



**HAL**  
open science

# DIFFUSION INTERGRANULAIRE.LA DIFFUSION INTERGRANULAIRE

G. Martin, B. Perrailon

► **To cite this version:**

G. Martin, B. Perrailon. DIFFUSION INTERGRANULAIRE.LA DIFFUSION INTERGRANULAIRE. Journal de Physique Colloques, 1975, 36 (C4), pp.C4-165-C4-190. 10.1051/jphyscol:1975418 . jpa-00216323

**HAL Id: jpa-00216323**

**<https://hal.science/jpa-00216323>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## LA DIFFUSION INTERGRANULAIRE

G. MARTIN et B. PERRAILLON

SRMP, Saclay, BP 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

**Résumé.** — On donne une revue critique des modèles de diffusion intergranulaire. Les progrès récents des méthodes de mesure de ces coefficients sont résumés. Les principaux résultats sont présentés ainsi que les théories qu'ils ont suggérées. Une compilation des résultats publiés figure en annexe.

**Abstract.** — A critical review of the grain boundary diffusion models is presented. Recent progress in experimental techniques are summarized. The main results and the theories which they have suggested are presented. A compilation of the published results is given in appendix.

1. **Historique et présentation.** — C'est en 1927 que la diffusion intergranulaire s'est imposée aux métallurgistes comme un phénomène digne de recherches. Clausing [1] remarqua que la vitesse de pénétration du thorium dans le tungstène polycristallin (utilisé comme filaments de lampes à incandescence) augmente lorsque la taille des grains diminue. L'importance pratique exceptionnelle de la diffusion intergranulaire en métallurgie a depuis cette époque suscité un travail de recherche très abondant.

Les études qui suivirent la découverte de Clausing sont restées qualitatives : on étudiait l'effet de la taille des grains et de la durée du traitement de diffusion sur la pénétration de divers éléments dans les polycristaux.

Les années 1950/51 ont marqué une étape décisive pour les études de diffusion intergranulaire. Tout d'abord Barnes [2] puis Schmoluchowski et ses collaborateurs [3] observèrent, grâce à des attaques micrographiques appropriées, la pénétration préférentielle de divers éléments le long de joints de grains du cuivre ou du nickel. L'utilisation des radio-traceurs [4] permit aussi de montrer que la pénétration d'une impureté le long d'un joint de grains est un phénomène anisotrope : cette pénétration dépend de la direction de propagation dans le joint. La figure 1 rappelle ce résultat historique qui montrait l'intérêt potentiel des études de diffusion intergranulaire dans les recherches sur la structure de cœur des joints de grains.

Enfin, c'est encore en 1951 que Fisher [5] propose son modèle de diffusion intergranulaire qui offre à la fois une définition du coefficient de diffusion intergranulaire et une méthode de mesure de ce coefficient. Le phénomène de diffusion intergranulaire est dès lors caractérisé par un paramètre intrinsèque du joint de grain : le coefficient de diffusion intergranulaire.

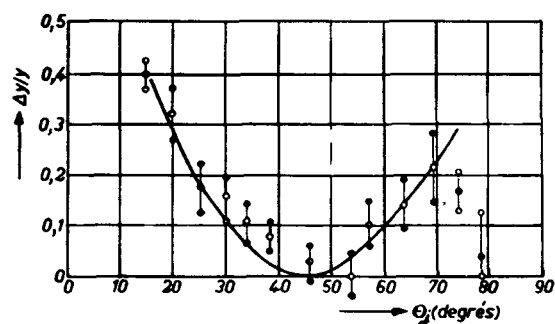
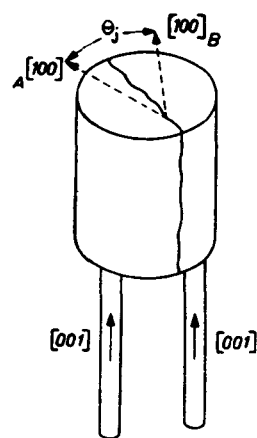


FIG. 1. — Différence relative des pénétrations intergranulaires parallèle et perpendiculaire à l'axe de flexion [001] · Ag<sup>110</sup> dans Cu [4].

Depuis cette date, la quasi-totalité des études quantitatives a consisté à mesurer ces coefficients dans divers matériaux, pour divers éléments et diverses géométries.

Le modèle de Fisher soulève, dans son principe même, de nombreuses questions laissées sans réponses jusqu'à ces dernières années. Il est passé pour ainsi dire dans les mœurs des métallurgistes auxquels il a certes rendu de grands services, mais ses limitations propres, qui ont été ignorées, ont

entretenu une certaine confusion dans le domaine. C'est pourquoi nous consacrerons tout le paragraphe suivant à l'étude des modèles de diffusion intergranulaire (le modèle de Fisher et ses nouveaux concurrents). Nous signalerons ensuite les progrès récents des techniques d'étude de la diffusion intergranulaire et consacrerons la dernière partie aux résultats marquants qui permettent de donner les principales caractéristiques de ce phénomène. Les principaux articles de revue de ce phénomène sont ceux de Adda et Philibert [6], Gibbs et Harris [7], Hässner [8] et Gleiter et Chalmers [9].

**2. Les modèles de diffusion intergranulaire.** — On ne peut pas caractériser quantitativement la pénétration rapide d'un élément le long d'un joint de grain en absence d'un *modèle de diffusion intergranulaire*. Il existe en fait plusieurs modèles ; mais le seul utilisé jusqu'à ce jour, par les métallurgistes est le modèle proposé par Fisher [5]. Ce modèle est utilisé tant pour les études de diffusion intergranulaire que pour décrire la contribution de ce phénomène à divers processus métallurgiques tels que le fluage, le frittage, la coalescence, etc... Nous rappellerons successivement les bases de ce modèle, les extensions récentes, et signalerons les modèles concurrents.

**2.1 LE MODÈLE DE FISHER.** — **2.1.1 Principe.** — Pour Fisher [5] on peut représenter la diffusion intergranulaire comme un transport de matière dans une tranche d'épaisseur non nulle ( $= 2a$ ), immergée dans la matrice (Fig. 2). A l'intérieur de cette tranche, on admet qu'il y a, dans la direction du joint, proportionnalité entre le flux de l'espèce diffusante  $J_y$  et le gradient de concentration  $\partial C_j / \partial y$ . Le coefficient de proportionnalité est au signe près *le coefficient de diffusion intergranulaire*.

$$D_j = - \frac{J_y}{\partial C_j / \partial y}. \quad (1)$$

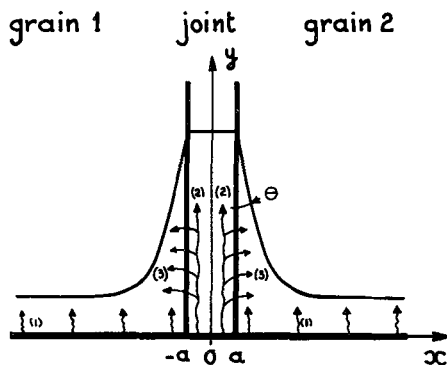


FIG. 2. — Modèle de bicristal utilisé par Fisher.

Comme on le voit, ce modèle introduit un paramètre ad hoc, l'épaisseur du joint, qui gênera terriblement l'interprétation des résultats des études de diffusion intergranulaire.

Il est frappant de remarquer qu'à l'époque même où les études de diffusion intergranulaire montraient le rôle déterminant de la structure du joint sur la vitesse de diffusion intergranulaire [4], le modèle qui devait permettre de quantifier ces études faisait abstraction de la structure de cœur du joint en le remplaçant par une pâte homogène définie par une grandeur inaccessible à l'expérience : son épaisseur. Mais c'est la simplicité de ce modèle qui en a fait le succès.

Une fois admis le modèle de bicristal représenté sur la figure 2, il reste, pour décrire la diffusion intergranulaire, à poser correctement les équations régissant la concentration d'élément diffusant dans ce système, c'est-à-dire à établir les bilans de matière en tout point du bicristal.

**2.1.2 Bilans de matière.** — En volume la concentration de l'espèce diffusante est régie par la deuxième loi de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_v \nabla^2 C \quad |x| > a \quad (2)$$

où  $D_v$  est le coefficient de diffusion en volume.

Dans le joint, la variation dans le temps de la concentration à une profondeur ( $y$ ) donnée a deux causes possibles :

— la divergence du flux dans la direction du joint soit d'après (1) ;

$$D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2}$$

— les échanges entre le joint et la matrice à travers les surfaces  $|x| = a$ , soit :

$$\frac{D_v}{a} \frac{\partial C}{\partial x} \quad |x| = a$$

d'où :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} + \frac{D_v}{a} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{|x|=a} \quad (3)$$

Comme on le voit, l'éq. (3) suppose que la concentration dans le joint est uniforme dans la direction normale au joint ( $ox$  Fig. 2). L'éq. (3) n'est justifiée que si l'épaisseur du joint est faible et si la fréquence de saut des atomes dans la direction  $x$  est élevée. Lorsque ce n'est pas le cas, Mimkes [10, 11] a remplacé l'éq. (3) par la seconde équation de Fick (2) et une condition de continuité de la composante normale du flux aux limites  $|x| = a$ . D'après ces auteurs, ces équations sont

plus réalistes que l'éq. (3) pour décrire la diffusion intergranulaire dans les oxydes ou les cristaux ioniques où la zone de diffusion rapide au voisinage du joint peut être élargie par la charge d'espace ou par divers types de ségrégations ou d'accidents de stœchiométrie.

Une fois établies les éq. (2) et (3), un problème délicat reste encore posé : celui du raccordement des fonctions  $C_j$  et  $C_v$  à la frontière  $|x| = a$  entre le joint et le volume.

2.1.3 Raccordement des concentrations entre le joint et le volume. — Plusieurs cas se présentent :

a) Autodiffusion dans un corps pur : il est naturel d'admettre l'égalité des concentrations au joint et en volume près du joint :

$$C_j = C_v \quad |x| = a \quad (4a)$$

b) Hétérodiffusion dans un corps pur : on admet depuis la suggestion de Queisser *et al.* [12] que pendant le traitement de diffusion, les concentrations dans le joint et dans la matrice au contact du joint, s'ajustent à leur rapport d'équilibre [12, 13, 14].

$$\frac{C_j}{C_v} = \left( \frac{C_j}{C_v} \right)_{\text{équilibre}} = k \quad |x| = a. \quad (4b)$$

Cette hypothèse est raisonnable pour les métaux où l'interaction impureté-joint de grain est à courte portée. Benoist et Martin [15] en ont prouvé rigoureusement la validité dans le cas d'une isotherme d'adsorption intergranulaire de Henry, c'est-à-dire lorsque le facteur  $k$  de (4b) est indépendant de la concentration. Notons que c'est le seul type d'isotherme d'adsorption pour lequel on sait résoudre les équations de la diffusion intergranulaire.

c) Autodiffusion aux joints de grains d'alliages concentrés : Le problème n'a, à notre connaissance, jamais été discuté en détail. Mais la situation est, à notre avis, identique à celle de l'autodiffusion dans les limites de phase pour laquelle nous venons de publier une solution [16]. Il faut d'après [16] adopter une condition à la limite  $|x| = a$  qui ressemble à (4b)

$$\frac{C_j^*}{C_v^*} = \left( \frac{C_j}{C_v} \right)_{\text{équilibre}} = k \quad |x| = a \quad (4c)$$

où  $C_j^*$  et  $C_v^*$  sont les concentrations au joint et en volume du traceur diffusant et  $C_j$  et  $C_v$  ces mêmes concentrations pour le constituant de l'alliage de même nature chimique que le traceur.

Notons que cette précaution n'a pas été prise par les expérimentateurs.

2.1.4 Solutions des équations de la diffusion intergranulaire en milieu semi-infini. — Lorsque l'échantillon est épais, le traceur déposé initiale-

ment à la surface  $y = 0$  (Fig. 2) ne peut pas atteindre la deuxième face de l'échantillon pendant la durée ( $t$ ) du traitement de diffusion. On peut donc prévoir la concentration du traceur en tout point de l'échantillon en résolvant le système (2) (3) (4) dans un milieu semi-infini ( $y > 0$ ).

Il existe trois solutions de ce type :

— Une solution approchée, due à Fisher [5] s'appliquant au cas où la concentration à la surface  $y = 0$  est constante. On fait les approximations suivantes : la concentration au joint de grain est indépendante du temps et la diffusion en volume, loin de la surface de dépôt ( $y = 0$ ) n'a lieu que dans la direction perpendiculaire au joint.

— La solution exacte due à Whipple [17] s'appliquant au cas où la concentration à la surface  $y = 0$  est constante. Le lecteur désireux de rétablir la solution de Whipple trouvera dans [18] de précieuses indications.

— La solution exacte due à Suzuoka [19-20] traitant du cas où une quantité finie d'élément diffusant a été déposée à la surface  $y = 0$ .

Ces trois solutions donnent l'expression de la concentration en tout point après un temps de diffusion  $t$ , en fonction des paramètres suivants (Fig. 2).

$$\xi = \frac{x - a}{\sqrt{D_v t}}, \quad \eta = \frac{y}{\sqrt{D_v t}}$$

$$\beta = \frac{D_j}{D_v} \frac{ka}{\sqrt{D_v t}} \quad (5)$$

où  $k$  est défini par les relations (4). Ces solutions sont du type :

$$c(x, y, t) = f_i(\xi, \eta, \beta) \quad (6)$$

où  $i$  dépend naturellement de la solution choisie (Fisher, Whipple ou Suzuoka).

Le paramètre  $\beta$  caractérise donc entièrement la forme des profils de concentration dans le bicristal. La figure 3 schématise la signification pratique de  $\beta$ . C'est ce paramètre que l'on mesure expérimentalement en comparant le profil de concentration expérimental  $c(x, y, t)$  au profil prévu  $f_i(\xi, \eta, \beta)$ .

Puisque les trois solutions s'expriment par des fonctions différentes ( $f_F, f_W, f_S$ ) des mêmes paramètres ( $\eta, \xi, \beta$ ) on déduira d'un profil expérimental

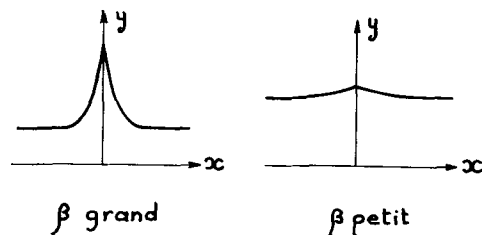


FIG. 3. — Signification pratique du paramètre  $\beta$ .

donné  $C(x, y, t)$ , une valeur du paramètre  $\beta$  qui dépendra de la solution choisie. C'est ce qui complique la comparaison des résultats publiés dans la littérature.

Malheureusement seule la solution approchée de Fisher a une expression analytique simple :

$$f_F \equiv C_0 \operatorname{erfc} \frac{\xi}{2} \exp - \pi^{-1/4} \eta \beta^{-1/2} \quad (7)$$

où  $C_0$  est la concentration à la surface  $y = 0$ .

Les solutions exactes de Whipple ou de Suzuoka se présentent sous forme d'intégrales. On doit donc pour s'en servir construire des tables de valeurs numériques de ces solutions, et comparer les concentrations mesurées aux valeurs calculées. Le tableau I groupe les références des tables déjà publiées, et comme nous le verrons au paragraphe suivant, quelques formes analytiques simples ont été obtenues par ajustage numérique sur ces valeurs.

2.1.5 *Utilisation de ces solutions.* — Pratiquement, la comparaison entre concentrations mesurées et calculées se fait par l'une des trois méthodes suivantes :

— l'étude du profil de pénétration le long du joint,  $C(o, y, t)$ .

— l'étude de la forme des lignes d'isoconcentration au voisinage du joint,

— l'étude de la variation avec ( $y$ ) de la quantité de traceur  $\bar{C}_{II}$  apportée à la profondeur  $y$  dans une tranche parallèle à la surface de dépôt.

