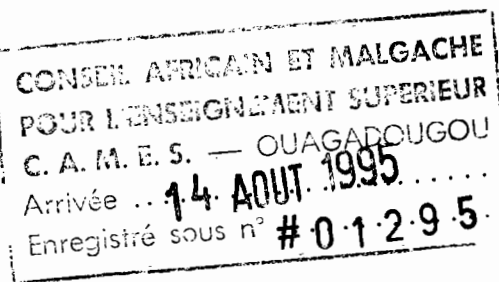


THESE

présentée



A LA FACULTE DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

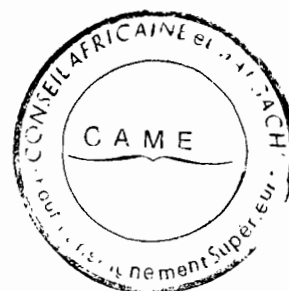
DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Anthime DANKOU



DIFFUSION CORRELEE DES ATOMES SOLUTE ET DES LACUNES
DANS LE CHAMP DE CONTRAINTES D'UNE DISLOCATION

Soutenu le 24 juin 1980 devant la commission d'examen

Président

J. DE FOUQUET

Membres Invités

O. DIMITROV

J. C. JOUSSET

Examineurs

J. CAISSO

J. GRILHE

J. P. RIVIERE

Cette étude a été réalisée au laboratoire de Métallurgie Physique de la Faculté des Sciences de Poitiers. Plusieurs personnes y ont apporté leur contribution. M. P. BEAUCHAMP s'est particulièrement intéressé aux calculs de la méthode de Monte-Carlo, M. J.P. RIVIERE, aux expériences d'irradiation ; Mme J. GUILLOT a été d'une disponibilité de tous les instants. J'espère qu'ils retireront satisfaction de l'aboutissement même de ce travail. Je leur adresse ma grande reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. GRILHE a été le directeur de cette thèse. Nous avons eu avec lui, d'incessantes discussions. Ses nombreuses idées et suggestions ont éclairé le cours de notre étude. Il voudra bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur J. de FOUQUET, Directeur de l'E.N.S.M.A, s'est soustrait à ses nombreuses occupations pour s'intéresser à ce travail et a accepté la présidence du jury. Je lui en suis profondément reconnaissant.

Je remercie vivement Monsieur O. DIMITROV, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour l'honneur qu'il m'a fait en s'intéressant à cette étude et en faisant partie du jury, et également Monsieur J.C. JOUSSET, Ingénieur au C.E.A., qui a aussi bien voulu accepter d'en être rapporteur.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur CAISSO qui a bien voulu faire partie du jury et qui a accepté la charge de rapporteur de cette thèse.

De nombreux chercheurs et techniciens m'ont apporté une aide constante. Je me permettrai de citer quelques uns : Messieurs M. GROSBRAS et H. DESOINTRE au service ordinateur, A. GUILLON qui a assuré la reproduction des courbes et Madame M.H. BIZARD qui a eu la tâche un peu pénible de la frappe de cette thèse. Je les remercie tous sincèrement.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION

RAPPELS

| | |
|--|---|
| I - La théorie de COTTRELL et BILBY | 1 |
| II - L'apport de HARPER | 3 |
| III - La résolution de HAM | 3 |
| IV - Les travaux de BULLOUGH et NEWMAN | 4 |
| 1°) Effet des variations de pression sur le processus de diffusion | 6 |
| 2°) Effet dû à la saturation du champ de contraintes de la dislocation | 6 |
| 3°) Effet dû à la précipitation simultanée des lacunes. | 7 |
| V - Le gradient de diffusion de BIRNBAUM, EYRE et DROTNING | 8 |

CHAPITRE I

ELIMINATION DES LACUNES EN SURSATURATION DANS L'ALUMINIUM PUR

| | |
|--|----|
| I - Elimination des lacunes en l'absence de dislocations | 11 |
| I-1 - Cinétique d'élimination des lacunes trempées | 11 |
| I-2 - Conditions expérimentales | 12 |
| I-2-1 - Echantillons et traitements thermiques | 12 |
| I-2-2 - Les mesures de résistivité | 12 |
| I-3 - Résultats expérimentaux | 13 |
| II - Elimination des lacunes sur les dislocations | 14 |
| II-1 - Cinétique des revenus isothermes et détermination de l'énergie de migration | 14 |
| II-2 - Conditions expérimentales | 16 |
| II-3 - Résultats expérimentaux | 17 |
| III - Comparaison entre les deux types d'élimination | 18 |

CONCLUSION

18

CHAPITRE II

ÉLIMINATION DES LACUNES EN SURSATURATION DANS LE CAS D'UN ALLIAGE

| | |
|---|----|
| | 20 |
| I - Elimination des lacunes en l'absence de dislocations dans l'Al-Cu | 20 |
| I-1 - Cinétique d'élimination des lacunes trempées | 20 |
| I-2 - Conditions expérimentales | 21 |
| I-3 - Résultats expérimentaux | 22 |
| II - Elimination des lacunes sur les dislocations dans l'Al-Cu | 23 |
| II-1 - Précipitation du cuivre et des lacunes sur les dislocations dans le phénomène P.L.C. | 24 |
| II-1-1 - Conditions d'existence du phénomène P.L.C | 24 |
| II-1-2 - Conditions expérimentales | 26 |
| II-1-2-1 - Eprouvettes et traitements thermiques | 26 |
| II-1-2-2 - Essais de traction | 26 |
| II-1-3 - Résultats expérimentaux | 27 |
| II-2 - Effet " $\Delta\sigma$ " | 28 |
| II-2-1 - Principe de l'effet " $\Delta\sigma$ " | 28 |
| II-2-2 - Conditions expérimentales | 29 |
| II-2-3 - Résultats expérimentaux | 30 |
| II-2-3-1 - Influence du temps de vieillissement | 30 |
| II-2-3-2 - Influence de la température de vieillissement | 31 |
| CONCLUSION | 32 |
| II-3 - Elimination des lacunes sur les dislocations dans l'Al-Cu dilué | 33 |
| II-4 - Influence de la concentration du soluté | 34 |
| II-5 - Comparaison entre les deux types d'élimination et discussion | 35 |
| II-5-1 - Cinétique et Energie | 35 |
| II-5-2 - Restauration isochrone des lacunes | 35 |
| II-5-3 - Discussion | 36 |
| CONCLUSION | 38 |

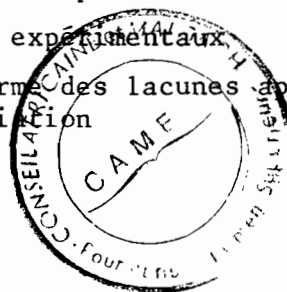
CHAPITRE III

MISE EN ÉVIDENCE DES DIFFÉRENTS FACTEURS QUI

INTERVIENNENT

39

| | |
|---|----|
| I - La thermodynamique des processus irréversibles | 39 |
| Discussion | 47 |
| II - Utilisation des "forces motrices" | 50 |
| Discussion | 56 |
| III - Importance de la concentration en soluté dans la matrice et possibilité d'une sursaturation de la dislocation | 59 |
| III-1 - Elimination isochrone des lacunes après écrouissage et irradiation | 59 |
| III-1-1 - Dispositifs expérimentaux | 60 |
| III-1-2 - Résultats expérimentaux | 61 |
| III-2 - Restauration isotherme des lacunes après écrouissage suivi d'irradiation | 64 |
| CONCLUSION | 66 |



CHAPITRE IV

SIMULATION DE LA DIFFUSION DES LACUNES PAR LA MÉTHODE

DE MONTE CARLO

67

| | |
|--|----|
| I - Mécanisme du calcul | 68 |
| I-1 - Choix de la cellule | 68 |
| I-2 - Introduction des lacunes et des atomes de Cu dans la cellule | 69 |
| I-3 - Les probabilités de saut | 69 |
| I-4 - Migration des lacunes | 70 |
| I-5 - Sous-programmes | 70 |
| II - Résultats | 71 |
| II-1 - Elimination des lacunes en l'absence de dislocation | 71 |
| II-1-1 - Détermination des énergies de migration | 71 |
| II-1-2 - Nature de la liaison lacune-cuivre | 73 |
| II-1-3 - Discussion sur le choix des énergies E_{m1} et E_{m2} égales à E_{m0} | 74 |

| | |
|--|------|
| II-2 - Elimination des lacunes sur les dislocations | 76 |
| II-1-2 - Dans l'Al pur | 76 |
| II-2-2 - Dans l'alliage | 76 |
| CONCLUSION | 77 |
| <u>CONCLUSION</u> | 79 |
| Tableau des alliages utilisés et des traitements subis | 82 |
| <u>ANNEXE I</u> | |
| Conditions d'existence du phénomène P.L.C. | A.1 |
| Première condition | A.1 |
| Deuxième condition | A.4 |
| Exemple d'étude dans l'AU 4% refroidi lentement dans le four | A.6 |
| <u>ANNEXE II</u> | |
| Expressions des coefficients d'autodiffusion en fonction des coefficients phénoménologiques | A.9 |
| <u>ANNEXE III</u> | |
| Flux d'atomes et de lacunes créés par les forces motrices | A.13 |
| 1° Equation d'Einstein | A.13 |
| 2° Expression du déplacement quadratique moyen $\langle X^2 \rangle$, du déplacement atomique moyen $\langle X \rangle$ et du flux J en présence de forces motrices | A.14 |
| <u>ANNEXE IV</u> | |
| Variation des facteurs thermodynamiques en fonction des fractions atomiques | A.19 |

BIBLIOGRAPHIE

I N T R O D U C T I O N

La précipitation, sur les dislocations, de défauts ponctuels en sursaturation créés soit par trempe, soit par irradiation ou déformation plastique pose un certain nombre de problèmes dans la recherche de sa compréhension surtout en ce qui concerne la cinétique. Des travaux théoriques menés dans les métaux purs ont montré que dans cette étude, il faut non seulement tenir compte de facteurs comme la concentration des défauts ou la densité des dislocations mais aussi de phénomènes locaux auxquels la migration des défauts donne naissance. Mais il existe très peu de résultats expérimentaux illustrant les conclusions de ces travaux. Lorsqu'il s'agit des alliages, la présence des atomes solutés introduit des facteurs nouveaux ou suscite d'autres phénomènes. Si l'on considère la forme générale $C/C_0 = \exp(-Pt^m)$ de l'équation de diffusion en présence de dislocations :

$$\dot{C} = D \nabla^2 C + D \frac{\nabla(C \nabla W)}{kT} \quad [1]$$

où C est la concentration des défauts au temps t , P une constante qui dépend du coefficient de diffusion D et W , le potentiel d'interaction dislocation-défaut ponctuel, on a remarqué, dans des travaux récents, que si, dans un métal comme l'Al on trouve $m = 1/2$ en accord avec ce qui est théoriquement prévu, l'on obtient des valeurs inférieures à 0,5 dans l'Al-Mg (1) et l'Al-Cu (2). D'autre part si l'énergie de migration des lacunes est de l'ordre de 0,55 eV en l'absence de dislocations dans l'Al pur (3,4 et 5), on détermine, en présence de dislocations, dans les alliages, des valeurs inférieures : 0,35 eV dans l'Al-Mg à 4% (1), 0,41 eV dans l'Al-Cu 0,4% (2). La migration de la lacune, lorsque sont en présence la dislocation et les atomes solutés, présente donc des caractères particuliers. Quels sont les facteurs, autres que ceux déjà pris en considération dans les métaux purs, qui interviennent alors ? Quel est, dans ce cas, le processus de la diffusion ? Le comportement observé dans les alliages d'Al, par exemple, est-il général à tous les alliages en substitution ? Telles sont les questions auxquelles ce travail a essayé d'apporter des réponses.

Nous avons dans une première partie rappelé les différentes solutions apportées à l'équation [1] et les mécanismes que nous avons été amenés à envisager lorsqu'on se trouve dans le champ de contraintes d'une dislocation.

Afin de mettre en évidence le rôle des dislocations dans la diffusion dans le métal pur nous avons étudié l'élimination des lacunes en sursaturation en l'absence et en présence de dislocations dans l'Al pur ; c'est l'objet du chapitre I.

Le chapitre II est consacré à l'étude de cette élimination dans les alliages Al-Cu sans dislocations et avec dislocations ; dans ce dernier cas nous avons utilisé trois techniques différentes pour déterminer les énergies de migration : en plus de la résistivité, le phénomène Portevin-Le Châtelier et l'effet " $\Delta\sigma$ " qui, contrairement à la résistivité, ne se prêtent pas à l'étude du métal pur ou des alliages très dilués mais permettent celle des concentrés. De plus, en dépit du fait que ces différentes techniques ne présentent pas la même sensibilité au phénomène étudié, elles conservent néanmoins le même comportement à l'énergie de migration.

Dans le chapitre III nous avons montré, par la thermodynamique, des processus irréversibles (T.P.I) l'importance de la nature du soluté, sa concentration et comment les dislocations interviennent dans la diffusion.

La T.P.I a laissé entrevoir que les explications se trouvent au niveau des sauts élémentaires. Nous avons utilisé ces sauts élémentaires, au chapitre IV, dans la simulation du mécanisme de la diffusion par la méthode de Monte-Carlo dont les résultats confirment ceux obtenus expérimentalement.

R A P P E L S

Il fallait trouver à l'équation [1] la meilleure solution qui soit en accord avec les observations expérimentales. Etant donné la difficulté du problème on peut remarquer des étapes dans sa résolution : aux premières solutions ont succédé des apports d'amélioration ou des traductions plus mathématiques des conditions présentes. La façon de traiter le problème varie donc d'un auteur à l'autre.

I - LA THÉORIE DE COTTRELL ET BILBY

On peut, par exemple, négliger, dans le deuxième membre, le terme $\nabla^2 C$, qui a trait à la diffusion aléatoire. C'est ce que Cottrell et Bilby (6) ont fait en ne tenant donc pas compte des gradients de concentration mais seulement du "flux accéléré" dû à la force $-\nabla W$ d'interaction dislocation-défaut ponctuel : si l'on considère $W = \frac{A \sin \theta}{r}$ où A est une constante et le défaut ponctuel au point (r, θ) l'équation de diffusion pourra s'écrire :

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{L}{r^2} \left[\sin \theta \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right] \quad \text{avec } L = \frac{A}{kT}$$

L'intégrale de cette équation est : $C(r, \theta, t) = 0$ à l'intérieur d'une zone limitée par la courbe :

$$\frac{r^3}{2 \cos^3 \theta} \left[\frac{\pi}{2} - \theta - \frac{\sin 2\theta}{2} \right] = LDt$$

et $C(r, \theta, t) = C_0$ à l'extérieur de cette zone (C_0 = concentration uniforme initiale) cette intégrale est donc discontinue. Le nombre d'impuretés éliminées de la solution est donc

$$N(t) = C_0^{1/2} \int_0^{2\pi} r^2(\theta) d\theta$$

$$r^2(\theta) = \left[2LDt \right]^{2/3} \frac{\cos^2 \theta}{\left[\frac{\pi}{2} - \theta - \frac{\sin 2\theta}{2} \right]^{2/3}}$$

ce qui conduit à la loi bien connue :

$$N(t) = C_0 \ 3 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/3} (LD)^{2/3} t^{2/3}$$

Si par contre on prend le potentiel radial $W = -A/r$, l'équation de diffusion sera :

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{L}{r^2} \left(\frac{\partial C}{\partial r} - \frac{1}{r} C \right)$$

et aura pour intégrale :

$$C(r,t) = \frac{r C_0}{(r^3 + 3 LD t)^{1/3}}$$

qui non seulement, ne présente aucune discontinuité mais conduit à un nombre de défauts éliminés, au temps t , sur l'unité de longueur de dislocation :

$$N(t) = C_0 \ 3^{2/3} \pi (LD)^{2/3} t^{2/3}$$

qui n'est pas très différent de celui obtenu avec la forme angulaire du potentiel d'interaction. C'est pour ces raisons que l'on préfère la forme radiale pour l'étude de la vitesse d'élimination des défauts.

Si l'effet de taille du défaut ponctuel est sensiblement nul il peut seulement intervenir l'interaction $W = -B/r^2$ appelée interaction non homogène ; ce qui est le cas pour les lacunes dans certains métaux comme l'aluminium ou le fer. L'équation de diffusion est alors :

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{L_1}{r^3} \left(\frac{\partial C}{\partial r} - \frac{2}{r} C \right)$$

et permet d'avoir :

$$N(t) = C_0 \ 2 \sqrt{2} \ \pi (L_1 D)^{1/2} t^{1/2}$$

Dans un échantillon irradié aux neutrons il se crée une forte densité de dislocations et la plupart de ces dislocations sont de petites boucles de dislocations. Une méthode analogue à celle de Cottrel et Bilby permet d'avoir la fraction d'impuretés ayant migré au temps t sur les boucles (7)

$$F(t) = 0,38 \pi \ \rho_b \ (6\pi a^2 LDt)^{3/5}$$

où ρ_b est la densité des boucles et a , le rayon moyen d'une boucle.

La loi de Cottrel et Bilby, en $t^{2/3}$, de la vitesse de précipitation des impuretés au coeur d'une dislocation coin est en bon accord avec les observations faites au tout début du vieillissement sous contrainte dans certains aciers (8), (9), (10). Mais elle n'est plus suivie après une diminution de 20% des impuretés (carbone ou azote) de la solution. On a pu penser que la quantité de soluté pouvant précipiter sur chaque dislocation serait limitée dans un échantillon contenant une faible densité de dislocations.

II - L'APPORT DE HARPER

Pour tenir compte des effets de l'appauvrissement en impuretés, de la solution solide Harper (3) suppose que la vitesse de précipitation diminue proportionnellement à la quantité d'impuretés restant dans la solution. Il obtient alors la loi d'élimination :

$$\frac{N(t)}{N(\infty)} = 1 - \exp(-P t^m) \quad 2$$

P est une constante qui dépend du coefficient de diffusion des impuretés, du potentiel d'interaction et de la densité de dislocations. Cette loi semble être en accord avec des expériences faites sur des impuretés et des lacunes, par Ostertag et Quéré (11), Wintenberger (12a), Balluffi et Seidman (13). Ces auteurs trouvent des valeurs de m qui s'étalent entre 0,5 et 0,7.

On peut donc dire que, dans un certain nombre de cas, la cinétique d'élimination des défaut suit la loi en $[2]$ avec une valeur de m inférieure à l'unité.

Mais le fait de négliger les gradients de concentration peut paraître une approximation trop audacieuse dans certains cas comme lorsqu'il s'agit de lacunes et que l'on utilise l'interaction non homogène en $1/r^2$ qui est une interaction à courte distance par rapport à l'interaction en $1/r$.

III - LA RÉOLUTION DE HAM

Les premières solutions rigoureuses de l'équation complète de diffusion sont dues à Ham (14). Il utilise une interaction comprenant la partie angulaire ou non et se place dans le cas où la dislocation joue le rôle de puits idéal pour les impuretés comme dans le modèle de Cottrel et Bilby. Il choisit des

des conditions aux limites simples au coeur de la dislocation :

$$C = 0 \text{ pour } r = 0$$

avec une condition de flux nul à mi-distance entre dislocations. Il montre que le fait de tenir compte de la partie angulaire de l'interaction n'apporte pas une modification de la cinétique et qu'il en est de même lorsqu'on prend une distribution aléatoire des dislocations ou lorsqu'on les considère en rangées régulières. Mais si la cinétique obtenue est en accord avec celle du flux purement accéléré au début de la restauration, elle s'en écarte, aux temps longs, pour prendre une forme exponentielle simple. Ce résultat indique que la relation empirique de Harper n'a pas de fondement physique lorsque l'on tient compte des gradients de concentration et que la précipitation est finie dans les toutes premières étapes de recuit, ce qui ne ressort pas de l'équation de Harper utilisant les mêmes valeurs des paramètres physiques. Il s'en suit que les densités de dislocations ou les valeurs du paramètre $L = A/kT$ calculées à partir de l'équation de Ham n'ont aucun sens.

Ces résultats montrent que la condition aux limites trop simple de Ham ne représente pas la situation physique réelle. Il est en particulier nécessaire d'étendre la période de précipitation à des temps plus longs.

IV - LES TRAVAUX DE BULLOUGH ET NEWMAN

Bullough et Newman (15a) ont donc construit un nouveau modèle dans lequel ils accordent une attention spéciale aux différentes situations physiques qui peuvent se présenter sur le coeur de la dislocation. Il est, d'abord fait un bilan de toutes les interactions qui peuvent intervenir entre une dislocation et un défaut ponctuel : interactions du premier et du deuxième ordre dues à l'effet de taille du défaut et en $1/r$, interaction non homogène en $1/r^2$, interactions électrique, chimique, de Girifalco-Wilsdorf. L'interaction totale est la somme des contributions -qui ne sont pas toutes nécessairement dans le même sens- de toutes les interactions précédentes. Lorsque les défauts sont des atomes (impuretés, interstitiels), l'effet de taille est non nul et c'est le potentiel en $1/r$ qui est prépondérant ; si l'effet de taille est sensiblement nul (cas de la lacune dans l'aluminium ou le fer) c'est l'interaction non homogène qui est à considérer.

Dans ce modèle où le coeur de la dislocation a une forme cylindrique les conditions aux limites jouent un rôle très important ; par exemple lorsque l'on prend l'énergie d'interaction.

$$W = - A \left[(r^2 + r_c^2)^{-1/2} + \{ 2r_\rho - r \}^2 + r_c^2 \right]^{-1/2}$$

où $r_\rho = (\pi\rho)^{-1/2}$ est la demi-distance moyenne entre dislocations; d_l , la densité de dislocations, la condition aux limites au coeur envisagée est :

$$\frac{d}{dt} \left[Z \pi r_c^2 C_c + 2 \pi z \int_{r_c}^{r_\rho} r.C.(r,t) dr \right] = - 2 \pi r_c^2 K_p C_c$$

où $C_c(t)$ est la concentration, au temps t , des impuretés libres dans le coeur, Z , la distance entre précipités, r_c le rayon du coeur. Le terme entre crochet représente la quantité de soluté libre restant dans la solution au temps t , et pouvant précipiter sur une longueur Z de dislocation ; K_p est la vitesse de déplacement, à l'intérieur du coeur, des impuretés vers les précipités. A cette condition, s'ajoute celle d'appauvrissement relative à l'interaction utilisée pour $r = r_\rho$:

$$\frac{\partial C}{\partial r} (r_\rho, t) = 0$$

Avec un rayon de capture $r_o = 2 r_c$, le nombre d'impuretés qui entrent dans la zone du coeur de longueur unité est :

$$N(t) = \pi C_o (r_\rho^2 - r_o^2) - 2\pi \int_{r_o}^{r_\rho} r.C.(r,t) dr$$

On en déduit, pour K_p constant au cours de la précipitation, la cinétique

$$\frac{N(t)}{N(\infty)} = 1 - \exp (-PM)$$

qui a une forme exponentielle simple. $N(\infty) = \pi C_o (r_\rho^2 - r_o^2)$. Pour retrouver une cinétique ayant la forme de celle de Harper, il faut envisager des mécanismes au cours desquels K_p décroisse progressivement au cours de la précipitation ; c'est ce que les auteurs ont fait en étudiant les conditions aux limites transitoires au coeur :

Lorsque des atomes d'impuretés précipitent au coeur d'une dislocation et qu'il se forme une phase nouvelle, en général cela s'accompagne d'une variation de volume. Selon qu'il y a une augmentation ou une diminution de volume, il va avoir un champ de compression ou un champ de dilatation qui va s'ajouter au champ de contraintes de la dislocation. Et puis, il peut avoir une autre influence due à la précipitation simultanée de lacunes. Trois cas peuvent donc être considérés : (15 b).

1°) Effet des variations de pression sur le processus de diffusion.

Dans ce modèle les précipités ont la forme de baguettes. La condition aux limites est :

$$\frac{d}{dt} 2\pi \int_{r_c}^{r_\rho} r_c (r,t) dr = - 2\pi r_c K_c C(r_c,t)$$

avec

$$\frac{\partial c}{\partial r} (r_\rho, t) = 0$$

Ici K_c est la vitesse de transfert matrice-coeur. Lorsque le précipité croît un champ local de compression ou de dilatation s'établit, proportionnel au nombre d'impuretés ayant précipité sur l'unité de longueur de dislocation. Ce champ est en $1/r^2$. L'effet d'une pression sur la diffusion étant la diminution du coefficient de diffusion des impuretés, on peut traduire mathématiquement ces variations en supposant que K_c décroît au cours de la précipitation suivant la relation :

$$K_c = K_c^0 \exp - \left[\frac{\gamma Y(t)/Y(\infty)}{kT} \right]$$

où $Y(t) = \pi r_\rho^2 C_0 - 2\pi \int_{r_c}^{r_\rho} (r,t) dr$ est le nombre d'impuretés qui a précipité, pendant le temps t , sur l'unité de longueur de dislocation. $\gamma/kT \approx 2$. La cinétique qui est déduite après calcul machine à la même forme que celle de Harper mais malheureusement les résultats expérimentaux sur le fer contenant du carbone ou de l'azote ne permettent pas d'établir avec conviction cet accord.

2°) Effet dû à la saturation du champ de contrainte de la dislocation

Le paragraphe précédent laisse apparaître que si l'interaction qui provoque le flux accéléré peut décroître momentanément pendant que le précipité se forme, on peut s'attendre à ce que la cinétique dévie de celle du premier ordre. Une variation possible de l'interaction L/r_c est

$$\frac{L}{r_c} = \left(\frac{L_0}{r_c} \right) \left[1 - \frac{Y(t)}{Y(\infty)} \right]$$

Cela peut se produire si le champ de contrainte de la dislocation est réduit par celui du précipité, ce qui n'est pas possible dans tout le volume du cristal

mais concevable dans le voisinage immédiat de la dislocation où les flux sont importants. Tout ce qu'on peut dire ici est que ce modèle conduit à une cinétique qui n'est pas du premier ordre.

3°) Effet dû à la précipitation simultanée de lacunes

Si le cristal contient des lacunes, on doit les incorporer aux précipités qui se forment. On peut considérer la concentration de lacunes juste suffisante pour réduire les champs de contraintes précédents dûs aux variations de volume. La vitesse de précipitation est alors donnée par une expression du type :

$$\frac{dN}{dt} = K A C_v^p \frac{C_i}{C_v^o}$$

où K est la vitesse de transfert, A, une surface caractéristique, C_v^p et C_i , respectivement les concentrations de lacunes et d'impuretés à l'intérieur d'une surface limitant les précipités.

$$C_v^p = C_v^o \exp(-W/kT)$$

C_v^o est la concentration de lacunes loin de la dislocation. En prenant :

$$W = -B (r + r_c)^{-1}$$

on aboutit à :

$$\frac{t AK}{V} = e^{-P} \int_0^{N(t)/N(\infty)} \frac{\exp\left[\frac{Px}{(x+Q)}\right]}{1-x} dx \quad [3]$$

$$P = B/r_c kT \quad ; \quad Q = r_c \alpha/b^2 N(\infty)$$

V étant un volume associé à l'unité de longueur de dislocation.

$$\begin{aligned} N(t) &= \left[C_o^i - C^i(t) \right] V \\ N(\infty) &= C_o^i V \end{aligned}$$

Intégrée numériquement, l'équation [3] donne une cinétique analogue à celle de Harper avec des valeurs de m inférieures à l'unité.

Les auteurs ont aussi étudié la migration de lacunes en saturation vers les dislocations. En adoptant une interaction non homogène, une méthode analogue aux précédentes, basée sur un choix convenable de condition aux limites, ils ont montré que la cinétique d'élimination des lacunes s'écarte de celle du premier ordre. Nous avons déjà mentionné au-dessus que ce cas a été étudié expérimentalement par quelques auteurs, mais les valeurs trouvées pour le paramètre m ne sont pas les mêmes à chaque fois.

Mais a-t-il été envisagé, là, tous les phénomènes qui peuvent se présenter au cours de la diffusion des impuretés vers les dislocations ?

V - LE GRADIENT DE DIFFUSION DE BIRNBAUM, EYRE ET DROTNING

Récemment, Birnbaum et al (16) ont élaboré un modèle montrant que l'on peut aussi tenir compte de l'effet des gradients de diffusion. Ce modèle prend donc en considération trois facteurs : les gradients de concentration, le flux accéléré et les gradients de diffusion. Le flux accéléré est provoqué par l'interaction due à l'effet de taille du défaut :

$$W_1 = \frac{A_1 \sin \theta}{r}$$

où

$$A_1 = X \cdot \Delta V_f$$

X étant une constante et ΔV_f la variation de volume associée à la formation du défaut. Lorsqu'au cours de sa migration, le défaut part d'une position d'équilibre pour être en position de col son énergie va augmenter de l'énergie d'interaction W_2 qui, pour une dislocation coin est donnée par :

$$W_2 = \frac{A_2 \sin \theta}{r}$$

avec

$$A_2 = X \cdot \Delta V_m$$

où ΔV_m est le volume d'activation de la diffusion, variation de volume du cristal lorsque le défaut passe en position de col. $\Delta V_m > 0$ suivant que, dans sa position d'équilibre, le défaut provoque un champ de déformation de type lacunaire ou de type interstitiel, donc suivant le signe de ΔV_f . Au cours du saut, le coefficient de diffusion va donc devenir :

$$D' = D \exp \left(\frac{-A_2 \sin \theta}{r k T} \right)$$

où

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E}{kT} \right)$$

est le coefficient de diffusion en l'absence d'un champ de contrainte de dislocation, E étant l'énergie d'activation dans ce dernier cas. Il y aura donc un gradient de diffusion au voisinage de la dislocation et puisque $\Delta V_m \gg 0$, l'énergie d'activation effective va être augmentée dans le champ de compression et réduite dans le champ de dilatation. Le point important est que le gradient de diffusion augmente le flux accéléré pour $\Delta V_f > 0$ c'est-à-dire dans le cas de l'interstitiel et le diminue pour $\Delta V_f < 0$ c'est-à-dire dans le cas de la lacune.

Mais une intégration numérique de l'équation de diffusion avec les conditions aux limites :

$$C(0,t) = 0$$

$$J(R,t) = 0$$

où J(R,t) est le flux à mi-distance R entre deux dislocations, amène les auteurs à conclure que lorsqu'en plus de la diffusion aléatoire et de la diffusion accélérée, on tient compte des gradients de diffusion, ces derniers n'ont pas un effet très significatif sur la forme de la cinétique.

L'analyse de ces travaux a permis de remarquer les points suivants :

1°) La cinétique d'élimination des défauts n'est pas modifiée, que l'on considère une distribution aléatoire ou une distribution régulière des dislocations ; il en est de même lorsqu'on tient compte ou non de la partie angulaire du potentiel d'interaction.

2°) Il n'existe pas suffisamment de résultats expérimentaux permettant de rendre compte des différents phénomènes qui peuvent se produire au cours de la migration des défauts. Ceux qui ont été mentionnés au-dessus laissent percevoir l'importance d'un facteur comme la densité des dislocations sans que son influence ait été vraiment marquée. Il faut dire que dans ces études, que Bullough et Newman, dans leur important travail, qualifient "de nature spéculative tout en n'étant pas sans fondements et réalités physiques", la dislocation est considérée seule avec son voisinage immédiat sans une inclusion réelle dans une masse de cristal.

Dans les travaux expérimentaux basés sur la loi [2] de Harper, on ne trouve pas la même valeur pour l'exposant n mais des valeurs comprises entre 0,5 et 0,7.

CHAPITRE I

ÉLIMINATION DES LACUNES EN SURSATURATION

DANS L'ALUMINIUM PUR

I - ÉLIMINATION DES LACUNES EN L'ABSENCE DE DISLOCATIONS

Cette étude a été menée avec des échantillons uniquement trempés et non déformés après trempe. La densité des dislocations étant très faible, la diffusion n'est pas contrôlée par les forces d'interaction dislocation-défaut ponctuel et elle peut être considérée comme purement aléatoire.

I-1 - CINÉTIQUE D'ÉLIMINATION DES LACUNES TREMPÉES

Nous avons considéré l'équation de diffusion sous la forme :

$$\dot{C} = D_1 \nabla^2 C$$

D_1 étant le coefficient de diffusion des lacunes et C , leur concentration. Elle a été résolue par BLANDIN et FRIEDEL (18) dans le cas où les puits des lacunes sont des joints de grains ou des surfaces externes. On aboutit à une cinétique du premier ordre de la forme :

$$\Delta\rho(t) = Cte \exp (-At)$$

où $\Delta\rho(t)$ est la résistivité due à la sursaturation des lacunes au temps t.

et avec

$$A = \frac{\pi^2 D_1}{4R^2}$$

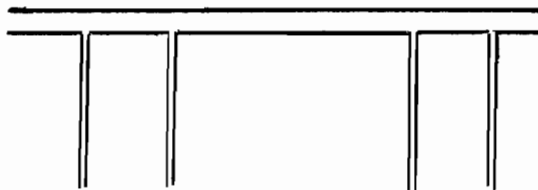
où R représente la demi épaisseur de l'échantillon.

I-2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

I-2-1 - Echantillons et traitements thermiques

Les éprouvettes découpées à l'électroérosion ont la forme de la figure ci-contre, avec une épaisseur d'environ 24/100 mm.

La partie utile a une largeur de 2 mm et une longueur de 20 mm. Les branches de tension et de courant n'ont pas été soudées à l'éprouvette mais découpées dans le même métal afin que lors des manipulations



d'écrouissage après trempe, la traction ne provoque pas leur décollement. Tous les échantillons subissent un recuit préalable à 450°C pendant 1h et sont refroidis lentement dans le four. Ils sont ensuite trempés de 600°C à l'eau à 5°C. (Voir tableaux des alliages et des traitements subis p. 82).

I-2-2 - Les mesures de résistivité

La résistivité électrique d'un métal, d'après la loi de Mathiessen, est de la forme :

$$\rho = \rho(T) + \sum_i \rho_i(C)$$

$\rho(T)$ traduit la diffusion des électrons par les vibrations du réseau. $\sum_i \rho_i(C)$ représente la résistivité résiduelle et dépend de la nature et de la concentration de toutes les imperfections cristallines présentes dans le réseau métallique (lacunes, dislocations, impuretés). Pour une sorte de défauts de concentration C_i , la résistivité résiduelle est proportionnelle à la concentration C_i .

$$\rho_i = a C_i$$

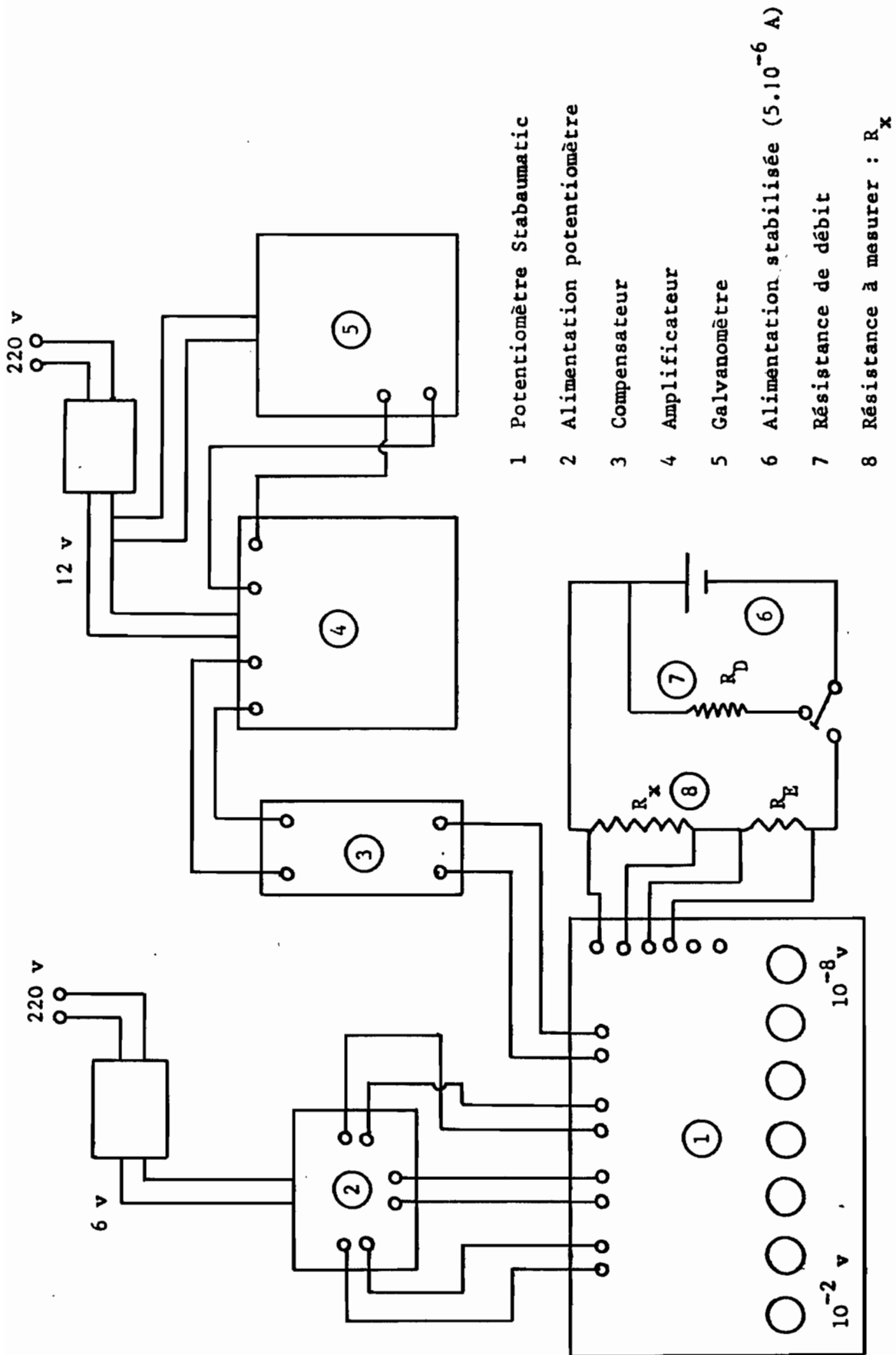


Fig.I-1 - Schéma du montage du potentiomètre stabaumatic Tinsley.

Les mesures de résistivité sont faites à la température de l'azote liquide pour que $\rho(T)$ soit faible par rapport à $\rho_i(C)$.

Soit ρ_0 la résistivité à l'instant initial, ρ , celle à l'instant t . La variation relative de résistivité est reliée à la variation relative de la concentration des défauts par :

$$\frac{\Delta C_i}{C_i} = \frac{\Delta \rho}{\rho - \rho(T)} \sim \frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho}$$

Pour l'étude de l'évolution des défauts au cours du temps, nous avons utilisé le rapport :

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_0} = \frac{C}{C_0} = \frac{R(t) - R_e}{R_0 - R_e}$$

où $R(t)$ est la résistance de l'échantillon à l'instant t , R_0 la résistance mesurée juste après trempe, à l'instant initial, R_e , une résistance de référence correspondante à l'élimination totale des lacunes. Nous obtenons R_e après un recuit de 20 mn de l'éprouvette à la température ambiante.

Les mesures de résistance électrique ont été effectuées par la méthode classique d'opposition à l'aide d'un potentiomètre **Stabaumatic Tinsley**. La figure(I-1)représente le schéma du montage. Le principe est le suivant : la résistance inconnue $R_x = R(t)$ est montée en série avec une résistance étalon R_E et l'on compare au moyen du potentiomètre les tensions V_X et V_E . Les résistances sont parcourues par un courant de 1A stabilisé à $5 \cdot 10^{-6}$ environ au moyen d'un système à cellules photoélectriques. La détection du zéro est réalisée à l'aide d'un circuit comprenant d'une part un compensateur thermique permettant d'annuler les f.e.m. thermoélectriques en l'absence de courant dans les échantillons et d'autre part un amplificateur galvanométrique relié à un galvanomètre.

Les recuits ont été faits dans un bain d'essence H maintenu à température constante par un système de régulation qui contrôle le passage d'un jet d'azote liquide dans un serpentin plongeant dans le bain.

I-3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le domaine des températures de recuit s'étend de -30°C à -60°C . A température T constante les courbes $\text{Log } t \left(-\text{Log } \frac{C}{C_0} \right) = f(\text{Log } t)$ sont linéaires jusqu'à 60 à 65 % de lacunes éliminées. La pente m de ces droites est égale à 1. (Fig.I.2.a). La cinétique d'élimination des lacunes est donc bien du premier ordre.

A partir du réseau de courbes $\Delta\rho/\Delta\rho_0 = f(t)$ et de la relation $\text{Log} t = \text{cte} - E_m/kT$ pour $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ donné, la pente de la droite $\text{Log} t = f(1/T)$ permet d'avoir E_m . Nous déterminons (Fig. I-2 b etc) :

| | | | |
|---|--------------------------------------|---|---------------------------|
| : | : | : | : |
| : | $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0} \%$ | : | 50 : 60 : |
| : | ----- | : | ----- |
| : | E_m eV | : | 0,54 : 0,54 : |
| : | : | : | $\pm 0,01$: $\pm 0,01$: |

Soit une énergie $E_m = 0,54 \pm 0,01$ eV. NETCHAEV (3) obtient 0,54 eV, KINO et al (5) 0,55 eV et RIVAUD (4) 0,54 eV dans l'Al pur.

II - ÉLIMINATION DES LACUNES SUR LES DISLOCATIONS

Avant de procéder aux mesures de résistivité, nous avons fait subir aux échantillons une trempe suivie d'un écrouissage. La trempe permet de conserver une fraction importante de défauts ponctuels en équilibre thermique aux températures élevées. La déformation plastique crée à la fois des défauts ponctuels et des dislocations.

II-1 - CINÉTIQUE DES REVENUS ISOTHERMES ET DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE DE MIGRATION

Dans une solution solide désordonnée contenant des dislocations immobiles, les impuretés susceptibles de diffusion vont précipiter sur les dislocations. A une température T, les impuretés vont se déplacer avec la vitesse :

$$v = \frac{DF}{KT} \quad (62.a)$$

où D est le coefficient de diffusion des impuretés à cette température et F, la force d'interaction dislocation-impureté. Soit C_0 la concentration des atomes d'impuretés répartis uniformément dans la matrice. Considérons le potentiel d'interaction sous la forme générale.

$$W = W_m \left(\frac{b}{r}\right)^n$$

où W_m est une constante qui dépend du facteur de taille de l'impureté. On aura :

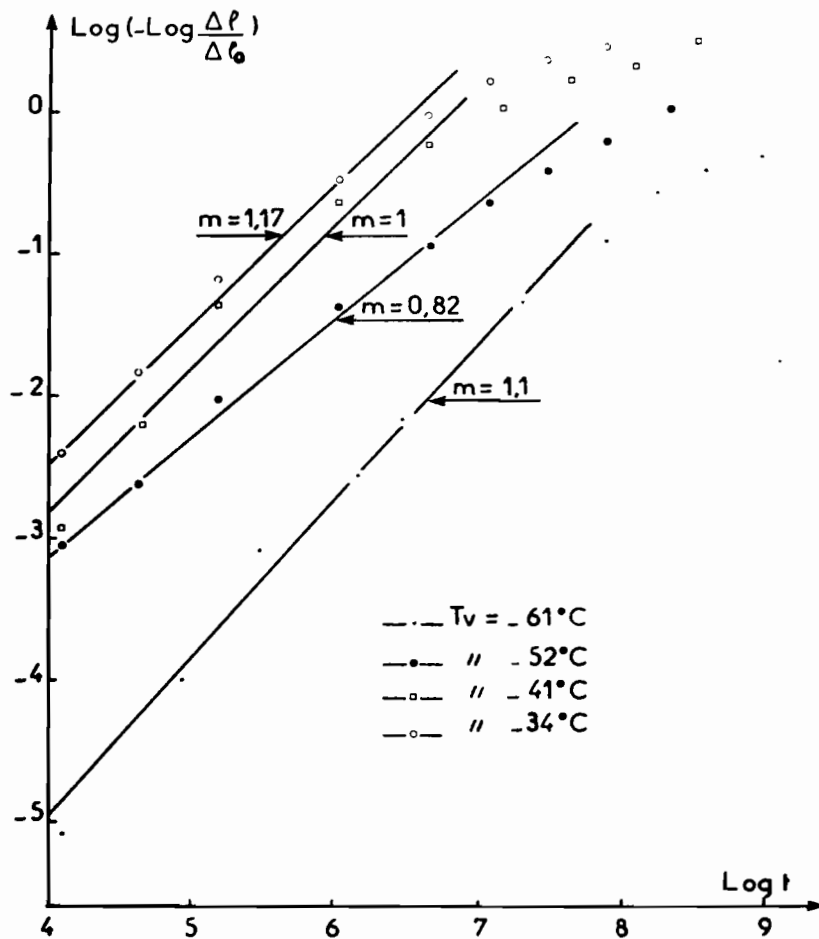


Fig.I-2.a - Cinétique d'élimination des lacunes après trempe dans l'Al pur

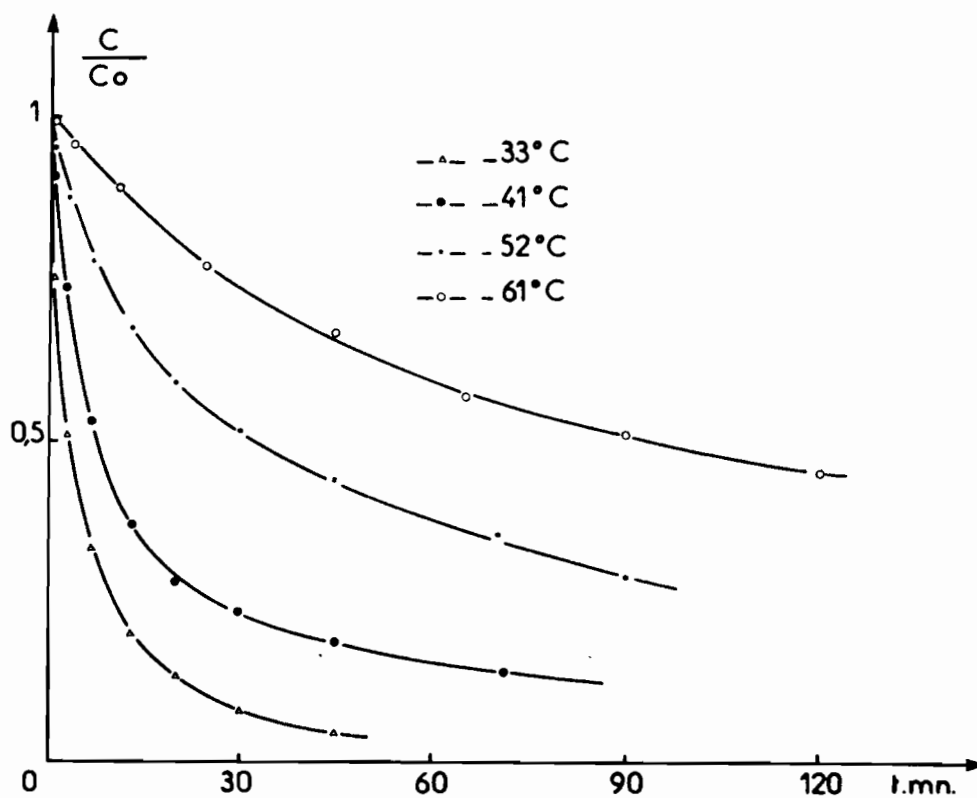


Fig.I-2.b - Elimination isotherme des lacunes dans l'Al pur trempé

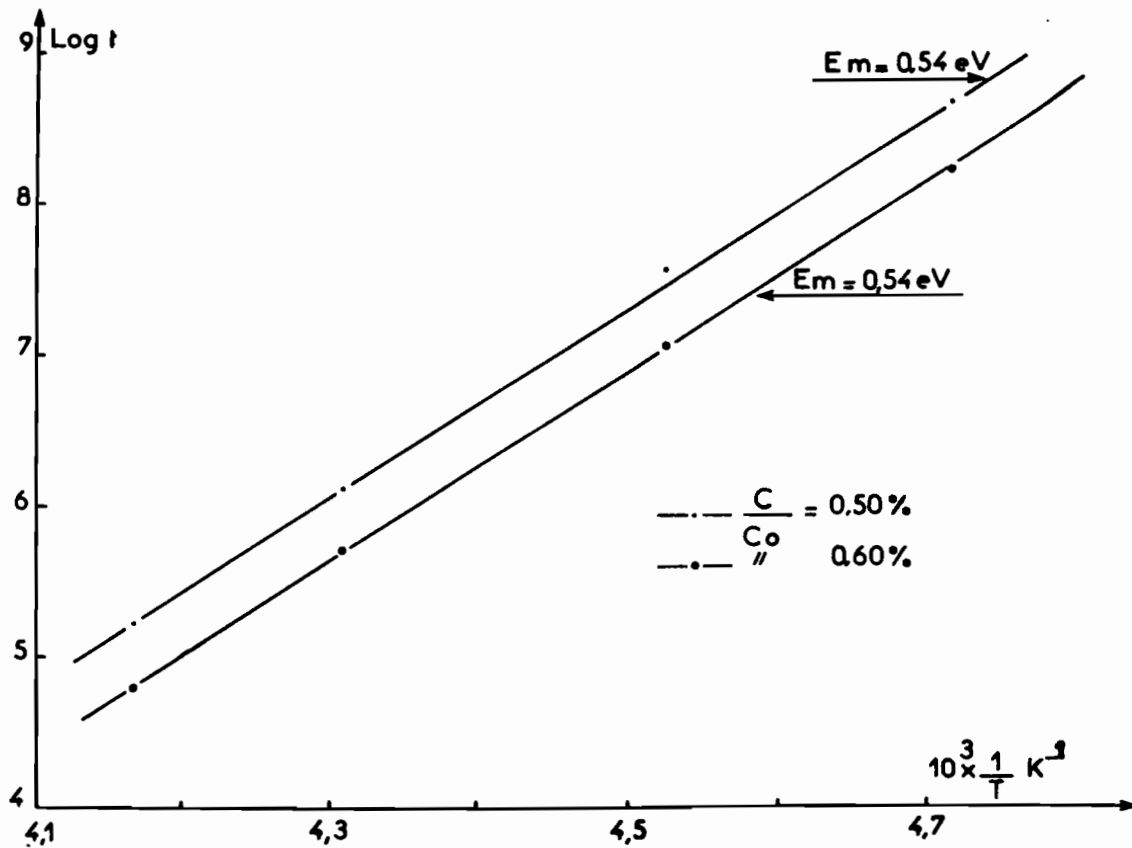


Fig. I-2.c - Energie de migration de la lacune dans l'Al pur trempé.

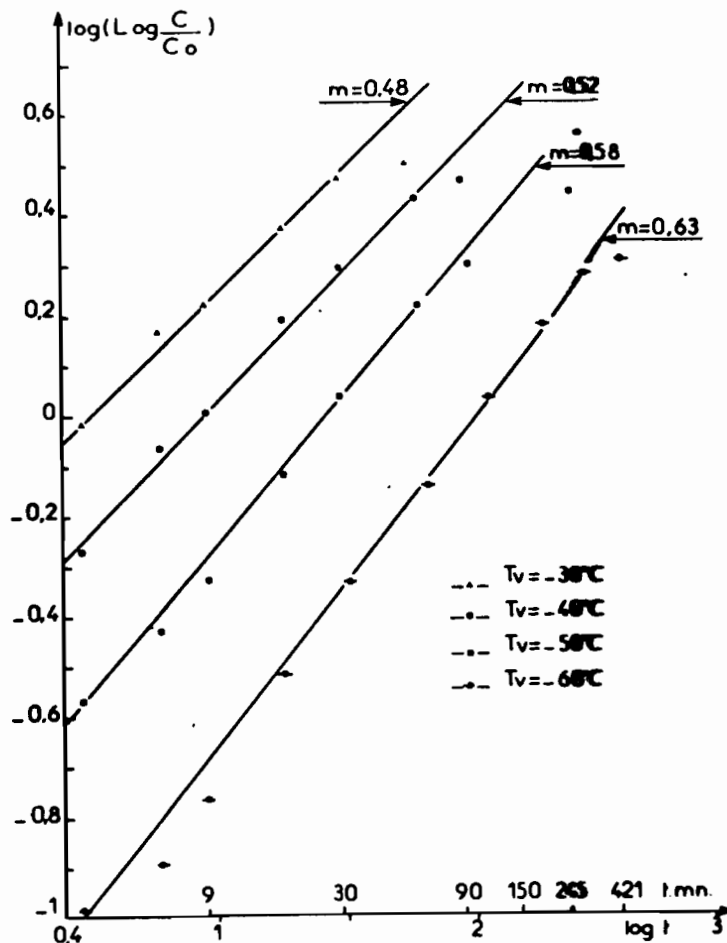


Fig. I-3 - Valeur de l'exposant dans l'Al pur trempé et écroui.

$$F = -\nabla W = W_m b^n \frac{n}{r^{n+1}}$$

$$v = \frac{D \cdot W_m \cdot b^n \cdot n}{kT} \cdot \frac{1}{r^{n+1}}$$

Considérons la dislocation le long de l'axe d'un cylindre de rayon r et de longueur unité. Le nombre d'atomes d'impuretés dans ce cylindre est $C = C_0/b^3 (\pi r^2)$. Ces atomes vont atteindre la dislocation pendant le temps t .

$$t = \int_0^r \frac{dr}{v} \quad (62.b)$$

On en déduit la concentration des atomes d'impuretés précipités sur une longueur ρ de dislocation au bout du temps t :

$$C(t) = \frac{\pi C_0}{b^2} \rho \left[\frac{n(n+2) \cdot b^n \cdot D \cdot W_m \cdot t}{kT} \right] \frac{2}{n+2} \quad I-1$$

Si l'on tient compte de l'appauvrissement de la matrice lors de la diffusion des défauts et du gradient de concentration au voisinage de la dislocation, on peut corriger l'expression [I-1] comme l'a fait Harper dans son étude du vieillissement du fer α par frottement interne. On écrit que la vitesse de précipitation des défauts est proportionnelle au nombre $n(t)$. Le nombre de défauts restant dans la matrice au temps t est :

$$N_r = N_0 \left[1 - \pi \rho \left(\frac{n(n+2) b^n \cdot D \cdot W_m \cdot t}{kT} \right) \frac{2}{n+2} \right]$$

avec $N_0 = C_0/b^3$. On écrit donc :

$$\frac{dN_r}{dt} = - \frac{2}{n+2} N(t) N_0 \pi \rho \left[\frac{n(n+2) b^n \cdot D \cdot W_m}{kT} \right] \frac{2}{n+2} \quad t - \frac{n}{n+2}$$

Le nombre de défauts précipités sur une longueur ρ de dislocation, par unité de volume, devient alors :

$$N = N_0 \left[1 - \exp - \pi \rho \left(\frac{n(n+2) b^n \cdot D \cdot W_m \cdot t}{kT} \right) \frac{2}{n+2} \right]$$

La concentration de défauts au temps t dans la matrice est :

$$C = C_0 \exp \left[- \pi \rho \left(\frac{n(n+2) b^n \cdot D \cdot W_m \cdot t}{kT} \right) \frac{2}{n+2} \right]$$

La cinétique d'élimination des défauts peut donc s'écrire :

$$C = C_0 \exp (-Pt^m) \quad [I-2]$$

avec $m = 2/n+2$

La relation $\text{Log} \left(-\text{Log} \frac{C}{C_0} \right) = \text{Log} P + m \text{Log} t$ permet de déterminer m .

Le coefficient P est de la forme αD^m . On pourra donc écrire

$$\text{Log} \frac{C}{C_0} = -\alpha D^m t^m$$

Le coefficient de diffusion D s'exprime par $D = D_0 \exp (-E'_m/kT)$; d'où

$$\text{Log} t = \frac{E'_m}{kT} + \frac{1}{m} \left[\text{Log} \left(-\text{Log} \frac{C}{C_0} \right) - \text{Log} \alpha + m \text{Log} D_0 \right]$$

Si l'on fixe la fraction de défauts restaurés $\frac{C}{C_0} = \text{Cte}$ on aura :

$$\text{Log} t = \frac{E'_m}{kT} + \text{constante}$$

La courbe $\text{Log} t = f(1/T)$ est une droite dont la pente conduit à l'énergie de migration E'_m .

II-2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les éprouvettes utilisées sont du même type que celles qui ont servi précédemment. Leur passage, après trempe, à la température ambiante constitue une perte énorme de lacunes ; aussi sont-elles montées sur les mors de traction avec la trempe. Ces mors de fixation sont placés à la limite des fils de prise de tension des éprouvettes. L'ensemble, fixé sur une plaque est trempé de 550°C et plongé immédiatement après dans l'azote liquide.

La traction est effectuée avec une machine sur laquelle l'enregistrement de la courbe effort-déformation fait appel au trépied optique de Chévenard en montage différentiel. La lame dynamométrique utilisée est de 6 kg. L'éprouvette est maintenue dans l'azote liquide au cours de la traction pour éviter les pertes de lacunes. La courbe est suivie sur papier calque afin de réaliser le taux d'écroutissage désiré ; il est de l'ordre de 5,2 % pour toutes les éprouvettes.

Les conditions de recuit et de mesures de résistivité sont les mêmes que précédemment.

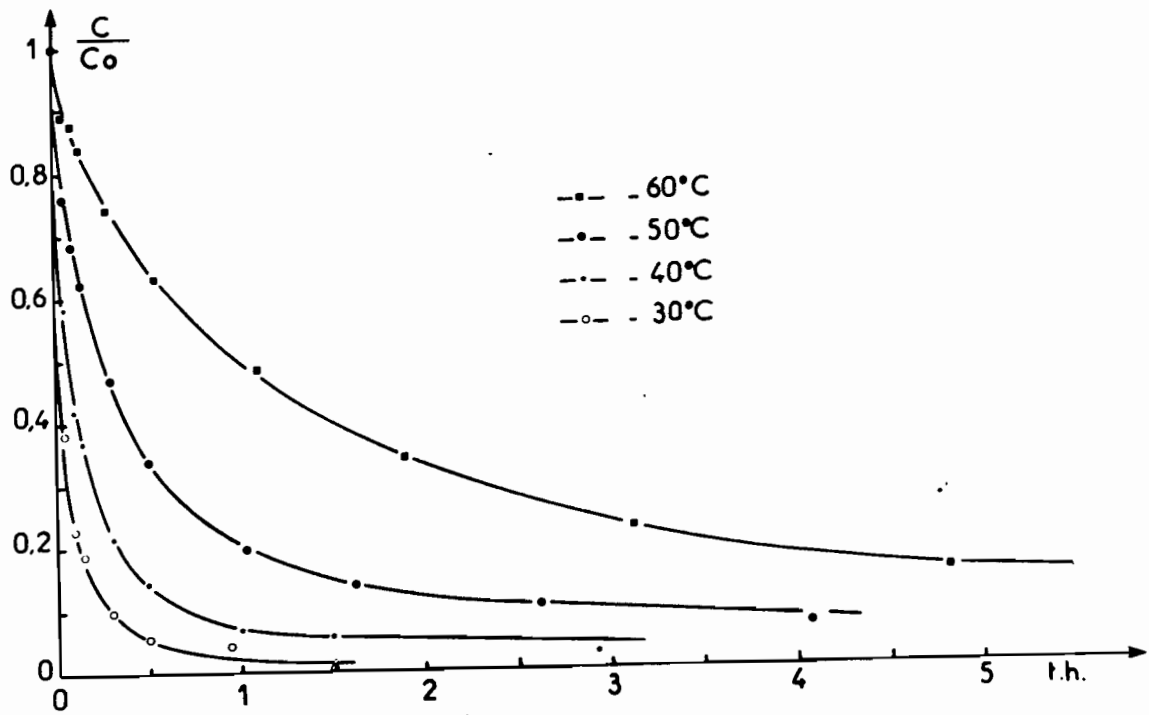


Fig. I-4 - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al pur trempé et écroui.

