $D_m = \frac{C_i}{C_i + C_s} D_i$  (équation 29) nous pourrions avoir :

$$(D_m)_{c.c.} > (D_m)_{h.c. \text{ ou } c.f.c.}$$

Le coefficient d'hétérodifusion global  $D_m$  augmentera donc lors du passage en phase cubique centrée (Co et Ag dans le Praséodyme [57]).

- dans le cas contraire, nous aurons  $(C_i D_i)_{c.c.} < (C_i D_i)_{h.c. \text{ ou } c.f.c.}$  nous pourrions donc avoir :

$$(D_m)_{c.c.} < (D_m)_{h.c. \text{ ou } c.f.c.}$$

Le coefficient d'hétérodiffusion global  $D_m$  diminuera en phase cubique centrée (cas de l'Or dans le Thallium  $\overline{48}$  et dans le Praséodyme  $\overline{57}$  ) .

- Il se peut que les variations relatives de  $C_i$  et  $D_i$  soient telles que le coefficient d'hétérodiffusion soit inchangé lors du passage en phase cubique centrée (Ag dans le Thallium  $\overline{48}$ , Ni dans le Titane  $\overline{63}$  ) .

Pour ces solutés rapides, le mécanisme d'hétérodiffusion serait donc du même type dans les deux phases (interstitiel du type dissociatif). Seules les valeurs relatives de  $C_i$  et de  $D_i$  sont susceptibles de varier lors du changement de phase.

Dans les métaux présentant une transformation de phase, nous pouvons définir le rapport  $K_A^B$  par l'expression suivante :

$$K_A^B = \frac{\text{coefficient d'hétérodiffusion de B dans A}}{\text{coefficient d'autodiffusion de A}} = \frac{D_A^B}{D_A^A} \quad (30)$$

Ce rapport est calculé à la température de fusion  $T_f$  de la phase considérée.

$K_A^B$  dépend donc du mécanisme d'autodiffusion du solvant A et du mécanisme d'hétérodiffusion du soluté B.

Suivant les mécanismes mis en jeu nous pourrions distinguer trois cas :

- si l'autodiffusion et l'hétérodiffusion se font par le même mécanisme (lacunes par exemple) les coefficients d'autodiffusion et d'hétérodiffusion auront des valeurs voisines (fig.6)  $\overline{35}$  /  $\overline{36}$  . La valeur de  $K_A^B$  sera faible :  $K_{Al}^{Co} = 4$      $K_{Al}^{Au} = 2,5$      $K_{Al}^{Ag} = 2$
- Par contre, il est bien admis que si le coefficient d'hétérodiffusion d'un soluté est très supérieur au coefficient d'autodiffusion du solvant ( $K_A^B > 10^3$ ) les mécanismes mis en jeu sont différents :
  - lacunes pour le solvant
  - interstitiels pour le soluté.

C'est le cas par exemple du Cuivre, de l'Argent et de l'Or dans le Plomb  $\overline{45}$  /  $\overline{64}$  (fig.7)

$$K_{Pb}^{Cu} = 2.10^4 \quad K_{Pb}^{Au} = 3.10^3 \quad K_{Pb}^{Ag} = 5.10^2$$

Dans le Cérium  $\gamma$  (cubique à faces centrées) où le mécanisme d'autodiffusion est lacunaire  $[\bar{26}]$  et où l'Or et l'Argent diffusent par un mécanisme interstitiel  $[\bar{34}]$  nous avons :

$$K_{\text{Ce}\gamma}^{\text{Au}} = 500 \quad K_{\text{Ce}\gamma}^{\text{Ag}} = 200 \text{ (fig.9)}$$

- Dans le cas où le mécanisme d'autodiffusion du solvant en phase cubique centrée est lui-même interstitiel comme le mécanisme d'hétérodifusion, (Au et Ag dans le Cérium  $\delta$   $[\bar{26}]$   $[\bar{34}]$  fig.9 ) les valeurs de  $K_A^B$  sont faibles car les mécanismes sont similaires.

$$K_{\text{Ce}\delta}^{\text{Au}} = 14 \quad K_{\text{Ce}\delta}^{\text{Ag}} = 7$$

Du point de vue de la diffusion, le Plutonium et le Cérium présentent les mêmes anomalies. Nous devrions donc observer l'existence de solutés rapides dans le Plutonium.

Les valeurs de  $K_A^B$  que nous pourrions déduire des études d'hétérodifusion dans les phases  $\delta$  et  $\epsilon$  du Plutonium nous permettront de proposer un mécanisme pour l'hétérodifusion et peut-être de confirmer les hypothèses qui ont été émises jusqu'à présent au sujet des mécanismes d'autodiffusion dans ces deux phases.

## CHAPITRE III

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le Plutonium étant particulièrement toxique (la dose létale est de 1  $\mu\text{g}$ ), toutes les expériences que nous allons décrire s'effectuent en boîte à gants ce qui alourdit considérablement les techniques habituellement utilisées.

#### III.1. PRINCIPE

Pour étudier l'hétérodiffusion à dilution infinie, une des méthodes consiste à déposer à la surface d'un échantillon cylindrique "semi infini" une fine couche de radiotraceur (diffusion unidirectionnelle). Après traitement thermique, on détermine la courbe concentration - pénétration en comptant l'activité des couches enlevées successivement par abrasions (faites parallèlement à la surface du dépôt).

#### III.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les pastilles de Plutonium que nous avons utilisées proviennent de barreaux cylindriques de 8 mm de diamètre et d'une longueur de 20 mm que nous avons préparé au four à arc sous atmosphère d'argon.

Les teneurs en impuretés sont données dans le TABLEAU I.

Toutes les pastilles ont subi un recuit standard de plusieurs heures en phase  $\delta$  .

##### III.2.1. Polissage

Les pastilles sont ensuite polies mécaniquement au papier abrasif puis à la pâte diamant et nettoyées aux ultrasons, dans un bain de trichloréthylène, afin d'obtenir une surface de dépôt parfaitement propre.

##### III.2.2. Dépôts

Deux techniques de dépôt ont été envisagées :

- . l'électrolyse
- . l'évaporation sous vide.

##### III.2.2.1. Dépôts par électrolyse

Les traceurs radioactifs sont fournis, par le Département des Radioisotopes du CEN/SACLAY, sous forme de chlorure en solution aqueuse concentrée dont l'activité est de l'ordre

de 2 à 3 m Ci.

Le radioélément contenu dans la solution est déposé par électrolyse sur la face polie de la pastille.

Une telle solution peut provoquer sur la pastille de Plutonium (métal très oxydable) la formation d'une couche d'oxyde . Le radiotraceur sera alors piégé à la surface de l'échantillon.

Pour éviter cette attaque, la solution a été diluée dans un solvant organique, l'éthylène glycol monométhyl éther.

Pendant l'électrolyse, les bulles de gaz qui se forment viennent se placer sur la face où l'on effectue le dépôt, le courant électrolytique s'en trouve modifié.

Pour remédier à ces deux inconvénients nous avons utilisé un générateur à courant constant et une anode (en platine) circulaire tournante pour éviter la formation de bulles. L'échantillon constitue la cathode.

La tension continue appliquée est de 6 V et le courant est de l'ordre de 0,2 mA. La durée du dépôt varie de 10 à 30 mn suivant l'activité de la solution.

La masse du dépôt peut être calculée par la loi de FARADAY :

$$m = \frac{1}{96500} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (31)$$

M = masse atomique

n = valence

I = intensité du courant en Ampères

t = temps de dépôt en secondes

Connaissant la section S de la pastille et la densité d du dépôt on en tire l'épaisseur du dépôt :

$$e = \frac{1}{96500} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \cdot \frac{1}{S \cdot d} \quad (32)$$

Cette épaisseur (toujours inférieure à 5000 Å) sera très faible par rapport à la zone de diffusion. Nous pourrons donc appliquer la solution de l'équation de FICK relative aux dépôts minces.

Dans le cas d'un dépôt électrolytique, la solution aqueuse contenant le radiotraceur provoque une attaque intergranulaire de la pastille de Plutonium.

La répartition du traceur dans l'échantillon se faisant de façon préférentielle le long des joints de grain, les courbes concentration-pénétration que nous avons déterminées, après les recuits de diffusion, sont inexploitable.

Nous avons abandonné cette technique au profit des dépôts par évaporation sous vide.

#### III.2.2.2. Dépôts par évaporation sous vide

Ils présentent un avantage certain dans le cas d'échantillons très oxydables tels que le Plutonium.

#### - Obtention des radiotraceurs

Les radiotraceurs sont obtenus par irradiation neutronique en pile (TRITON, FONTENAY-aux-ROSES) à partir d'échantillons métalliques de Cobalt d'Argent et d'Or.

Les isotopes obtenus : le  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ,  $^{198}\text{Au}$  sont tous les trois émetteurs  $\gamma$  (fig.10, 11, 12).

Le  $^{60}\text{Co}$  a une période de 5,27 années. Les deux pics principaux se situent à 1,17 et 1,33 MeV. L'Ag 110 m a une période de 255 jours. Son rayonnement se caractérise par de nombreux pics. Nous avons choisi pour nos mesures celui présentant la plus grande amplitude et dont l'énergie est 0,658 MeV. Pour ces deux isotopes, comme l'analyse de l'échantillon n'excède pas deux jours, nous pourrions négliger la décroissance de l'activité au cours des mesures.

Par contre pour l'Au 198 (rayonnement caractéristique à 0,412 MeV) qui a une période de 2,7 jours, nous devons faire une correction de décroissance (ANNEXE I). Le nombre d'atomes radioactifs obtenus par irradiation neutronique est donné par la formule :

$$N = \frac{N_0 \varphi \sigma}{\lambda + \varphi \sigma} \left[ 1 - \exp \left[ - (\lambda + \varphi \sigma) t \right] \right] \quad (33)$$

où  $N_0$  : est le nombre d'atomes du corps irradié

$\sigma$  : section efficace d'absorption

- $\varphi$  : flux instantané de neutrons thermiques  
 $t$  : temps d'irradiation  
 $\lambda$  : constante de désintégration du corps formé.

Pour le premier isotope ( $^{60}\text{Co}$ ) nous avons été conduit à choisir (après diverses irradiations sous des flux différents) les conditions suivantes pour obtenir des dépôts de  $^{60}\text{Co}$  minces et suffisamment actifs :

2,5 jours sous un flux de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s.

Le cobalt irradié ainsi obtenu a une activité spécifique d'environ 85  $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ .

Pour l'Ag 110 m et l'Au 198, les flux de neutrons thermiques et les temps d'irradiation ont été choisis de façon à obtenir des activités spécifiques similaires.

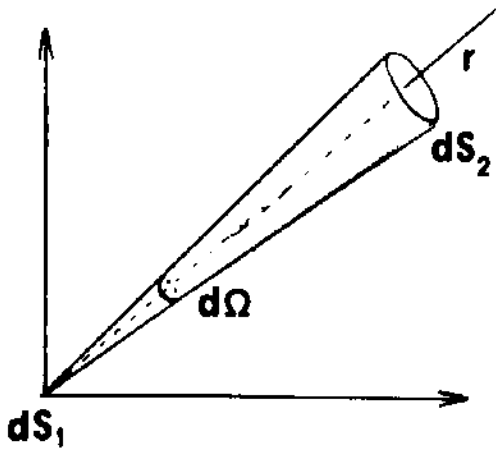
#### - Dépôt

La réussite du dépôt est liée à la propreté de la surface de condensation. La présence d'une couche d'oxyde même extrêmement mince, peut modifier profondément le profil concentration-pénétration. Avec le plutonium la difficulté est de maintenir une surface parfaitement propre entre la fin du polissage et l'introduction dans la boîte à gants (sous atmosphère d'hélium) contenant l'évaporateur. La pression de l'enceinte d'évaporation doit être basse pour favoriser la propagation rectiligne des atomes évaporés et pour éviter la pollution du dépôt par le gaz résiduel pendant le chauffage de la nacelle contenant le radiotracer à évaporer.

Nous avons travaillé à des pressions inférieures à  $10^{-5}$  mm de Hg.

Pour l'évaporation nous avons utilisé des nacelles de tungstène. Il n'est pas nécessaire de connaître la quantité exacte de métal déposé par évaporation. Nous avons tenté de l'évaluer pour vérifier que l'épaisseur déposée est suffisamment faible pour que l'on puisse utiliser la solution de FICK, relative à un dépôt mince.

Lorsque les conditions géométriques d'évaporation sont simples, le calcul peut fournir des indications assez sûres si l'on part de la masse totale de métal évaporé.



On considère une source \$dS\_1\$ évaporant dans un demi espace (ceci en raison de la forme de la nacelle) de façon isotrope une masse \$M\$. La masse \$dM\$ traversant l'angle solide élémentaire \$d\Omega\$ est :

$$dm = \frac{M}{2\pi} \cdot d\Omega$$

Pour une surface \$dS\_2\$, située à une distance \$r\$ de \$dS\_1\$ et normale à la direction \$r\$ nous aurons :

$$d\Omega = \frac{dS_2}{r^2}$$

On a alors :

$$dM = \frac{M}{2\pi} \cdot \frac{dS_2}{r^2}$$

si \$d\$ est la densité du métal à évaporer l'épaisseur du dépôt sera :

$$e = \frac{M}{2\pi d r^2} \tag{34}$$

La validité de la méthode suppose que le métal soit uniformément réparti dans \$2\pi\$ stéradians et que l'évaporation soit suffisamment lente pour qu'il n'y ait pas de projection de métal fondu.

Par contre le défaut de sphéricité de la source est inévitable. On sait que la solution de l'équation de FICK relative aux dépôts infiniment minces n'est applicable que si l'épaisseur de la couche déposée est petite par rapport à la profondeur de pénétration du métal radiotraceur après le traitement de diffusion.

Cette condition est toujours vérifiée dans notre cas, l'épaisseur du dépôt ne pouvant excéder \$2000 \text{ \AA}\$ dans les conditions expérimentales choisies.



Cependant des précautions sont à prendre : la quantité de métal déposé doit être très inférieure à ce que le métal solvant est susceptible de dissoudre.

### III.3. TRAITEMENTS THERMIQUES

#### III.3.1. Recuits en ampoules scellées (Co dans le Pu $\delta$ )

Après évaporation du dépôt, l'échantillon est placé dans une ampoule de silice que l'on scelle sous vide après plusieurs balayages d'argon.

L'échantillon a été préalablement enveloppé dans une feuille de tantale pour éviter l'attaque par la silice.

Dans le four de traitement (fig.13), la température de l'échantillon est mesurée par deux thermocouples (chromel - alumel) que l'on a fixés le long de l'ampoule au niveau de l'échantillon.

Pour ce type de recuit le temps de montée en température est relativement long (de 5 à 10 mn) (fig.14). Or nos recuits n'excèdent pas 20 mn afin que la zone de diffusion reste petite devant les dimensions de l'échantillon pour que nous puissions utiliser la solution classique de l'équation de FICK. Nous devons donc effectuer une correction sur le coefficient de diffusion mesuré (ANNEXE II).

Un autre inconvénient des recuits en ampoules est que les deux thermocouples fixés à l'extérieur de l'ampoule ne donnent pas la température exacte de l'échantillon lors de la montée en température.

#### III.3.2. Recuits dans un four à translation d'échantillons

Après avoir étudié l'hétérodiffusion du cobalt dans le Pu $\delta$  (c.f.c.) /65/ en utilisant les recuits en ampoules avec thermocouples extérieurs, nous avons mis au point un appareillage (adaptable sur le four de la boîte à gants) dans lequel les deux thermocouples sont au contact de l'échantillon (fig.15). Ils permettent de suivre avec une grande précision la montée en température de l'échantillon. Dans un premier temps (fig.15.1) celui-ci se trouve dans la zone froide du four pendant le pompage puis la mise sous atmosphère inerte. L'argon (sous pression atmosphérique à la température du recuit) permet, lors du passage de l'échantillon en zone chaude (fig.15.2.), un meilleur échange thermique avec le four. Le temps de montée en température de l'échantillon se trouve donc réduit (fig.16). De plus la masse à chauffer (canne de mullite +

nacelle en tungstène + échantillon) est plus faible que dans le cas où l'échantillon est recuit en ampoule.

La correction sur le coefficient de diffusion (ANNEXE II) sera plus faible et la température sera connue avec plus de précision ( $\pm 1^\circ\text{C}$ )

#### III.4. EXAMEN DES ECHANTILLONS

##### III.4.1. Abrasions

Pour étudier la répartition du traceur dans l'échantillon on procède par abrasion de couches successives dont on détermine l'activité.

Après le recuit de diffusion le diamètre des échantillons est réduit, au tour, d'une valeur supérieure à la longueur de la zone de diffusion pour éliminer les effets de la diffusion superficielle.

La pastille est ensuite fixée sur un porte échantillon grâce à de l'araldite.

Le porte échantillon est monté sur la machine à abraser (système CEA) (fig.17). Deux vis micrométriques permettent de régler le parallélisme entre la surface du dépôt et la table de polissage.

La surface abrasive est un rectangle de papier émeri 600 auto-collant fixé sur la table de polissage qui est animée d'un mouvement de translation horizontal.

L'épaisseur de la couche enlevée se déduit de la perte de poids  $\Delta P$  de l'échantillon, de sa densité  $d$  et de son diamètre  $D_i$  par la formule suivante :

$$x = \frac{4}{\pi D_i^2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \Delta P \quad (35)$$

- Les pesées sont effectuées avec une balance Sartorius au 100.000 ième de gramme.

La précision de chaque pesée est de  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  g.

- La densité est déterminée avec une très bonne précision par poussée d'Archimède dans le Bromobenzène.

- Le diamètre de l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micromètre au 1000 ième de mm.

La précision sur le diamètre est évaluée à  $\pm 2$  microns.

Dans la méthode par abrasion on peut mesurer en fonction de l'épaisseur enlevée  $x$ , soit l'activité enlevée dite activité des "copeaux" (cas des rayonnements peu absorbés) soit l'activité résiduelle de l'échantillon (cas des rayonnements très absorbés).

Dans nos expériences, les radioisotopes utilisés ont des rayonnements d'énergie suffisante (supérieure à 400 keV) pour que nous utilisions la première méthode.

### III.4.2. Méthodes des copeaux

#### III.4.2.1. Principe

Après chaque abrasion on récupère les "copeaux" et on mesure leur activité  $A$ .

La variation de l'activité enlevée en fonction de l'abscisse permet de déterminer la courbe concentration-pénétration et le coefficient de diffusion.

#### III.4.2.2. Comptage

On récupère le papier abrasif autocollant en l'enroulant sur lui-même. Il est ensuite introduit dans un petit conteneur en plastique, que l'on sort de la boîte à gants dans des sacs de vinyle étanches.

L'ensemble est ensuite placé sur le détecteur (fig.18) qui comprend :

- un compteur à scintillations en iodure de Sodium activé au Thallium pour l'hétérodiffusion du Cobalt. Le  $^{60}\text{Co}$  ayant deux pics de haute énergie à 1,17 et 1,33 MeV, la faible résolution de ce type de détecteur ne constitue pas un obstacle car le rayonnement propre du Plutonium se trouve dans une gamme d'énergie faible.
- une diode Germanium-Lithium dans le cas de l'Ag 110 m et de l'Au 198. En effet les pics d'émission de ces deux isotopes peuvent être modifiés par le rayonnement propre du Plutonium. Afin d'obtenir une bonne séparation des pics qui nous intéressent nous avons donc utilisé une diode Germanium-Lithium en raison de son excellente résolution en énergie. (fig.11,12)
- un analyseur multicanaux. Celui-ci comporte un amplificateur de gain variable qui permet d'amener les impulsions dans la

gamme d'amplitude désirée. Cet analyseur SA 40 B divise l'étendue d'un spectre à explorer en un grand nombre de bandes d'énergie de faible largeur permettant une analyse quasi-continue du spectre. Celui-ci peut-être enregistré sur papier, ou canal par canal sur une machine imprimante.

Les figures 10, 11, 12 représentent les spectres du  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  et  $^{198}\text{Au}$  ainsi obtenus.

Pour l'analyse du spectre, on sélectionne une bande d'énergie AB englobant le ou les pics correspondants.

L'activité des "copeaux" est proportionnelle à l'aire comprise entre la courbe et les points d'abscisses A et B.