Les deux premières méthodes nécessitent des mesures locales de la concentration dans le plan  $xy$  (Fig. 2). On utilise soit une attaque macrographique qui révèle une *ligne* d'isoconcentration [6, 27, 28] soit l'autoradiographie du plan  $xy$  et la mesure du noircissement de l'émulsion [29] soit l'analyse ponctuelle du plan  $xy$  à l'aide d'une microsonde électronique de Castaing [27, 28, 30-32]. Il n'est pas exclu que les développements actuels de l'analyse quantitative des images obtenues par émission ionique secondaire permettent d'utiliser un jour les analyseurs ioniques dans les études quantitatives de diffusion intergranulaire [146].

La dernière méthode, quant à elle, fait appel aux mêmes techniques de radiotraceurs que les études de diffusion en volume [6] (sectionnement, méthode de Gruzin...).

Une fois connue la répartition du traceur dans l'échantillon, quelle solution employer pour en déduire une valeur de  $\beta$  ?

TABLEAU I

Références des valeurs numériques des solutions de Whipple ou Suzuoka

- (1) Les notations sont définies en 2.1
- (2) W = solution de Whipple  
S = solution de Suzuoka
- (3) G = Graphique  
T = Table de valeurs numériques
- (4)  $\eta_2$  mesure la hauteur réduite du pic du profil d'isoconcentration  $C$  (cf. [24])

Résultat (1)	Solution (2)	Présentation (3)	Domaine de variation des paramètres		Réf.
Profils iso-concentration	W	G	$\beta = 0,1, 1, 10$	$\eta \leq 6$	[17]
	—	—	$\beta = 5, 20, 40$	$C/C_0 \geq 0,002$	[22]
$\operatorname{tg} \theta(\beta, C/C_0)$	W	G	$\beta \leq 10$	$C/C_0 = 0,6$	[17]
	—	—	$\beta \leq 50$	$C/C_0 \geq 0,005$	[22]
$\operatorname{cotg} \theta(\beta, \eta)$	W et S	T	$0,1 \leq \beta \leq 10^3$	$\eta \leq 25$	[14]
	W	G	$1 \leq \beta \leq 100$	$C/C_0 \geq 10^{-3}$	[21]
$\theta(\beta, C/C_0)$	W	G	$0,1 \leq \beta \leq 10$	$C/C_0 \geq 2 \times 10^{-4}$	[25]
	W	G	$\beta = 0,1, 10, 100$ ; $\eta \beta^{-1/2} \leq 8$ ; $C/C_0 \geq 10^{-4}$		[21]
$C(0, \eta, \beta)$	W	T	$1 \leq \beta \leq 50$	$C/C_0 \geq 10^{-4}$	[22]
—	W	G	$0,01 \leq \beta \leq 10^3$ ; $1 \leq \eta \leq 10^3$ ; $C/C_0 \geq 10^{-7}$		[23]
—	W	T	$0,1 \leq \beta \leq 5$	$2 \leq \eta \leq 7$	[24]
—	W	T	$0,1 \leq \beta \leq 10^3$	$C/C_0 \geq 10^{-8}$	[14]
$\sqrt{Dt} \times C(0, \eta, \beta)$	S	T	$0,1 \leq \beta \leq 10^3$	$\eta \leq 500$	[14]
$\bar{C}_{II}(\eta, \beta)$	W	T	$1 \leq \beta \leq 50$	$C/C_0 \geq 2 \times 10^{-3}$	[22]
—	S	T	$2 \leq 2\beta \leq 30$	$\eta \leq 18$	[19b]
—	S	T	$1 \leq \beta \leq 10^3$	$\eta \beta^{-1/2} \leq 10$	[20]
$\partial \operatorname{Ln} \bar{C}_{II} / \partial (\eta \beta^{-1/2})$	S	T + G	$1 \leq \beta \leq 10^3$	$\eta \beta^{-1/2} \leq 10$	[20]
$\partial \operatorname{Ln} \bar{C}_{II} / \partial \eta$	W	T	$1 \leq \beta \leq 10^3$	$\eta \leq 32$	[26]
$\beta(C, \eta_2)$ (4)	W	G	$0,3 \leq \beta \leq 20$	$C/C_0 \geq 0,000 2$	[25]

La réponse n'est pas simple, car d'une part il est établi que la solution de Fisher sous-évalue en général le coefficient de diffusion intergranulaire [21], et d'autre part la concentration dans le plan  $y = 0$  a un comportement intermédiaire entre la concentration constante supposée par Whipple et la source instantanée utilisée par Suzuoka. En effet la couche de traceur déposée s'appauvrit toujours un peu au niveau du joint, mais elle est régénérée par diffusion superficielle dans le plan  $y = 0$ , c'est-à-dire plus rapidement que ne le suppose Suzuoka.

Il est donc essentiel de comparer *a priori* les résultats donnés par les diverses solutions suivant la méthode utilisée.

a) *Méthode de la concentration moyenne.* — Une discussion détaillée a été donnée par Le Claire [21] et complétée par Canon et Stark [23]. Elle se résume ainsi :

— Si toutes les valeurs de  $\beta$  mesurées sont supérieures à 5, la méthode de Fisher donne des coefficients de diffusion qui sont dans un rapport constant au vrai coefficient.

$$D_j \text{ vrai} = \alpha D_j \text{ Fisher} \quad (8)$$

$\alpha = 1,5$  à  $2,7$  suivant le domaine de concentrations étudié ; pour  $\beta < 5$ ,  $\alpha$  dépend de  $\beta$ .

La solution de Fisher donne d'après (7)

$$2kaD_j = \left( \frac{\partial \text{Ln} \bar{C}_{II}}{\partial y} \right)^{-2} \sqrt{\frac{4D_v}{t}} \times 0,564. \quad (9)$$

Pour  $\beta$  grand ( $> 5$ ) et  $\eta > 1$ , un ajustage numérique des solutions de Whipple et Suzuoka montre que :

d'après Suzuoka

$$2kaD_j = \left( \frac{\partial \text{Ln} \bar{C}_{II}}{\partial y^{6/5}} \right)^{-\frac{5}{3}} \sqrt{\frac{4D_v}{t}} \times \beta^{0,013} \times 0,578 \quad (10)$$

d'après Whipple

$$2kaD_j = \left( \frac{\partial \text{Ln} \bar{C}_{II}}{\partial y^{6/5}} \right)^{-\frac{5}{3}} \sqrt{\frac{4D_v}{t}} \times 0,661. \quad (11)$$

Comme le montrent (10) et (11) la solution de Whipple donne des résultats très proches de la solution de Suzuoka. Ceci est une particularité de la méthode de la concentration moyenne qui en fait la méthode de mesure la plus sûre.

Il faut noter que les expressions (10) et (11) ont été obtenues par ajustages numériques [20, 21] dans un domaine limité de valeurs des paramètres  $\eta$  et  $\beta$ . En particulier pour de très fortes valeurs de ces paramètres il y a lieu de vérifier la validité de ces relations.

b) *Forme des courbes d'isoconcentration.* — L'angle  $\theta$  que fait une courbe d'isoconcentration avec le joint est donné par :

$$\cotg \theta = \left( \frac{\partial C}{\partial \xi} / \frac{\partial C}{\partial \eta} \right)_{\xi \rightarrow 0}. \quad (12)$$

D'après Fisher, cet angle est indépendant de la pénétration  $\eta$

$$\cotg \theta_{\text{Fisher}} = \pi^{-1/4} \beta^{1/2}. \quad (13)$$

La figure 4 montre les valeurs calculées de  $\cotg \theta$  pour la solution de Whipple et la solution de Suzuoka [14]. Comme on le voit, l'allure des profils d'équiconcentration dépend beaucoup de la condition à la limite  $y = 0$ . Dans le cas d'un dépôt mince (Suzuoka), il y a appauvrissement de la surface au voisinage du joint, ce qui entraîne un changement de signe de  $\cotg \theta$  (les courbes isoconcentration pointent vers la surface plutôt que vers l'intérieur du bicristal). Un tel effet a été observé par plusieurs chercheurs [27, 29-31].

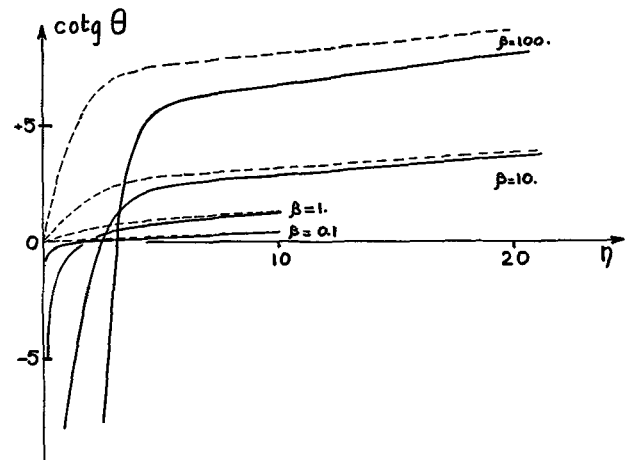


FIG. 4. — Angle d'ouverture des contours isoconcentration ( $\theta$ ) en fonction de la profondeur réduite, le long du joint de grain [14] :

----- solution de Whipple,  
 ——— solution de Suzuoka.

c) *Profil de pénétration le long du joint.* — La figure 5 représente la variation  $C(o, y, t)$  en fonction de la profondeur réduite  $\eta\beta^{-1/2}$  telle que la prévoient les solutions de Fisher, Whipple et Suzuoka [14]. Comme on le voit, les solutions de Whipple et Suzuoka ne se raccordent qu'aux très faibles concentrations relatives.

En résumé : la méthode de la concentration moyenne est la moins sensible à la condition à la surface de l'échantillon.

— Les méthodes discutées ici ne permettent de mesurer que le paramètre  $\beta$  donné en (5), c'est-à-dire le produit  $2kaD_j$  ; si on connaît le coefficient de diffusion en volume. Il a été suggéré [14] que pour

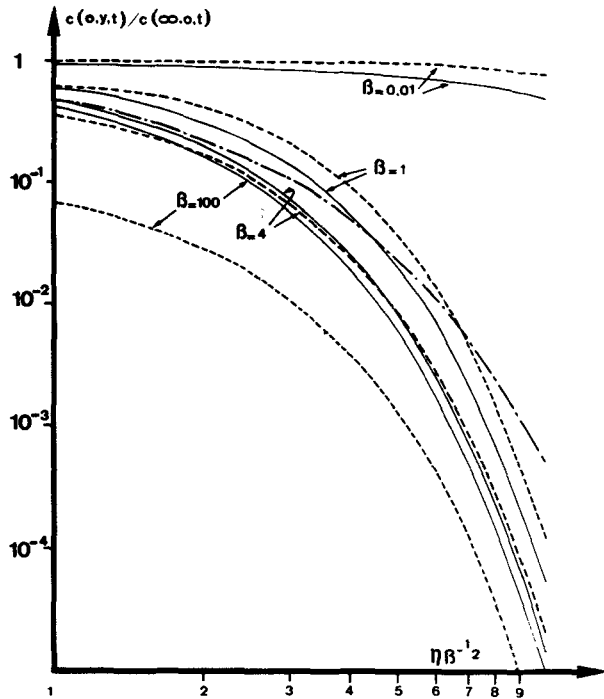


FIG. 5. — Concentration relative le long du joint de grain [14] :  
 ..... solution de Fisher,  
 ..... solution de Suzuoka,  
 ——— solution de Whipple.

les faibles durées de traitement, telles que  $\sqrt{D_v t} \rightarrow 2ka$  la solution de Whipple (ou Suzuoka) soit fonction de  $D_j$  et de  $(2ka)$  indépendamment. C'est du moins ce que laisse prévoir le calcul exact de la solution de Whipple dans ces cas. Mais pour des temps très courts, la validité de cette solution n'est pas garantie [15]. Enfin si le joint est épais la solution de Mimkes [10, 11] fait intervenir l'épaisseur  $a$  à l'état libre.

— Il est essentiel d'utiliser la solution appropriée aux conditions expérimentales. Canon et Stark [23] en réanalysant correctement les mesures d'autodiffusion intergranulaire dans le Ni publiées antérieurement [33] en ont radicalement modifié la signification (cf. § 4).

2.1.6 Application aux polycristaux. — Dans le cas des polycristaux, plusieurs solutions sont envisageables suivant les valeurs relatives de la pénétration et de la taille des grains. Le problème rappelle celui de la diffusion dans les cristaux contenant des dislocations [34] :

— Si la pénétration ( $\sqrt{D_v t}$ ) est grande par rapport à la taille des grains, on observera des profils de diffusion caractéristiques de la diffusion en volume mais avec un coefficient de diffusion  $D_{eff}$  supérieur à sa valeur en volume :

$$D_{eff} = D_v + fD_j \tag{14a}$$

où  $f$  est la fraction des sites appartenant aux joints.

— Si la pénétration est faible par rapport à la taille des grains, on observera des profils caractéristiques de la diffusion intergranulaire, mais avec un coefficient de diffusion intergranulaire apparent [6]

$$D_j^* = D_j \cos^2 \varphi \tag{14b}$$

où  $\varphi$  est l'angle que font les joints avec la normale à la surface de l'échantillon.

— Si la pénétration en volume est négligeable, on s'attend à des profils de concentration typiques de la diffusion en volume mais avec un coefficient de diffusion égal au coefficient de diffusion au joint.

Dans les autres cas, aucune solution simple n'existe à notre connaissance.

TABLEAU II

Travaux effectués par la méthode d'accumulation

Géométrie utilisée	Conditions aux limites	Système étudié	Technique	Réf.
Dislocations « imperméables »	Régime stationnaire	Ag <sup>110</sup> dans Ag	Traceurs radioactifs	[36]
Joint « imperméable »	Régime stationnaire	Ag <sup>110</sup> et Ni <sup>63</sup> dans Ag	—	[37]
Dislocations	Dépôt épais sur la face 1 Concentration nulle ou absence d'évaporation sur la face 2	Ni <sup>63</sup> dans Ni 60 % pds Co	—	[38] [39]
Joint de grains	Dépôt mince, concentration nulle sur la face 2, coefficient de diffusion superficielle nul ou infini sur la face 1	Néant	—	[40]
Joint de grains épais	Dépôt mince sur la face 1, pas d'évaporation sur la face 2	Ni <sup>++</sup> dans MgO	—	[10]
Dislocations	—	Ni <sup>++</sup> dans MgO	—	[41]
Joint de grains	Whipple	Au dans Pd Pd dans Au	Rétrodiffusion Rutherford	[42]

L'effet de la taille des grains a été inclus explicitement par Suzuoka [19] dans sa solution. L'effet de la forme et de la taille des grains est pris en compte dès sa conception par le modèle de Lévine et McCallum [35] qui d'après les évaluations numériques prévoit une décroissance exponentielle de la concentration moyenne avec la puissance 6/5 de la pénétration, pour les grandes profondeurs. La pente des profils  $\text{Ln}\bar{C}$  en fonction de  $y^{6/5}$  dépend de la taille des grains et du caractère plus ou moins sinueux des joints.

2.1.7 *Cas des échantillons minces. Méthode d'accumulation.* — La figure 6 représente la géométrie utilisée par quelques expérimentateurs (Tableau II). On mesure la vitesse à laquelle le traceur déposé sur la face 1 de l'échantillon est drainé par les joints de grains (ou les dislocations) vers la face 2. Pour prévoir cette vitesse, on résout les équations de la diffusion (2), (3), (4) mais avec des conditions aux limites appropriées [10, 36-38, 40, 41]. Le problème est plus complexe que précédemment car on doit tenir compte de la diffusion *sur* les surfaces 1 et 2 (Fig. 6) qui peut contrôler la cinétique de l'accumulation.

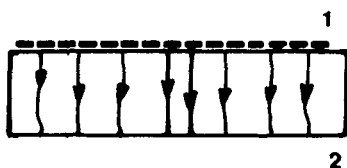


FIG. 6. — Méthode d'accumulation : le traceur déposé sur la face 1 traverse l'échantillon le long des dislocations ou du joint. On mesure sa vitesse d'accumulation sur la face 2.

Jusqu'à présent, cette méthode s'est révélée peu précise car on mesure de très faibles intensités de rayonnement par intermittance (en interrompant le traitement de diffusion). On dispose donc de peu de points pour ajuster les lois mathématiques complexes.