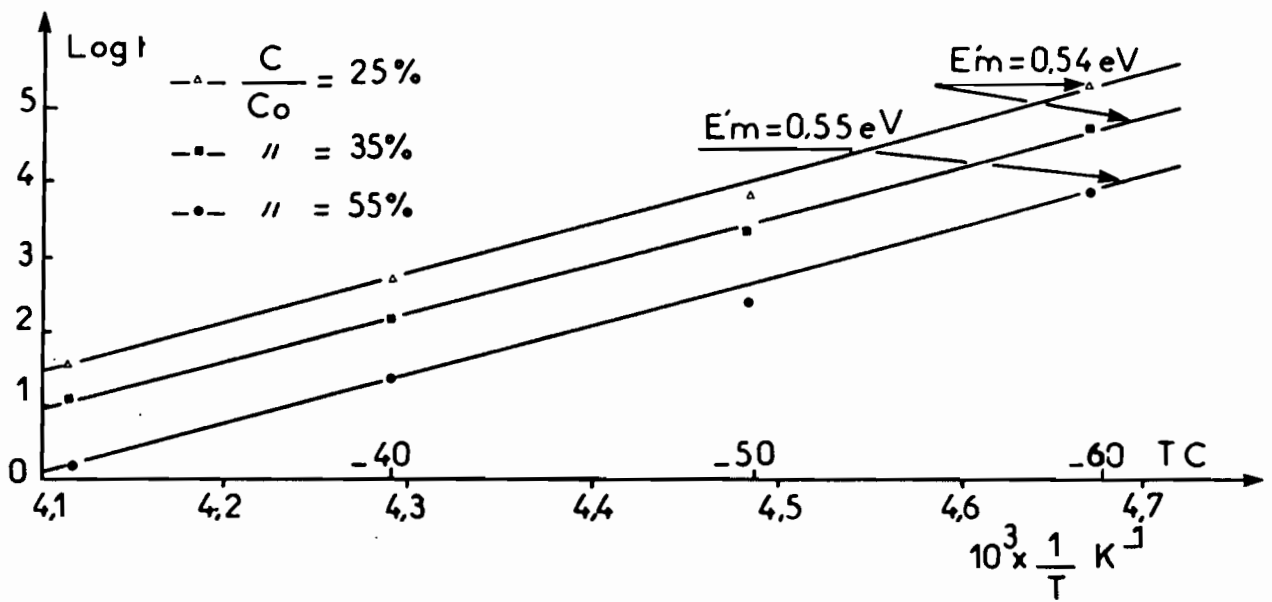


Fig. I-5 - Energie de migration de la lacune dans l'Al pur trempé et écroui.

II-3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les rapports $\frac{R(t)-R_e}{R_o - R_e} = \frac{C}{C_o}$ permettent d'étudier les cinétiques de vieillissements isothermes.

R_o est la résistance mesurée après écrouissage, à l'état initial, R_e , la résistance correspondante à l'état final à la température de vieillissement choisie. Nous avons considéré que l'élimination est finie lorsque après plusieurs heures, la résistance finale reste constante aux variations de mesures près.

Pour une grande partie de la période des revenus, les variations de $\text{Log} \left(-\text{Log} \frac{C}{C_o} \right)$ en fonction de $\text{Log} t$ sont linéaires. (Fig.I.3). La pente des droites $\text{Log}^o(-\text{Log} C/C_o) = f(\text{Log} t)$ donne la valeur de l'exposant m ; nous obtenons :

| | | | | | |
|---|------------|--------|--------|--------|--------|
| : | : | : | : | : | : |
| : | T_r °C : | - 30 | : - 40 | : - 50 | : - 60 |
| : | -----: | -----: | -----: | -----: | -----: |
| : | m : | 0,48 | : 0,52 | : 0,58 | : 0,63 |
| : | : | : | : | : | : |

Soit une valeur moyenne $m = 0,55$. WINTENBERGER a obtenu m compris entre 0,49 et 0,54, en présence de dislocations, dans l'Al pur (12 b).

D'autre part, à partir du réseau de courbes $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_o} = \frac{C}{C_o}$ en fonction de t , on peut déterminer le temps t nécessaire pour obtenir une fraction donnée C/C_o pour les différentes températures de vieillissement T (Fig.I.4). De la pente des droites $\text{Log} t = f(1/T)$ on déduit l'énergie apparente de migration des lacunes E'_m en présence de dislocations dans l'Al pur (Fig.I.5).

| | | | | |
|---|--|--------|--------|--------|
| : | : | : | : | : |
| : | $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_o} \%$: | 25 | : 35 | : 55 |
| : | -----: | -----: | -----: | -----: |
| : | E'_m eV : | 0,54 | : 0,54 | : 0,55 |
| : | : | : | : | : |

Soit $E'_m = 0,54 \pm 0,01$ eV. CUDDY (19) détermine $E'_m = 0,55$ eV dans du fer de haute pureté déformé par laminage ou étirage dans l'azote liquide.

III - COMPARAISON ENTRE LES DEUX TYPES D'ÉLIMINATION

1°) Dans le cas de l'élimination sans dislocations, la cinétique est de type exponentielle simple de la forme $\Delta\rho(t) = B \exp(-At)$ et nous déterminons une énergie de migration des lacunes égale à 0,54 eV.

2°) Lorsque l'élimination se fait sur les dislocations la cinétique n'est plus de type exponentielle simple mais de la forme $C(t) = C(0) \exp(-pt^m)$ et nous obtenons $m = 0,55$ en accord avec la valeur déjà trouvée par WINTENBERGER et avec la théorie de COTTRELL BILBY qui prévoit $m = 0,5$ dans un métal comme l'Al où le facteur de taille de la lacune est sensiblement nul. Notons qu'il est très important que la densité des dislocations soit élevée c'est-à-dire que le taux d'écroutissage soit d'au moins 3,5 %. Dans des échantillons d'Al pur non écroutis, WINTENBERGER (12a) a obtenu $m = 0,7$. IKEUCHI et al (20) déterminent, dans des fils d'or polycristallins, $m = 0,77$ pour un écroutissage $\epsilon = 1\%$ et $m = 0,58$ pour $\epsilon = 3\%$. Ces auteurs ont constaté d'autre part que la valeur de m décroît et tend vers 0,5 lorsque la densité de dislocations augmente en suivant la loi :

$$m = 0,5 + a \exp(-b\Delta\rho_d)$$

où $\Delta\rho_d$ est la densité de dislocations exprimée en unité de résistivité électrique $a = 0,14$ et $b = 0,6 (n \Omega \text{cm})^{-1}$. Si donc la densité de dislocation est élevée, tout point de la matrice peut se trouver dans le voisinage immédiat d'une dislocation, la diffusion est alors entièrement contrôlée par les forces d'interaction dislocation-impureté et on peut utiliser la loi de COTTRELL-BILBY ou celle de HARPER en toute rigueur. Si cette densité est faible on ne peut plus négliger la diffusion due aux gradients de concentrations et la cinétique peut tendre vers une forme exponentielle simple.

Nous trouvons une énergie de migration $E'_m = 0,54$ eV. Cette énergie est la même que celle obtenue dans le cas de l'élimination sans dislocations.

CONCLUSION

En l'absence de dislocations la cinétique d'élimination des lacunes est de type exponentiel simple et cette élimination se fait avec une énergie $E_m = 0,54$ eV.

Lorsque la diffusion est entièrement contrôlée par les forces d'in-

teraction dislocation-lacune, cette cinétique est de la forme $C(t) = C(0) \cdot \exp(-Pt^m)$

Nous trouvons $m = 0,55$ en accord avec la loi de COTTRELL-BILBY et une énergie $E'_m = 0,54$ eV, la même que dans le cas de l'élimination sans dislocations. Les deux types de diffusion se feraient donc avec le même coefficient de diffusion dans l'Al pur. En est-il de même dans les alliages ?

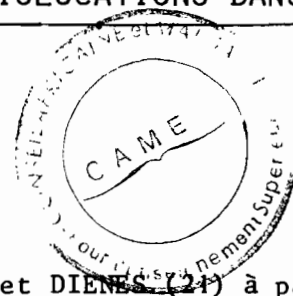
CHAPITRE II

ÉLIMINATION DES LACUNES EN SURSATURATION

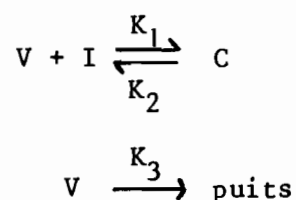
DANS LE CAS D'UN ALLIAGE

I - ÉLIMINATION DES LACUNES EN L'ABSENCE DE DISLOCATIONS DANS L'AL-CU DILUÉ.

I-1 - CINÉTIQUE D'ÉLIMINATION DES LACUNES TREMPÉES



Nous avons utilisé celle établie par DAMASK et DIENE (24) à partir des équations chimiques suivantes :



où V, I et C sont les concentrations atomiques respectives des lacunes, des impuretés et des complexes lacune-impureté, K_1 , K_2 et K_3 , les constantes d'équilibre. Ces auteurs ont montré que la cinétique de revenu est purement exponentielle.

$$N = V'_0 \left[1 + I_0 \frac{K_1}{K_2} \exp(-K_e t) \right] \quad \text{avec } K_e = \frac{K_3}{1 + I_0 \frac{K_1}{K_2}}$$

où $N = C + V$ est la concentration totale des lacunes, V'_0 la concentration en lacunes libres au début de la décroissance exponentielle et I_0 , la concentration totale d'impuretés.

En admettant que la résistivité résiduelle est proportionnelle à N , d'après la loi de MATHIESSEN, on observe expérimentalement une cinétique de recuit exponentielle :

$$\Delta\rho = A \exp(-K_e t)$$

où A est une constante. Connaissant $\Delta\rho_0$, la résistivité relative à la concentration initiale des lacunes, on peut suivre la cinétique d'élimination à l'aide du rapport $\Delta\rho / \Delta\rho_0 = f(t)$

Considérons les deux expressions suivantes de K_e :

$$K_e = \exp\left(-\frac{E'_m}{kT}\right)$$

$$K_e = \frac{A \exp(-E_m/kT)}{1 + 12 I_0 \exp(E_b/kT)}$$

où E_b est l'énergie de liaison impureté-lacune. La comparaison des deux différentielles de $\log K_e$ en fonction de $1/T$ conduit à la relation de QUERE entre l'énergie E_m de migration des lacunes dans le métal pur et l'énergie apparente E'_m dans les alliages dilués.

$$E'_m - E_m = \frac{E_b}{1 + \frac{1}{12 I_0} \exp(-E_b/kT)}$$

Connaissant plusieurs énergies apparentes de migration pour différentes concentrations en impureté I_1 et I_2 on peut calculer l'énergie de liaison E_b à l'aide de la relation :

$$E'_{m2} - E'_{m1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{12 I_2} \exp(-E_b/kT)} - \frac{1}{1 + \frac{1}{12 I_1} \exp(-E_b/kT)}$$

I-2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans le chapitre I. L'état recuit à 240°C correspondant à l'élimination complète des amas de lacunes (62.c), est pris comme état de référence et la restauration des lacunes est suivie à l'aide du rapport :

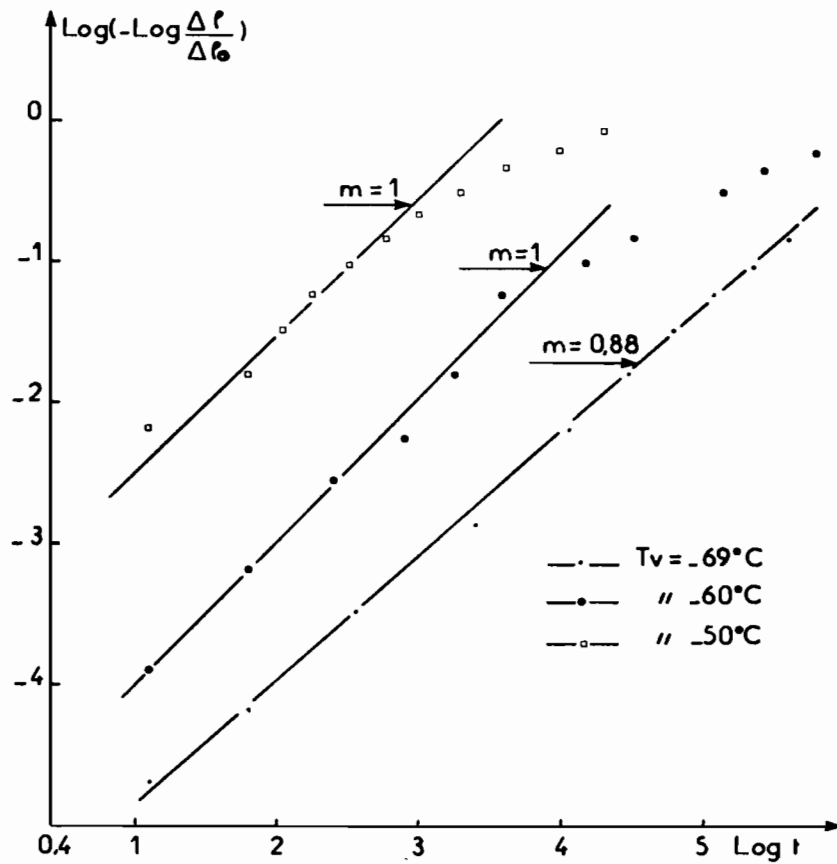


Fig.II-1.a - Cinétique d'élimination des lacunes après trempe dans l'Al-Cu 0,1 %

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0} = \frac{C}{C_0} = \frac{R_t - R_{240^\circ\text{C}}}{R_0 - R_{240^\circ\text{C}}}$$

où R_0 est la résistance de l'échantillon juste après la trempe et R_t , la résistance au temps t de vieillissement.

I-3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le domaine de températures de ces recuits isothermes s'étend de -70°C à 20°C . A température T constante, les courbes $\text{Log}(-\text{Log} \frac{C}{C_0}) = f(\text{Log } t)$ sont linéaires jusqu'à 55 à 60% des lacunes éliminées. Dans l'Al-Cu à 0,1 % la pente m de ces droites est égale à 1. (Fig.II.1.a). La cinétique d'élimination est donc bien du premier ordre. Le réseau de courbes $\Delta\rho/\Delta\rho_0 = f(t)$ permet de déterminer, pour un rapport $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ donné, les temps t correspondants à chaque température T de recuit. La relation $\text{Log } t = \text{cte} - E'_m/kT$ permet d'avoir E'_m à partir de la pente de la droite $\text{Log } t = ((1/T))$. Nous déterminons dans l'Al-Cu 0,1 % (Fig.II.1 b et c).

| | | | |
|---|-------------------------------------|------|------|
| : | : | : | : |
| : | $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}$ % | 65 | 75 |
| : | : | : | : |
| : | E'_m eV | 0,57 | 0,57 |
| : | : | : | : |

$$\text{Soit } \underline{E'_m = 0,57 \pm 0,01 \text{ eV}}$$

Et dans l'Al-Cu 0,4 % : (Fig.II-2 a et b)

| | | | | |
|---|-------------------------------------|------|------|------|
| : | : | : | : | : |
| : | $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}$ % | 60 | 70 | 80 |
| : | : | : | : | : |
| : | E'_m eV | 0,62 | 0,59 | 0,61 |
| : | : | : | : | : |

$$\text{Soit } \underline{E'_m = 0,61 \pm 0,01 \text{ eV}}$$

Comme le montre la relation de QUERE on n'obtient pas la même énergie apparente de migration d'une concentration à l'autre. Par mesures de résistivité électrique NETCHAEV (3) détermine dans l'Al pur et dans les alliages Al-Cu les valeurs suivantes :

| | | | | | |
|---------------------------------|----------------|------------------|----------------|----------------|---|
| : | : | : | : | : | : |
| : Alliages | : Al (99,995%) | : Al+ 0,08 at%Cu | : Al+0,6 at%Cu | : Al+1,5 at%Cu | : |
| :-----:-----:-----:-----:-----: | | | | | |
| : E _m kcal/mole: | 12,6 | : 13,3 | : 16,8 | : 19,1 | : |
| :-----:-----:-----:-----:-----: | | | | | |
| : E _m eV | : 0,547 | : 0,578 | : 0,730 | : 0,830 | : |
| : | : | : | : | : | : |

RIVIERE et al (22 a) dans le Fe-Al ordonné :

| | | | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|---|
| : | : | : | : | : | : |
| : at % Al | : 38,5 | : 40 | : 44 | : 47 | : |
| :-----:-----:-----:-----:-----: | | | | | |
| : E' _m eV | : 1,57 | : 1,61 | : 1,67 | : 1,75 | : |
| : | : | : | : | : | : |

RIVAUD et al (4) dans l'Al-Zn :

| | | | | | |
|---------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|
| : | : | : | : | : | : |
| : Alliages | : Al (99,996%) | : Al-371 ppm Zn | : Al-536 ppm Zn | : Al-701 ppm Zn | : |
| :-----:-----:-----:-----:-----: | | | | | |
| : E' _m eV | : 0,54 | : 0,58 | : 0,59 | : 0,60 | : |
| : | : | : | : | : | : |

Ces résultats leur ont permis de déterminer une énergie de liaison Zn-lacune $E_b = 0,12 \pm 0,06$ eV.

On observe donc, dans ces alliages, une énergie apparente de migration supérieure à l'énergie de migration des lacunes dans le métal pur et cette énergie croît avec la teneur en atomes soluté.

Cet effet du soluté sur l'énergie se retrouve-t-il lorsque l'élimination se fait sur les dislocations ?

II - ÉLIMINATION DES LACUNES SUR LES DISLOCATIONS DANS L'AL-CU

Nous avons utilisé trois techniques expérimentales pour faire cette étude : le phénomène Portevin-Le-Châtelier (phénomène P.L.C.), l'effet " $\Delta\sigma$ " et la résistivité. Les deux premières permettent d'étudier les alliages concentrés ; la troisième, plus sensible au phénomène envisagé et sans doute plus précise nous a servi à l'investigation dans les alliages dilués.

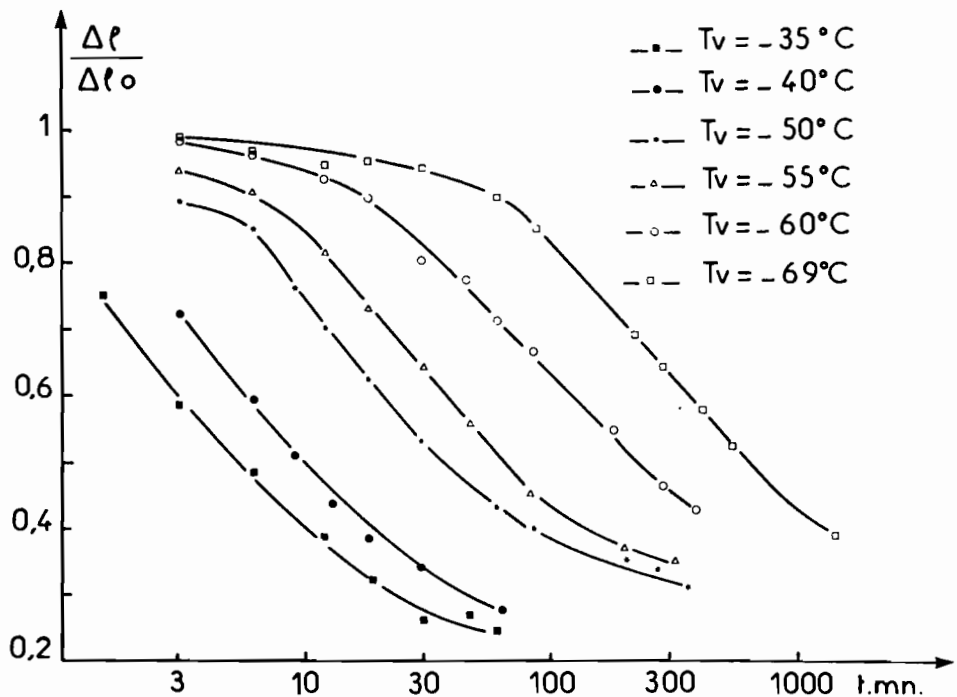


Fig.II-1.b - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,1% trempé (550°C)

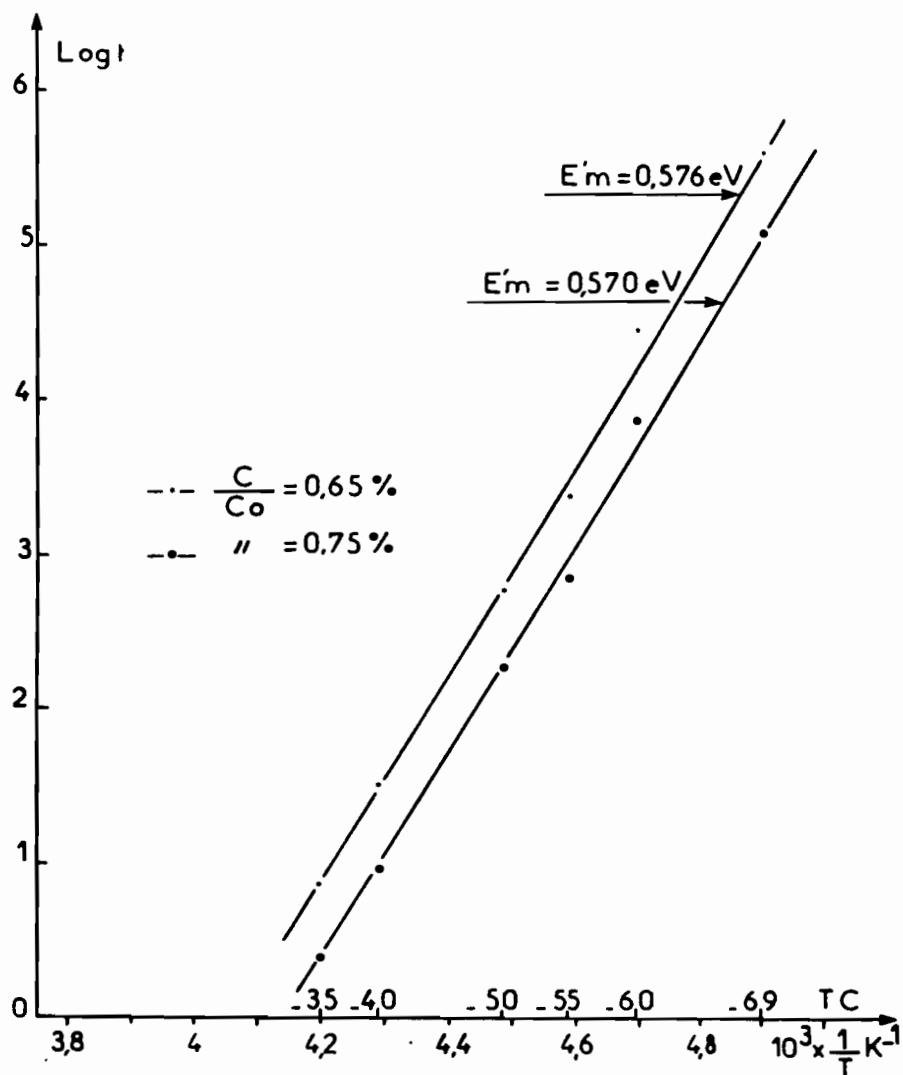


Fig.II-1.c - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,1 % trempé.

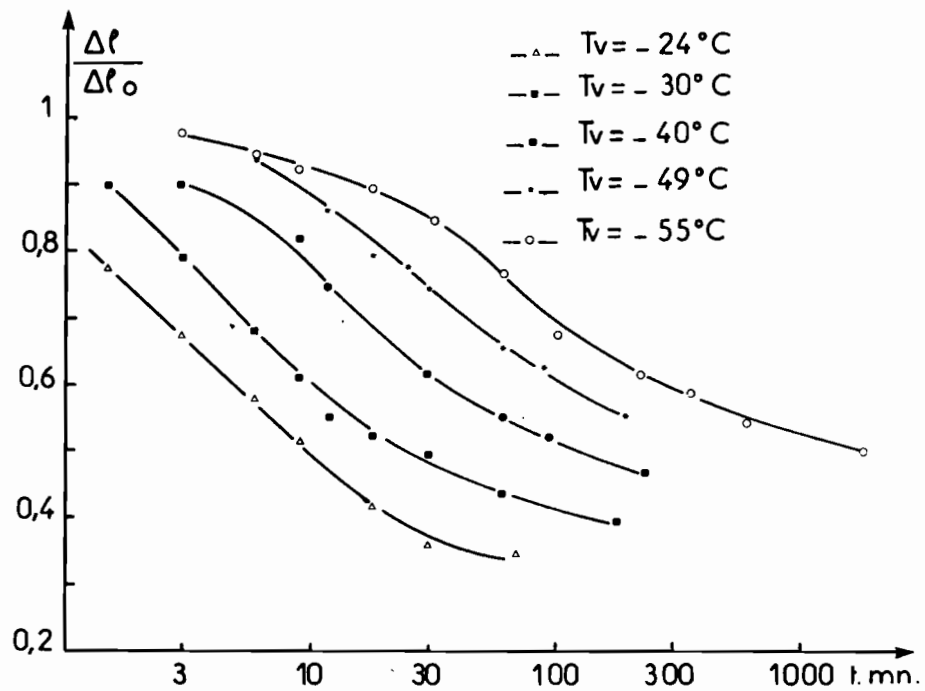
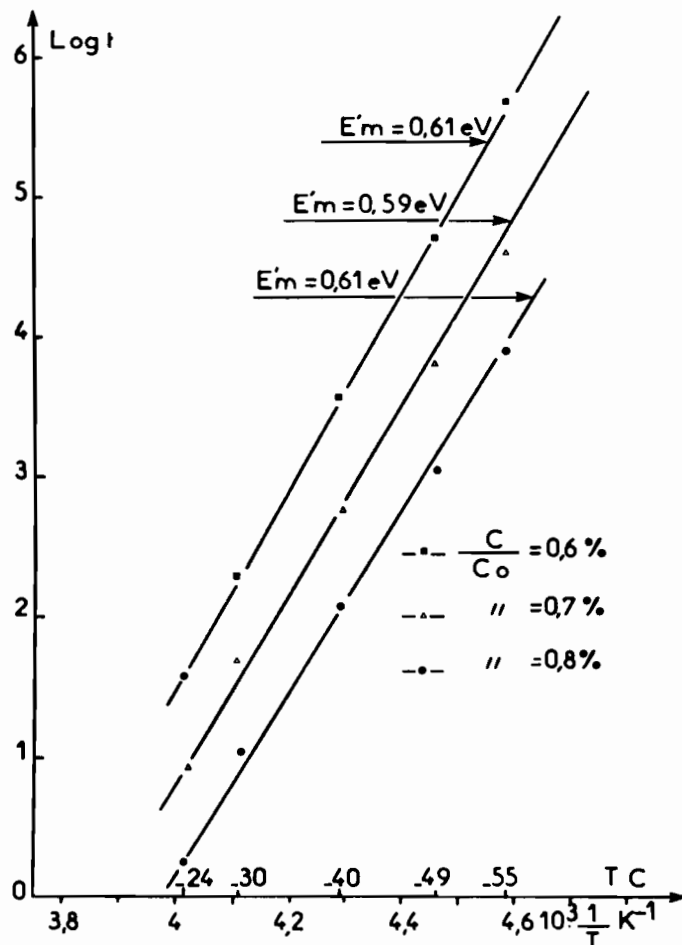


Fig.II-2.a - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,4 % trempé (550°C)

Fig.II-2.b - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,4 % trempé.



II-1 - PRECIPITATION DU CUIVRE ET DES LACUNES SUR LES DISLOCATIONS DANS LE PHENOMENE P.L.C.

La première technique utilisée pour déterminer l'énergie de migration des lacunes vers les dislocations est le phénomène P.L.C. Il se présente sous forme de discontinuités sur les courbes de traction de nombreux alliages en substitution et ou insertion (23 à 29).

Pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$, les discontinuités sont observées dans un intervalle de température $T_i - T_s$. L'apparition et la disparition du phénomène sur les courbes effort-déformation ont fait l'objet de nombreuses théories mais il est, maintenant, généralement admis que le phénomène est lié aux interactions dislocations-atomes d'impuretés (30, 31, 25, 26, 32, 33)... Dans les alliages en substitution on envisage le coefficient de diffusion des impuretés proportionnel à la concentration des lacunes créées par écrouissage. Un précrocrouissage ϵ_m est nécessaire à l'apparition du phénomène. Notre étude est basée sur le modèle atomique de COTTRELL qui considère la mobilité relative des impuretés par rapport à celle des dislocations. Nous exposerons d'abord ce modèle et ensuite en tirerons les énergies de migration.

II-1-1 - Conditions d'existence du phénomène P.L.C.

La déformation plastique est due au mouvement des défauts ponctuels et linéaires au cours de la traction et le phénomène Portevin observé pendant cette phase plastique va provenir des blocages et déblocages successifs des dislocations par les impuretés. Tout va donc dépendre de la vitesse V_i des impuretés et de celle V_d des dislocations.

Si D est le coefficient de diffusion des impuretés dans le champ de contrainte des dislocations, W_i le potentiel d'interaction, les impuretés vont avoir, à la température T , dans ce champ de contrainte, une vitesse :

$$V_i = - \frac{D \cdot \nabla W_i}{kT} \quad [II-1]$$

La vitesse V_d des dislocations est reliée à la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ par la relation

$$V_d = \frac{\dot{\epsilon}}{\phi b \rho_m}$$

où ϕ , le facteur d'orientation, est voisin de $1/2$; ρ_m est la densité des dislocations mobiles.

On peut distinguer trois domaines de températures

- Basses températures : $T \ll T_i$

La vitesse v_i des impuretés est très inférieure à la vitesse v_d des dislocations. Les impuretés sont immobiles et il n'y a pas de formation de nuages d'impuretés au voisinage des dislocations.

- Hautes températures : $T \gg T_s$

La vitesse des impuretés est très supérieure à la vitesse des dislocations dans leur mouvement. Les dislocations entraînent leurs nuages.

- Températures moyennes : $T_i < T < T_s$

La vitesse v_i des impuretés est du même ordre de grandeur que celle v_d des dislocations. Il y aura alternativement formation des nuages et arrachement des dislocations de leurs nuages.

Deux conditions sont donc nécessaires à l'existence du phénomène :

- a) La mobilité des atomes dissous doit être suffisante pour permettre la formation des nuages autour des dislocations.
- b) Les nuages ne doivent pas diffuser trop rapidement pour pouvoir bloquer les dislocations dans leur mouvement.

La première condition justifie l'existence de la température T_i ; elle a été envisagée par COTTRELL et généralement utilisée pour expliquer l'apparition des crochets. La deuxième a été exprimée par FRIEDEL.

On montre que le phénomène P.L.C. existe, si est vérifiée la double inégalité suivante (voir annexe I) :

$$\rho_m \sigma b^3 \frac{D}{kT} < \dot{\epsilon} < \frac{4b}{l} \rho_m D$$

où σ désigne une contrainte.

II-1-2 - Conditions expérimentales

II-1-2-1 - Eprouvettes et traitements thermiques

Nous avons utilisé les alliages AU 4% et AU 2% pour faire cette étude. Les températures de recuit ont été choisies pour la mise en solution de la teneur en cuivre des alliages. Mais ces alliages sont susceptibles de vieillissement après trempe. (34). Ce fait n'est pas sans influence sur le phénomène P.L.C. Aussi avons nous fait subir aux éprouvettes d'AU 4%, après recuit, un refroidissement lent dans le four de 11°C par heure, de façon à avoir une solution solide de teneur légèrement inférieure ou égale à 1%. Les échantillons d'AU 2% ont été trempés à environ 20°C et conservés dans de l'azote liquide. Les diamètres des grains sont :

AU₄ 15 minutes à 540°C : diamètre des grains : 0,6 mm

AU₂ 25 minutes à 430°C : diamètre des grains : 0,17 mm.

Les éprouvettes de traction sont parallélépipédiques, de longueur utile 25 mm, de largeur 3 mm et d'épaisseur 0,5 mm.

II-1-2-2 - Essais de traction

Les essais ont été effectués sur une machine Instron, les enregistrements avec une sensibilité de 100 N pour toute l'échelle. La vitesse de traction imposée par la machine s'exprime par $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$. La gamme des vitesses étudiée s'étend de $3,33 \cdot 10^{-5}/s$ à $3,33 \cdot 10^{-3}/s$.

Le domaine des températures exploré va de - 86°C à 152°C. Pour les températures au-dessus de l'ambiante, l'éprouvette est plongée dans un bac contenant de l'huile de silicone dont la température est réglée par un thermomètre à contact ; un thermomètre placé près de la tête de l'éprouvette donne la température de l'essai. Pour les basses températures nous avons utilisé un bain d'essence refroidi par de l'azote liquide circulant dans un serpentin. Un agitateur supprime les gradients de température et un système de régulation contrôle l'arrivée de l'azote liquide. Un thermocouple fer-constantan placé près de la tête de l'éprouvette repère la température d'essai.

II-1-2 - Résultats expérimentaux

Des essais à des températures très rapprochées permettent de déterminer les températures limites inférieures et supérieures T_i et T_s à $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ le phénomène existe dans un intervalle de températures $T_{i1} - T_{s1}$. Pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_2 > \dot{\epsilon}_1$, le phénomène existe dans l'intervalle $T_{i2} - T_{s2}$ avec $T_{i2} > T_{i1}$ et $T_{s2} > T_{s1}$.

Pour l'AU₂ nous obtenons les températures limites inférieures suivantes :

| | | | | | | |
|---|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| : | : | : | : | : | : | : |
| : | $\dot{\epsilon}/\text{s}$ | $6,66 \cdot 10^{-5}$ | $3,33 \cdot 10^{-4}$ | $6,66 \cdot 10^{-4}$ | $1,33 \cdot 10^{-3}$ | $3,33 \cdot 10^{-3}$ |
| : | : | : | : | : | : | : |
| : | T_i °C | - 76 | - 61 | - 57 | - 52 | - 40 |
| : | : | : | : | : | : | : |

A partir de la relation $\dot{\epsilon} = (\text{cte}/T_i) \exp(-E_m/kT_i)$, $\text{Log } \dot{\epsilon} T_i$ en fonction de $1/T_i$ donne une droite (Fig.II.3) dont la pente conduit à :

$$\underline{E'_m = 0,41 \text{ eV}}$$

A hautes températures les courbes de traction présentent des paquets de crochets séparés par des parties lisses. En montant en température d'essais, on observe une disparition brutale et non progressive des crochets à laquelle on s'attend ; cela est dû au vieillissement au cours du temps de l'alliage trempé (34). Nous avons donc déterminé les températures limites intérieures et supérieures dans l'AU₄ refroidi lentement :

| | | | | | | |
|---|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| : | : | : | : | : | : | : |
| : | $\dot{\epsilon}/\text{s}$ | $3,33 \cdot 10^{-5}$ | $3,33 \cdot 10^{-4}$ | $6,66 \cdot 10^{-4}$ | $1,33 \cdot 10^{-3}$ | $3,33 \cdot 10^{-3}$ |
| : | : | : | : | : | : | : |
| : | T_i °C | - 86 | - 67 | - 61 | - 55 | - 47 |
| : | : | : | : | : | : | : |
| : | T_s °C | 83 | 107 | 116 | 122 | 131 |
| : | : | : | : | : | : | : |

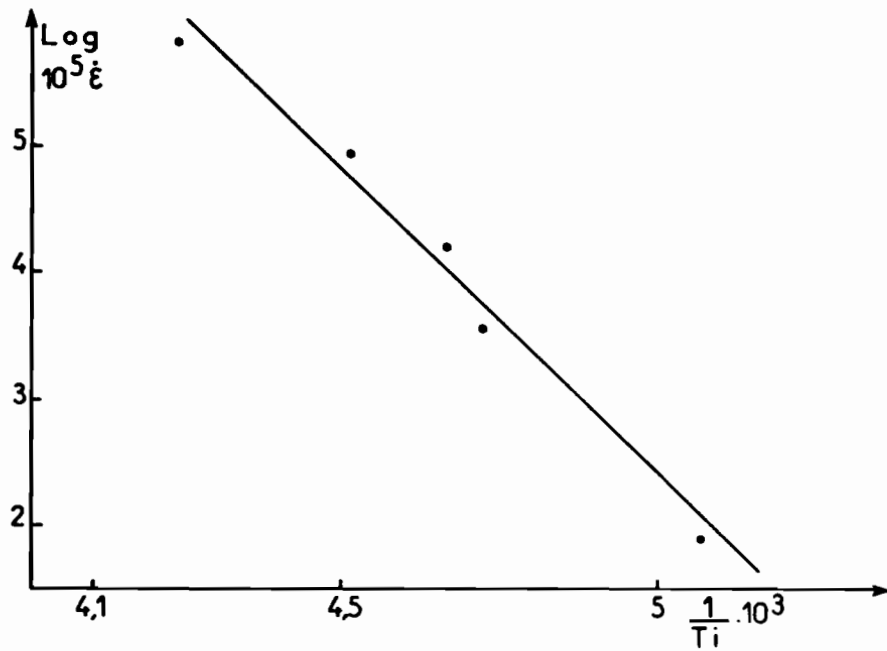


Fig.II-3 - Energie de migration à basses températures dans l'AU 2% par effet P.L.C

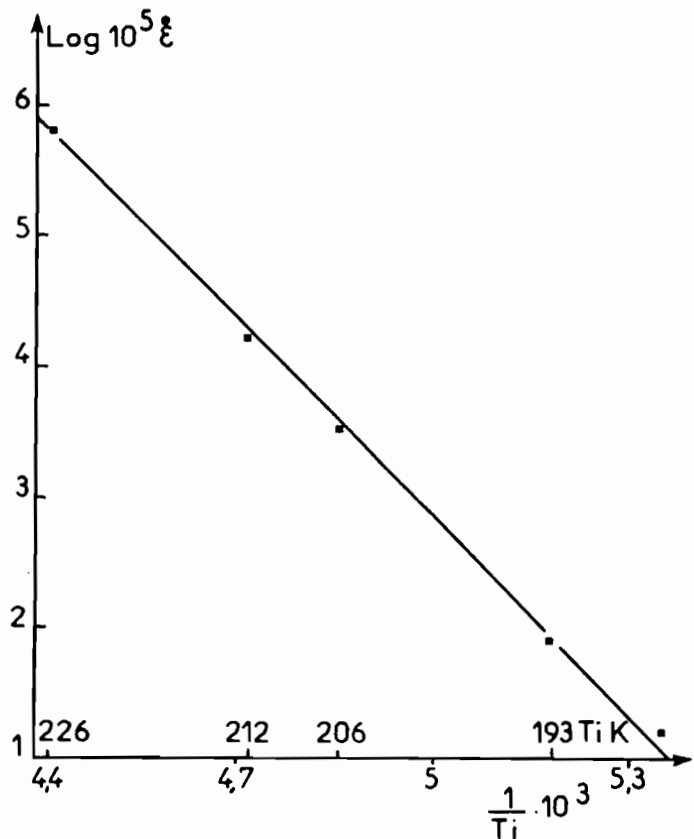


Fig.II-4 - Energie de migration à basses températures dans l'AU 4% refroidi lentement dans le four après recuit.

Nous déterminons donc à basses températures : (Fig.II.4)

$$\underline{E'_m = 0,44 \text{ eV}}$$

et à hautes températures, à partir de la loi $\dot{\epsilon} = \frac{cte}{k T_s} \exp\left(-\frac{Q}{kT_s}\right)$ (Fig.II-5)

$$\underline{Q = 1,21 \text{ eV}}$$

Cette valeur est beaucoup plus élevée et n'est pas comparable à celle trouvée à basses températures. Des résultats analogues ont été trouvés dans les alliages Al-Mg (29), et montrent qu'à hautes températures, ce ne sont pas les lacunes créées par écrouissage qui interviennent. Des calculs effectués sur ces alliages dilués et concentrés ont permis de conclure, qu'à ces températures, les lacunes sont à l'équilibre thermodynamique. L'énergie d'activation trouvée n'est donc pas l'énergie de migration des lacunes, mais elle est voisine de l'énergie d'auto-diffusion $E_f + E'_m$. L'énergie de formation E_f des lacunes dans l'aluminium est de 0,76 eV (35 et 36a). Nous avons déterminé $E'_m = 0,44 \text{ eV}$, ce qui donne $E_f + E'_m = 0,76 + 0,44 = 1,20 \text{ eV} = Q$.

La seconde technique d'étude des concentrés est l'effet " $\Delta\sigma$ ". Elle permet, non seulement de déterminer l'énergie de migration mais aussi d'étudier la cinétique de précipitation des atomes de Cu et des lacunes sur les dislocations et donc d'interpréter les interactions dislocations-impuretés auxquelles est lié, comme nous l'avons montré, le phénomène P.L.C.

II-2 - EFFET " $\Delta\sigma$ "

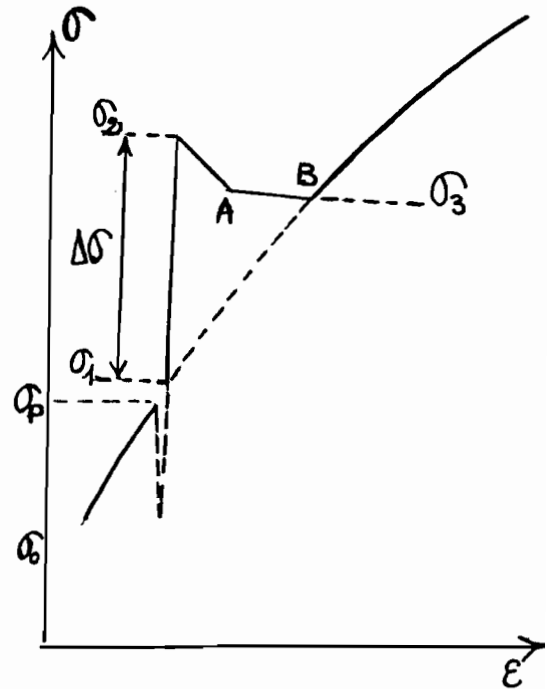
II-2-1 - Principe de l'effet $\Delta\sigma$

L'effet est une discontinuité à la limite élastique après déformation plastique. L'essai consiste à réaliser successivement à une température

- 1°. Une déformation jusqu'à un écrouissage ϵ_p à la vitesse de traction $\dot{\epsilon}$
- 2°. Un vieillissement pendant un temps t sous une contrainte σ_0
- 3°. Une reprise de la déformation à la même vitesse $\dot{\epsilon}$

La courbe de traction $\sigma = f(\epsilon)$ présente une discontinuité " $\Delta\sigma$ " suivie d'un palier plus ou moins long. La partie de la courbe qui fait suite à ce palier est superposable à celle obtenue directement sans vieillissement. Au cours du vieillissement, les atomes d'impuretés diffusent vers les dislocations créées lors du précrouissage. Après le vieillissement, pour continuer la déformation, il faut augmenter la contrainte de $\Delta\sigma$. Les dislocations sont alors arrachées de leurs atmosphères et la déformation se poursuit sous une contrainte σ_3 inférieure à la contrainte σ_2 .

Nous avons repéré $\Delta\sigma$ par $\sigma_2 - \sigma_1$, σ_1 étant la contrainte obtenue en extrapolant la courbe effort-déformation.



Nous supposons que l'amplitude du " $\Delta\sigma$ " est proportionnelle au nombre $N(t)$ d'atomes de Cu précipités sur une longueur ρ de dislocation par unité de volume. Or la concentration des atomes précipités au temps t sur une longueur b de dislocation étant :

$$C(t) = \frac{\pi C_0}{b^2} \left[\frac{n(n+2) \cdot b^n \cdot D \cdot W_m \cdot t}{kT} \right]^{\frac{2}{n+2}}$$

on obtient :

$$\Delta\sigma = k \frac{\rho}{b} C = k \frac{\rho \pi}{b^3} C_0 \left[\frac{n(n+2) \cdot b^n \cdot D \cdot W_m \cdot t}{kT} \right]^{\frac{2}{n+2}} \quad [II-2]$$

II-2-2 - Conditions expérimentales

Cette étude est faite avec l' $AU_2\%$ trempé à l'eau après un maintien de 30 minutes à $460^\circ C$ et conservé ensuite à l'azote liquide. La grosseur des grains est de 0,19 mm.

Les essais sont effectués sur la machine Instron utilisée précédemment. La vitesse de traction est de la forme :

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$$

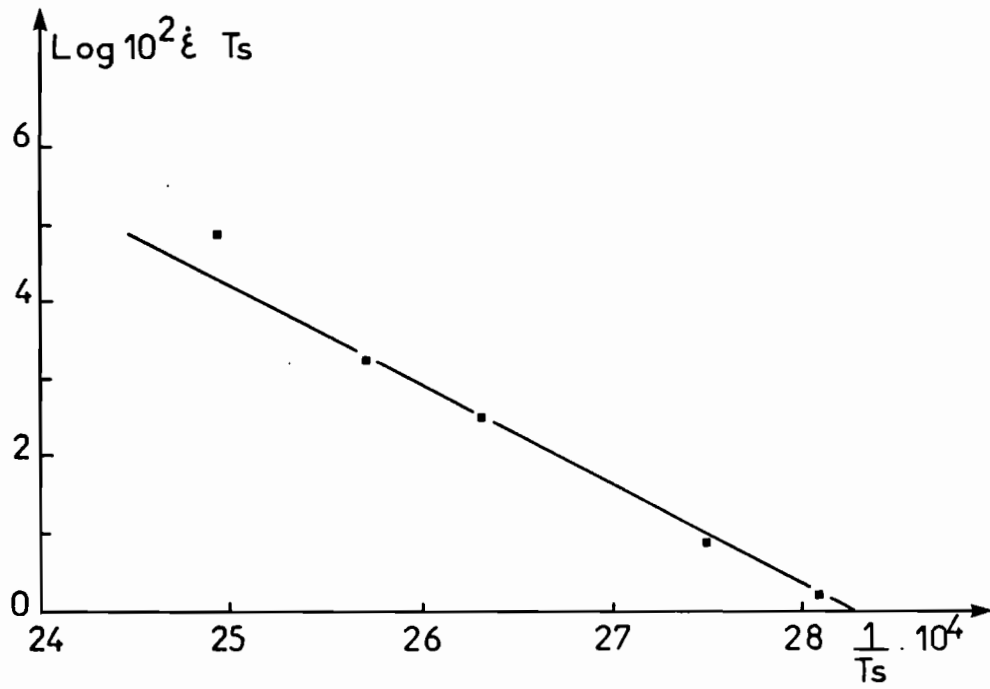


Fig. II-5 - Energie de migration à hautes températures dans l'AU 4% refroidi lentement dans le four après recuit.

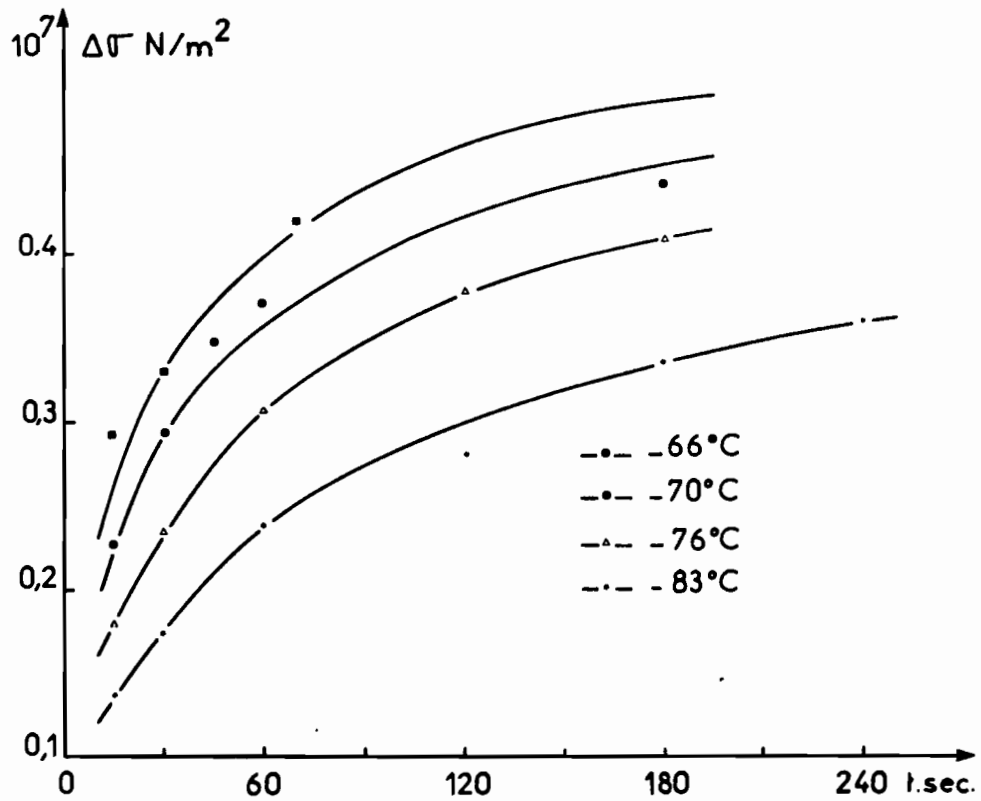


Fig. II-6 - Effet " $\Delta\sigma$ " dans l'AU 2%

où ϵ est l'allongement unitaire dl/l_0 , ϵ étant la déformation totale c'est-à-dire la somme d'une déformation élastique ϵ_e et d'une déformation plastique ϵ_p

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_p$$

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_e + \dot{\epsilon}_p$$

$\dot{\epsilon}_e = \frac{1}{M} \frac{d\sigma}{dt}$ où M est la rigidité de la machine, pourra être négligé pour une machine dure.

Les essais ont été faits à basses températures pour rendre négligeables les phénomènes de précipitation dans l'alliage. La température d'essai T est inférieure à la température d'apparition T_1 du phénomène P.L.C., pour la vitesse $\dot{\epsilon}$. Les nuages ne se forment donc pas au cours de la traction et les dislocations ne se sont pas bloquées par leurs atmosphères. Mais lors du vieillissement les atomes de soluté atteignent les dislocations et provoquent l'effet " $\Delta\sigma$ ". Nous avons choisi $\dot{\epsilon} = 6,66 \cdot 10^{-4}$ /s. Le domaine de température va de -66°C à -81°C . Lorsque ϵ_p est petit l'amplitude du $\Delta\sigma$ varie avec ϵ_p . Nous avons choisi $\epsilon_p = 7,85\%$. Ce taux de précrocrouissage se situe au-delà de l'intervalle où une variation de ϵ_p entraîne celle du $\Delta\sigma$.

Les discontinuités " $\Delta\sigma$ " de l'ordre de $4 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ sont facilement mesurables avec la sensibilité de 50 N pour toute l'échelle de l'enregistreur. L'erreur sur $\Delta\sigma$ peut être calculée comme suit :

$$\frac{\delta(\Delta\sigma)}{\Delta\sigma} = \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta e}{e}$$

La largeur l et l'épaisseur e de l'éprouvette sont mesurées à 0,01 mm près, les hauteurs h des discontinuités $\Delta\sigma$, de l'ordre de 30 mm sont déterminées à 0,5 mm près ; d'où :

$$\frac{\delta(\Delta\sigma)}{\Delta\sigma} = \frac{0,5}{30} + \frac{0,01}{3} + \frac{0,01}{0,5} = 0,04$$

$$\delta(\Delta\sigma) = 4 \cdot 10^6 \times 0,04 \approx 0,2 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$$

II-2.3 - Résultats expérimentaux

II-2-3-1 - Influence du temps de vieillissement

Les courbes $\Delta\sigma = f(t)$ montrent que pour donné, " $\Delta\sigma$ " augmente avec le temps de revenu t pour atteindre rapidement une valeur limite, le maximum est d'autant plus vite atteint que T est plus élevé (Fig.II.6).

A une température donnée et pour ϵ_p fixé, l'expression [II-2] du " $\Delta\sigma$ " peut se mettre sous la forme :

$$\Delta\sigma = \text{Cte } t^{\frac{2}{n+2}}$$

Au début du vieillissement, la variation de $\text{Log } \Delta\sigma$ en fonction de $\text{Log } t$ est linéaire et les pentes des droites $\text{Log } \Delta\sigma = f(\text{Log } t)$ donnent la valeur de $m = 2/n+2$ (Fig. II.7). Pour l'AU2% nous obtenons les valeurs suivantes :

| | | | | | |
|---|-------|--------|--------|---------|---------|
| : | : | : | : | : | : |
| : | T°C | : - 66 | : - 70 | : - 76 | : - 83 |
| : | ----- | | | | |
| : | m | : 0,34 | : 0,38 | : 0,335 | : 0,337 |
| : | : | : | : | : | : |

Soit en moyenne une valeur de $m = 0,35$ qui est inférieure à celle de 0,55 obtenue dans l'Al pur.

II.2.3.2. - Influence de la température de vieillissement

Pour un temps de vieillissement donné, $\Delta\sigma$ diminue en amplitude lorsque la température diminue. Pendant le temps de revenu à la température T, les lacunes créées lors de la déformation jusqu'à ϵ_p facilitent la diffusion des impuretés vers les dislocations. Le coefficient de diffusion des impuretés est $D = b^2 \nu Z C_1 \exp(-U/kT)$ où C_1 est la concentration des lacunes et U l'énergie de migration des lacunes dans l'alliage ; en négligeant les corrélations C_1 est fonction de l'écrouissage.

Pour ϵ_p fixé, on peut écrire :

$$\Delta\sigma = \text{Cte} \left[\frac{t}{T} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \right]^{\frac{2}{n+2}}$$

$$\text{Log } \Delta\sigma = \text{Cte} + \frac{2}{n+2} \left[\text{Log } \frac{t}{T} - \frac{U}{kT} \right]$$

et pour une valeur donnée de $\Delta\sigma$:

$$\text{Log } \frac{t}{T} = \frac{U}{kT} + \text{Cte}$$

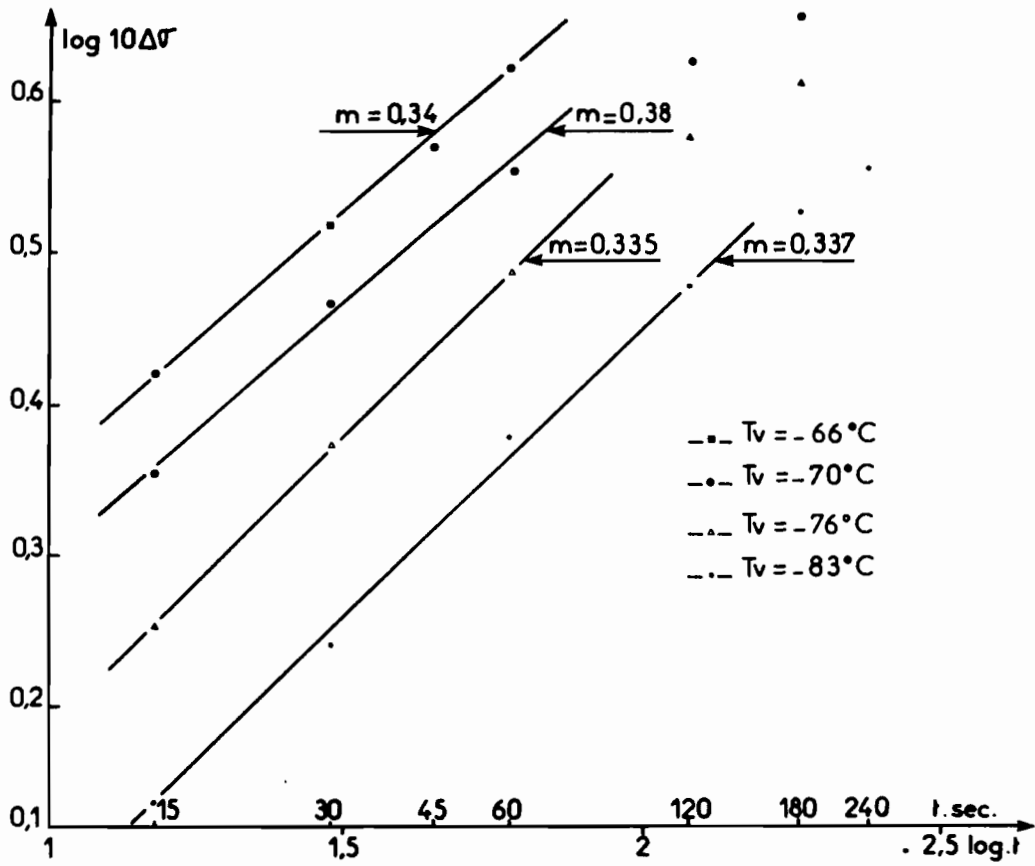


Fig. II-7 - Valeur de l'exposant m obtenu par effet " $\Delta\sigma$ " dans l'AU 2%.

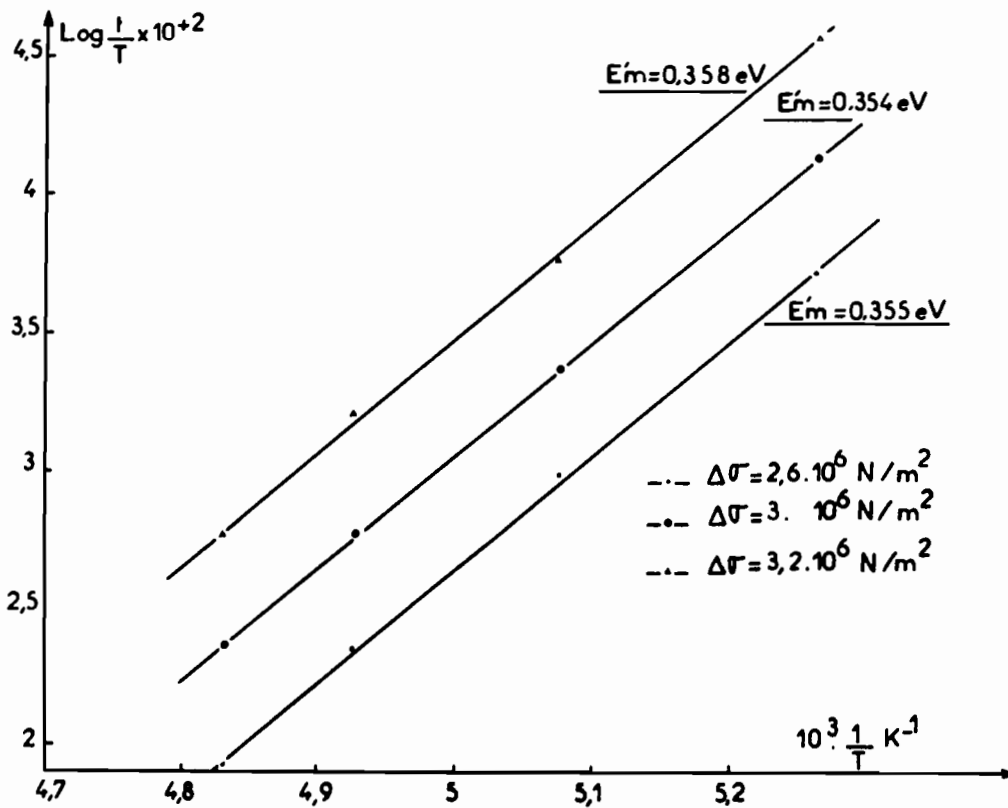


Fig. II-8 - Energie de migration obtenue par effet " $\Delta\sigma$ " dans l'AU 2%.

A partir du réseau de courbes $\Delta\sigma = f(t)$ obtenu pour différentes températures, on relève pour $\Delta\sigma$ fixé, les temps de revenu en fonction des températures. La pente de la droite $\text{Log } t/T = f(1/T)$ conduit à l'énergie d'activation U du coefficient de diffusion. Nous obtenons dans l'AU 2% (Fig.II.8).

| | | | | |
|---|------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| : | : | : | : | : |
| : | $\Delta\sigma \text{ N/m}^2$ | : 2,6.10 ⁶ | : 3.10 ⁶ | : 3,2.10 ⁶ |
| : | ----- | ----- | ----- | ----- |
| : | U eV | : 0,36 | : 0,35 | : 0,35 |
| : | : | : | : | : |

soit une énergie de migration de 0,35 eV inférieure à l'énergie de migration des lacunes dans l'Al pur. Un résultat analogue a été obtenu dans les alumags (29)

Conclusion

L'augmentation de la contrainte $\Delta\sigma$, après déformation plastique est proportionnelle au nombre d'atomes de Cu précipités pendant le temps t , à la température T , sur les dislocations.

Pour un précrocrouissage ϵ_p fixé, $\Delta\sigma$ augmente avec le temps de vieillissement pour atteindre une valeur limite qui est d'autant plus vite atteinte que T est plus élevée.

L'étude de la cinétique de précipitation suivant la loi de la forme Pt^m avec $m = 2/n+2$ nous donne une valeur de m de l'ordre de 0,35 dans l'AU 2% ; cette valeur est obtenue au début du recuit avant que la saturation ne soit atteinte et elle est inférieure à la valeur trouvée dans l'Al pur.