On obtient cette dernière en faisant la somme des nombres de coups contenus dans tous les canaux compris entre A et B.

Il faut retrancher à chaque comptage le bruit de fond qui correspond au nombre de coups comptés dans la bande d'énergie AB en l'absence de source sur le détecteur.

Plusieurs essais effectués à partir de sources de  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  et  $^{198}\text{Au}$  ont montré que l'absorption du rayonnement par l'enveloppe de vinyle est absolument négligeable. Le plutonium utilisé contient 17 % d'isotope  $^{240}\text{Pu}$  qui émet un rayonnement X dans la bande d'énergie des 17 KeV. Comme le nombre d'atomes de  $^{60}\text{Co}$  est très petit par rapport à celui des atomes de Plutonium, l'activité enlevée correspond globalement du point de vue du nombre des impulsions, au comptage du  $^{240}\text{Pu}$  (ceci pour la totalité du spectre d'énergie). Cela provoque une saturation de la chaîne de comptage qui se traduit par une augmentation intempestive du temps mort (c'est la fraction du temps de comptage pendant lequel le compteur est saturé par l'arrivée d'un trop grand nombre d'impulsions). Cette augmentation du temps mort due à la présence de Pu va provoquer des erreurs sur la durée des comptages du  $^{60}\text{Co}$  bien que les pics que nous utilisons correspondent à des énergies supérieures au MeV.

Une discrimination électronique est possible en énergie mais elle n'intervient pas sur le temps mort. Pour régler cette difficulté nous avons intercalé un filtre entre la source et le détecteur afin d'absorber au maximum le rayonnement du Pu 240, sans trop atténuer celui du  $^{60}\text{Co}$  qui, seul, nous intéresse. Avec une plaque de plomb d'épaisseur 1 mm le nombre de coups est diminué dans un rapport 1/2 pour le  $^{60}\text{Co}$  et dans un rapport 100 pour le Pu.

### III.5. SOLUTIONS DE L'EQUATION DE FICK

La seconde équation de FICK s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D \text{ grad } C) \quad (36)$$

D : coefficient de diffusion (en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) du traceur

C : concentration en traceur

Dans notre cas la diffusion étant unidirectionnelle nous aurons donc :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (37)$$

En hétérodiffusion à dilution infinie nous pouvons supposer que le coefficient de diffusion D est constant, l'équation (37) devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (38)$$

#### III.5.1. Dissolution totale du dépôt

Pour la diffusion à partir d'une couche plane infiniment mince, si M représente la quantité de matière diffusante, (par unité de surface) située initialement dans le plan  $x = 0$ , les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} ( t = 0 \\ ( \\ ( \\ ( t > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} x = 0 \\ \infty \\ cdx = M \end{array} \quad M$$

La solution est :

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (39)$$

où  $C(x,t)$  est la concentration en traceur à l'abscisse  $x$  au temps  $t$ .

### III.5.2. Dissolution partielle du dépôt

L'étude de la diffusion d'un soluté très peu soluble à l'aide d'un radiotraceur présente quelques difficultés : les courbes concentration-pénétration, à partir d'un dépôt radioactif mince, ne semblent pas toujours suivre la loi classique (39) en  $\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$ .

Si l'on tient compte des conditions particulières imposées par la faible solubilité du soluté on peut expliquer ces anomalies.

Les conditions aux limites deviennent :

$$\begin{cases} ( & t = 0 & x = 0 & M \\ ( & & & \\ ( & t = 0 & x > 0 & c = 0 \\ ( & & & \\ ( & t > 0 & x = 0 & C = C_0 \\ ( & & & \end{cases}$$

$C_0$  représente la solubilité limite du soluté dans la matrice.

La concentration à l'interface dépôt échantillon est constante et égale à  $C_0$ .

La solution de l'équation de FICK est alors de la forme :

$$C(x,t) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (40)$$

## CHAPITRE IV

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### IV.1. HETERODIFFUSION DU COBALT DANS LE Pu $\delta$ ET LE Pu $\epsilon$

L'hétérodifffusion du Cobalt dans le Pu $\delta$  et le Pu $\epsilon$  a déjà été étudiée [66] .

La difficulté expérimentale et l'allure très particulière des courbes concentration-pénétration n'ont permis à l'auteur de n'obtenir que l'ordre de grandeur des coefficients d'hétérodifffusion.

##### IV.1.1. Hétérodifffusion en phase $\delta$ c.f.c. (315 - 452°C) [65]

Nous avons constaté dans tout le domaine de température que la dissolution du dépôt n'était pas totale, alors que dans les mêmes conditions expérimentales, le dépôt se solubilise totalement en phase  $\epsilon$  .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, (équation 40) la solution de l'équation de FICK relative à un dépôt mince sur un échantillon semi infini dans le cas d'une dissolution partielle, est de la forme :

$$C(x,t) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (40)$$

où  $C_0$  représente la solubilité limite du soluté dans la matrice.

Comme l'activité spécifique  $A/e$  ( $e$  : épaisseur de la couche enlevée) est proportionnelle à la concentration moyenne  $c(x,t)$  du traceur dans la couche, nous aurons :

$$\left(\frac{A}{e}\right) = \left(\frac{A}{e}\right)_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (41)$$

ou encore

$$\frac{\left(\frac{A}{e}\right)_0 - \frac{A}{e}}{\left(\frac{A}{e}\right)_0} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (42)$$

$\left(\frac{A}{e}\right)_0$  concentration en surface est déterminée par extrapolation pour  $x = 0$  sur la courbe concentration-pénétration (fig.19) grâce à un programme APL.

Si l'on porte  $\text{erf}^{-1} \left[ \frac{(A/e)_0 - A/e}{(A/e)_0} \right]$  en fonction de la

pénétration  $x$ , nous obtenons bien une droite (fig.19) dont la pente a pour valeur  $1/2 \sqrt{Dt}$ . Nous en déduisons immédiatement le coefficient d'hétérodif-  
fusion  $D$ .

Ceci montre que la persistance du dépôt à la surface de l'échan-  
tillon n'est pas due à une couche d'oxyde qui empêcherait la diffusion,  
mais à la très faible limite de solubilité du Cobalt dans la phase  $\delta$  du  
Plutonium.

Les coefficients d'hétérodifusion mesurés sont rassemblés dans  
le tableau II.

Les mesures de distances de pénétration ( $x$ ) ont été effectuées à  
la température ordinaire. Il est nécessaire de les ramener à celles corres-  
pondant à la température de traitement en effectuant une correction de dila-  
tation (ANNEXE III).

Dans nos expériences d'hétérodifusion dans le Pu  $\delta$ , nous assis-  
tons à une diffusion très rapide. La diffusion en phase  $\alpha, \beta, \gamma$  est négli-  
geable car l'échantillon atteint la phase  $\delta$  au bout d'une minute environ.

Comme la solution (40) n'est valable que si la zone de diffusion  
reste petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, les temps de  
recuit doivent être courts (inférieurs à 30 mn).

Bien que l'échantillon soit introduit dans un four chaud, le temps  
de montée en température est relativement long (de 5 à 10 mn) d'où la néces-  
sité d'en tenir compte (en effectuant une "correction de montée en tempé-  
rature" (ANNEXE II) afin de déterminer correctement le temps de recuit réel  
en phase  $\delta$  (TABLEAU II).

Le graphe d'ARRHENIUS (fig.20) nous donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} Q &= 12700 \pm 3600 \text{ cal/mole} && ) \\ D_0 &= (1,2 \begin{matrix} + 5,4 \\ - 0,9 \end{matrix} ) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} && ) \end{aligned} \quad (43)$$

On constate que le Cobalt est un soluté rapide dans le Pu  $\delta$ .  
L'énergie d'activation est beaucoup plus faible que celle correspondant à  
l'autodiffusion (23800 cal/mole  $\overline{[25]}$ ).



IV.1.2. Hétérodiffusion en phase  $\epsilon$  c.c. (480 - 640°C) / 67 /

Les recuits ont été effectués dans le four à translation d'échantillons précédemment décrit (fig.15). Nous constatons que la dissolution du dépôt est totale à toute température. La limite de solubilité est donc plus élevée en phase  $\epsilon$  cubique centrée.

Cependant pour l'échantillon dont la température en fin de recuit est de 484°C (fig.16) le dépôt n'est que partiellement dissous. En effet, cet échantillon ayant séjourné plus longtemps en phase  $\delta$  où la solubilité du Cobalt est très faible, la courbe concentration pénétration suit une loi en erf (fig.21).

Le temps de recuit en phase  $\epsilon$  est trop court (environ 6 minutes) pour permettre une dissolution totale du dépôt.

Nous avons vu dans le chapitre précédent (équation 39) que dans le cas d'une dissolution complète du dépôt en solution de l'équation de FICK était de la forme :

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 Dt}\right) \quad (39)$$

où  $C(x,t)$  est la concentration en traceur à l'abscisse  $x$  du temps  $t$ .

Comme l'activité spécifique  $A/e$  ( $e$  : épaisseur de la couche enlevée) est proportionnelle à la concentration moyenne  $C(x,t)$  du traceur dans la couche, nous aurons en passant aux logarithmes :

$$\text{Log } \frac{A}{e} = K - \frac{x^2}{4 Dt} \quad (K \text{ constante}) \quad (44)$$

Si pour les échantillons dont la température finale de recuit est 502, 558, 621 ° C et pour lesquels la dissolution du dépôt a été totale, on porte  $\text{Log } \frac{A}{e}$  en fonction de  $x^2$ . Nous obtenons une droite de pente  $-\frac{1}{4 Dt}$  (fig.22, 23).

Cette droite nous permet d'en déduire la valeur du coefficient d'hétérodiffusion  $D$  (TABLEAU II).

Comme pour l'hétérodiffusion en phase  $\delta$  nous avons effectué une correction de dilatation (ANNEXE III) et une correction de montée en température (ANNEXE II). Les coefficients d'hétérodiffusion que l'on déduit figurent dans le TABLEAU II.

Le coefficient d'hétérodiffusion obtenu à 484°C (courbe concentration pénétration en erf) est tout à fait compatible avec les trois autres coefficients obtenus à 502, 558, 621°C.

Le graphe d'ARRHENIUS (fig.20) nous donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} Q &= 9900 \pm 600 \text{ cal/mole} && ) \\ & && ) \\ D_0 &= (1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} && ) \end{aligned} \quad (45)$$

Nous constatons tout d'abord que le coefficient d'hétérodiffusion du Cobalt est peu modifié lors des changements de phase  $\delta \rightarrow \delta' \rightarrow \epsilon$

L'énergie d'activation est beaucoup plus faible que l'énergie d'activation d'autodiffusion (15700 cal/mole [19]), déjà anormalement basse.

#### IV.1.3. Discussion des résultats

##### IV.1.3.1. Possibilité d'un effet parasite

- La diffusion superficielle est éliminée par réduction du diamètre de l'échantillon, au tour, d'une quantité supérieure à la longueur de la zone de diffusion.
- Les derniers points des courbes  $\text{erf}^{-1} \left[ \frac{C_0 - C}{C_0} \right] = f(x)$  (pour l'hétérodiffusion en phase  $\delta$ ) et  $\text{Log} \frac{A}{e} = f(x^2)$  sont significatifs d'une diffusion en volume ce qui élimine l'influence éventuelle de la diffusion intergranulaire.

En raison du rayonnement propre du Plutonium il ne nous a pas été possible de faire des autoradiographies  $\gamma$  pour vérifier ce point.

D'autre part, la diffusion intergranulaire est caractérisée par des courbes  $\text{Log} \frac{A}{e} = f(x)$  qui sont linéaires, ce qui n'est le cas ni en phase  $\delta$  ni en phase  $\epsilon$ . Pour l'autodiffusion du Pu  $\delta$  TATE et CRAMER [25] n'ont observé aucun effet des joints de grains.

- La contrainte qui nous est imposée sur les temps de recuit, par les fortes valeurs des coefficients d'hétérodiffusion, ne nous a pas permis de faire des recuits de durées très différentes afin de constater une éventuelle contribution des dislocations induites par les changements de phase. De toute

façon il faudrait des densités de dislocations anormalement élevées pour expliquer l'amplitude des coefficients de diffusion obtenus.

Le rôle des impuretés est également insuffisant (modèle de KIDSON /68/) pour rendre compte de nos résultats.

#### IV.1.3.2. Interprétation

Dans le chapitre II nous avons défini le rapport  $K_A^B$  de la façon suivante :

$$K_A^B = \frac{\text{coefficient d'hétérodiffusion de B dans A}}{\text{coefficient d'autodiffusion de A}} = \frac{D_A^B}{D_A^A} \quad (30)$$

Nous avons déterminé  $K_{Pu\delta}^{Co}$  et  $K_{Pu\epsilon}^{Co}$  à la température de fusion de la phase considérée ( $T_{fPu\delta} = 843$  K  $T_{fPu\epsilon} = 913$  K).

$$K_{Pu\delta}^{Co} = 1,9 \cdot 10^3 \quad \text{et} \quad K_{Pu\epsilon}^{Co} = 8,4 \quad (\text{TABLEAU VII})$$

- Dans le Plomb cubique à faces centrées où le mécanisme d'autodiffusion est lacunaire et où l'Or et l'Argent diffusent par un mécanisme interstitiel /64/ /45/ (fig.7) nous avons :

$$K_{Pb}^{Cu} = 2 \cdot 10^4 \quad K_{Pb}^{Au} = 3 \cdot 10^3 \quad \text{et} \quad K_{Pb}^{Ag} = 5 \cdot 10^2$$

- Dans le Cérium Y cubique à faces centrées où l'autodiffusion se fait par lacunes /26/ et où l'Or et l'Argent /34/ et le Cobalt /33/ diffusent par interstitiels nous avons :

$$K_{CeY}^{Co} = 3,4 \cdot 10^3 \quad K_{CeY}^{Au} = 5 \cdot 10^2 \quad K_{CeY}^{Ag} = 2 \cdot 10^2$$

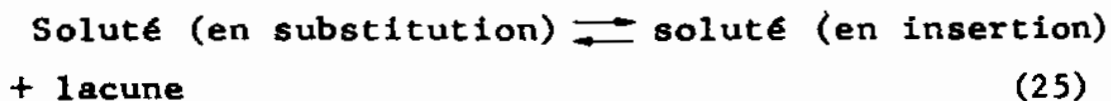
En comparant ces diverses valeurs de  $K_A^B$  on peut penser que l'autodiffusion dans le Pu  $\delta$  se fait par lacunes (comme le Plomb ou le Cérium Y) et que l'hétérodiffusion du Cobalt (comme dans le Ce Y) implique un mécanisme par interstitiel direct au type dissociatif (mécanisme proposé par FRANK et TURNBULL /2/).

Le coefficient d'hétérodiffusion du cobalt ne présente pas de discontinuité lors du passage de la phase  $\delta$  à la phase  $\epsilon$  (fig.20). Le mécanisme de diffusion devrait donc être du même type dans les deux phases.

- Rappelons qu'en phase  $\epsilon$  (cubique centrée) l'autodiffusion est susceptible de se faire par interstitiels activés /19/. Ceci explique la faible valeur du rapport  $K_{Pu\epsilon}^{Co}$  ( $K_{Pu\epsilon}^{Co} = 8,4$  TABLEAU VII.)

En effet les mécanismes d'autodiffusion du Pu  $\epsilon$  et d'hétérodiffusion du Cobalt sont du même type : soluté et solvant diffusent par interstitiels.

L'hétérodiffusion du Cobalt dans les phases cubiques  $\delta$  et  $\epsilon$  du Plutonium s'effectue donc par un mécanisme interstitiel direct du type dissociatif, le soluté passant en insertion par une réaction du type :



#### IV.2. HETERODIFFUSION DU CUIVRE DANS LE Pu $\epsilon$ (480 - 640°C)

Il s'agit d'expériences réalisées par F.LATAILLADE, J.DESPRES et B.HOCHEID /69/. La méthode utilisée est un couplage MATANO-WAGNER en système polyphasé.

Les coefficients d'hétérodiffusion du Cuivre augmentent lorsque la teneur en soluté tend vers zéro (TABLEAU III). L'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence  $D_0$  sont des fonctions croissantes de la concentration en soluté (TABLEAU IV).

Nous avons extrapolé ces résultats à dilution infinie et nous obtenons :

$$\begin{array}{l} Q = 12300 \pm 2000 \text{ cal/mole} \quad ) \\ D_0 = (1 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \quad ) \end{array} \qquad (46)$$

Les coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie du Cuivre dans le Pu  $\epsilon$  sont rassemblés dans le TABLEAU IV. Nous en déduisons :

$$K_{Pu\epsilon}^{Cu} = 1,6 \text{ (TABLEAU VII)}$$

Le mécanisme d'hétérodiffusion du Cuivre dans le Pu $\epsilon$  est donc lui aussi interstitiel direct du type dissociatif.

#### IV.3. HETERODIFFUSION DE L'ARGENT DANS LE PU $\epsilon$ ET LE PU $\delta$

##### IV.3.1. Hétérodiffusion en phase $\epsilon$ (480 - 640°C)

Nous avons constaté que dans tout le domaine de température, la dissolution du dépôt d'Argent n'était pas totale, alors que dans les mêmes conditions, le dépôt de Cobalt se solubilisait totalement.

La solubilité de l'Argent est donc encore plus faible que celle du Cobalt.

Comme nous l'avons vu, dans le cas de l'hétérodiffusion du Cobalt dans le Pu $\delta$ , la solution de l'équation de FICK est de la forme :

$$C(x,t) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (40)$$

où  $C_0$  représente la solubilité limite du soluté dans la matrice.

Si l'on porte comme précédemment  $\operatorname{erf}^{-1} \left[ \frac{(\frac{A}{e})_o - \frac{A}{e}}{(\frac{A}{e})_o} \right]$  en fonction

de l'abscisse  $x$  nous obtenons bien une droite (fig.24) dont la pente a pour valeur  $\frac{1}{2\sqrt{Dt}}$ .

Les coefficients d'hétérodiffusion que l'on en déduit sont rassemblés dans le TABLEAU V.

Le graphe d'ARRHENIUS (fig.25) nous donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} Q &= 9600 \pm 800 \text{ cal/mole} && ) \\ D_0 &= (4,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} && ) \end{aligned} \quad (47)$$

Nous constatons que contrairement au cas des matrices cubiques centrées "anormales" du point de vue de la diffusion (Ce, Pr), les coefficients d'hétérodiffusion de l'Argent sont inférieurs aux coefficients d'autodiffusion de la matrice.

Au point de fusion du Plutonium  $D_{Pu\epsilon}^{Pu} = 7,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  et

$$D_{Pu\epsilon}^{Ag} = 2,55 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

nous avons donc :

$$K_{Pu\epsilon}^{Ag} = 0,34 \text{ (TABLEAU VII) alors que } K_{Pr\beta}^{Ag} = 10 \text{ et } K_{Ce\delta}^{Ag} = 7.$$

La diffusion par court-circuit le long des dislocations peut accélérer la diffusion  $\overline{15}$  au début du recuit de diffusion uniquement, car les températures des paliers sont élevées ( $T_f > 0,9 T_f$ ). Ces dislocations peuvent provenir des transformations  $\delta \rightarrow \delta'$  et  $\delta' \rightarrow \epsilon$ . A cet effet nous avons effectué un second recuit à 610°C pendant 4 heures. Nous obtenons :

$$D = 1,61 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s à } 610^\circ\text{C.}$$

Pour un temps de recuit de 49 mn à 611°C nous avons :

$$D = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cette différence est certes significative mais reste trop faible pour interpréter les fortes valeurs des coefficients d'hétérodiffusion à l'aide d'une densité anormale de dislocations introduites par les changements de phase.

Les valeurs faibles du rapport  $K_{Pu\epsilon}^{Ag}$  et de l'énergie d'activation nous conduit à envisager que les mécanismes d'hétérodiffusion de l'Argent et d'autodiffusion dans le Pu $\epsilon$  sont similaires:

- interstitiel activé pour le Pu  $\overline{19}$
- interstitiel direct du type dissociatif pour l'Argent.

#### IV.3.2. Hétérodiffusion en phase $\delta$ (315 - 452°C)

Comme en phase  $\epsilon$  la solubilité de l'Argent est extrêmement faible.