Cette méthode peut néanmoins connaître un regain d'intérêt depuis la mise au point de dispositifs très sensibles d'analyse de surface. En particulier la rétrodiffusion Rutherford [42] et l'analyse par électrons Auger commencent à être employés [43].

2.1.8 *Application aux dislocations.* — Pour ce qui concerne la diffusion, on représente les dislocations par un cylindre de rayon non nul, à l'intérieur duquel la diffusion se fait rapidement. Toutes les discussions qui précèdent sont transposables au cas des dislocations. Le tableau III rassemble les solutions proposées.

2.2 PROGRÈS CONCERNANT LES MODÈLES. — Nous citerons quatre nouveautés :

— l'extension du modèle de Fisher à la diffusion avec force d'entraînement,

— la formulation d'un modèle de diffusion intergranulaire déduit de la thermodynamique des processus irréversibles,

— le développement récent de modèles atomiques de la diffusion intergranulaire,

— l'application récente de la simulation par la méthode de Monte Carlo.

2.2.1 *Modèle de Fisher avec force d'entraînement.* — Ce problème a été posé par la technologie des microcircuits utilisés dans les ordinateurs modernes. On a remarqué que dans les conducteurs minces de ces circuits, qui sont parcourus par d'énormes densités de courant, les ions sont entraînés le long des joints de grains par la friction des porteurs de charge électrique. Une revue récente de ces phénomènes est donnée référence [48]. Ce phénomène explique pourquoi il est intéressant de prévoir l'effet d'une force d'entraînement des ions le long du joint sur le profil de concentration, dans une expérience de diffusion intergranulaire (Fig. 7).

On montre [49] que sous l'effet d'une telle force, le profil de concentration moyenne perd sa symétrie. La concentration décroît moins vite du côté où la force d'entraînement a même direction que le flux de la diffusion. Elle décroît plus vite du côté où flux et force ont des directions opposées.

On montre aussi que dans l'approximation de Fisher (cf. 2.1.4) la force d'entraînement est directement donnée par :

$$F' = kT \left[ \left. \frac{\partial \text{Ln}\bar{C}}{\partial y} \right|_{y>0} + \left. \frac{\partial \text{Ln}\bar{C}}{\partial y} \right|_{y<0} \right] \quad (15)$$

TABLEAU III

*Solutions adaptées à la diffusion le long des dislocations en milieu semi-infini*

Géométrie étudiée	Conditions aux limites	Réf.
Dislocation isolée	Concentration constante à la surface	[44]
Dislocation isolée	Concentration constante à la surface	[45]
Dislocation isolée et paroi de dislocations parallèles	Dépôt mince, coefficient de diffusion variable avec la distance à la dislocation	[46]
Dislocation isolée de grand rayon de cœur	Dépôt mince	[47]



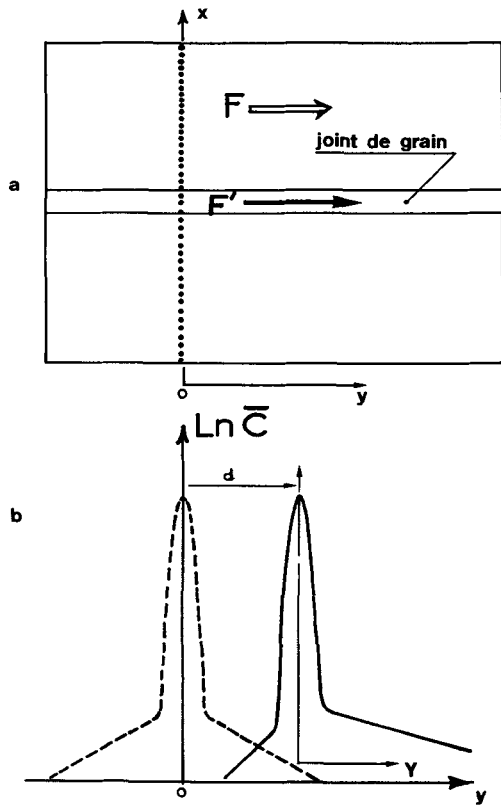


FIG. 7. — Géométrie utilisée dans une expérience d'électromigration intergranulaire ; le joint de grain est perpendiculaire au plan de la figure et le traceur est initialement déposé en  $y = 0$ .

l'axe  $y$  étant orienté dans le sens de la force  $F'$  [49, 50, 52]. La figure 8 montre un exemple de profils de concentration obtenu pour l'électromigration du cuivre le long des joints de polycristaux d'aluminium. Des résultats semblables ont été obtenus pour la diffusion de l'antimoine le long de joints de bicristaux d'argent [51]. Dans les deux cas, le soluté est entraîné dans le sens du courant d'électrons contrairement aux résultats de travaux plus anciens [52].

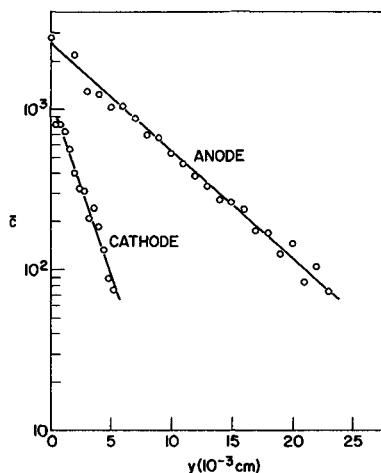


FIG. 8. — Concentration moyenne dans une tranche parallèle au dépôt initial après une expérience d'électromigration intergranulaire de Cu [50] dans Al.

2.2.2 *Modèle thermodynamique.* — En 1970, Ghez [53] a proposé un modèle de diffusion interfaciale déduit d'une extension aux situations hors d'équilibre, du formalisme que Gibbs a proposé pour la description thermodynamique des surfaces en équilibre. Comme dans le formalisme de Gibbs le joint est une surface d'épaisseur nulle où la concentration des espèces est rapportée à l'unité de surface :  $\rho_j$ . A l'équilibre, ces concentrations se confondent avec les excès superficiels de Gibbs. Hors d'équilibre, Ghez emploie le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles pour établir les relations suivantes :

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = D_v \nabla^2 \rho_v \quad x \neq 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 \rho_j}{\partial y^2} + 2 L_{jv} \left[ \lim_{x \rightarrow 0} \mu(x, y, t) - \mu_j(y, t) \right] \quad (17)$$

$$L_{jv} \left[ \lim_{x \rightarrow 0} \mu(x, y, t) - \mu_j(y, t) \right] = D_v \lim_{x \rightarrow +0} \frac{\partial \rho_v}{\partial x} \quad (18)$$

Dans ces relations, l'interface est le plan  $x = 0$ ,  $\rho_v$  est la concentration en élément diffusant, en volume,  $D_j$  et  $D_v$  sont les coefficients de diffusion au joint et en volume,  $\mu$  et  $\mu_j$  sont les potentiels chimiques de l'espèce diffusante, en volume et au joint, et  $L_{jv}$  est un coefficient qui contrôle les échanges entre le joint et le volume. Ces échanges sont d'autant plus importants que les potentiels chimiques d'élément diffusant sont différents dans le joint et dans le volume.

Naturellement, pour résoudre le système (16), (17), (18) il faut connaître l'expression des potentiels chimiques dans le joint et dans le volume en fonction de la concentration. C'est sans doute ce qui explique le peu d'enthousiasme qu'a soulevé ce modèle dans le monde des métallurgistes. Nous pensons néanmoins que ce modèle peut servir à clarifier de nombreuses questions, en particulier dans le cas des alliages concentrés. Il suffit pour cela de faire des hypothèses raisonnables sur la nature des solutions solides étudiées. Une tentative dans ce sens a été faite pour la diffusion dans les limites de phases [16]. Les grands mérites de ce modèle sont de se passer de la notion d'épaisseur de joint et d'autre part de faire appel à un seul et même formalisme pour traiter la diffusion et la ségrégation intergranulaires. Or nous avons vu (§ 2.1.3) que le paramètre  $\beta$  que l'on mesure dans les études de diffusion intergranulaire mélange les effets de ségrégation ( $k$ ) et les effets de diffusion ( $aD_j$ ). Il est utile de disposer d'un modèle fondé sur la même théorie pour décrire ces deux phénomènes.

2.2.3 *Modèles atomiques.* — Par sa conception même, le modèle de Fisher est incapable d'intégrer les progrès faits récemment sur la structure atomique du joint. Une question se pose avec de plus en

plus d'insistance : peut-on donner une interprétation atomique du coefficient de diffusion au joint et de l'épaisseur du joint, ou plus simplement du paramètre  $\beta$  que l'on mesure ? Quelques modèles atomiques de diffusion dans les milieux bidimensionnels ont déjà été proposés [54, 55, 56] mais ces modèles négligent la possibilité qu'ont les atomes de passer du joint dans le volume. De plus, ces modèles sont incapables de donner la signification atomique de l'épaisseur du joint.

Tout récemment Benoist et Martin [15, 58] ont proposé un modèle de diffusion intergranulaire entièrement fondé sur des paramètres atomiques. Supposant connues la structure atomique du joint (c'est-à-dire la position des atomes dans le bicristal) et les différentes fréquences de sauts des atomes, ces auteurs ont proposé une méthode donnant l'expression analytique du paramètre  $\beta$ , en fonction des seules fréquences de saut. Une conséquence intéressante de ce modèle est que l'épaisseur du joint est en fait une mesure du nombre de chemins de diffusion rapide offerts par le joint. Ces modèles sont encore malheureusement d'un maniement assez lourd.

**2.2.4 Simulation par la méthode de Monte Carlo.** — Brandt [59] a utilisé cette méthode pour générer des profils de diffusion intergranulaire, à partir de coefficients de diffusion donnés *a priori*. Dans les cas discutés ci-dessus (cf. § 2.1.4), la méthode reproduit les résultats classiques, ce qui est un test de sa validité. Brandt a aussi appliqué sa méthode au cas où la diffusion sur la surface du dépôt ( $y = 0$  Fig. 2) est plus rapide qu'en volume, contrairement à ce que supposent les solutions de Fisher, Whipple ou Suzuoka.

Comme on le voit, la description phénoménologique de la diffusion intergranulaire n'est pas une question réglée définitivement.

**3. Les méthodes d'étude de la diffusion intergranulaire.** — Les méthodes classiques sont exposées en détail dans [6]. Depuis des progrès ont été effectués dans la technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution [60]. Mais du point de vue quantitatif trois tentatives ont été faites pour développer de nouvelles méthodes. L'une au moins a produit de nombreux résultats intéressants : c'est la méthode de sectionnement par bombardement ionique.

**3.1 SECTIONNEMENT PAR BOMBARDEMENT IONIQUE.** — Gupta *et al.* [61] ont mis au point un dispositif d'abrasion fine par bombardement ionique qui permet de recueillir la matière arrachée à l'échantillon. On peut donc utiliser ce dispositif pour construire des profils de concentration moyenne sur de faibles profondeurs c'est-à-dire, après de brefs traitements de diffusion. C'est ainsi

que les coefficients de diffusion aux joints et aux dislocations dans l'or ont pu être étudiés sur une grande gamme de température [61-63].

**3.2 AUTRES NOUVEAUTÉS.** — Une méthode d'autoradiographie quantitative a été mise au point par Renouf [29]. La figure 9 montre les contours isoconcentration obtenus par analyse microdensitométrique d'une telle autoradiographie. Pour dépouiller de telles courbes, il faut tenir compte des corrections d'absorption du rayonnement qui rendent cette méthode très lourde.

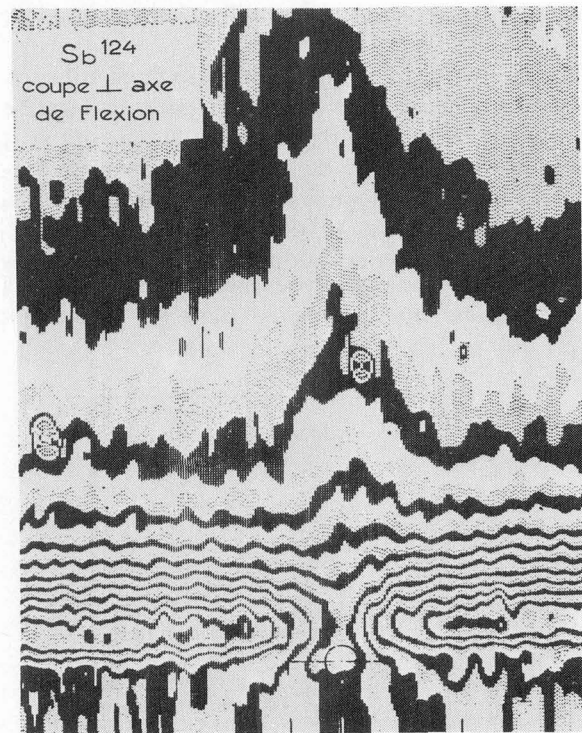


FIG. 9. — Exemple de profils d'isoconcentration observé par autoradiographie quantitative [29].

Enfin, une méthode de mesure fondée sur l'analyse de la forme des pics de diffraction de rayons X a été proposée [64]. Naturellement, cette méthode est limitée aux études d'hétérodifusion.

**3.3 MÉTHODES INDIRECTES.** — Rappelons qu'on peut déduire le coefficient d'autodiffusion intergranulaire de la vitesse de fluage diffusion lorsque celle-ci est contrôlée par la diffusion aux joints [65] ou de la vitesse de frittage [66].

**4. Les résultats des études de diffusion intergranulaire.** — Lorsqu'on fait la compilation des résultats de diffusion intergranulaire, on est frappé par la grande abondance des mesures et la rareté des informations sûres que l'on peut en tirer. L'ensemble des résultats que nous avons trouvés dans la

littérature figure dans les tableaux en annexe. Nous consacrerons ce paragraphe successivement :

- aux précautions à prendre lorsque l'on veut utiliser un résultat publié dans la littérature,
- aux connaissances acquises en diffusion intergranulaire,
- aux modèles, corrélations empiriques et mécanismes microscopiques proposés pour rationaliser ces connaissances.

4.1 UTILISATION DES RÉSULTATS PUBLIÉS. — Comme nous l'avons vu en 2.1.5, ce que l'on mesure dans une expérience de diffusion intergranulaire, c'est le paramètre  $\beta$  défini par (5), ou un paramètre semblable si on utilise les relations (10) ou (11),

La première précaution à prendre pour utiliser un résultat publié, est de vérifier que pour déduire  $\beta$  de ses observations, l'expérimentateur a utilisé la solution du problème de diffusion approprié à ses conditions expérimentales. Cette vérification n'est pas triviale. Le travail de Canon et Stark [23] a montré que des conclusions tout à fait erronées ont résulté d'une analyse incorrecte des profils de diffusion intergranulaire dans le nickel [33] (Fig. 10).

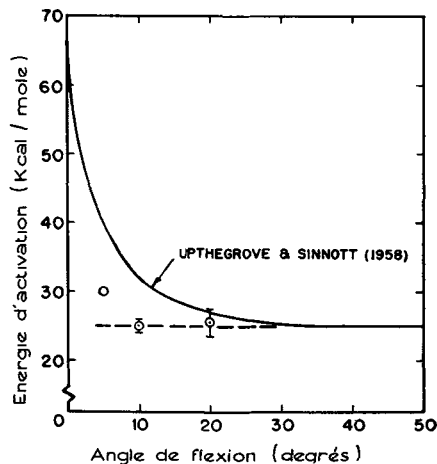


FIG. 10. — Réévaluation des résultats de Upthegrove [33] par Cannon [23].

Une deuxième précaution est nécessaire : une fois mesuré le paramètre  $\beta$ , on en déduit le paramètre ( $kaD_j$ ) que nous appellerons *diffusivité intergranulaire apparente* en multipliant  $\beta$  par  $\sqrt{D_v t}$ . Avant de comparer les résultats de deux expérimentateurs, il faut toujours s'assurer qu'ils ont utilisé les mêmes valeurs du coefficient de diffusion en volume.