Nous déterminons dans l'AU 2% une énergie de migration de 0,35 eV. Comme dans le phénomène P.L.C., cette énergie est inférieure à celle que l'on obtient dans l'Al pur.

Les résultats du phénomène P.L.C. et du $\Delta\sigma$ montrent que, non seulement l'énergie de migration dans les concentrés et en présence des dislocations, est inférieure à sa valeur dans le métal pur mais qu'elle n'est pas la même dans les deux techniques. Il nous a donc paru nécessaire d'explorer les alliages dilués par résistivité.

II-3 - ELIMINATION DES LACUNES SUR LES DISLOCATIONS DANS L'AL-CU DILUE

Cette étude a été faite avec la même loi $C = C_0 \exp(-Pt^m)$ que dans l'Al déformé. La méthode expérimentale est la même que précédemment. L'éprouvette découpée avec quatre branches est montée sur les mors de traction avant la trempe. Elle subit après la trempe un écrouissage de 5,2 % effectué dans l'azote liquide. Les recuits isothermes sont faits dans un bain d'essence H maintenu à température constante. Les énergies ont été déterminées par la même méthode de la sécante.

L'étude de la cinétique dans l'Al-Cu 0,1 % en poids nous a donné les valeurs suivantes de l'exposant m : (Fig. II-9 et 10).

| | | | | | |
|---|----------|--------|--------|---------|--------|
| : | : | : | : | : | : |
| : | T_v °C | : - 30 | : - 40 | : - 50 | : - 60 |
| : | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| : | m | : 0,45 | : 0,43 | : 0,455 | : 0,45 |
| : | : | : | : | : | : |

Soit $m = 0,45$, valeur inférieure à celle obtenue dans l'Al pur.

Nous déterminons d'autre part, dans cet alliage, les énergies suivantes (Fig. II.11).

| | | | | |
|---|-----------------------------|--------|--------|--------|
| : | : | : | : | : |
| : | $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ % | : 25 | : 35 | : 50 |
| : | ----- | ----- | ----- | ----- |
| : | E'_m eV | : 0,46 | : 0,45 | : 0,44 |
| : | : | : | : | : |

Soit $E'_m = 0,45 \pm 0,01$ eV, valeur également inférieure à ce qu'elle est dans le métal pur.

Comme dans les concentrés, en présence de dislocations, on obtient une cinétique qui n'est pas du premier ordre et une énergie de migration plus faible que dans l'Al pur. Mais la concentration des impuretés intervient-elle dans ce phénomène comme cela se produit dans les solutions solides non déformées?

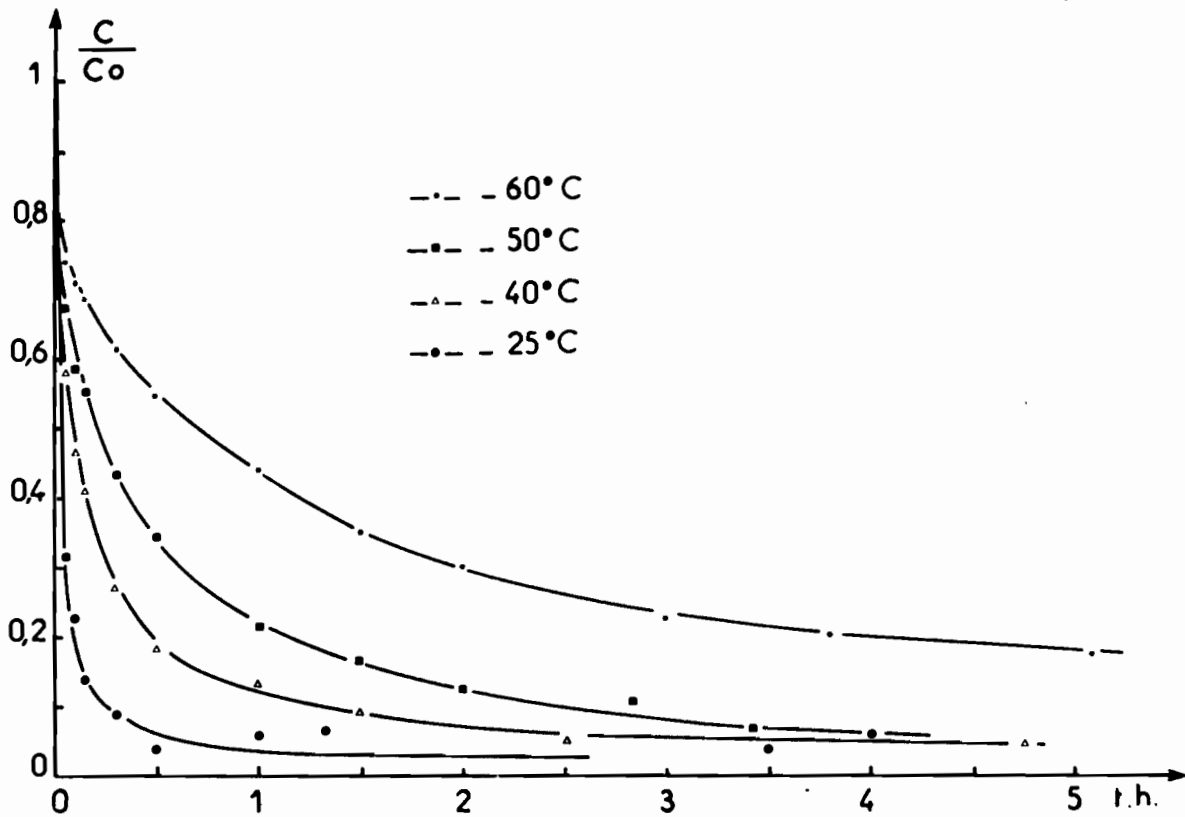


Fig. II-9 - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,1 % trempé et écroui

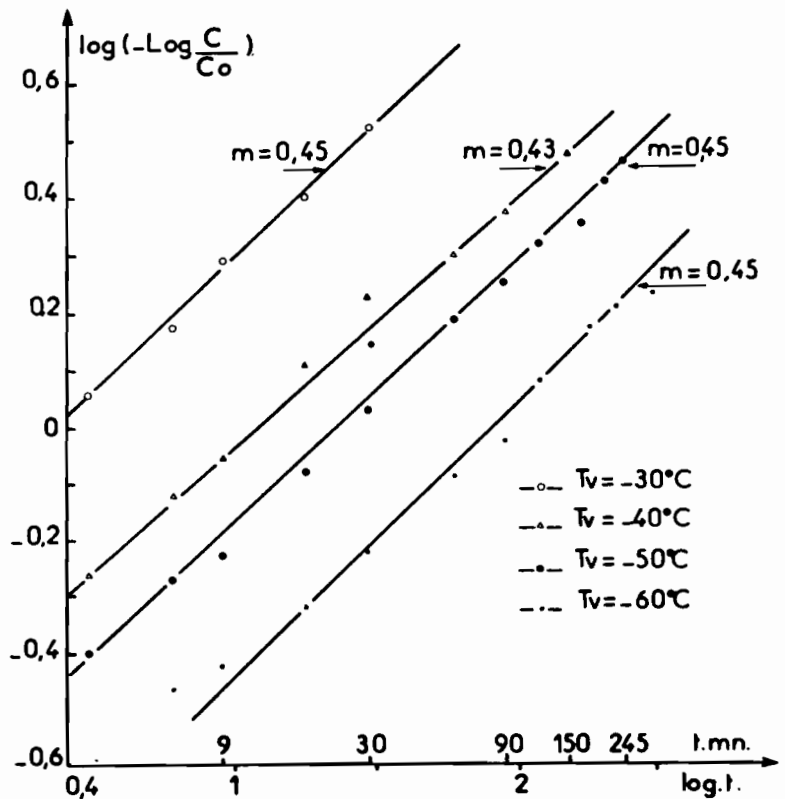


Fig.II-10 - Exposant obtenu par résistivité dans l'Al-Cu 0,1 %.

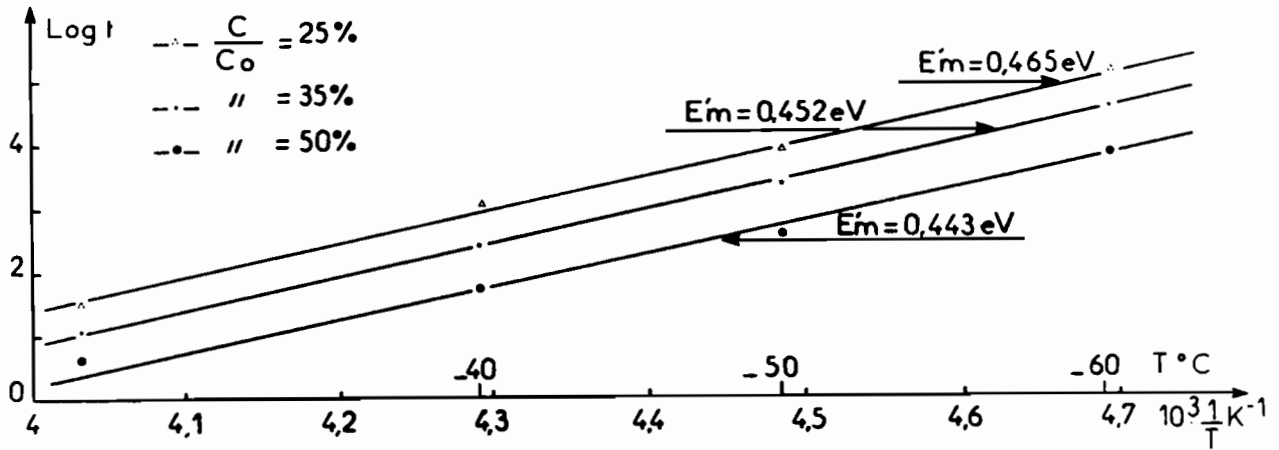
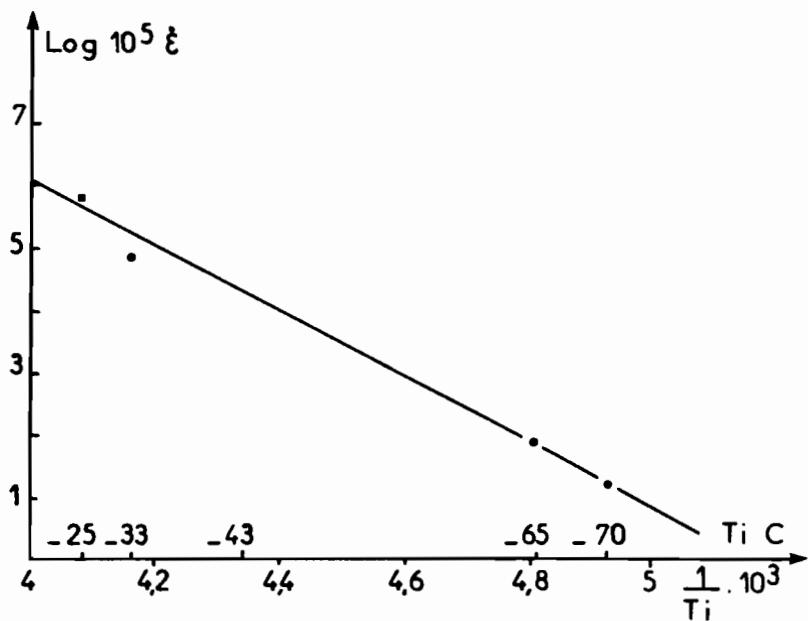


Fig.II-11 - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,1% trempé et écroui.

Fig.II-12 - Energie de migration à basses températures par effet P.L.C. dans l'Al-Cu 0,74%.



II-4 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU SOLUTE

Nous avons mené une étude en fonction de la teneur du soluté à l'aide des trois techniques utilisées précédemment et obtenons :

1° - Par phénomène P.L.C. (Fig. II.12 et 13)

| | | | | |
|---|--------------------|--------|--------|--------|
| : | : | : | : | : |
| : | Al-Cu % en poids | : 0,74 | : 1 | : 2 |
| : | ----- | ----- | ----- | ----- |
| : | E' _m eV | : 0,46 | : 0,45 | : 0,41 |
| : | : | : | : | : |

Notons que ces résultats ont été obtenus avec une sensibilité de 100 N pleine échelle sur la machine de traction.

2° - Par effet "Δσ" (Fig.II 14a et b) et (Fig.II 15a et b)

| | | | | |
|---|--------------------|--------|--------|--------|
| : | : | : | : | : |
| : | Al-Cu % en poids | : 0,74 | : 1 | : 2 |
| : | ----- | ----- | ----- | ----- |
| : | E' _m eV | : 0,38 | : 0,36 | : 0,35 |
| : | : | : | : | : |

3° - Par résistivité : (Fig.II.16 a,b,c,d,e,f)

| | | | | | | |
|---|--------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| : | : | : | : | : | : | : |
| : | Al-Cu % en poids | : Al 99,996 | : 0,06 | : 0,1 | : 0,24 | : 0,4 |
| : | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| : | E' _m eV | : 0,54 | : 0,49 | : 0,45 | : 0,41 | : 0,39 |
| : | : | : | : | : | : | : |

On peut remarquer qu'à concentration égales, les énergies déterminées par phénomène P.L.C. sont plus élevées que dans les deux autres méthodes. Cela est dû au fait que l'existence des crochets sur les courbes de déformation dépend aussi de la sensibilité de la machine de traction ; une courbe qui, à une température donnée, se présente lisse pour une sensibilité de 100 N, peut laisser paraître des discontinuités lorsqu'on passe sur 50 ou 20 N.

Mais on voit, quelle que soit la méthode de détermination, que l'énergie est fonction de la teneur en soluté de la solution solide et qu'elle décroît lorsque cette teneur augmente.

II-5 - COMPARAISON ENTRE LES DEUX TYPES D'ELIMINATION ET DISCUSSION

II-5-1 - Cinétique et Energie

Dans les alliages trempés et non écrouis, la cinétique d'élimination est de type exponentiel simple et l'énergie apparente de migration des lacunes augmente avec la concentration du soluté.

Dans l'alliage écroui après trempe la cinétique suit la loi $C = C_0 \exp(-Pt^m)$ et on obtient pour m une valeur inférieure à celle trouvée dans l'Al pur. L'énergie apparente de migration de la lacune est inférieure à sa valeur de 0,54 eV déterminée dans l'Al pur. Il s'agit là d'une accélération de la diffusion dans l'échantillon déformé après trempe et cette accélération est d'autant plus forte que la concentration du soluté est plus élevée. On peut représenter les énergies de migration de la lacune en fonction de la concentration en Cu par la courbe de la figure (II.17); on voit que la diminution de l'énergie est rapide pour les très faibles teneurs ; elle devient ensuite plus lente à partir de 0,4 % en poids pour tendre vers une certaine saturation au-delà de 1%.

Cette accélération de la diffusion se manifeste-t-elle dans l'élimination isochrone des lacunes sur les dislocations ?

II-5-2 - Restauration isochrone des lacunes

Nous avons exploré le domaine de températures allant de 140°K à 270°K dans les échantillons d'Al pur et d'Al-Cu à 0,1%, 0,24%, 0,4% et 0,91% en poids. Les éprouvettes trempées de 600°C, ont subi une déformation d'environ 5,2% à la température de l'azote liquide. Nous avons fait des recuits tous les 10°K jusqu'à 196°K, puis tous les 5°K pour le reste du domaine qui correspond à l'élimination effective des lacunes.

Les courbes de la figure (II.18) montrent les résultats obtenus. On peut remarquer que le domaine de températures de restauration est d'autant plus étendu que la concentration en Cu est plus élevée. D'autre part, la courbe de l'Al pur part à 190°K, au-dessus de toutes les autres et vient ensuite couvrir chacune d'elles ; la température de ces points de rencontre de la courbe de l'Al pur avec les autres est d'autant plus élevée que la concentration en Cu est faible.

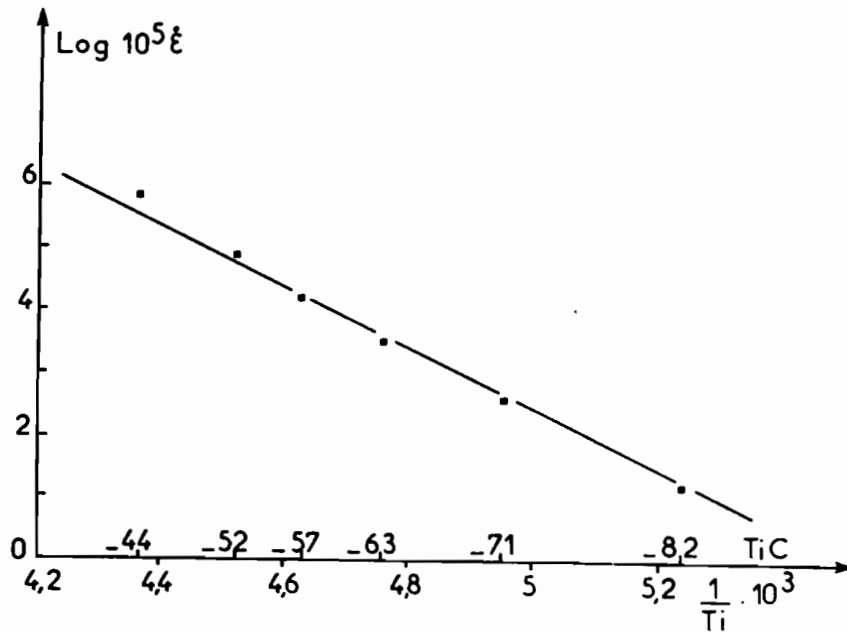


Fig.II-13 - Energie de migration à basses températures par effet P.L.C. dans l'AlU 1 %.

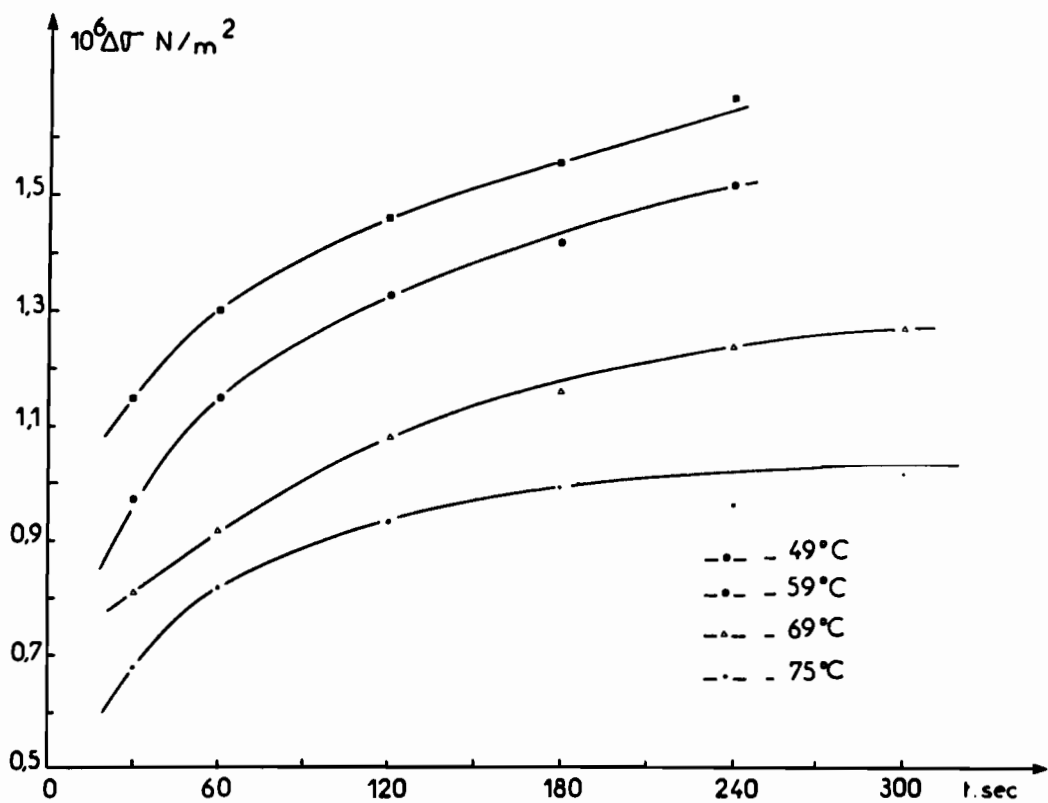


Fig.II-14 - Effet " $\Delta\sigma$ " dans l'Al-Cu 0,74 %. Influence du temps de vieillissement.

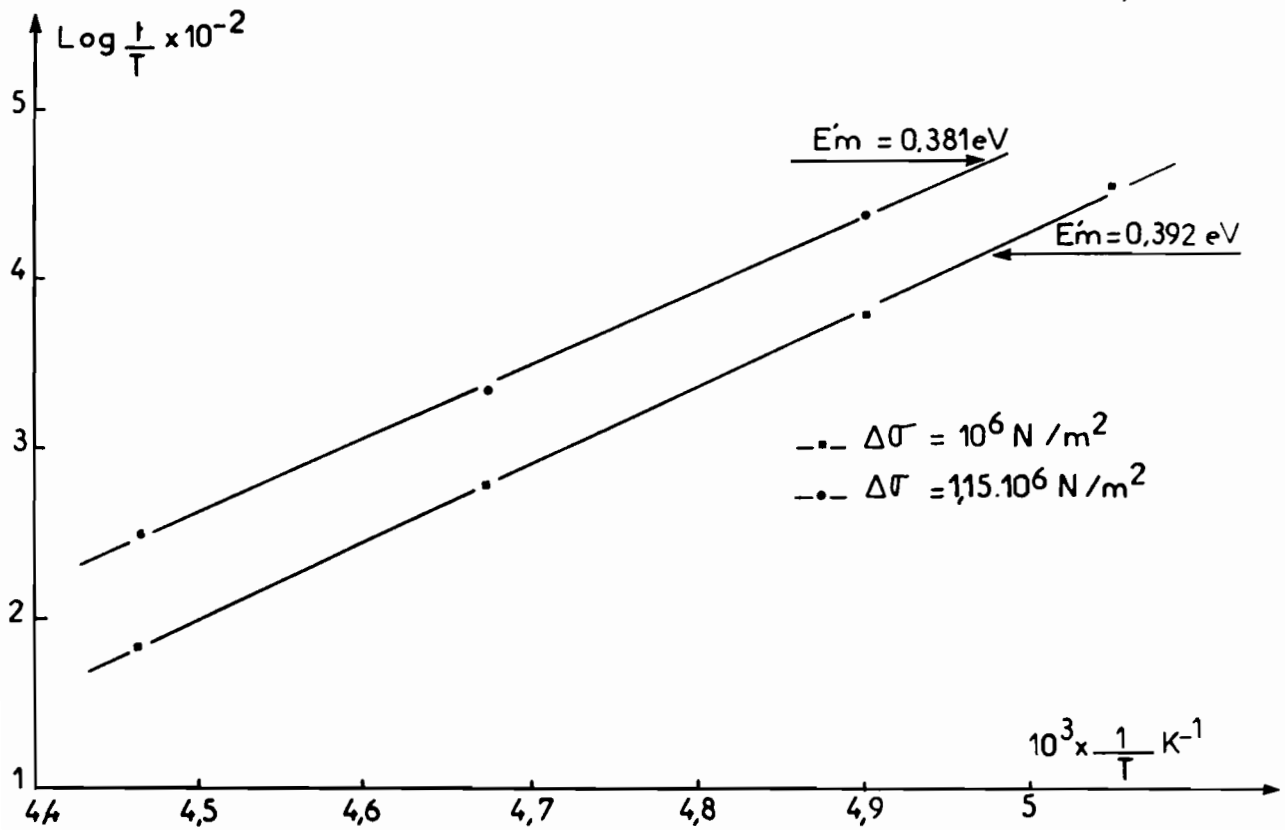


Fig.II-14.b - Energie de migration, par effet $\Delta\sigma$, dans l'Al-Cu 0,74 %

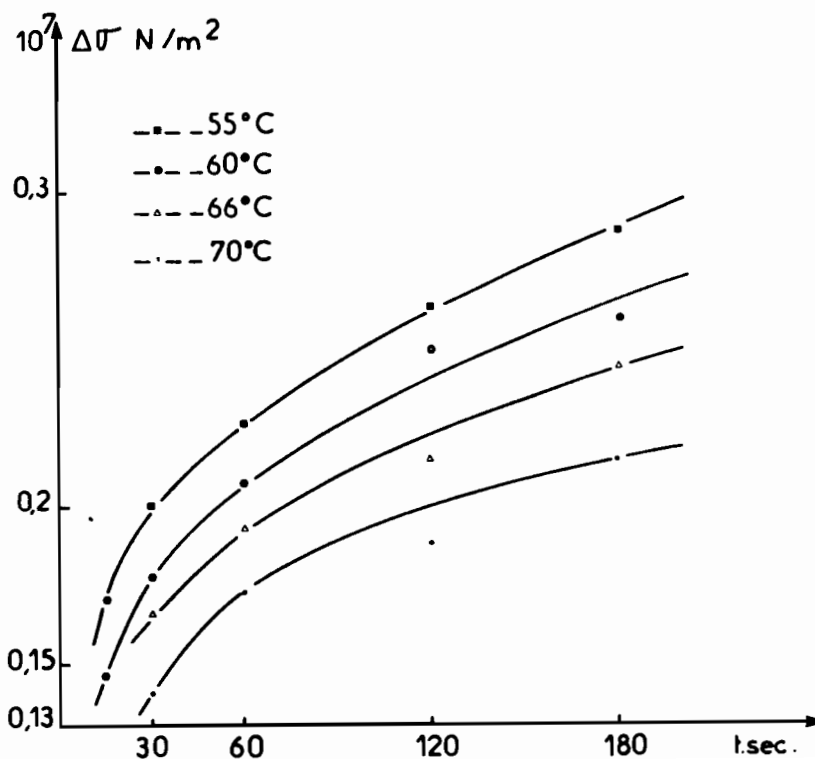


Fig.II-15.a - Effet " $\Delta\sigma$ " dans l'AU 1%. Influence du temps de vieillissement.

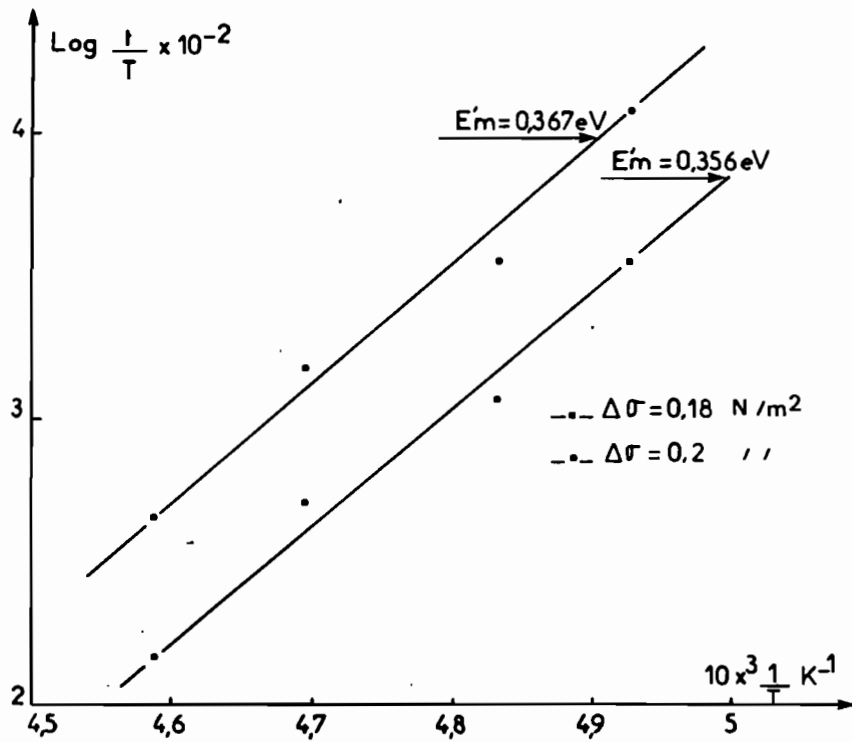


Fig.II-15.b - Energie de migration, par effet " $\Delta\sigma$ " dans l'Al 1%

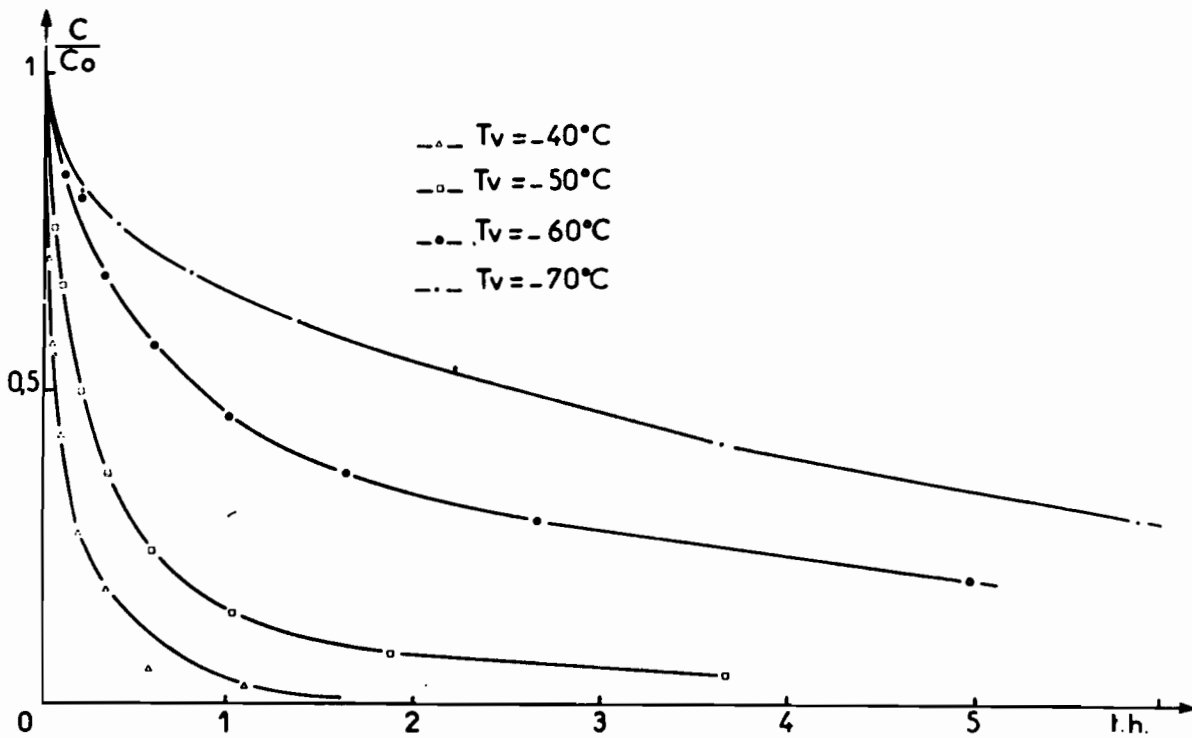


Fig.II-16.a - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,06 % trempé et écroui.

Fig.II-16.b - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,06 % trempé et écroui.

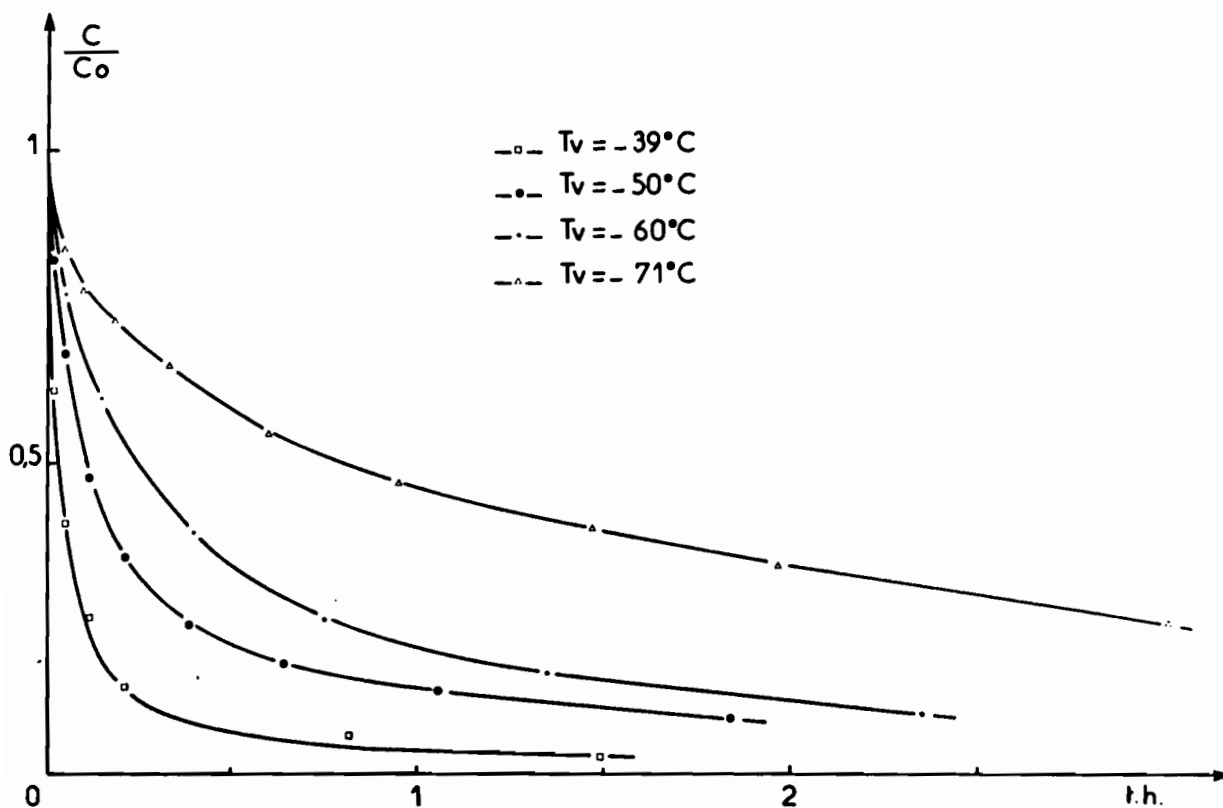
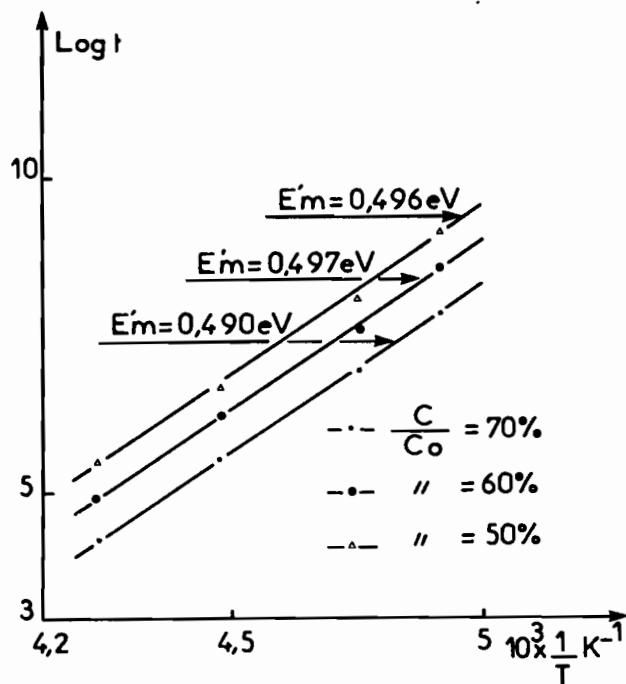


Fig.II-16.c - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,24 % trempé et écroui.

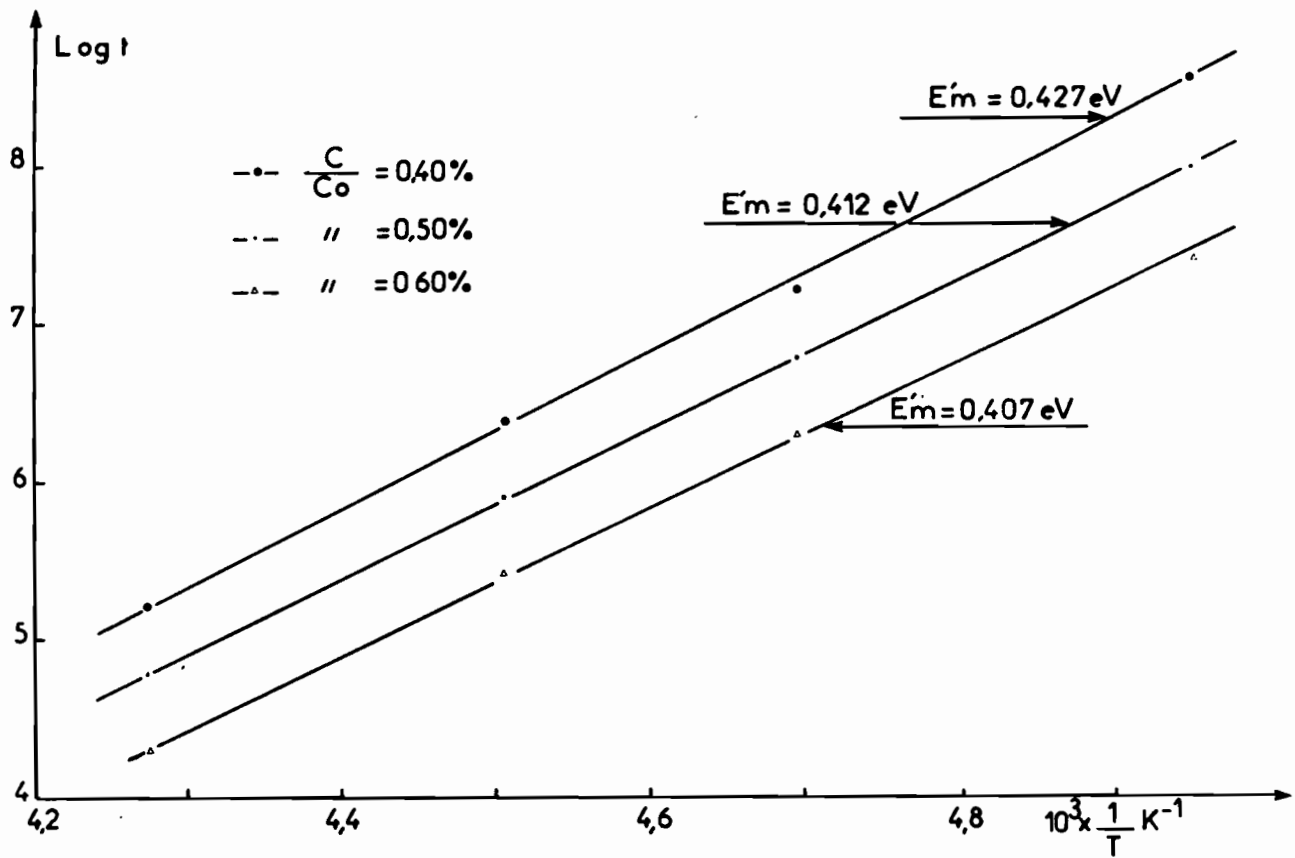


Fig.II-16.d - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,24 % trempé et écroui

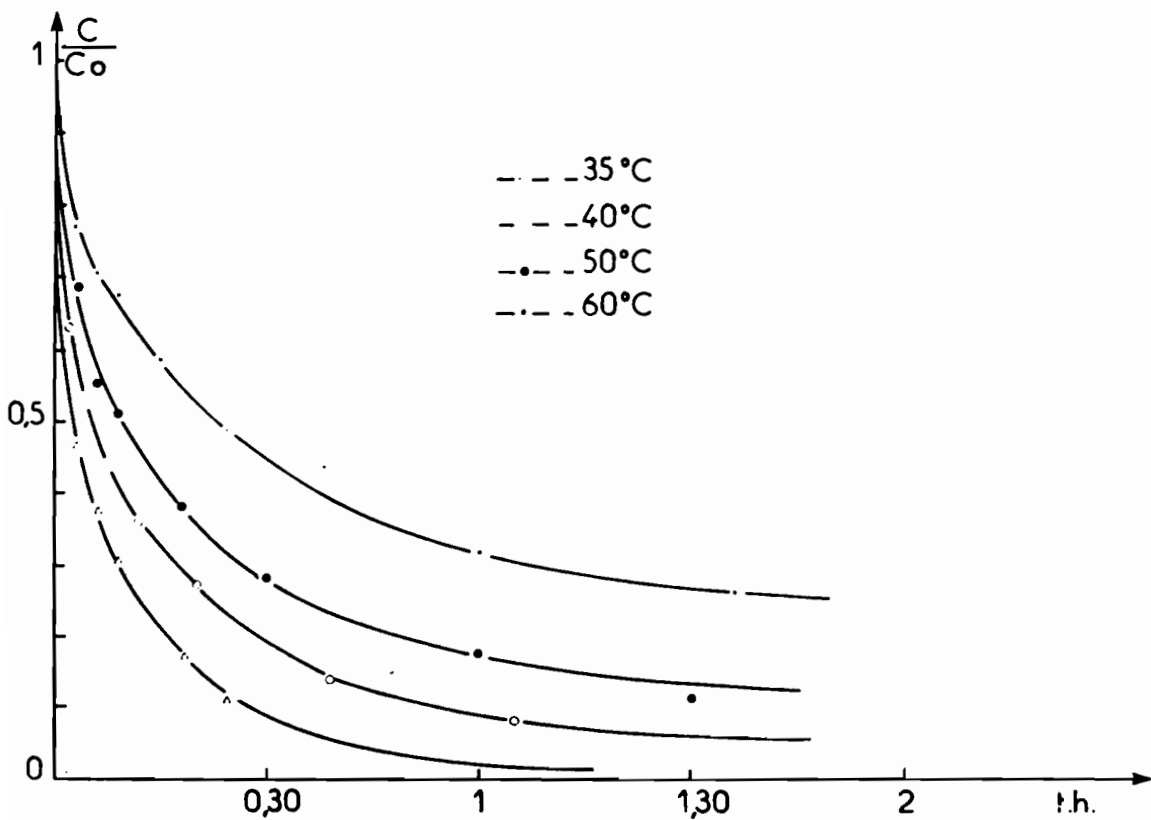


Fig.II-16.e - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,4 % trempé et écroui.

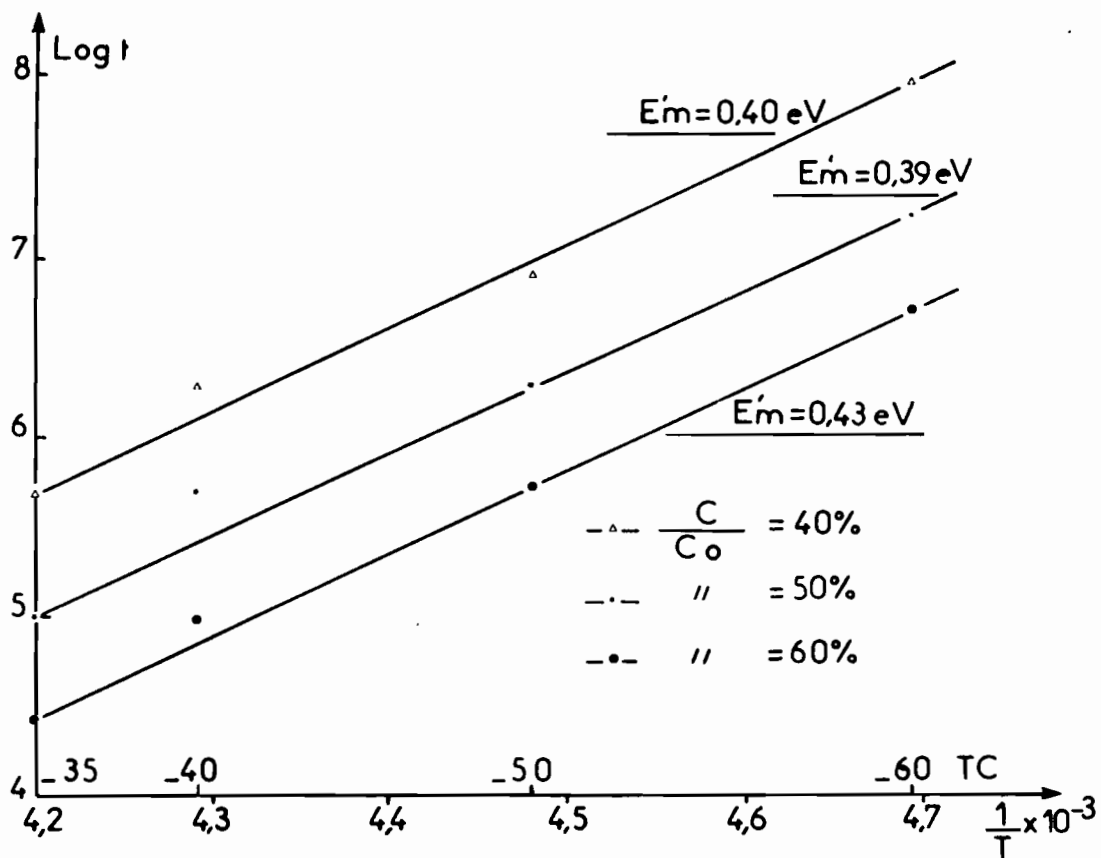


Fig.II-16.f - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,4% trempé et écroui

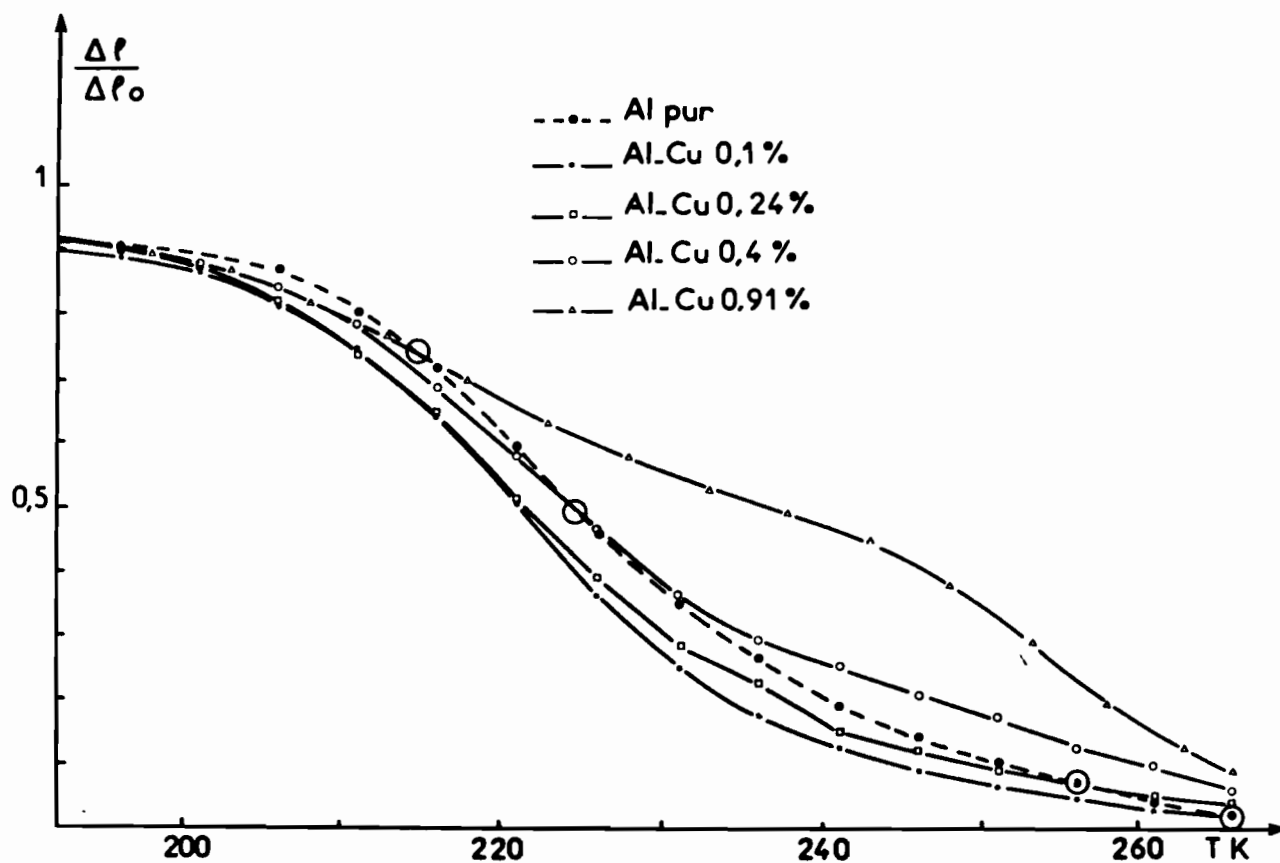


Fig.II-18 - Restauration isochrone des lacunes après trempe et écrouissage.

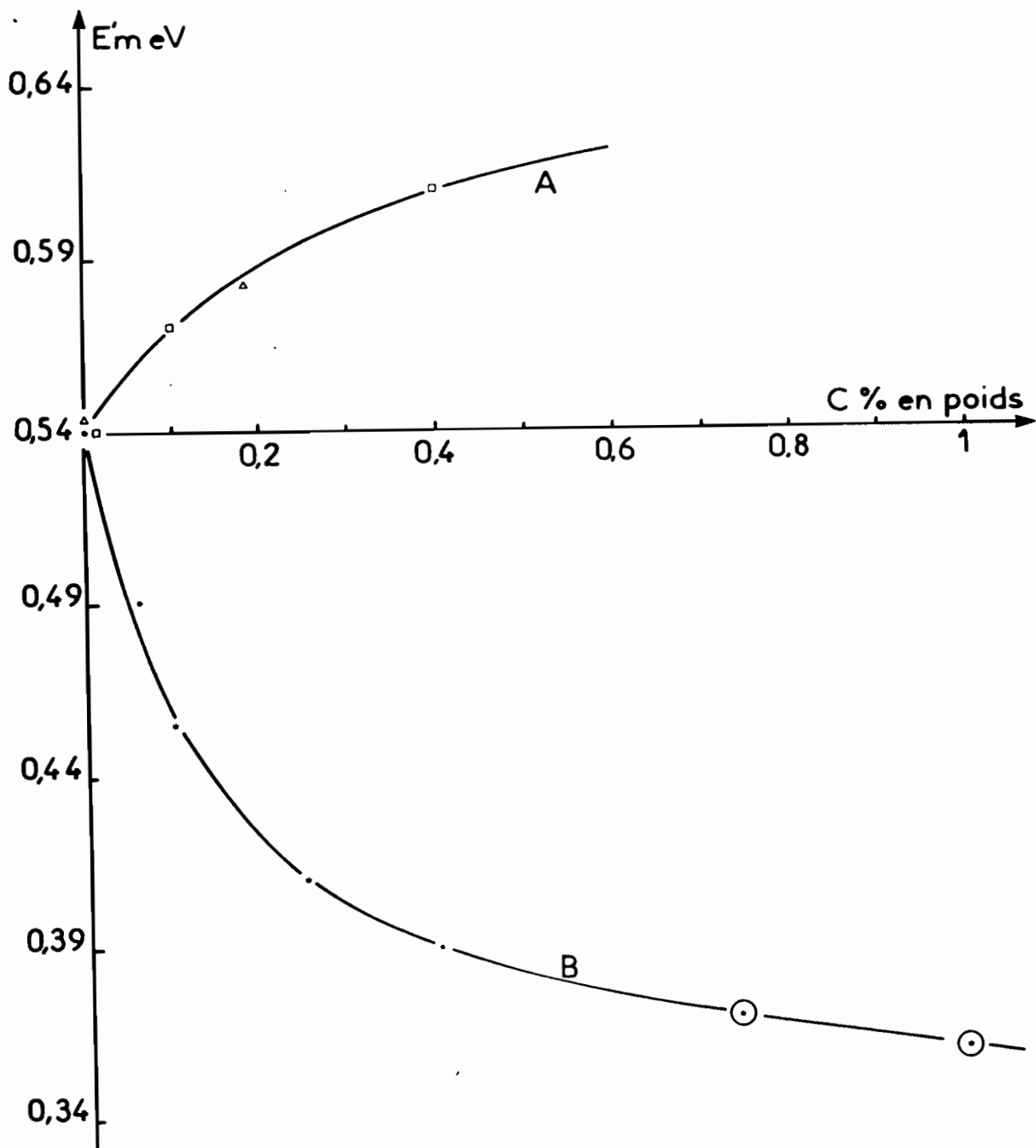


Fig.II-17 - Energie de migration de la lacune en fonction de la concentration en Cu dans l'Al-Cu

A - Elimination en l'absence de dislocations

B - Elimination sur les dislocations

⊙ - Points obtenus par effet " $\Delta\delta$ "

□ et * - Points obtenus par résistivité

△ - Points obtenus à partir des résultats de NETCHAEV

On observe plus nettement le comportement de ce stade de restauration des lacunes sur les courbes dérivées des précédentes (Fig.II.19). L'élimination la plus importante se situe entre 190°K et 240°K. Par rapport à l'Al pur, le stade diminue lorsque la concentration en Cu augmente. Seule la courbe de l'Al-Cu 0,1 % passe au-dessus de celle de l'Al pur. Il apparaît entre 240°K et 280°K un stade secondaire qui, lui, augmente avec la concentration en Cu.

Par contre, les courbes dérivées de restauration isochrone d'échantillons irradiés aux neutrons et non déformés (Fig.II.20), présentent une extension du domaine d'élimination vers les basses températures et cette extension croît avec la concentration en Cu. Nous assistons, parallèlement, à une augmentation du stade avec la concentration. Les conditions d'irradiation et de mesures de résistivité qui ont permis d'avoir ces courbes sont exposées au chapitre III. DIMITROV et al ont obtenu des résultats analogues dans les alliages Al-Mg irradiés aux neutrons à 78°K (37).

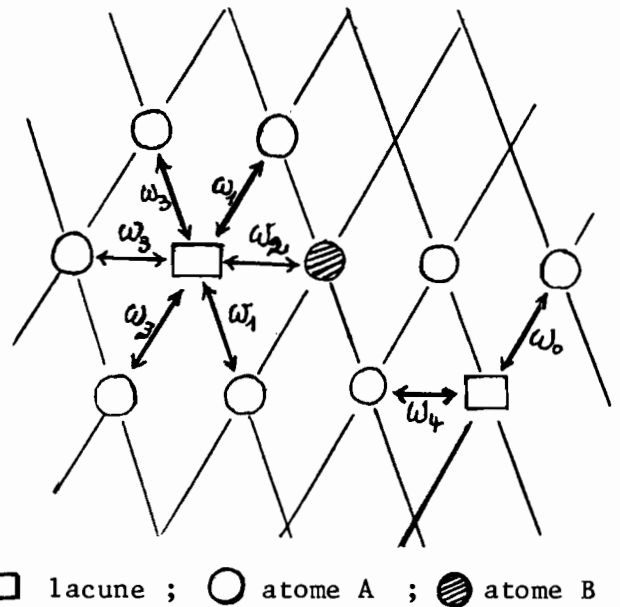
Nous constatons donc, sans équivoque, une nette différence entre le comportement des deux stades d'élimination. Cette différence est due, à la présence, dans le premier cas, des dislocations créées par écrouissage.

II-5-3 - Discussion

En l'absence de dislocations on peut, pour expliquer le ralentissement de la diffusion, penser aux effets de corrélation et électroniques liés à l'hétérodiffusion à dilution infinie. Cette hétérodiffusion n'est envisageable en toute rigueur que dans les monocristaux mais les effets considérés peuvent exister dans la diffusion dans les alliages dilués.

Les effets de corrélation interviennent lorsque les sauts successifs de l'atome étranger ne sont pas indépendants les uns des autres. Ces effets sont d'une grande importance dans le mécanisme de diffusion par lacunes car il peut se former des complexes par association lacune-atome étranger. Dans cette association l'interaction de la lacune avec l'impureté peut être faible ou forte. Les différentes fréquences de saut $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ de la lacune dans le voisinage de l'atome étranger se trouvent modifiées par rapport à sa fréquence de saut ω_0 dans le métal pur. Notons que ω_1 est la fréquence de saut non dissociatif de lacune en premier voisin de l'atome étranger avec un atome du réseau-hôte lui aussi, en premier voisin ; ω_2 est la fréquence d'échange de la lacune avec l'atome étranger, ω_3 , la fréquence de saut dissociatif qui éloigne la lacune de la position de premier voisin, ω_4 , la fréquence de saut réassociatif qui

amène la lacune en premier voisin. La modification de ces fréquences entraîne celle des énergies d'activation correspondantes. Si donc E_m est l'énergie d'activation dans le métal pur, il pourra apparaître des différences d'énergie δE_{m1} , δE_{m2} , δE_{m3} , δE_{m4} , respectivement pour les sauts ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_4 par rapport à E_m . La différence d'énergie d'activation entre l'auto et l'hétérodifusion va être :



$$\Delta Q = \delta E_f + \delta E_{m2} - R \frac{\partial \text{Log } f}{\partial (1/T)}$$

où δE_f est l'énergie d'association lacune-atome étranger et f , le facteur de corrélation. Lorsque f est indépendant de la température, on aura :

$$\Delta Q = \delta E_f + \delta E_{m2}$$

Suivant le signe de ΔQ , l'énergie d'activation de l'hétérodifusion va être plus petite ou plus grande que celle de l'autodiffusion dans le métal pur de base.

En utilisant les effets électroniques LAZARUS (38 a et b) et LECLAIRE (39) ont calculé δE_f , δE_{m2} et ΔQ . Dans ces calculs intervient Z , la différence des numéros de colonne du solvant et de l'atome étranger dans la classification périodique des éléments. Z est positif ou négatif suivant que l'élément considéré se trouve à droite ou à gauche du métal de base.

Il ressort de ces calculs que ΔQ est de signe contraire à Z . Dans le cas du Cu, ΔQ va donc être positif et l'énergie d'activation de l'hétérodifusion supérieure à celle de l'autodiffusion. Cela est en accord avec nos résultats expérimentaux, en l'absence de dislocations, mais n'explique pas l'effet de la concentration sur ce processus d'augmentation de l'énergie.

En présence de dislocations on peut envisager la formation de "complexes" impureté-lacune qui seraient plus mobiles que la lacune. Plus il y aura d'impuretés, plus il se formera de complexes et donc plus la diffusion sera accélérée. Mais ces complexes devraient exister aussi dans l'alliage non écroui. Ils ne suffisent donc pas pour expliquer cette accélération et nous devons donc prendre en considération le rôle des dislocations.