En effet en portant  $\text{erf}^{-1} \left[ \frac{\left(\frac{A}{e}\right)_o - \frac{A}{e}}{\left(\frac{A}{e}\right)_o} \right]$  en fonction de l'abscisse

x nous obtenons bien une droite.

Le coefficient d'hétérodiffusion de l'Argent déterminé à 422°C est, comme en phase  $\epsilon$ , inférieur au coefficient d'autodiffusion du Pu (fig.26).

$$D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s (TABLEAU VII).}$$

On constate d'autre part que, contrairement au Cobalt, les transformations de phase ont la même influence sur le coefficient d'hétérodiffusion de l'Argent que sur le coefficient d'autodiffusion du Plutonium.

Le changement de phase a certainement un effet différent sur les concentrations en interstitiels  $C_i$  des solutés Cobalt et Argent.

La concentration en interstitiels  $C_i$  pour le Cobalt est peu modifiée lorsque l'on passe d'une phase à l'autre car l'atome de Cobalt est suf-

faisamment petit (le rayon atomique est de  $1,25 \text{ \AA}$ ) pour s'insérer facilement dans les sites interstitiels des deux structures.

Dans le cas de l'Argent où le rayon atomique est plus important ( $r_{\text{Ag}} = 1,44 \text{ \AA}$ ) la mise en insertion est plus difficile.

Comme le coefficient d'hétérodifusion de l'Argent a une valeur voisine des coefficients d'autodifusion du Pu  $\delta$ , les mécanismes mis en jeu doivent être identiques (lacunes).

#### IV.4. HETERODIFFUSION DE L'OR DANS LE PU $\epsilon$ ET LE PU $\delta$

##### IV.4.1. Hétérodifusion en phase $\epsilon$ (480 - 640°C)

Le pic de l'Au 198 se situe à 412 keV. Dans la bande d'énergie AB utilisée (fig.12) nous constatons que le rayonnement propre du Plutonium apporte une contribution importante.

Afin de soustraire l'activité due au Plutonium nous avons procédé de la façon suivante :

- 1) Nous avons déterminé l'activité de chaque abrasion en comptant le nombre de coups total (Au + Pu) dans la bande d'énergie AB.
- 2) L'Au 198 a une période courte (2,7 jours). Si nous effectuons la même série de comptages au bout d'un temps suffisamment long (15 jours soit 5 périodes) les activités obtenues pour chaque abrasion seront celles du Plutonium seul. Nous pourrions donc soustraire à la première série de comptage la contribution du Plutonium qui n'a pas variée (période 24000 ans).

Nous avons constaté que dans tout le domaine de température la dissolution du dépôt était totale comme dans le cas du Cobalt.

La solution de l'équation de FICK étant de la forme :

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 Dt}\right) \quad (39)$$

Si l'on porte  $\log\left(\frac{A}{e}\right)$  en fonction de  $x^2$  nous obtenons bien une droite (fig.25) de pente  $-\frac{1}{4 Dt}$ . Les coefficients d'hétérodifusion que l'on déduit sont

rassemblés dans le TABLEAU VI.

Le graphe d'ARRHENIUS (fig.26) nous donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} Q &= 10300 \pm 1200 \text{ cal/mole} && ) \\ D_0 &= (5,7 \pm 3 \text{ } -2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} && ) \end{aligned} \quad (48)$$

Comme pour l'hétérodiffusion de l'Ag dans le Puε, l'énergie d'activation est très faible et les coefficients d'hétérodiffusion sont inférieurs aux coefficients d'autodiffusion de la matrice.

Au point de fusion du Plutonium  $D_{Puε}^{Pu} = 7,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{Puε}^{Au} = 2 \cdot 10^{-7}$

Nous avons donc  $K_{Puε}^{Au} = 0,27$  (TABLEAU VII).

Le mécanisme d'hétérodiffusion de l'Au dans le Puε est donc lui aussi interstitiel direct du type dissociatif.

#### IV.4.2. Hétérodiffusion en phase δ (315 - 452°C)

Comme pour le Cobalt et l'Argent la solubilité de l'Or dans cette phase est extrêmement faible. La dissolution du dépôt n'est pas totale.

En effet, en portant  $\text{erf}^{-1} \left[ \frac{(\frac{A}{e})_o - \frac{A}{e}}{(\frac{A}{e})_o} \right]$  en fonction de l'abscisse

x nous obtenons bien une droite. Le coefficient d'hétérodiffusion de l'or déterminé à 440°C est voisin du coefficient d'autodiffusion du Pu (fig.26) :

$D = 2,37 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  (TABLEAU VII).

On constate que, comme pour l'Argent, les transformations de phase ont le même effet sur le coefficient d'hétérodiffusion de l'or que sur le coefficient d'autodiffusion du Plutonium.

Dans le cas de l'Or et de l'Argent où le rayon atomique est plus important que celui du Cobalt ( $r_{Au} = r_{Ag} = 1,44 \text{ Å}$  et  $r_{Co} = 1,25 \text{ Å}$ ) la mise en insertion est plus difficile.

Le coefficient d'hétérodiffusion de l'Or ayant une valeur voisine de celle du coefficient d'autodiffusion du Pu δ à la même température, les mécanismes mis en jeu doivent être identiques (lacunes).

Les expériences d'hétérodiffusion du Cobalt, du Cuivre, de l'Argent et de l'Or dans le Plutonium ne nous ont permis de mettre en évidence qu'une seule règle : plus le rayon atomique du soluté est faible, plus sa migration est rapide (TABLEAU VII).

Le rayon atomique de l'atome de Plutonium en phase ε cubique centrée a pour valeur 1,59 Å, alors que pour l'interstitiel activé (atome ayant subi une promotion de deux électrons) le rayon n'est plus que de 1,4 Å.



Nous aurons donc :

$$r_{\text{Co}} < r_{\text{Cu}} < r_{\text{Pu}} < r_{\text{Ag}} = r_{\text{Au}}$$

$$D_{\text{Pu}\epsilon}^{\text{Co}} > D_{\text{Pu}\epsilon}^{\text{Cu}} > D_{\text{Pu}\epsilon}^{\text{Pu}} > D_{\text{Pu}\epsilon}^{\text{Ag}} \simeq D_{\text{Pu}\epsilon}^{\text{Au}}$$

## C O N C L U S I O N

En hétérodiffusion de nombreux solutés (métaux nobles et métaux de transition) ont des coefficients d'hétérodiffusion très supérieurs aux coefficients d'autodiffusion de certaines matrices solvantes de structure cubique à faces centrées : l'autodiffusion se fait par un mécanisme lacunaire et le mécanisme de migration du soluté est du type interstitiel direct. Ceci a été vérifié pour le Cobalt dans le Pu  $\delta$  .

Par contre, les coefficients d'hétérodiffusion de l'Argent et de l'Or en phase  $\delta$  sont voisins des coefficients d'autodiffusion du Pu. Les mécanismes mis en jeu sont donc similaires : autodiffusion et hétérodiffusion s'effectuent par un mécanisme lacunaire. Le rayon atomique du soluté a un rôle prépondérant : la concentration en interstitiels des atomes d'Or et d'Argent doit être très faible en raison de la taille importante des atomes, ce qui explique la faible valeur des coefficients d'hétérodiffusion dans cette phase  $\delta$  . L'atome de Cobalt ayant un rayon plus faible, diffuse par interstitiels dans cette phase.

En phase  $\epsilon$  cubique centrée, les énergies d'activation d'hétérodiffusion du Cobalt, du Cuivre, de l'Argent et de l'Or, sont faibles (de l'ordre de 10 000 cal/mole) et les coefficients d'hétérodiffusion très élevés. Ces solutés diffusent par un mécanisme interstitiel direct du type dissociatif, le soluté passant en insertion par une réaction du type :

soluté (en substitution)  $\rightleftharpoons$  soluté (en insertion) + lacune.

Dans le cas où le mécanisme d'autodiffusion est également interstitiel (Pu  $\epsilon$  ) la différence entre le coefficient d'autodiffusion du solvant et le coefficient d'hétérodiffusion du soluté est faible. Nous avons montré ce point pour le Cobalt, le Cuivre, l'Argent et l'Or dans le Plutonium  $\epsilon$  cubique centré où nos résultats sont compatibles avec le modèle de l'interstitiel activé [19]. L'effet de taille des atomes de soluté a été observé : plus le rayon de l'atome est faible plus sa migration est rapide.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 C.WERT, Phys.Rev.79 (1950) 601 et C.ZENER "Imperfections in nearly perfect crystals" Holloman Mamer Seitz Ed. J.WILEY New York (1952)
- 2 F.C.FRANK, D.TURNBULL, Phys.Rev.104 (1956) 617
- 3 R.F.PEART and J.ASKILL, Phys.Stat.Solidi 23 (1967) 263
- 4 G.M.NEUMANN, Diffusion processes, vol.1 (1971) 329
- 5 R.F.PEART, J.Phys.Chem. Sol.26 (1965) 1853
- 6 M.G.COLEMAN, "Isotope effect for diffusion of Iron in Vanadium" University of Illinois (Thèse 1967)
- 7 J.N.MUNDY, Phys.Rev.B 3 (1971) 2431
- 8 J.F. MURDOCK, T.S. LUNDY and E.E. STANSBURY, Acta.Met. 12 (1964) 1033
- 9 G.KIDSON and J.Mac GURN, Can.J.Phys.39 (1961) 1146
- 10 J.I.FEDERER and T.S.LUNDY, Trans AIME 227 (1963) 592
- 11 F.R. WINSLOW and T.S.LUNDY, Trans AIME 233 (1965) 1790
- 12 J.J.ROTHMAN, L.T.LLOYD, R.WEIL and A.L.HARKNESS Trans AIME 218 P (1960) 605
- 13 J.ADDA and K.KIRIANENKO, J.Nucl.Mat.1 (1959) 120
- 14 H.M.GILDER, Communication personnelle CEN.Fontenay-aux-Roses (1974)
- 15 E.HART, Acta Met. 5 (1957), 597
- 16 G.V.KIDSON, Electrochemical Technology 4 (1966) 193
- 17 A.D. LE CLAIRE, in "Diffusion in bcc metals" p.3 ASM (1964)
- 18 N.L.PETERSON and S.J.ROTHMAN, Phys.Rev.ANL Rep.6568 (1965)
- 19 J.A.CORNET, J.Phys.Chem.Sol.32 (1971) 1489
- 20 A.LANGUILLE, Thèse Orsay (1973)
- 21 J.JACQUEMIN, R.LALLEMENT, Physics Letters 33 A (1970) 384
- 22 J.P.ZANGHI, D.CALAIS, J.Phys.Chem.Sol. à paraître
- 23 C.BONNELLE, A.COURTOIS, D.CALAIS, J.Phys.Chem.Sol. à paraître

- /24/ J.FRIEDEL, Rapport CEA n° 766 (1958)
- /25/ R.E.TATE, E.M.CRAMEER, Trans AIME 230 (1964) 639
- /26/ M.P.DARIEL, D.DAYAN, A.LANGUILLE, Phys.Rev.B4 12 (1971) 4348
- /27/ G.MARBACH, M.FROMONT, D.CALAIS, J.Phys.Chem.Sol. à paraître
- /28/ K.A.GSCHNEIDER Jr and R.SMOLUCHOWSKI, J.Less Common Metals, 5 (1963) 374
- /29/ E.FRANCESCHI and G.L.OLCESE, Phys.Rev.Letters 22 (1969) 1299
- /30/ R.Mac PHERSON, D.WOMLLEBEN, M.B.MAPLE and G.E.EVERETT, Phys.Rev.Letters 26 (1971) 20
- /31/ J.JACQUEMIN, Rapport C.E.A. R 43 (1973) 86
- /32/ D.CALAIS, J.P.ZANGHI, J.Nucl.Mat 39 (1971) 350
- /33/ W.N.CATHEY, J.E.MURPHY and J.R.WOODYARD Metallurgical Transactions 4 (1973) 1463
- /34/ M.P. DARIEL, D.DAYAN, D.CALAIS, Phys.Stat.Sol (a) 10 (1972) 113
- /35/ N.L.PETERSON, S.J.ROTHMAN, Phys.Rev.B 1 8 (1970) 3264
- /36/ M.S.ANAND, R.P.AGARWALA, Phil.Mag 26 2 (1972) 297
- /37/ D.LAZARUS, Phys.Rev. 93 (1954) 973
- /38/ A.D.LE CLAIRE, Phil.Mag. 7 (1962) 141
- /39/ A.D.LE CLAIRE, Phil.Mag. 10 (1964) 641
- /40/ R.A.SWALIN, Acta Met. 5 (1957) 443
- /41/ E.W.HART, R.E.HOFFMAN and D.TURNBULL, Acta Met 5 (1957) 74
- /42/ A.B.LIDIARD, Phil.Mag.5 (1960) 1171
- /43/ N.L.PETERSON and S.J.ROTHMAN, Phys.Rev.136 A (1964) 842
- /44/ W.SEITH and A.KEIL, Physik Chem. 22 B (1933) 350
- /45/ B.F.DYSON, T.ANTHONY and D.TURNBULL, J.Appl.Phys.37 6, (1966) 2370
- /46/ T.R.ANTHONY, D.TURNBULL, Phys.Rev.151 2 (1966) 495

- /47/ B.F.DYSON, J.Appl.Phys.37, 6 (1966) 2375
- /48/ T.R.ANTHONY, B.F.DYSON, D.TURNBULL, J.Appl.Phys.39, 3 (1968) 1391
- /49/ J.A.WEYLAND, D.L.DECKER, H.B.VAN FLEET, Phys.Rev.B 4 12 (1971) 4225
- /50/ H.R.CURTIN, D.L.DECKER, H.B.VAN FLEET, Phys.Rev.139 5 A (1965) A 1552
- /51/ C.T.CANDLAND, D.L.DECKER, H.B. VAN FLEET, Phys.Rev.B 157 (1967) 530
- /52/ A.HOTT, Phys.Stat.Sol (b) 43 (1971) 213
- /53/ P.A.FLINN, U.GONSER, R.W.GRANT and R.M.HOUSELY, Phys.Rev.157 (1967) 530
- /54/ B.G.GIESSEN, R.RAY, S.H.HAHN, Phys.Rev.Letters 26 (1971) 509
- /55/ P.N.TOMLINSON et A.HOWIE, Phys.Letters 27 A (1968) 491
- /56/ L.W.BARR, F.A.SMITH, Phil.Mag.20 (1969) 1293
- /57/ M.P.DARIEL, Thèse Haïffa (1968)
- /58/ G.HÄGG, Z.Phys.Chem., 8 B (1930) 445
- /59/ F.VAN DER MAESEN, J.A.BRENKMAN, J.Electro.Chem.Soc.102 (1955) 229
- /60/ C.JANOT et B.GEORGE, J.Phys.Chem.Sol.33 (1972) 1023
- /61/ M.G.COLEMAN, C.A.WERT, R.F.PEART, Phys.Rev.175 (1968) 788
- /62/ T.R.ANTHONY, J.W.MILLER and D.TURNBULL, Scripta Metall. 3 (1969) 183
- /63/ G.M. HOOD and R.J.SCHULTZ, Phil.Mag.26,2 (1972) 329
- /64/ G.V.KIDSON, Phil.Mag. 13 (1966) 247
- /65/ C.CHARISSOUX, D.CALAIS, G.GALLET, J.Phys.Chem.Sol. 36 (1975) 981
- /66/ M.J.DAPHT, M.P.DARIEL, Scripta Met.5 (1971) 191
- /67/ C.CHARISSOUX, D.CALAIS, J.Nucl.Mat. à paraître
- /68/ G.V.KIDSON in "Diffusion in body centered cubic metals" A.S.M. (1964) 340
- /69/ F.LATAILLADE, J.DESIRES, B.HOCHEID, Plutonium 1970 and other Actinides, Nuclear Metallurgy Vol.17 Part.1, 144

## **ANNEXES**

---

**ANNEXE I**                    **Correction de décroissance d'activité**

**ANNEXE II**                   **Correction de montée en température**

**ANNEXE III**                 **Correction de dilatation**

## ANNEXE I

### CORRECTION DE DECROISSANCE D'ACTIVITE

Pour les expériences d'hétérodifusion du Cobalt et de l'Argent dans le Plutonium, il n'a pas été nécessaire de faire une correction de décroissance sur les valeurs des activités des abrasions. En effet la durée de l'analyse de l'échantillon (2 jours) est négligeable devant la période du Cobalt 60 (5,27 années) et de l'Ag 110 m (255 jours).

Par contre pour l'Au 198 (période de 2,7 jours) il est nécessaire de corriger toutes les activités relatives aux différentes abrasions de façon à se ramener à la même heure de référence pour tous les comptages.

Si  $t_i$  représente l'heure du début de comptage de la  $i$ ème abrasion, l'activité au temps  $t_i$  pour cette  $i$ ème abrasion sera :

$$A_{ti} = A e^{-\lambda t_i} \quad (I.1)$$

A étant l'activité au temps  $t = 0$

$\lambda$  est la constante radioactive de l'isotope

Au temps  $t_1$  heure du début de comptage de la première abrasion, l'activité de la  $i$ ème abrasion était :

$$A_{t1} = A e^{-\lambda t_1} \quad (I.2)$$

A partir des équations (I.1) et (I.2) nous aurons :

$$A_{t1} = A_{ti} e^{-\lambda (t_1 - t_i)}$$

L'activité de la  $i$ ème abrasion ramenée à l'heure de référence  $t_1$  sera :

$$A_{t1} = A_{ti} \exp \left[ - \frac{0,693}{T} (t_1 - t_i) \right]$$

## ANNEXE II

### CORRECTION DE MONTEE EN TEMPERATURE

#### I. Correction de montée en température en phase $\delta$ c.f.c. (310 - 452°C)

Dans nos expériences d'hétérodiffusion du Co dans le Pu  $\delta$  nous assistons à une diffusion très rapide. La diffusion en phase  $\alpha, \beta, \gamma$  est négligeable car l'échantillon atteint la phase  $\delta$  au bout d'une minute environ.

Comme la solution de l'équation de FICK n'est valable que si la zone de diffusion reste petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, les temps de recuits doivent être courts (inférieurs à 20 mn).

Bien que l'échantillon soit introduit dans un four chaud, le temps de montée en température est relativement long (de 5 à 10 mn) (fig.14) d'où la nécessité d'en tenir compte pour déterminer correctement le coefficient de diffusion.

Pour chaque traitement thermique la température tend exponentiellement vers une limite  $T_i$  qui est la température du palier de recuit visée. La pente  $a$ , de la droite des moindres carrés relative au graphe

$$\operatorname{erf}^{-1} \left[ \frac{\left(\frac{A}{e}\right)_o - \frac{A}{e}}{\left(\frac{A}{e}\right)_o} \right] = f(x) \quad a \quad \text{pour valeur} \quad \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

d'où :

$$Dt = \frac{1}{4a^2} \quad (\text{II.1.})$$

Lors d'un traitement thermique de durée  $\tau$  nous aurons

$$\frac{1}{4a^2} = \int_0^{\tau} D(T(t)) dt \quad (\text{II.2.})$$

où  $T(t)$  représente la variation de la température de l'échantillon en fonction du temps pendant tout le traitement thermique.

Un premier calcul (à partir des coefficients de diffusion bruts  $D_1, D_2, D_3 \dots$  et des temps de recuits bruts  $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$  aux



températures  $T_1, T_2, T_3$  ), permet d'obtenir une première valeur de l'énergie d'activation  $Q_I$  à partir de la droite des moindres carrés relative au graphe d'ARRHENIUS :  $\text{Log } D = f \left( \frac{1}{T} \right)$ .