Il se pose ici un problème de principe : les mesures de diffusion en volume sont faites à hautes températures ( $T > 0,6 T_f$ ) et celles de diffusion intergranulaire à des températures plus faibles ( $T < 0,7 T_f$ ). A ces températures, les dislocations de la matrice peuvent donner une contribution non

négligeable à la diffusion en volume. La quasi-totalité des expérimentateurs utilise pour  $D_v$  l'extrapolation des mesures faites à haute température. Quelques chercheurs ont réussi une étude simultanée de la diffusion en volume et de la diffusion intergranulaire (cf. Annexes).

4.2.1 *Activation thermique.* — Dans la limite de précision actuellement atteinte, la diffusivité intergranulaire apparente est une grandeur thermiquement activée. La figure 11 montre un exemple de diagramme d'Arrhénius couvrant une gamme de température raisonnable. Quelques auteurs [29, 68] ont signalé un comportement anormal de la diffusivité vers les températures faibles. Cet effet serait lié à la contribution des dislocations au transport de matière du joint vers le volume.

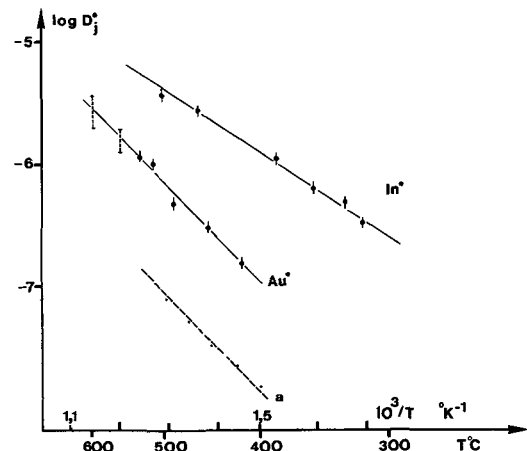


FIG. 11. — Diffusion intergranulaire dans des bicristaux de flexion symétrique autour de [100] (Ag) : a : Autodiffusion, désorientation de 16° [71] ; Au | Hétérodiffusion, désorientation de 20° [56].

Les énergies d'activation sont typiquement de 0,4 à 0,7 fois leur homologue pour la diffusion en volume.

Une seule étude de l'effet d'une pression hydrostatique sur l'autodiffusion intergranulaire a été publiée <sup>(1)</sup> [69]. Les résultats sont très dispersés (Fig. 12). Le volume d'activation que l'on en déduit vaut 1,1 volume atomique. Cette valeur peut être interprétée comme l'indice d'un mécanisme lacunaire pour la diffusion intergranulaire [56].

4.2.2 *La rapidité de la diffusion intergranulaire* est due à la grande fréquence de saut des atomes au voisinage immédiat du joint. Ceci est admis depuis le travail de Turnbull et Hoffmann [70]. D'après ces auteurs, pour l'autodiffusion intergranulaire dans un bicristal d'argent, du type flexion symétrique autour d'un axe  $\langle 100 \rangle$ , la diffusivité apparente

<sup>(1)</sup> Plusieurs incorrections figurent dans l'article original [69] ; elles ont été corrigées dans [56] : la valeur du volume d'activation ne s'en trouve pas modifiée.

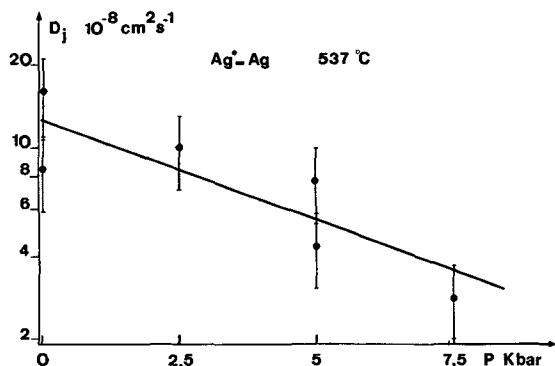


FIG. 12. — Autodiffusion intergranulaire sous pression hydrostatique : bicristaux Ag [51, 56].

parallèlement à l'axe de flexion est proportionnelle à la densité des dislocations primaires du joint, pour des désorientations inférieures ou égales à 16°, c'est-à-dire tant que les cœurs des dislocations sont distants d'au moins 4 paramètres cristallins. Ceci suggère que la région de diffusion rapide autour du joint ne s'étend pas au-delà de 1 à 2 paramètres cristallins. Il faut cependant signaler que ce genre d'analyse ne rend pas compte des résultats d'autodiffusion intergranulaire dans les bicristaux de nickel de géométrie semblable [23]. Plus récemment, Robinson *et al.* [71] ont réussi une étude d'effet isotopique pour l'autodiffusion intergranulaire. On trouve que la diffusivité intergranulaire apparente dépend peu de la masse de l'espèce diffusante. D'après les modèles proposés [72, 73] ceci est le signe d'une localisation des sauts rapides au voisinage immédiat du joint. Pour ces auteurs, le mécanisme de la diffusion serait de type lacunaire.

4.2.3 La diffusivité intergranulaire apparente dépend fortement des paramètres cristallographiques du joint. — Ceci a bien été mis en évidence par des études autoradiographiques : par exemple, les joints cohérents de la maclé (112) du fer  $\alpha$  ne sont pas des courts-circuits de diffusion [74]. De même, les études d'autodiffusion le long de joints de torsion de Ni [75] ou d'Ag [76] ont montré que la diffusion le long des dislocations-vis qui les constituent est bien plus lente que le long des dislocations-coins d'un joint de flexion. D'une manière plus générale, pour une désorientation entre grains, donnée, le coefficient de diffusion intergranulaire dépend de la direction du joint [77]. Enfin, le long des dislocations dissociées qui forment les joints de flexion autour de l'axe [112] dans le système c. f. c. (Ag), la diffusion est très lente avec une énergie d'activation très élevée [71].

L'effet de la dissociation des dislocations sur leur efficacité de court-circuit de diffusion a été controversé. Baker *et al.* [39] trouvent qu'une dislocation dissociée est un bon court-circuit de diffusion. Mais il faut noter que Baker a utilisé la méthode d'accumulation moins précise que la méthode standard de sectionnement utilisée par Robinson.

Pour une discussion détaillée de cette controverse, le lecteur se rapportera à l'article de Bulluffi [78].

Quelques études systématiques de l'effet des paramètres géométriques ont été publiés depuis les travaux de Schmoluchowski [3, 4, 27, 28, 33, 79-86]. La figure 13 montre quelques résultats d'Herbeuval *et al.* [27] pour la diffusion du Zn dans Al. Pour la diffusion chimique de Au aux joints de Ag, Chang [84] observe un comportement différent. Comme on le voit sur la figure 13 ces résultats ne s'interprètent pas simplement en terme de l'indice de maclé. Mais la diffusion intergranulaire est toujours un phénomène anisotrope même pour de fortes désorientations entre grains. Ceci indique aussi que dans un polycristal, on mesure une diffusivité moyenne dont la définition n'est pas simple.

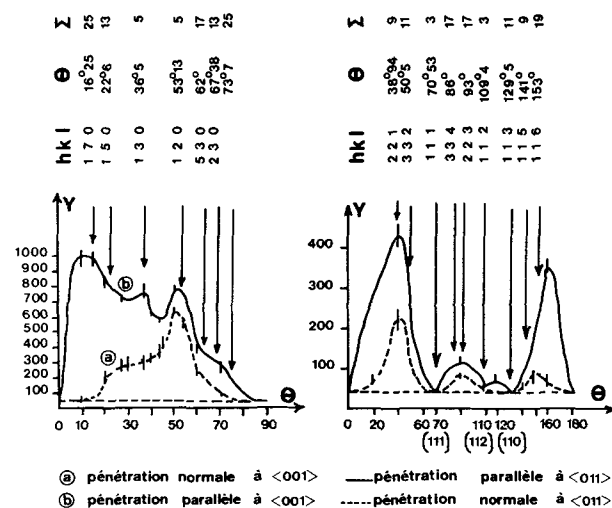


FIG. 13. — Pénétration du Zn dans les bicristaux d'Al, de flexion symétrique autour de [001], ou [011] [27].

4.2.4 L'effet des éléments d'addition sur l'autodiffusion intergranulaire commence à être clarifié. Jusqu'à tout récemment, la situation était assez contradictoire (annexe III). En 1974, grâce au dispositif d'abrasion ionique qu'ils ont mis au point Gupta *et al.* [87] ont pu mettre clairement en évidence l'effet du Ta sur l'autodiffusion intergranulaire de l'or (Fig. 14). Comme l'étude a pu être effectuée sur un grand domaine de température, elle montre clairement que l'addition du Ta provoque un accroissement étonnamment élevé de l'énergie d'activation de l'autodiffusion intergranulaire. De plus on remarque sur la figure 14 que la présence du Ta peut soit augmenter soit diminuer la diffusivité intergranulaire apparente suivant la température.

4.2.5 Les études d'hétérodiffusion intergranulaire doivent être interprétées avec prudence. — En effet, on mesure dans une telle expérience le

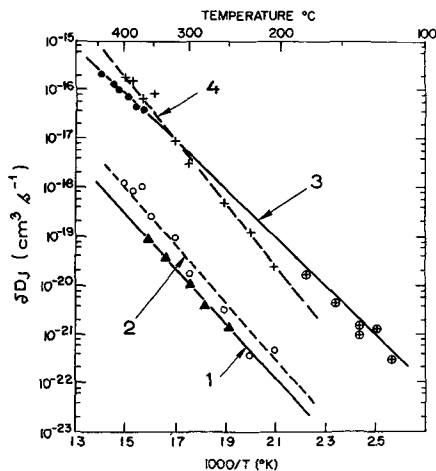


FIG. 14. — Effet du tantale sur l'autodiffusion intergranulaire de l'or [87] : 1) Autodiffusion le long de dislocations dissociées dans Au pur ; 2) Autodiffusion le long de sous-joints dans Au + 1, 2 at % Ta ; 3) Autodiffusion intergranulaire dans Au pur ; 4) *Idem* dans Au + 1, 2 at % Ta.

produit  $k a D_j$  à la condition expresse que l'isotherme de ségrégation intergranulaire soit du type de Henry

$$k = \frac{C_j}{C_v} = k_0 \exp - \frac{U_1}{kT} \quad (19)$$

où  $U_1$  est l'énergie de liaison entre le soluté qui diffuse et le joint de grain ( $U_1 < 0$  pour une attraction). Dans pareil cas, l'énergie d'activation  $U^*$  de la diffusivité intergranulaire apparente que l'on mesure est donc :

$$U_j^* = U_j + U_1 \quad (20)$$

où  $U_j$  est l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion intergranulaire. On voit donc que pour un soluté attiré par le joint ( $U_1 < 0$ ) l'énergie d'activation de la diffusion  $U_j$  est supérieure à l'énergie mesurée ( $U_j^*$ ).

En fait, comme le montre la figure 15, il existe une corrélation entre l'énergie d'activation apparente que l'on mesure ( $U_j^*$ ) et l'énergie d'interaction soluté-joint ( $U_1$ ) que l'on peut exprimer par les modèles élastiques classiques [106].

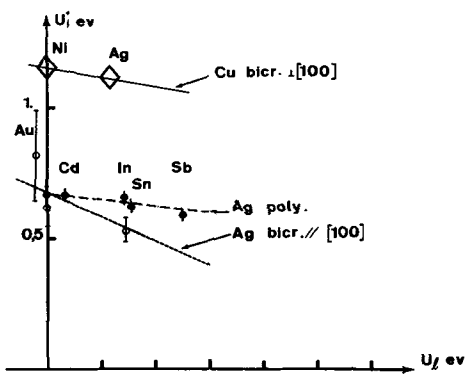


FIG. 15. — Corrélation entre l'énergie d'activation de l'hétérodiffusion apparente et l'énergie de liaison soluté-joints, estimée par les modèles élastiques classiques [106].

Autrement dit, dans les trois cas représentés sur la figure 15, les variations d'énergie d'activation apparente ( $U_j^*$ ) d'un élément à l'autre vont dans le même sens que les variations de l'énergie de liaison entre l'élément diffusant et le joint.

Evidemment pour tirer un plein profit des études d'hétérodiffusion intergranulaire, il faudrait pouvoir étudier simultanément les isothermes d'adsorption intergranulaire de l'élément diffusant. Ceci a été réalisé tout récemment pour le soufre dans les joints de grain du cuivre [88]. C'est à notre connaissance le premier travail où diffusion et ségrégation intergranulaires ont été étudiées par la même équipe.

4.2.6 *Autodiffusion intergranulaire dans les alliages concentrés.* — Quelques études systématiques (annexe IV) ont montré que l'énergie d'activation de la diffusivité intergranulaire apparente d'un des constituants dépend de la composition de l'alliage.

4.2.7 *Cas des gaz en insertion.* — Pour ces éléments le joint de grain est plutôt un puits qu'un court-circuit de diffusion.

4.2.8 *Diffusion le long des limites de phase.* — Depuis quelques années se sont développées des mesures directes de diffusion dans les joints entre phases différentes [89-97]. La méthode employée est identique à la méthode du sectionnement d'un bicristal, mais ici les grains sont de nature chimique différente. La figure 16 représente un profil de concentration moyenne obtenu pour la diffusion de l'Ag<sup>110</sup> à l'interface Ag-Fe [90]. Comme le montrent les autoradiographies, seule la diffusion interfaciale contribue à la dernière portion du profil. Ces profils sont dépouillés par une méthode dérivée de la

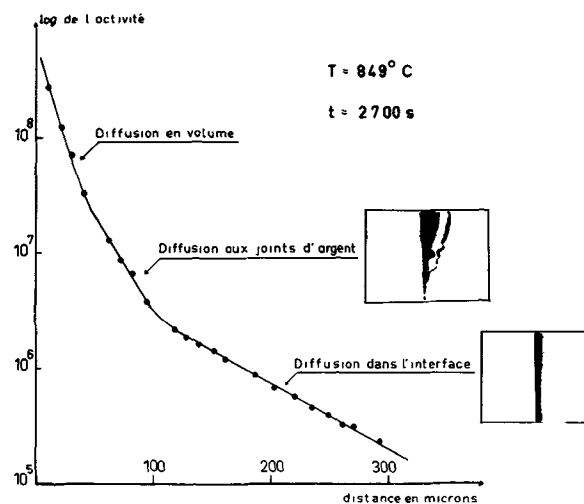


FIG. 16. — Diffusion de Ag<sup>110</sup> dans un interface Ag-Fe. On note sur la dernière autoradiographie la diffusion préférentielle le long de l'interface.

solution de Fisher [95]. Nous avons montré [16] qu'un modèle dérivé de celui de Ghez [53] est plus approprié. Comme le montre le tableau en annexe (V), les énergies d'activation mesurées sont typiques de la diffusion en volume et les facteurs préexponentiels rappellent ceux d'une diffusion en phase gazeuse ! Aucune interprétation satisfaisante n'a encore été proposée. Mais le domaine est à peine défriché.

4.3 LES THÉORIES DE LA DIFFUSION INTERGRANULAIRE. — Nous signalons dans ce paragraphe les relations empiriques proposées, soit pour évaluer l'épaisseur du joint (§ 4.3.1) soit pour relier les paramètres de diffusion intergranulaire à l'énergie du joint (4.3.2) et montrons qu'un mécanisme lacunaire n'est pas contradictoire avec les observations (4.3.3).

4.3.1 *L'épaisseur du joint.* — De nombreux auteurs se sont querellés pour savoir quelle épaisseur on doit attribuer au joint, et si cette épaisseur dépend ou non de la température. Nous espérons avoir convaincu le lecteur, par notre revue des modèles de diffusion intergranulaire (§ 2) que l'épaisseur du joint est un paramètre ad hoc, lié au modèle de Fisher. La preuve en est que dans le modèle de Ghez (§ 2.2.2) cette épaisseur est nulle et dans le modèle de Benoist et Martin (§ 2.2.3) cette épaisseur n'apparaît nulle part.