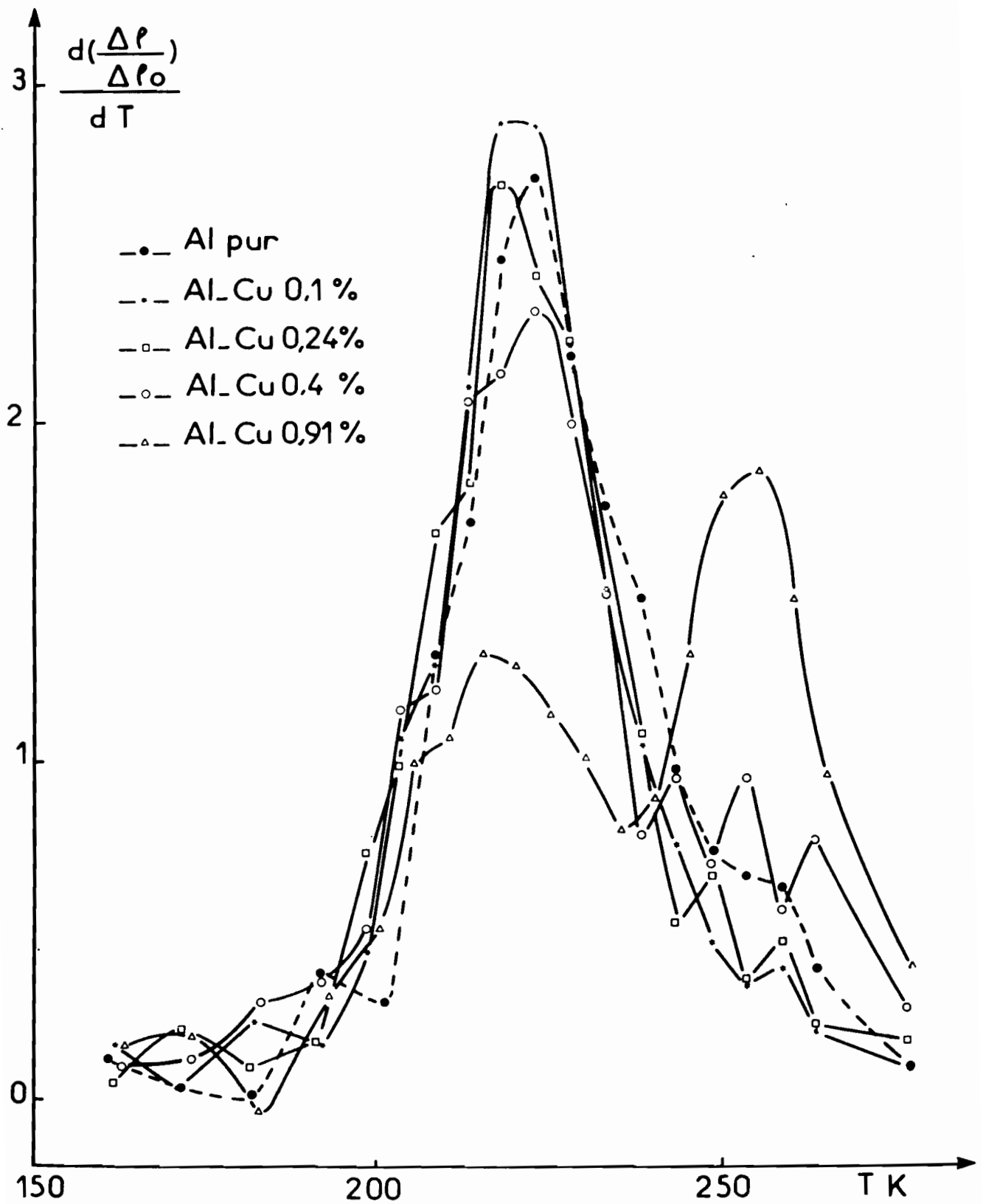


Fig.II-19 - Courbes dérivées de restauration isochrone des lacunes après trempe et écrouissage

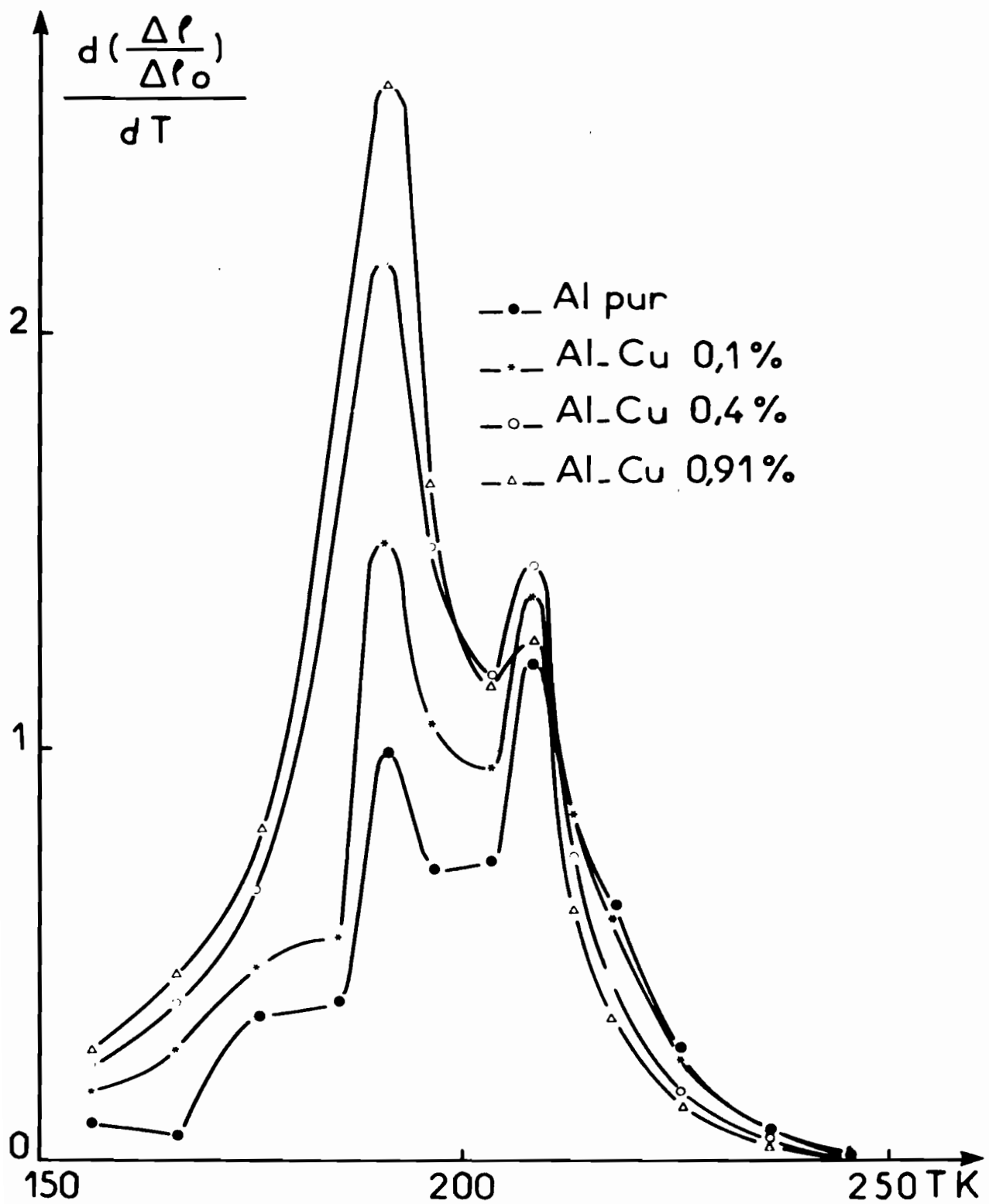


Fig.II-20 - Courbes dérivées de restauration isochrone après irradiation

CONCLUSION

Dans les alliages Al-Cu, l'élimination des lacunes en l'absence de dislocation suit une cinétique du premier ordre et l'énergie de migration, supérieure à la valeur de 0,54 eV déterminée dans l'Al pur, augmente avec la concentration en Cu. Le stade de restauration croît également avec la concentration et nous observons parallèlement une extension du domaine vers les basses températures.

L'élimination sur les dislocations se fait avec une cinétique de la forme $C = C_0 \exp(-Pt^m)$. Nous trouvons pour m une valeur inférieure à celle de 0,55 obtenue dans l'Al pur. L'énergie de migration des lacunes, inférieure à la valeur de 0,54 eV déterminée dans l'Al pur en présence de dislocations, diminue lorsque la concentration en Cu augmente. C'est là, une accélération de la diffusion liée à la présence simultanée du soluté et des dislocations. Le stade de restauration diminue lorsque la concentration augmente avec apparition d'un stade secondaire qui croît, lui, avec la concentration.

Les effets électroniques et de corrélation, et une formation possible de complexes soluté-lacune ne suffisent pas à expliquer le ralentissement de la diffusion dans l'alliage en l'absence de dislocations ou son accélération en leur présence.

La thermodynamique des processus irréversibles (T.P.I) va nous permettre de mettre en évidence les différents facteurs qui interviennent.

CHAPITRE III

INFLUENCE DES DIFFÉRENTS FACTEURS QUI INTERVIENNENT

I - MISE EN ÉVIDENCE DE L'INFLUENCE DU CHAMP DE CONTRAINTES DE LA DISLOCATION ET DE LA LIAISON LACUNE-CUIVRE PAR LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES.

Supposons la dislocation localisée dans un cylindre dont l'axe serait le coeur de dislocation et considérons une diffusion binaire radiale du couple A/B (Al/Cu). Le mécanisme de diffusion va être lacunaire et nous devons alors tenir compte de trois constituants de la solution : atomes A, atomes B et lacunes l. Désignons par W_B et W_l les potentiels d'interaction dislocation-atome B et dislocation-lacune l. Les flux J_A d'atomes A, J_B d'atomes B et J_l de lacunes s'écrivent à l'aide des équations phénoménologiques de la T.P.I. :

$$\begin{aligned} \vec{J}_A &= -\frac{L_{AA}}{T} \vec{\nabla} (\tilde{\mu}_A - \tilde{\mu}_l) - \frac{L_{AB}}{T} \vec{\nabla} (\tilde{\mu}_B - \tilde{\mu}_l) \\ \vec{J}_B &= -\frac{L_{AB}}{T} \vec{\nabla} (\tilde{\mu}_A - \tilde{\mu}_l) - \frac{L_{BB}}{T} \vec{\nabla} (\tilde{\mu}_B - \tilde{\mu}_l) \\ \vec{J}_l &= -(\vec{J}_A + \vec{J}_B) \end{aligned} \quad \text{III.1}$$

où L_{AA} , L_{BB} , L_{AB} sont des coefficients phénoménologiques.

et

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_1 &= \mu_1 + W_1 \\ \tilde{\mu}_B &= \mu_B + W_B \\ \tilde{\mu}_A &= \mu_A\end{aligned}$$

où μ_A , μ_B et μ_1 sont respectivement les potentiels chimiques de l'atome A, de l'atome B et de la lacune 1. Les atomes A ne subissent pas d'interaction directe avec la dislocation mais seulement par l'intermédiaire des lacunes lors des échanges atome A - lacune.

Les relations [III.1] peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}J_A^{\rightarrow} &= -\frac{L_{AA}}{T} \vec{\nabla}(\mu_A - \mu_1) - \frac{L_{AB}}{T} \vec{\nabla}(\mu_B - \mu_1) + \frac{L_{AA}}{T} \vec{\nabla}W_1 - \frac{L_{AB}}{T} \vec{\nabla}W_B + \frac{L_{AB}}{T} \vec{\nabla}W_1 \\ J_B^{\rightarrow} &= -\frac{L_{AB}}{T} \vec{\nabla}(\mu_A - \mu_1) - \frac{L_{BB}}{T} \vec{\nabla}(\mu_B - \mu_1) + \frac{L_{AB}}{T} \vec{\nabla}W_1 - \frac{L_{BB}}{T} \vec{\nabla}W_B + \frac{L_{BB}}{T} \vec{\nabla}W_1 \\ J_1^{\rightarrow} &= - (J_A^{\rightarrow} + J_B^{\rightarrow})\end{aligned} \quad \text{III-2}$$

$-\vec{\nabla}W_B$ et $-\vec{\nabla}W_1$ sont les forces d'interaction dislocation-atome B et dislocation-lacune. Ces forces varient avec la distance dislocation-constituant considéré. Si nous supposons une distribution régulière des dislocations et leur densité élevée, les distances inter-dislocations vont être petites. Et si nous restons, autour de chaque dislocation, à l'intérieur d'une zone délimitée par la demi-distance inter-dislocations, nous pourrons prendre, par approximation, une force moyenne, obtenue par intégration sur cette demi-distance inter-dislocations et qui va être considérée comme constante tout le long du parcours de l'atome B ou de la lacune. La force sur l'atome B va donc être :

$$F_B^m = \frac{2}{d} \int_{d/2} -\nabla W_B dr$$

et celle sur les lacunes :

$$F_1^m = \frac{2}{d} \int_{d/2} -\nabla W_1 dr$$

Ces intégrales sont prises sur la demi-distance inter-dislocation $d/2$.
Toujours lorsque la densité de dislocations est élevée, les forces d'interaction vont entièrement contrôler la diffusion ; nous pourrons donc, dans les relations [III.2] ne tenir compte que des flux accélérés dus aux forces d'interaction et négliger les parties relatives aux gradients de concentrations. Les flux accélérés J_A^D , J_B^D et J_1^D s'écrivent :

$$\begin{aligned} J_A^D &= \frac{L_{AB}}{T} F_B^m - \left(\frac{L_{AB}}{T} + \frac{L_{AA}}{T} \right) F_1^m \\ J_B^D &= \frac{L_{BB}}{T} F_B^m - \left(\frac{L_{AB}}{T} + \frac{L_{BB}}{T} \right) F_1^m \\ J_1^D &= - (J_A^D + J_B^D) \end{aligned} \quad \text{III-3}$$

Posons $F_B^m = \beta F_1^m$; les relations [III.3] deviennent :

$$\begin{aligned} J_A^D &= \frac{F_1^m}{T} L_{AA} \left[(\beta - 1) \frac{L_{AB}}{L_{AA}} - 1 \right] \\ J_B^D &= \frac{F_1^m}{T} \frac{L_{BB}}{\beta} \left[(\beta - 1) \frac{L_{AB}}{L_{BB}} \right] \\ J_1^D &= - (J_A^D + J_B^D) \end{aligned} \quad \text{III-4}$$

Si D_A et D_B sont les coefficients d'autodiffusion de A et de B dans l'alliage dilué AB, on peut écrire : (voir Annexe II).

$$D_A = k \frac{L_{AA}}{C_A} \quad \text{III-5}$$

$$D_B = k \frac{L_{BB}}{C_B} \quad \text{III-6}$$

où C_A et C_B sont les nombres d'atomes A et d'atomes B par unité de volume. Si N_A et N_B sont les fractions atomiques de ces atomes, les équations [III-5] et [III-6] conduisent à :

$$\frac{L_{AB}}{L_{AA}} = \frac{D_B}{D_A} \frac{L_{AB}}{L_{BB}} N_B \quad \text{III-7}$$

en ayant fait $N_A \approx 1$. D'autre part LIDIARD (40) puis HOWARD et MANNING (41 a) ont montré que, dans un alliage binaire AB dilué, le coefficient d'autodiffusion D_A des atomes A, lorsque la fraction atomique du soluté est N_B

peut se mettre sous la forme :

$$D_A = D_A(0) (1 + b' N_B) \quad \text{III-8}$$

où $D_A(0)$ est le coefficient d'autodiffusion dans le solvant pur et b' une constante qui dépend du soluté. b' peut être négatif ou positif ; dans le premier cas il y a ralentissement et dans le second, accélération de la diffusion. Les relations [III-7] et [III-8] portées dans les deux premières équations de [III-4] conduisent à :

$$\begin{aligned} J_A^D &= \frac{C_A D_A(0)}{kT} F_1^m \left\{ \left[(\beta-1) \frac{D_B}{D_A(0)} \frac{L_{AB}}{L_{BB}} - b' \right] N_B - 1 \right\} \\ J_B^D &= \frac{C_B D_B}{kT} F_1^m \left[(\beta-1) - \frac{L_{AB}}{L_{BB}} \right] \end{aligned} \quad \text{III-9}$$

Si V_A et V_B sont les vitesses des atomes A et B dans l'alliage et $V_A(0)$ celle des atomes A dans le métal pur, on aura à partir des équations précédentes :

$$\frac{V_A}{V_A(0)} = 1 - \alpha_A N_B \quad \text{III-10}$$

$$\text{avec } \alpha_A = (\beta-1) \frac{D_B}{D_A(0)} \frac{L_{AB}}{L_{BB}} - b' \quad \text{III-11}$$

$$\frac{V_B}{V_A(0)} = -\alpha_B \quad \text{III-12}$$

$$\text{avec } \alpha_B = \frac{D_B}{D_A(0)} \left[(\beta-1) - \frac{L_{AB}}{L_{BB}} \right] \quad \text{III-13}$$

Rapport du flux accéléré de lacunes dans l'alliage à celui dans le métal pur de base.

Le flux de lacunes dans l'alliage s'écrit à partir des relations [III-10] à [III-13].

$$J_1^D = - (J_A^D + J_B^D) = - \frac{C_A D_A'(0)}{kT} F_1^m (\alpha_A N_B^{-1}) - \frac{C_B D_A(0)}{kT} F_1^m \alpha_B \quad \text{III-14}$$

Le flux de lacunes en présence de dislocations dans le métal pur de base est :

$$J_{10}^D = \frac{C_1 D_1 F_1^m}{kT} \quad \text{III-15}$$

où C_1 est la concentration des lacunes et D_1 leur coefficient de diffusion. $D_A(0)$ peut être exprimé en fonction de D_1 (42 a) par la relation :

$$D_A(0) = N_1 D_1 \quad \text{III-16}$$

où $N_1 = \frac{C_1}{N}$ est la fraction atomique de lacunes, avec $N = C_A + C_B + C_1$

En portant la relation [III-15] dans [III-14] on obtient :

$$\frac{J_1^D}{J_{10}^D} = 1 - (\alpha_A + \alpha_B) N_B \quad \text{III-17}$$

en ayant fait $N_A \approx 1$.

$$\text{Valeur des différents termes } \beta, b', \frac{D_B}{D_A(0)}, \frac{L_{AB}}{L_{BB}}$$

1°) Calcul de β

Il existe plusieurs expressions du potentiel d'interaction dislocation-atome soluté ; le choix de l'une ou de l'autre de ces expressions n'apporte pas une modification importante de la valeur de β ; nous avons donc adopté la plus simple :

$$W_B = \frac{4}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b \epsilon r^3 \frac{\sin \theta}{R} \quad \text{III-18}$$

où ν est le coefficient de Poisson, μ le module de cisaillement, ε le facteur de taille de l'atome B, r le rayon atomique, b le vecteur de Burgers ; (θ, R) sont les coordonnées polaires de l'atome B.

L'énergie d'interaction de la dislocation avec la lacune peut se mettre sous la forme :

$$W_1 = P\Delta v \quad \text{III-19}$$

où $P = \frac{\mu b}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\sin \theta}{R}$ est la pression hydrostatique due à la dislocation et Δv le changement de volume local autour de la lacune. Dans l'Al, $\Delta v \approx 0$ mais l'énergie d'interaction n'est pas nulle car les contraintes dues à la dislocation déforment la lacune ; il s'ensuit un changement de volume :

$$\Delta v' = - P\nu \chi \quad \text{III-20}$$

où χ est la compressibilité du métal. Les équations [III-19] et [III-20] entraînent :

$$W_1 = - \frac{\mu^2}{9\pi^2} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^2 v_{at} \chi \sin^2 \theta \frac{b^2}{R^2} \quad \text{III-21}$$

Le rapport β est obtenu en supposant l'atome B et la lacune l à la même position par rapport à la dislocation. La demi-distance inter-dislocations est prise égale à $9b$ pour une densité de dislocations de 10^{12} cm^{-2} . Nous avons considéré un rayon de capture de $2b$ autour de la dislocation et donc pris les intégrales donnant F_B^m et F_1^m entre $9b$ et $2b$. Nous obtenons :

$$\beta = \frac{F_B^m}{F_1^m} = - 7/\sin \theta$$

avec $\mu_{Al} = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$, $\chi = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$; $\nu = 0,3$ et $b = 2,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

2°) Calcul de b'

LIDIARD (40) a démontré une expression de b' en fonction des différentes fréquences de saut de la lacune $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ en l'absence de dislocations. Le rapport ω_4/ω_3 s'exprime en fonction de l'énergie E_b de liaison lacune-atome B par la relation :

$$\frac{\omega_4}{\omega_3} = \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$$

E_b est négatif lorsque la liaison est attractive et positif lorsqu'elle est répulsive. En l'absence de dislocations nous obtenons des énergies de migration qui augmentent avec la concentration en soluté en restant supérieures à 0,54 eV. Nous interprétons ce ralentissement de la diffusion par un piégeage par le soluté des lacunes qui resteraient plus longtemps en premier voisin qu'ailleurs dans le cristal. La liaison serait donc attractive et $E_b < 0$. En prenant $E_b = -0,2$ eV, valeur déterminée par KIMURA et al (43) dans les alliages Al-Cu, nous obtenons pour $T = 213$ K :

$$\frac{\omega_4}{\omega_3} \approx 5 \cdot 10^4$$

Ce rapport montre que le saut associatif ω_4 est beaucoup plus probable que celui dissociatif de fréquence ω_3 .

Il faut pour calculer b' et les autres termes, préciser les différentes fréquences de saut ; écrivons les sous la forme :

$$\omega_i = v_i \exp\left(-\frac{E_{mi}}{kT}\right) \quad \text{III-22}$$

où E_{mi} est l'énergie d'activation du saut de type i . Les sauts de type $i = 0, 1, 3, 4$ font intervenir des atomes de même espèce. Comme l'a fait LE CLAIRE (39) dans ces calculs de différence d'énergie d'activation entre l'auto et l'hétérodiffusion à dilution infinie nous avons supposé

$v_0 = v_1 = v_3 = v_4$. Nous avons ensuite, pour les différents types de saut, adopté une combinaison simple d'énergies d'activation : $E_{m0} = E_{m1} = E_2 = 0,54$ eV et compte tenu du rapport ω_4/ω_3 , nous avons pris $E_{m3} = 0,64$ eV et $E_{m4} = 0,44$ eV.

Dans le cas des perturbations faibles, (40)

$$b' = -18 + \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \frac{4\omega_1 + 14\omega_3}{\omega_0} \quad \text{III-23}$$

et nous obtenons :

$$b' \approx 2 \cdot 10^5$$

3°) Calcul de L_{AB}/L_{BB} et de $D_B/D_A(0)$

HOWARD et LIDIARD (44) ont exprimé les coefficients phénoménologiques L_{AB} et L_{BB} en fonction des fréquences de saut de la lacune :

$$L_{AB} = \frac{N a^2 C_p}{3kT} \frac{\omega_2 (-2\omega_1 + 3\omega_3)}{\omega_1 + \omega_2 + \frac{7}{2} \omega_3} \quad \text{III-24}$$

$$L_{BB} = \frac{N a^2 C_p}{3kT} \frac{\omega_2 (\omega_1 + 7\omega_3/2)}{\omega_1 + \omega_2 + 7\omega_3/2} \quad \text{III-25}$$

où $N' = C_A + C_B + C_1$

C_p est la fraction de paires atomes soluté-lacune et a l'amplitude de saut. Le rapport de ces deux relations donne :

$$\frac{L_{AB}}{L_{BB}} = \frac{-2 + 3\omega_3/\omega_1}{1 + 7\omega_3/2\omega_1} \quad \text{III-26}$$

qui conduit à :

$$L_{AB}/L_{BB} \approx -2$$

Pour calculer le rapport $D_B/D_A(0)$ nous considérerons les expressions des coefficients de diffusion données par LIDIARD (40).

$$D_B = 2 a^2 \omega_2 f_B \exp\left(-\frac{G_v + E_b}{kT}\right) \quad \text{III-27}$$

et

$$D_A(0) = 2 a^2 \omega_0 f_0 \exp\left(-\frac{G_v}{kT}\right)$$

où G_v est l'énergie libre de Gibbs de formation de la lacune libre, $G_v + E_b$ celle de formation de la lacune associée à un atome soluté,

$f_B = (\omega_1 + 7/2\omega_3)/(\omega_1 + \omega_2 + 7/2\omega_3)$ est le facteur de corrélation de l'atome soluté dans l'alliage et $f_0 = 0,78$ celui du solvant dans le métal pur. Le rapport est donc :

$$\frac{D_B}{D_A(0)} = \frac{f_B}{f_0} \frac{\omega_2}{\omega_0} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$$

En assimilant le terme préexponentiel v_2 dans l'expression de ω_2 , à v_0 , nous obtenons, avec $f_B = 0,50$ calculé à partir de nos fréquences de saut :

$$D_B / D_A (0) = 2,44 \cdot 10^4$$

Dicussion

Le sinus dans l'expression [III.18] du potentiel d'interaction dislocation-atome soluté divise le plan autour de la dislocation en deux demi-plans un demi plan en dilatation ($\sin \theta < 0$) où l'atome soluté est attiré vers la dislocation et un demi plan en compression ($\sin \theta > 0$) où il est repoussé par la dislocation. En se plaçant dans le plan en dilatation et pour la valeur limite inférieure de β lorsque θ varie, c'est-à-dire +7, nous obtenons les résultats du tableau ci-dessous :

| α_A | α_B | $V_A/V_A(0)$ | $V_B/V_A(0)$ | $J_1^D/J_{1_0}^D$ |
|--------------------|------------------|---------------------------|------------------|--------------------------|
| $-4,93 \cdot 10^5$ | $7,3 \cdot 10^4$ | $1 + 4,93 \cdot 10^5 C_B$ | $7,3 \cdot 10^4$ | $1 + 4,2 \cdot 10^5 C_B$ |

On voit que dans ce plan, les atomes B sont fortement accélérés par rapport aux atomes A dans le métal pur. La vitesse des atomes A dans l'alliage augmente ; par rapport à celle de ces atomes dans le solvant pur, avec la concentration en soluté. Le flux de lacunes dans l'alliage augmente donc lui aussi, par rapport au flux de lacunes dans le métal pur, avec la concentration en soluté.

Par contre si on se place dans le plan en compression et pour la valeur -7, limite supérieure de β , on obtient le tableau suivant :

| α_A | α_B | $V_A/V_A(0)$ | $V_B/V_A(0)$ | $J_1^D/J_{1_0}^D$ |
|-------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|--------------------------|
| $1,91 \cdot 10^5$ | $-2,44 \cdot 10^5$ | $1 - 1,91 \cdot 10^5 C_B$ | $-2,44 \cdot 10^5$ | $1 + 5,3 \cdot 10^4 C_B$ |

Dans ce plan on assiste à une plus forte accélération des atomes B mais leur déplacement se fait en sens inverse de celui dans le plan de dilatation. La vitesse des atomes A dans l'alliage, par rapport à celle de ces atomes dans le métal pur, diminue avec la concentration en soluté. Le flux de lacunes dans l'alliage par rapport à celui dans le solvant pur, augmente, comme précédemment, avec la concentration en soluté mais moins que dans le plan en dilatation.

Portons la valeur de b' dans l'expression [III-8] du coefficient d'auto-diffusion dans l'alliage. On s'aperçoit que ce coefficient augmente avec la concentration en soluté ; cela voudrait dire qu'en l'absence de dislocations, la seule présence du soluté suffirait à accélérer la diffusion. Mais la valeur positive de b' , obtenue à partir de la relation [III-23], dépend essentiellement du rapport assez important ω_4/ω_3 de la fréquence du saut associatif à celle du saut dissociatif ; il traduit le passage rapide de la lacune en premier voisin du soluté. Cette valeur positive de b' reflèterait l'accélération dans ce mouvement de passage en premier voisin et non pas nécessairement une accélération dans l'ensemble de la diffusion. On peut donc distinguer deux parties dans le processus de la diffusion :

En l'absence de dislocations

1°) Un mouvement accéléré de la lacune vers la position de premier voisin, du fait du rapport important ω_4/ω_3 , ce que traduit la valeur positive de b' .

2°) La lacune, une fois en 1er voisin, s'échange avec le soluté ou avec des Al, eux aussi en 1er voisin mais elle a une probabilité très réduite de s'éloigner de cette position ce qui ralentirait la diffusion dans son ensemble.

En présence de dislocations

1°) Un mouvement accéléré vers la position de 1er voisin comme précédemment.

2°) Contrairement à ce qui se passe en l'absence de dislocations, la lacune en 1er voisin est entraînée par le soluté dans un deuxième mouvement accéléré sous l'effet de l'interaction avec la dislocation.

On peut voir dans la relation [III-11] que, lorsqu'on se place, par exemple, dans le plan en dilatation, le facteur d'accélération α_A dépend à la fois de b' et de β , le rapport entre la force sur le soluté à celle sur la lacune.

La T.P.I. a donc permis de mettre en évidence, dans le processus d'accélération de la diffusion, l'importance de la nature de la liaison lacune-soluté et de son énergie d'une part et d'autre part de celle de la force sur le soluté c'est-à-dire finalement de son facteur de taille. Un soluté comme le Zn a une énergie de liaison de 0,07 eV (36 b) ou de 0,12 eV (4) et un facteur de taille de 0,017. Alors que le facteur de taille du Cu est 0,1 et son énergie de liaison avec la lacune de 0,2 eV. l'accélération de la diffusion devrait donc être plus faible dans l'Al-Zn que dans l'Al-Cu ; c'est ce que nous avons effectivement observé en déterminant les énergies de migration de la lacune par résistivité après trempe et écrouissage dans l'Al-Zn à différentes teneurs en Zn. Nous obtenons les résultats suivants : (Fig.III.1a,b,c,d,e,f,g,h).

| | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|--------|--------|--------|--------|------|------|------|------|---|
| : | : | : | : | : | : | | | | | |
| : | % en Poids de Zn : | 0,09 | : | 0,17 | : | 0,28 | : | 0,44 | : | |
| : | -----: | -----: | -----: | -----: | -----: | | | | | |
| : | E' _m en eV | : | 0,52 | : | 0,48 | : | 0,45 | : | 0,43 | : |
| : | : | : | : | : | : | : | : | : | : | |

Les courbes de la figure (III.2) représentent les variations de l'énergie de migration en fonction de la concentration du soluté dans l'Al-Cu et l'Al-Zn. On voit qu'à teneur égale la diminution de l'énergie ou l'accélération de la diffusion est plus faible dans l'Al-Zn que l'Al-Cu.

Nous avons d'autre part, remarqué dans le phénomène P.L.C. qu'à la température ambiante et pour une sensibilité de 20 N sur la machine de traction INSTRON, les discontinuités apparaissent dès la concentration de 0,4 % en poids en Cu dans les alliages Al-Cu, alors qu'il faut attendre des teneurs beaucoup plus élevées (6 à 8 %) pour les voir apparaître dans l'Al-Zn (fig.III-3). L'existence des crochets sur les courbes de traction étant liée à la vitesse des impuretés, dans l'Al-Zn il faut atteindre des teneurs plus fortes pour qu'une accélération suffisante de la diffusion permette la formation des nuages d'impuretés autour des dislocations.

Le problème qui se pose au sujet de b' serait levé si on pouvait faire une approche expérimentale de ce facteur. LIMOGÉ (45) a déterminé dans l'étude de l'électromigration de l'Al, un facteur d'accélération b' = 16. On voit la disproportion qu'il y a entre cette valeur et la notre. La même disproportion se retrouve un peu entre notre valeur du rapport

L_{AB}/L_{BB} (-2) des coefficients phénoménologiques et celle de - 0,4 obtenue par HO (46) dans l'étude de l'effet du Cu sur l'électromigration de l'Al. Il faut dire que nos données de fréquences de saut et celles de l'électromigration ou ses résultats ne sont pas du tout analogues ; c'est ainsi que HO donne du rapport ω_3/ω_1 la valeur 0,36 alors qu'il est de 0,0045 dans notre étude.

Pour éviter l'utilisation de la relation [III.8]: $D_A = D_A(0) (1 + b' N_B)$, nous avons traité le problème autrement en partant de l'expression donnée par MANNING (47 a) du flux d'atomes sous l'action de forces motrices. Dans la T.P.I. nous avons, en accord avec ce qui est habituellement fait dans l'intégration de l'équation diffusion $\dot{C} = D \nabla^2 C + D \frac{\nabla(C W)}{kT}$, négligé le flux dû aux gradients de concentration. L'utilisation de ces forces permet d'éviter cette restriction.

II - UTILISATION DES "FORCES MOTRICES"

On appelle "force motrice" toute force qui pousse l'atome ou la lacune à se déplacer préférentiellement dans un sens plutôt que dans un autre. Sont considérées comme "forces motrices" : un gradient chimique, électrique, thermique etc. Le flux d'atomes d'espèce i sous l'action de forces motrices et lorsque le coefficient de diffusion n'est pas constant peut s'écrire :

$$J_i = C_i \langle v \rangle - D_i^* \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - C_i \left(\frac{\partial D_i^*}{\partial x} \right) \quad \text{III-30}$$

avec

$$\langle v \rangle = D_i^* \left[\frac{\partial \text{Log } D_i^*}{\partial x} + 2 a^{-1} (A + B) \right] \quad \text{III-31}$$

où D_i^* est le coefficient de diffusion du traceur de l'atome i dans le métal pur, a l'amplitude de saut, A un facteur comprenant la force motrice qui agit sur l'atome i et d'autres termes provenant du gradient du coefficient de diffusion et B un facteur dû au flux de lacunes. (voir Annexe III).

$$B = 2 \epsilon_v \langle n_p \rangle \quad \text{III-32}$$

où ϵ_v est l'ensemble des forces qui agissent sur la lacune ; $\langle n_p \rangle$ est un facteur indépendant de ces forces ; il a été calculé par MANNING (47 a) dans les cubiques faces centrées :

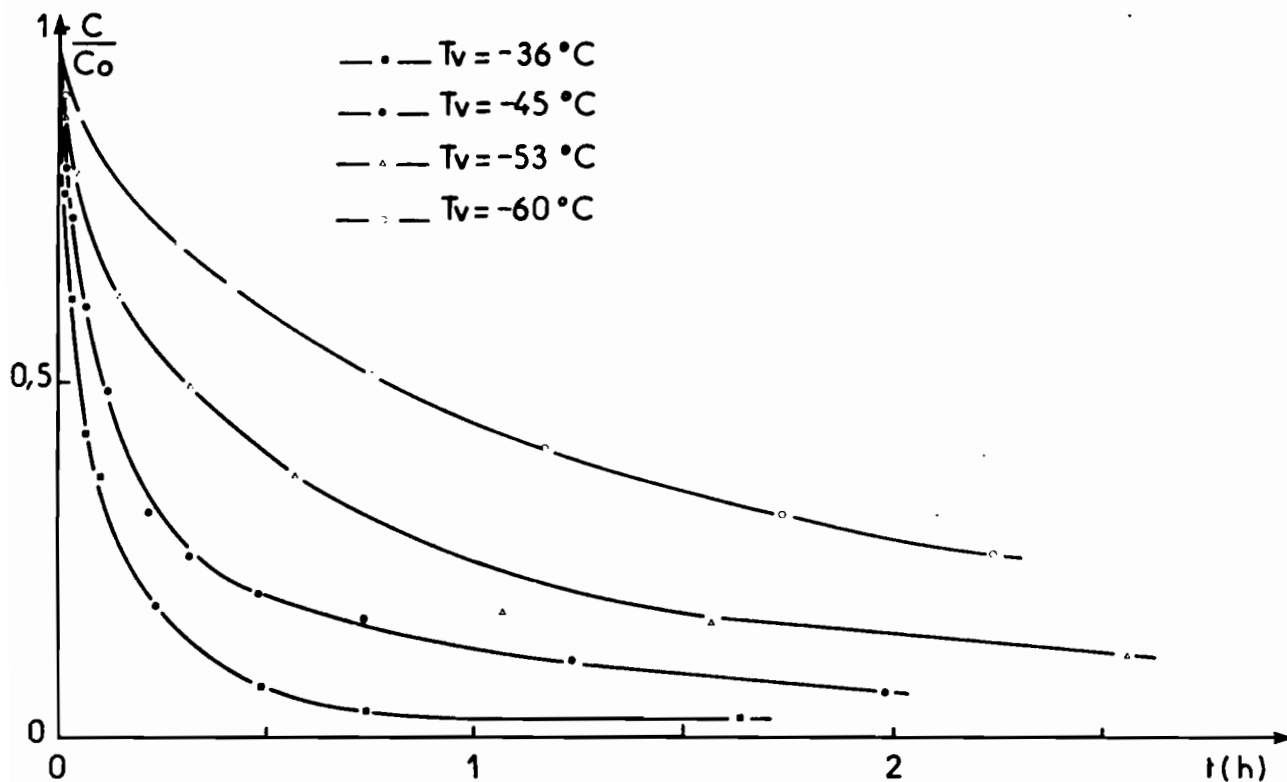
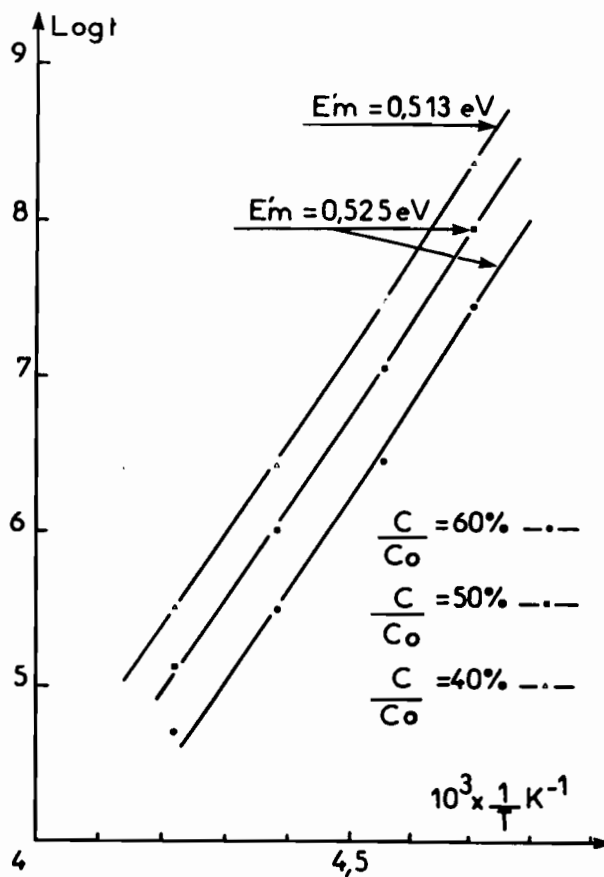


Fig.III-1.a - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Zn 0,09 % trempé et écroui.

Fig.III-1.b - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Zn 0,09 % trempé et écroui.



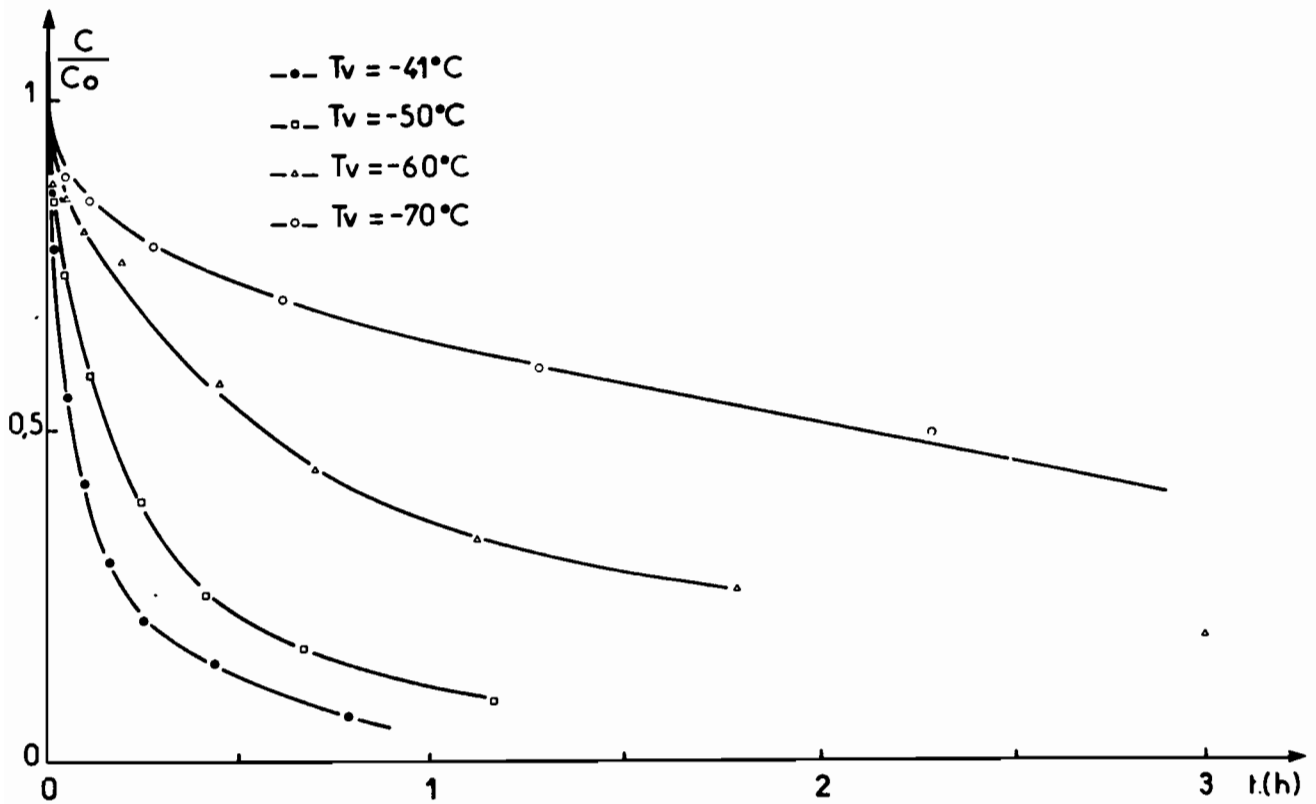


Fig.III-1.c - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Zn 0,17 % trempé et écroui

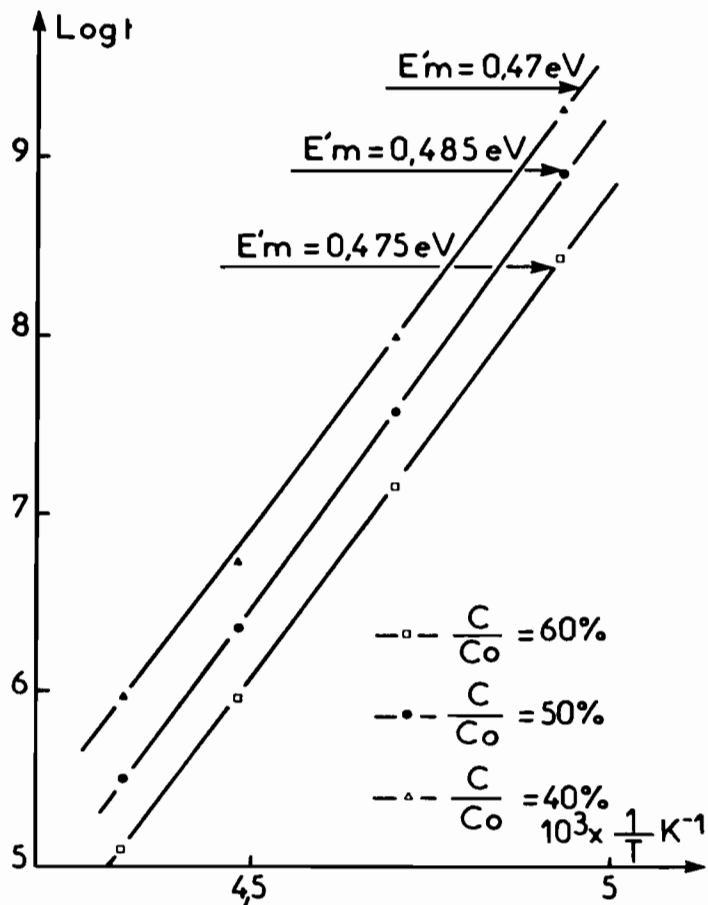


Fig.III-1.d - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Zn 0,17 % trempé et écroui

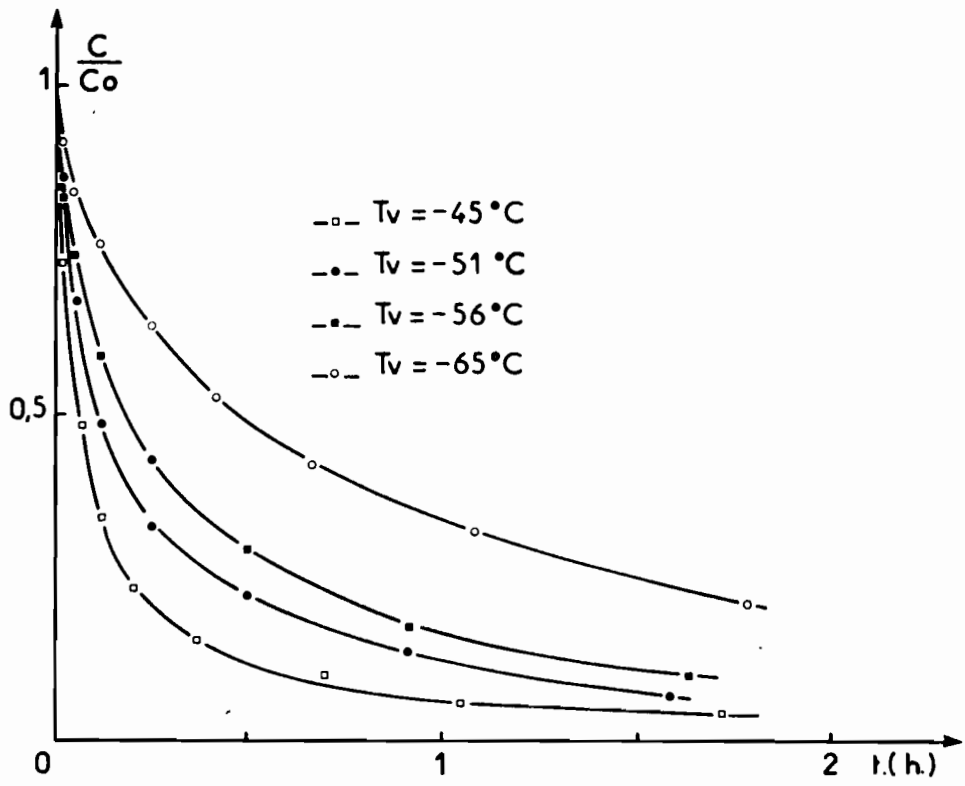


Fig.III-1.g - Elimination isotherme des lacunes dans l'Al-Zn 0,44 % trempé et écroui.

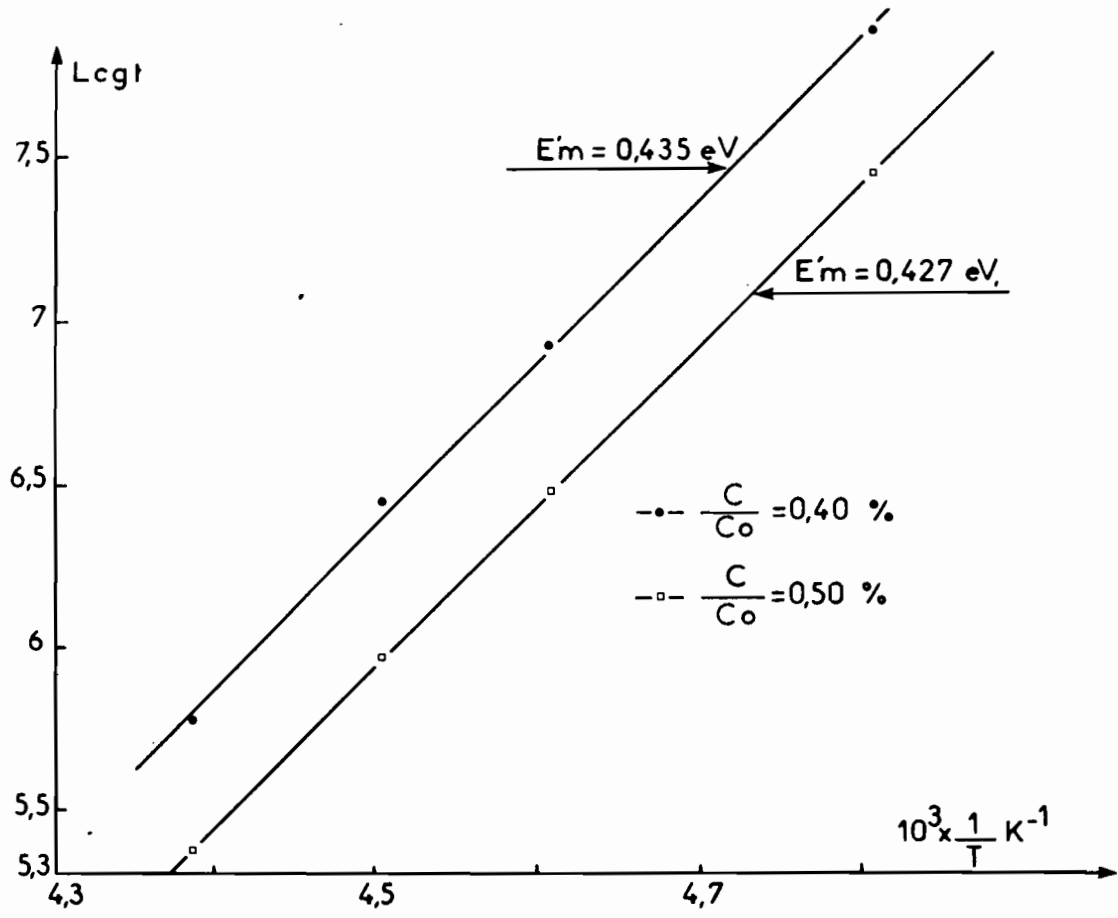


Fig.III-1.h - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Zn 0,44 % trempé et écroui

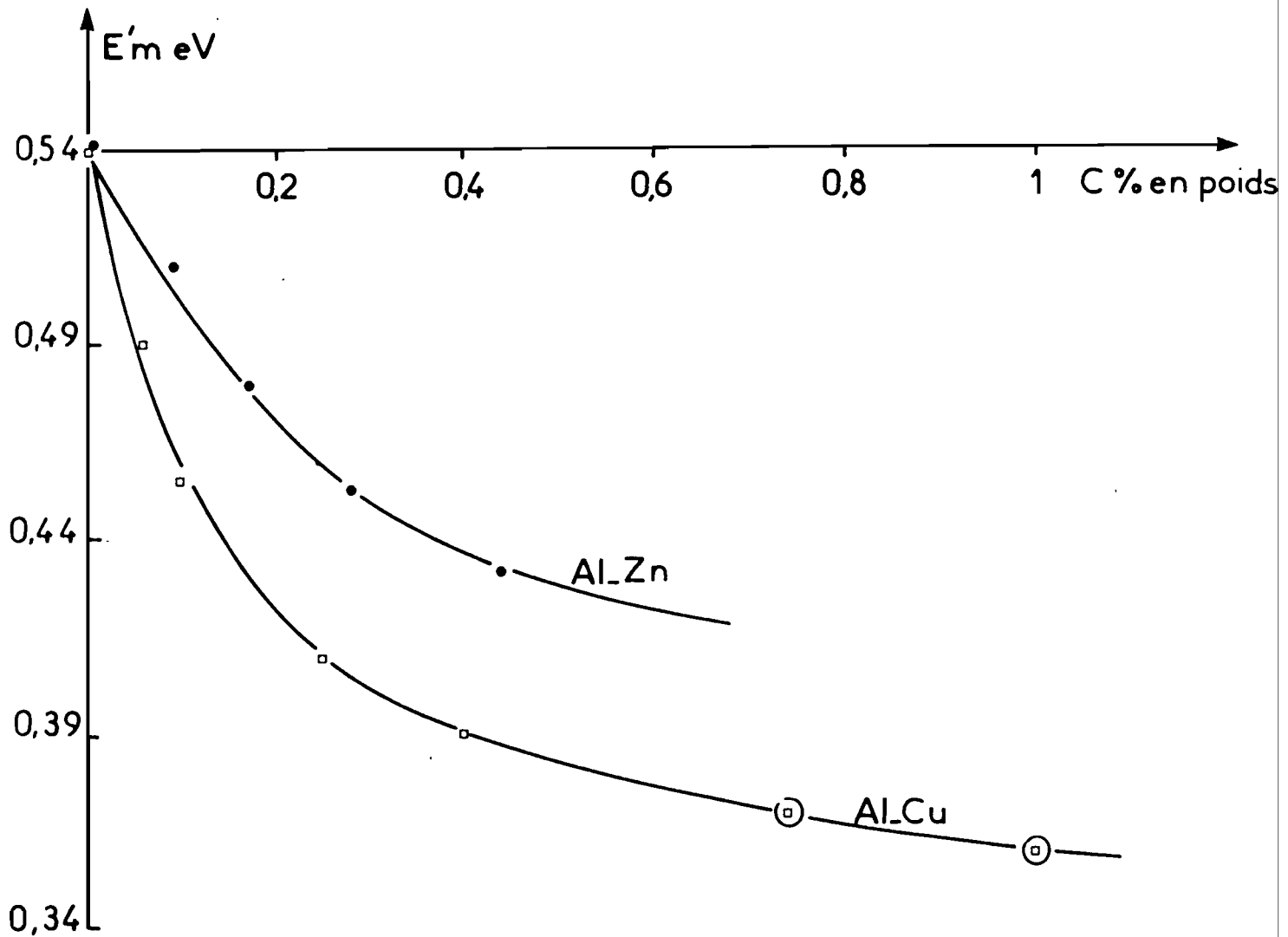


Fig.III-2 - Energies de migration de la lacune, après trempe et écouissage, en fonction de la concentration en soluté.

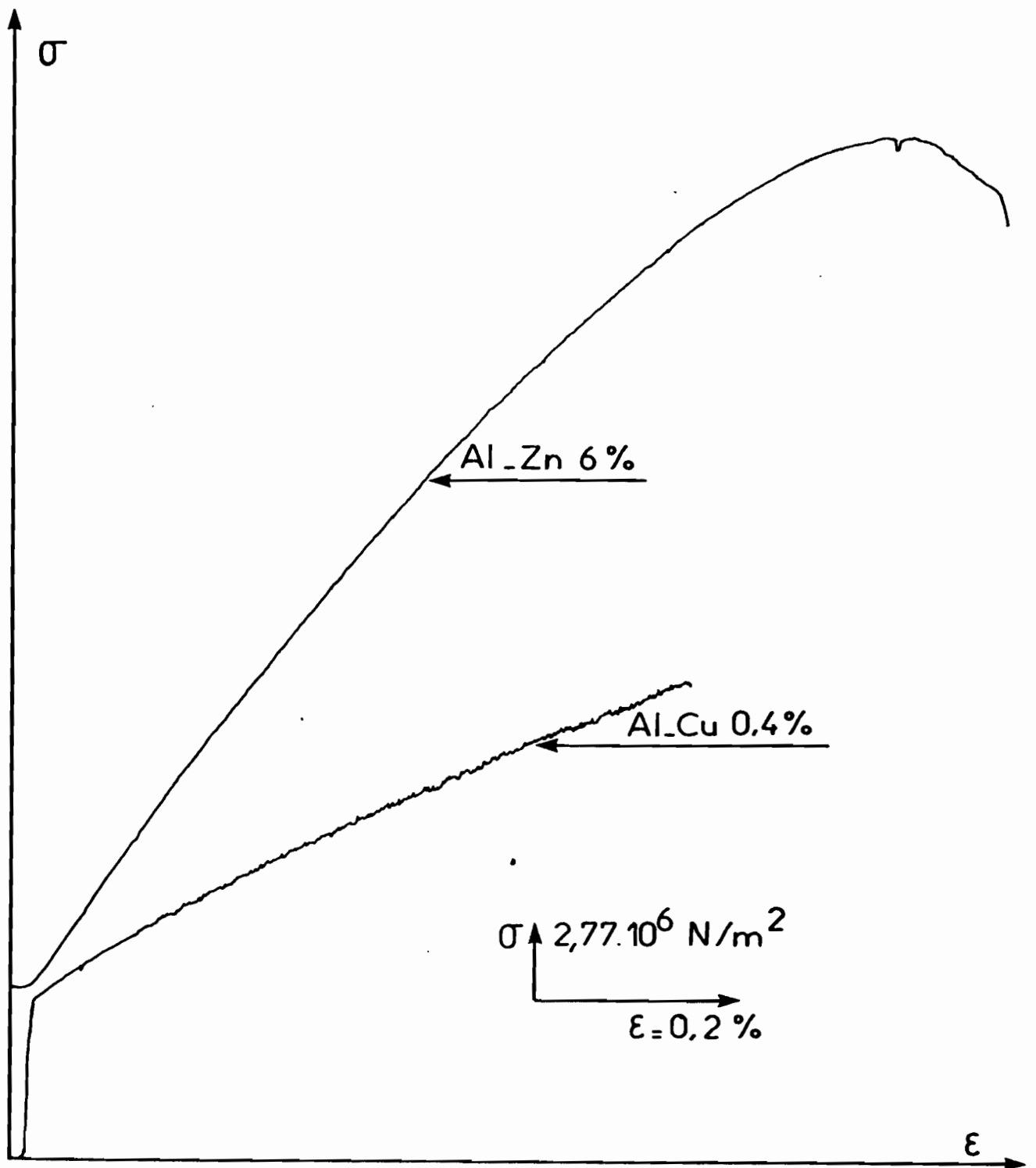


Fig.III-3 - Courbes de déformation plastique à la température ambiante sur la machine de traction INSTRON

$$\langle n_p \rangle = \frac{3\omega_3 - 2\omega_1 + (\omega_4/\omega_3) (\omega_0 - \omega_4) 7 (1-F)}{2\omega_1 + 7\omega_3 F} \quad \text{III-33}$$

où F est une fonction de ω_4/ω_0 . Son expression donnée par MANNING (47 b) est telle que :

$$7F = 7 - \frac{10\alpha^4 + 180,5\alpha^3 + 927\alpha^2 + 1341\alpha}{2\alpha^4 + 40,2\alpha^3 + 254\alpha^2 + 597\alpha + 436} \quad \text{III-34}$$

avec $\alpha = \omega_4/\omega_0$. Nous obtenons $\langle n_p \rangle \approx 1$ avec nos fréquences de saut.

Calcul des fréquences de saut de la lacune et de l'atome i

Pour évaluer ϵ_v et ϵ_i , nous allons calculer les fréquences de saut de la lacune et de l'atome i en présence des différentes forces motrices qui interviennent.

Lorsque l'énergie de migration est fonction de la position x, la fréquence de saut ω_0 de la lacune dans le plan 0 normal à l'axe des x est différente de celle ω_α dans le plan +1 immédiatement à droite. On peut écrire :

$$\omega_\alpha = \omega_0 \left[1 + a \left(\frac{\partial \text{Log } \omega}{\partial x} \right) \right] \quad \text{III-35}$$

La fréquence de saut $\omega_{0\alpha}$ du site 0 au site α va être différente de $\omega_{\alpha 0}$ du saut inverse. Au premier ordre, on a :

$$\omega_{0\alpha} + \omega_{\alpha 0} = \omega_0 + \omega_\alpha = 2 \omega_m \quad \text{III-36}$$

$$\omega_{0\alpha} - \omega_{\alpha 0} = 2 \omega_m \epsilon_v \quad \text{III-37}$$

où ω_m est la valeur moyenne de ω_0 et ω_α . Les deux équations précédentes donnent au premier ordre :

$$\omega_{0\alpha} = \omega_0 \left[1 + \epsilon_v + \frac{1}{2}a \left(\frac{\partial \text{Log } \omega}{\partial x} \right) \right] \quad \text{III-38}$$

$$\omega_{\alpha 0} = \omega_0 \left[1 - \epsilon_v + \frac{1}{2}a \left(\frac{\partial \text{Log } \omega}{\partial x} \right) \right] \quad \text{III-39}$$

$\frac{1}{2}a (\partial \text{Log } \omega / \partial x)$ provient du gradient du coefficient de diffusion.

$$\epsilon_v = \epsilon_1 - p_i \quad \text{III-40}$$

où $\epsilon_1 = a F_1^m / 2kT$ est la force motrice due à l'interaction avec la dislocation et p_i celle qui provient du potentiel chimique de l'atome i. Le signe - vient du fait que la lacune se déplace dans le sens opposé à celui de l'atome. Si nous écrivons le potentiel chimique de l'atome i sous la forme :

$$\mu_i = \mu'_i + kT \text{ Log } N_i \quad \text{III-41}$$

nous aurons :

$$p_i = - \frac{1}{2^a} (kT)^{-1} \frac{\partial \mu'_i}{\partial x} = - \frac{1}{2^a} \frac{\partial \text{Log } \gamma_i}{\partial x} \quad \text{III-42}$$

Des équations analogues à celles de [III-36] et [III-37] peuvent être écrites pour les fréquences de saut $\Gamma_{0\alpha}$ et $\Gamma_{\alpha 0}$ de l'atome i entre les sites 0 et α .

$$\Gamma_{0\alpha} + \Gamma_{\alpha 0} = \Gamma_0 + \Gamma_\alpha = 2 \Gamma_m \quad \text{III-43}$$

$$\Gamma_{0\alpha} - \Gamma_{\alpha 0} = 2 \Gamma_m \epsilon_i \quad \text{III-44}$$

où ϵ_i est la force motrice qui agit sur l'atome i . $\Gamma_{0\alpha}$ et $\Gamma_{\alpha 0}$ sont reliés aux fréquences de saut de la lacune par les équations :

$$\Gamma_{0\alpha} = \omega_{\alpha 0} N_{v\alpha} e \quad \text{III-45}$$

$$\Gamma_{\alpha 0} = \omega_{0\alpha} N_{v0e} \quad \text{III-46}$$

où $N_{v\alpha e}$ et N_{v0e} sont les concentrations d'équilibre des lacunes pour les sites des plans +1 et 0 respectivement. On peut écrire que :

$$N_{v\alpha e} = N_{v0e} \left[1 + a \left(\frac{\partial \text{Log } N_v}{\partial x} \right) \right] \quad \text{III-47}$$

et donc au premier ordre près :

$$\epsilon_i = - \epsilon_v + \frac{1}{2^a} \left(\frac{\partial \text{Log } N_v}{\partial x} \right) \quad \text{III-48}$$

soit :

$$\epsilon_i + \epsilon_v = \frac{1}{2^a} \left(\frac{\partial \text{Log } N_v}{\partial x} \right) \quad \text{III-49}$$

La fréquence de saut $\Gamma_{0\alpha}$ va être, à partir des relations [III-45], [III-39], [III-47], et [III-54] :

$$\Gamma_{0\alpha} = \Gamma_0 \left[1 + \epsilon_i + \frac{1}{2} a \frac{\partial \text{Log } N_v}{\partial x} + \frac{1}{2} a \frac{\partial \text{Log } \omega}{\partial x} \right] \quad \text{III-50}$$

La fréquence totale des sauts de l'atome vers le site α va s'écrire :

$$v_{0\alpha} = Y_\alpha \Gamma_{0\alpha} = Y_\alpha \Gamma_0 (1 + A) \quad \text{III-51}$$

où Y_α est le nombre de type de sauts α et avec :

$$A = \epsilon_i + \frac{1}{2} a \frac{\partial \text{Log } N_v}{\partial x} + \frac{1}{2} a \frac{\partial \text{Log } \omega}{\partial x} \quad \text{III-52}$$

soit :

$$A = 2 \epsilon_i + \epsilon_v + \frac{1}{2} a \frac{\partial \text{Log } \omega}{\partial x} \quad \text{III-53}$$

Dans la relation [III-50], les termes autres que ϵ_i dans le second membre proviennent du gradient du coefficient de diffusion.