Pour un recuit dont la température du palier est  $T_1$  nous aurons :

$$D = D_0 \cdot \exp \left[ - \frac{Q_I}{RT_1} \right] \quad (\text{II.3})$$

D'après (II.1) et (II.2) nous aurons :

$$\frac{1}{4 a^2} = \int_0^{\tau} D_0 \cdot \exp \left[ - \frac{Q_I}{RT(t)} \right] dt = \tau_{\delta 1} \cdot D_0 \cdot \exp \left[ - \frac{Q_I}{RT_1} \right] \quad (\text{II.4})$$

Nous en déduisons un temps de recuit corrigé  $\tau_{\delta 1}$  :

$$\tau_{\delta 1} = \int_0^{\tau} \exp \left[ - \frac{Q_I}{R} \left[ \frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_1} \right] \right] dt \quad (\text{II.5})$$

une première valeur du coefficient de diffusion corrigé est alors :

$$D_{C1} = \frac{1}{4 a^2} \cdot \frac{1}{\tau_{\delta 1}} \quad (\text{II.6})$$

A partir des coefficients de diffusion ainsi corrigés  $D_{C1}, D_{C2}, D_{C3}$  (correspondant aux températures de paliers  $T_1, T_2, T_3 \dots$ ) nous pouvons déterminer une nouvelle énergie d'activation  $Q_{II}$  et réitérer le calcul jusqu'à la convergence grâce à un programme A.P.L.

## II. Correction de montée en température en phase $\epsilon$ c.c. (480 - 640°C)

En phase  $\epsilon$  il faut effectuer le même type de correction, mais il faut de plus tenir compte de la diffusion en phase  $\delta$  lors de la montée en température.

En phase  $\delta$  nous avons  $D = D_{0\delta} \cdot \exp \left[ - \frac{Q_{0\delta}}{RT} \right]$  ( $D_{0\delta}$  et  $Q_{0\delta}$  étaient connus [65]).

La phase  $\delta'$  (tétragonale centrée 452 - 480°C) a un domaine d'existence en température très restreint : 28°C. Lors de la montée en température, l'échantillon ne séjournera en phase  $\delta'$  qu'un très court instant, nous supposons donc que les énergies d'activation  $Q_{\delta}$  et  $Q_{\delta'}$ , et les facteurs de fréquence  $D_{0\delta}$  et  $D_{0\delta'}$  sont identiques.

En phase  $\epsilon$  nous aurons :

$$D = D_{o\epsilon} \cdot \exp \left[ - \frac{Q_{\epsilon}}{RT} \right] \quad (II.7)$$

La pente  $a$  de la droite des moindres carrés relative au graphe  $\log A/e = f(x^2)$  a pour valeur  $-\frac{1}{4Dt}$

$$d'où : \quad Dt = - \frac{1}{4a} \quad (II.8)$$

Comme précédemment à partir des coefficients de diffusion bruts  $D_1, D_2, D_3$  et des temps de recuits bruts  $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$  (correspondant aux températures  $T_1, T_2, T_3 \dots$ ) nous pouvons déterminer une première valeur  $Q_{\epsilon I}$  de l'énergie d'activation comme pour l'équation (II.4), nous aurons pour un recuit de durée  $\tau$  :

$$-\frac{1}{4a} = \int_0^{t_{\delta\epsilon}} D_{o\delta} \cdot \exp \left[ \frac{-Q_{\delta}}{RT_{\delta}(t)} \right] dt + \int_{t_{\delta\epsilon}}^{\tau} D_{o\epsilon} \cdot \exp \left[ \frac{-Q_{\epsilon I}}{RT_{\epsilon}(t)} \right] dt \quad (II.9)$$

où  $T_{\delta}(t)$  et  $T_{\epsilon}(t)$  représentent respectivement en phase  $\delta$  et  $\epsilon$  la variation de température de l'échantillon en fonction du temps. Le temps  $t_{\delta\epsilon}$  est le temps mis par l'échantillon pour atteindre la phase  $\epsilon$ .

Sous une autre forme nous aurons :

$$-\frac{1}{4a} - \int_0^{t_{\delta\epsilon}} D_{o\delta} \cdot \exp \left[ \frac{-Q_{\delta}}{RT_{\delta}(t)} \right] dt = \int_{t_{\delta\epsilon}}^{\tau} D_{o\epsilon} \cdot \exp \left[ \frac{-Q_{\epsilon I}}{RT_{\epsilon}(t)} \right] dt$$

$$= \tau_{\epsilon I} \cdot D_{o\epsilon} \cdot \exp \left[ \frac{-Q_{\epsilon I}}{RT_1} \right] \quad (II.10)$$

Comme précédemment nous pouvons en déduire une première valeur du coefficient de diffusion corrigé :

$$D_{C1} = \left[ - \frac{1}{4a} - \int_0^{t_{\delta\epsilon}} D_{o\delta} \cdot \exp \left[ \frac{-Q_{\delta}}{RT_{\delta}(t)} \right] dt \right] \cdot \frac{1}{\tau_{\epsilon I}} \quad (II.11).$$

A partir des coefficients de diffusion ainsi corrigés,  $D_{C1}, D_{C2}, D_{C3}$  nous pouvons réitérer le calcul jusqu'à la convergence comme en phase  $\delta$ .

ANNEXE III

CORRECTION DE DILATATION

Les mesures de distances de pénétration ont été effectuées à la température ordinaire. Il est nécessaire de les ramener à celles correspondant à la température de traitement.

- en phase  $\delta$  (c.f.c.)

$$\eta = \frac{l_T \text{ recuit}}{l_T \text{ ambiante}} = \left[ \frac{\text{densité à T ambiante}}{\text{densité à T recuit}} \right]^{1/3} = \left[ \frac{\text{densité Pu}\alpha}{\text{densité Pu}\delta} \right]^{1/3}$$

= 1,076

Pour le calcul des coefficients de diffusion, le rapport intervient par son carré, car :

$$D = \frac{1}{4a^2t} \quad \left( a : \text{pente de la droite des moindres carrés relative au graphe} \right)$$

$$\text{erf}^{-1} \frac{(A/e)_0 - A/e}{(A/e)_0} = f(x)$$

- en phase  $\epsilon$  (c.c.)

$$\eta = \frac{l_T \text{ recuit}}{l_T \text{ ambiante}} = \left[ \frac{\text{densité à T ambiante}}{\text{densité à T recuit}} \right]^{1/3} = \left[ \frac{\text{densité Pu}\alpha}{\text{densité Pu}\epsilon} \right]^{1/3} = 1,065$$

Pour la détermination des coefficients de diffusion le rapport intervient par son carré car :

$$D = - \frac{1}{4at} \quad \text{et} \quad \text{Log} \frac{A}{e} = K + ax^2$$

Nous aurons donc dans les deux cas :

$$D \text{ corrigé} = \eta^2 \times D \text{ non corrigé}$$

Il en résulte une correction de l'ordre de 11 % due principalement au changement de volume important accompagnant la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  du plutonium.

## LISTE DES TABLEAUX

- I Analyse spectrographique et isotopique du Plutonium
- II Coefficient d'hétérodiffusion du Cobalt dans les phases  $\delta$  et  $\epsilon$  du Plutonium
- III Coefficient d'hétérodiffusion du Cuivre dans le  $\text{Pu}\epsilon$
- IV Energie d'activation et facteur de fréquence pour l'hétérodiffusion du Cuivre dans le Plutonium  $\epsilon$
- V Coefficients d'hétérodiffusion de l'Argent dans les phases  $\delta$  et  $\epsilon$  du Plutonium
- VI Coefficients d'hétérodiffusion de l'Or dans les phases  $\delta$  et  $\epsilon$  du Plutonium
- VII Hétérodiffusion à dilution infinie dans le Plutonium.

Teneur en impuretés	Al	B	Ba	Co	Cr	Fe	In	Mg	Mn	Pb	Mo	Ni	Si	Sn	Zn
Métalliques (p.p.m)	30	<1	<1	<20	<15	<180	<5	<10	<1	<<10	<5	<10	20	<2	<20

Analyse isotopique	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$
en Atomes pour cent	79,859	17,381	2,320	0,440

TABLEAU I

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE ET ISOTOPIQUE DU PLUTONIUM

Phase	T en °C	Temps de recuit en S	Temps de recuit corrigé en S	D non corrigé en $\text{cm}^2/\text{s}$	D corrigé (dilatation + température) en $\text{cm}^2/\text{s}$
$\text{Pu } \delta$ (c.f.c.)	344	1200	822	$2,48 \cdot 10^{-7}$	$(4,17 \pm 0,80) \cdot 10^{-7}$
	372	1200	943	$4,05 \cdot 10^{-7}$	$(5,95 \pm 0,46) \cdot 10^{-7}$
	386	1200	960	$4,54 \cdot 10^{-7}$	$(6,57 \pm 0,88) \cdot 10^{-7}$
	414	1200	972	$9,65 \cdot 10^{-7}$	$(1,38 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$
	426	1305	1109	$8,94 \cdot 10^{-7}$	$(1,21 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$
$\text{Pu } \epsilon$ (c.c.)	484	900	358	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$(2,12 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$
	502	900	551	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$(2,31 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$
	558	900	649	$2,51 \cdot 10^{-6}$	$(3,76 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$
	621	900	759	$4,21 \cdot 10^{-6}$	$(5,58 \pm 0,34) \cdot 10^{-6}$

TABLEAU II

COEFFICIENTS D'HETERODIFFUSION DU COBALT DANS LES PHASES  $\delta$  ET  $\epsilon$  DU PLUTONIUM

	DILUTION INFINIE	POURCENTAGE ATOMIQUE EN CUIVRE				T en ° C
		0,5	1	1,5	1,9	
D (cm <sup>2</sup> /s)	3,3.10 <sup>-7</sup>	2,9.10 <sup>-7</sup>	2,5.10 <sup>-7</sup>	1,9.10 <sup>-7</sup>	1,4.10 <sup>-7</sup>	500
	4. 10 <sup>-7</sup>	3,6.10 <sup>-7</sup>	3,2.10 <sup>-7</sup>	2,6.10 <sup>-7</sup>	2,1.10 <sup>-7</sup>	520
	4,8.10 <sup>-7</sup>	4,4.10 <sup>-7</sup>	3,9.10 <sup>-7</sup>	3,3.10 <sup>-7</sup>	2,7.10 <sup>-7</sup>	540
	5,9.10 <sup>-7</sup>	5,4.10 <sup>-7</sup>	4,8.10 <sup>-7</sup>	4. 10 <sup>-7</sup>	3,4.10 <sup>-7</sup>	560
	9.10 <sup>-7</sup>	8,5.10 <sup>-7</sup>	7,7.10 <sup>-7</sup>	6,7.10 <sup>-7</sup>	5,75.10 <sup>-7</sup>	580

TABLEAU III

COEFFICIENTS D'HETERODIFFUSION DU CUIVRE DANS LE PLUTONIUM ε

	DILUTION INFINIE	POURCENTAGE ATOMIQUE EN CUIVRE			
		0,5	1	1,5	1,9
D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	(1 ± 3). 10 <sup>-3</sup>	(2,4 ± 2,5). 10 <sup>-3</sup>	(4,3 ± 4,5). 10 <sup>-3</sup>	(1 ± 1,3). 10 <sup>-2</sup>	(1,7 ± 2,5). 10 <sup>-2</sup>
q (cal/mole)	12300 ± 2000	13900 ± 1500	15100 ± 1500	16750 ± 1500	18000 ± 2000

TABLEAU IV

ENERGIE D'ACTIVATION ET FACTEUR DE FREQUENCE  
 POUR L'HETERODIFFUSION DU CUIVRE DANS LE PLUTONIUM ε

Phase	T en °C	Temps de recuit en s	Temps de recuit corrigé en s	D non corrigé en cm <sup>2</sup> /s	D corrigé (dilatation + température) en cm <sup>2</sup> /s
Pu δ (c.f.c.)	422	604.800		1,00.10 <sup>-10</sup>	1,08.10 <sup>-10</sup> (dilatation seule)
Pu ε (c.c.)	499	12.000	11.490	8,29.10 <sup>-8</sup>	(9,82 ± 1,16).10 <sup>-8</sup>
	539	7.200	6.930	1,16.10 <sup>-7</sup>	(1,37 ± 0,12).10 <sup>-7</sup>
	572	4.800	4.615	1,37.10 <sup>-7</sup>	(1,62 ± 0,15).10 <sup>-7</sup>
	611	2.940	2.701	1,78.10 <sup>-7</sup>	(2,20 ± 0,13).10 <sup>-7</sup>

TABLEAU V

COEFFICIENTS D'HETERODIFFUSION DE L'ARGENT DANS LES PHASES δ ET ε DU PLUTONIUM

Phase	T en °C	Temps de recuit en s	Temps de recuit corrigé en s	D non corrigé en cm <sup>2</sup> /s	D corrigé (dilatation + température) en cm <sup>2</sup> /s
Pu δ (c.f.c.)	440	17400		2,2.10 <sup>-10</sup>	2,37.10 <sup>-10</sup> (dilatation seule)
Pu ε (c.c.)	515	9600	9177	6,63.10 <sup>-8</sup>	(7,87 ± 0,54).10 <sup>-8</sup>
	544	8400	8118	8,98.10 <sup>-8</sup>	(1,05 ± 0,06).10 <sup>-8</sup>
	574	7200	6880	1,02.10 <sup>-7</sup>	(1,21 ± 0,08).10 <sup>-7</sup>
	614	6600	6063	1,36.10 <sup>-7</sup>	(1,68 ± 0,12).10 <sup>-7</sup>

TABLEAU VI

COEFFICIENTS D'HETERODIFFUSION DE L'OR DANS LES PHASES δ ET ε DU PLUTONIUM

Matrice A	Solute B	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	Q (Cal/mole)	$K_A^B$ (Tf)	Rayon atomique du Soluté: Å
Pu δ c.f.c.	Pu	$4,5 \cdot 10^{-3}$	23800	1	-
	Co	$(1,2 \begin{smallmatrix} + 5,4 \\ - 0,9 \end{smallmatrix}) \cdot 10^{-2}$	$12700 \pm 3600$	$1,9 \cdot 10^3$	1,25
	Ag	$D = 1 \cdot 10^{-10}$ cm <sup>2</sup> /s à 422°C		0,66	1,44
	Au	$D = 2,37 \cdot 10^{-10}$ cm <sup>2</sup> /s à 440°C		1	1,44
Pu ε c.c.	Pu	$3 \cdot 10^{-3}$	$15700 \begin{smallmatrix} + 2000 \\ - 3000 \end{smallmatrix}$	1	1,40
	Co	$(1,4 \begin{smallmatrix} + 0,6 \\ - 0,4 \end{smallmatrix}) \cdot 10^{-3}$	$9900 \pm 600$	8,4	1,25
	Cu	$(1 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$12300 \pm 2000$	1,6	1,28
	Ag	$(4,9 \begin{smallmatrix} + 2 \\ - 1,4 \end{smallmatrix}) \cdot 10^{-5}$	$9600 \pm 800$	0,34	1,44
	Au	$(5,7 \begin{smallmatrix} + 3 \\ - 2 \end{smallmatrix}) \cdot 10^{-5}$	$10300 \pm 1200$	0,27	1,44

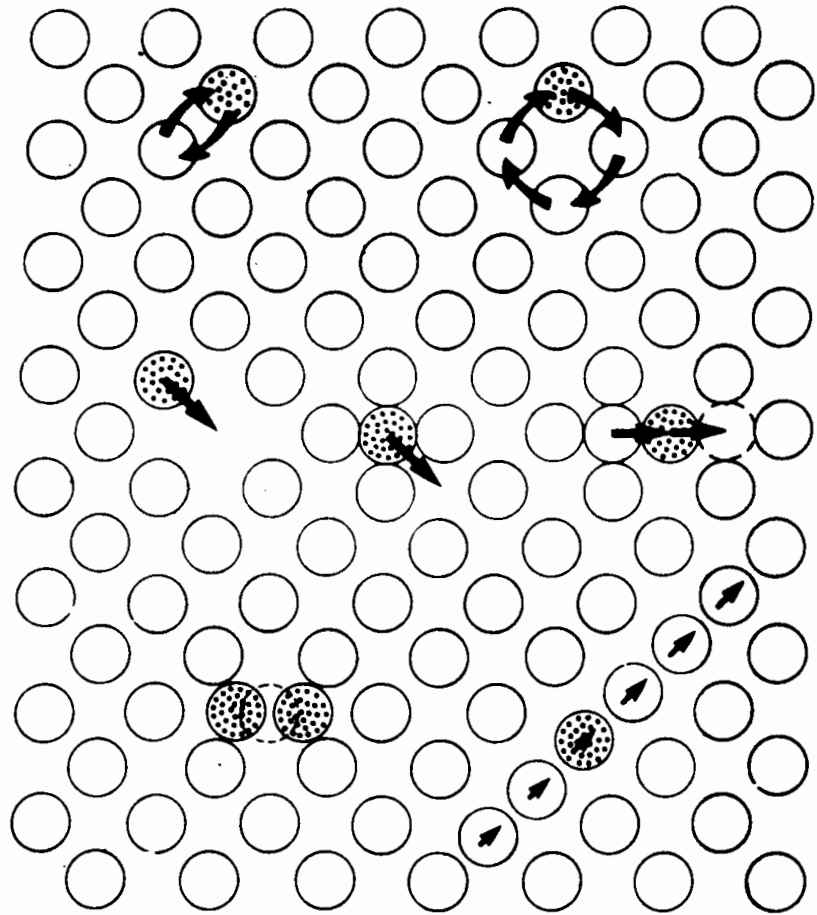
TABLEAU VII

HETERODIFFUSION A DILUTION INFINIE DANS LE PLUTONIUM



## LISTE DES FIGURES

- 1 Mécanismes élémentaires de diffusion
- 2 Variation des énergies d'activation pour l'autodiffusion de divers métaux en fonction de leur température de fusion
- 3 Autodiffusion dans les métaux cubiques centrés
- 4 Diagramme Pression - Température du Plutonium
- 5 Diagramme Pression - Température du Cérium
- 6 Hétérodiffusion dans l'Aluminium
- 7 Hétérodiffusion dans le Plomb
- 8 Hétérodiffusion dans le Praséodyme
- 9 Hétérodiffusion dans le Cérium
- 10 Spectre d'émission  $\gamma$  du Cobalt 60
- 11 Spectre d'émission  $\gamma$  de l'Argent 110 m
- 12 Spectre d'émission  $\gamma$  de l'Or 198
- 13 Montage utilisé pour les recuits en ampoules
- 14 Recuits de diffusion en ampoules : Hétérodiffusion Co/Pu $\delta$
- 15 Système de translation des échantillons de Pu pour recuits de courtes durées
- 16 Recuits de diffusion sous argon : Hétérodiffusion Co/Pu $\epsilon$
- 17 Schéma de principe d'une machine à abraser
- 18 Dispositif de comptage
- 19 Hétérodiffusion du Cobalt dans le Pu $\delta$
- 20 Hétérodiffusion du Cobalt dans le Pu
- 21 Hétérodiffusion du Cobalt dans le Pu $\epsilon$
- 22 Hétérodiffusion du Cobalt dans le Pu $\epsilon$
- 23 Hétérodiffusion du Cobalt dans le Pu $\epsilon$
- 24 Hétérodiffusion de l'Argent dans le Pu $\epsilon$
- 25 Hétérodiffusion de l'Or dans le Pu $\epsilon$
- 26 Hétérodiffusion dans le Plutonium.