Il n'en est pas moins vrai que les fréquences de saut des atomes varient progressivement lorsqu'on s'approche du joint et que le modèle de Fisher consiste à simplifier cette situation en admettant que la fréquence de saut atomique est uniforme et élevée à l'intérieur d'une tranche de matière d'épaisseur  $2a$ . Il y a donc un certain arbitraire dans le choix de la valeur de cette épaisseur, et il est plus raisonnable de caractériser le joint par sa diffusivité  $2aD_j$ , plutôt que par son coefficient de diffusion  $D_j$  et son épaisseur séparément (§ 2.1.5).

Dans les métaux, la microscopie ionique de champ, les simulations à l'ordinateur et la théorie des parois de dislocations convergent pour dire que la perturbation introduite par un joint est de très courte portée (une à deux distances interatomiques). Beaucoup d'auteurs adoptent  $5 \text{ \AA}$  comme épaisseur de joint ce qui facilite l'utilisation des résultats.

Dans les cristaux ioniques par contre, la charge d'espace est à plus grande portée ainsi que la perturbation chimique (défaut de stœchiométrie, variation de composition chimique) qui accompagne souvent le joint. De plus, comme on l'a signalé en 2.1.5, dans le cas d'un joint épais, l'épaisseur  $2a$  et le coefficient de diffusion au joint  $D_j$  interviennent de manière autonome dans l'expression de la concentration. Par exemple, l'application de la solution de Mimkes et Wuttig [11] aux résultats de

Wuensch et Vasilos [98] donne une épaisseur de joint de  $75 \mu$  pour la diffusion de  $\text{Ni}^{++}$  aux joints de  $\text{MgO}$  !

Comme l'ont remarqué Mistler *et al.* [99] la notion d'épaisseur de joint apparaît aussi dans les schémas simples de mobilité du joint. La vitesse de migration du joint varie en  $D_j/a$ . On voit donc qu'en comparant les mesures de diffusivité intergranulaire ( $aD_j$ ) et celles de vitesse du joint, on peut déduire la valeur de l'épaisseur  $2a$ . Le tableau IV résume les résultats de la compilation de Mistler [99]. On voit que l'épaisseur du joint est faible pour les métaux et grande pour les céramiques et les cristaux ioniques, conformément à ce qui précède.

TABLEAU IV

*Épaisseur du joint obtenue par comparaison des expériences de migration de joint et de diffusion intergranulaire [99]*

Matériau	Épaisseur du joint
Ag, Cu, Ni, Sn, Pb	0,4 à 7 Å
W	≈ 25 Å
$\text{Al}_2\text{O}_3$	70 à 140 Å
BeO	140 à 300 Å
NaCl	9 100 à 12 000 Å
MgO	23 000 à 29 000 Å

4.3.2 *Corrélation entre diffusion intergranulaire et énergie du joint.* — Borisov *et al.* [100] ont proposé un modèle simple permettant de comparer les données d'autodiffusion et d'énergie intergranulaire. Cet article (ou sa traduction anglaise) utilise une terminologie obscure, reprise dans la littérature [101] et qui cache les hypothèses très simples qui sont à la base du modèle. C'est pourquoi, nous le reformulons ci-dessous.

Supposons le mécanisme de diffusion lacunaire dans le joint et dans le volume. Donc si  $n_j^l$ ,  $D_v^l$  et  $n_v^l$ ,  $D_j^l$  sont les concentrations et les coefficients de diffusion des lacunes respectivement en volume et au joint on a :

$$\begin{aligned} D_j &= f_j n_j^l D_j^l \\ D_v &= f_v n_v^l D_v^l \end{aligned} \quad (21)$$

où  $D_j$  et  $D_v$  sont les coefficients d'autodiffusion et  $f_j$  et  $f_v$  sont les facteurs de corrélations respectivement au joint et en volume.

Le coefficient de diffusion des lacunes en volume s'écrit :

$$D_v^l = g_v \exp - \frac{(U_v^* - U_v) - T(s_v^* - s_v)}{kT} \quad (22)$$

où  $U_v^*$ ,  $s_v^*$  et  $U_v$ ,  $s_v$  sont les énergies et entropies de l'atome qui s'échange avec la lacune, respectivement en position de col et en position stable —  $g_v$  est un facteur géométrique.

En remplaçant l'indice (v) par (j) dans (22) on obtient l'expression du coefficient de diffusion des lacunes au joint.

*Hypothèse 1*: Les énergies et entropies en position de col sont les mêmes au joint et en volume, soit :

$$U_v^* = U_j^* \text{ et } s_v^* = s_j^*. \quad (23)$$

Alors d'après (22)

$$\frac{D_j^1}{D_v^1} = \frac{g_j}{g_v} \exp \frac{(U_j - U_v) - T(s_j - s_v)}{kT}. \quad (24)$$

On reconnaît dans  $(U_j - U_v)$  et  $(s_j - s_v)$  l'énergie et l'entropie par atome de joint. Si  $2a$  est l'épaisseur du joint et  $b^3$  le volume atomique, l'énergie libre intergranulaire par unité de surface s'écrit :

$$\gamma = \frac{2a}{b^3} (U_j - U_v) - T(s_j - s_v) \quad (25)$$

soit d'après (24), et en supposant  $g_j/g_v = 1$

$$\gamma = \frac{2akT}{b^3} L_n \left( \frac{D_j^1}{D_v^1} \right) \quad (26)$$

où encore, d'après (21), et en supposant  $f_j = f_v$

$$\gamma = \frac{2akT}{b^3} L_n \left( \frac{D_j^1}{D_v^1} \frac{n_v^1}{n_j^1} \right). \quad (27)$$

Posons

$$\frac{n_j^1}{n_v^1} = \left( \frac{D_j^1}{D_v^1} \right)^{\alpha-1}. \quad (28)$$

On a alors :

$$\frac{D_j^1}{D_v^1} = \left( \frac{D_j^1}{D_v^1} \right)^\alpha \quad (29)$$

et d'après (27)

$$\gamma = \frac{2akT}{ab^3} L_n \frac{D_j^1}{D_v^1} \quad (30)$$

qui est la formule bien connue de Borisov (avec  $g_j = g_v$  et  $f_j = f_v$ ).

*Hypothèse 2*:  $\alpha = 2$ . D'après (28) (22) et en se rappelant que

$$n_v^1 = \exp - \frac{g_{fv}}{kT} \quad (31)$$

où  $g_{fv}$ , ( $g_{fi}$ ) est l'énergie de formation des lacunes en volume (au joint), on voit que cette hypothèse revient à attribuer en parts égales à l'énergie de formation et à l'énergie de migration des lacunes l'abaissement de l'énergie d'autodiffusion dans le joint de grain. Cette hypothèse n'est pas formulée explicitement dans l'article de Borisov, mais est contenue dans le schéma de la barrière de potentiel qu'il utilise pour représenter le joint.

Pour des raisons qui nous échappent, Borisov suggère que  $\alpha = 1$  pour un mécanisme d'autodiffusion interstitiel (ou pas d'interaction entre l'interstitiel et le joint).

L'utilisation de la formule (30) suppose connues, indépendamment les valeurs de  $(2a)$  et de  $D_j$ . Il est intéressant de constater que la formule (30) donne des ordres de grandeur raisonnables pour  $\gamma$  [101].

On a souvent justifié la validité de la relation (30) par les résultats de Uptergrove [33] qui montraient qu'une diminution de l'énergie du joint (désorientation décroissante entre grains) s'accompagnait d'une augmentation de l'énergie d'activation de l'autodiffusion intergranulaire. Il faut répéter que les résultats de Uptergrove sont entachés d'erreurs et qu'un dépouillement correct des profils de diffusion ne permet plus de conclure à une variation systématique de l'énergie d'activation de la diffusion [23].

#### 4.3.3 Le mécanisme de diffusion intergranulaire.

— Ce point a été plusieurs fois discuté dans la littérature. Il est très difficile d'établir expérimentalement le mécanisme de la diffusion intergranulaire. Mais un mécanisme lacunaire n'est pas contradictoire avec plusieurs observations : en particulier l'effet de la pression et l'effet isotopique pour l'autodiffusion intergranulaire dans l'Ag ont été interprétés à l'aide d'un tel mécanisme (§ 4.2.1 et 2.2). De même, les impuretés interstitielles ne semblent pas diffuser rapidement le long des joints de grains (annexe II). Enfin les joints à faible désorientation sont bien décrits par des parois de dislocation et l'analyse des résultats d'autodiffusion le long des dislocations n'est pas contradictoire avec un mécanisme lacunaire [78]. Notons pour éviter toute confusion, qu'un mécanisme lacunaire suppose la formation d'une lacune par agitation thermique.

Dans une telle hypothèse, les énergies d'activation de l'autodiffusion en volume et au joint, s'écrivent respectivement :

$$U_v = U_f + U_m \quad (32)$$

$$U_j = U_f - U_l + U_{mj}$$

où  $U_f$  et  $U_m$  sont les énergies de formation et de migration de la lacune en volume,  $U_l$  l'énergie de liaison de la lacune avec le joint, et  $U_{mj}$  l'énergie de migration de la lacune le long du joint.

Dans de nombreux métaux, l'énergie d'activation de l'autodiffusion intergranulaire est voisine de l'énergie de migration des lacunes dans la matrice [102].

Donc d'après (32)

$$U_m - U_{mj} \approx U_f - U_l \quad (33)$$

La formation des lacunes par agitation thermique implique que le deuxième membre de (33) soit positif. Il résulte que l'énergie de migration des lacunes le long du joint est vraisemblablement plus faible qu'en volume. Plusieurs auteurs ont discuté du détail du mécanisme lacunaire de diffusion le long d'une dislocation et par extension d'un mécanisme de diffusion lacunaire le long d'un joint [56, 103-105]. La faible diffusivité des joints de torsion s'explique bien par le fait qu'un cran (figurant la lacune) le long d'une dislocation vis a une configuration étalée donc sans doute à forte entropie de migration [104]. De même le long d'une dislocation dissociée, le cran doit lui aussi se dissocier donc devenir moins mobile [106]. Enfin certains auteurs ont rejeté un mécanisme lacunaire sous prétexte qu'une lacune se déplaçant le long d'une ligne ne saurait entraîner une permutation entre les positions des atomes [103]. Mais comme nous l'avons rappelé au § 4.2.2, il ne semble pas que la propagation des défauts le long du joint se fasse le long d'une seule ligne mais plutôt de quelques chemins très proches les uns des autres.

**5. Conclusion.** — L'étude quantitative de la diffusion intergranulaire repose sur le choix d'un modèle correct pour décrire le phénomène. Si le modèle de Fisher est très pratique pour les applications métallurgiques courantes, (fluage, frittage, précipitation, coalescence) il est mal adapté à des recherches plus fondamentales (effet d'alliage, effet de structure atomique ...). Des modèles concurrents, commencent à être proposés.

Les données quantitatives sur la diffusion intergranulaire sont peu précises et ne peuvent pas être comparées entre elles sans précautions (méthodes expérimentales utilisées, solution mathématique choisie, domaine de variation des paramètres, etc.).

Dans l'état actuel des connaissances, la diffusion intergranulaire dans les métaux a les caractéristiques suivantes :

— C'est un phénomène thermiquement activé avec une énergie d'activation moitié de la diffusion en volume.

— Les chemins de diffusion rapide ne s'éloignent pas du voisinage immédiat du joint.

— Les paramètres géométriques du joint ont une grande influence sur la diffusion intergranulaire.

— En hétérodiffusion intergranulaire à dilution infinie, l'énergie d'interaction soluté-joint de grain contribue à l'énergie d'activation apparente de la diffusion intergranulaire.

— Un mécanisme lacunaire n'est pas contradictoire avec les observations.

— La diffusion le long des limites de phase est encore peu étudiée mais semble avoir des caractéristiques très différentes de la diffusion intergranulaire.

### Annexes

Dans tous les tableaux, les symboles ont la signification suivante :

Métal :

P : polycristal — Bi : bicristal.

Solution :

F : Fisher — S : Suzuoka — W : Whipple

LMC : Levine et Mc Callum — P : Particulière

$D_v$  :

M : le coefficient de diffusion en volume a été mesuré dans la même étude

E : ce coefficient a été extrapolé d'autres études

t — Profils —  $\beta$  :

+ : si les temps de recuit, les profils de diffusion, les valeurs mesurées de  $\beta$  sont publiés

Méthodes :

S : sectionnement — G : Gruzin — A : autoradio

MSE : microsonde électronique — AS : accumulation superficielle

SIMS : microsonde ionique — M : microdureté

CI : courbe d'isoconcentration

*Cité par Diffusion data : cf. Diffusion Data et Diffusion and Defect Data* Ed. F. H. Wöhlbier, Trans. Tech. S.A., Suisse.

### Bibliographie

- [1] CLAUSING, P., *Physica* **7** (1927) 193.  
 [2] BARNES, R. S., *Nature* **166** (1950) 1032.  
 [3] ACHTER, M. R., SMOLUCHOWSKI, R., *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 1260.  
 [4] COULING, S. R. L., SMOLUCHOWSKI, R., *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 1538.  
 [5] FISHER, J. C., *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 74.  
 [6] ADDA, Y., PHILIBERT, J., *La diffusion dans les solides* P.U.F. 1966, 667.  
 [7] GIBBS, J. B., et HARRIS, J. E., *Interfaces* (Butterworths) 1969, 53.  
 [8] HÄSSNER, Von A., *Diffusion in metallischen Werkstoffen* (VEB Deutscher Verlag Leipzig) 1970, 41.  
 [9] GLEITER, H., et CHALMERS, B., *Prog. Mat. Sci.* **16** (1972) 77.  
 [10] MIMKES, J., *Ber. Deutsch. Keram. Gesel.* **48** (1971) 355.  
 [11] MIMKES, J., WUTTIG, M., *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 3205.  
 [12] QUEISSER, H. J., HUBNER, K., SHOCKLEY, W., *Phys. Rev.* **123** (1961) 1245.  
 [13] GIBBS, G. B., *Phys. Stat. Sol.* **16** (1966) K27.  
 [14] MARTIN, G., Rapport CEA 1972, R 4363, Saclay.  
 [15] BENOIST, P., MARTIN, G., *Thin Solid Films* **25** (1975) 181.  
 [16] MARTIN, G., *Acta. Met.* **23** (1975) 697.  
 [17] WHIPPLE, R. T. P., *Phil. Mag.* **45** (1954) 1225.  
 [18] MANERI, C. C., MILFORD, P. J., Rapport ARL 48, 1962.  
 [19] SUZUOKA, T., *Trans. Jap. Inst. Met.* **2** (1961) 25 et **2** (1961) 176.  
 [20] SUZUOKA, T., *J. Phys. Soc. Jap.* **19** (1964) 839.  
 [21] LE CLAIRE, A. D., *Br. J. Appl. Phys.* **14** (1963) 351.  
 [22] WOOD, Van E., AUSTIN, A. E., MILFORD, F. J., *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3574.