Si nous considérons dans l'alliage AB, le soluté B, dans les conditions de densité de dislocations élevée, la force motrice ϵ_B va s'écrire :

$$\epsilon_B = a \frac{F_B^m}{2kT} \quad \text{III-54}$$

Avec $\epsilon_v = \epsilon_1 + \frac{1}{2} a (\partial \text{Log } \gamma_B / \partial x)$, la relation [III-53] devient :

$$A = a \left(\frac{F_B^m}{kT} + \frac{F_1^m}{2kT} + \frac{1}{2} \frac{\partial \text{Log } \gamma_B}{\partial x} \right) + \frac{1}{2} a \frac{\partial \text{Log } \omega}{\partial x} \quad \text{III-55}$$

Lorsque la lacune s'échange avec un atome i , l'énergie d'activation du saut est : $E_{m_i} + \Delta W_i / 2$, $\Delta W_i / 2$ étant la variation de l'énergie d'interaction dislocation-atome i entre la fin et le début du saut. La variation $a (\partial \text{Log } \omega / \partial x)$ de la fréquence de saut (relation III-35) due au gradient du coefficient de diffusion va être alors :

$$a \frac{\partial \text{Log } \omega}{\partial x} = - \frac{a}{2kT} \frac{\partial (\Delta W_i)}{\partial x} = - \frac{a}{2kT} \Delta F_i \quad \text{III-56}$$

où ΔF_i est la variation de la force sur l'atome i entre la fin et le début du saut. Cette variation de la force va être ΔF_B ou ΔF_1 selon que l'échange

se fait avec un atome B ou un atome A de l'alliage.

Calcul des flux d'atomes et de lacunes

A partir des relations [III-30] et [III-31], on obtient le flux des atomes A :

$$J_A = 2 C_A D_A^* a^{-1} \left(\frac{aF_1^m}{2kT} + \frac{1}{2a} \frac{\partial \text{Log} \gamma_A}{\partial x} + \frac{a\Delta F_1}{4kT} - 2 \frac{aF_1^m}{2kT} - \frac{2a}{2} \frac{\partial \text{Log} \gamma_A}{\partial x} \right) - D_A^* \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

III-57

soit :

$$J_A^D = \frac{C_A D_A^*}{kT} \left(-F_1^m + \frac{\Delta F_1}{2} \right) - D_A^* \theta_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

III-58

où $\theta_A = 1 + (\partial \text{Log} \gamma_A / \partial \text{Log} N_A)$ est le facteur thermodynamique de l'atome A.

Le flux des atomes B va être :

$$J_B = 2 C_B D_B^* a^{-1} \left(\frac{2aF_B^m}{2kT} + \frac{aF_1^m}{2kT} + \frac{1}{2a} \frac{\partial \text{Log} \gamma_B}{\partial x} + \frac{a\Delta F_B}{4kT} - \frac{2aF_1^m}{2kT} - \frac{2a}{2} \frac{\partial \text{Log} \gamma_B}{\partial x} \right) - D_B^* \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

III-59

soit :

$$J_B = \frac{C_B D_B^*}{kT} \left(2F_B^m + \frac{\Delta F_B}{2} - F_1^m \right) - D_B^* \theta_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

III-60

où $\theta_B = 1 + (\partial \text{Log} \gamma_B / \partial \text{Log} N_B)$ est le facteur thermodynamique de l'atome B.

Si f_o est le facteur de corrélation dans le solvant pur et f_B celui de B dans l'alliage on aura :

$$D_A(0) = \frac{D_A^*}{f_o}$$

III-61

$$D_B = \frac{D_B^*}{f_B}$$

III-62

Nous aurons le flux de lacunes en faisant $J_1 = -(J_A + J_B)$, soit :

$$J_1 = \frac{C_A D_A (0) F_1^m}{kT} f_o \left(1 - \frac{\Delta F_1}{2 F_1^m}\right) + \frac{C_B D_B F_1^m}{kT} f_B \left(1 - 2\beta - \frac{\Delta F_B}{2 F_1^m}\right) + D_A (0) f_o \theta_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B f_B \theta_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad \text{III-63}$$

Cette expression du flux de lacunes comprend deux parties : une partie J_1^D provoquée par les forces d'interaction avec la dislocation et une partie J_1^G due aux gradients de concentration.

$$J_1^D = \frac{C_A D_A (0) F_1^m}{kT} f_o \left(1 - \frac{\Delta F_1}{2 F_1^m}\right) + \frac{C_B D_B F_1^m}{kT} f_B \left(1 - 2\beta - \frac{\Delta F_B}{2 F_1^m}\right) \quad \text{III-64}$$

$$J_1^G = D_A (0) f_o \theta_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B f_B \theta_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad \text{III-65}$$

Dans le solvant pur de base, le flux de lacunes va être :

$$J_{1_o} = \frac{C_A D_A (0) F_1^m}{kT} f_o \left(1 - \frac{\Delta F_1}{2 F_1^m}\right) + D_A (0) f_o \theta_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{III-66}$$

En présence de dislocations, le rapport du flux de lacunes J_1 dans l'alliage à celui dans le métal pur va donc s'écrire :

$$\frac{J_1}{J_{1_o}} = 1 + \frac{\frac{C_B D_B F_1^m}{kT} f_B \left(1 - 2\beta - \frac{\Delta F_B}{2 F_1^m}\right) + D_B f_B \theta_B \frac{\partial C_B}{\partial x}}{\frac{C_A D_A (0) F_1^m}{kT} f_o \left(1 - \frac{\Delta F_1}{2 F_1^m}\right) + D_A (0) f_o \theta_A \frac{\partial C_A}{\partial x}} \quad \text{III-67}$$

Exprimons le rapport dans le membre de droite en fonction du flux $J_{1_o}^D$ en présence de dislocations dans le métal pur de base sans gradients de concentration et du flux de lacunes $J_{1_o}^G$ dû uniquement aux gradients de concentration.

$$J_{1_o}^D = C_A \frac{N_1 D_1 F_1^m}{kT} f_o \left(1 - \frac{\Delta F_1}{2 F_1^m}\right) \quad \text{III-68}$$

$$J_{1_o}^G = D_A (0) f_o \theta_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = - N_1 D_1 f_o \theta_A \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad \text{III-69}$$

Le rapport s'écrit donc :

$$R = \frac{\frac{C_B N_1 F_1^m}{kT} \frac{f_B^2}{f_o} \frac{\omega_2}{\omega_0} \frac{\omega_4}{\omega_3} (1 - 2\beta - \frac{\Delta F_B}{2 F_1^m}) + N_1 D_1 \frac{f_B^2}{f_o} \frac{\omega_2}{\omega_0} \frac{\omega_4}{\omega_3} \theta_B \frac{\partial C_B}{\partial x}}{J_{1_o}^D + J_{1_o}^G} \quad \text{III-70}$$

Compte tenu des résultats expérimentaux et étant donné que l'intérêt est surtout porté sur le comportement du phénomène d'accélération ou de ralentissement de la diffusion dans l'alliage, on peut admettre que $J_{1_o}^D \approx J_{1_o}^G$. Le rapport R devient alors :

$$R = \frac{N_B \frac{f_B^2}{f_o} \frac{\omega_2}{\omega_0} \frac{\omega_4}{\omega_3} (1 - 2\beta - \frac{\Delta F_B}{2 F_1^m}) / (1 - \frac{\Delta F_1}{2 F_1^m}) + J_B^G / J_{1_o}^G}{2} \quad \text{III-71}$$

où J_B^G est le flux des atomes B provoqué par leur gradient de concentration.

DISCUSSION

● La quantité $\Delta F_1 / 2F_1^m$ est petite en valeur absolue et négative lorsque le saut a lieu vers la dislocation. $\Delta F_B / 2F_1^m$ est également une quantité petite par rapport à β , et positive lorsque le saut rapproche de la dislocation. Si nous prenons $\beta = -7$, nous voyons que le premier terme du numérateur de [III-71] augmente avec la concentration en soluté. Explicitons le second terme afin de voir quelle est sa contribution au flux de lacunes.

$$\frac{J_B^G}{J_{1_o}^G} = \frac{f_B^2}{f_o} \frac{\omega_2}{\omega_0} \frac{\omega_4}{\omega_3} \frac{\theta_B}{\theta_A} \frac{\frac{\partial C_B}{\partial x}}{\frac{\partial C_A}{\partial x}} \quad \text{III-72}$$

Lorsque N_B augmente, $\text{Log } \gamma_B / \text{Log } N_B$ augmente tandis que $\text{Log } \gamma_A / \text{Log } N_A$ diminue (voir Annexe IV); donc $\theta_B / \theta_A = [1 + (\text{log } \gamma_B / \text{Log } N_B)] / [1 + (\text{Log } \gamma_A / \text{Log } N_A)]$ augmente avec la concentration en soluté. Les gradients $\partial C_B / \partial x$ et $\partial C_A / \partial x$ ont le même sens. On peut donc conclure que $J_B^G / J_{1_o}^G$ augmente avec la concentration en soluté. On en déduit qu'en présence de dislocation le flux de lacunes J_{1_o} est supérieur au flux de lacunes J_1 dans le métal pur et qu'il augmente avec la concentration en soluté.

Comme dans le cas de la T.P.I., le premier terme du rapport [III-71] dépend :

1°) de $\omega_4 / \omega_3 = \exp(-E_b / kT)$ c'est-à-dire de la nature de la liaison lacune-soluté et de l'énergie de cette liaison.

2°) de β , rapport de la force sur le soluté à la force sur la lacune, c'est-à-dire du facteur de taille du soluté.

●● En l'absence de dislocations, le flux de lacunes est provoqué uniquement par les gradients de concentration. L'expression de ce flux est donnée par la relation [III-65] :

$$J_1^G = D_A (0) f_0 \theta_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B f_B \theta_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Dans cette expression ne figurent pas des termes correctifs que nous avons négligés du fait de la présence des dislocations ; lorsque la lacune s'échange par exemple, avec un atome A, dans un gradient de concentration chimique, en passant d'un site 0 à un site α où se trouve cet atome, sa fréquence s'écrit (47 a) :

$$\omega_{0\alpha A} = \omega_{AO} \left[1 - p_A + \frac{1}{2} a \left(\frac{\partial \text{Log } A}{\partial x} \right) + \frac{1}{2} a \left(\frac{\partial \text{Log } N_v}{\partial x} \right) \right]$$

p_A est la force motrice qui provient du potentiel chimique et dont nous avons tenu compte dans le calcul précédent ; les deux derniers termes, dans le crochet, que nous avons négligés sont dûs au gradient du coefficient de diffusion.

En l'absence de dislocations et dans les dilués, on peut admettre que la répartition des atomes B dans l'alliage est uniforme et donc que $\partial C_B / \partial x$ est nulle ou très faible ; dans ce cas $\partial C_A / \partial x \approx - \frac{\partial C_1}{\partial x}$. Le flux de lacunes peut donc s'écrire :

$$J_1^G \approx - N_1 D_1 f_0 \theta_A \frac{\partial C_1}{\partial x}$$

Le coefficient de diffusion $N_1 D_1 f_0 \theta_A$ des lacunes diminue par l'intermédiaire de θ_A lorsque la concentration en soluté augmente.

CONCLUSION

La T.P.I. et l'utilisation des forces motrices ont montré que la diffusion des lacunes dans l'alliage est effectivement accélérée en présence de dislocations. Cette accélération dépend de la nature de la liaison lacune-soluté, de l'énergie de cette liaison et du facteur de taille du soluté. Elle augmente avec la concentration en soluté de l'alliage. Quelle est la sensibilité du phénomène à cette concentration en soluté ? La dislo-

cation peut-elle accélérer indéfiniment la diffusion quelle que soit le nombre d'atomes soluté qui se piègent sur elle ? Nous avons répondu à ces questions par des expériences d'irradiation plus adaptées à ces études que celles de la trempe.

III - IMPORTANCE DE LA CONCENTRATION EN SOLUTÉ DE LA MATRICE ET POSSIBILITÉ D'UNE SATURATION DE LA DISLOCATION

Dans la partie précédente de ce travail nous avons créé les lacunes par trempe et ensuite à 77 K, les dislocations par déformation plastique. A cette température, les lacunes ne peuvent pas migrer et provoquer ainsi la précipitation des atomes de Cu sur les dislocations. La concentration de la matrice en début de recuit isotherme peut donc être considérée comme égale à celle de l'alliage.

Dans le cas présent, nous avons commencé par créer les dislocations. Les échantillons ont ensuite été laissés plusieurs jours à la température ambiante avant d'être soumis à l'irradiation. Cette inversion du processus va avoir des conséquences importantes sur les restaurations isochrone et isotherme des lacunes.

III-1 - ELIMINATION ISOCHRONE DES LACUNES APRES ECROUISSAGE SUIVI D'IRRADIATION

On peut créer des défauts ponctuels en irradiant un métal avec des particules chargées (électrons, protons, ions...) ou non (neutrons, photons...). Ces particules cèdent leur énergie aux atomes du réseau et si cette énergie est supérieure à un certain seuil de 25 eV dans la plupart des métaux (49), l'atome du réseau qui la reçoit est éjecté de son site. Il se relogé généralement en position interstitielle en laissant une lacune à son emplacement initial. Si l'énergie de la particule incidente est légèrement supérieure à l'énergie du seuil, l'atome éjecté en position interstitielle restera à faible distance de la lacune, on obtiendra ainsi une paire de Frenkel proche ; c'est le type de défaut que l'on obtient le plus couramment en irradiant aux électrons ; ils sont, en effet, freinés par interaction coulombienne et ne cèdent pas à l'atome du réseau suffisamment d'énergie pour pouvoir créer des défauts secondaires. Lorsque l'énergie de la particule incidente est plus forte, l'atome heurté se trouvera en position interstitielle suffisamment éloignée de la lacune pour qu'il n'existe plus d'interaction entre eux : on a alors une paire de Frenkel éloignée.

Dans le cas où l'énergie de la particule incidente est très forte, l'atome heurté et chassé de son site peut acquérir assez d'énergie pour heurter d'autres atomes et peut-être les chasser eux-mêmes de leur site. On peut ainsi créer en cascade un grand nombre de défauts. C'est le cas des neutrons

qui sont très énergétiques et ne subissent pas l'effet de l'interaction coulombienne.

En dehors des phénomènes décrits au-dessus, il en existe deux autres qui sont dûs à l'influence du réseau sur la transmission des chocs et sur la propagation des particules incidentes qui sont toutes deux anisotropes dans un cristal ; ce sont : la focalisation, propagation, dans certaines conditions, des chocs le long des rangées atomiques denses et la canalisation qui est, au contraire, leur propagation entre deux rangées denses. Les calculs de ERGINSOY et al (50) ont montré que dans les métaux c.f.c. les directions $\langle 111 \rangle$ sont les plus efficaces pour la focalisation.

Dans la focalisation, l'atome primaire laisse une lacune en son site et la chaîne de collisions focalisées tend à créer un interstitiel en bout de chaîne. Mais tout défaut de structure qui rencontre cette chaîne a tendance à la rompre. Il va donc se créer plus d'interstitiels à proximité des joints de grains, des plans de macles, des dislocations, etc. Ce phénomène va donc beaucoup se produire dans nos échantillons qui contiennent une densité élevée de dislocations.

D'autre part dans la canalisation, les atomes primaires se ralentissent en subissant de nombreux chocs latéraux de faible énergie avec les atomes bordant le canal. Ce fait réduit donc le nombre de défauts ponctuels créés. Mais un obstacle, comme une dislocation, qui rompt un canal tend à briser la canalisation et à provoquer en son voisinage la création de plus de défauts ponctuels que si la canalisation n'avait pas été perturbée.

Par la focalisation et la canalisation, il va se créer, dans nos échantillons, un grand nombre de défauts ponctuels au voisinage des dislocations.

Il existe d'autres phénomènes sous-jacents à la création de lacunes et d'interstitiels qui peuvent se produire, localement, dans le cristal ; ce sont le phénomène de pointe de déplacement (51), de pointe thermique (52) de formation de zones de Seeger (53 et 54).

III-1-1 - Dispositifs expérimentaux

Les expériences d'irradiation aux neutrons ont été effectuées sur la boucle à 20°K du C.N.R.S. implantée sur la pile piscine TRITON du C.R.N de Fontenay aux Roses. Le réacteur d'une puissance d'environ 6 mégawatts, fournit au niveau des échantillons un flux de neutrons rapides ($E > 1$ MeV) d'environ 3.10^{12} n/cm²/s, celui des neutrons thermiques étant de 2.10^{13} n/cm²/s.

La boucle comprend un cryogénérateur à deux étages, le premier liqué-

fiant l'azote à 77°K, le second l'hydrogène à 20°K par compression et détente de l'hélium gazeux et un cryostat décrit par RIVIERE (55). (Fig.III.4).

Les échantillons destinés à subir les recuits isochrones sont fixés deux par deux sur des plaquettes d'Al oxydées anodiquement. Ils sont montés, soit en série, soit reliés chacun directement aux fils du courant et de tension. Le même courant de 100 mA amené par des fils de Cu isolés entre eux ($\phi \approx 0,1$ mm) traverse l'ensemble des échantillons. Deux thermocouples Cu-Ct fixés sur des plaquettes permettent de vérifier constamment la température (Fig.III.5).

Les plaquettes sont introduites dans une capsule oxydée elle aussi anodiquement et portant plusieurs rangées de trous. Elles sont fixées au bouchon en Al de la capsule. Ce bouchon est solidaire d'un capillaire en acier inoxydable de 3,6/4 mm de diamètre et d'environ 15 m de long. Par ce capillaire passe la tresse des fils de mesure qui aboutit à une boîte étanche fixée sur une roue. Cette roue sert à enrouler le capillaire. Les fils de mesure, d'une quarantaine de mètres, venant du laboratoire, sont connectés sur la boîte étanche.

Le capillaire sert aussi de support mécanique soit pour descendre les échantillons dans le fond de la boucle, soit pour les monter en position de recuit dans le four, soit encore pour les descendre dans le cryostat de mesure.

Les recuits sont réalisés "in situ" dans un four installé dans la partie basse du dispositif de transfert. La capsule est montée dans le four au moyen du capillaire, puis elle est descendue rapidement dans le cryostat de mesure à la fin du recuit. La température effective du recuit est enregistrée en continu. Nos recuits, qui vont jusqu'à 360°K, ont été effectués dans une atmosphère d'hydrogène gazeux et avec une précision de régulation d'environ 0,5°K.

Les tensions sont mesurées à l'aide d'un pontentiomètre classique, deux fois en inversant le sens du courant de commande ; la moyenne permet d'éliminer les f.e.m parasites. Les valeurs obtenues sont directement enregistrées sur une imprimante.

La température des mesures est en fait légèrement supérieure à 20°K. En effet la pression d'hydrogène monte lorsqu'on plonge, après recuit, la capsule dans le liquide ; il faut attendre que l'on régule. Aussi la régulation de pression est-elle fixée pour toutes les mesures à 2 bars, soit une température de 22,90°K.

III -1-2 - Résultats expérimentaux

Nous ne voulons pas faire ici, une interprétation systématique de nos

différents stades de guérison des défauts d'irradiation. On sait que cette interprétation est à l'origine, depuis plusieurs années, de nombreuses controverses. Il existe encore deux modèles de restauration des défauts qui se différencient par les domaines de températures où sont supposés migrer les lacunes et les interstitiels ; ce sont :

1°) Le modèle C.S.W. (Corbette-Smith-Walker) où modèle basse température qui attribue un des sous-stades du premier stade à la migration des interstitiels.

2°) Le modèle M.S.B. (Meechans-Sosin-Brinkman) ou modèle moyennes températures fait migrer les interstitiels seulement au stade III.

Ce qu'il est important pour nous de remarquer c'est que dans l'un ou l'autre modèle, le tout dernier stade est attribué à la migration des lacunes.

Sans essayer de choisir entre les deux modèles on peut néanmoins remarquer que les courbes dérivées de la figure (III-6b) comportent trois grands stades.

- Le stade I, entre 20 et 50°K augmente lorsque la teneur en soluté diminue. Nous l'avons attribué à la recombinaison des paires proches. Au cours de l'irradiation les interstitiels seraient piégés par les atomes soluté. Plus il y a d'atomes de Cu dans l'échantillon, plus il y aura d'interstitiels piégés et moins il y aura de recombinaison. Ce stade est donc plus important dans l'Al pur que dans l'alliage et il diminue lorsque la concentration augmente.

- Le stade II s'étend de 50°K à 150°K et correspondrait à la migration des interstitiels. Ce stade semble également augmenter lorsque la concentration en Cu diminue. Nos échantillons ont tous subi une déformation plastique avant l'irradiation. Au cours de cette déformation des atomes de Cu arrivant sur les dislocations et en nombre d'autant plus grand que la concentration est élevée. Or au cours de l'irradiation, les interstitiels vont surtout se former à proximité des dislocations par les mécanismes de focalisation et de canalisation. Ils vont donc se piéger sur les atomes de Cu qui l'étaient déjà sur les dislocations ; d'où le comportement de ce stade.

- Le stade III se situe entre 150°K et 230°K et augmente avec la teneur en Cu. Il est dû à la restauration des lacunes. Son importance croissante avec la concentration provient de l'excès de lacunes qui n'ont pas pu se recombinaison au stade I, avec les interstitiels piégés par les atomes de soluté. Cet excès est donc d'autant plus important que la concentration en Cu est élevée. On observe également un déplacement du stade vers les basses températures avec l'augmentation de la teneur en Cu. Ce comportement du stade III a déjà été

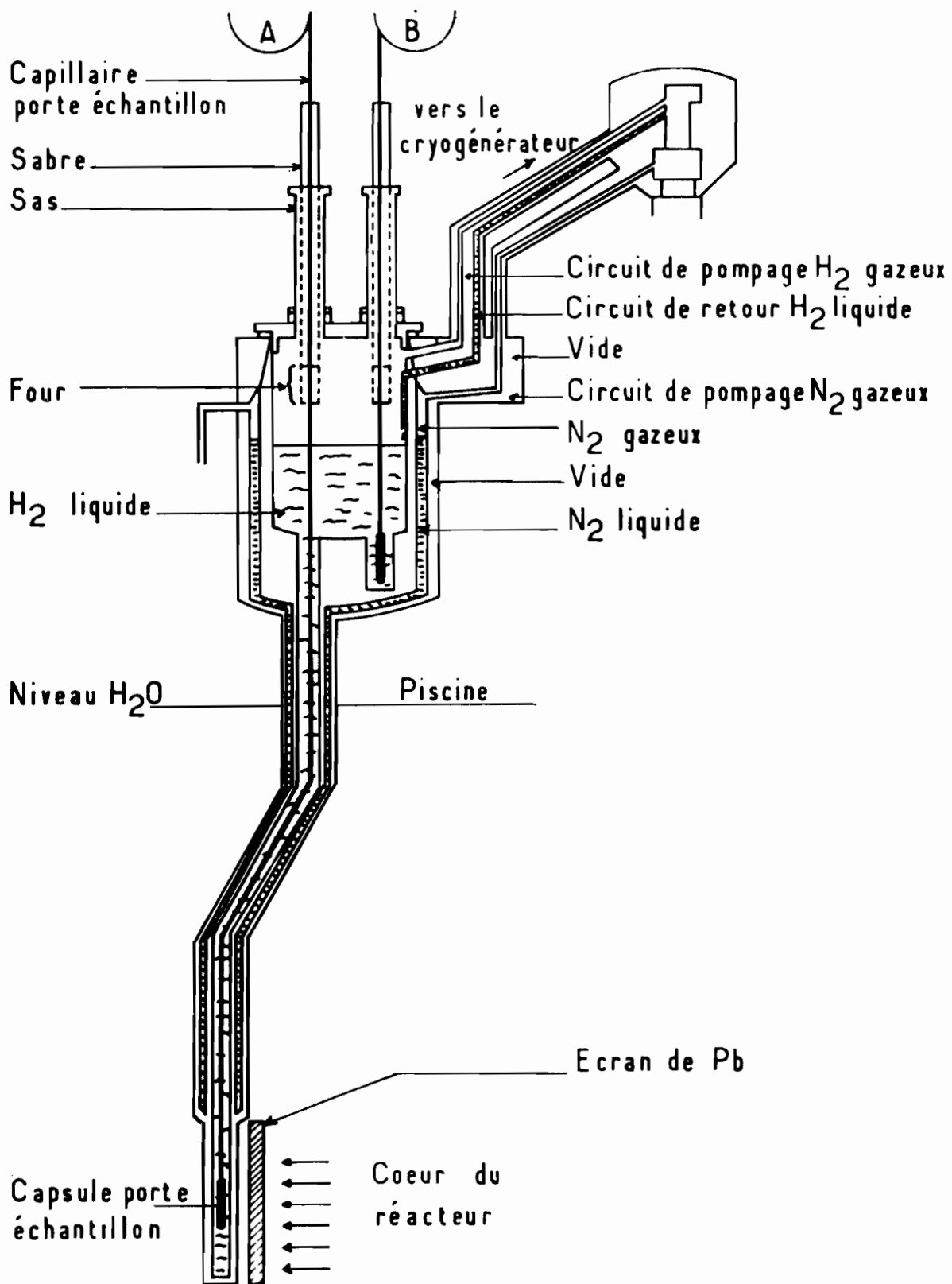
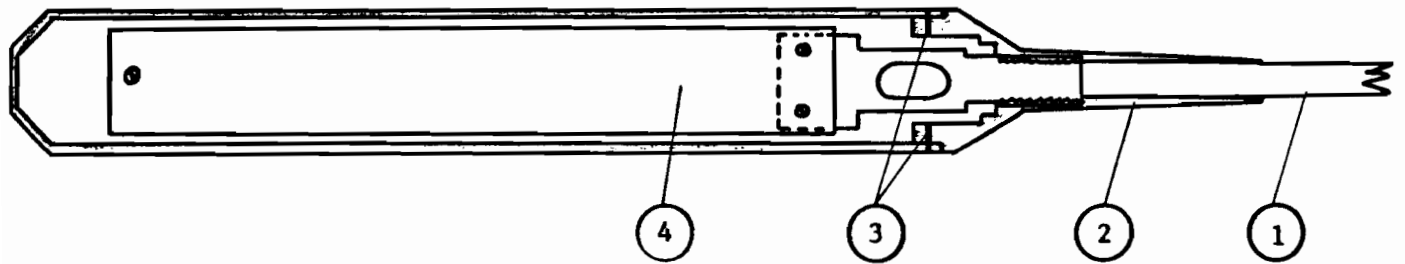
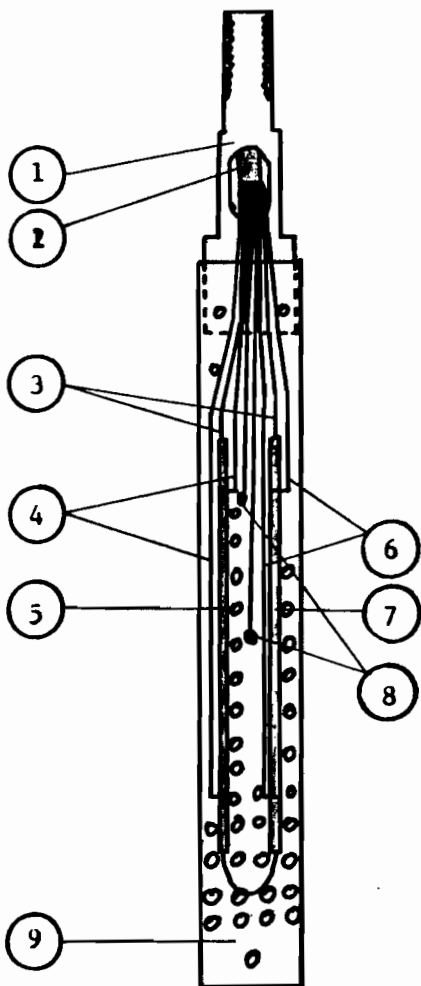


Fig.III-4 - Schéma de la boucle d'irradiation



- 1 Capillaire acier inoxydable $\varnothing = 3,6/4$ mm .
- 2 Raccord acier inoxydable
- 3 Vis " "
- 4 Plaquettes

a - Capsule porte-échantillon (échelle 1,2/1)



- 1 - Support plaquettes
- 2 - Câble 20 conducteurs de 1/10 mm
- 3 - Fils d'intensité
- 4 - Fils potentiels (échantillon n° 1)
- 5 - Echantillon n° 1
- 6 - Fils potentiels (échantillon n° 2)
- 7 - Echantillon n° 2
- 8 - Thermocouples Cu-Ct
- 9 - Plaquette porte-échantillon
Al oxydé anodiquement

b - Montage électrique des échantillons

remarqué par DIMITROV (37) dans les alliages Al-Mg non déformés et irradiés aux neutrons à 78°K.

Ce comportement est totalement contraire à celui du stade de guérison des lacunes dans les alliages Al-Cu trempés et écrouis (Fig.II.9) et se rapprocherait plutôt de celui d'échantillons non déformés avant irradiation. Pour nous en assurer nous avons entrepris une deuxième série de recuits isochrones sur des échantillons d'Al pur, d'Al-Cu à 0,1 %, 0,4 % et 0,91 % écrouis et non écrouis. Les courbes des figures (III-7 a et b) montrent que les différents stades ont sensiblement le même comportement dans les échantillons déformés ou non. L'accélération de la diffusion ne se manifeste donc plus sur les courbes isochrones comme nous l'avions remarqué dans les trempés et écrouis. Cela serait dû :

1°) A la déformation plastique des échantillons avant l'irradiation. Si les courbes de traction des alliages à 0,06%, 0,1%, 0,25% restent lisses au cours de la déformation, celles des échantillons à 0,4% et 0,91% présentent des discontinuités (Fig.III-8). Au cours de la traction, des atomes soluté arrivent donc sur les dislocations et sont piégés par elles. Et suivant les résultats précédents de la T.P.I. il va arriver d'autant plus d'atomes soluté sur les dislocations que la concentration initiale sera élevée.

2°) A l'irradiation. D'abord les mécanismes de focalisation et de canalisation provoquent un enrichissement en interstitiels soluté à proximité des dislocations. Ensuite ANTHONY (49 a,b,c,) a montré théoriquement puis expérimentalement, par mesure directe à la microsonde électronique dans l'Al-Zn et l'Al-Ge, qu'au cours de l'irradiation ou de la trempe d'un alliage, les flux de lacunes peuvent produire une redistribution des impuretés autour des sources ou des puits de lacunes tels que dislocations, joints de grains, surfaces et pores. Il obtient entre les flux de soluté et de lacune la relation :

$$\frac{J_B}{|J_1|} = \frac{C_B D_B}{D_A + C_B D_B} \left(\frac{L_{BA} + L_{BB}}{L_{BB}} \right)$$

Dans le cas d'un alliage c.f.c, L_{AB} et L_{BB} peuvent être exprimés en fonction des fréquences de saut de la lacune, la relation devient alors :

$$\frac{J_B}{|J_1|} = \frac{C_B D_B}{D_A + C_B D_B} \left(\frac{13\omega_3 / 2 - \omega_1}{7\omega_3 / 2 + \omega_1} \right)$$

Il peut y avoir enrichissement ou appauvrissement de la région de l'alliage où

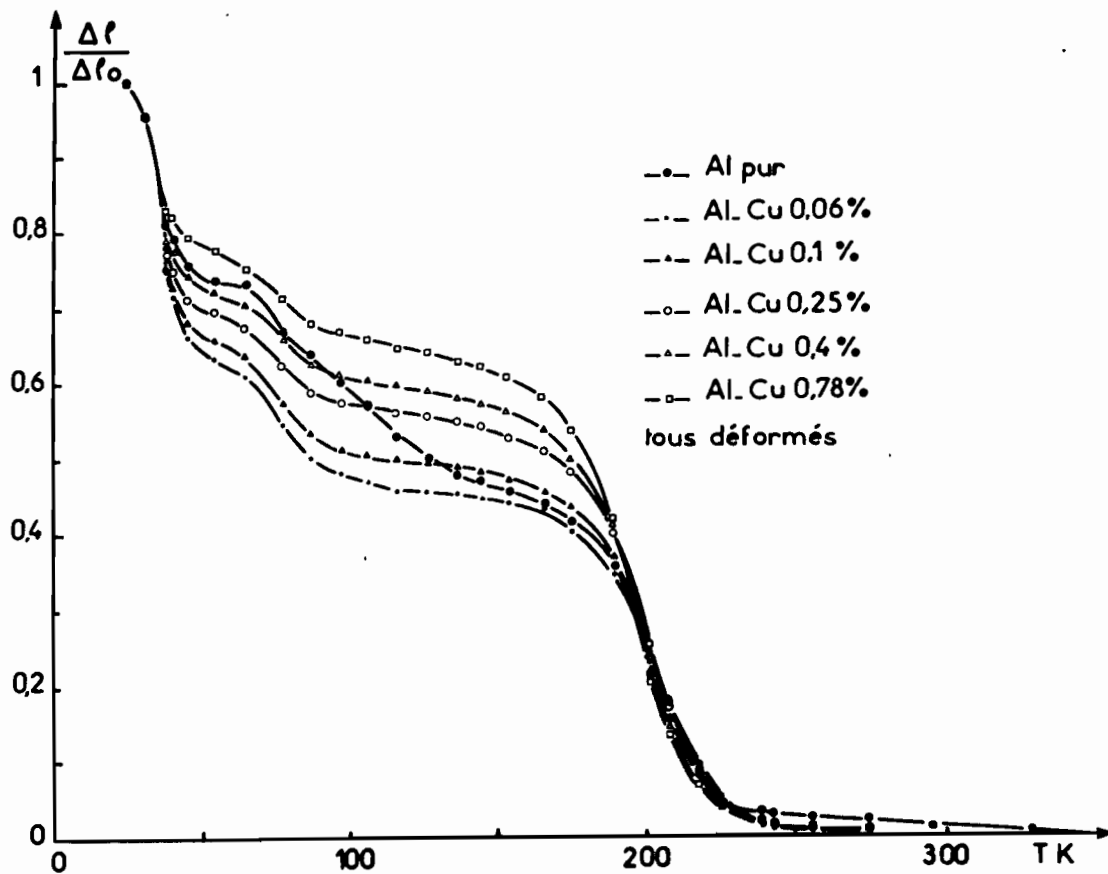


Fig.III.6.a - Restauration isochrone des défauts ponctuels après écrouissage suivi d'irradiation dans l'Al-Cu.

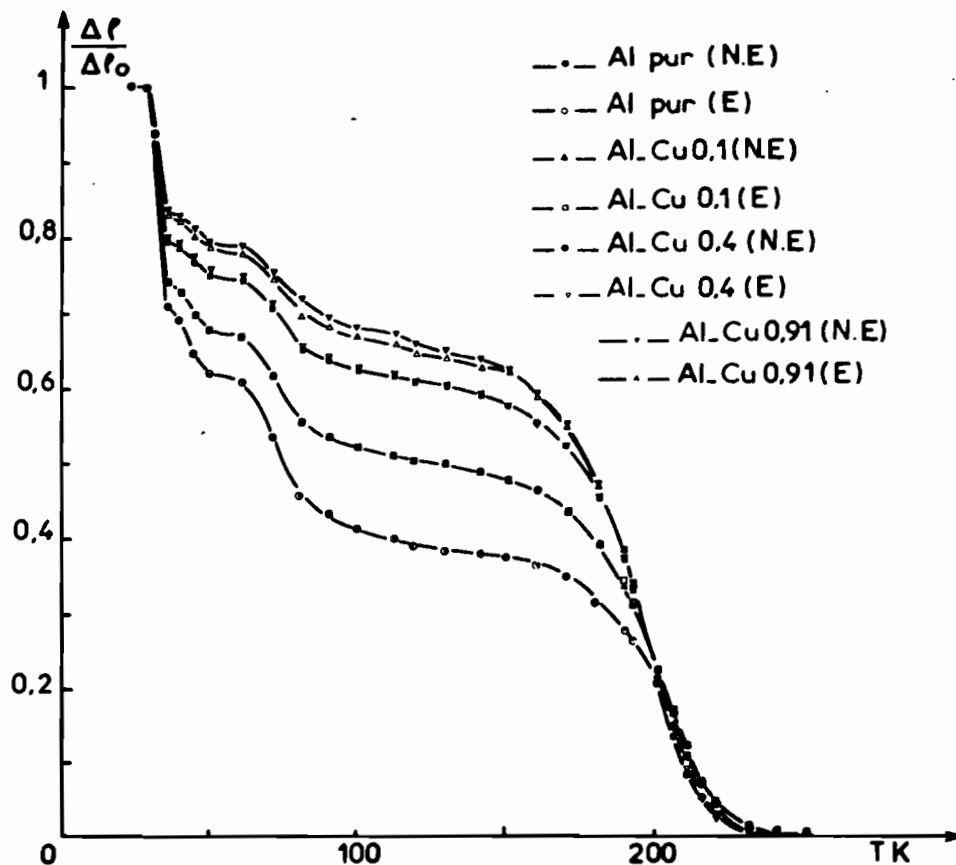


Fig.III.7.a - Restauration isochrone des défauts ponctuels après irradiation
 E - Echantillons écrouis avant l'irradiation
 N.E - Echantillons non écrouis avant l'irradiation

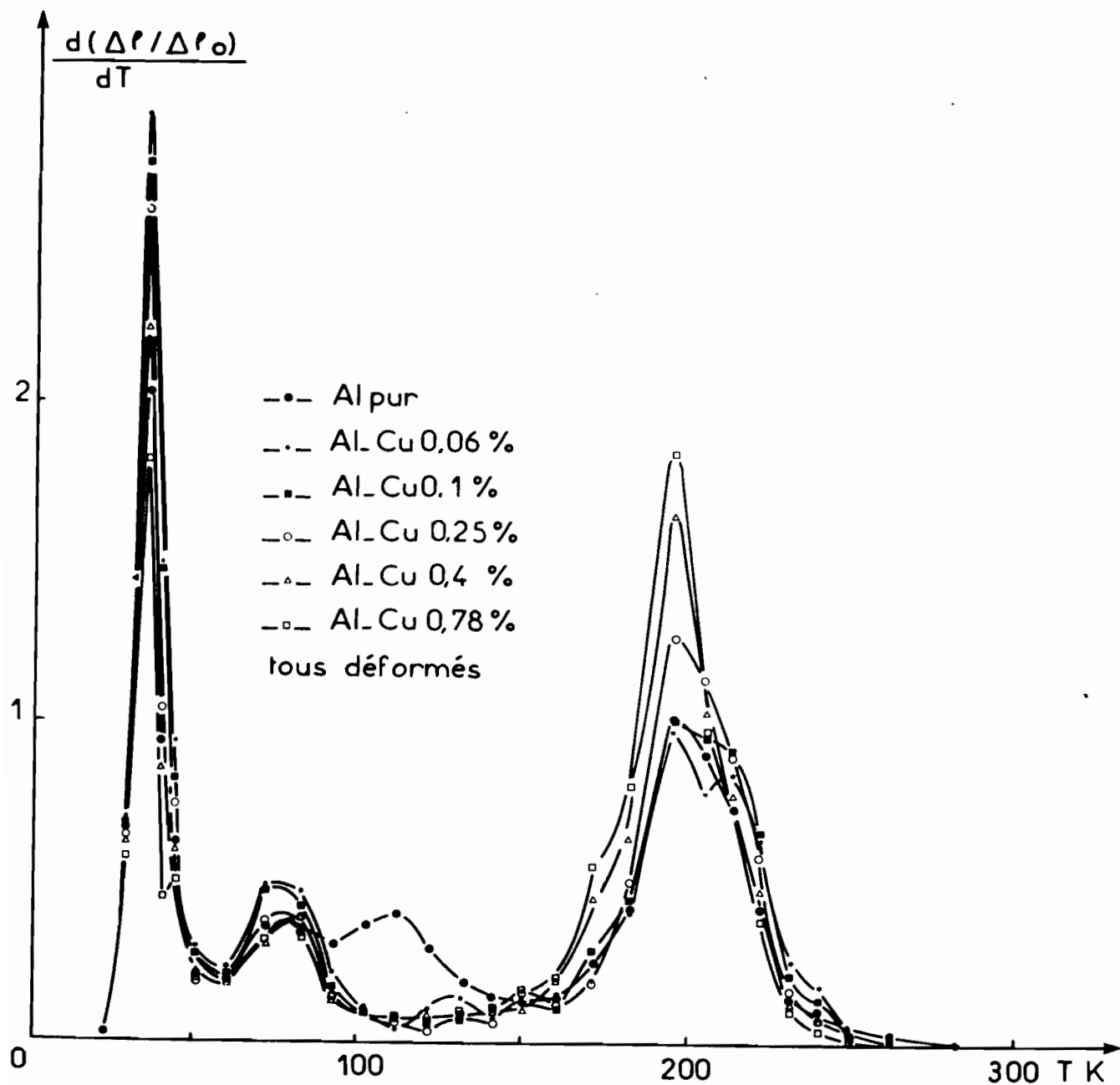


Fig.III-6.b - Courbes dérivées de restauration isochrone des défauts ponctuels après écouissage suivi d'irradiation

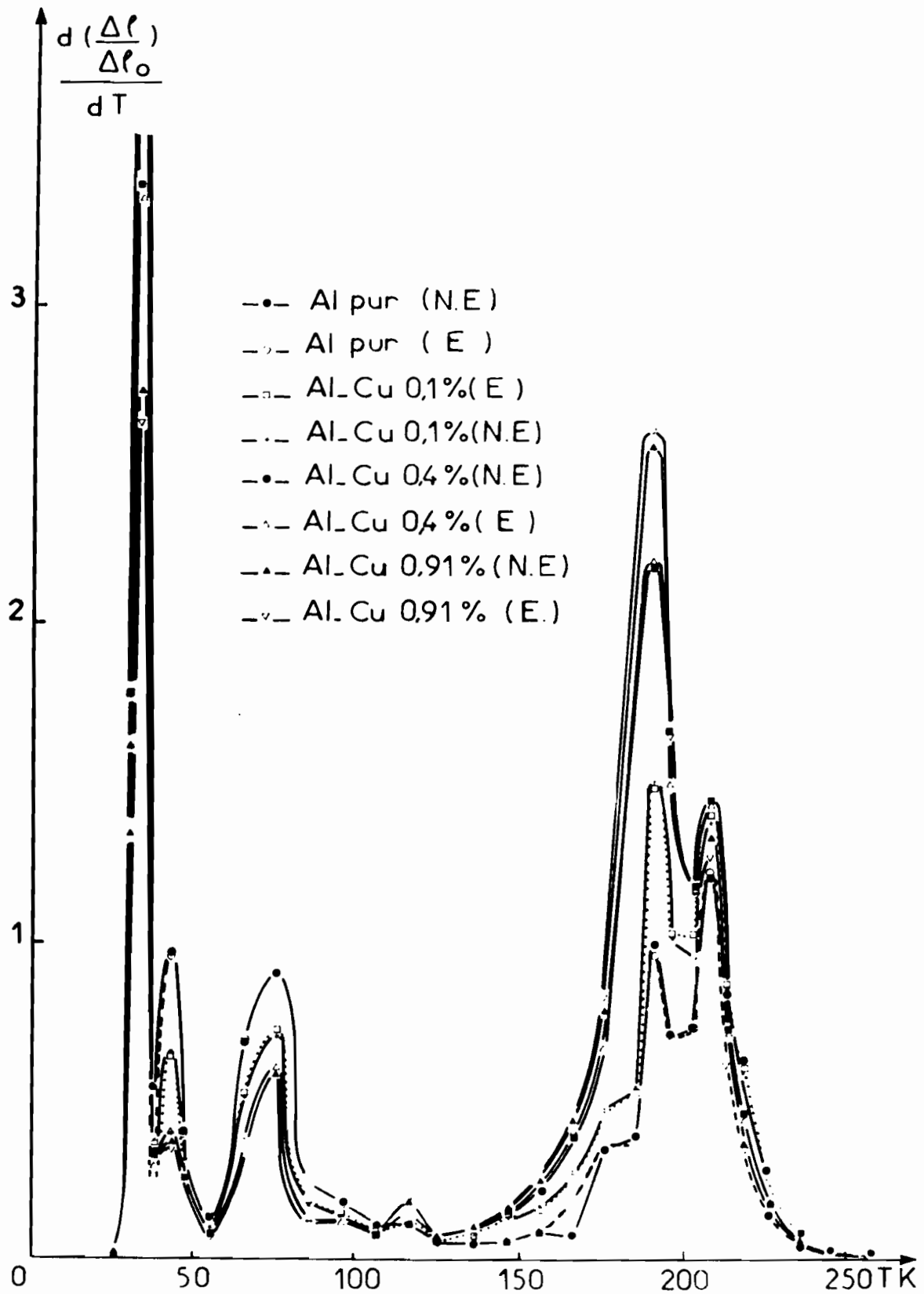


Fig.III-7.b - Courbes dérivées de restauration des défauts ponctuels après irradiation

E - Echantillons écrouis avant l'irradiation

N.E - Echantillons non écrouis avant l'irradiation

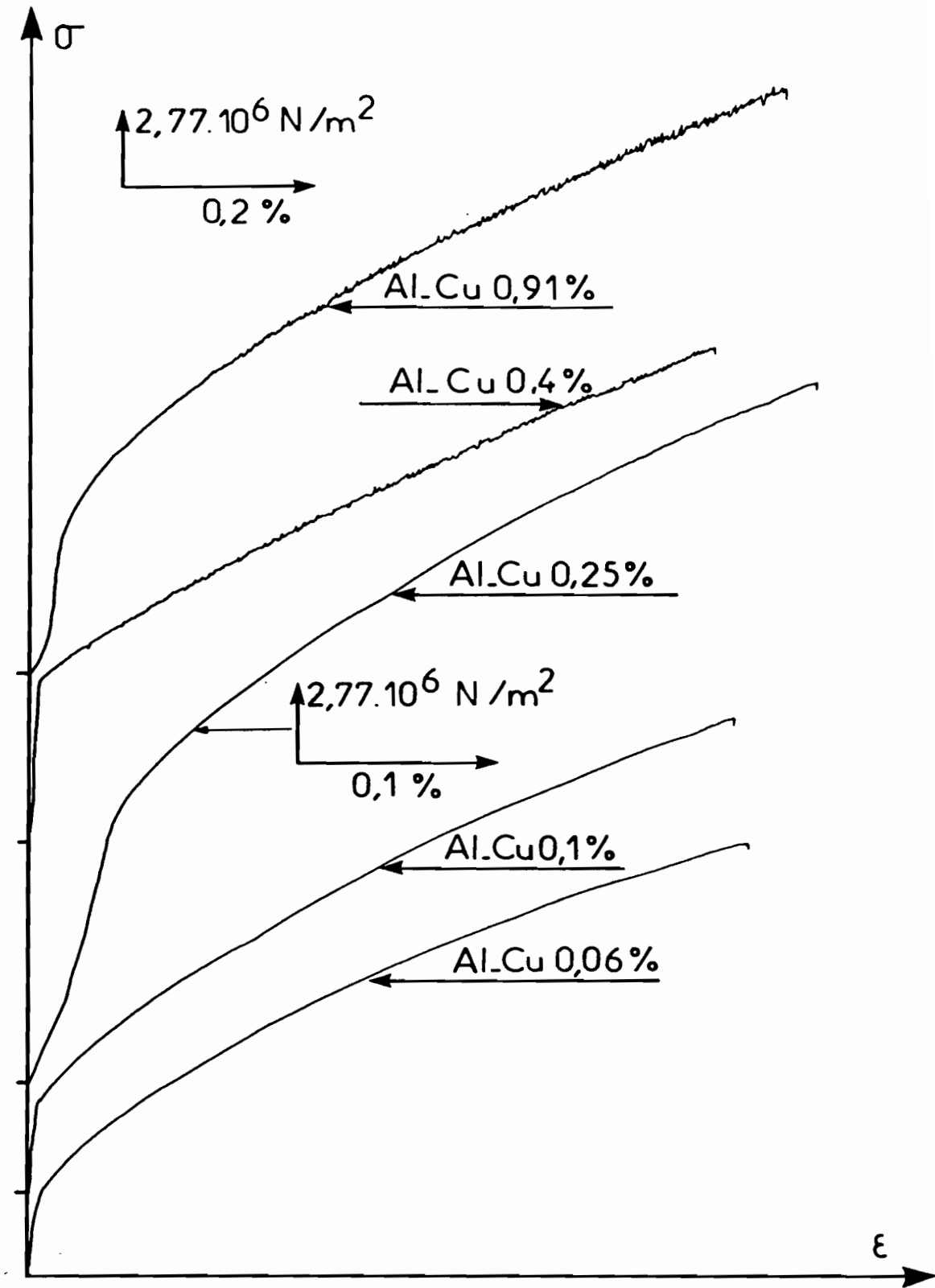


Fig.III-8 - Courbes de déformation plastique à la température ambiante d'échantillons d'Al-Cu sur la machine de traction INSTRON

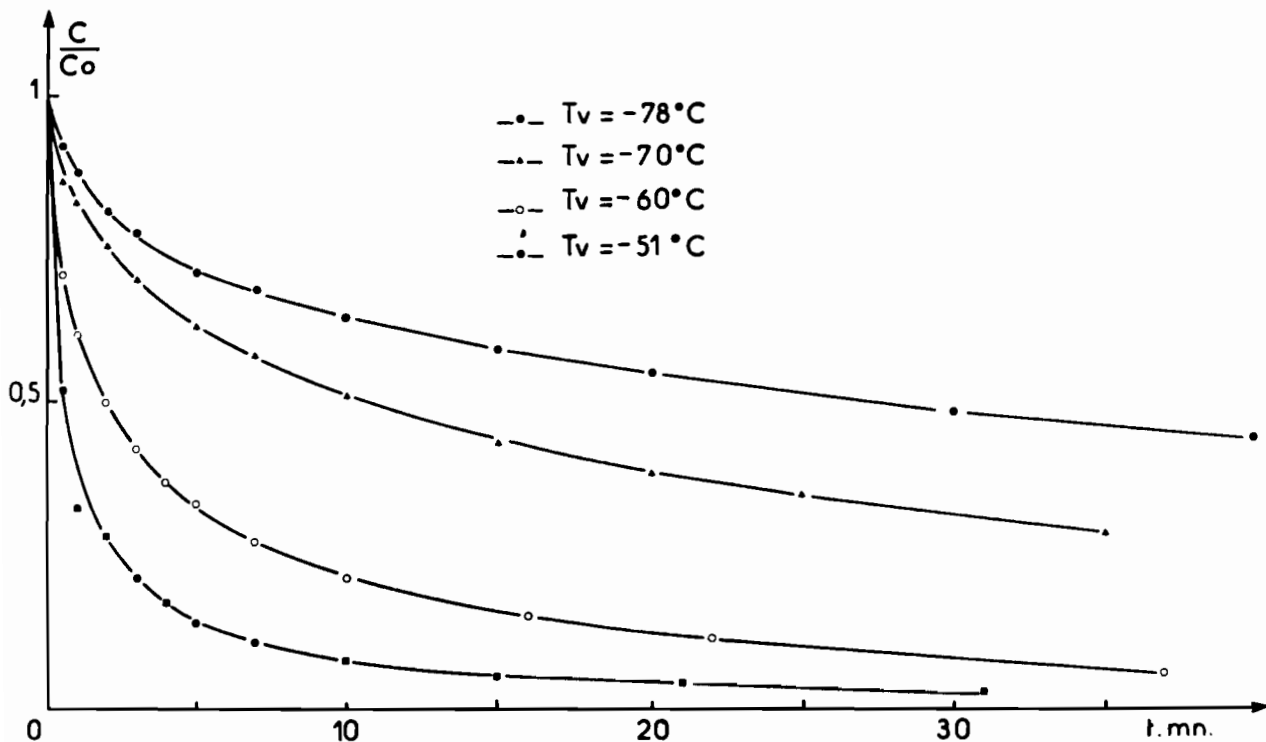


Fig.III-9.a - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al 99,995 % après écouissage suivi d'irradiation

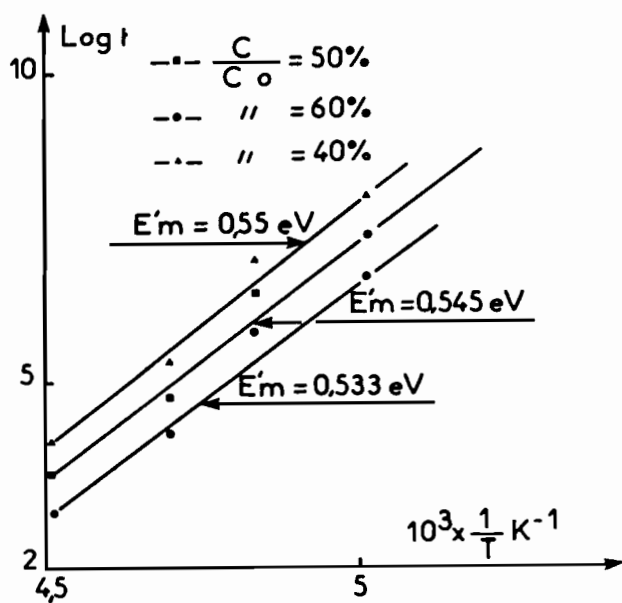


Fig.III-9.b - Energie de migration de la lacune dans l'Al 99,995% après écouissage suivi d'irradiation

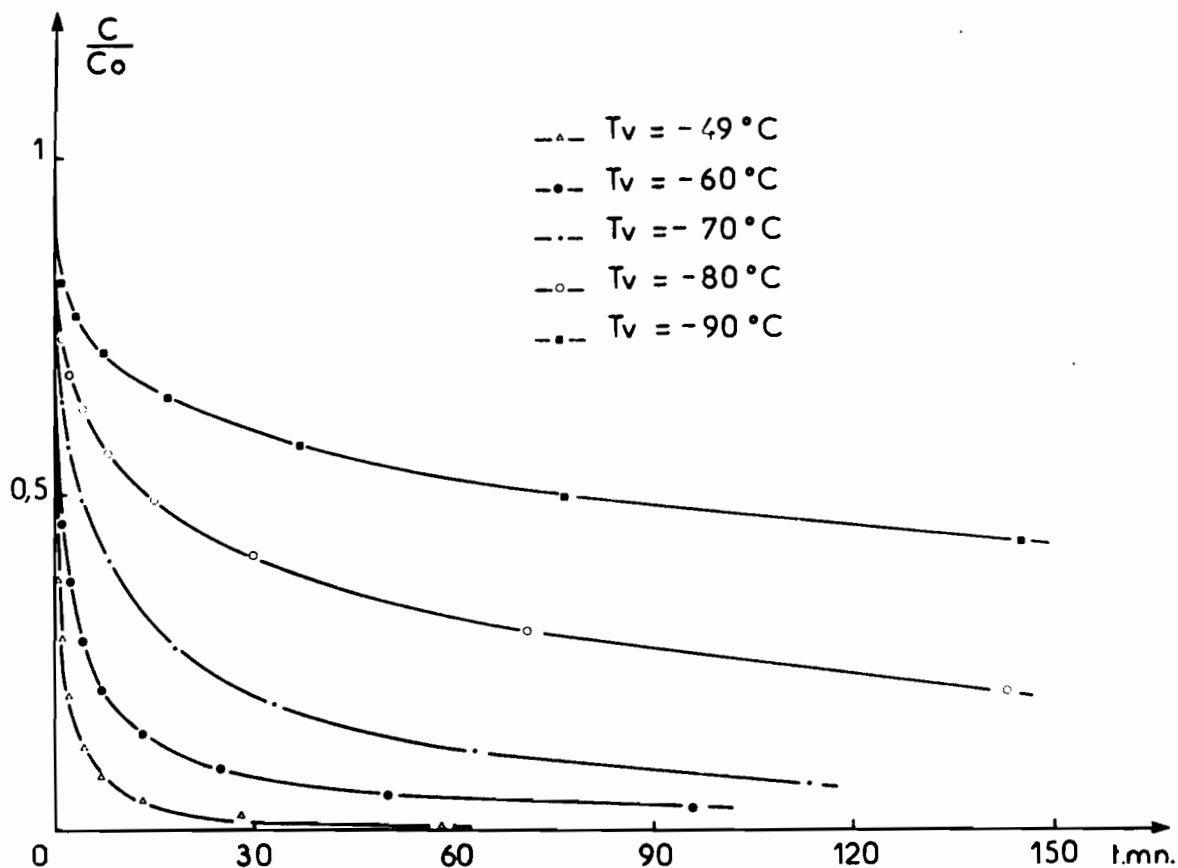


Fig.III-9.c - Elimination isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,06 % irradié après écouissage

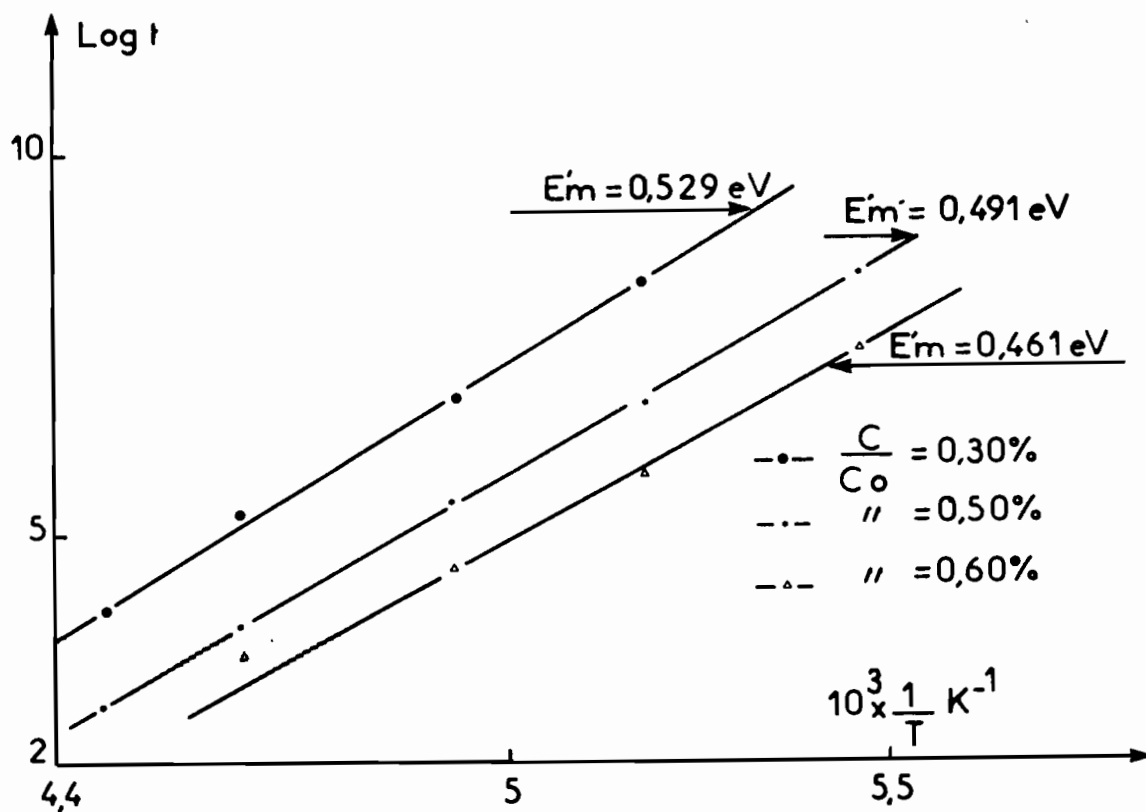


Fig.III-9.d - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,06 % irradié après écouissage