**MECANISMES ELEMENTAIRES DE DIFFUSION**

- |                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| 1) Echange simple      | 5) Interstitiel indirect |
| 2) Echange cyclique    | 6) Interstitiel dissocié |
| 3) Lacunaire           | 7) Crowdion              |
| 4) Interstitiel direct |                          |

Fig 1

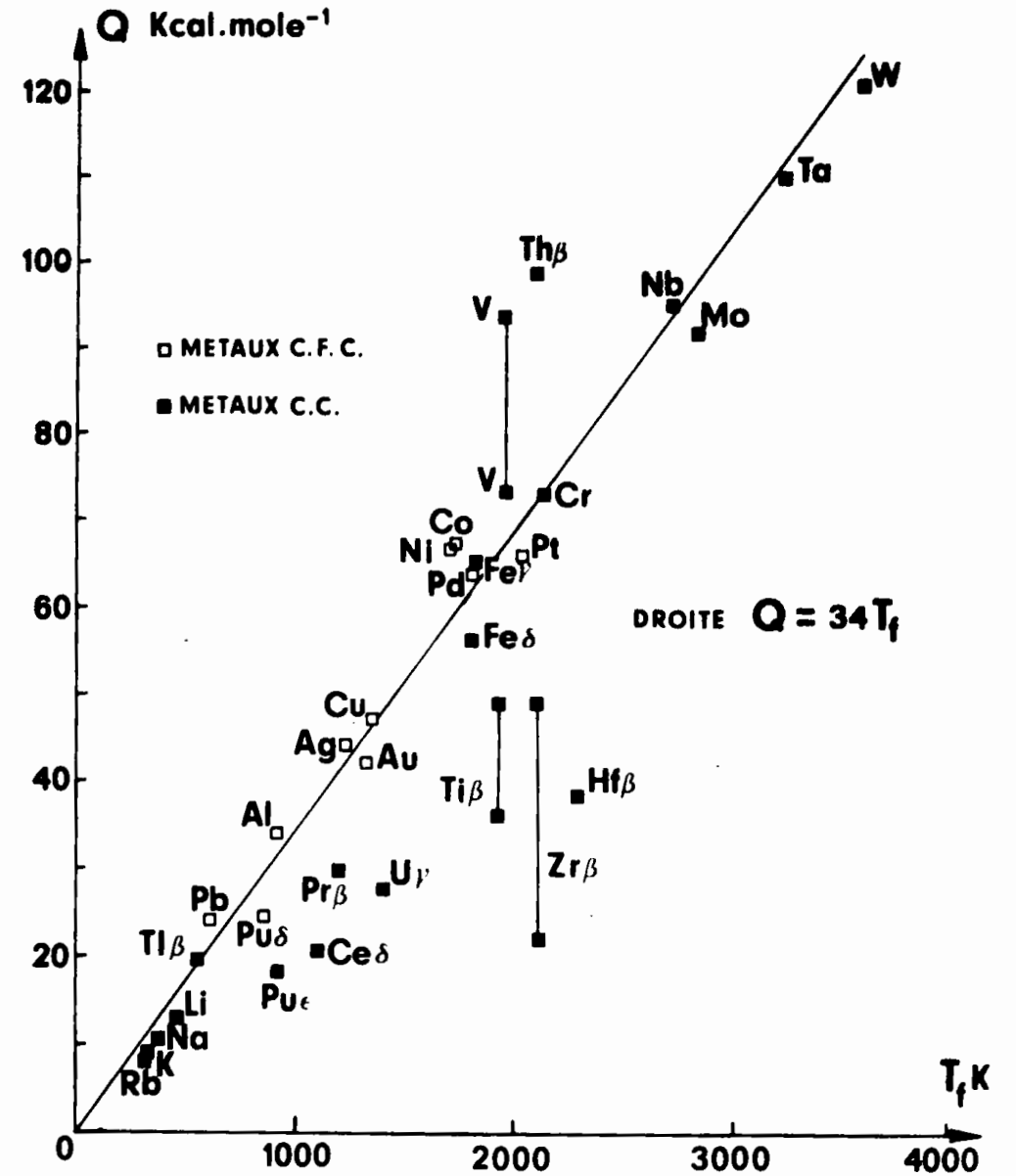


Fig 2

VARIATION DES ENERGIES D'ACTIVATION POUR L'AUTODIFFUSION DE DIVERS METAUX EN FONCTION DE LEUR TEMPERATURE DE FUSION

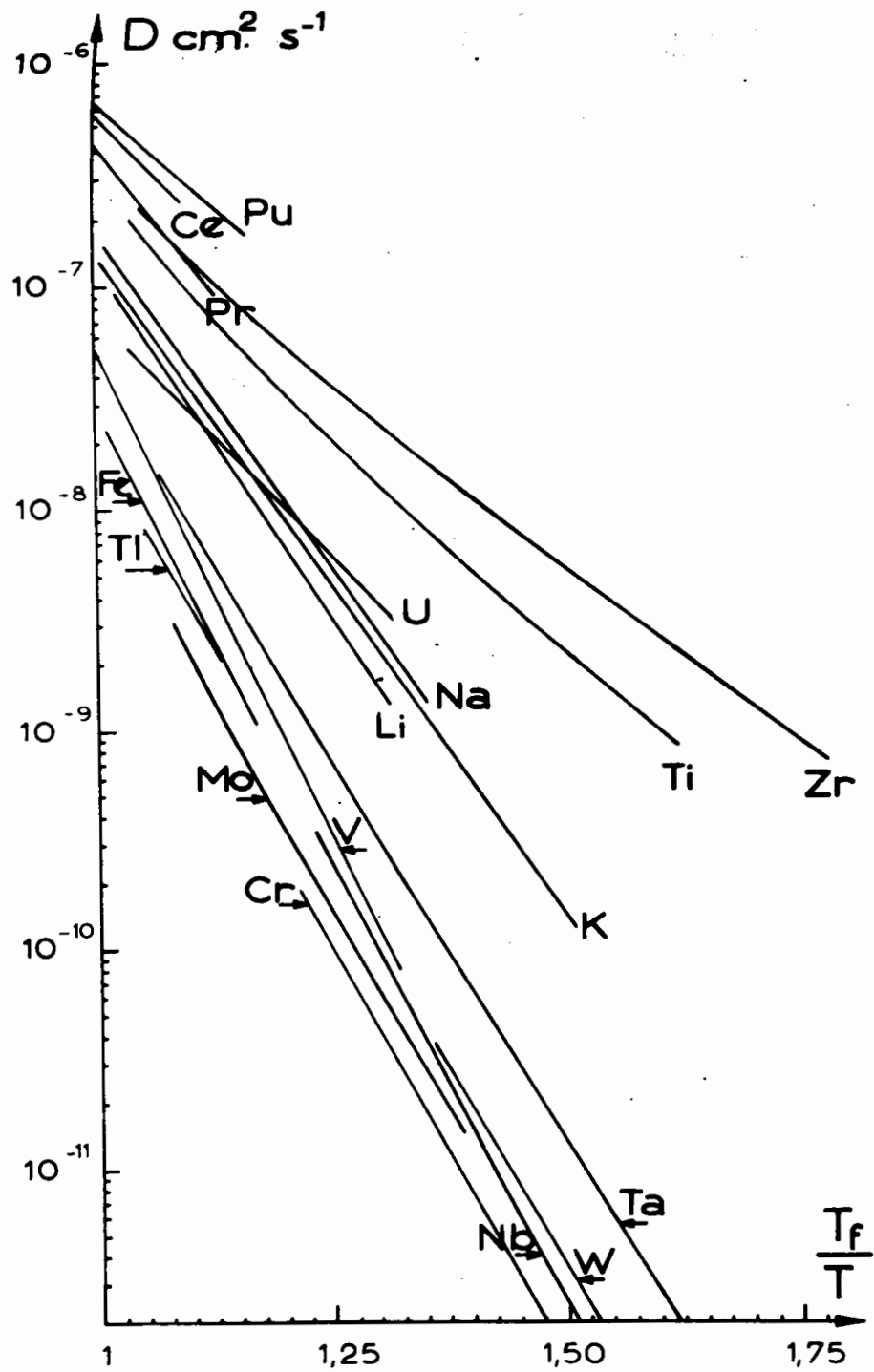


Fig3 AUTODIFFUSION DANS LES METAUX CC

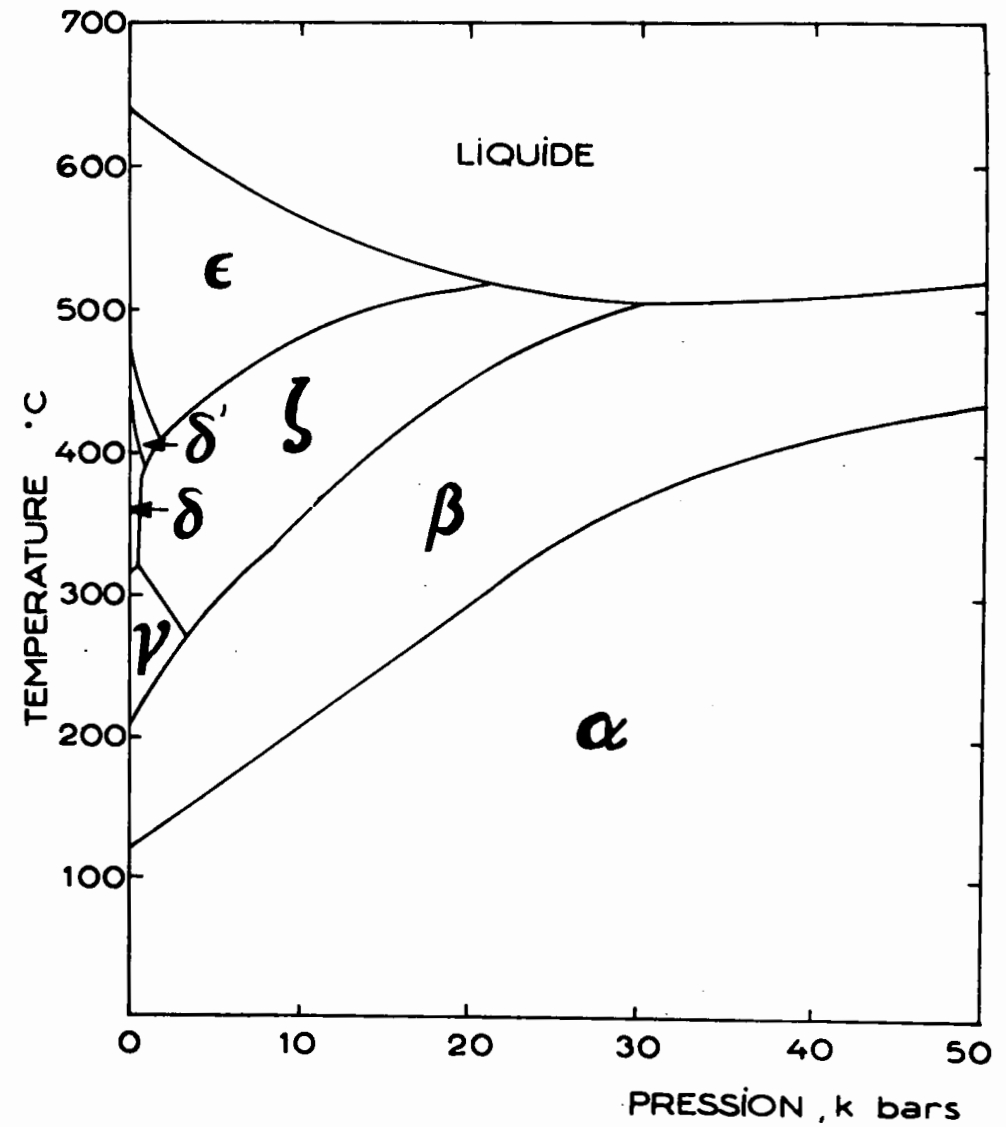