- [23] CANON, R. F., STARK, J. P., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 4361.
- [24] TIERNAN, J., *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 5596.
- [25] KARSTENSEN, Von F., *Z. Naturforschung* **14a** (1959) 1031.
- [26] MOYA, E., Thèse Marseille St. Jérôme A. O. 11535, 1975.
- [27] HERBEUVAL, J., BISCONDI, M., GOUX, G., *Mem. Sci. Rev. Met.* **70** (1973) 39.
- [28] PRZYBYLOWICZ, K., *Diffusion in metallischen Werkstoffen.* (VEB. Deutscher Verlag. Leipzig) 1970, 75.
- [29] RENOUF, T. J., *Phil. Mag.* **22** (1970) 359.
- [30] AUSTIN, A. E., RICHARD, N. A., *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 1462.
- [31] AUSTIN, A. E., RICHARD, N. A., *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3569.
- [32] AUSTIN, A. E., RICHARD, N. A., WOOD, Van E., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 3650.
- [33] UPTHERGROVE, W. R., SINNOTT, M. J., *Trans. ASM* **50** (1958) 1031.
- [34] HARRISON, L. G., *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 1191.
- [35] LEVINE, H. S., et Mac. CALLUM, C. J., *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 595.
- [36] HENDRICKSON, A. A., et MACHLIN, E. S., *Trans. AIME* **200** (1954) 1035.
- [37] MURRAY, G. T., et MACHLIN, E. S., *J. Inst. MET.* **93** (1964/65) 274.
- [38] WUTTIG, M., et BIRNBAUM, H. K., *Phys. Rev.* **147** (1966) 495.
- [39] BAKER, C., WUTTIG, M., BIRNBAUM, H. K., *Trans. J.I.M. Suppl.* **9** (1968) 268.
- [40] STARK, J. P., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 3101.
- [41] MIMKES, J., et WUTTIG, M., *J. Amer. Ceram. Soc.* **54** (1971) 65.
- [42] DEBONTE, W. J., et POATE, J. M., *Thin Solid Films* **25** (1975) 44.
- [43] BALLUFFI, R. W., Communication personnelle.
- [44] BREBEC, G., Rapport CEA R 2831, 1965.
- [45] STARK, J. P., *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3938.
- [46] LUTHER, L. C., *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2213.
- [47] MIMKES, J., et WUTTIG, M., *Phys. Rev. B.* **2** (1970) 1619.
- [48] d'HEURLE, F., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C4-191.
- [49] MARTIN, G., *Phys. Stat. Sol.* **14a** (1972) 183.
- [50] Ho, P. S., et HOWARD, J. K., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 3229.
- [51] MARTIN, G., TRUCHOT, P., *Can Met. Quart.* **13** (1974) 111.
- [52] KLOTSMAN, S. M., TIMOFEEV, A. N., TRAKHTENBERG, I. SH., *Fiz. Met. Metall.* **24** (1967) 278.
- [53] GHEZ, R., *Surf. Sci.* **20** (1970) 326.
- [54] CHOI, J. Y., et SHEWMON, P. G., *Trans. AIME* **224** (1962) 589.
- [55] de JONGHE, L., et WARBURTON, W., *Scr. Met.* **6** (1972) 405.
- [56] MARTIN, G., Thèse Orsay, 1973.
- [57] GEGUZIN, J. E., DOBROWISKAYA, E. R., LEW, J. E., MELAMUD, M. D., *U. Fiz. Zh.* **13** (1968) 1972.
- [58] BENOIST, P., MARTIN, G., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C4-213.
- [59] BRANDT, W. W., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 5562.
- [60] HUNTZ, A. M., LACOMBE, P., *Can. Met. Quart.* **13** (1974) 155.
- [61] GUPTA, D., *Thin Solids Films.* **25** (1975) 231.
- [62] GUPTA, D., et ASAI, K. W., *Thin Solid Films* **22** (1974) 121.
- [63] GUPTA, D., *Phys. Rev.* **7** (1973) 586.
- [64] UNNAM, J., CARPENTER, A., HOUSKA, C. R., *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 1957.
- [65] BURTON, B., GREENWOOD, G. W., *Met. Sci. J.*, **4** (1970) 215.
- [66] JOHNSON, D. L., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 192.
- [67] RIGGS, K. R., WATTING, M., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 4682.
- [68] KAYGORODOV, V. N., RABOVSKIY, Ya. A., TALINSKIY, V. K., *Fiz. Met. Metall.* **24** (1967) 117 et **24** (1967) 661.
- [69] MARTIN, G., BLACKBURN, D. A., ADDA, Y., *Phys. Stat. Sol.* **23** (1967) 223.
- [70] TURNBULL, D., et HOFFMAN, R. E., *Acta. Met.* **2** (1954) 419.
- [71] ROBINSON, J. T., et PETERSON, N. L., *Surf. Sci.* **31** (1972) 586.
- [72] *Ibidem*, *Acta. Met.* **21** (1973) 1181.
- [73] STARK, J. P., *Acta. Met.* **23** (1975) 667.
- [74] LEYMONIE, C., LACOMBE, P., *Rev. Met.* **54** (1957) 653.
- [75] CANON, R. F., STARK, J. P., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 4366.
- [76] LOVE, G., SHEWNON, P. G., *Acta. Met.*, **11** (1963) 899.
- [77] ASSASSA, W., GUIRALDENCQ, P., BEAUNIER, L., FROMENT, M., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C4-225.
- [78] BALLUFFI, R. W., *Phys. Stat. Sol.* **42** (1970) 11.
- [79] HAYNES, C. W., SMOLUCHOWSKI, R., *Acta. Met.* **3** (1955) 130.
- [80] OKKERSE, B., TIEDEMA, T., et BURGERS, W. G., *Acta. Met.* **3** (1955) 300.
- [81] FLANAGAN, R., SMOLUCHOWSKI, T., *J. Appl. Phys.* **23** (1952) 785.
- [82] ACHTER, M. R., SMOLUCHOWSKI, R., *Phys. Rev.* **83** (1951) 163.
- [83] YUKAWA, S., SINNOTT, M. J., *Trans. AIME.* **203** (1955) 996.
- [84] CHANG, W. H., THESIS, Ph. D., Wayne State University, Detroit, 1970-71, 17246.
- [85] LANGE, W., JURISH, M., Cité dans Ref. 9.
- [86] HOFFMAN, R. E., *Acta. Met.* **4** (1956) 97.
- [87] GUPTA, D., ROSENBERG, R., *Thin Solid Films* **25** (1975) 171.
- [88] MOYA, F., MOYA-GONTHIER, G. E., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C4-157.
- [89] HASSNER, A., JURISH, M., LANGE, W., *Z. Metall.*, **60** (1969) 219.
- [90] BONDY, A., REGNIER, P., LEVY, V., *Scr. Met.* **5** (1971) 345.
- [91] DIRKS, A. G., MEJERING, J. L., *Acta Met.* **20** (1972) 1101.
- [92] AARON, H. B., WEINBERG, F., *Acta Met.* **20** (1972) 339.
- [93] JACKSON, M. R., GOLDSTEIN, J. I., KRAFT, R. W., *Met. Trans.* **4** (1973) 2145.
- [94] JOB, B., MATHIE, J., REGNIER, P., *Acta Met.* **22** (1974) 1197.
- [95] PERINET, F., Rapport CEA, 4657, Saclay 1975.
- [96] RUZZANTE, J. E., DIMENT, F., Rapport CNEA.IN 5/146, Buenos Aires 1974.
- [97] BOKSSTEIN, S. Z., GUBAREVA, M. A., KISHKIN, S. T., MOROZ, L. M., *Dokl. Akad. Nauk. SSR.* **215** (1974) 829.
- [98] WUENSCH, B. J., VASILOS, T., *J. Am. Ceram. Soc.* **47** (1964) 63.
- [99] MISTLER, R. E., COBLE R. L., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 1507.
- [100] BORISOV, V. T., GOLIKOV, V. M., SCHERBEDINSKII, G. V., *Diffusion Processes in metals* p. 122. Traduction Israel Progr. Scient. Trans. Jerusalem, 1970.
- [101] PELLE, J., *Phil. Mag.* **14** (1966) 595.
- [102] LANGE, W., HASSNER, A., MISCHER, G., *Phys. Stat. Sol.* **5** (1964) 63.
- [103] LOTHE, J., *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 1077.
- [104] LOVE, G. R., *Acta Met.* **12** (1964) 731.
- [105] BIRNBAUM, M. K., Rapport C001198-567. Univer. Illinois, Urbana 1968.
- [106] FRIEDEL, J., *Dislocations* (Pergamon) 1964, p. 362.
- [107] YUKAWA, S., SINNOTT, M. S., *Trans. AIME* **215** (1959) 338.
- [108] ARKHAROV, V. I., PENTINA, A. A., *Fiz. Metall. Metall.* **51** (1957) 68, **51** (1957) 52.
- [109] GERTSRIKEN, S. D., REVO, A. L., *Fiz. Metall. Metall.* **9** (1960) 92.
- [110] KLOTSMAN, S. M., RABOWSKI, Y. A., TALENSKI, V. K., TIMOFEEV, A. N., *Phys. Met. Metall.* **28** (1969) 66.
- [111] CHATTERJEE, A., FABIAN, D. S., *Acta Met.* **17** (1969) 1141.
- [112] BARREAU, G., BRUNEL, G., CIZERON, G., LACOMBE, P., *Mme. Sci. Rev. Met.* **68** (1971) 357.
- [113] KLOTSMAN, S. M., RABOWSKI, Y. A., TALENSKI, V. K., TIMOFEEV, A. N., *Phys. Met. Metall.* **29** (1970) N4.127.
- [114] BARREAU, G., BRUNEL, G., CIZERON, G., *C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci.* **272** (1971) 618.
- [115] KAYGORODOV, V. N., KLOTSMAN, S. M., TIMOFEEV, A. N., TRAKHTENBERG, SH., *Phys. Met. Metall.* **28** (1969).
- [116] *Idem*, *Phys. Met. Metall.* **27** (1969).
- [117] ICHINOSE, H., *Bull. Fac. Eng. Y. Kohama. Nath. Univers.* **18** (1969) 137.
- [118] ROQUES CARMES, C., AUCOURTURIER, M., LACOMBE, P., *C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci.* **270** (1970) 469.
- [119] NISHIKAWA, UNEZU, K., *Seisan kankyu* **25** (1973) 162.

- [120] KUZMENKO, P. P., GRINEVICH, G. P., GUKALOVA, T. V., *Ukr. Fiz. Zh.* **12** (1967) 1854.
- [121] AK JHA UP SINHA, GODKLINDI, M. M., BALASUBYTANANIAN, V., *Scr. Met.* **6** (1972) 495.
- [122] GERTSRIKEN, S. D., YATSENKO, T. K., *Prob. Phys. Met. Metall. Akad. Nauk. Ukr. SSR* **11** (1960) 117.
- [123] REVO, A. L., *Fiz. Met. Metall.* **11** (1961) 77.
- [124] GERTSRIKEN, S. B., YATSENKO, T. K., SLASTNIKOF, D. F., *Prob. Phys. Met. Metall. Akad. Nauk. Ukr. SSR* **9** (1959) 154.
- [125] JAMES, D. W., LEAK, G. M., *Phil. Mag.* **12** (1965) 491.
- [126] LAZAREV, V. A., GOLIKOV, V. M., *Phys. Met. Metall.* **29** (1970) 154, **31** (1971) 213.
- [127] HOSHINO, A., ARAKI, T., *Trans. Nat. Res. Inst. Met.* **13** (1971) 99.
- [128] BERGH, S., *Vernk. Ann.* **155** (1971) 143.
- [129] ROSSO, T., TORTE, G., COLOMBO, R. L., *Mem. Scient. Rev. Met.* **69** (1972) 875.
- [130] BRONFIN, M. B. cité par KLOTSMAN, S. M., *Fiz. Met. Metall.* **16** (1963) 86.
- [131] MULYAKAEV, L. M., SHCHERBEDINSKIY, V., DUBININ, G. M., *Metallov. Term. Obra. Met.* **8** (1971) 45.
- [132] KARPMANN, M. G., SHCHERBEDINSKIY, G. V., DUBININ, G. N., BENEDIKTOWN, G. P., *Met. Term. Obra. Met.* **3** (1967) 46.
- [133] AUCOUTURIER, M., LACOMBE, P., *Cobalt.* **28** (1965) 1.
- [134] GERTSRIKEN, S. D., YATSENKO, T. K., *Prob. Phys. Met. Metall. Akad. Nauk. Ukr. SSSR* **11** (1960) 117.
- [135] GERTSRIKEN, S. D., YATSENKO, T. K., *Prob. Phys. Met. Metall. Akad. Nauk. SSSR* **12** (1961) 135.
- [136] GERTSRIKEN, S. D., YATSENKO, T. K., SLASTNIKOV, D. F., *Idem* **9** (1959) 154.
- [137] GUIRALDENCQ, P., LACOMBE, P., 4<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie, Saclay P.U.F. (1961) 101.
- [138] BOKSTEIN, S. Z., KISHKIN, S. T., MOROZ, L. M., *Etudes. Struct. Met. Rad. Moscou* 1959.
- [139] PAUL, A. R., AGARWALLA, R. P., *Met. Trans.* **2** (1971) 2691.
- [140] CHATTERJEE, A., FABIAN, D. J., *J. Inst. Met.* **96** (1968) 186.
- [141] BARTHA, L., SZALAY, T., *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* **20** (1969) 825.
- [142] VANOYSHEV, B. A., PANOV, A. S., *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Met.* **1** (1969) 244.
- [143] LANGMUIR, T., *J. Franklin Inst.* **217** (1934) 543.
- [144] TYSHKEVICH, V. M., *Metallofizika.* **37** (1971) 58.
- [145] BUTZ, R., ERLEY, W., WAGNER M., *Phys. Stat. Sol.* (a) **7** (1971) K5.
- [146] KOZMA, L., RIEDEL, M. M., BARTHA, L., *Phys. Stat. Sol.* (a) **26** (1974) 711.
- [147] AGARWALA, R. P., MURARKA, S. P., ANAND, M. S., *Trans. AIME.* **233** (1965) 986.
- [148] HUNTZ, A. M., AUCOUTURIER, M., LACOMBE, P., *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. (C)* **265** (1967) 554.
- [149] AUCOUTURIER, M., ARAKI, T., ROSSO, T., LACOMBE, P., *Mem. Scient. Rev. Met.* **65** (1968) 255.
- [150] ARKAROV, V. L., KLOTSMAN, S. M., TIMOFEEV, A. N., *Fiz. Metall. i Metallov.* **5** (1957) 152.
- [151] KLOTSMAN, S. M., TIMOFEEV, A. N., TRAKHTENBERG, I., *Fiz. Metall. Metallov.* **20** (1965) 70.
- [152] GOUX, C., MONTUELLE, J., *C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci.* **246** (1958) 1691.
- [153] BERGNER, D., LANGE, W., *Phys. Stat. Sol.* **18** (1966) 67.
- [154] ASKILL, J., *Appl. Phys. Lett.* **16** (1966) K 27.
- [155] TURNBULL, D., *Phys. Rev.* **76** (1949) 471A.
- [156] HOFFMAN, R. E., TURNBULL, D., *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 234.
- [157] SLIFKIN, L., LAZARUS, D., TOMIZUKA, T., *J. Appl. Phys.* **22** (1952) 1032.
- [158] HENDRICKSON, A. A., MACHLIN, E. S., *Trans. AIME.* **200** (1954) 1035.
- [159] KAYGORODOV, V. N., KLOTSMAN, S. M., TIMOFEEV, A. N., TRAKHTENBERG, I. SH., *Phys. Met. Metall.* **25** (1958) 910.
- [160] SOBAOZEK, A., *Nukleonika.* **13** (1968) 1279.
- [161] GUPTA, D., *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 4455.
- [162] GANGHULEE, A., d'HEURLE, F., *Scr. Met.* **7** (1973) 1027.
- [163] WAJDA, E. S., SHIRN, G. A., HUNTINGTON, H. B., *Acta Met.* **3** (1955) 39.
- [164] APEL, K., HANTZSCH, S., PRESHER, K. E., *Z. Metal.* **58** (1967) 401.
- [165] GUNTHER, F., HASSNER, A., OPPERMAN, L., *Isotopenpraxis* **5** (1969) 461.
- [166] BOKSTEIN, S. Z., KISHKIN, S. T., MOROZ, L. M., Conf. Int. sur les Radioisotopes dans la Recherche Scientifique UNESCO/NS/RIC/193.
- [167] LACOME, P., GUIRALDENCQ, P., LEYMONIE, C., *Radioisotopes in the Phys. Science Industries.* (AIEA Vienne) (1963), p. 179.
- [168] BORISOV, V., GOLIKOV, V. M., SCHERBEDINSKIY, G. V., *Fiz. Met. Metallov.* **17** (1964) 80.
- [169] GUIRALDENCQ, P., LACOMBE, P., *Acta Met.* **13** (1965) 51.
- [170] CALDER, R. D., ELLEMAN, T. S., VERGHESE, V., *J.M.N.* **45** (1973) 46.
- [171] LEYMONIE, C., ADDA, Y., KIRIANENKO, A., LACOMBE, P., *C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci.* **248** (1959) 1512.
- [172] GERTSRIKEN, S. D., PRYANISHNIKOV, M., *Iss. Po. Zha. Splav.* **1** (1959) 93.
- [173] SHINYAYEV, A. Y., *Fiz. Met. Metall.* **15** (1963) 100.
- [174] BURGESS, H., SMOLUCHOWSKY, R., *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 491.
- [175] SIPORENKO, V. M., SIDORAK, I. I., *Fiz. Khim. M. Mat.* **9** (1973) 12.
- [176] WAZAN, A. R., *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3596.
- [177] SUZUKI, H., KIMURA, S., HARE, T., TSUCHIE, Y., *Bull. T. Inst. Techno.* **90** (1969) 105.
- [178] CABANE, J., *J. Chim. Phys.* **59** (1962) 1135.
- [179] KLOTSMAN, S. M., *Phys. Met. Metallov.* **16** (1963) 899.
- [180] OKKERSE, B., *Acta Met.* **2** (1954) 551.
- [181] STARK, J. P., UPTHEGROVE, W. R., *Trans. A.S.M.* **59** (1966) 479.
- [182] BOKSHEIN, S. Z., KISHKIN, S. T., MOROZ, L. M., Conf. Int. sur les Radioisotopes dans la recherche scientifique UNESCO/NS/RIC/19193.
- [183] CHRISTIAN, J. W., MASHALSKI, T. B., *Progress in Materials Sci.* (Pergamon Press), B. Chalmers, (1972), p. 96.
- [184] LANGE, W., BERGNER D., *Phys. Stat. Sol.* **2** (1962) 1410.
- [185] BARTHA, L., *Acta Univers. Delrecon. T. Trans. Nom. S. Phys. Chem.* **13** (1967) 119.
- [186] HÄSSNER, A., *Isotopenpraxis.* **5** (1969) 143.
- [187]
- [188] GHOSHAGORE, R. N., *Phys. Rev.* **155** (1967) 603.
- [189] FEDOROV, G. B., SMIRNOV, E. A., *Met. Metall. of pure metals, Atomizdat.* **6** (1967) 181.
- [190] *Idem.* **5** (1966) 92.
- [191] FEDOROV, G. B., SMIRNOV, E. A., MOISCENKO, S. S., (*idem*) **7** (1968) 124.
- [192] KREIDER, K. G., BRUGGEMAN, G., *Trans. AIME.* **239** (1967) 1222.
- [193] KOSMA, L., BARTHA, L., *Isotopenpraxis.* **9** (1973) 203.
- [194] WASDA, E. S., *Acta Met.* **2** (1954) 184.
- [195] WOIGTMANN, F., Thèse Dresden 1961.
- [196]
- [197] *Ibidem.*
- [198] BERGNER, D., LANGE, W., *Phys. Stat. Sol.* **18** (1966) 67 et 75.
- [199] GRUZIN, P. L., MURAL, V. V., FOKIN, A. P., *Phys. Met. Metall.* **32** (1971) 226.
- [200] LAZAREV, V. A., GOLIKOV, V. M., *Phys. Met. Metallov.* **31** (1971) 885.
- [201] SMITH, A. F., GIBBS, G. B., *Mat. Sci. J.* **2** (1968) 47.
- [202] *Ibidem.* **3** (1969) 93.
- [203] PERKINS, R. A., *Met. Trans.* **7** (1973) 1665.
- [204] HUNTZ, A. M., GUIRALDENCQ, P., AUCOUTURIER, M., LACOMBE, P., *Mem. Sci. Rev. Metall.* **66** (1969) 85.
- [205] HUNTZ, A. M., *Mem. Sci. Rev. Met.* **2** (1973) 81.
- [206] GUIRALDENCQ, P., POYE, P., *Mem. Sci. Rev. Metall.* **10** (1973) 715.
- [207] NORI, N., NAGASHIMA, S., *Nyjon. K. Galk.* **3** (1966) 93.
- [208] TYSHKEVICH, V. M., *Metall. Fiz.* **37** (1971) 58.
- [209] GEGUZIN, J. E., *Fiz. Tv. Tela.* **8** (1966) 3248.