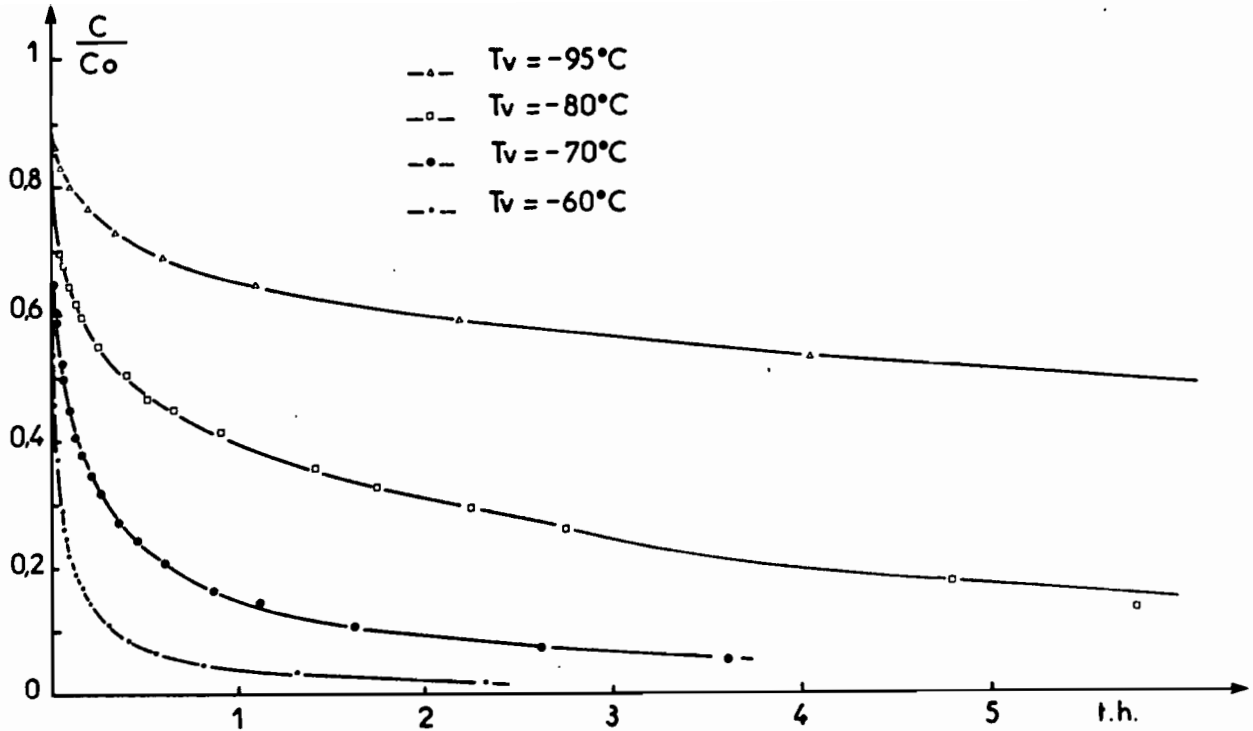


Fig.III-9.e - Elimination isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,1 % irradié après écrouissage

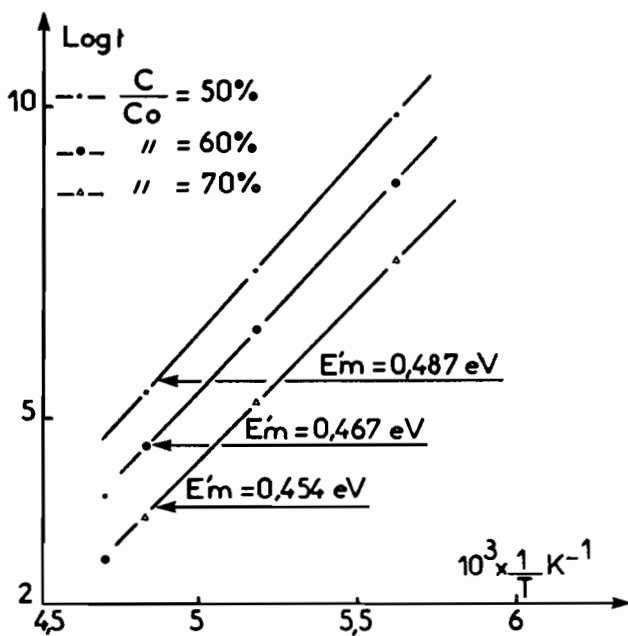


Fig.III-9.f - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,1% irradié après écrouissage

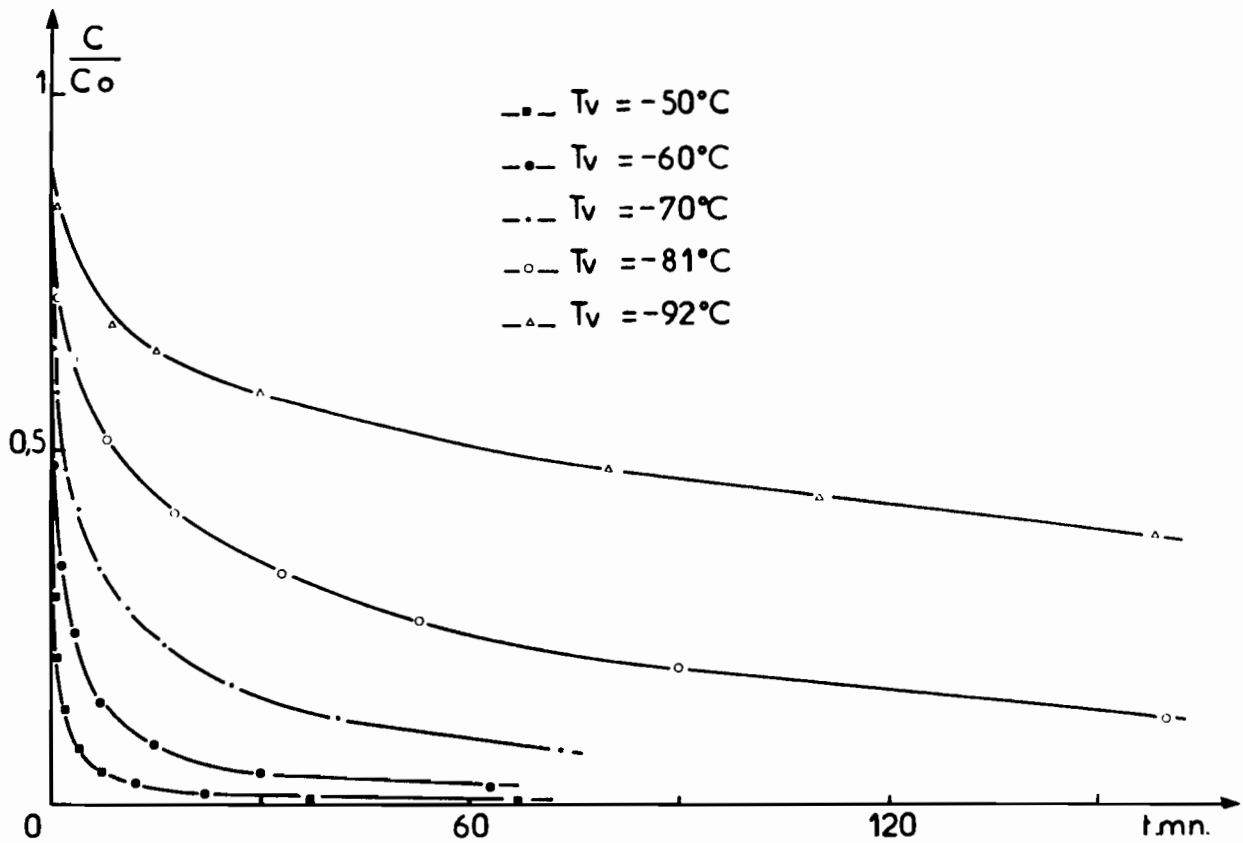


Fig.III-9.g - Elimination isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,25 % irradié après écrouissage

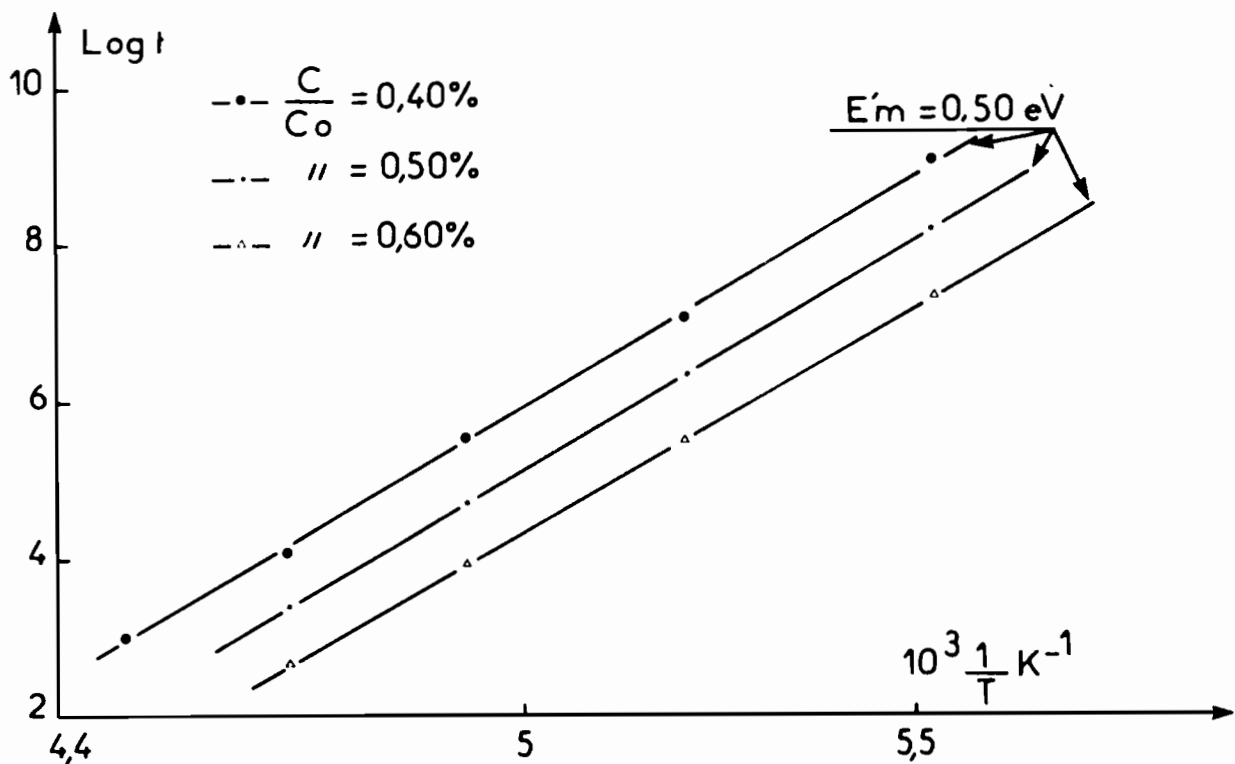


Fig.III-9.h - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,25 % irradié après écrouissage

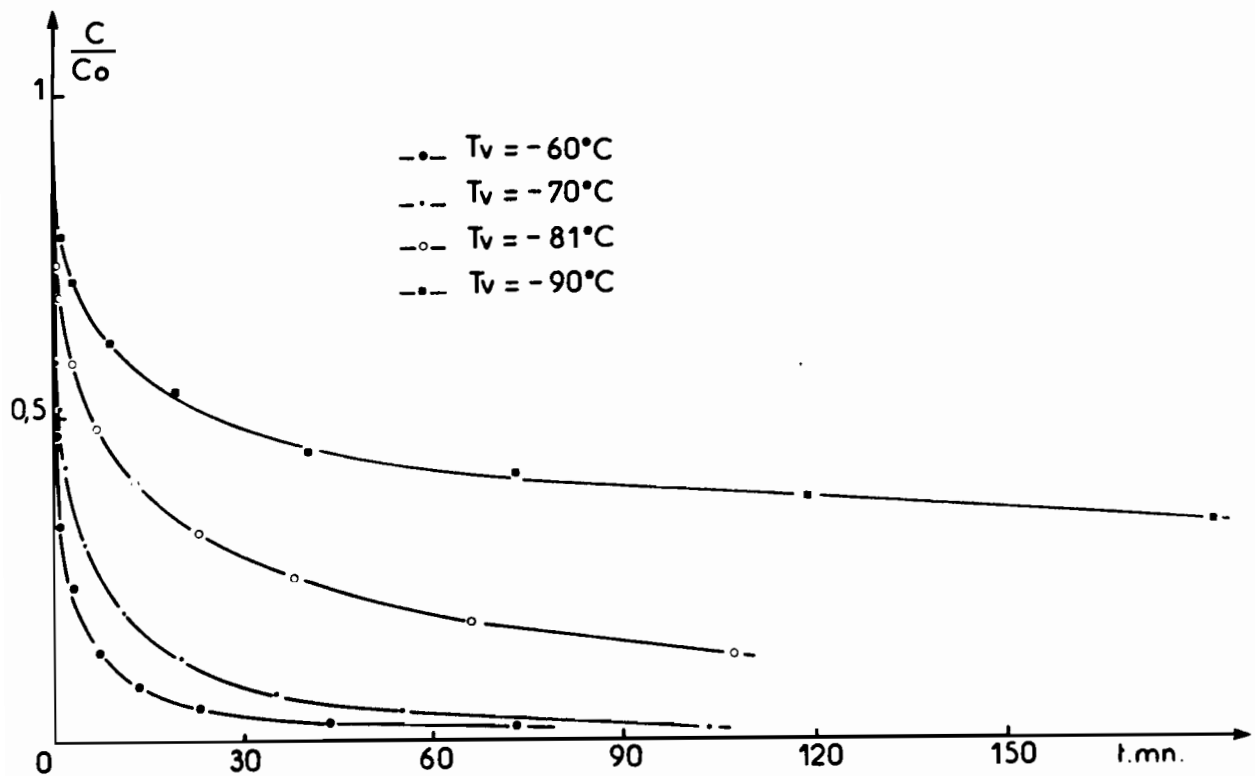


Fig.III-9.i - Elimination isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,4 % irradié après écrouissage

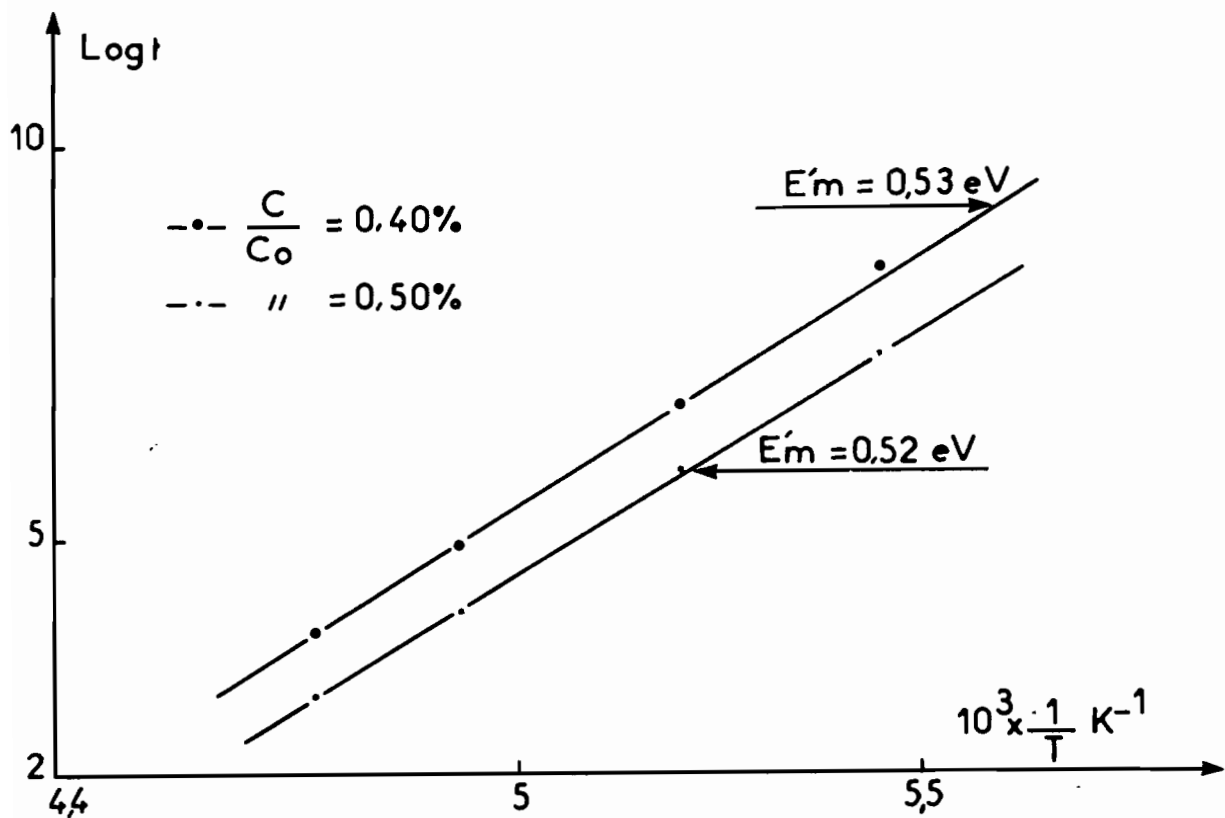


Fig.III-9.j - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,4 % irradié après écrouissage

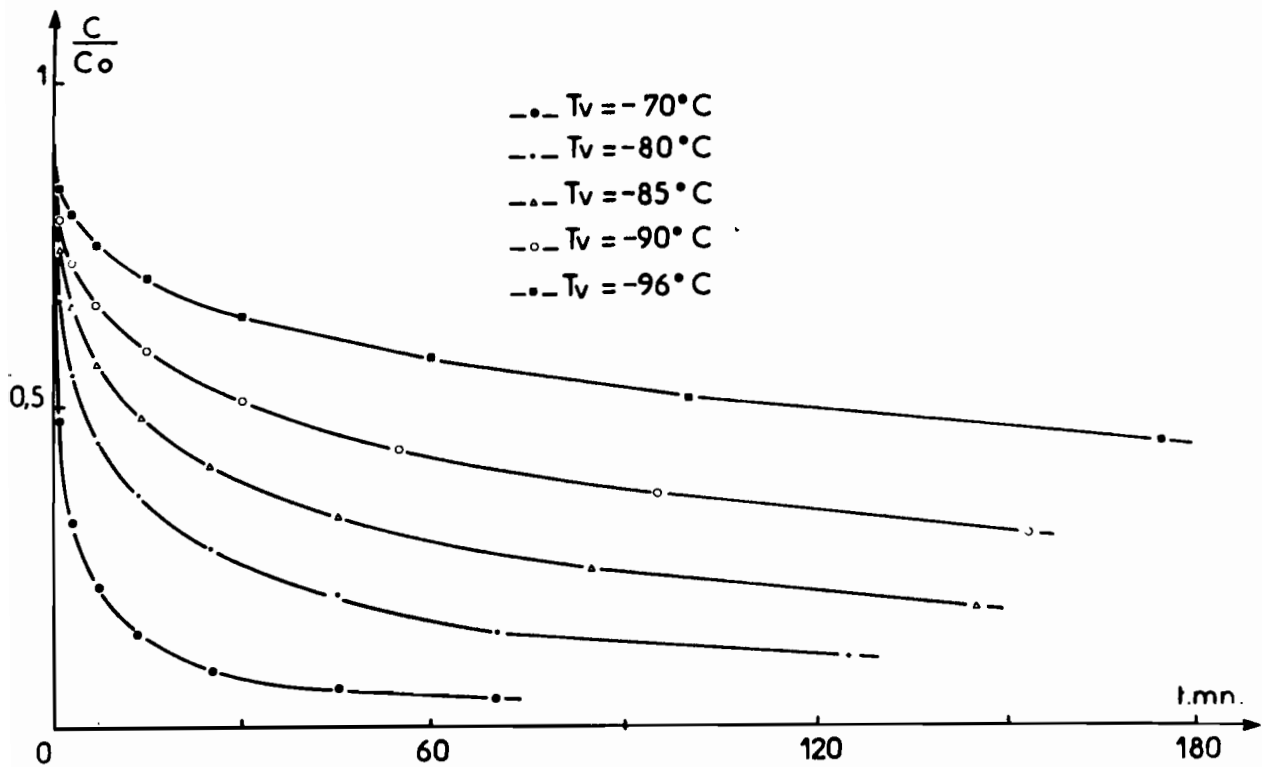


Fig.III-9.k - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,61 % irradié après écrouissage

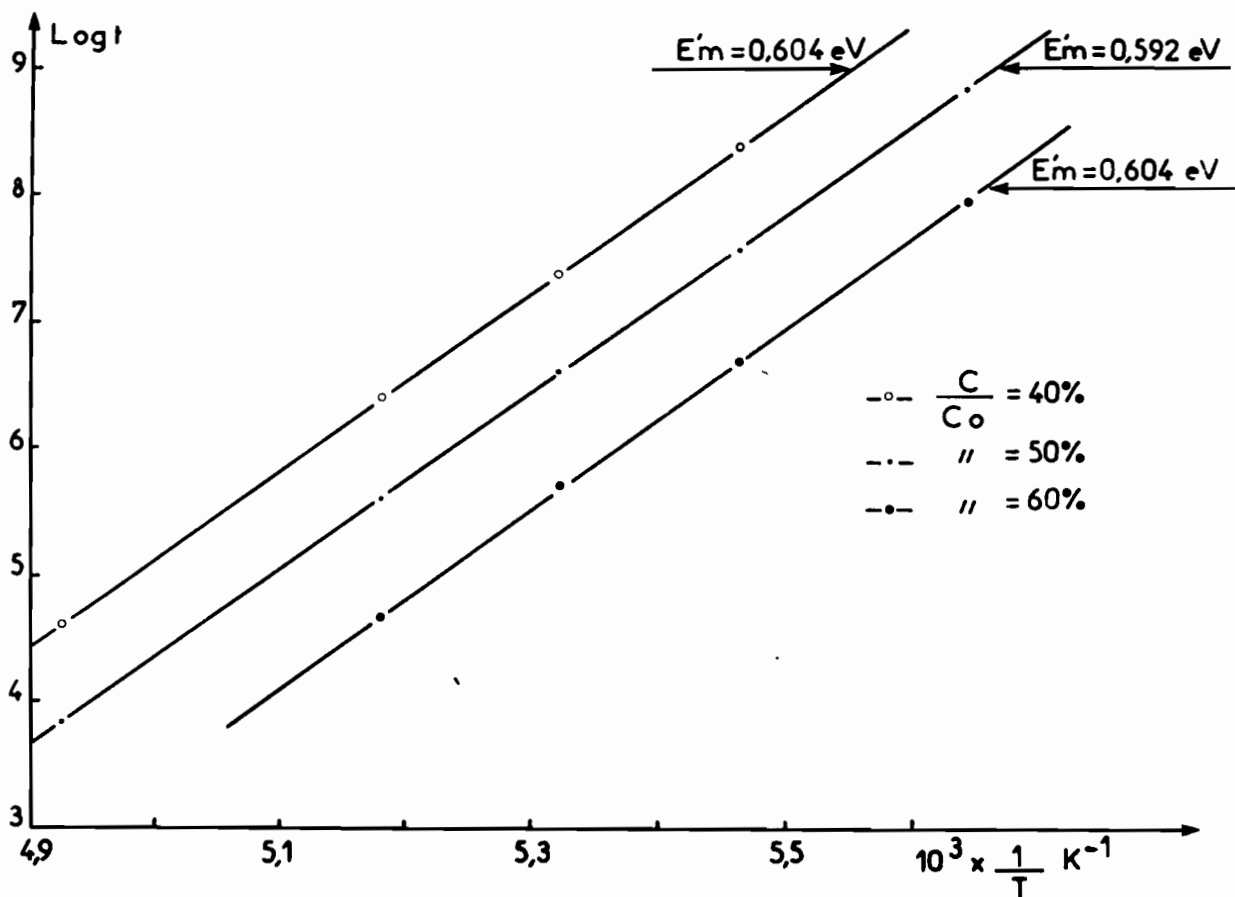


Fig.III-9.1 - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,61 % irradié après écrouissage

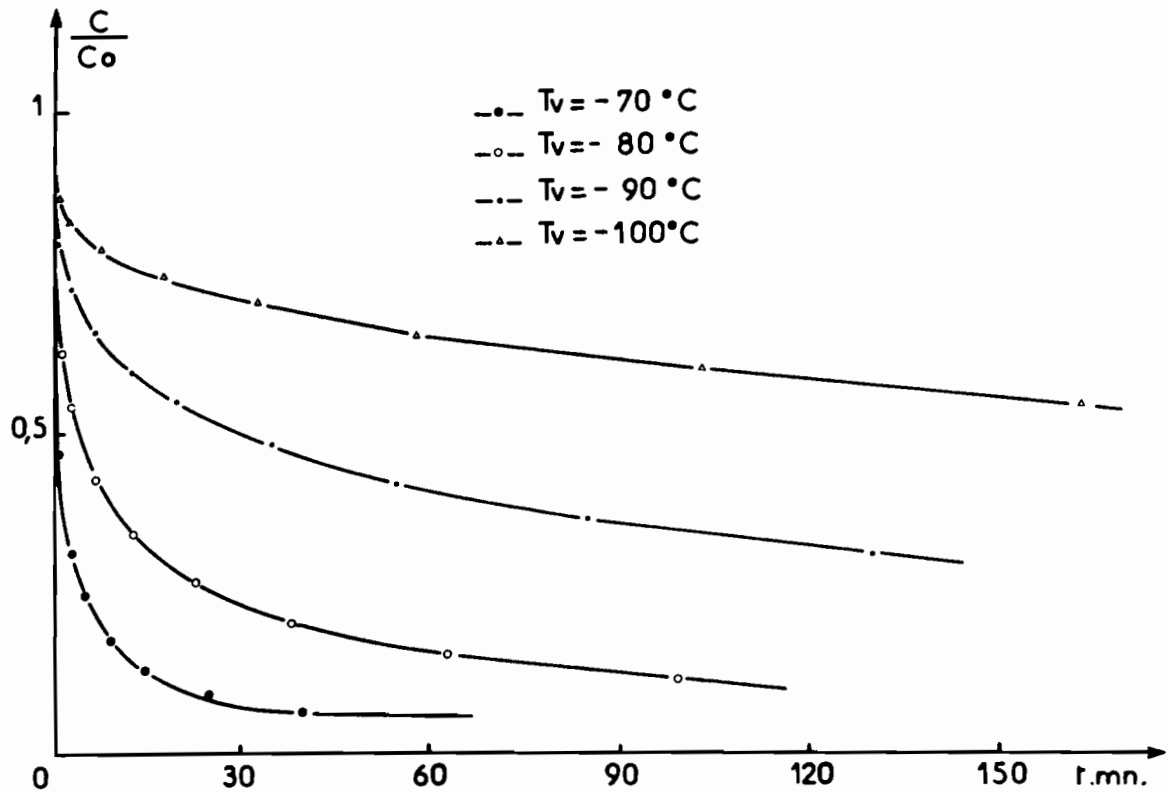


Fig.III-9.m - Restauration isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,74 % irradié après écrouissage

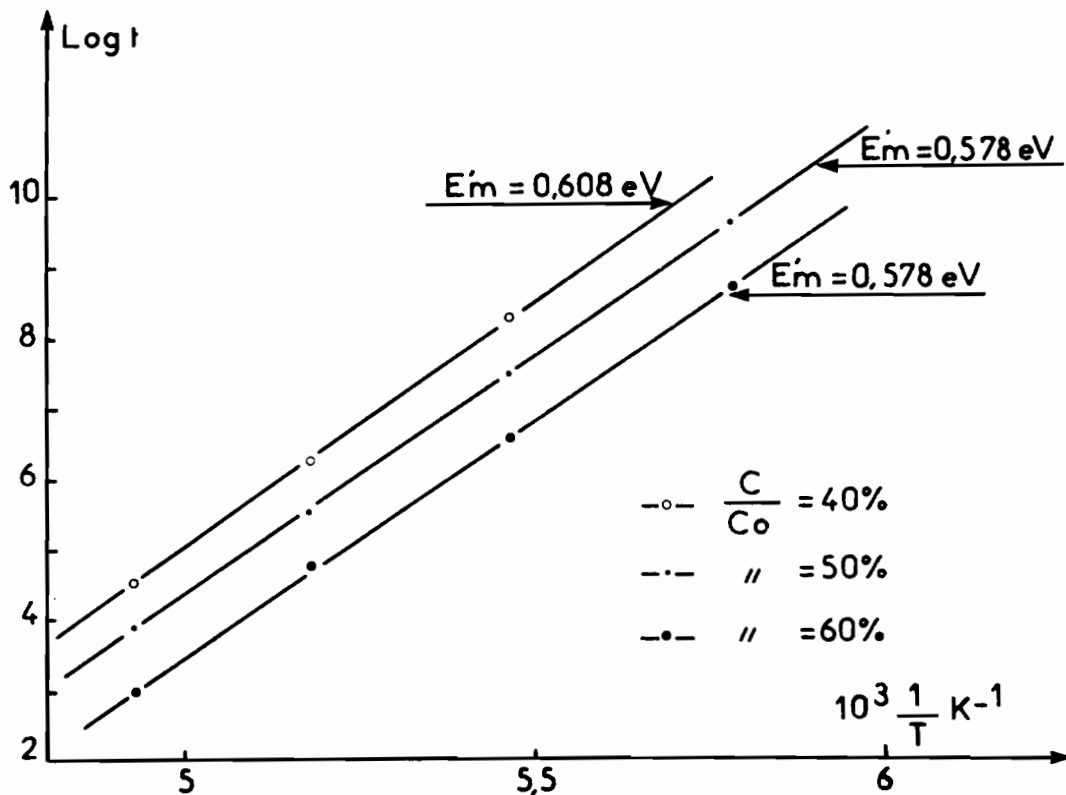


Fig.III-9.n - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,74 % irradié après écrouissage

| | | | | | | | | |
|----------------------|---------------|---------------------|---------|----------|---------|----------|----------|---|
| : | : | : | : | : | : | : | : | : |
| : Alliages | : Al 99,996 % | : Al-Cu 0,06 % | : 0,1 % | : 0,25 % | : 0,4 % | : 0,61 % | : 0,74 % | : |
| ----- | | | | | | | | |
| : E' _m eV | : 0,54 | : 0,48 ⁺ | : 0,48 | : 0,50 | : 0,52 | : 0,60 | : 0,59 | : |
| : | : | : | : | : | : | : | : | : |

On peut distinguer trois parties sur la courbe des énergies de migration de la lacune en fonction de la concentration en Cu de l'alliage (Fig.III.10).

1°) Une partie I comprise entre 0 et 0,08 % ; c'est là une marge de concentration où la diffusion a à peu près une accélération analogue dans les trempés et écrouis. Cette accélération n'est pas suffisante pour provoquer une arrivée importante d'atomes de Cu sur les dislocations au cours de la déformation. Cette très faible dilution ne permet pas non plus aux différents phénomènes de l'irradiation d'appauvrir la matrice par rapport à la concentration initiale. La diffusion a donc la même accélération que si la concentration de la matrice était celle initiale de l'alliage. La courbe passe par un minimum à environ 0,1%.

2°) La partie II s'étend de $\approx 0,1$ à $\approx 0,47$ %. Dans cette partie l'accélération diminue lorsque la concentration augmente. Cela serait dû à l'appauvrissement en Cu de plus en plus grand de la matrice au fur et à mesure que la concentration augmente. Il arrive de plus en plus d'atomes de Cu sur les dislocations au cours de la traction et ce phénomène se poursuit pendant l'irradiation. Au début des recuits le nombre d'atomes de Cu disponibles dans la matrice et pouvant participer réellement à la diffusion serait bien plus faible que dans les trempés et écrouis.

3°) La partie III de la courbe correspond aux teneurs au-dessus de $\approx 0,47$ %. La courbe passe au-dessus de l'axe des concentrations tracé à l'ordonnée 0,54 eV. Il n'y a plus du tout d'accélération de la diffusion dans l'alliage par rapport à l'Al pur. La diminution du nombre d'atomes de Cu dans la matrice ne suffit plus pour expliquer ce ralentissement de la diffusion. Les dislocations ne joueraient plus leur rôle accélérateur comme si elles étaient saturées par le nombre de plus en plus grand d'atomes de Cu piégés sur elles avant les recuits.

Les résultats obtenus dans l'Al-Cu à 0,74 % ne permettent pas de préciser l'allure de la courbe au-delà de 0,61 %. Nous pensons qu'elle doit

tendre rapidement vers une certaine saturation après cette teneur. D'autres déterminations d'énergie seraient nécessaires pour préciser cette allure. Mais ce qui est important à remarquer est le passage au-dessus de l'axe des concentrations de la courbe.

CONCLUSION

La T.P.I., appliquée aux alliages Al-Cu dilués, a montré que la diminution de l'énergie apparente de migration des lacunes est bien liée à l'accélération de la diffusion, dans les alliages trempés et déformés. Sous l'action du champ de contraintes de la dislocation, les atomes de Cu acquièrent par rapport aux atomes d'Al dans le métal pur, une très grande vitesse ; par effet de corrélation celle des atomes d'Al dans l'alliage augmente avec la concentration en Cu ; et il en est de même du flux de lacunes qui augmente avec la concentration en Cu.

Cette accélération dépend du facteur de taille du soluté, de la nature et de l'énergie de la liaison lacune-soluté. La diminution de l'énergie de migration dans l'Al-Zn plus faible que dans l'Al-Cu s'explique par l'influence de ces facteurs.

Dans les échantillons irradiés après écrouissage, pour les très faibles dilutions (jusqu'à $\approx 0,08$ %), l'accélération est analogue à ce qu'elle est dans les trempés et déformés. A partir de 0,1 %, elle diminue lorsque la concentration augmente, pour s'annuler à $\approx 0,47$ %. Au-delà de cette concentration la diffusion devient ralentie comme dans les non écrouis. Ce ralentissement progressif se traduit sur les courbes de restauration isochrone par un stade d'élimination des lacunes à peu près analogue à celui des alliages non déformés avant l'irradiation. Ces résultats montrent que ce sont les atomes de Cu disponibles dans la matrice qui participent réellement à la diffusion et interviennent dans son accélération. Un nombre important d'atomes de soluté sur les dislocations, avant les recuits, provoqueraient leur saturation ; la diffusion n'est alors plus accélérée, mais ralentie comme dans les non déformés.

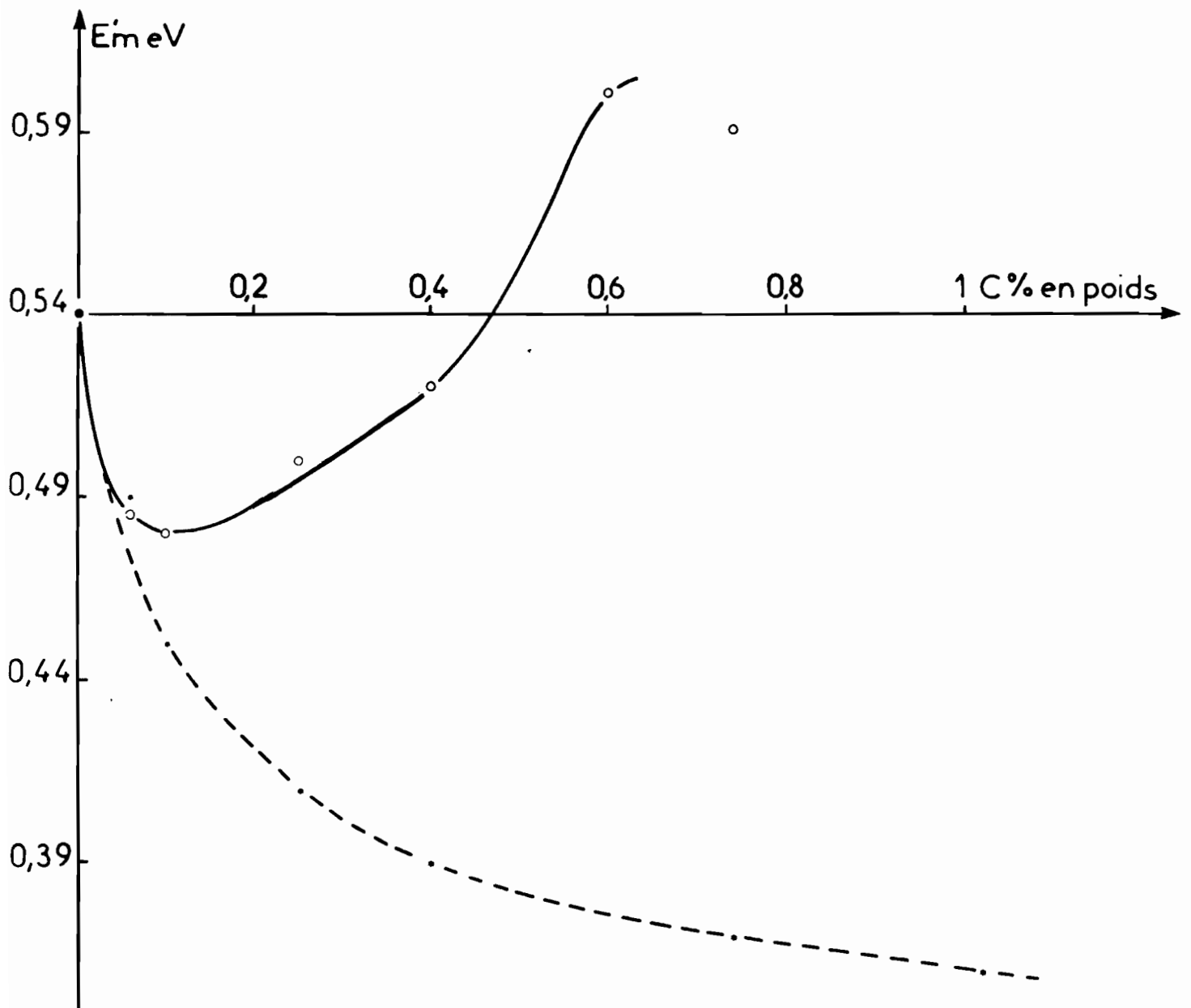


Fig. III.10 - Courbes des énergies de migration de la lacune en fonction de la concentration en Cu dans l'Al-Cu

- la courbe après écouissage suivi d'irradiation
- *--- la courbe après trempe et écouissage.

CHAPITRE IV

SIMULATION DE LA DIFFUSION DES LACUNES

PAR LA MÉTHODE DE MONTE-CARLO

La méthode de MONTE CARLO appliquée à la diffusion a subi, ces dernières années, un développement considérable, dans le but de fournir une technique puissante capable de reproduire rigoureusement les problèmes de transport. Les possibilités actuelles de la méthode et sa flexibilité permettent d'étudier l'évolution de défauts tels que lacunes, interstitiels, amas de lacunes et d'interstitiels, complexes de lacunes et d'interstitiels avec les atomes étrangers, dislocations. Elle a, par exemple, rendu possible l'étude du recuit d'une cascade, de la trempe et des recuits isochrones, de l'agglomération d'interstitiels au cours d'une irradiation aux électrons (56 a), de la formation des cavités d'irradiation dans le Cu (57), le calcul du facteur de corrélation relatif à la diffusion des impuretés (58, 59 et 60), de la précipitation en surface etc...

Mais si parmi les diverses méthodes de simulation, celle de MONTE CARLO est la seule qui permet de tenir compte du caractère hétérogène des phénomènes microscopiques, elle présente néanmoins le gros inconvénient d'être lente lorsqu'on est obligé de tenir compte de tous les événements élémentaires ; les phénomènes ne devenant intéressants à l'échelle macroscopique qu'après un nombre considérable d'événements élémentaires, on est très rapidement limité

par le temps de calcul. C'est dans le but de gagner du temps que LANORE (56 b) a eu l'idée de ne simuler que les événements "intéressants" : par exemple lorsqu'une lacune se déplace et finit par rencontrer un interstitiel, le seul saut intéressant de son histoire serait le dernier. Cet auteur a ainsi établi les principes de son programme JERK qui simule l'état d'une population de défauts après des intervalles de temps Δt successifs et arbitraires. Si Δt est égal au temps de saut du défaut le plus mobile, le calcul est une simulation exacte des phénomènes microscopiques, mais si Δt augmente le traitement devient progressivement différent.

Pour notre part, nous n'avons pu remédier à cet inconvénient de la méthode. Nous avons dû considérer l'évolution des défauts à l'échelle microscopique car ce qui se passe au niveau de chaque saut élémentaire est indispensable à la compréhension du problème de diffusion que nous abordions. Nous disposons d'un certain nombre de résultats expérimentaux ; un bon accord avec ces résultats expérimentaux permettra de comprendre le mécanisme de la diffusion et de considérer le modèle comme satisfaisant. Cet accord donne aussi l'importance absolue ou relative de certains éléments qui entrent dans le calcul : les différentes fréquences de sauts de la lacune, l'énergie de liaison lacune-Cu et la nature de cette liaison, l'énergie d'activation du saut d'échange lacune-atome soluté.

Nous donnerons d'abord le schéma du calcul et ensuite les résultats obtenus.

I - MÉCANISME DU CALCUL

I-1 - CHOIX DE LA CELLULE

Le calcul s'effectue dans une cellule représentative de l'échantillon étudié. Nous avons pris une densité de dislocation de 10^{12} cm^{-2} répartie en rangées régulières. Nous avons donc choisi une cellule cubique de 100 Å de côté contenant une seule dislocation. Cette dislocation a une symétrie cylindrique et est placée au centre de la cellule, le long de l'axe des z. L'unité de longueur u dans ce calcul est la demi-distance interatomique. La cellule aura donc 50 u de côté. Un rayon de capture de 2u est pris autour de la dislocation.

I-2 - INTRODUCTION DES LACUNES ET DES ATOMES DE CU DANS LA CELLULE

100 lacunes sont introduites dans la cellule et aussi, dans le cas de l'alliage, 15, 26, 104, 196 atomes de Cu selon qu'il s'agit de l'Al-Cu à 0,06 %, 0,1 %, 0,4 % et 0,78 % en poids. Nous procédons d'abord à une répartition uniforme des lacunes dans la cellule, puis à celle des atomes de Cu de la concentration choisie. A chacun de ces éléments sont attribuées trois coordonnées obtenues en tirant successivement au hasard, trois nombres compris entre 0 et 1 et qu'on a multiplié par les dimensions de la cellule. Au cours de cette opération nous prenons soin d'éviter qu'une lacune ou un Cu se place au milieu d'une arête de maille ou tombe dans la dislocation afin d'avoir des concentrations bien déterminées en début de calcul. Il faut donc aussi éviter qu'une lacune et un Cu se retrouvent à un même site.

I-3 - LES PROBABILITES DE SAUT

Nous sélectionnons d'abord les lacunes qui sont en des sites premiers voisins, seconds voisins d'un Cu et celles qui sont en des positions autres que les précédentes. Pour chaque lacune, des probabilités P(J) sont calculées dans les 12 directions. Elles sont normées à 1 en faisant :

$$P'(J) = \frac{P(J)}{12 \sum_{J=1} P(J)} \quad [IV-1]$$

$$P(J) = \exp \left(\frac{-(E_{mi} + \frac{\Delta W_1}{2})}{kT} \right) \quad [IV-2]$$

lorsque la lacune ne s'échange pas avec un Cu. E_{mi} est l'énergie d'activation du saut en l'absence de dislocations, ΔW_1 la variation du potentiel d'interaction lacune-dislocation entre le site d'arrivée et le site de départ.

$\Delta W_1 = 0$ en l'absence de dislocation. Lorsque la lacune est en premier voisin d'un Cu et s'échange avec lui alors :

$$P(J) = \exp \left[\frac{-(E_{mi} + \frac{\Delta W_1 + \Delta W_{Cu}}{2})}{kT} \right] \quad [IV-3]$$

ΔW_{Cu} étant la variation du potentiel d'interaction Cu-dislocation entre le site d'arrivée du saut du Cu et son site de départ. E_{mi} peut être égal à

E_{m0} , E_{m4} , E_{m3} , E_{m2} ou E_{m1} lorsque la lacune effectue des sauts qui correspondent aux fréquences ω_0 , ω_4 , ω_3 , ω_2 ou ω_1 .

I-4 - MIGRATION DES LACUNES

La lacune saute dans une direction I1 si un nombre A choisi au hasard entre 0 et 1 est inférieur à $P(I1)$; sinon c'est le saut I2 qui se fait si A est compris entre $P(I1)$ et $P(I1) + P(I2)$ et ainsi de suite jusqu'à la 12^e direction. Lorsque la lacune saute en dehors de la cellule, elle y est remise par réflexion sur la face franchie. D'autre part une lacune qui tombe dans la dislocation est retirée du nombre des défauts qui migrent.

Dans le cas d'une diffusion en gradient de concentration la dislocation est remplacée par un cylindre, de diamètre 4μ qui joue le rôle de puits, remplaçant surfaces externes et joints de grains.

I-5 - SOUS-PROGRAMMES

Le calcul fait appel aux sous-programmes RANDOM PODIS, POCU, PRV, SCV et LACU.

RANDOM donne la liste des nombres aléatoires A compris entre 0 et 1 à partir d'un nombre initial fourni.

PODIS calcule le potentiel d'interaction lacune-dislocation $W_1 = B \frac{\sin^2 \theta}{r^2}$ à partir des coordonnées de la lacune et de celles de la dislocation.

POCU calcule le potentiel d'interaction Cu-dislocation $W_{Cu} = B' \frac{\sin \theta}{r}$ à partir des coordonnées de l'atome de Cu et de celles de la dislocation.

PRV (premier voisin) intervient lorsque la lacune est en un site premier voisin d'un Cu ; elle peut s'échanger avec le Cu ou avec un Al premier ou second voisin du Cu ou elle peut sauter en une position plus éloignée du Cu. Si la direction de saut échange la lacune avec le Cu, PRV attribue l'énergie d'activation E_{m2} et appelle POCU pour le calcul de potentiels d'interaction de la dislocation et de l'atome de Cu qui saute. Lorsque la direction de saut amène la lacune en un autre site premier voisin, E_{m1} est attribué et si la lacune doit s'éloigner c'est alors E_{m3} qui est attribué.

SCV (second voisin). Il lui est fait appel lorsque la lacune est en second voisin du Cu. Si la direction de saut l'amène en premier voisin E_{m4} est attribué, sinon c'est E_{m0} qui sert d'énergie d'activation.

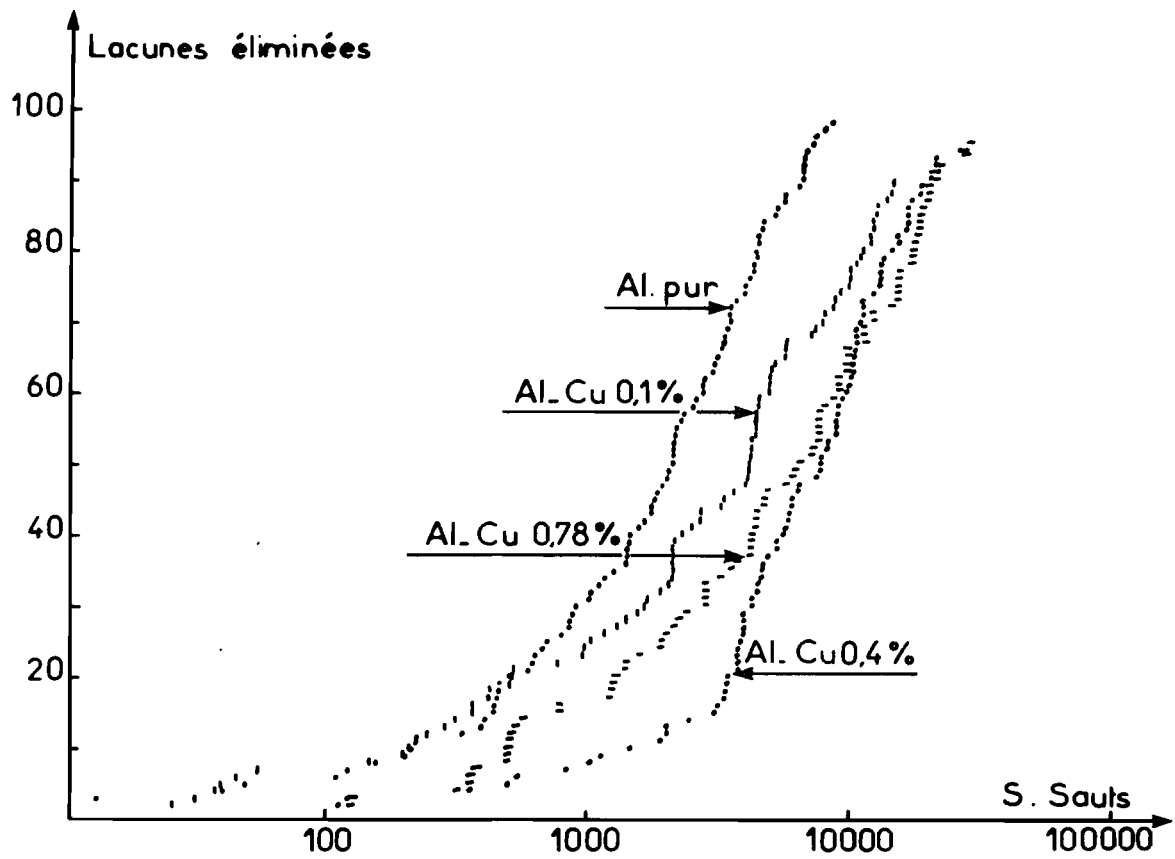


Fig.IV-1 - Elimination isotherme des lacunes en l'absence de dislocations.
 $T = 213 \text{ K}$

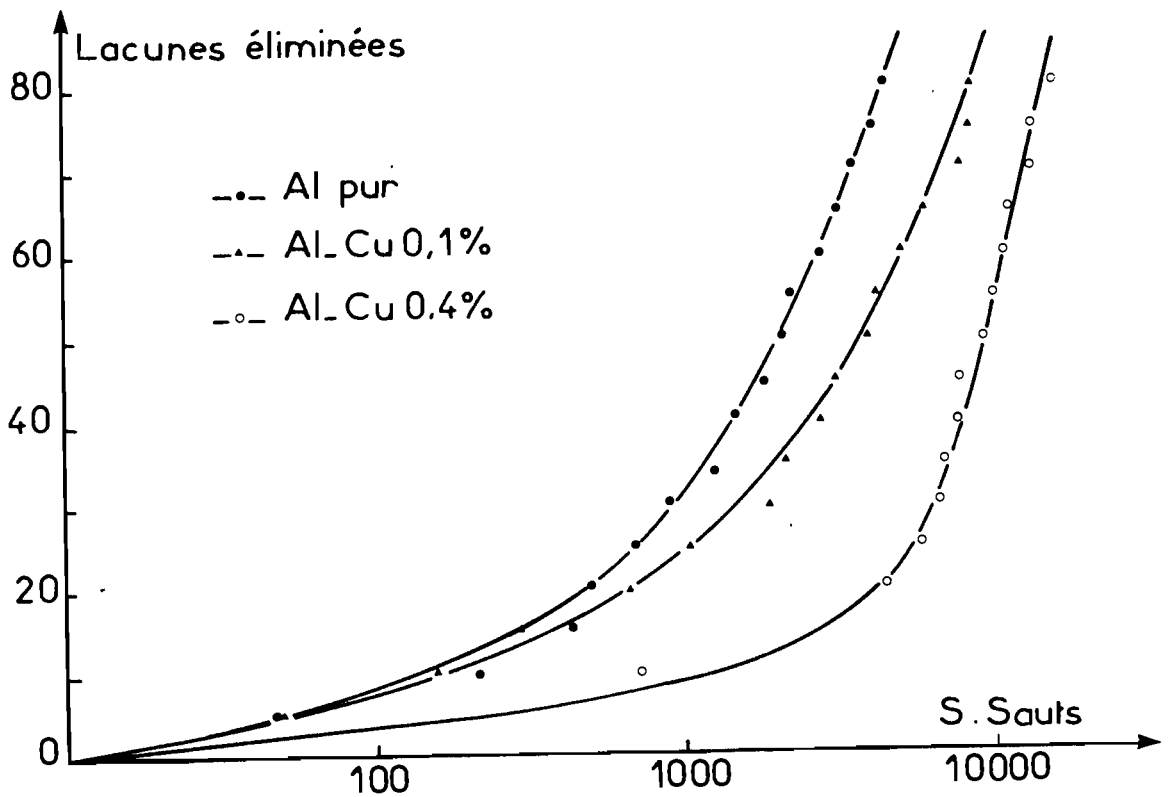


Fig.IV-2.a - Elimination isotherme des lacunes en l'absence de dislocations.
 $T_V = 243 \text{ K}$

LACU intervient lorsqu'il y a eu échange lacune-Cu. Il fait évoluer le Cu en lui attribuant les coordonnées initiales de la lacune qui vient de sauter.

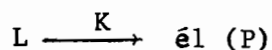
II - RÉSULTATS

II-1 - ELIMINATION DES LACUNES EN L'ABSENCE DE DISLOCATION

La dislocation est retirée de la cellule et le cylindre central de rayon $2u$ sert uniquement de puits aux lacunes. Nous avons d'abord supposé la liaison lacune-Cu attractive et adopté la combinaison simple d'énergies d'activation de saut : $E_{m0} = E_{m1} = E_{m2} = 0,54$ eV, $E_{m3} = 0,64$ eV et $E_{m4} = 0,44$ eV. La figure (IV-1) représente la restauration isotherme des lacunes à 213°K dans l'Al pur, l'Al-Cu 0,1 %, 0,4 % et 0,78 % en fonction du nombre de sauts. On voit que, dans l'ensemble, l'élimination des lacunes est moins rapide dans l'alliage que dans le métal pur et elle est d'autant plus lente que la concentration en Cu est plus élevée. Le nombre de sauts nécessaires à la restauration d'un nombre donné de lacunes augmente donc avec la concentration en Cu. Mais on voit sur la figure que jusqu'à 70 % de lacunes éliminées la courbe de l'Al-Cu 0,78 % se place mal par rapport à celle de l'Al-Cu 0,4 %. D'autre part nous verrons, dans le cas de la restauration en présence de dislocations, que le fait que la courbe d'un alliage se place après celle de l'Al pur ne veut pas nécessairement dire que la diffusion est, moins rapide dans cet alliage que dans le métal de base. C'est pourquoi il était indispensable d'accéder aux énergies de migration à partir de ces courbes, lacunes éliminées en fonction du nombre de sauts.

II-1-1 - Détermination des énergies de migration

Considérons une réaction simple d'élimination de lacunes sur un puits (surface libre, dislocation, joint de grains)



L désigne la lacune, él l'élimination sur un puits P et K la vitesse de la réaction. Si ν est la fréquence moyenne d'oscillation atomique, G_m l'enthalpie libre de migration, Z le nombre de coordinance, le nombre de sauts d'une lacune par unité de temps est (62d).

$$v Z \exp \left(- \frac{G_m}{kT} \right) = \frac{Z D_1}{a^2} \quad [IV-4]$$

D_1 est le coefficient de diffusion des lacunes et a le paramètre cristallin. Si une force quelconque intervient dans la réaction (gradient de concentration, interaction défaut-dislocation....) on peut admettre que son effet est intégré à la fréquence moyenne d'oscillation atomique ou à l'enthalpie de migration. Si S est le nombre de sauts nécessaires à la lacune pour trouver un puits et τ le temps moyen de vie de la lacune, on aura :

$$S = \frac{Z D_1}{a^2} \tau \quad [IV-5]$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\text{Log } \frac{S}{\tau} = \text{cte} - \frac{E_m}{kT} \quad [IV-6]$$

E_m étant l'énergie moyenne de migration de la lacune.

Nous avons déterminé l'énergie de migration des lacunes par la méthode de la sécante à 50 % de lacunes éliminées. Les courbes obtenues par la méthode de Monte Carlo ont été rapportées à celles expérimentales d'Al pur écroui ou non suivant le cas. Donc, pour la restauration en l'absence de dislocations, le temps moyen de vie τ pour chaque température de recuit est le temps t correspondant $\frac{C}{C_0} = 50\%$ relevé sur les courbes $\frac{C}{C_0} = f(t)$ des échantillons d'Al pur trempés et non écrouis.

Les courbes des figures (IV-2 a,b,c, et d) représentent la restauration isotherme des lacunes dans l'Al pur, l'Al-Cu 0,1 % et 0,4 % aux températures de recuit de 243°K, 233°K, 223°K et 213°K. A partir de ces courbes et à l'aide de la relation [IV-6] nous déterminons l'énergie de migration apparente des lacunes E'_m : 0,57 eV dans l'Al-Cu 0,1 % (Fig. IV-3) et $E'_m = 0,59$ eV dans l'Al-Cu 0,4 % (Fig. IV-4).

Dans l'Al pur nous obtenons la même courbe quelle que soit la température du recuit ; ce qui est tout à fait normal car la fréquence ω_0 qui intervient seule dans ce cas est la même pour toutes les directions de saut autour de la lacune. Cette fréquence reste la même dans les 12 directions de saut lorsque la température change et donc la probabilité de saut dans chaque direction reste égale à 1/12 quelle que soit la température du recuit

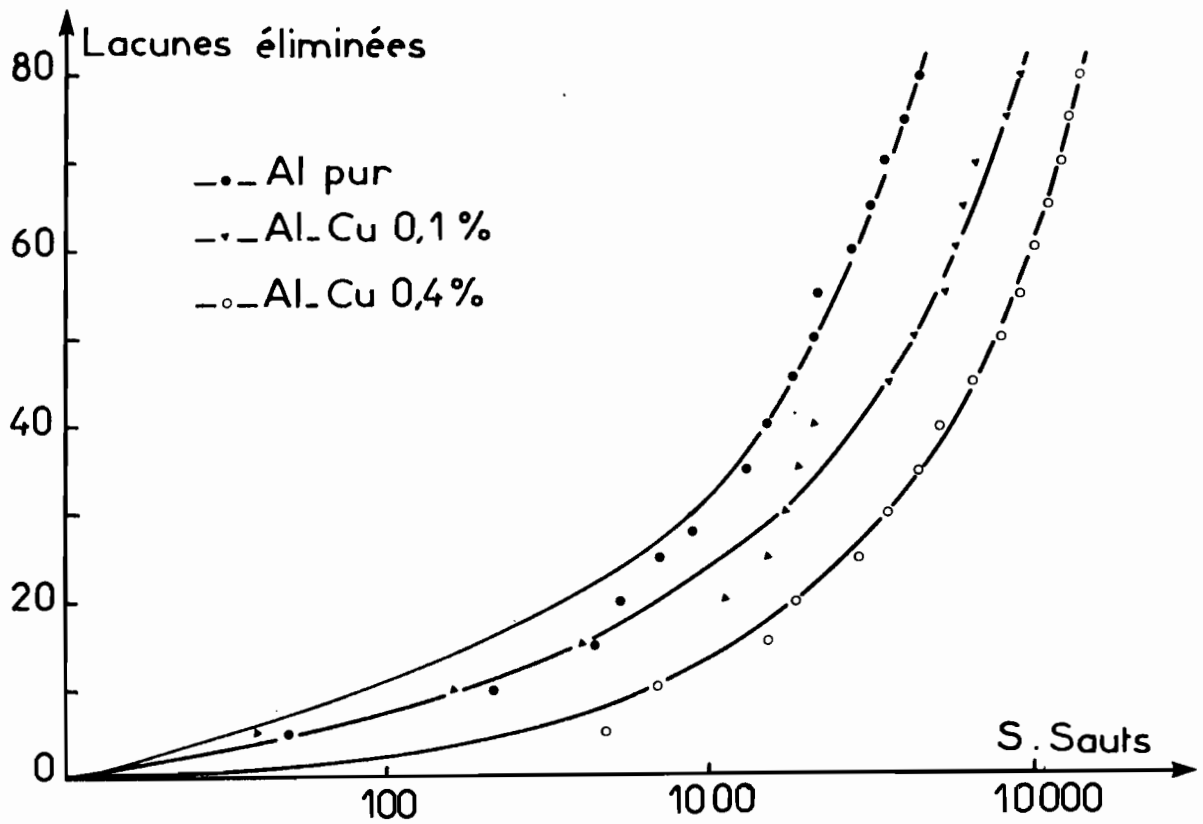


Fig.IV-2.b - Elimination isotherme des lacunes en l'absence de dislocations.