Fig4 DIAGRAMME PRESSION TEMPERATURE DU PLUTONIUM

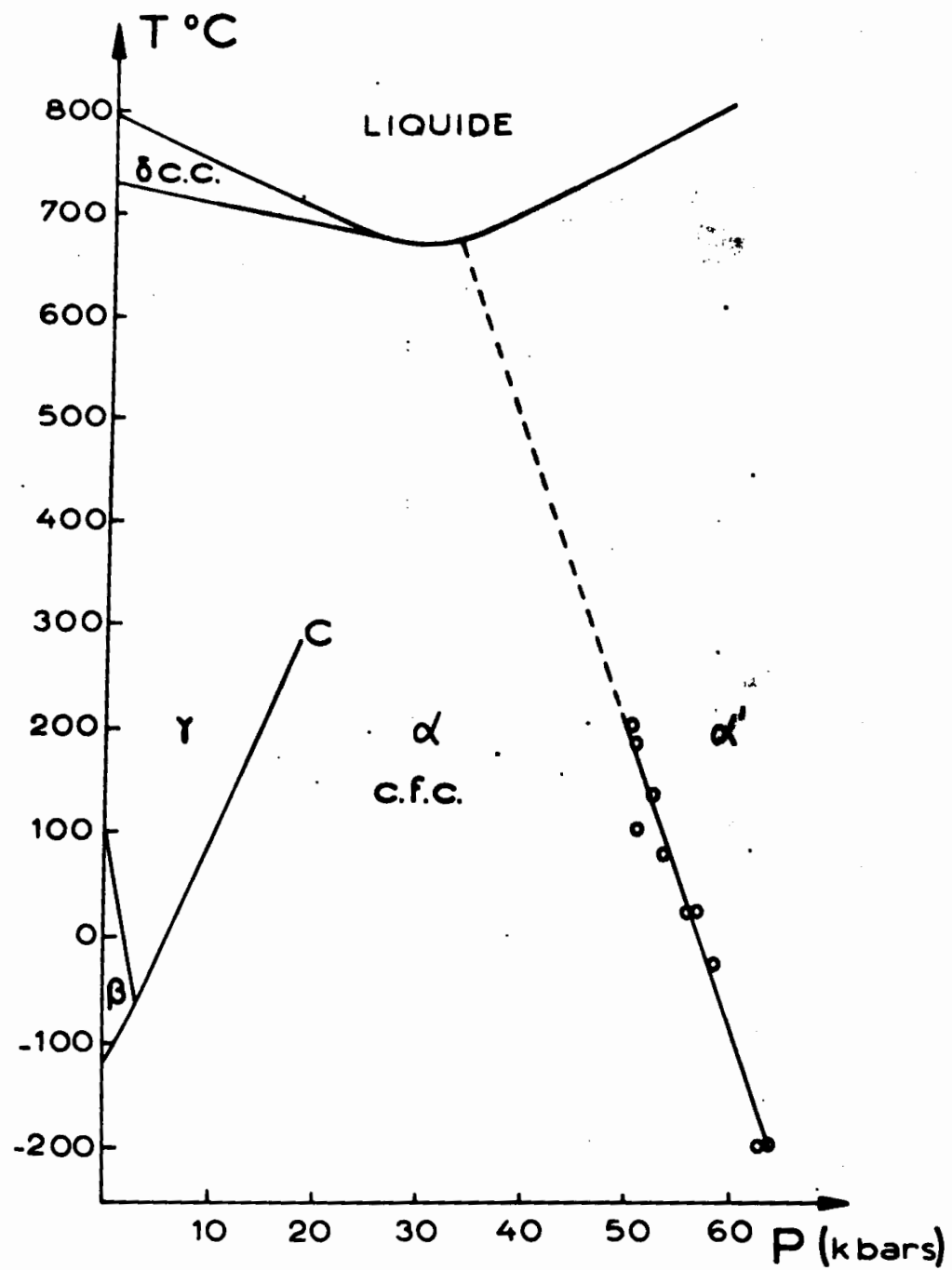


Fig5 DIAGRAMME PRESSION  
TEMPERATURE DU CERIUUM

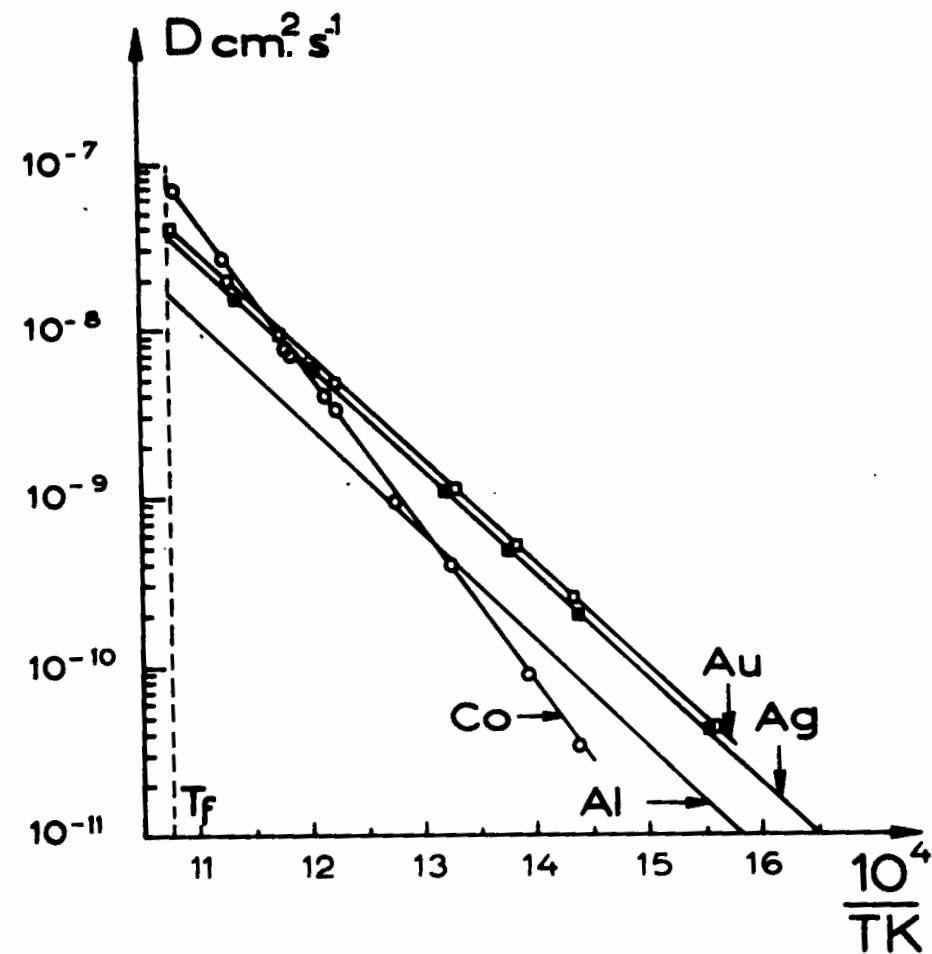


Fig6  
HETERODIFFUSION DANS L'ALUMINIUM

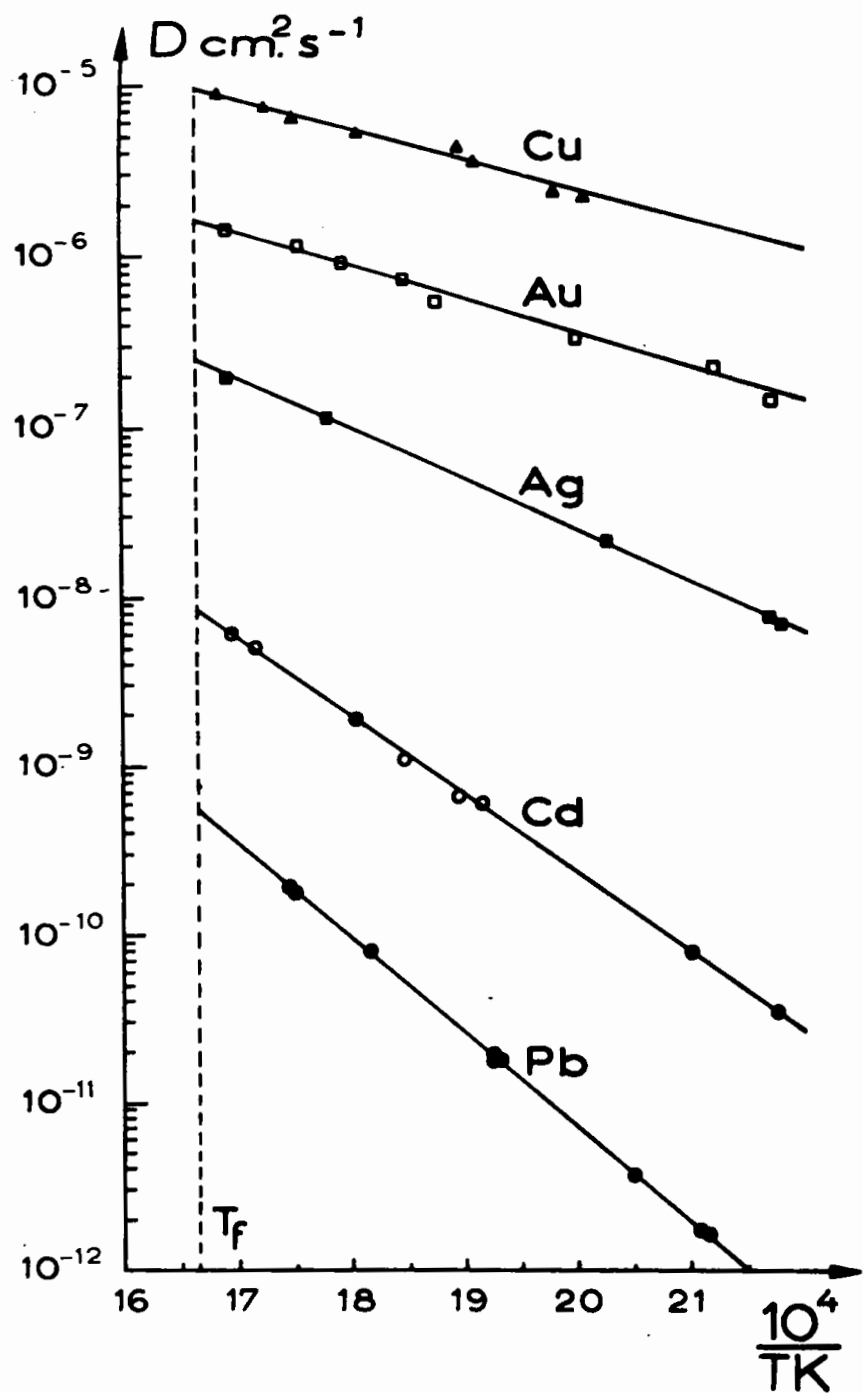


Fig 7  
HETERODIFFUSION DANS LE PLOMB

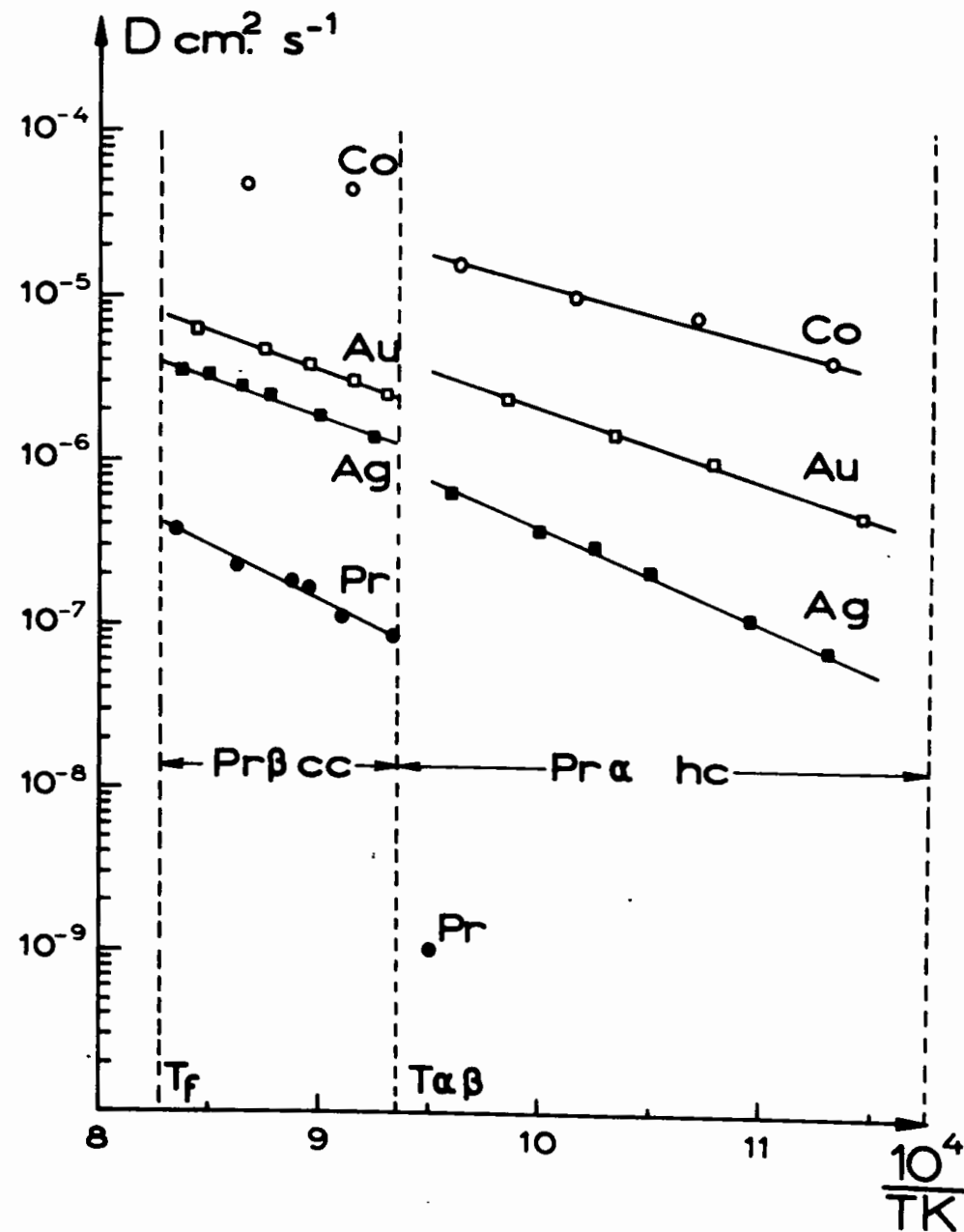


Fig 8  
HETERODIFFUSION DANS LE PRASEODYME

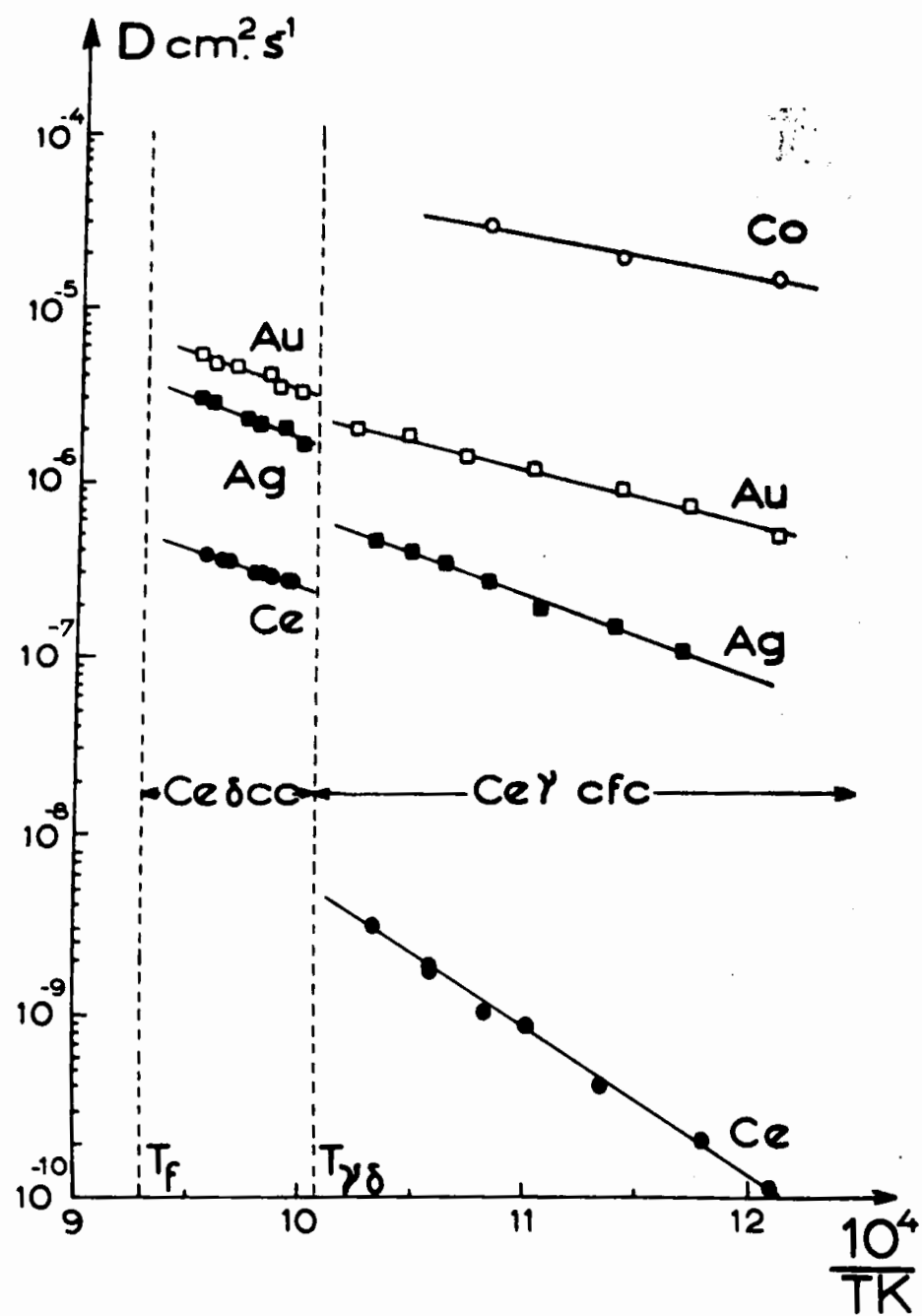


Fig9  
HETERODIFFUSION DANS LE CERIUM

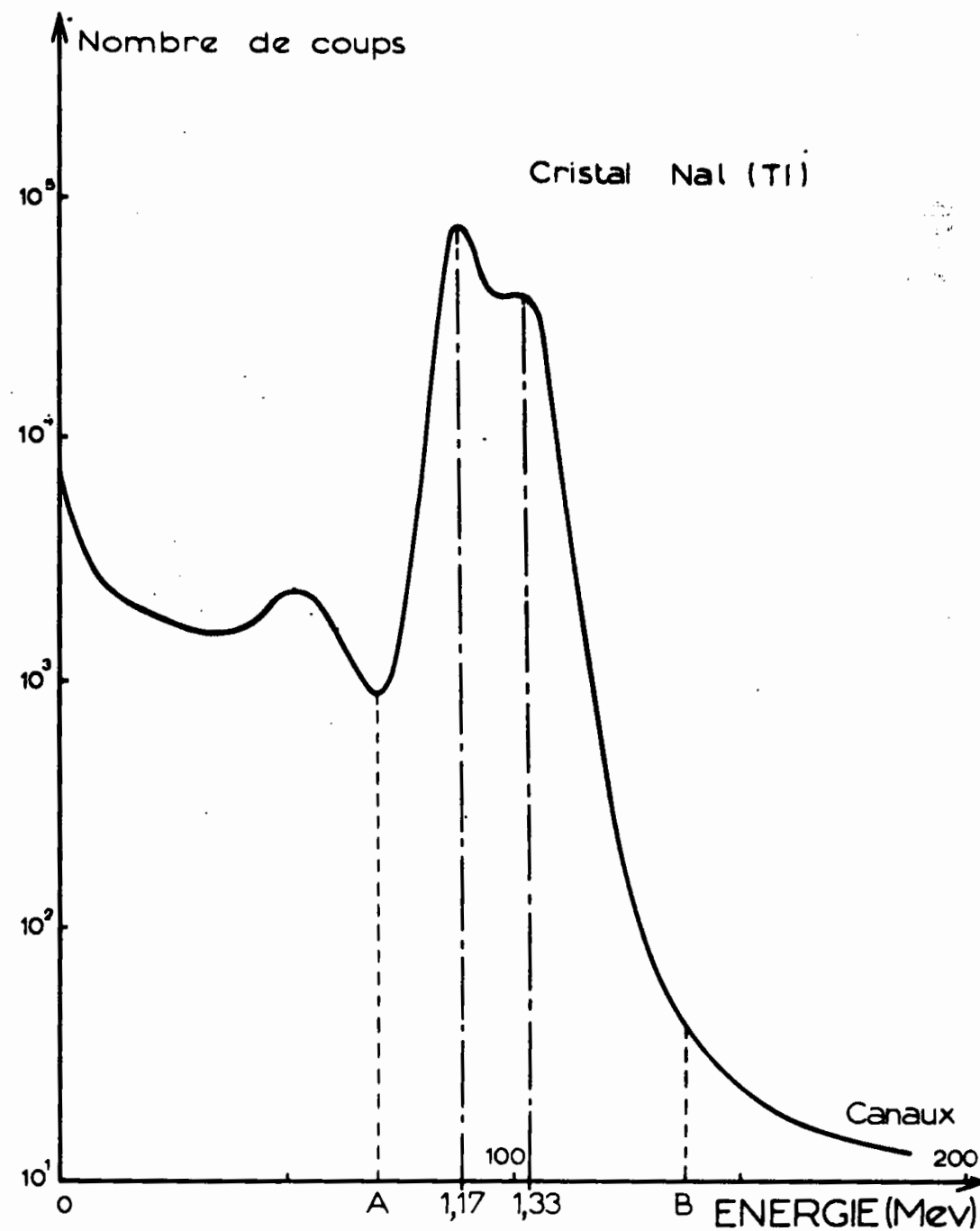


Fig10 SPECTRE D'EMISSION  $\gamma$   
DU COBALT 60

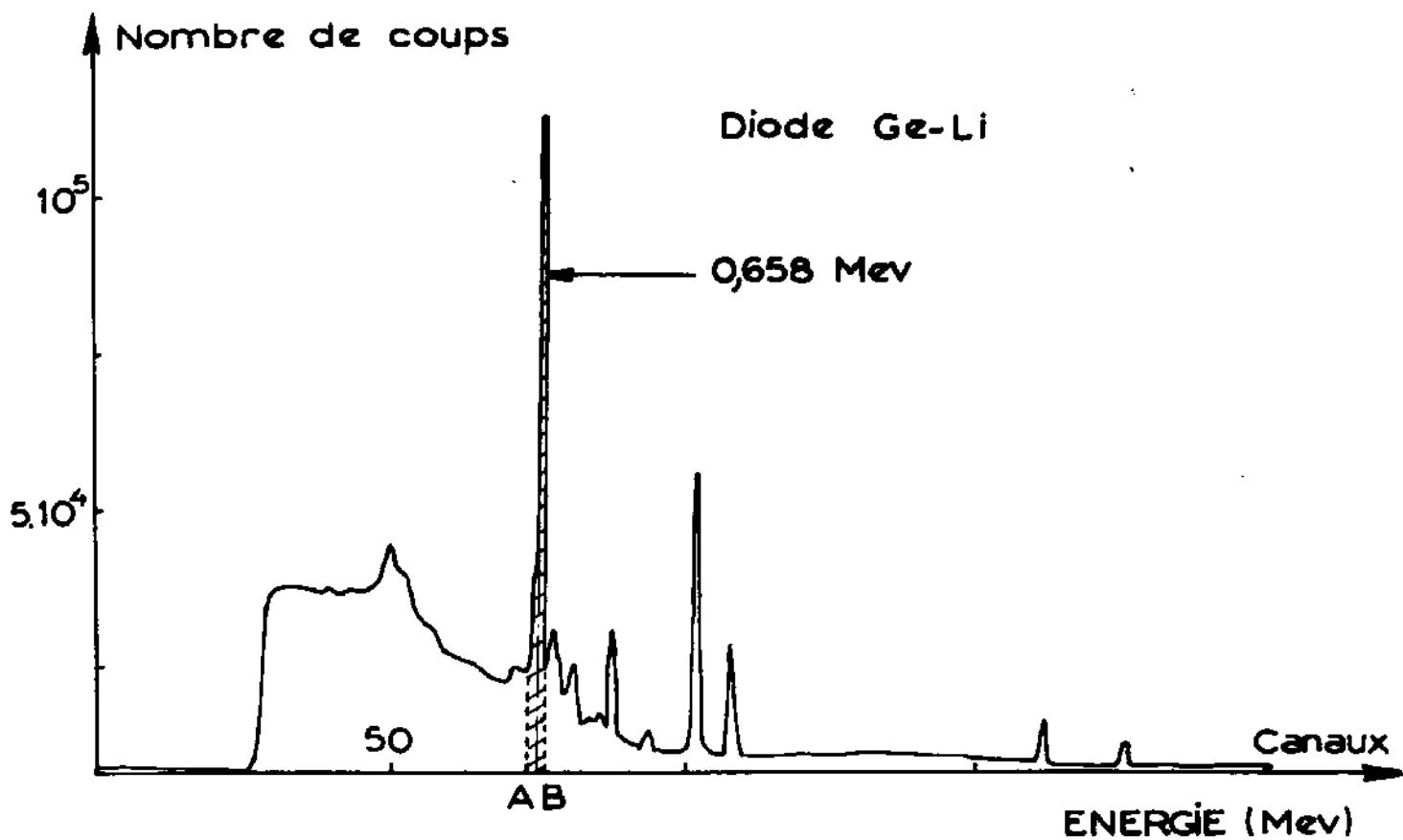


Fig.11 SPECTRE D'EMISSION  $\gamma$  DE L'ARGENT 110m