## Annexe I. — Autodiffusion intergranulaire

Métal	Solu- tion	Température (°C)	$D_v$	$t$	Pro- fils	$\beta$	$D_0$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$Q_s$ (kc/mole)	Mé- thode	Observations	Réf.
Ag(P)		500 à 700	M				$2,3 \times 10^{-5} 1/\delta$	26,4			[155]
Ag(P)	F P	350 à 500	M	+	+		0,03	20,2	AS	Mesure l'activité superficielle avant et après traitement chimique	[156]
Ag	F	450 à 500			+			20	S		[157]
Ag <sub>99,9</sub>		450			+				AS	Flexion autour de [112]	[158]
Ag(Bi) <sub>99,98</sub>	W	400 à 525			+	1 000 à 4 000	$\sim 0,1$	19,7	S	Effet de $\theta$ . $\theta$ 9 à 28° symétrique autour de [100]	[70]
Ag	F	450								Effet $\theta$ . $\theta < 16^\circ$ pas de diffusion	[86]
Ag	F	420 à 470 470 à 520	E					$\theta=24^\circ$ 18 $\theta=24^\circ$ 32,5 $\theta=6^\circ$ 32	S	Joint de torsion. Joint soudé sur face (100), (110) ou (111) communs. Effet de $\theta$	[76]
Ag(P) <sub>99,999</sub>	F	290 à 490	M	+	+		$1,1 \times 10^{-10} 1/\delta$	15,2	G	A base $\theta D_j$ quand $T \searrow$	[159]
Ag(P) <sub>99,97</sub>	LMC	340 à 420					0,6	18,9	G	Cité par Diffusion Data*	[160]
Ag(P)+(Bi)	S W	< 100 > 400 à 555 < 112 > 350 à 500 Poly. 350 à 550			+	21 à $10^5$		S : 11,8 ; W : 11,8  W $\sim$ 30  S : 17,8 ; W : 18,4	S	Effet isotopique. Flexion < 100 >. $\theta=16^\circ$ . Flexion < 112 >. $\theta=18^\circ$	[71]
Ag(Bi)	F S	$\sim$ 530	E	+	+	16 à 170			S	Effet de la pression 0 à 7,5 kbar. Volume activation 11,5 cm <sup>3</sup> /g.at	[69]
Ag(P)	P	450 et 500			+				AS		[37]
Au(P)	S W	367 à 444			+	698 à 26 771	$3,1 \times 10^{-10} 1/\delta$	20,2	A	Echantillon abrasé par sputtering (50 Å)	[161]
Au film mince		202 à 293					$3,6 \times 10^{-10} 1/\delta$	20,2			[162]
Au film mince		117 à 177					$7,9 \times 10^{-10} 1/\delta$	22,8	Sp	Critique des techniques de microsectionnement	[62]
Cd(P) <sub>99,5</sub>	F	50 à 110	M			< 5	1	13	S		[163]
Cd(P) <sub>99,99</sub>	F S	200 à 280					0,08	18,8	S	Cité par [6]	[164]
Cd(P) <sub>99,999</sub>	S W	51 à 135			+	10 à 330	S=0,67 W=0,85	11 11,2	S		[165]
Co(P)	P						$2 \times 10^{-7} 1/\delta$	39		Cité par [183]	[136]
Cr(P)	P	1 000 à 1 350	M					46		$\delta=5 \times 10^{-6}$ . Cité par [6]	[166]
Fe $\gamma$ (P)	F	918 à 1 014	E				2	40			[167]
Fe $\gamma$	P	950 à 1 100					$5,2 \times 10^{-10} 1/\delta$	25			[168]
Fe $\gamma$ <sub>99,99</sub> (P) <sub>99,7</sub>	W	910 à 1 015			+	11 à < 31 13 à < 45,5		39		Comparaison avec la phase $\alpha$	[169]
Fe $\gamma$ (P)	F	949 à 1 119	E	+			$0,77 \times 10^{-7} 1/\delta$	38	S		[125]

**Annexe I (suite)**  
*Autodiffusion intergranulaire*

Métal	Solu- tion	Température (°C)	$D_v$	$t$	Pro- fils	$\beta$	$D_0$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$Q_s$ (kc/mole)	Méthode	Observations	Réf.
Fe $\alpha$ (P)	F	580 à 650	M				$6,5 \times 10^{-7} 1/\delta$	40	S		[171]
Fe $\alpha$ (P)	P	700 à 860					$1,2 \times 10^{-7} 1/\delta$	33,4			[168]
Fe $\alpha$ (P)	F	501 à 682	E	+			$1,12 \times 10^{-8} 1/\delta$	41,5	S		[125]
Fe $\alpha$ (P)	F	560 à 619	M						A		[74]
Fe $\alpha$ (P)							$1,4 \times 10^{-2}$	33,7		Cité par [183]	[172]
Ni(P) <sub>99,98</sub>	F	930 à 1 085	M					30,4	A		[173]
Ni(P)	P	580 à 750					$1,6 \times 10^{-5}$	26,6		$\delta = 3 \times 10^{-5}$	
Ni(Bi)	F	250 à 650	M					10 à 15			[174]
Ni(Bi) <sub>99,95</sub>	F W	700 à 1 100					$1,8 \times 10^{-2}$ 0,48	26 26 à 65,8	A	Flexion [100] symétrique Effet de $\theta$	[33]
Ni(P)	F	475 à 650	M	+	+		$7 \times 10^{-2}$	27,4	S		[176]
Ni(P)	F	850 à 1 100					$1,15 \times 10^{-2}$	28,2	G		[102]
Ni(Bi)	W	600 à 970	E	+			$a=1,6$ $b=1$	40,7 44,9	A	$a$ = dislocation vis $b$ = dislocation coin	[75]
Pb(P)	F	200 à 260	M				0,81	15,7	S	$\delta = 10 \times 10^{-8}$	[180]
Pb(Bi)		90		+						Dif. // $\gg$ diff. $\perp$	[80]
Pb(Bi) <sub>99,999</sub>	F	120 à 220	E	+			$5,3 \times 10^{-9}$ $1,3 \times 10^{-8}$	$10^\circ < \theta < 30^\circ$ 9 à 4,7	A	Flexion symétrique [100] $\delta = 10 \text{ \AA}$ . Effet de $\theta$	[181]
Sn(P)		- 2 à 100	M					9,4		Cité par [6] $\delta = 5 \times 10^{-6}$	[182]
Sn(P) <sub>99,99</sub>	F	40 à 115	E	+	+		$6,4 \times 10^{-2}$	9,55			[184]
Sn(P) <sub>99,999</sub>		140 à 160	M				$3,2 \times 10^{-7}$	9,4		Cité par Diffusion Data	[185]
Sb <sub>99,99</sub> (P) <sub>99,9999</sub>		370 à 548 385 à 568					3,6 5,8	22,2 23,1	G	Cité par [101]	[186]
Sb(P) <sub>99,9999</sub>	F W	500 à 548		+	+	6 à 12,3		22,2	G		[187]
Te(P) <sub>99,9999</sub>	P F	280 à 390					$7,5 \times 10^{-4}$	20	P		[188]
U $\gamma$ (P) <sub>99,76</sub>	F		M				$10^{-5} 1/\delta$	42,7		$Q_j > Q_v$ supposent défaut intro- duit par changement de phase	[189]
U $\alpha$ (P)	F		M				$3,2 \times 10^2$	44,3			[190]
U $\beta$ (P)	F		M				$3 \times 10^2$	45,8	G	$Q_j > Q_v$	[191]
W(P)	F	1 400 à 2 200	E	+			3,3	92	G		[192]
W(P)		1 300 à 1 900							A	Pas de diffusion aux joints	[193]
Zn <sub>99,99</sub> (P) <sub>99,999</sub>	F	75 à 150	M	+	+		0,38 0,22	14,5 14,5	S		[194]
Zn								12,3		Cité par [101]	[195]

## Annexe II. — Hétérodiffusion intergranulaire

Métal	Soluté	Solu- tion	Température (°C)	$D_v$	$t$	Pro- fils	$\beta$	$D_0$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$Q_s$ (kc/mole)	Mé- thode	Observations	Réf.
Ag(Bi)	Ni		450-500		+					AS		[37]
Ag(P) <sub>99,999</sub>	Sb In	F	280 à 500 195 à 490	M	+	+		$6,7 \times 10^{-10} 1/\delta$ $3,9 \times 10^{-10} 1/\delta$	13,6 15,2	G S		[68]
Ag(P) <sub>99,999</sub>	Sn	F	250 à 500	M	+	+		$6 \times 10^{-10} 1/\delta$	14,3	G		[115]
Ag(P)	Cd	F	300 à 500	M	+	+	> 80	$3,3 \times 10^{-10} 1/\delta$	15,5	G		[116]
Ag(Bi)	Au	F W	490-550-615	M	+	+		0,1 à 2,1	$\approx 24,3$		Flexion [100], effet $\theta$ , diffu- sion // [100]	[84]
Ag(Bi)	Au In	F S	268 à 500 418 à 600	E	+	+	77 à $6 \times 10^8$ $1,4 \times 10^9$ à $7,3 \times 10^5$	0,4 à 4  $1 \text{ à } 8 \times 10^{-2}$	$\sim 19$  $\sim 19$	S	Flexion 20° [100], diffusion // [100]	[56]
Al(P) <sub>99,99</sub>	Ga		0 à 100					42 à 100 °C $10^{-5} 1/\delta$ 0 à 22 °C $10^{-8} 1/\delta$	9,4 12,6		Cité par Diffusion Data*	[117]
Al(P) <sub>99,95</sub>	Ga		40 à 90		+					G	Gallium liquide	[118]
Al(Bi) <sub>99,99</sub>	Ag Cu Mg		250 à 450		+		1 à 400			CI	Flexion 7° autour < 100 >, effet $\theta$ . Visualisation au microscope de la courbe isoconcentration minima- le décelable	[28]
Al	Zn		250		+					MSE	Flexion pure [001], [110], effet $\theta$	[27]
Al	Zn	F W									Cité par Diffusion Data*	[119]
Bi <sub>99,9</sub>	Ag		140 à 250	M					13,7	SA		[120]
Cd <sub>99,5</sub> (P) <sub>99,99</sub>	Ag	F	220 à 300		+			99,5 % : 0,031 99,9 % : 0,012	20,5 19,6	G		[121]
Cu(P)	Ag		673-700-725						23	A	Effet $\theta$	[3]
Cu	Zn	F	550-593-699		+				$30^\circ < \theta < 45^\circ$ 24,5	A	Effet $\theta$	[82]
Cu	H		600 à 950	M				$6,7 \times 10^{-3}$	11,5		Cité par Diffusion Data* $Q_j > Q_v$	[175]
Cu(Bi)	Ag		675		+					A	Effet $\theta$	[4]
Cu(Bi)	Ni	F W	650-925	M	+	+			$\theta = 45^\circ : 38,5$ $0 < \theta < 45^\circ =$ 38,5 à 64,8 $45 < \theta < 70 =$ 35,5 à 64,8	A	Effet $\theta$	[84]
Cu(Bi)	Ni	F W	750	M	+					MSE	Effet $\theta$	[31]
Cu(Bi)	Au	S	625 à 760	M		+			25	MSE	Flexion [100]. $\theta = 45^\circ$	[33]
Cu(Bi)	bi		650		+					A	Axe [100] commun, effet $\theta$ . Bismuth liquide	[107]
Cu(P) <sub>99,9987</sub>	Ag	P	250 à 450	M				$1,7 \times 10^{-6}$	17			[109]
Cu(P) <sub>99,99</sub>	Zn	F	340 à 600	M	+	+		$6 \times 10^{-11} 1/\delta$	14,4	G		[110]