$T_V = 233 \text{ K}$

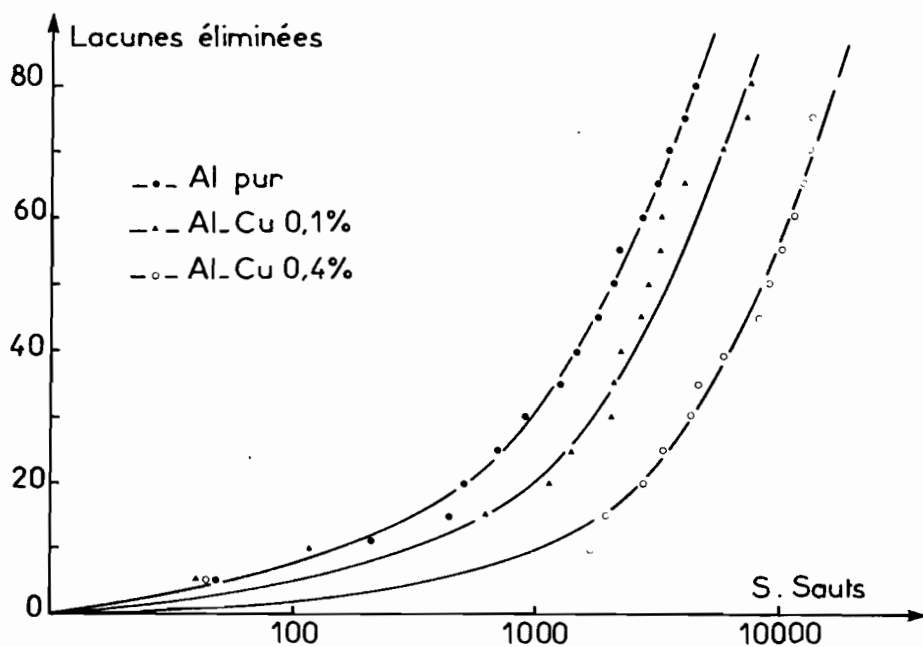


Fig.IV-2.c - Elimination isotherme des lacunes en l'absence de dislocations.

$T_V = 223 \text{ K}$

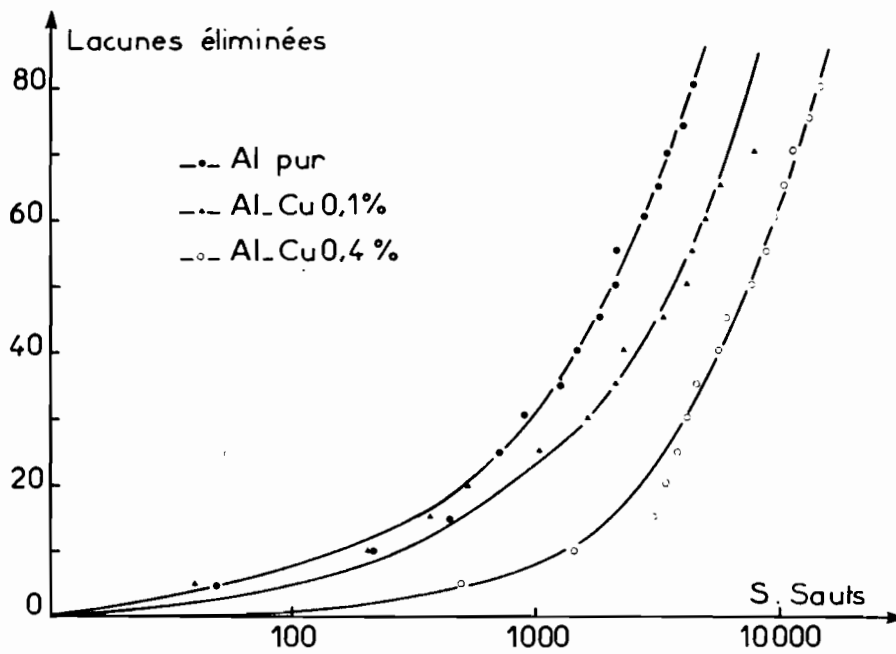


Fig.IV-2.d - Elimination isotherme des lacunes en l'absence de dislocations.
 T : 213 K

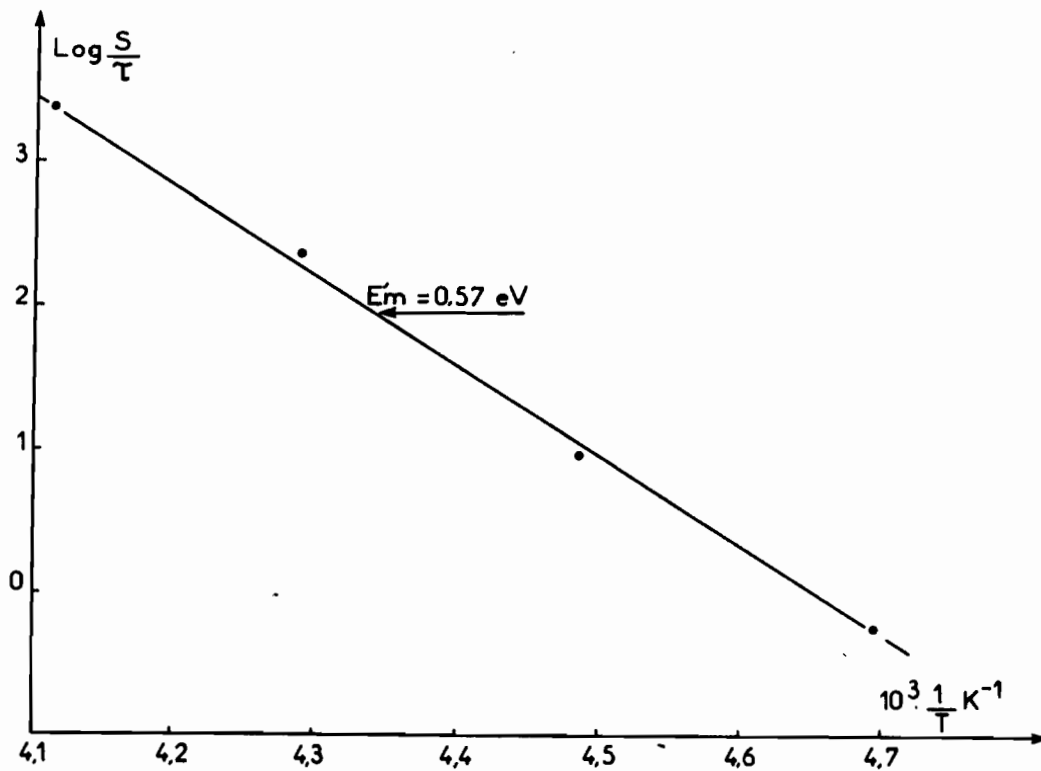


Fig. IV-3 - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,1 %

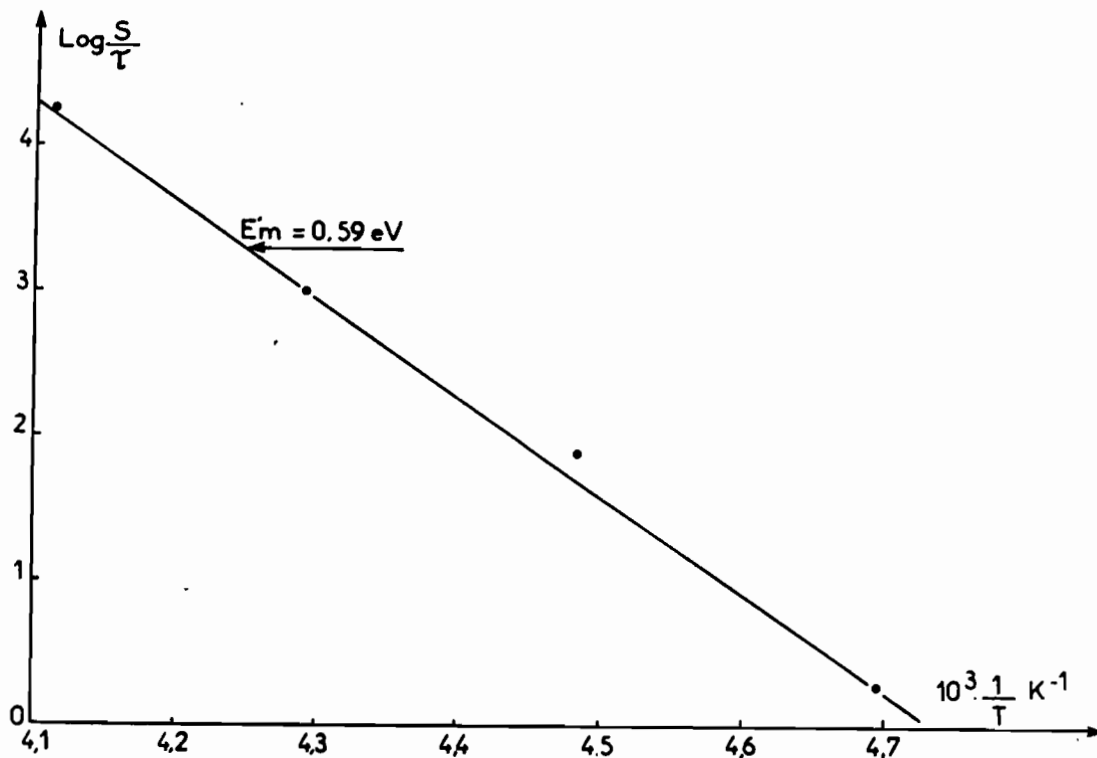


Fig.IV-4 - Energie de migration de la lacune dans l'Al-Cu 0,4 %

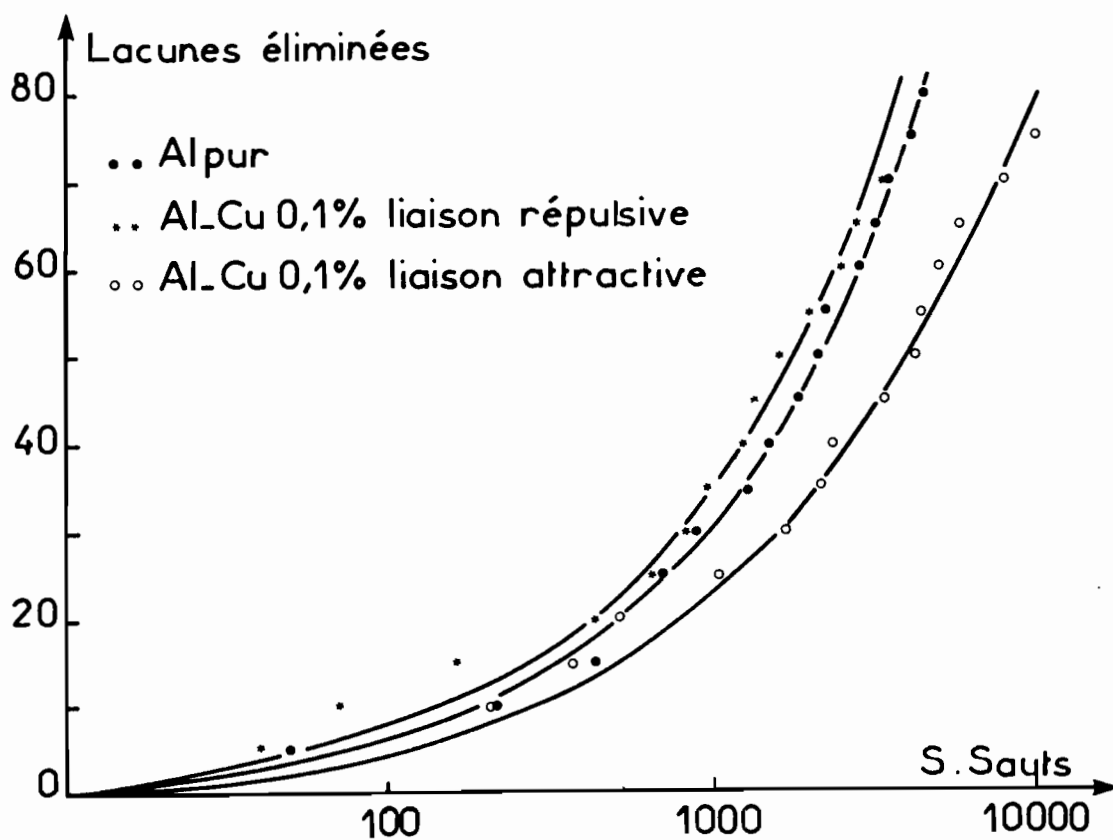


Fig.IV-5 - Elimination isotherme des lacunes dans l'Al pur et dans l'Al-Cu 0,1 %. $T_v = 213 \text{ K}$

et en tout point du cristal. Le nombre S est donc constant pour tout T ; la relation [IV-6] devient alors :

$$\text{Log } \tau = \text{Cte} + \frac{E_m}{kT}$$

relation qui est la même que celle qui a servi à déterminer l'énergie de migration de la lacune dans l'Al pur trempé, au chapitre I. Nous obtenons donc dans l'Al pur, par la méthode de Monte Carlo, une énergie $E_m = 0,54$ eV.

La méthode de Monte Carlo nous donne donc une énergie de migration de 0,54 eV dans l'Al pur et montre qu'en l'absence de dislocations la diffusion est bien ralentie dans l'alliage par rapport au métal pur et que ce ralentissement est d'autant plus important que la concentration en soluté est plus élevée. Mais nous avons supposé, pour aboutir à ce résultat, que la liaison lacune-Cu était attractive ; l'est-elle effectivement ?

II-1-2 - Nature de la liaison lacune-cuivre

Nous utilisons dans ce calcul l'énergie de liaison de 0,2 eV déterminée par KIMURA et al (43) dans les alliages Al-Cu. Si cette valeur donne certaines précisions sur les fréquences ω_4 et ω_3 , la nature de la liaison est indispensable pour avoir leur rapport. Une liaison attractive est caractérisée par une énergie de liaison négative et dans ce cas ω_4 est supérieure à ω_3 tandis qu'une interaction répulsive l'est par une énergie de liaison positive et ω_4 inférieure à ω_3 .

Nos résultats expérimentaux en l'absence de dislocations et ceux d'autres auteurs (3,4) donnent, dans l'alliage une énergie de migration supérieure à celle obtenue dans le métal pur et augmentant avec la concentration du soluté. Nous avons interprété ce ralentissement de la diffusion comme dû au piégeage par le soluté de la lacune qui passerait plus de temps à proximité du soluté que lorsqu'elle est en un autre point du cristal. La fréquence ω_4 serait donc supérieure à ω_3 et la liaison lacune-soluté attractive. Pour nous en assurer nous avons supposé, dans cette simulation l'interaction lacune-Cu répulsive c'est-à-dire l'énergie de liaison E_b positive. A partir du rapport :

$$\frac{\omega_4}{\omega_3} = \frac{\exp(-E_{m4}/kT)}{\exp(-E_{m3}/kT)} = \exp(-E_b/kT) \quad [IV-7]$$

et de l'énergie d'activation $E_{m0} = 0,54$ eV des sauts dans le métal pur de base, nous avons pris $E_{m4} = 0,64$ eV et $E_{m3} = 0,44$ eV. Nous avons donc adopté la combinaison simple des énergies : $E_{m0} = E_{m1} = E_{m2} = 0,54$ eV, $E_{m3} = 0,44$ eV et $E_{m4} = 0,64$ eV.

La figure(IV-5)montre la position des courbes obtenues dans l'Al-Cu 0,1 % quand l'interaction est répulsive ou attractive par rapport à la courbe de l'Al pur. La restauration paraît plus rapide que dans le métal pur lorsque l'interaction est répulsive et plus lente lorsque la liaison est attractive.

Il faut encore ici, comme précédemment, déterminer les énergies de migration afin de s'assurer du comportement de la restauration lorsque l'interaction est répulsive. La figure(IV-6.a)représente l'élimination isotherme des lacunes dans l'Al-Cu 0,1 %. Les courbes de températures de recuit - 30°C, - 40°C, - 60°C et - 70°C sont confondues ; seule la courbe à - 50°C se détache mais vient couper, à deux reprises, les autres. L'énergie de migration déterminée à 50 % de lacunes éliminées est donc comme dans l'Al pur de 0,54 eV (Fig. IV-6-b). Dans l'Al-Cu 0,4 % les courbes isothermes à - 30°C, - 40°C, - 50°C, - 60°C sont confondues jusqu'à 45 % des lacunes éliminées (Fig. IV-7.a). Elles se détachent très légèrement les unes des autres à partir de 50 % de lacunes restaurées. Nous déterminons une énergie de migration en relevant pour chaque température de recuit, le nombre de sauts correspondants à 50 % de lacunes éliminées ; nous obtenons 0,57 eV (Fig. IV-7.b). On peut donc dire, compte-tenu de l'allure des courbes isothermes et des énergies obtenues que lorsque l'interaction est considérée répulsive, l'énergie de migration est la même que dans l'Al pur. Nous concluons à partir de ces résultats que la liaison lacune-Cu dans l'Al-Cu est plutôt attractive que répulsive.

II-1-3 - Discussion sur le choix des énergies E_{m1} et E_{m2} égales à E_{m0}

Les énergies d'activation E_{m2} et E_{m1} des sauts ω_2 et ω_1 ne sont pas vraiment égales à E_{m0} du saut ω_0 . En effet la différence entre l'énergie d'activation de l'impureté et celle de l'autodiffusion peut s'écrire (39) :

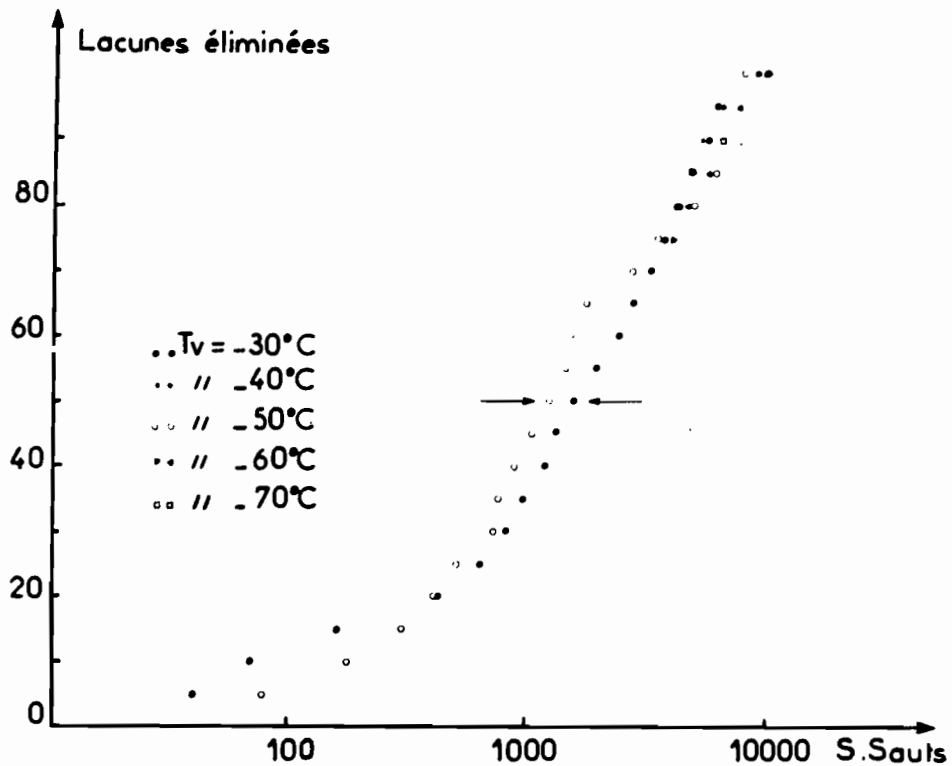


Fig.IV-6.a - Elimination isotherme des lacunes en l'absence de dislocations dans l'Al-Cu 0,1 %. Liaison lacune-Cu répulsive
 Les courbes à $T_v = 243 \text{ K}$; 233 K et 203 K sont confondues.

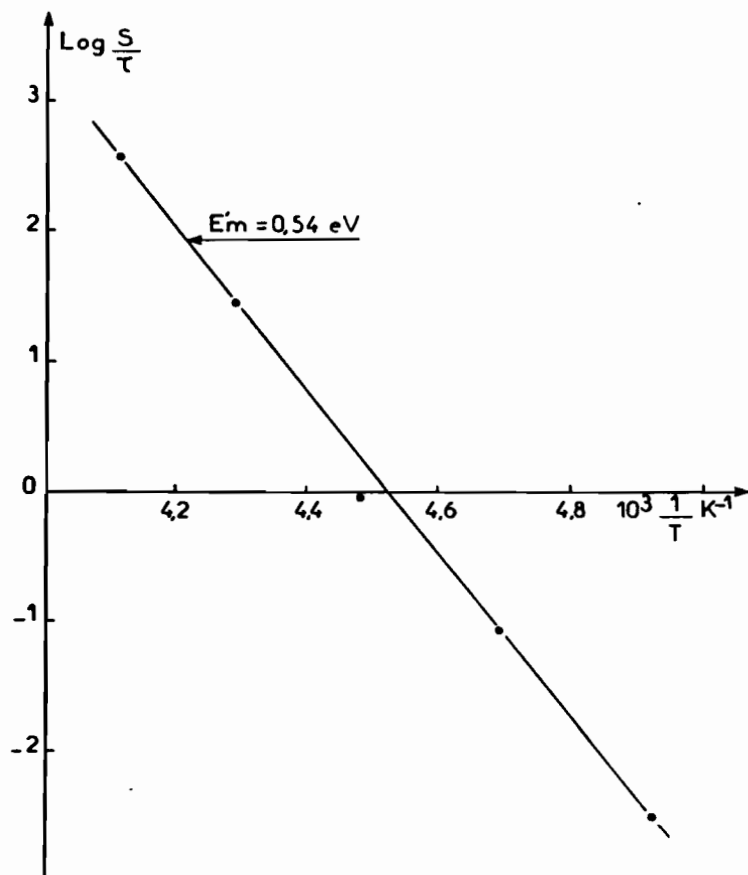


Fig.IV-6.b - Energie de migration de la lacune en l'absence de dislocations dans l'Al-Cu 0,1 %. Liaison lacune-Cu répulsive.

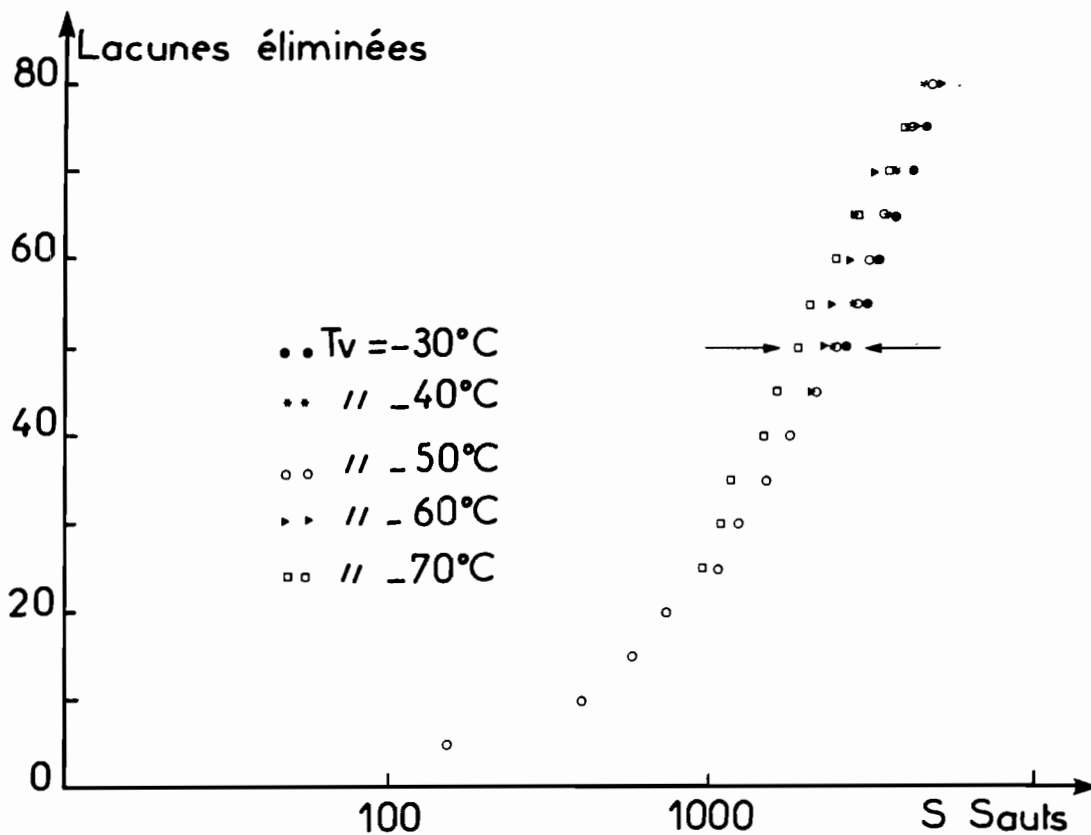


Fig.IV-7.a - Elimination isotherme des lacunes en l'absence de dislocations dans l'Al-Cu 0,4 %. Liaison lacune-Cu répulsive.
 Les courbes à $T_v = 243\text{ K}, 233\text{ K}, 223\text{ K}, 213\text{ K}$ sont confondues jusqu'à 45 % des lacunes éliminées.

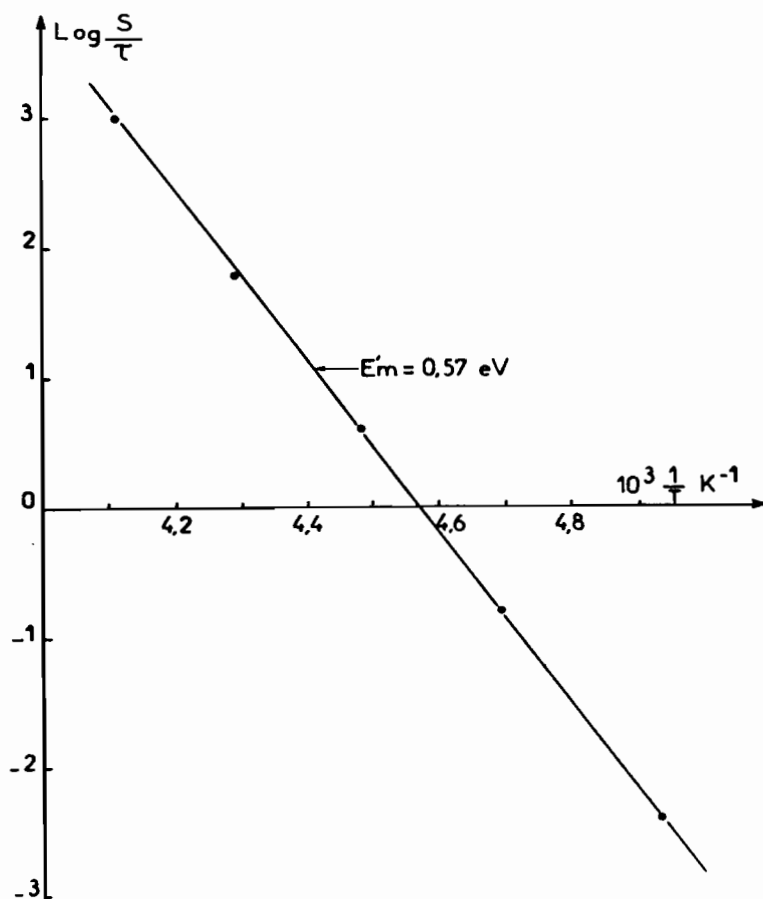


Fig.IV-7.b - Energie de migration de la lacune en l'absence de dislocations dans l'Al-Cu 0,4 %. Liaison répulsive.

$$\Delta Q = \Delta Q_{\text{imp}} - Q_{\text{autodif}} = \Delta E + \Delta H_2 - C \quad [\text{IV-8}]$$

où ΔE est la différence entre l'énergie nécessaire à la formation de la lacune au voisinage du soluté et celle pour sa formation dans le métal pur ; $-\Delta E$ est l'énergie de liaison impureté-lacune. ΔH_2 est la différence entre l'énergie d'échange lacune-atome d'impureté et celle d'échange lacune-atome solvant dans le métal pur. C est une fonction qui dépend du facteur de corrélation f_B du soluté :

$$C = R \frac{\partial \text{Log } f_B}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}$$

$$f_B = (\omega_1 + \frac{7}{2} F \omega_3) / (\omega_1 + \omega_2 + \frac{7}{2} F \omega_3) \quad [\text{IV-9}]$$

PETERSON et ROTHMAN (61) ont calculé, à partir du potentiel de Thomas Fermi

$\Delta Q_{\text{théor}} = 18,22$ kcal/mole tandis qu'expérimentalement, ils déterminent

$\Delta Q_{\text{exp}} = 3,2$ kcal/mole dans l'Al-Cu et pour $C = 0$. Il apparaît donc un désaccord total entre les deux types de résultats ; mais si nous considérons la valeur expérimentale de ΔQ , nous aurons :

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= 0,34 \text{ eV dans le cas de l'interaction répulsive et} \\ \Delta H_2 &= -0,07 \text{ eV dans celui de la liaison attractive.} \end{aligned}$$

Ces valeurs de ΔH_2 conduisent à $E_{m2} = 0,88$ eV dans le premier cas et $E_{m2} = 0,47$ eV dans le second. Connaissant le facteur de corrélation f_B , nous pourrions déterminer E_{m1} à l'aide de la relation [IV-9]. La valeur de f_B dont nous disposons est celle obtenue par LIMOGÉ (45) dans l'étude de l'électromigration de l'Al mais étant données les réserves émises dans le chapitre III sur des rapports possibles entre certaines de nos données et des résultats d'étude d'électromigration, nous n'avons pas voulu nous servir de cette valeur. D'autre part, les résultats précédents montrent qu'en l'absence de dislocations, les paramètres déterminants dans le phénomène de ralentissement de la diffusion sont la nature de la liaison lacune-Cu et l'énergie de cette liaison. C'est pour ces différentes raisons que nous avons assimilé E_{m1} et E_{m2} à E_{m0} . Nous avons fait la même approximation lorsque l'élimination se fait sur les dislocations. Mais il faut noter que la liaison étant attractive, la valeur de 0,47 eV de E_{m2} , inférieure à E_{m0} , devrait contribuer à une plus grande accélération de la diffusion en présence de dislocations.

II-2 - ELIMINATION DES LACUNES SUR LES DISLOCATIONS

La dislocation, avec son champ de contraintes, est introduite dans la cellule. Lorsque la lacune s'échange avec un atome solvant, sa fréquence de saut est donnée par la relation [IV-2] et lors de l'échange avec un atome soluté, par la relation [IV-3] .

II-2-1 - Dans l'Al pur

Dans l'Al pur, seule intervient la force d'interaction avec la lacune. La figure (IV-8) représente les courbes de restauration isotherme des lacunes à 213 K en l'absence et en présence de dislocations. L'élimination paraît plus rapide en présence de la dislocation. Compte tenu des résultats expérimentaux on pourrait s'attendre à ce que les deux courbes soient confondues. Cela ne se peut pas car, contrairement à ce qui se produit en l'absence du champ de contraintes, en sa présence, la probabilité de saut n'est plus la même dans les douze directions autour de la lacune.

Les courbes d'élimination isotherme à différentes températures de recuit (fig. IV-9.a) ne sont pas suffisamment détachées les unes des autres. En prenant directement le nombre de sauts correspondant à 50 % de lacunes restaurées pour chaque température de recuit, nous obtenons une énergie de migration de 0,56 eV (Fig. IV-9.b). En tenant compte de la disposition des courbes isothermes on peut considérer que l'énergie de migration de la lacune dans l'Al pur est la même en présence et en l'absence de dislocations.

II-2-2 - Dans l'alliage

Dans l'alliage, lors de l'échange lacune-atome soluté interviennent la force sur la lacune et celle sur le soluté. La figure (IV.10.a) représente les courbes isothermes dans l'Al-Cu 0,1 % pour un potentiel d'interaction dislocation-Cu de la forme $B' \sin \theta / r$. A l'aide de ces courbes, nous déterminons une énergie de migration de la lacune de 0,48 eV (Fig. IV.10.b). Dans l'Al-Cu 0,4 % nous obtenons les courbes isothermes de la figure (IV-11.a) qui conduisent à une énergie de migration de 0,45 eV (Fig.IV-11.b).

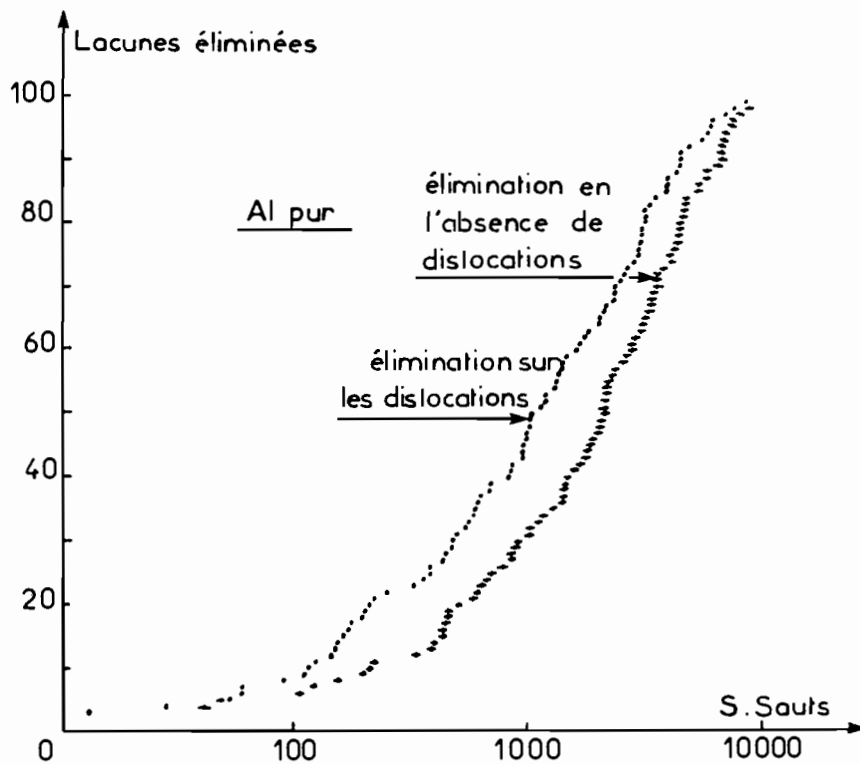


Fig. IV-8 - Elimination isotherme des lacunes dans l'Al pur. $T_v = 213$ K

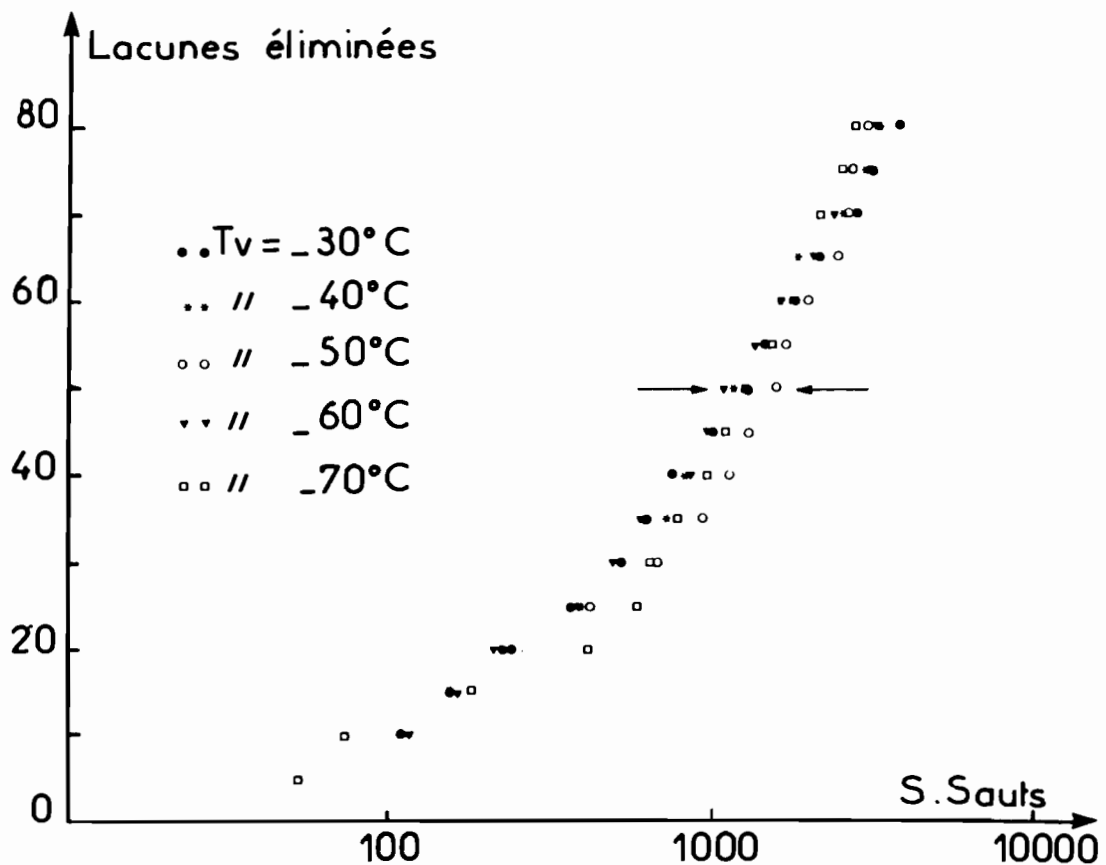


Fig. IV-9.a - Elimination isotherme des lacunes sur les dislocations dans l'Al pur.

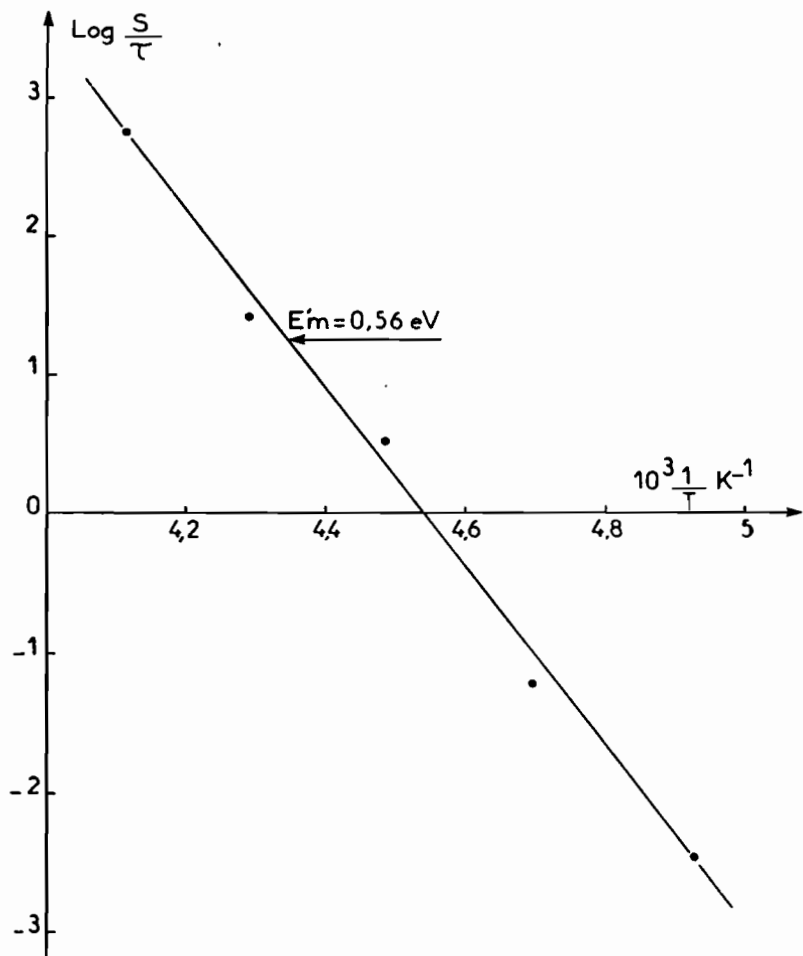


Fig.IV-9.b - Energie de migration de la lacune en présence de dislocations dans l'Al pur.

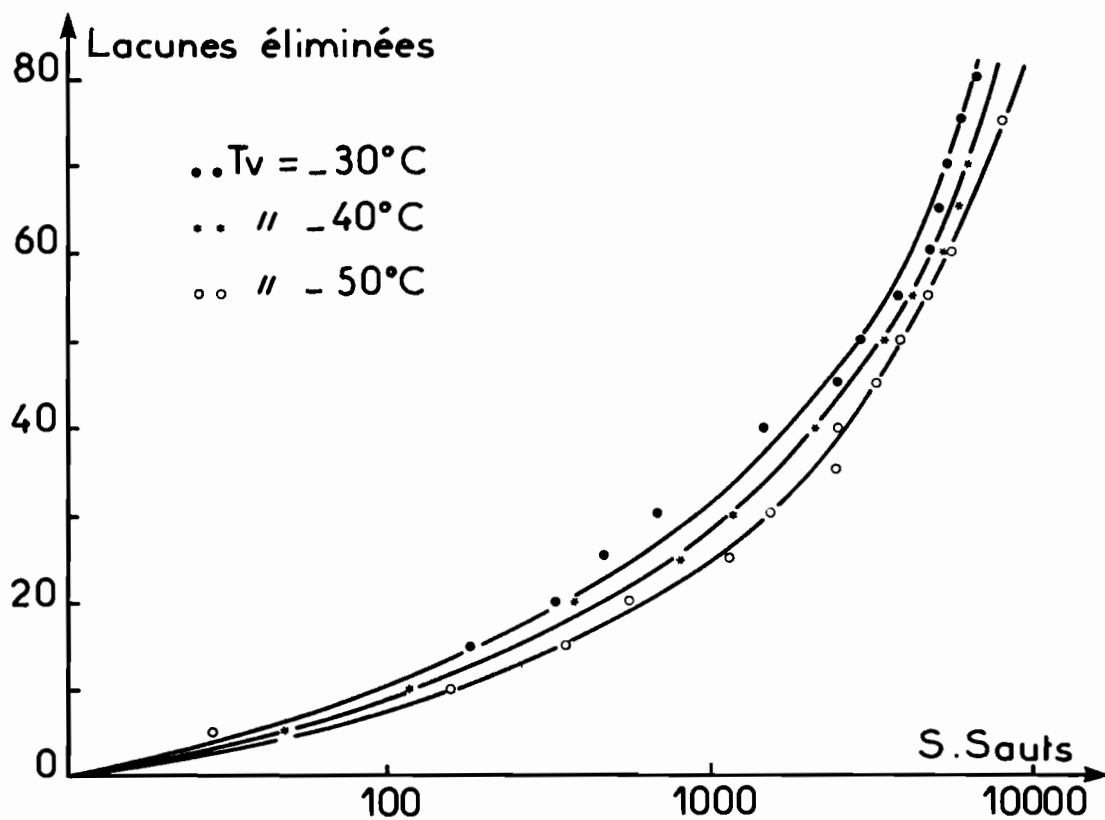


Fig.IV-10.a - Elimination isotherme des lacunes sur les dislocations dans l'Al-Cu 0,1 %. Potentiel d'interaction dislocation-Cu de la forme $\frac{B' \sin \theta}{r}$

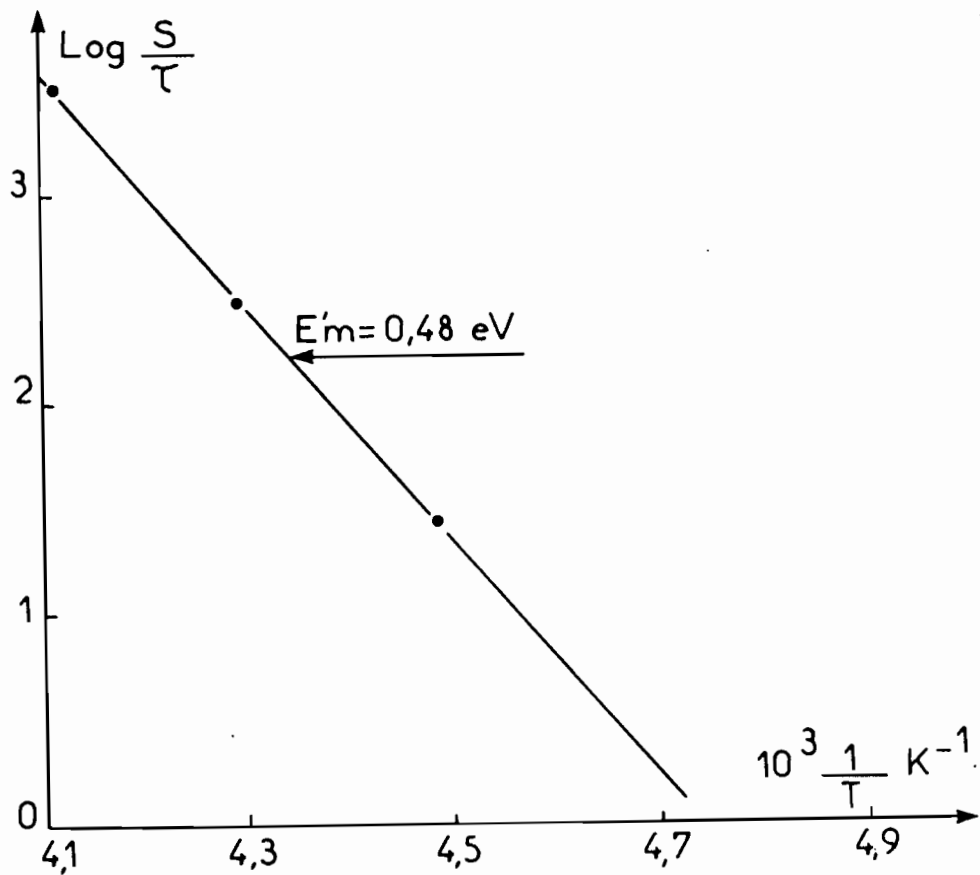


Fig. IV-10.b - Energie de migration des lacunes en présence de dislocations dans l'Al-Cu 0,1 %. Potentiel d'interaction dislocation-Cu de la forme $\frac{B' \sin \theta}{r}$

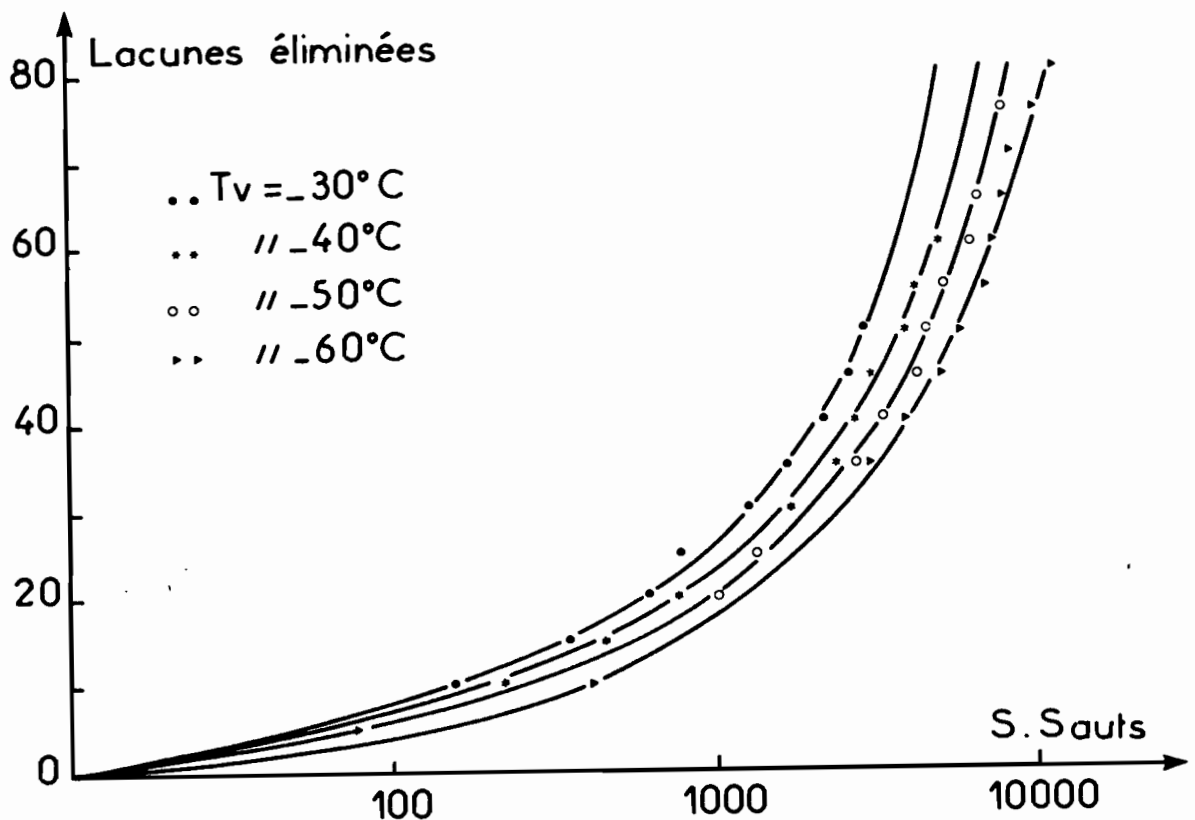


Fig. IV-11.a - Elimination isotherme des lacunes sur les dislocations dans l'Al-Cu 0,4 %. Potentiel d'interaction dislocation-Cu de la forme $\frac{B \sin \theta}{r}$

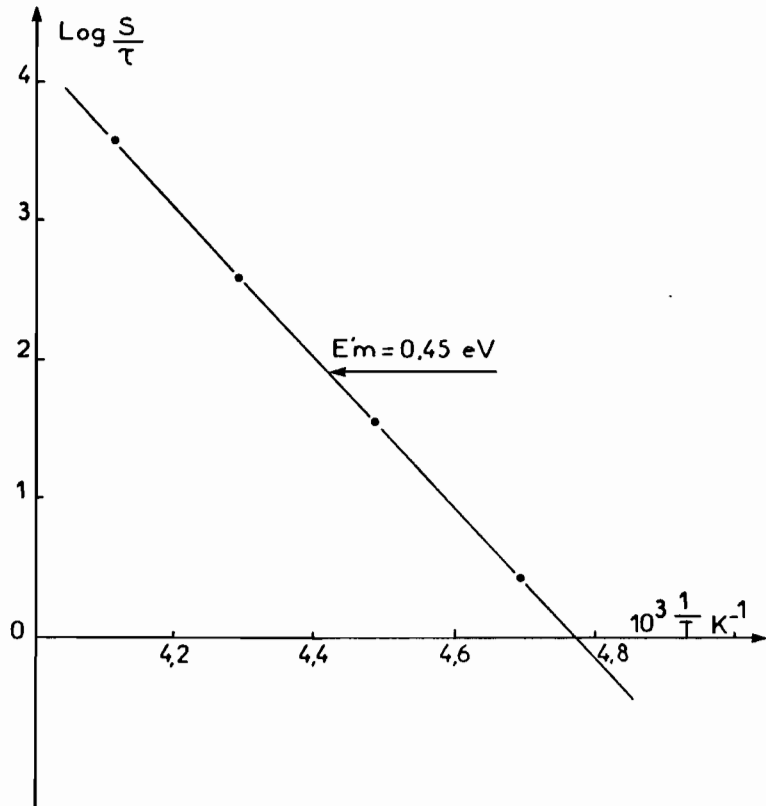


Fig. IV-11.b - Energie de migration de la lacune en présence de dislocations dans l'Al-Cu 0,4%. Potentiel d'interaction dislocation-Cu de la forme $B' \frac{\sin\theta}{r}$

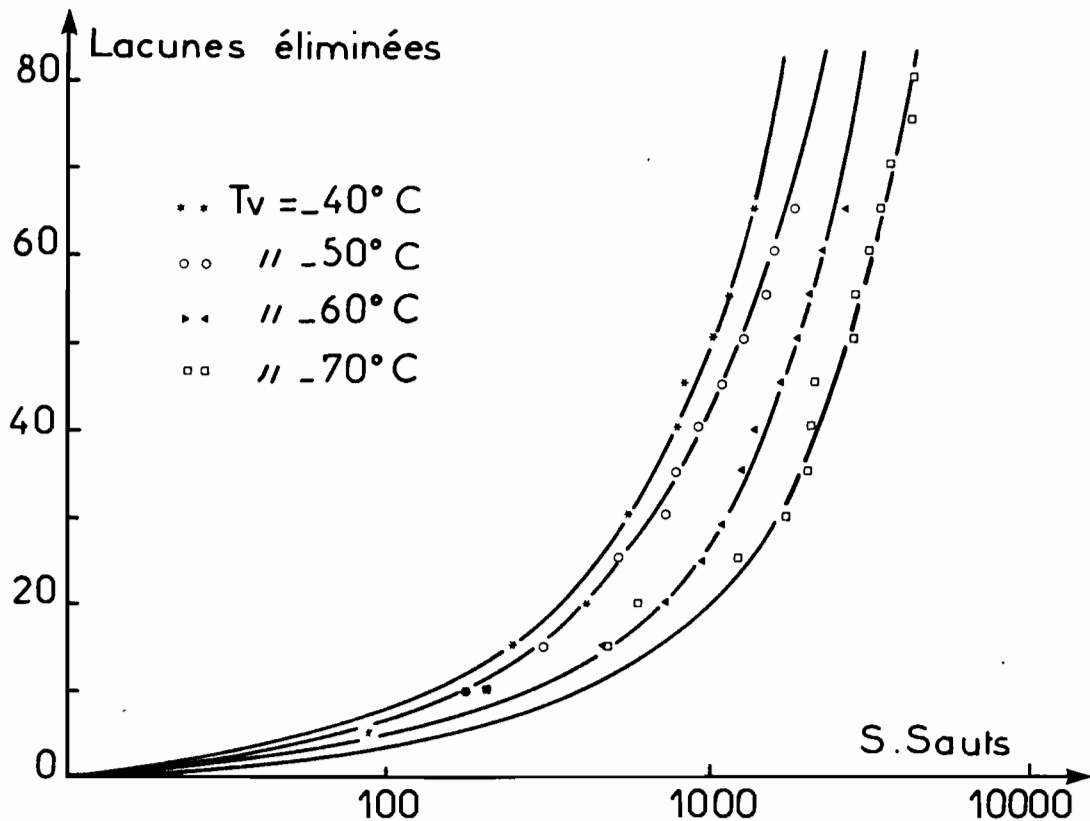


Fig. IV-12.a - Elimination isotherme des lacunes sur les dislocations dans l'Al-Cu 0,1%. Potentiel d'interaction dislocation-Cu de la forme $\frac{B'}{r}$

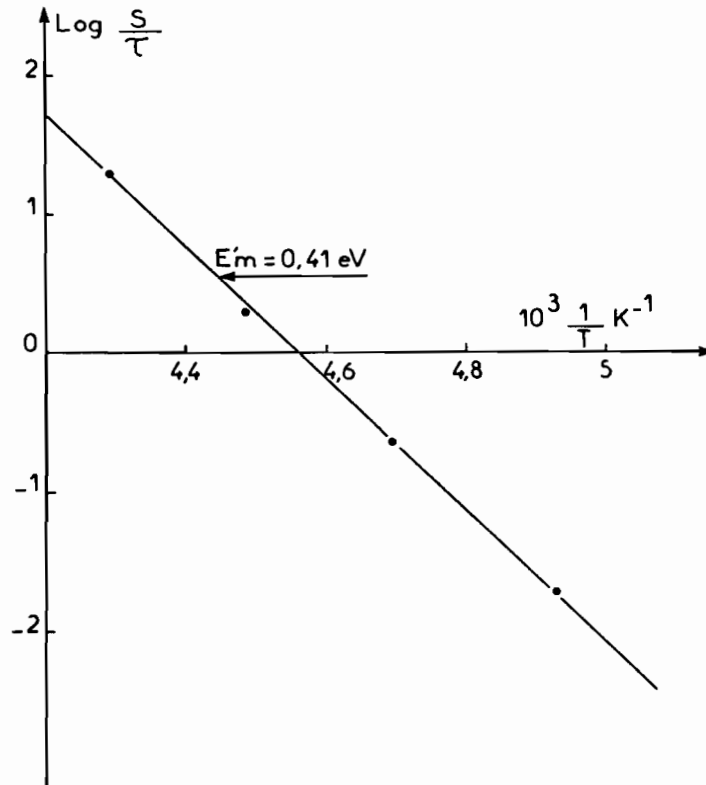


Fig. IV-12.b - Energie de migration de la lacune en présence de dislocations dans l'Al-Cu 0,1 %.
 Potentiel d'interaction dislocation-Cu de la forme $\frac{B'}{r}$

Dans notre cellule d'étude, un atome soluté qui serait dans le plan en compression de la dislocation et qui serait repoussé par celle-ci, se retrouve dans les environs du bord de la cellule sans pouvoir les quitter. Ce fait limite la participation à la diffusion d'un certain nombre d'atomes soluté. On pourrait les mettre, par translation, dans le plan en dilatation immédiatement opposé au plan en compression mais il faudrait qu'ils y trouvent des conditions favorables de proximité de lacunes pour pouvoir intervenir dans la migration. Dans le cristal réel, la répartition des dislocations est aléatoire ; un atome soluté qui serait repoussé par une dislocation tomberait rapidement dans le plan en dilatation d'une dislocation voisine et serait attiré par elle. On peut se rapprocher de cette condition dans le cristal réel en supprimant le sinus dans l'expression du potentiel d'interaction dislocation-Cu. Dans l'Al-Cu 0,1 % nous avons donc transformé le plan en dilatation en plan en compression pour n'avoir autour de la dislocation que des plans dans lesquels la lacune est attirée vers la dislocation. Nous obtenons les courbes isothermes de la figure (IV-12.a) qui permettent de déterminer une énergie de migration de 0,41 eV (Fig. IV-12.b). L'introduction dans la cellule, de ces nouvelles conditions accroît donc l'accélération de la diffusion.

III - CONCLUSION

Les calculs de la méthode de Monte Carlo ont montré qu'on peut, fidèlement simuler la diffusion dans son aspect microscopique. Parmi les paramètres qui rentrent dans ces calculs, il en est qui sont plus déterminants que d'autres sur le sens des résultats obtenus. Dans l'alliage Al-Cu, le ralentissement de la diffusion en l'absence de dislocations dépend essentiellement de la nature de la liaison lacune-Cu et de son énergie. En supposant cette interaction répulsive nous avons obtenu une énergie de migration de la lacune analogue à celle trouvée dans l'Al pur. Les atomes soluté repousseraient, dans ce cas, les lacunes et n'interviendraient pas dans la diffusion pour la ralentir. En prenant la liaison attractive, nous obtenons en l'absence de dislocations, des énergies de migration qui augmentent avec la concentration en soluté, en accord donc avec les résultats expérimentaux. Le même accord est obtenu en présence de dislocations entre les résultats de la méthode de Monte Carlo et ceux expérimentaux : nous trouvons des énergies de migration qui diminuent lorsque la concentration en soluté de l'alliage augmente. La diffusion

est donc effectivement accélérée par la présence simultanée de la dislocation et du soluté. Cette accélération s'accroît considérablement lorsque le plan en dilatation de la dislocation est lui aussi transformé en plan en compression.

CONCLUSION

L'étude du comportement de l'énergie de migration des lacunes dans le métal pur et dans l'alliage nous a permis de montrer que le processus de diffusion lacunaire, n'est pas le même en l'absence ou en présence de dislocations.