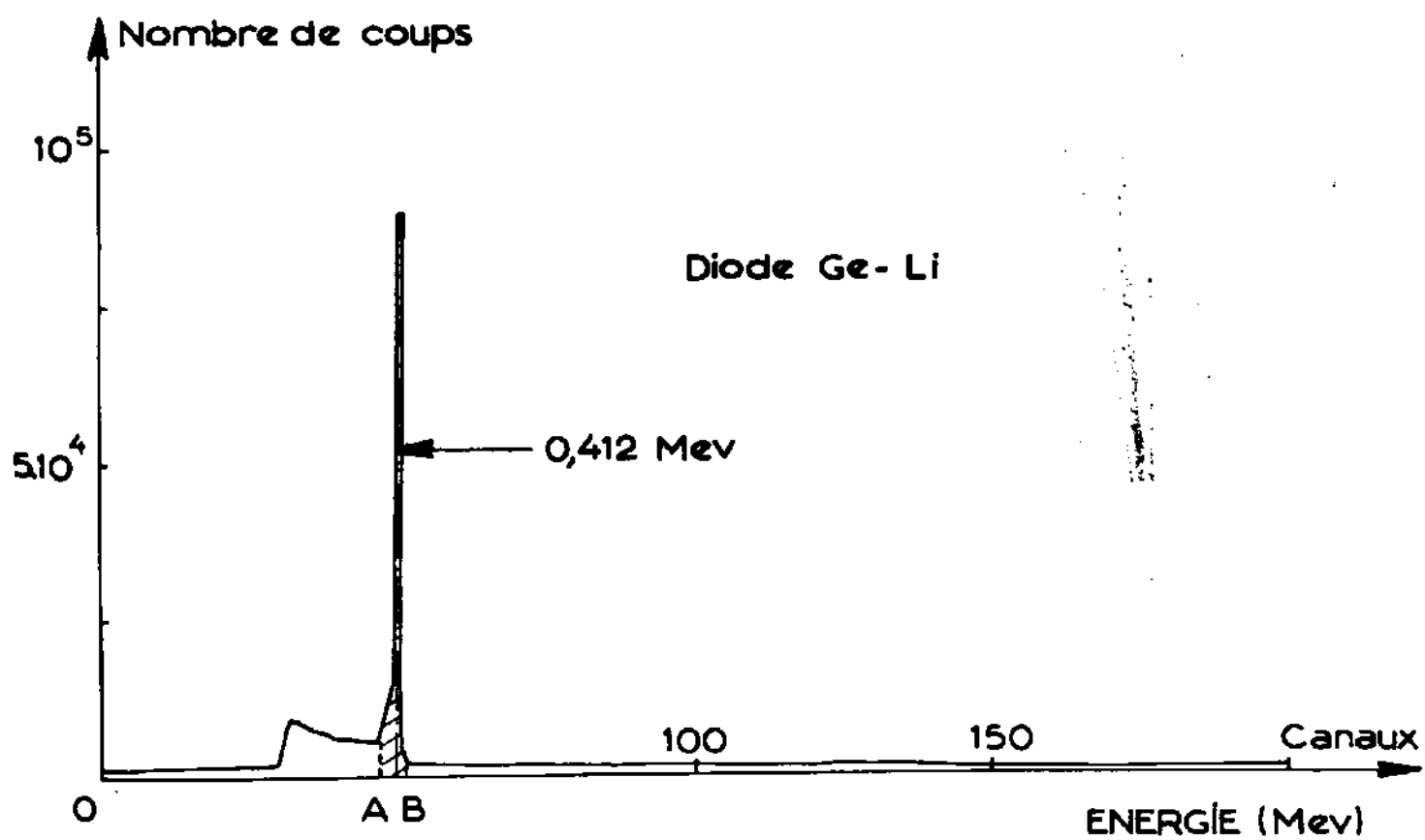


Fig.12 SPECTRE D'EMISSION  $\gamma$  DE L'OR 198

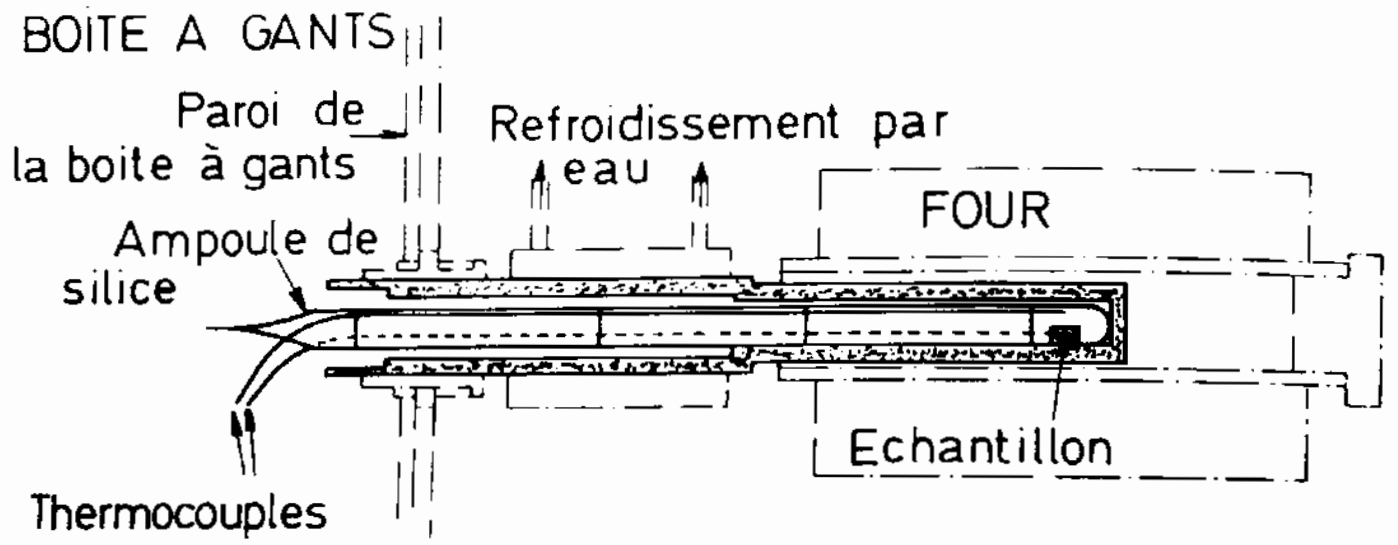
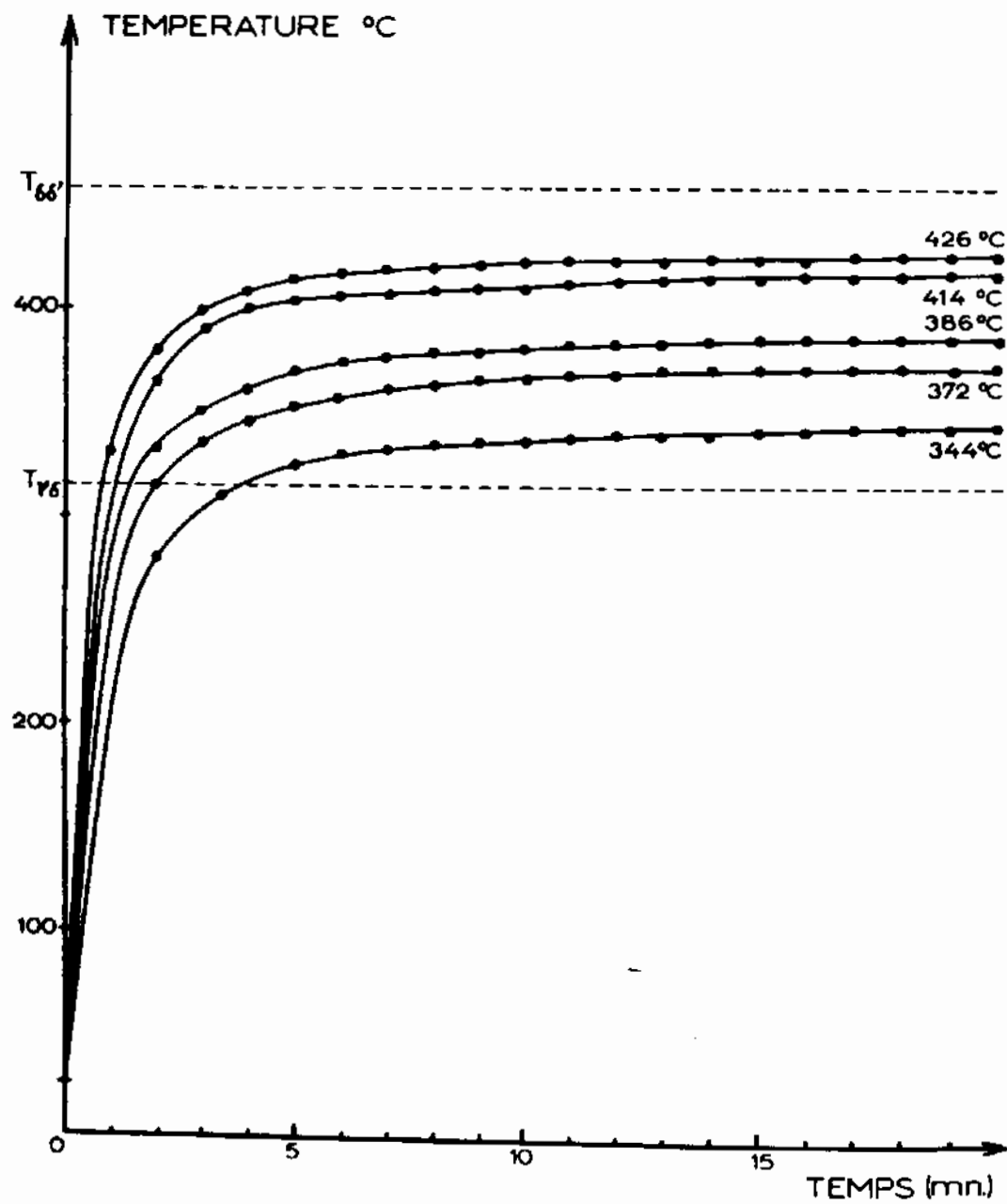


Fig13 MONTAGE UTILISE POUR LES RECUITS EN AMPOULES



RECUITS DE DIFFUSION EN AMPOULES  
 HETERODIFFUSION Co / Pu δ

Fig14



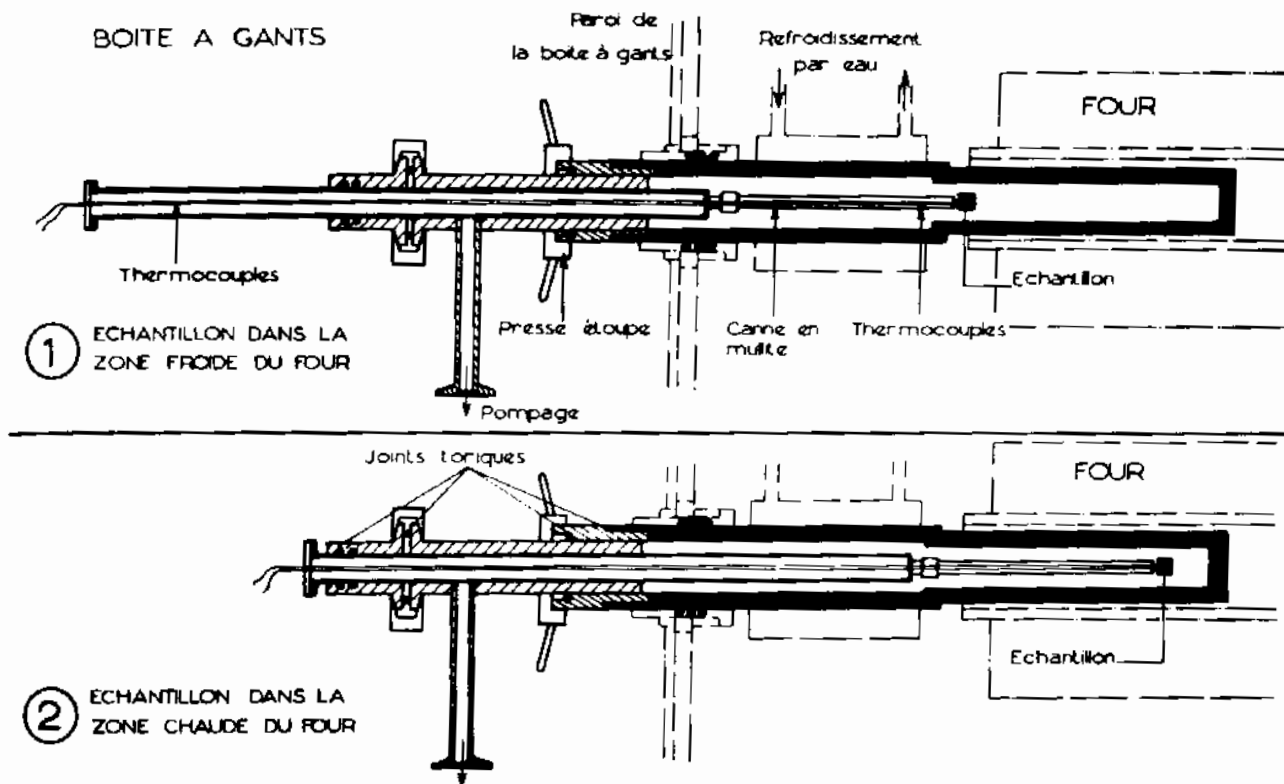
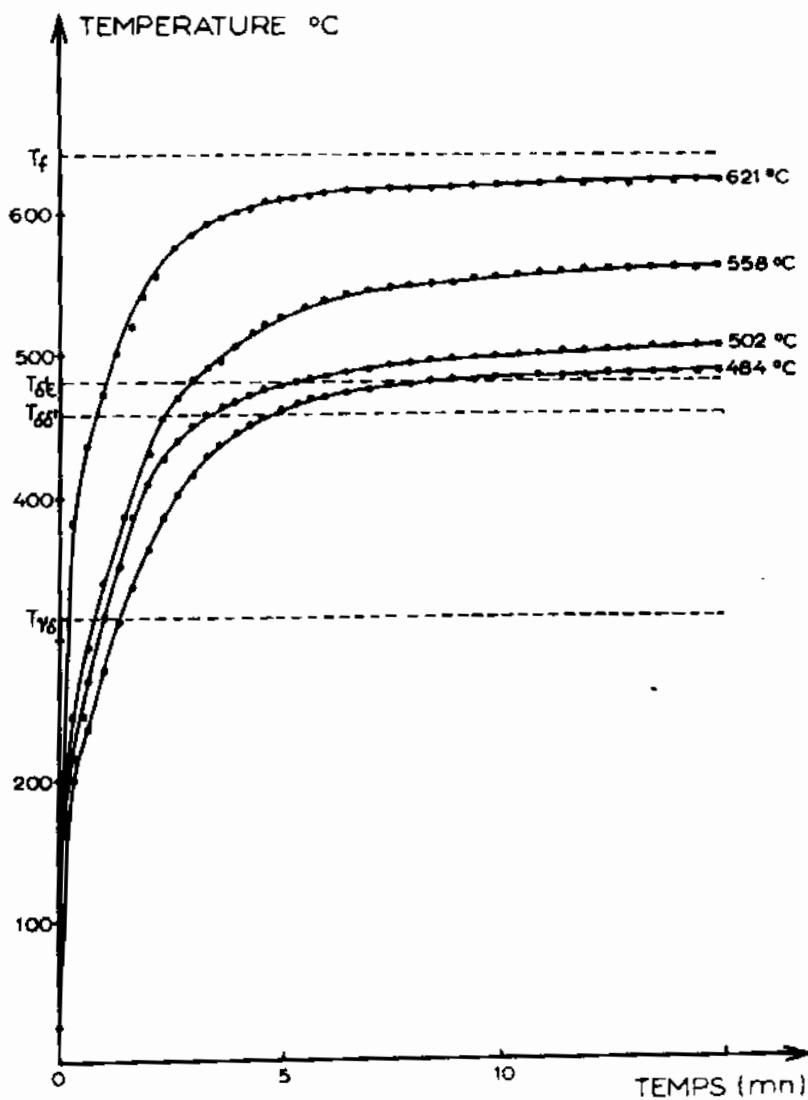


Fig 15 SYSTEME DE TRANSLATION DES ECHANTILLONS DE PU POUR RECUITS DE COURTES DUREES



RECUIITS DE DIFFUSION SOUS ARGON  
HETERODIFFUSION Co / Pu ∈

Fig 16

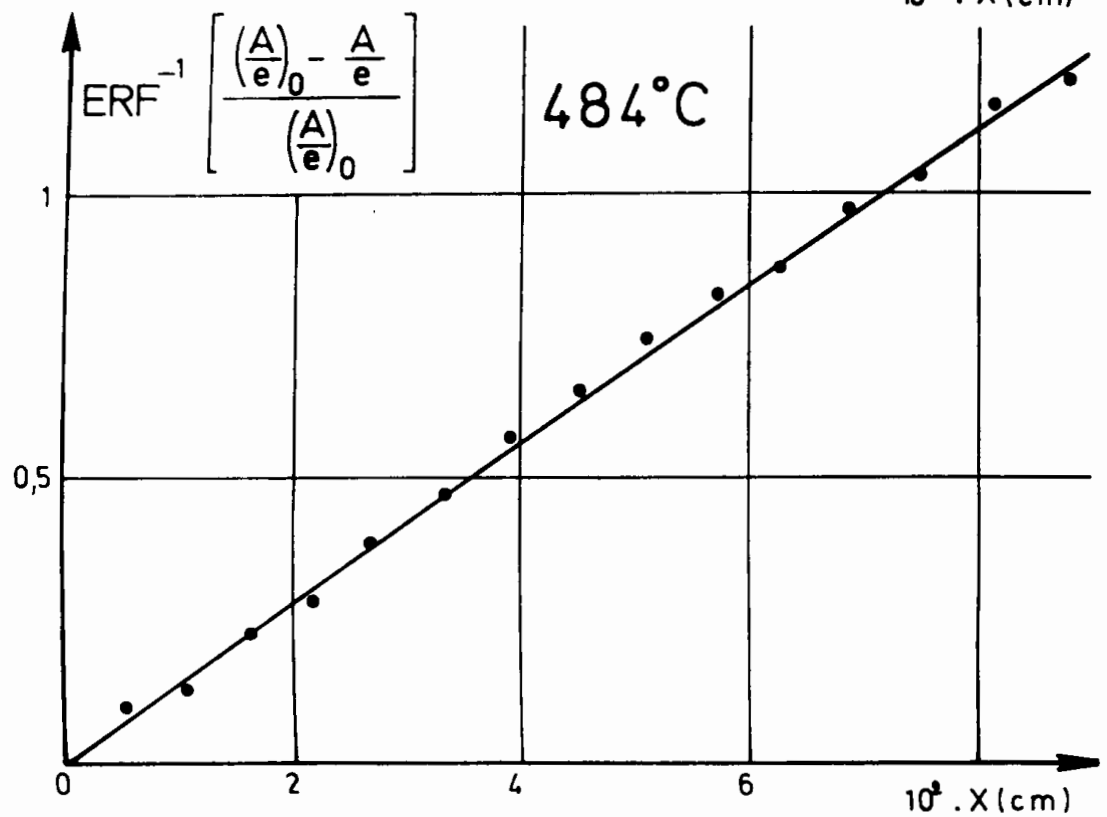
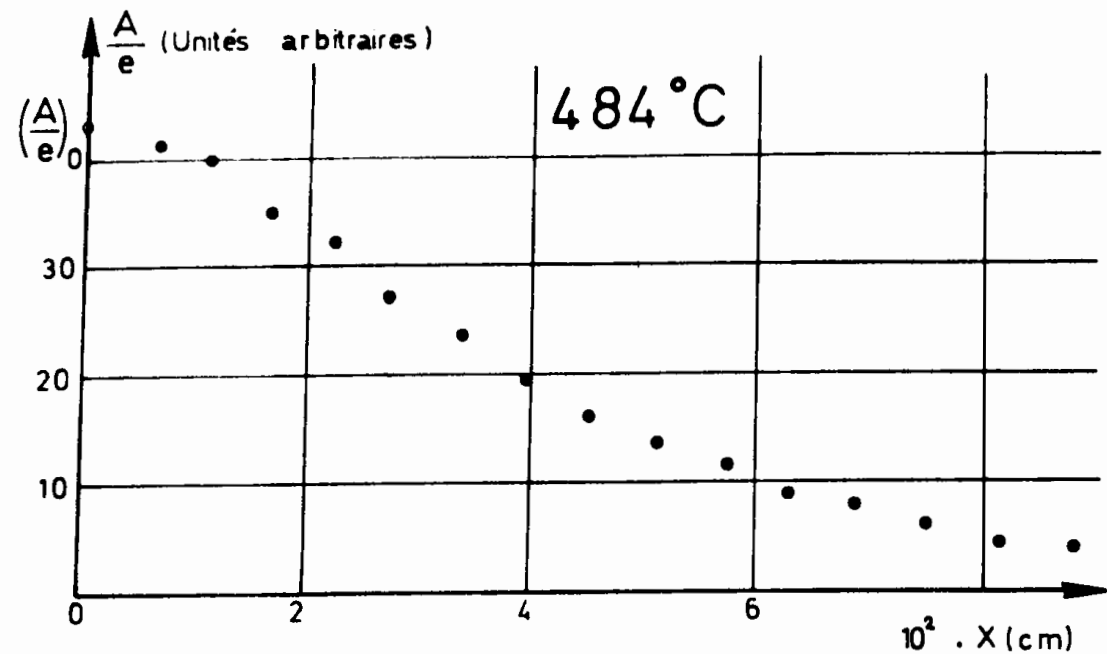