**Annexe II (suite)**  
*Hétérodiffusion intergranulaire*

Métal	Soluté	Solution	Température (°C)	$D_v$	$t$	Pro-fils	$\beta$	$D_0$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$Q_s$ (kc/mole)	Méthode	Observations	Réf.
Cu(P)	Au	S	400 à 700	M	+	+	700 °C = 1,2 600 °C = 6 500 °C = 215	0,01	20	S		[111]
Cu(P)	Ag	S F	398 à 618	M	+			S : $2,3 \times 10^{-9} 1/\delta$ F : $7,1 \times 10^{-10} 1/\delta$	18 18	G		[112]
Cu(P)	Ag	F	340 à 500	M	+	+		$8 \times 10^{-10} 1/\delta$	12,3	G		[113]
Cu	Fe	F	400 à 700	M	+			$6 \times 10^{-3} 1/\delta$	50,5	GA		[114]
Cu(Bi)	Sb Ag Ni	W	605 à 720 543 à 757 676 à 850	M	+	+	21 à 255 12 à 1 900 1 à 240	23 15 0,9	21 26 26	ACI	Ecart à la droite d'Arrhénius à basse température	[29]
Cu(P)	Co	P	550 à 700					$2 \times 10^{-6} 1/\delta$	22		Cité par [6]	[122]
Cu(P) <sub>99,998</sub>	Cd	P	340 à 500	M				$5,1 \times 10^{-9} 1/\delta$	11,6	A		[123]
Fe $\alpha$ (P)	Co	P		M				$1 \times 10^{-5} 1/\delta$	47		Cité par [6]	[124]
Fe $\alpha$ (P)	Co Ni	F	500 à 695 532 à 696	M		+		$2,2 \times 10^{-7} 1/\delta$ $32,3 \times 10^{-7} 1/\delta$	41,5 43,3	G		[125]
Fe $\gamma$ (P)	Co	S	1 138 à 1 262					0,5	33		Cité par [6]	[19]
Fe $\alpha$ (P)	Cr	S	620 à 720	M				$1,8 \times 10^{-4}$	52	G		[148]
Fe $\alpha$	Cu		707-870	M				$2,2 \times 10^{-8} 1/\delta$ $1,6 \times 10^{-8}$	28 42,5	G S		[126]
Fe $\gamma$	S		1 100-1 250	M				$1,1 \times 10^{-5} 1/\delta$	23		Cité par Diffusion Data	[127]
Fe $\alpha$	Cu	P	680 à 750					80	43,4		Cité par Diffusion Data	[128]
Fe(P)	P		500 à 870	E				$2,3 \times 10^{-9} 1/\delta$	18,8	G	$T < 595$ °C forte diminution de $D_0 \delta$	[129]
Fe $\alpha$ (P)	S		630 à 820	E	+			$2,2 \times 10^{-6} 1/\delta$	27	G		[149]
Mo	W	P		M				$5 \times 10^{-6} 1/\delta$	77			[130]
Mo	Cr		1 000 à 1 150	M				S : $7,6 \times 10^{-10} 1/\delta$ F : $9 \times 10^{-5} 1/\delta$	40 74		Joint soudé S Fusion F	[131]
Mo(P)	Na K		800 à 1 100	M				$4,2 \times 10^{-10} 1/\delta$ $1,8 \times 10^{-10} 1/\delta$	13,2 13,7	S		[132]
Co(P)	Fe	F	837 à 1 000	M				0,11	31,3		Cité par [6]	[133]
Co(P)	Fe	P	550 à 710					0,08	36		$\delta = 4 \times 10^{-5}$ cité par [6]	[134]
Co(P)	Ni	P	580 à 750					0,19	45,6		$\delta = 3 \times 10^{-5}$ cité par [6]	[135]
Ni(P)	Co Fe	P		M				$7 \times 10^{-2}$ $2 \times 10^{-5}$	32 45		Cité par [6]	[136]

## Annexe II (suite)

## Hétérodiffusion intergranulaire

Métal	Soluté	Solu- tion	Température (°C)	$D_v$	$t$	Pro- fils	$\beta$	$D_0$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$Q_s$ (kc/mole)	Mé- thode	Observations	Réf.
Ni(P)	Fe	F	900 à 1 000	M	+			Ni commercial : $9,2 \times 10^{-6} 1/\delta$ Ni électrolyti : $1,7 \times 10^{-5} 1/\delta$	52	GA		[137]
Ni(P)	Sn	P							30,4		Cité par [6]	[138]
Ni	H		300 à 800					2,27	8,2		Cité par Diffusion Data* $Q_j > Q_v$	[175]
Ni(P) <sub>99,99</sub>	Ce Nd	LMC S	520 à 870 500 à 875	M		+		0,11 0,07	29,5 28,6	S	LMC = S	[139]
Ni(P) <sub>99,999</sub>	Au	S	700 à 1 075	M		+	13 à 900 °C 3 à 1 050 °C	3	30	S		[140]
Sn	Te	F	137 à 216	M				1,3	8,1	SA		[141]
Ta <sub>99</sub>	S		1 970-2 110					100	70	G	Cité par Diffusion Data	[142]
W(P)	Th			M					90		Cité par [6]	[143]
W(P) <sub>99,98</sub>	Co Fe		1 525 à 1 725					$6,3 \times 10^{-5} 1/\delta$	81	G	Cité par Diffusion Data	[144]
W(Bi)		LMC S W	1 840-1 960- 2 090	M	+	+			~ 27	MSE	Bicristaux soudés face [111] sur face [110]	[145]
W(P)	Fe	P	930 à 2 030					0,18	77,4	A SIMS		[146]
W(P)	Fe							$1,2 \times 10^3$	81		Cité par [146]	[208]
Zr(P)	Cr	F	350 à 500	M	+	+		$1,5 \times 10^{-5} 1/\delta$	~ 12	G		[147]
Zn(P)	C	F						$2,35 \times 10^{-1}$	24,1	MSE		[177]

## Annexe III

## Effet des impuretés sur la diffusion intergranulaire

Matrice	Traceur	Impureté	$R(U)$ (*)	$R(D_{0j})$	$R(D_j)$	Remarques	Réf.
Al	Pb	Total	< 1			Cité par [183]	
Ag	Ag*	Total	$\lesssim 1$	< 1	< 1	$R(D_j) = \frac{1}{2}$ pour 300 ppm impuretés métalliques <i>pur</i> = 10 ppm impuretés métalliques	[157]
Ag	Ag	0,1 % Tl	$T = 290$ °C		9 à 10	Suivant le traitement, homogénéisation sous vide douteux	[197]
Au	Au	1,2 at. % Ta	> 1	> 1		$D(D_j)$ dépend de la température	[87]
Cu	Ag*	0,6 % Te	1,5	500	> 1	Entre 450 °C et 600 °C $\frac{1}{6} < R(D_j) < \frac{1}{4}$	[112]
		0,1 % Ti	1,6	500	< 1	Recristallisation en cours d'expérience	
		0,12 % Zr	1,7	500	< 1		
Cu	Au	Au 0,2 à 15 % At	?	?	< 1	Bicristaux $D_j$ varie en sens inverse de $D_v$	[31]
Cu	Ag	0,1 % Be	$T = 590$ °C		2 à 3	Suivant le traitement d'homogénéisation sous vide douteux	[196]
Cu	Cd*	0,1 % Cd				Polycristaux pureté 99,998	[123]
Cu	Ag*	0,1 % At Ag	$\sim 1$	< 1	< 1	Polycristaux pureté 99,998	[109]
Cu	Ag*	0,4 % Sb				Important effet sur la diffusion aux joints observé par autoradiographie	[150]
Cr	Cr	Ni			> 1	Cité par [183]	[153]
Fe						Influence spécifique de chaque impureté. C, O, S ont de gros effets souvent couplés. Les précipités intergranulaires diminuent fortement $D_j$	[137] [148] [149]
Fe	Cu	0,2 % Cu	$a > 1$	> 1		2 séries de mesures sur le fer pur	[a126]
	B		$b < 1$	> 1		En-dessous de 850 °C pas de diffusion aux joints dans FeB et FeMo	[b100]
	Mo					$D_j$ dépend de la température	
Pb	Pb*	1,5 % Tl	$\lesssim 1$	?	$\approx 0,4$		
		1,5 % In	?	?	$\approx 0,4$	Bicristaux	[101]
		0,9 %	> 1	?	$\approx 0,4$		
Sb	Sb*		> 1	1	?	$R(D_j)$ n'est pas systématiquement 1	[186]
Sn	Sn*	0,5 % Zn	> 1	?	< 1		[153]
Zn	Zn*	Total	$\approx 1$	> 1	> 1	Polycristaux impurs = 100 ppm ; purs = 10 ppm	[194]
Zn	Zn	Sn			< 1	Voir également tableau sur la diffusion aux interfaces	[198]

(\*)  $R(U) = U_{\text{impur}}/U_{\text{pur}}$ .



## Annexe IV

## Diffusion intergranulaire dans les alliages

Alliage	Élément diffusant	Solution	Température (°C)	$D_v$	$t$	Pro-fils	$\beta$	$D_0$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$Q$ (kcal/mole)	Méthode	Observations	Réf.
FeSi 3 % Si	S		700 à 860	M				$4,1 \times 10^{-6} 1/\delta$	35,7	G A		[199]
FeCr Solution $\alpha$ 7,8 % Cr 7,8 % Cr Martensite 8 % Cr 100 ppm C	Fe	S W						$1,2 \times 10^{-6} 1/\delta$ $1,3 \times 10^{-11} 1/\delta$	40,5 19	G	Les auteurs ont étudié l'effet de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$	[204]
FeCr Solution $\gamma$ 2,9 % Cr 7,8 % Cr 9 % Cr 100 ppm C								$9 \times 10^{-10} 1/\delta$ $7,7 \times 10^{-8} 1/\delta$ $2 \times 10^{-10} 1/\delta$	26 33 24,5	S $\equiv$ W		
FeCr 6,8 % Cr	Fe		650 à 810	M				$8,2 \times 10^{-4} 1/\delta$	56	G		[205]
FeCrNi 19,9 % Cr 24,7 % Ni	Fe Cr Ni		590 à 900	M				16,6 $25 \times 10^{-7} 1/\delta$ $100 \times 10^{-7} 1/\delta$	43 44,7 47,9	S G		[201] [202]
FeCrNi 17 % Cr 12 % Ni	Ni	W	608 à 1 250	M	+	+		$3,7 \times 10^{-9} 1/\delta$	32	S		[201] [202]
FeCrNi 18 % à 20 % Cr 10 % Ni 30 % Ni 45 % Ni 55 % Ni 65 % Ni 75 % Ni	Fe	W	850 à 1 050	M	+		< 50 < 51 < 6 < 15 < 2,4 < 9	$1,6 \times 10^{-11} 1/\delta$ $2 \times 10^{-10} 1/\delta$ $4 \times 10^{-9} 1/\delta$ $4 \times 10^{-7} 1/\delta$ $3,2 \times 10^{-5} 1/\delta$ $1 \times 10^{-4} 1/\delta$	17 25 42,5 35,5 56 60,5	G	$D_v t = 3 \times 10^{-4}$  $52 < Q_v < 82$	[206]
10 % Ni 30 % Ni 45 % Ni	Ni	W	900 à 1 050	M	+		< 60 < 18,5 < 18,5	$2,9 \times 10^{-12} 1/\delta$ $1,4 \times 10^{-9} 1/\delta$ $1,6 \times 10^{-8} 1/\delta$	17 34 68		$60,5 < Q_v < 72$	
55 % Ni 65 % Ni 75 % Ni							< 1,5 < 7,5 < 4,5	$4 \times 10^{-7} 1/\delta$ $1,6 \times 10^{-6} 1/\delta$ $4 \times 10^{-5} 1/\delta$	44 60,5 60,5			[206]
FeCrNi 20 % Cr 25 % Ni	Ni							$1,5 \times 10^{-7} 1/\delta$	47,9		Cité par [203]	[207]
Acier 304 et 316	$^3\text{H}$	F S	78 à 185			+		8,85 8,55	10,3 9,9	Ab		[170]

## Annexe V

## Diffusion le long des limites de phases

Système	Type d'interface	Elément diffusant	Observations	Réf.
Ag/Fe	Soudé	Ag <sup>110</sup>	$D_i \delta = 9 \times 10^{-3} \exp - \frac{45\,000}{RT} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[90]
Ag/Fe	Soudé	Sb <sup>124</sup>	$D_i \delta = 9 \exp - \frac{59\,000}{RT} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[90]
Ag/Fe	Soudé	Fe <sup>59</sup>	$D_i \delta \approx 10^{-4} \exp - \frac{41\,200}{RT} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[94]
Ag/Cu	Soudé	Ag <sup>110</sup>	$D_i \delta \approx 100 \exp - \frac{65\,000}{RT} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[95]
	Naturel	Au	Même pénétration que pour un interface soudé	
	Soudé	Ag <sup>110</sup>	Effet d'orientation : à une forte coïncidence dans le plan de l'interface correspond une diffusivité plus élevée	
Ni <sub>3</sub> Al/Ni <sub>3</sub> Nb	Eutectique	Ni <sup>63</sup>	Autoradiographies montrant la contribution des interfaces	[97]
CuAl	$\beta/\gamma_2$	Ag <sup>110</sup>	Deux mesures de $D_i$ élevé, observations micrographiques	[96]
CuAl	Naturel	Ag <sup>110</sup>	Autoradiographies	[92]
Al/Al <sub>2</sub> Cu	Eutectique	Zn	La pénétration de Zn induit une décomposition de la phase $\theta$	[93]
FeNi	$\alpha/\gamma$	N, C, P, Ni	L'interface se déplace pendant le traitement de diffusion	[93]
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Particules de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans Al	Ag <sup>110</sup>	$D_i \delta = 1\,930 \exp - 42\,350/RT$	[89]
		Zn <sup>65</sup>	$D_i \delta = 109 \exp - 37\,300/RT$	
SnZn	Jointes et limites de phases	Sn et Zn	Les comportements des divers interfaces (jointes et limites de phases) ne sont pas séparés. L'énergie d'activation de la diffusion interfaciale dépend de la proportion des phases	[198]

## Annexe VI

## Diffusion intergranulaire dans les cristaux ioniques

Cristal	Elément		Température (°C)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$Q_j$ (kc/mole)	Méthode	Observations	Réf.
	diffusant	Solution						
KCl	Ag		200 à 650		12,1		$Q_j > Q_v$	
	Tl				13,2			
	Cd				5,5			
Ki	Tl		200 à 600		11		$Q_j > Q_v$	[209]
	NaCl	K*			400 à 600			
NaCl		Ni	200 à 650		5,5		$Q_i > Q_v$	
	KCl(Bi)	Ag			200 à 650			
		Ca <sup>+</sup>			5,5	M		
NaCl		K*			14,2			
NaCl(Bi)		Na <sup>+</sup>	300 à 550			S	Flexion [100] $10 < \theta < 45$ Diffusion rapide en présence d'ions OH <sup>-</sup>	[67]
KI(Bi) (P)	I	W	350 à 560		25	A	$Q_v = 25,7$ $\beta < 13$ $\sqrt{Dt} = 10^{-6} \text{ cm}^2$	[178]
			250 à 550		12			

## DISCUSSION

MC LEAN : The *porosity* of a grain boundary  $\sim 20\%$  and of a liquid  $\sim 2\ 1/2\%$ , taking perfect crystal as the standard of comparison. A simple expectation is that the activation energy for diffusion in the liquid would be less than that for the perfect crystal. In fact, it is much less than that for the grain boundary.

G. MARTIN : Empirical correlations are extremely useful and fascinating ; the one which you suggest may however rely on unsafe data :

1) The *porosity* of a grain boundary is certainly the most difficult thing to calculate : indeed the simple empirical potentials used in G.B. core structures calculations are usually unable to predict the experimental value for the relaxation volume around a single point defect ! One might think of an

iterative calculation with the aid of pseudopotentials, but this would be an expensive try an experimental determination of this porosity by studying pressure effect on the G.B. energy in crystals with the cubic symmetry.

2) Diffusion in liquids is not a purely thermally activated process : indeed the thermally activated part appears as a small correction to a term linear in temperature, which accounts for translation modes in the liquid [1]. Therefore the activation energy might not be a relevant parameter for empirical correlations.

[1] I am indebted to my colleague Dr. Bocquet for an interesting discussion on the subject. Cf. HICTER, P., DURAND, F., BONNIER, E., *J. Chim. Phys.* **68** (1971) 809.