Dans le métal pur trempé, en l'absence de dislocations, la cinétique d'élimination des lacunes est de type exponentiel simple et la migration se fait avec une énergie $E_m = 0,54$ eV tandis qu'en présence de dislocations la cinétique est de la forme $C(t) = C(0) \exp(-Pt^m)$; nous déterminons un exposant $m = 0,55$ en accord avec la loi de COTTREL-BILBY et une énergie de migration $E'_m = 0,54$ eV. Cette similitude de l'énergie de migration est sans doute due à la faible valeur du potentiel d'interaction dislocation-lacune dans l'Al.

Dans l'alliage trempé en l'absence de dislocations, la cinétique est, comme dans le métal pur, de type exponentiel simple ; mais l'énergie de migration, supérieure à 0,54 eV, augmente avec la concentration en soluté. Ce ralentissement de la diffusion proviendrait du piégeage par l'atome de Cu de la lacune qui resterait plus longtemps en premier voisin du soluté qu'ailleurs dans le cristal. Sur les courbes isochrones on observe une augmentation du stade de restauration des lacunes avec la concentration en soluté, et parallèlement, une extension du domaine de restauration vers les basses températures. L'élimination sur les dislocations se fait avec la cinétique $C(t) = C(0) \exp(-Pt^m)$. Mais dans l'alliage nous trouvons des valeurs de $m < 0,5$. L'énergie de migration de la lacune est non seulement inférieure à 0,54 eV mais diminue lorsque la concentration en soluté augmente. Cette accélération de la diffusion liée à la présence simultanée du soluté et de la dislocation modifie l'aspect du stade de restauration de la lacune sur les courbes isochrones. Contrairement à ce qui se produit en l'absence de dislocations, l'amplitude de restauration du stade diminue lorsque la concentration en soluté augmente et il apparaît un stade secondaire vers les hautes températures, qui, lui, croît avec la concentration en soluté.

Les effets électroniques et de corrélation, et une formation possible de complexes soluté-lacune ne suffisent pas à expliquer le ralentissement de la diffusion dans l'alliage en l'absence de dislocations ou son accélération en leur présence. Les calculs de thermodynamique des processus irréversibles

et ceux utilisant les forces motrices ont montré que le comportement de la diffusion est contrôlé par un certain nombre de paramètres : son ralentissement en l'absence de dislocations dépend de la nature de la liaison lacune-soluté et de l'énergie de cette liaison ; son accélération, en présence de dislocations, est contrôlée par les paramètres précédents auxquels s'ajoute le facteur de taille du soluté. On peut distinguer deux parties dans le processus de diffusion :

En l'absence de dislocations

- 1) Un mouvement préférentiel de la lacune vers la position de premier voisin du soluté, du fait de la valeur assez importante du rapport ω_4/ω_3 .
- 2) La lacune en premier voisin s'échange avec le soluté ou avec des atomes d'Al eux aussi en premier voisin, et n'a qu'une probabilité très réduite de s'éloigner du soluté. C'est cette deuxième phase qui ralentirait la diffusion dans son ensemble.

En présence de dislocations

- 1) Un mouvement préférentiel de la lacune vers la position de premier voisin comme précédemment.
- 2) La lacune en premier voisin est entraînée par le soluté dans un mouvement accéléré sous l'effet de l'interaction avec la dislocation. On assiste à une corrélation entre l'accélération de l'atome soluté et celle de l'atome solvant. Cette corrélation se traduit dans les facteurs d'accélération donnés par la T.P.I par le coefficient phénoménologique croisé L_{AB} .

La diminution plus faible de l'énergie de migration dans l'Al-Zn que dans l'Al-Cu s'explique par l'influence des différents paramètres précédents.

Un autre facteur important qui intervient dans l'accélération de la diffusion est la concentration en soluté. Les expériences d'irradiation après déformation plastique ont permis de voir que ce sont les atomes soluté libres dans la matrice, participant réellement à la diffusion, qui agissent dans l'accélération de la diffusion. Au cours de la déformation plastique et de

l'irradiation, des atomes soluté arrivent sur les dislocations ; la matrice s'appauvrit en soluté et l'accélération de la diffusion diminue lorsque la concentration initiale de l'alliage augmente pour devenir nulle à $\approx 0,47 \%$ en poids de Cu. Au-delà de cette concentration la diffusion est ralentie révélant ainsi une saturation des dislocations par les atomes soluté piégés sur elles.

La méthode de Monte-Carlo a permis de simuler la diffusion par ses sauts élémentaires et de retrouver l'influence des différents paramètres cités ci-dessus. Les courbes isothermes des lacunes éliminées en fonction du nombre de sauts, dans l'alliage, rapportées à celles expérimentales dans l'Al pur conduisent à des énergies de migration de la lacune qui sont en accord avec les résultats expérimentaux. Cette simulation a montré que la liaison lacune-Cu est effectivement attractive plutôt que répulsive.

TABLEAUX DES ALLIAGES UTILISÉS ET DES TRAITEMENTS SUBIS

I - RÉSISTIVITÉ

I-1 - Après trempe uniquement (trempe à l'eau environ 5°C)

Recuit préalable de 450°C pendant 30 mm pour tous les échantillons suivi d'un refroidissement dans le four

| | | | | |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|---|
| : Alliages | : Al 99,995 % | : Al-Cu 0,1 % | : Al-Cu 0,4 % | : |
| : (% en poids): | : | : | : | : |
| :-----: | :-----: | :-----: | :-----: | : |
| : T _Q °C | : 600 | : 550 | : 550 | : |
| : | : | : | : | : |

T_Q = température de trempe

I-2 - Après trempe suivie de déformation plastique au taux de 5,2 % et à - 196°C

Même recuit préalable que précédemment.

. Recuit isochrone. 8 mm tous les 10 K jusqu'à 196 K
puis 4 mm tous les 5 K.

| | | | | | | |
|------------------------|---------------|--------------|----------------|---------------|----------------|---|
| : | : | : | : | : | : | : |
| : Alliages | : Al 99,996 % | : Al-Cu 0,1% | : Al-Cu 0,24 % | : Al-Cu 0,4 % | : Al-Cu 0,91 % | : |
| : % en poids : | : | : | : | : | : | : |
| :-----: | :-----: | :-----: | :-----: | :-----: | :-----: | : |
| : T _Q en °C | : 600 | : 600 | : 600 | : 600 | : 600 | : |
| : | : | : | : | : | : | : |

. Recuit isotherme (trempe à l'eau comme précédemment

| | | | | | | |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|---|
| : | : | : | : | : | : | : |
| : Alliages | : | : | : | : | : | : |
| : % en poids: | Al 99,996% | Al-Cu 0,06% | Al-Cu 0,1% | Al-Cu 0,24 % | Al-Cu 0,4 % | : |
| ----- | | | | | | |
| : T _Q °C | 550 | 600 | 550 | 600 | 600 | : |
| ----- | | | | | | |
| : | Al-Zn 0,17% | Al-Zn 0,28% | Al-Zn 0,44% | : | : | : |
| ----- | | | | | | |
| : | 600 | 600 | 600 | : | : | : |
| ----- | | | | | | |
| : | : | : | : | : | : | : |

I-3 - Après irradiation aux neutrons (flux de neutrons : 3.10^{12} n/cm²/s)

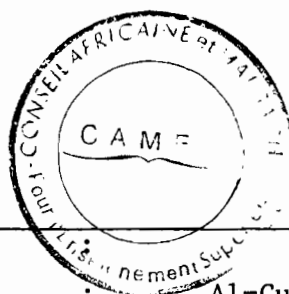
- . Recuit préalable de 460°C pendant 30 mn suivi d'un refroidissement dans le four.
- . Déformation plastique par traction à la température ambiante avant l'irradiation.

| | | | | | | |
|-----------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---|
| : | : | : | : | : | : | : |
| : Alliages % en poids | Al 99,996 % | Al-Cu 0,06 % | Al-Cu 0,1 % | Al-Cu 0,25 % | : | : |
| ----- | | | | | | |
| : Recuit | 0 | 0 | 0 | 0 | : | : |
| : Ecrouissage: | ----- | | | | | |
| : Isochrone | ε % | 5 | 5 | 5 | 5 | : |
| ----- | | | | | | |
| : Recuit | : | : | : | : | : | : |
| : Ecrouissage: | ----- | | | | | |
| : Isotherme | ε % | 5 | 5 | 5 | 5 | : |
| ----- | | | | | | |
| : | Al-Cu 0,4% | Al-Cu 0,61% | Al-Cu 0,74 % | Al-Cu 0,78 % | Al-Cu 0,91 % | : |
| ----- | | | | | | |
| : | 0 | : | : | 0 | : | : |
| ----- | | | | | | |
| : | 5 | : | : | : | 5 | : |
| ----- | | | | | | |
| : | : | : | : | : | : | : |
| ----- | | | | | | |
| : | 5 | 5 | 5 | : | : | : |
| ----- | | | | | | |
| : | : | : | : | : | : | : |

II - PHÉNOMÈNE P.L.C.

| | | | | | |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|--|--|---|
| : | : | : | : | : | : |
| : Alliages : | : | : | : | : | : |
| : % en poids : | Al-Cu 0,74 % | Al-Cu 1 % | Al-Cu 2% | Al-Cu 4 % | : |
| ----- | | | | | |
| : Recuit préalable : | non | non | non | 450°C | : |
| ----- | | | | | |
| : Trempe T _Q : | 30 mn à 420°C trempé à l'air | 30 mn à 420°C trempé à l'air | 15 mn de recuit à 430°C trempé à l'eau | Refroidissement lent dans le four après 15 mn recuit à 540°C | : |
| ----- | | | | | |
| : grosseur de grains : | 0,15 mm | 0,16 mm | 0,17 mm | 0,6 mm | : |

III - EFFET " $\Delta\sigma$ "



| | | | | |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|--|---|
| : | : | : | : | : |
| : Alliages : | Al-Cu 0,74 % | Al-Cu 1 % | Al-Cu 2 % | : |
| : % en poids : | : | : | : | : |
| ----- | | | | |
| : Recuit préalable : | non | non | oui | : |
| ----- | | | | |
| : Trempe T _Q : | 30 mn à 420°C trempé à l'air | 30 mn à 420°C trempé à l'air | 30 mn de recuit à 460°C trempé à l'eau | : |
| ----- | | | | |
| : grosseur de grains : | 0,15 mm | 0,16 mm | 0,19 mm | : |

ANNEXE I

CONDITIONS D'EXISTENCE DU PHÉNOMÈNE P.L.C

PREMIÈRE CONDITION

Pour cette condition $V_i > V_d$. Si le potentiel d'interaction est :

$$W_i = W_m \frac{b}{r}$$

où W_m est fonction du facteur de taille, la relation [II-1] va devenir :

$$V_i = \frac{W_m \cdot b \cdot D}{kT \cdot r^2}$$

$b W_m / kT$ peut être considéré comme le rayon l d'un nuage. $V_i = Dl/r^2$ dépend de la distance à la dislocation. A la distance $r = l/2$, on a $V_i = 4D/l$ qui est la vitesse critique. Si la vitesse V_d de la dislocation est supérieure à cette valeur critique, la dislocation laisse son ~~image~~ ^{image} derrière elle. Si V_d est voisin de V_i , il y a interaction ^{entre} la dislocation et son nuage. Il existe donc une vitesse critique V_{cr} des dislocations pour laquelle le phénomène apparaît

$$V_{cr} = \frac{4D}{l} = \frac{4D \cdot kT}{b \cdot W_m}$$

Or la vitesse moyenne V_d des dislocations est reliée à la vitesse de traction par la relation :

$$\dot{\epsilon} \sim b \rho_m V_d$$

Une condition nécessaire à l'interaction dynamique entre les atomes de soluté et les dislocations est donnée par :

$$\dot{\epsilon} < \frac{4D}{l} \rho_m b \quad 1$$

Dans les solutions solides d'insertion, $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ où Q est l'énergie des interstitiels se déplaçant d'un site à l'autre. Dans les solutions solides de substitution, la relation [1] n'est vérifiée que si le coefficient de dif-

fusion des impuretés est augmenté par la concentration C_v des lacunes créées par écrouissage.

$$D = \frac{1}{6} b^2 v Z C_v \exp \left(- \frac{E'_m}{kT} \right)$$

où E'_m est l'énergie d'activation pour l'échange d'un atome d'impureté avec une lacune.

$$C_v \sim 10^{-4} \epsilon$$

d'après SEITZ (34) et MOTT (35).

La relation [1] a été étudiée dans différentes solutions solides afin de vérifier la validité du modèle.

La concentration des lacunes et la densité des dislocations en fonction de l'écrouissage différent suivant les auteurs. Ces expressions conduisent à des relations entre $\dot{\epsilon}$, T et ρ_m . Nous nous sommes intéressés aux études faites par CHARNOCK sur les alliages Cu-Zn (26). Il considère l'expression $A\epsilon^m$, donnée par RUSSEL (25), de la concentration des lacunes, exprime la densité des dislocations sous la forme $\rho = B \frac{\epsilon^\beta}{\mu^n}$ en faisant intervenir la grosseur de grains μ et on obtient la relation :

$$\dot{\epsilon} = Cte \frac{\epsilon^{m+\beta}}{\mu^n} \exp \left(- \frac{E'_m}{kT} \right)$$

Si n est considéré comme constant, on obtient :

$$\epsilon_m = \mu^p \dot{\epsilon}^q \exp \left(\frac{E'_m}{kT(m+\beta)} \right) \quad 2'$$

avec $p = \frac{n}{m + \beta}$ et $q = \frac{1}{m + \beta}$

n est déterminé par des expériences de mesure de densité de dislocations pour différentes grosseurs de grains. n est voisin de 1 pour les alliages Cu-Zn.

D'après la relation [2] $\text{Log } \epsilon_m$ en fonction $1/T$ donne une droite de pente $E'_m/k (m+\beta)$. Il est possible de déterminer $m+\beta$, mais les résultats expérimentaux d'énergie d'activation dépendent souvent de la grosseur des grains. D'après CHARNOCK et MACHERAUCH (36), dans les alliages Cu-Zn, ϵ_m croît lorsque la taille μ des grains augmente. De plus si n n'est pas constant, il n'existe plus de relation linéaire entre $\text{Log } \epsilon_m$ et $1/T$. Aussi allons nous préférer la relation qui va suivre.

En considérant la concentration $C_v \sim A \epsilon^m$ et la densité $\rho = B \epsilon^\beta$ des dislocations, l'écroissage critique à partir duquel le phénomène apparaît peut s'écrire :

$$\epsilon_m^{m+\beta} = \frac{l \dot{\epsilon} \exp(E'_m/kT)}{4 b A B D_o} \quad 3$$

Cette relation permet d'avoir des valeurs m , β et E_m analogues à celles trouvées par d'autres études. Mais si l'on prend $C_v \approx 5 \cdot 10^{-6}$ trouvé dans le cuivre par mesures de résistivité après un écroissage de 1%, une densité de dislocations mobiles de 10^{12} cm^{-2} serait nécessaire à l'apparition du phénomène. D'autre part, pour $\epsilon_m = 0,01$, $\rho = 10^9 \text{ cm}^{-2}$, $A = 1,1$, $T = 261^\circ\text{K}$, $\dot{\epsilon} = 1,3 \cdot 10^{-4}/\text{s}$, $l = 10 \text{ b}$, $D_o = 1,3 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $E_m = 0,75 \text{ eV}$ on trouve $C_v = 1,1 \cdot 10^{-2}$ dans Al-Mg 3%. La théorie de COTTRELL permet d'avoir une relation entre ϵ_m , la température T d'essai, la vitesse $\dot{\epsilon}$ de traction, cependant la formule [3] conduit à des valeurs trop élevées de la densité ou de la concentration de lacunes nécessaires à l'apparition des crochets. Mc. CORMICK (37) y a apporté une amélioration.

Son modèle est relatif à l'établissement du phénomène dans les alliages en substitution et basé sur le blocage, par le soluté, des dislocations temporairement arrêtées aux obstacles au cours de leur glissement. La vitesse moyenne de la dislocation peut s'écrire :

$$V = \frac{L}{t_\omega + t_f}$$

où L est la distance moyenne entre obstacles, t_ω le temps d'arrêt à l'obstacle et t_f le temps libre entre deux obstacles successifs. La condition de blocage est :

$$t_\omega \approx t_a$$

t_a étant le temps nécessaire au blocage de la dislocation arrêtée. On peut écrire :

$$t_\omega = \frac{L \rho b}{\dot{\epsilon}}$$

avec $t_\omega \gg t_f$ et pour les temps courts de vieillissement :

$$t_a \approx \left(\frac{C_1}{\alpha C_o} \right)^{3/2} \frac{k T b^2}{3 D W_m}$$

où C_1 est la concentration de soluté sur la dislocations, nécessaire pour la bloquer, C_0 , la concentration de soluté dans l'alliage ($C_1 \gg C_0$) ; $\alpha \approx 3$.
A l'écroutissage critique, $t_w \approx t_a$, ce qui entraîne

$$\dot{\epsilon} = \left(\frac{\alpha C_0}{C_1} \right)^{3/2} \frac{3 L \rho C_v W_m D_o \exp(-E'_m/kT)}{kTb}$$

Notons que J. JUILLOT (29) a déjà utilisé des relations analogues $\dot{\epsilon} = \frac{Cte}{T_i} \exp(-\frac{E'_m}{kT_i})$ à basses températures et $\dot{\epsilon} = \frac{Cte}{T} \exp(-\frac{Q}{kT_s})$ à hautes températures pour déterminer les énergies de migration^s.

DEUXIÈME CONDITION

Les nuages ne doivent pas diffuser trop rapidement pour pouvoir bloquer les dislocations dans leur mouvement. Cette condition a été exprimée par Friedel (31) :

L'expression de la fréquence de passage d'une dislocation des points d' ancrage ABC aux points A'B'C' sous l'action de la contrainte τ dans le plan de glissement est :

$$\frac{vb}{\lambda} \left[\exp - \left(\frac{U - \tau b^2 \lambda}{kT} \right) - \exp - \left(\frac{U + \tau b^2 \lambda}{kT} \right) \right]$$

où λ est la distance entre les points d'ancrage, vb/λ , la fréquence de vibration de la boucle de dislocation et U l'énergie de migration de l'impureté.

Si ρ est la densité des dislocations, la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ s'exprime par :

$$\begin{aligned} & \frac{\rho}{\lambda} (\lambda b)^2 \frac{vb}{\lambda} \left[\exp - \left(\frac{U - \tau b^2 \lambda}{kT} \right) - \exp - \left(\frac{U + \tau b^2 \lambda}{kT} \right) \right] \\ = & \frac{2 \rho b}{\lambda} vb^2 \exp \left(- \frac{U}{kT} \right) \cdot \text{sh} \frac{\tau b^2 \lambda}{kT} \end{aligned}$$

En assimilant le sinus hyperbolique avec l'arc et en prenant la contrainte de cisaillement $\tau = \sigma/2$, on obtient :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\rho b^3 \sigma}{kT} . D$$

Les dislocations pourront s'échapper de leurs nuages sous la contrainte σ et les discontinuités exister sur la courbe si :

$$\dot{\epsilon} \geq \rho_m \sigma b^3 \frac{D}{kT}$$

La dislocation s'arrachant de son nuage, la contrainte appliquée à l'éprouvette diminue puisque la relaxation est possible sur les machines dures. La déformation est localisée dans l'éprouvette.

Cette condition détermine la limite supérieure T_s du phénomène. Pour des températures supérieures à T_s , les dislocations entraînent leurs nuages et les courbes de traction sont lisses. Elle vérifie bien les résultats expérimentaux dans le Ni-H (28) et dans les alliages Al-Mg (66).

En résumé le phénomène P.L.C. existe si la double inégalité ci-dessous est vérifiée :

$$\rho_m \sigma b^3 \frac{D}{kT} \leq \dot{\epsilon} \leq \frac{4b}{l} \rho_m D$$

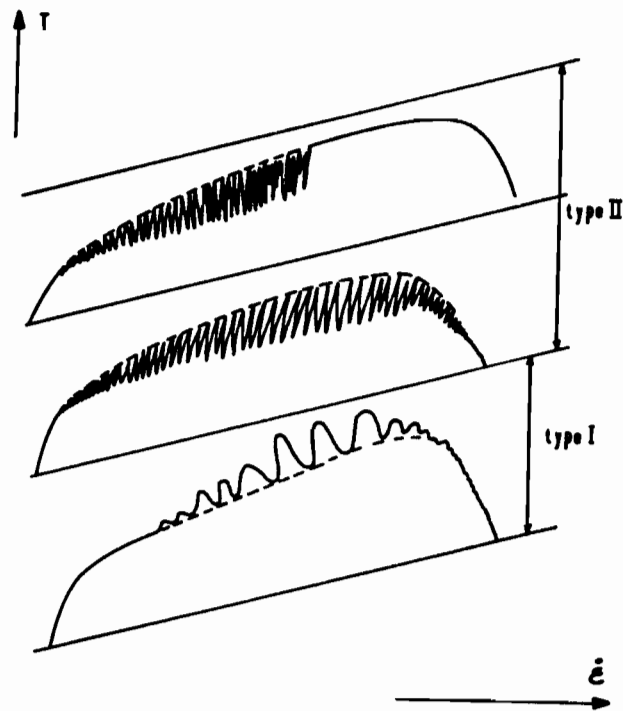


Fig. A.1 - Domaine d'existence du phénomène P.L.C.

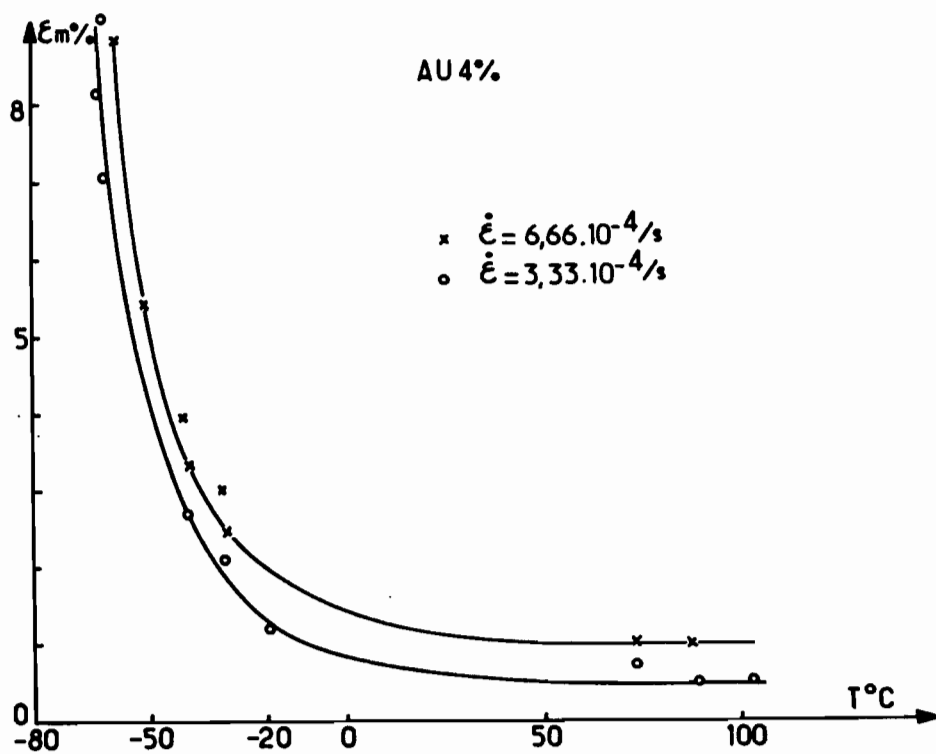


Fig. A.3 - Variation de ϵ_m en fonction de la température.

EXEMPLE D'ÉTUDE DANS L'AU 4% REFROIDI LENTEMENT DANS LE FOUR

1°) Détermination des domaines de températures

Des essais de déformation plastique à des températures très rapprochées permettent de déterminer les températures limites inférieures T_i et supérieures T_s , du domaine d'existence à $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_1$, le phénomène existe dans un intervalle de températures $T_{i1} - T_{s1}$ et pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_2 > \dot{\epsilon}_1$, il existe dans l'intervalle $T_{i2} > T_{i1}$ et $T_{s2} > T_{s1}$ (Fig.A.1). Les températures limites inférieures T_i et limites supérieures T_s sont portées dans le tableau ci-dessous :

| | | | | | | |
|---|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| : | : | : | : | : | : | |
| : | vitesse : | $3,33 \cdot 10^{-5}/\text{s}$ | $3,33 \cdot 10^{-5}/\text{s}$ | $6,66 \cdot 10^{-4}/\text{s}$ | $1,33 \cdot 10^{-3}/\text{s}$ | $3,33 \cdot 10^{-3}/\text{s}$ |
| : | -----: | -----: | -----: | -----: | -----: | |
| : | T_i °C : | - 86 | - 67 | - 61 | - 55 | - 47 |
| : | -----: | -----: | -----: | -----: | -----: | |
| : | T_s °C : | 83 | 107 | 116 | 122 | 131 |
| : | : | : | : | : | : | |

2°) Allure du phénomène

Deux types de discontinuités I et II sont observés sur les courbes de traction, analogues aux types A et C rencontrés dans les alliages Su-Sn (25). Les discontinuités de type I observées à basses températures sont au-dessus de la courbe ; elles sont dues au blocage des dislocations par les impuretés ; il faut augmenter la contrainte pour poursuivre la déformation. Les discontinuités de type II, obtenues aux températures moyennes et élevées, sont au-dessous de la courbe et correspondent au déblocage des dislocations de leurs nuages d'impuretés (Fig. A.I.2).

L'amplitude des oscillations, à basses températures et des crochets à hautes températures augmente avec l'écroutissage. Aux températures élevées, on observe une certaine périodicité des paquets de crochets, remarquable surtout vers les fortes contraintes. Aux basses températures, l'amplitude des

oscillations diminue avec la température.

On peut distinguer trois parties dans le domaine d'existence du phénomène : une partie inférieure où on a les discontinuités de type I, une partie intermédiaire où les crochets de type II existent sur toute la courbe et un troisième domaine, aux températures élevées et sur un intervalle d'environ 30°C où les discontinuités de type II disparaissent au cours de la phase plastique.

3°) Écrouissage ϵ_m et ϵ_M

A basses températures, un écrouissage ϵ_m est nécessaire à l'apparition des oscillations. Les lacunes créées par écrouissage augmentent le coefficient de diffusion des impuretés et permettent la formation des nuages ; la première condition est alors réalisée.

Expérimentalement, on constate que ϵ_m diminue, lorsque la température augmente, pour une vitesse $\dot{\epsilon}$ donnée et croît avec la vitesse de déformation (Fig.A.I.3).

A hautes températures, les crochets apparaissent un peu après la limite élastique et disparaissent après un écrouissage ϵ_M . A ces températures, les nuages sont formés rapidement, la deuxième condition est réalisée et le phénomène apparaît. Au cours de la déformation plastique, la densité des dislocations mobiles ϵ_m et la contrainte σ augmentent, la deuxième condition n'est plus satisfaite et les discontinuités disparaissent pour l'écrouissage ϵ_M . ϵ_M décroît lorsque la température augmente (Fig.A.I.4).

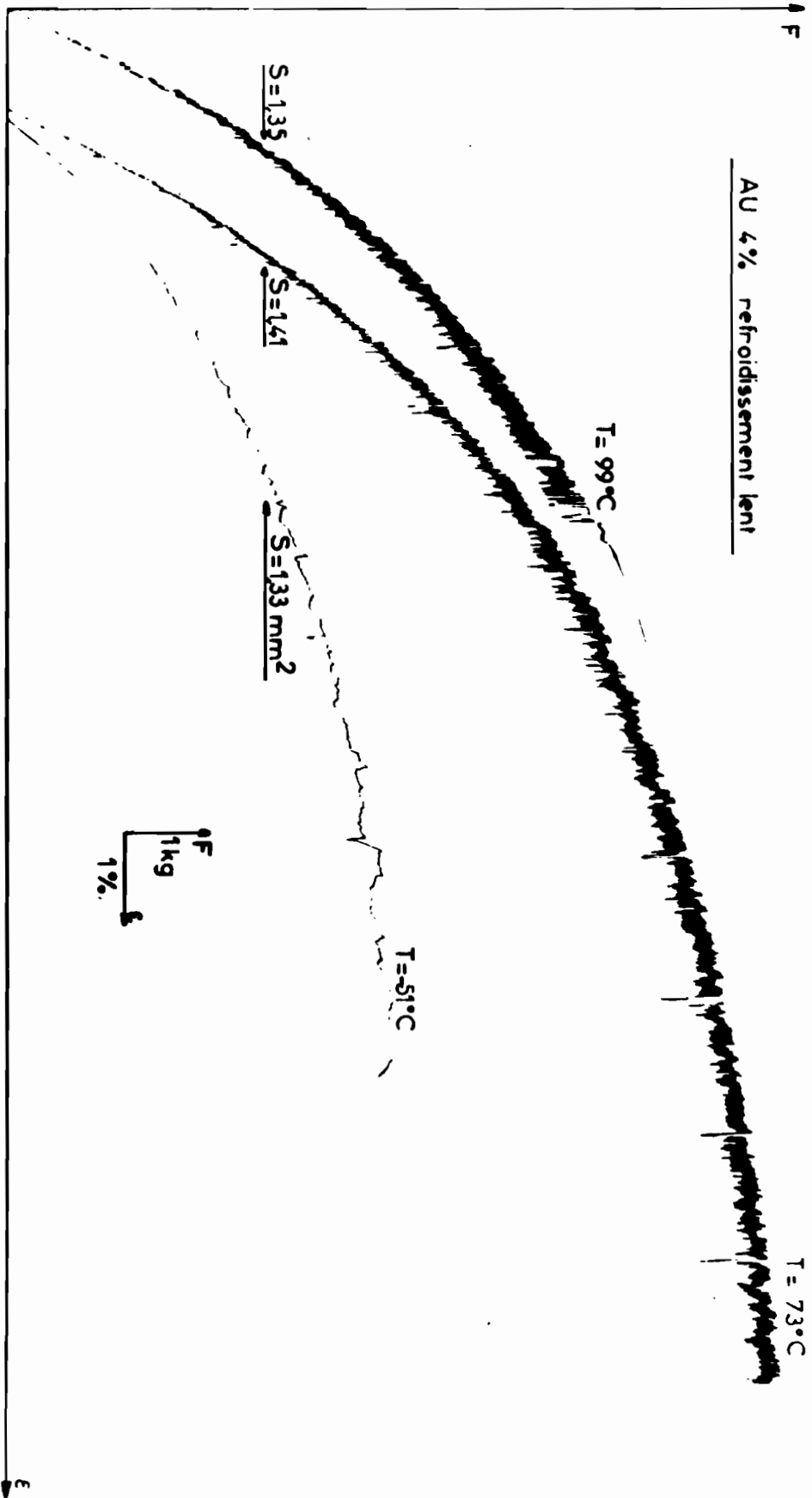


Fig. A.2 - Les deux types de discontinuités du phénomène P.L.C.

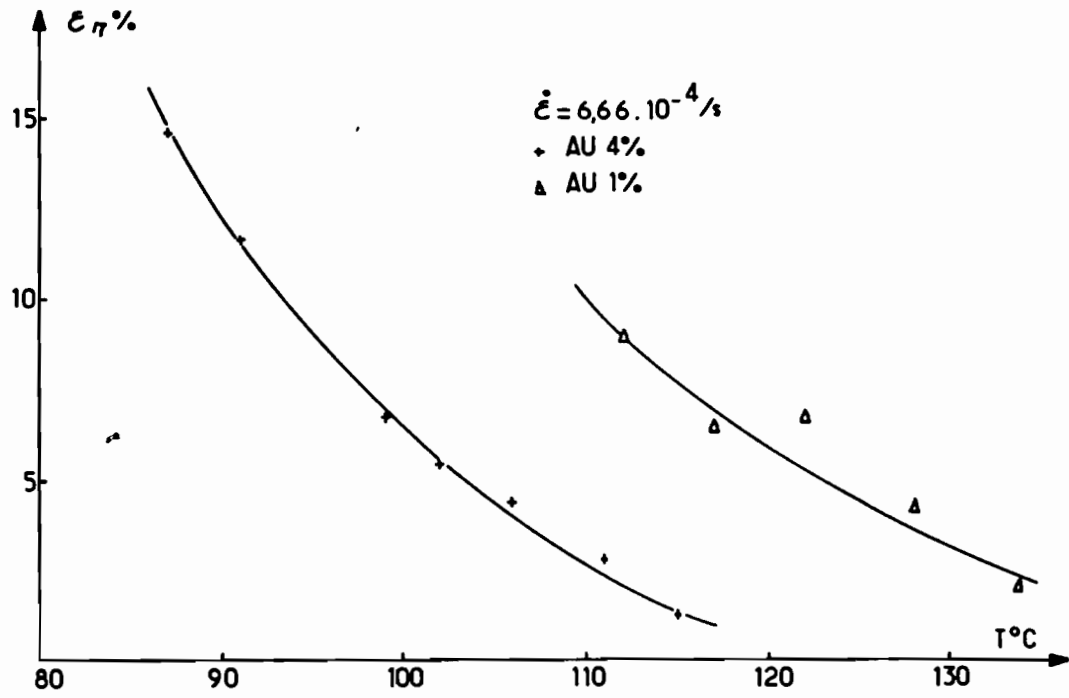


Fig. A.4 - Variation de ϵ_T en fonction de la température.

ANNEXE II

EXPRESSION DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION EN FONCTION DES COEFFICIENTS PHENOMENOLOGIQUES

Soit un système binaire AB isotherme non soumis à des forces extérieures. Les flux des deux espèces chimiques J_A et J_B , et le flux de lacunes J_1 , comptés en nombre de particules par unité d'aire et de temps, sont donnés par les équations phénoménologiques :

$$\vec{J}_A = - \frac{L_{AA}}{T} \vec{\nabla} (\mu_A - \mu_1) - \frac{L_{AB}}{T} \vec{\nabla} (\mu_B - \mu_1)$$

$$\vec{J}_B = - \frac{L_{AB}}{T} \vec{\nabla} (\mu_A - \mu_1) - \frac{L_{BB}}{T} \vec{\nabla} (\mu_B - \mu_1) \quad 1$$

$$\vec{J}_1 = - (\vec{J}_A + \vec{J}_B)$$

$$\text{et } \sigma_1 = \frac{-A\mu_1}{T}$$

où T est la température absolue, μ_A , μ_B et μ_1 les potentiels chimiques des espèces A et B et des lacunes calculées par particule. L_{AA} , L_{BB} et A sont des coefficients phénoménologiques et σ_1 la source interne de lacunes, c'est-à-dire la différence entre le nombre de lacunes créées et annihilées par unité de volume et de temps.

Supposons la diffusion unidirectionnelle et les lacunes au voisinage de l'équilibre thermique ; μ_1 peut alors être négligé devant μ_A et μ_B et les équations deviennent :

$$J_A = - \frac{L_{AA}}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - \frac{L_{AB}}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x}$$

$$J_B = - \frac{L_{AB}}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - \frac{L_{BB}}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \quad 2$$

$$J_1 = - (J_A + J_B)$$

Si C_A , C_B et C_1 sont les nombres d'atomes A et B et de lacunes 1 par unité de volume, on aura $C_A + C_B + C_1 = N = \text{constante}$. Et comme C_1 ne dépend que de C_A et C_B au voisinage de l'équilibre thermique, il n'y aura qu'une variable indépendante C_A ou C_B . On pourra donc écrire :

$$J_A = - \left[\frac{L_{AA}}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} + \frac{L_{AB}}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial C_A} \right] \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Nous pouvons définir par analogie à la 1ère loi de Fick un coefficient de diffusion intrinsèque :

$$D_A = \frac{L_{AA}}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} + \frac{L_{AB}}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial C_A} \quad 3$$

D'après la relation de Gibbs-Duhem :

$$C_A d\mu_A + C_B d\mu_B = 0 \quad 4$$

L'équation [3] devient :

$$D_A = \left(\frac{L_{AA}}{T} - \frac{C_A}{C_B} \frac{L_{AB}}{T} \right) \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} \quad 5$$

or

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \text{Log } \gamma_A N_A \quad 6$$

où $N_A = \frac{C_A}{N}$ et γ_A est le coefficient d'activité.

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial N_A} = \frac{kT}{N_A} \left[1 + \frac{\partial \text{Log } \gamma_A}{\partial \text{Log } N_A} \right] = \frac{kT}{N_A} \theta_A \quad 7$$

où θ_A est le facteur thermodynamique de l'atome A. Les équations [5] et [7] donnent :

$$D_A = k \left[\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{AB}}{C_B} \right] \theta_A \quad 8$$

On obtient de la même façon :

$$D_B = k \left[\frac{L_{BB}}{C_B} - \frac{L_{AB}}{C_A} \right] \theta_B \quad 9$$

Dans les dilués on peut négliger L_{AB} devant L_{AA} et L_{BB} ; les équations [8] et [9] deviennent alors :

$$D_A = k \frac{L_{AA}}{C_A} \theta_A \quad 10$$

$$D_B = k \frac{L_{BB}}{C_B} \theta_B \quad 11$$

On peut écrire les équations [1] pour la diffusion d'un couple A^{*}/AB et avec la condition $J_1 = 0$. On détermine ainsi les coefficients d'autodiffusion D_{A^*} et D_{B^*} dans l'alliage AB de même concentration C_A que précédemment :

$$D_{A^*} = k \left[\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{AA^*}}{C_{A^*}} \right] \quad 12$$

En négligeant le coefficient croisé, c'est-à-dire les effets de corrélation on obtient :

$$D_{A^*} = k \frac{L_{AA}}{C_A} \quad 13$$

Comme la composition C_A est identique dans les équations [10] et [13], les coefficients L_{AA} le sont également ; il vient donc :

$$D_A = D_{A^*} \theta_A$$

Et pour D_B :

$$D_B = D_{B^*} \theta_B$$

Dans les dilués, $\theta_A = \theta_B \approx 1$ et on peut écrire :

$$D_A \approx D_{A^*} \quad \text{et} \quad D_B \approx D_{B^*}$$

ANNEXE III

FLUX D'ATOMES ET DE LACUNES CREEES PAR LES FORCES MOTRICES

1°) Equation d'Einstein

Considérons la distribution $W(X, \tau)$ qui donne la probabilité qu'un atome qui est à la position x au temps t soit à la position $x + X$ au temps $t + \tau$. Supposons que $W(X, \tau)$ ne dépend ni de x , ni de t , ce qui revient à supposer que les coefficients de diffusion et les forces motrices ne sont fonction ni de la position, ni du temps. La concentration des différents éléments qui migrent peut s'écrire :

$$C(x, t+\tau) = \sum_{\text{tous } X} C(x-X, t) W(X, \tau) \quad 1$$

Dans cette relation, la concentration à chaque position $x-X$ est multipliée par la probabilité $W(X, \tau)$ de déplacement vers la position x et le résultat est sommé sur toutes les valeurs de X . La variation de la concentration au cours du temps va être obtenue en prenant les développements de $C(x, t+\tau)$ et $C(x-X, t)$ au voisinage de $X = 0$ et $\tau = 0$.

$$C(x, t) + \tau \frac{\partial C}{\partial t} + \dots = \sum_{\text{tous } X} C(x, t) - X \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dots W(X, \tau) \quad 2$$

Au temps τ chaque atome doit être à une quelconque des positions X et par définition la somme des probabilités $W(X, \tau)$ sur tous les X doit être égale à l'unité. Ainsi :

$$\sum_{\text{tous } X} W(X, \tau) = 1 \quad 3$$

$$\sum_{\text{tous } X} X W(X, \tau) = \langle X \rangle \quad 4$$

Le signe $\langle \rangle$ indique une moyenne prise sur un grand nombre d'atomes. Nous utiliserons, ici, le déplacement atomique moyen $\langle X \rangle$ et le déplacement quadratique moyen $\langle X^2 \rangle$.

Pour τ très petit la relation [2] devient

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\langle X \rangle}{\tau} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 5$$

Dans un mouvement aléatoire $\langle X \rangle = 0$ et

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 6$$

Dans ces équations nous avons supposé le coefficient de diffusion et les forces motrices constants.

L'équation [6] a la forme de la seconde loi de Fick avec $\langle X^2 \rangle / 2\tau$ remplaçant le coefficient de diffusion D. Cela conduit à l'équation d'Einstein :

$$D = \lim_{\tau \text{ petit}} \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \quad 7$$

L'équation [7] est générale et la fonction $W(X, \tau)$ ne se rapporte pas seulement à une diffusion aléatoire.

2°) Expression du déplacement quadratique moyen $\langle X^2 \rangle$, du déplacement atomique moyen $\langle X \rangle$ et du flux J en présence de forces motrices.

Soit un traceur T et x_α l'abscisse des sites proches voisins de ce traceur. Supposons x_α égal $\pm a$ où les sauts $+a$ forme une classe de sauts équivalents et les sauts $-a$ une seconde classe de sauts équivalents. Nous pouvons ignorer les sauts $x_\alpha = 0$ et ne considérer que les deux types de sauts précédents. Soit Γ_R la fréquence des sauts de type $x_\alpha = +a$ et Γ_L celle des sauts de type $x_\alpha = -a$. Le nombre de chaque type de saut est y_R et y_L .

L'expression générale du saut quadratique moyen est :

$$\langle X^2 \rangle = \tau \sum_{j=1}^z \Gamma_j x_j^2 \quad 8$$

Dans le cas des sauts considérés ici on aura :

$$\langle X^2 \rangle = \left[y_R \Gamma_R^e a^2 + y_L \Gamma_L^e (-a)^2 \right] \tau \quad 9$$

l'indice e indique qu'il s'agit de fréquences effectives de saut.

$$\langle X^2 \rangle = a^2 (v_R^e + v_L^e) \tau \quad 10$$

$v_R^e = y_R \Gamma_R^e$ est la fréquence effective totale de saut vers la droite et v_L^e

celle vers la gauche.

Le déplacement atomique moyen va être :

$$\langle X \rangle = y_R \Gamma_R^e a + y_L \Gamma_L^a (-a) \tau \quad 11$$

$$\langle X \rangle = a (v_R^e - v_L^e) \tau \quad 12$$

En présence de forces motrices $v_R^e \neq v_L^e$ et $\langle X \rangle \neq 0$ tandis qu'en leur absence $v_R^e = v_L^e$ et $\langle X \rangle = 0$

La fréquence de saut $\omega_{\alpha T}$ d'échange d'une lacune en un site α avec le traceur peut s'écrire :

$$\omega_{\alpha T} = \omega_{\alpha T_0} (1 + F_{\alpha} x_{\alpha} / 2 kT) \quad 13$$

où $\omega_{\alpha T_0}$ est la valeur $\omega_{\alpha T}$ en l'absence de force motrice et F_{α} est la composante suivant l'axe des x de la force sur le traceur pendant son saut α . La fréquence totale de base vers la droite est :

$$v_R^b = v_{R_0}^b (1 + A) \quad 14$$

et vers la gauche :

$$v_L^b = v_{L_0}^b (1 - A) \quad 15$$

v_R^b et v_L^b sont les fréquences totales de base, $v_{R_0}^b$ et $v_{L_0}^b$ leurs valeurs en l'absence de forces motrices et avec $A = F_{\alpha} a / 2 kT$.

Soient Γ_{α}^b et v_{α}^b les fréquences de base de saut qui dépendent de la concentration d'équilibre $N_{v\alpha e}$ des lacunes au site α en l'absence de forces motrices. Ce sont des fréquences de saut en l'absence de tout effet de corrélation et de flux de lacunes. Les sauts de l'atome vers un site voisin α vont se faire avec la fréquence :

$$\Gamma_{\alpha}^b = \omega_{\alpha T} N_{v\alpha e} \quad 16$$

S'il y a y_{α} sites équivalents voisins du traceur et vers lesquels les sauts de type α peuvent se faire, la fréquence totale de base des sauts α va s'écrire :

$$v_{\alpha}^b = y_{\alpha} \Gamma_{\alpha}^b \quad 17$$

$$v_{\alpha}^b = \omega_{\alpha T} N_{v\alpha e} y_{\alpha} \quad 18$$

La fréquence effective totale des sauts α peut s'écrire :

$$v_{\alpha}^e = v_{\alpha}^b G_{\alpha} f_{\alpha} \quad 19$$

où f_{α} est un facteur de corrélation et G_{α} un facteur qui provient du flux de lacunes.

$$G_{\alpha} = \frac{v_{\pi\alpha}}{\omega_{\alpha\pi} \cdot N_{v\alpha e}} \quad 20$$

où $v_{\pi\alpha}$ est la fréquence de saut qui amène une nouvelle lacune en un site α proche voisin du traceur et $\omega_{\alpha\pi}$ celle des sauts qui éloigne la lacune des sites α . En l'absence de toute force motrice $G_{\alpha} = 1$ et en présence d'une force

$$G_R = 1 + B \quad 21$$

$$G_L = 1 - B \quad 22$$

Tandis que le terme A traduit l'effet direct des forces motrices, B indique leur effet indirect par l'intermédiaire du flux de lacunes.

$$B = 2 \varepsilon_1 \langle n_p \rangle \quad 23$$

où $\varepsilon_1 = F_1 a / 2kT$; F_1 est une force supposée constante qui agit sur l'atome et qui intervient dans les sauts qui n'impliquent pas le traceur. $\langle n_p \rangle$ est un facteur indépendant des forces motrices. MANNING (47a) a exprimé n_p ; dans les cubes faces centrés on a :

$$\langle n_p \rangle = \frac{3\omega_3 - 2\omega_1 + (\omega_4/\omega_3) (\omega_0 - \omega_4) 7 (1-F)}{4\omega_1 + 7 \omega_3 F} \quad 24$$

Les expressions de v_{α}^b et de G_{α} permettent, avec l'équation [19] de calculer $\langle X \rangle$ et $\langle X^2 \rangle$. Souvent $y_R = y_L$ et on peut supprimer les indices et prendre y dans les deux cas. Par exemple dans une diffusion normale au plan (100) dans un c.f.c ou dans un c.c., $y_R = y_L = 4$. On peut donc écrire :

$$v_{R0}^b = v_{L0}^b = y \Gamma^b$$

où Γ^b est la fréquence de base de saut vers un site proche voisin donné. L'équation [12] entraîne :

$$\langle X \rangle = 2ya \Gamma^b f (A + B) \tau \quad 25$$

et l'équation [10] :

$$\langle X^2 \rangle = 2ya^2 \Gamma^b f \tau \quad 26$$

Lorsque τ tend vers 0, le coefficient de diffusion D^* du traceur est donné par :

$$D^* = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} = y a^2 \Gamma^b f \quad 27$$

On aura donc :

$$\langle X \rangle = 2 D^* \tau a^{-1} (A + B) \quad 28$$

A l'aide de l'équation [5] et de la relation de continuité $\partial C / \partial t = - \partial J / \partial x$ on obtient :

$$J = 2 C D^* a^{-1} (A + B) - D^* \frac{\partial C}{\partial x} \quad 29$$

Lorsque le coefficient de diffusion n'est pas constant mais dépend de la position, l'équation [5] devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C \langle X \rangle}{\tau} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C \langle X^2 \rangle}{2\tau} \right) \right] \quad 30$$

La relation de continuité entraîne :

$$J = C \frac{\langle X \rangle}{\tau} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C \langle X^2 \rangle}{2\tau} \right]$$

Pour τ petit

$$\frac{\langle X \rangle}{\tau} = \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial \tau} = \langle v \rangle$$

et

$$J = C \langle v \rangle - D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) - C \left(\frac{\partial D}{\partial x} \right)$$

Dans le cas général, pour des atomes d'espèce i on a :

$$\langle v \rangle = D_i^* \left[\frac{\partial \text{Log } D_i^*}{\partial x} + 2 a^{-1} (\epsilon_i + B) \right]$$

où ϵ_i est l'ensemble des forces motrices qui agissent sur l'atome i .

ANNEXE IV

VARIATION DES FACTEURS THERMODYNAMIQUES EN FONCTION DES FRACTIONS ATOMIQUES

Soit un système constitué par un nombre quelconque de phases α, β, \dots pouvant renfermer un nombre quelconque de constituants $1, 2, \dots, i, \dots$ soient $n_i^\alpha, n_i^\beta, \dots$ les nombres de moles de chacun des constituants présents dans chacune des phases. On peut écrire pour chaque phase l'expression générale de la variation d'enthalpie libre, soit :

$$dG^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial P}\right) dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad 1$$

$$dG^\beta = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial P}\right) dP + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad 2$$

et pour l'ensemble du système :

$$dG = \sum_\alpha dG^\alpha \quad 3$$

On suppose que toutes les phases sont à la même température et à la même pression. Les conditions d'équilibre physico-chimique sont obtenues en écrivant que tout processus d'échange de matière est nécessairement réversible. Supposons qu'à température et à pression constantes, une quantité dn_i de l'espèce i passe de la phase α à la phase β , sans aucun autre changement dans la composition des phases. Nous déduisons des trois relations précédentes :

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad 4$$

$$dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad 5$$

$$dG = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad 6$$

La condition de réversibilité donc d'équilibre est :

$$dT = 0 \quad dP = 0 \quad dG = 0$$

soit donc :

$$\mu_i^\beta dn_i^\alpha + \mu_i^\alpha dn_i^\beta = 0 \quad 7$$

Or les variations dn_i^α et dn_i^β sont telles que :

$$dn_i^\beta = - dn_i^\alpha = dn_i \quad 8$$

La conditions (7) devient :

$$(\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i = 0$$

Soit

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{puisque } dn_i = 0 \quad 9$$

Pour que les deux phases soient en équilibre il faut donc que le constituant i ait mêmes potentiels chimiques dans ces deux phases. On peut raisonner de même sur tout autre phase sur tout autre constituant. Il en résulte que, dans tout système hétérogène en équilibre physico-chimique, un constituant donné a même potentiel chimique dans toutes les phases.

Considérons maintenant le cas où deux phases quelconques ne sont pas en équilibre en ce qui concerne un constituant déterminé i et recherchons la condition pour que ce constituant puisse passer spontanément de l'une des phases α à l'autre phase β . Supposons qu'une quantité dn_i de l'espèce i passe de la phase α à la phase β , à température et pression constantes, sans aucun autre changement dans les compositions des autres phases. La condition de tout processus naturel à température et pression constantes est :

$$dT = 0 \quad dP = 0 \quad dG < 0$$

En utilisant les relations 4 à 7 on obtient :

$$\mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta < 0 \quad 10$$

et avec 8 :

$$(\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i < 0$$

Comme dn_i est positif, on aboutit à :

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta \quad 11$$

Donc pour qu'une substance puisse passer spontanément d'une phase α à une phase β , il faut que son potentiel chimique soit plus grand dans la phase α que dans la phase β . De ce résultat on peut tirer la conséquence suivante : Le potentiel chimique de tout constituant dans toute phase stable qui en renferme plusieurs va nécessairement croissant quand on rajoute de ce constituant à température et pression constantes.

Imaginons en effet le cas limite de deux phases en tous points identiques, si ce n'est que la phase α renferme un peu plus du constituant i que la phase β , l'excès étant égal à δn_i . La condition de stabilité se traduit par le passage nécessaire du constituant i de la phase α à la phase β jusqu'à égalisation des compositions. On doit donc avoir :

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta > 0 \quad 12$$

Or ici :

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \cdot \delta n_i \quad 13$$

La condition 12 devient :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \cdot \delta n_i > 0 \quad 14$$

Et puisqu'on suppose δn_i positif, on a :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} > 0 \quad 15$$

Le potentiel chimique du constituant i dans la phase renfermant plusieurs constituants augmente nécessairement par addition de ce constituant. Un raisonnement analogue montre que le potentiel chimique diminue par soustraction du constituant i

Considérons maintenant le potentiel chimique sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \text{ Log } \gamma_i N_i \quad 16$$

où γ_i est le coefficient d'activité et N_i la fraction atomique du constituant i

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} = kT \left(\frac{1}{N_i} \frac{\partial \text{Log } \gamma_i}{\partial \text{Log } N_i} + \frac{1}{N_i} \right) \quad 17$$

μ_i augmente lorsque N_i augmente et $\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}$ est positif ; on peut donc écrire :

$$\frac{1}{N_i} \frac{\partial \text{Log } \gamma_i}{\partial \text{Log } N_i} > - \frac{1}{N_i}$$

On déduit de cette relation que lorsque N_i augmente $\frac{\partial \text{Log } \gamma_i}{\partial \text{Log } N_i}$ augmente aussi

Inversement lorsque N_i diminue,

$$\frac{1}{N_i} \frac{\partial \text{Log } \gamma_i}{\partial \text{Log } N_i} < - \frac{1}{N_i}$$

On en déduit que $\frac{\partial \text{Log } \gamma_i}{\partial \text{Log } N_i}$ diminue avec N_i .

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - GUILLOT, J. et GRILHE J., Scripta Met 6, 81 (1972).
- 2 - DANKOU, A., GUILLOT J. et GRILHE J., Scripta Met. 10, 515 (1976).
- 3 - NETCHAEV J.S., J. Nucl. Mat. 69 et 70, 741 (1978).
- 4 - RIVAUD G., RIVIERE J.P. et GRILHE J., Scripta Met. 6, 65-70 (1972).
- 5 - KINO I., KABEMOTO S., et YOSHIDA S., J. Phys. Soc. Japan 18, Suppl. III, 98 (1963).
- 6 - COTTRELL, A.H., et BILBY B.A., Proc. Phys. Soc. Lond. 62, 49 (1949).
- 7 - BULLOUGH, R. et HARDY J.R., Phil. Mag., 17, 833 (1968).
- 8 - DAVENPORT, E.S. et BAIN E.C., Trans. Amer. Soc. Metals, 23, 1047 (1935).
- 9 - HARPER, S., Phys. Rev. 83, 709, (1951).
- 10 - THOMAS, W.R. et LEAK G.M., J. Iron and Steel Inst. 180, 155 (1955).
- 11 - OSTERTAG, E. et QUERE Y., Phys. Lett. 24 A, 213 (1967).
- 12 - WINTENBERGER, M. (a) Thèse Univ. de Paris (1958).
(b) Acta Met 7, 549, (1959).
- 13 - BALLUFFI, R.W. et SEIDMAN, D.N., Phil. Mag 17, 843, (1968).
- 14 - HAM, F.S., J. Appl. Phys. 30, 915 (1959).
- 15 - BULLOUGH, R. et NEWMAN, R.C. (a) Proc. R. Soc. A. 266, 209 (1962).
(b) Rep. Prog. Phys. 33, 101 (1970).
- 16 - BIRNBAUM, H.K., EYRE B.L. et DROTNING, W., 847 (1970).
- 17 - DAMASK, A.C. et DIENES, G.J., Points defects in metals, Gordon and Breach, Sciences publishers, (1963).
- 18 - BLANDIN, A. et FRIEDEL, J., Acta Met. 8, 6, 384 (1968).
- 19 - CUDDY, L.J., Acta Met. 16, 23 (1968).
- 20 - IKEUCHI, K., FURUKAWA, K. et TAKAMURA, J. J. Nuclear Materials 6, 9 et 70 676-677 (1978).
- 21 - DAMASK, A.C. et DIENES, G.J., Points Defects in Metals, Gordon Breach, Sciences publishers, (1963).
- 22 - RIVIERE, J.P. et GRILHE J., (a) Phys. Stat. Sol. 25, 429, 1974.
- 23 - PORTEVIN, A. et LE CHATELIER, F. C.R.Ac. Sc., 176, 507, 1923.
- 24 - CAISSO, J. - Thèse Univ. de Poitiers T. 31 (1958).
- 25 - RUSSEL, B., Phil. Mag. 8, 615, (1963).
- 26 - CHARNOCH, W., Phil. Mag. 18, 89 (1968).
- 27 - SLEESWYK, A.W. Acta. Met. 8, 130 (1960).
- 28 - BONISZEWSKI, T. et SMITH, G.C. Acta Met. 11, 165 (1963).
- 29 - GUILLOT, J., Thèse Université de Poitiers (1971).
- 30 - COTTRELL, A.H. "Dislocations and Plastic Flow in Crystals", Oxford

- 31 - FRIEDEL, J. "Dislocations" Pergamon Press p. 136, p. 388, 405, 273 (1964).
- 32 - MERZ, D., Thèse Univ. Stanford T. 31 (1967).
- 33 - COMBETTE, P., et GRILHE J., Rev. Metall. 78, 491 (1970).
- 34 - CARTRAUD, M., DANKOU, A., GUILLOT J. et GRILHE, J., J. Scripta Met. 7, 1245, (1973).
- 35 - BRADSHAW, F.J., et PEARSON, S., Phil. Mag. 2, 570 (1957).
- 36 - PANSERI, C. et FEDERICH, T. a) Phil. Mag. 3, 1223 (1958).
b) Acta Met. 8, 217 (1960).
- 37 - DIMITROV, C. et DIMITROV, O., Phys. Stat. Sol. 34, 545 (1969).
- 38 - LAZARUS, D. a) Phy. Rev. 93, 973 (1954).
b) "Impurities and Imperfections", A.S.M. Seminar (1955).
- 39 - LE CLAIRE, A.D., Phil. Mag. 7, 141 (1962).
- 40 - LIDIARD, A.B. Phil. Mag. 5, 1171 (1960).
- 41 - HOWARD, R.E. et MANNING, J.R. (a) Phys. Rev. 154, N°3, 561 (1967).
- 42 - ADDA, Y. et PHILIBERT, J. " La diffusion dans les solides"
Presses Universitaires de France (1966).
a) T.1 p. 328
b) T.1 p. 548.
- 43 - KIMURA, H., KIMURA, A. et HASIGUTI, R.K., Acta Met. 10, 607 (1962).
- 44 - HOWARD, R.E., et LIDIARD A.B., Rep. on Prog. in Phys. vol. 27, 161 (1964).
- 45 - LIMOGE, Y., Thèse Univ. Paris-Sud. (1976).
- 46 - HO. P.S., Phys. Rev. B. 10, 8, 4534 (1973).
- 47 - MANNING, J.R. (a) Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals. Van Nostrand, Princeton, N.Y. 1968.
(b) Phys. Rev. A, 136, 1758 (1964).
- 48 - ANTHONY, T.R.
(a) Acta Met. 17, 603, (1969).
(b) Acta Met. 18, 307 (1970).
(c) J. Appl. Phys. 41, N° 10, 3969 (1970).
- 49 - SEITZ, F. Disc. Faraday Soc. 5, 271 (1949).
- 50 - ERGINSOY, C., VINEYARD, G.H. et ENGLERT, A. Phys. Rev. 133, 595 (1964).
- 51 - BRINGMAN, J.A. Am. J. Phys. 24, 246 (1956).
- 52 - SEITZ et KOEHLER, J.S. Solid. State. Phys., Vol 2, Academic Press (1956).
- 53 - JOUSSET, J.C. et LORENZELLI, N., J. de Phys., C5, 34, 105 (1973).
- 54 - JOUSSET, J.C., MORY, J. et QUILLOCO, J.J. 35 - L 229 (1974).
- 55 - RIVIERE, J.P., Thèse Univ. de Poitiers (1975).
- 56 - LANORE, J.M. a) Radiation Effects vol. 22, 153 (1974).
b) Rapport Serma/s N° 121.
- 57 - GLOWINSKI, L.D., LANORE, J.M., FICHE C., ADDA, Y., Journal of Nuclear Materials 61, 41 (1976).

- 58 - BAKKER, H., STOLWIJK, N.A., VANDER MEIJ, L. et ZUURENDONK, T.J.
Nucl. Metall. 20, 96, (1976).
- 59 - MANNING, J.R., Nucl. Metall. vol.20, 109 (1976).
- 60 - MURCH, G.E. et THORN, R.J., Phil. Mag. A, vol. 38, 2, 125 (1978).
- 61 - PETERSON, N.L. et ROTHMAN, S.J., Phys. Rev. B.1, 3264 (1970).
- 62 - QUEKE, Y., Défauts Ponctuels dans les métaux. Masson et Cie, Paris (1967).
- a. p. 186.
b. p. 158.
c. p. 161.
d. p. 147.
- 63 - SEITZ, F. Advances in Physics, 1, 43 (1952).
- 64 - MOTT, N.F., Phil. Mag. 43, 1151, (1952) ; 44, 187, (1953).
- 65 - VÖHRINGER, O. et MACHERAUCH, E. - Z. Metallk, 58, 317.
- 66 - MC. CORMICK, P.G. Acta Met. 20, 351 (1972).