Fig 21 HETERODIFFUSION DU COBALT  
DANS LE PLUTONIUM  $\epsilon$

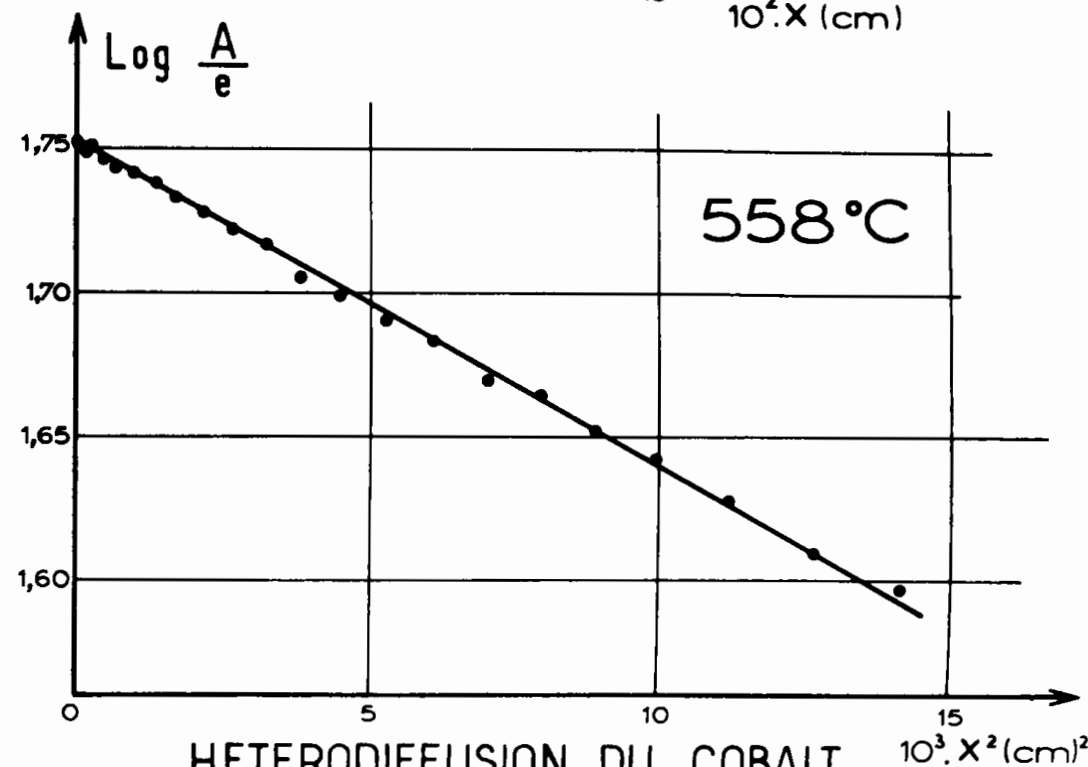
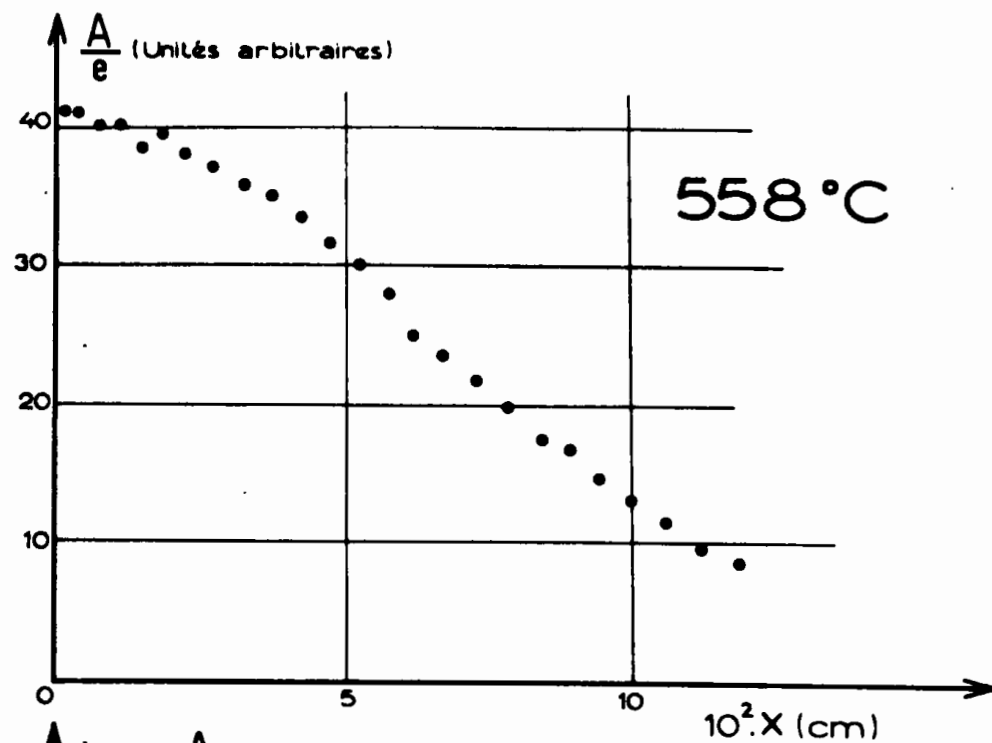


Fig 22 HETERODIFFUSION DU COBALT  
DANS LE PLUTONIUM  $\epsilon$

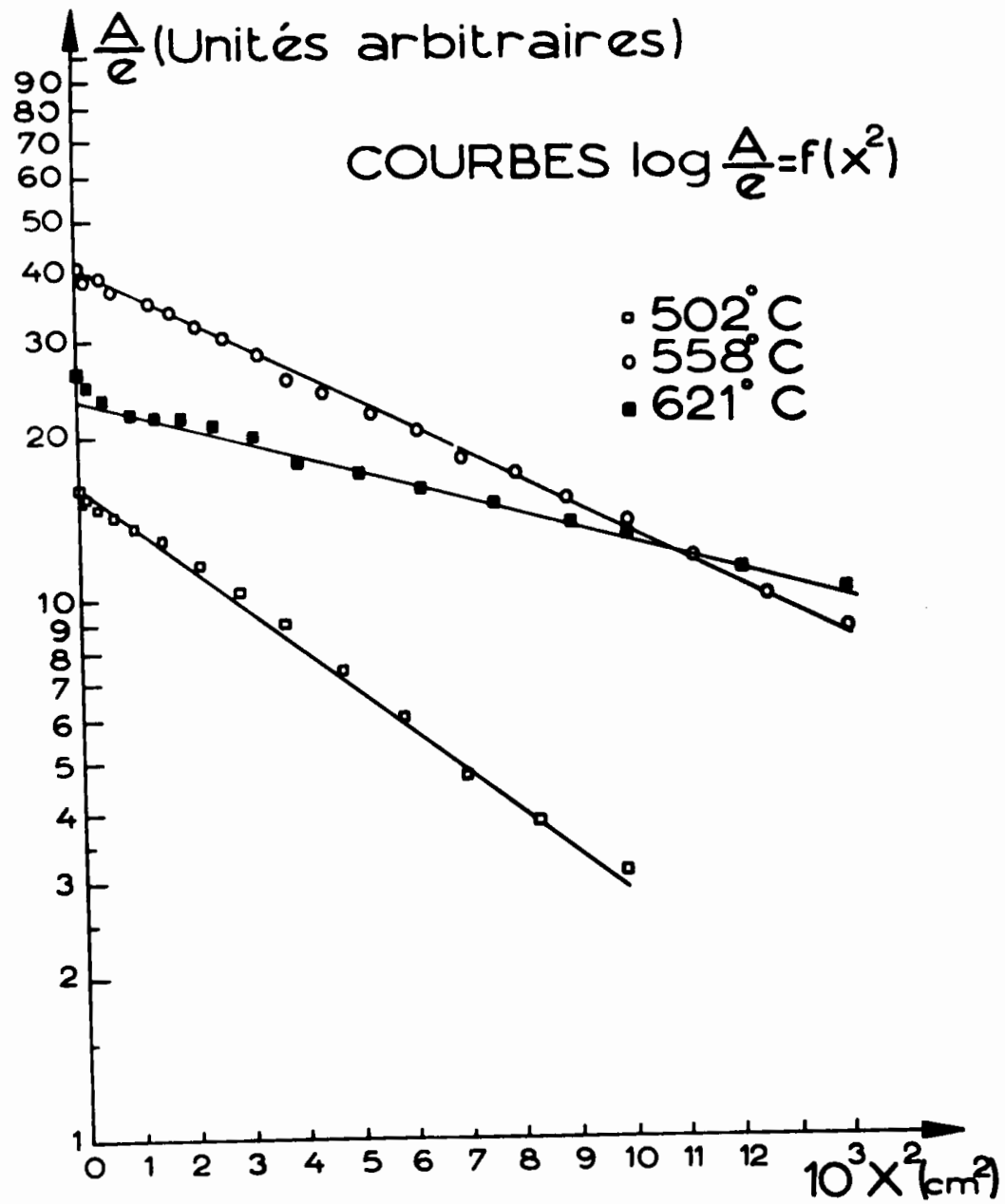


Fig 23

HETERODIFFUSION DU COBALT  
DANS LE PLUTONIUM  $\epsilon$

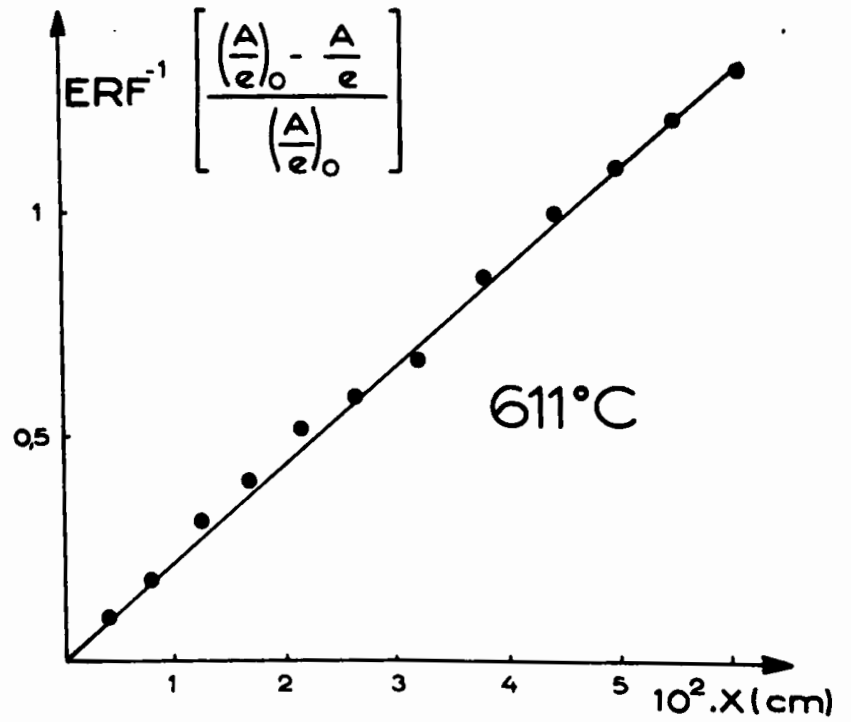
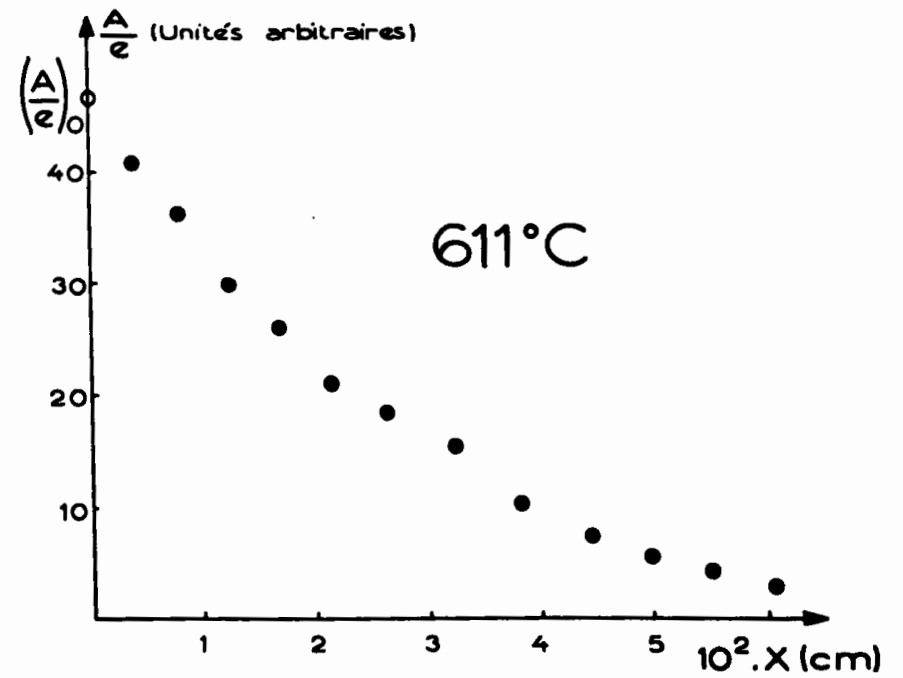


Fig 24

HETERODIFFUSION DE L'ARGENT  
DANS LE PLUTONIUM  $\epsilon$

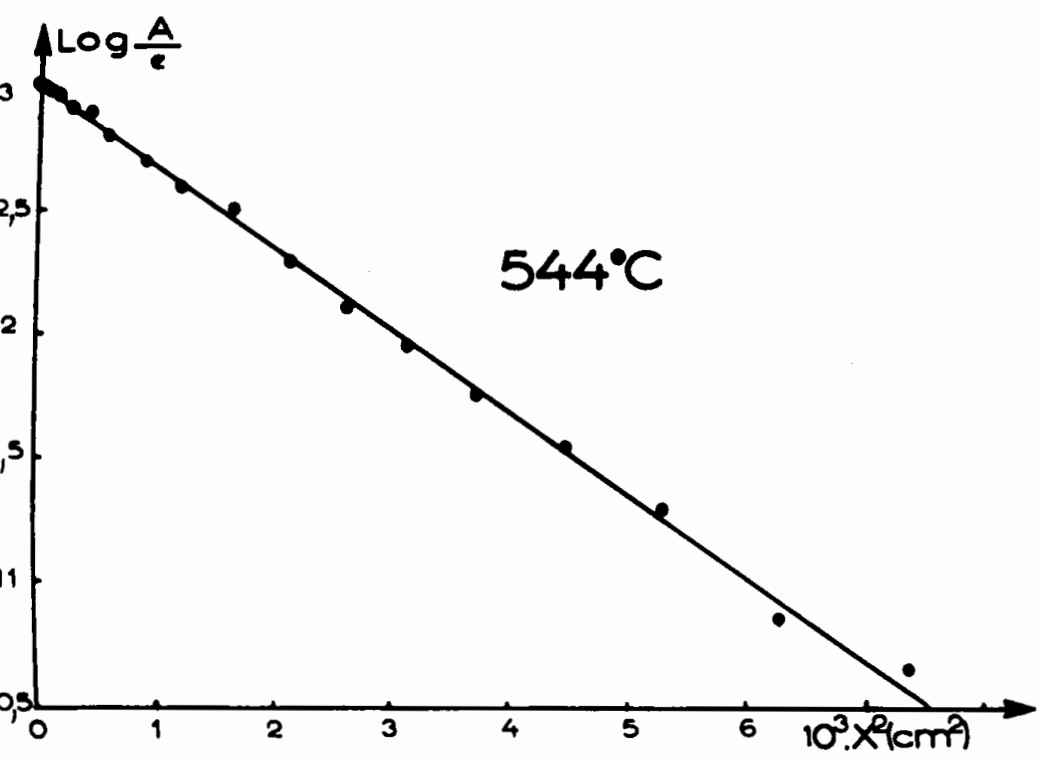
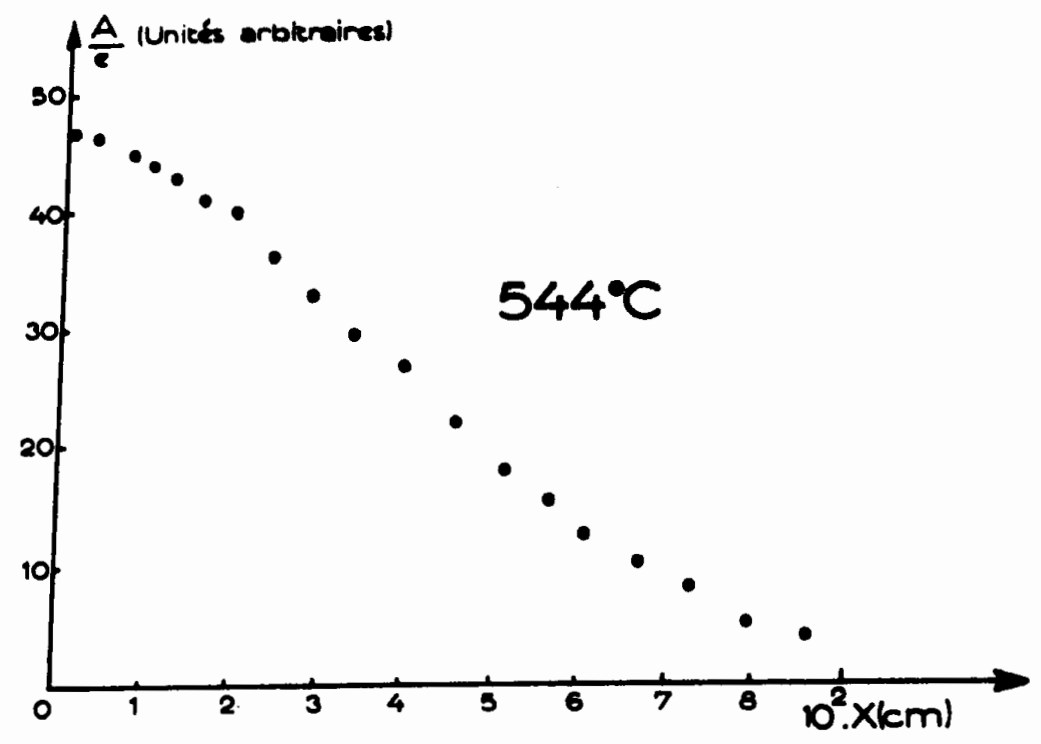


Fig25 HETERODIFFUSION DE L'OR  
DANS LE PLUTONIUM  $\epsilon$

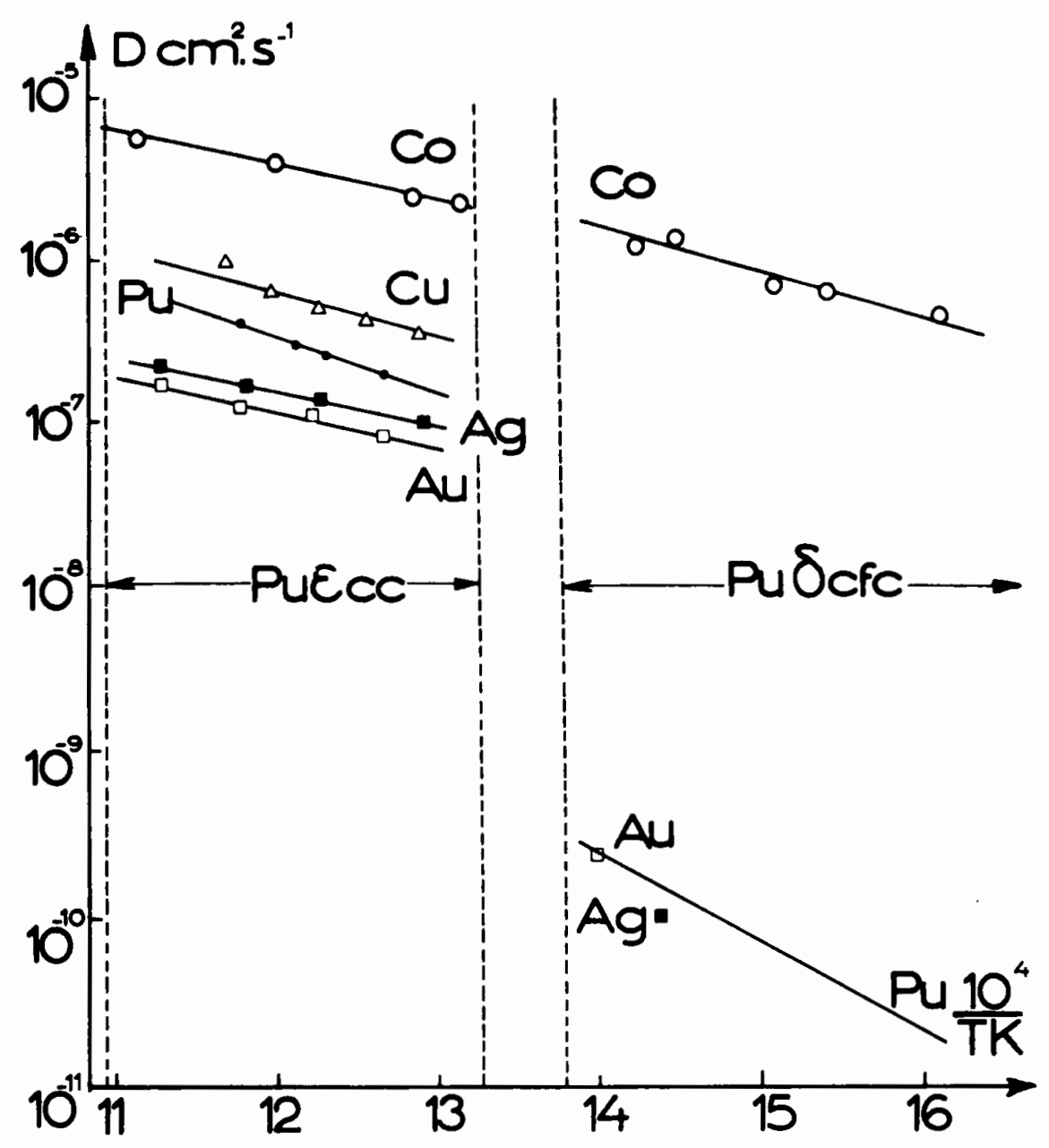


Fig26 HETERODIFFUSION  
DANS LE PLUTONIUM



Vu et approuvé  
ORSAY, le 28 juin 1975

Les Membres du Jury

Jein B. Gellen  
J. Dabat J. P. Dubouché J. Teyssie  
J. L. Laffont