



HAL
open science

Diffusion dans les systèmes Ti-Nb, Zr-Nb, v-Nb, Mo-Nb, w-Nb

F. Roux, A. Vignes

► **To cite this version:**

F. Roux, A. Vignes. Diffusion dans les systèmes Ti-Nb, Zr-Nb, v-Nb, Mo-Nb, w-Nb. Revue de Physique Appliquée, 1970, 5 (3), pp.393-405. 10.1051/rphysap:0197000503039300 . jpa-00243408

HAL Id: jpa-00243408

<https://hal.science/jpa-00243408>

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.

DIFFUSION DANS LES SYSTÈMES Ti-Nb, Zr-Nb, V-Nb, Mo-Nb, W-Nb

F. ROUX et A. VIGNES

Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et des Mines de Nancy

Résumé. — Les auteurs ont étudié l'interdiffusion dans les systèmes binaires : Ti-Nb, Zr-Nb, V-Nb, Mo-Nb, W-Nb. La méthode expérimentale est fondée sur l'analyse à la microsonde de couples différentiels Nb-Alliage, et de couples de métaux purs. A température donnée, la méthode de Matano permet le calcul de variations des coefficients d'interdiffusion avec la composition, la méthode de Hall, le calcul des coefficients d'hétérodiffusion.

Pour chaque impureté, le coefficient d'hétérodiffusion varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius. Les théories classiques ne permettent pas d'expliquer les très grandes différences constatées entre les vitesses de diffusion des diverses impuretés et la vitesse d'autodiffusion du niobium. Le mécanisme d'échange responsable de la diffusion est indéfini.

On note un effet de *valence* pour les éléments de transition de la première série. Une corrélation empirique est proposée, qui permet de prévoir la vitesse de diffusion d'une impureté par rapport à la vitesse d'autodiffusion du niobium en fonction de l'influence de cette impureté sur le point de fusion de la solution solide niobium-impureté.

Abstract. — The interdiffusion in the binary systems Ti-Nb, Zr-Nb, V-Nb, Mo-Nb, W-Nb has been studied. From microprobe analyses of incremental and pure metals couples, the variation of the interdiffusion coefficient with composition for each system has been determined by the Matano method, and the Hall method has been used to determine the limiting values of the interdiffusion coefficient = the heterodiffusion coefficient of Ti, Zr, V, Mo and W in niobium.

For each element, the heterodiffusion coefficient follows an Arrhenius law as a function of temperature. But the classical theories do not allow to explain the very large differences between the diffusion coefficient of some elements in niobium and the niobium self-diffusion coefficient. A valence effect for the diffusion in niobium of the transition elements of the first row has been noticed.

An empirical correlation is proposed ; it allows to predict the diffusion rate of an element with respect to the niobium self-diffusion rate as a function of the influence of this element on the melting point of the solid solution niobium impurity.

Introduction. — La plupart des réactions à l'état solide : homogénéisation, précipitation, frittage, tenue des revêtements protecteurs, oxydation, sont contrôlées (principalement) par la diffusion des atomes dans le réseau. Pour des raisons pratiques aussi bien que fondamentales, la connaissance des phénomènes de diffusion dans les alliages réfractaires à base de niobium, a une grande importance.

La plupart des alliages à base de niobium contiennent du titane, du zirconium, du molybdène, du tungstène, du vanadium et du tantale. La connaissance des coefficients de diffusion de ces éléments dans le niobium serait donc très utile pour la prévision des phénomènes contrôlant les réactions à l'état solide que subissent ces alliages. Seules ont été déterminées les valeurs des coefficients d'autodiffusion du niobium (Lundy et coll. [1]), les valeurs des coefficients de diffusion à dilution infinie dans le niobium du Ta¹⁸² [1], du Fe⁵⁵ et du Co⁶⁰ (Peart et coll. [2]), quelques valeurs des coefficients d'interdiffusion dans les systèmes Nb-Zr, Nb-Mo, Nb-Ti, Nb-V (Hartley et coll. [3]).

La présente étude comporte :

1. La détermination de la variation des coefficients d'interdiffusion avec la température et la composition dans les systèmes Ti-Nb, V-Nb, Mo-Nb.
2. La détermination des variations avec la température des coefficients de diffusion à dilution infinie du zirconium, du titane, du vanadium, du molybdène et du tungstène dans le niobium.

Rappelons que pour un système binaire, la théorie phénoménologique de la diffusion conduit à établir les expressions suivantes des flux de diffusion des deux constituants :

$$\begin{aligned} \varphi_A &= - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ \varphi_B &= - D_{AB} \frac{\partial C_B}{\partial x} \end{aligned} \quad (1)$$

où le coefficient d'interdiffusion D_{AB} déterminé expérimentalement est en fait le produit d'un coefficient

de diffusion \mathfrak{D}_{AB} par un facteur thermodynamique α_{AB} qui traduit l'écart à l'idéalité de la solution AB

$$D_{AB} = \mathfrak{D}_{AB} \times \alpha_{AB}$$

$$\alpha_{AB} = 1 + \frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} = 1 + \frac{\partial \ln f_B}{\partial \ln x_B} \quad (2)$$

où f_A et f_B sont les coefficients d'activité des éléments A et B de titres molaires x_A et x_B .

Pour une solution très diluée de l'élément B dans le solvant A, la valeur limite du coefficient d'interdiffusion représente le coefficient d'hétérodiffusion de l'élément B dans l'élément A

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} D_{AB} = D_{B(A)}$$

$$x_B \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha_{AB} \rightarrow 1. \quad (3)$$

I. Méthodes de détermination des coefficients de diffusion dans les systèmes binaires. — **I.1 DÉTERMINATION DU COEFFICIENT D'INTERDIFFUSION.** — Dans un système binaire, le coefficient d'interdiffusion D_{AB} se détermine par la méthode de Matano [4], à partir de couples de diffusion semi-infinis, constitués par deux pastilles soudées, soit de métaux purs (A/B), soit d'un métal pur A et d'un alliage A + B(A/A + B). Après le recuit de diffusion d'un tel couple et la détermination (par analyse au microanalyseur à sonde électronique) du profil de concentration de l'un des éléments, la valeur du coefficient d'interdiffusion pour chaque composition se calcule par l'expression établie par Matano :

$$D_{AB} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_0^{C_{A1}} x dC_A}{\frac{\partial C_{A1}}{\partial x}} = -\frac{1}{2t} \frac{A}{P}$$

où, comme le montre la figure 1, A est l'aire hachurée, P la pente de la courbe du profil des concentrations au point considéré, t la durée du recuit. L'origine des abscisses est appelée le plan de Matano et se détermine graphiquement à partir de la courbe concentration-pénétration.

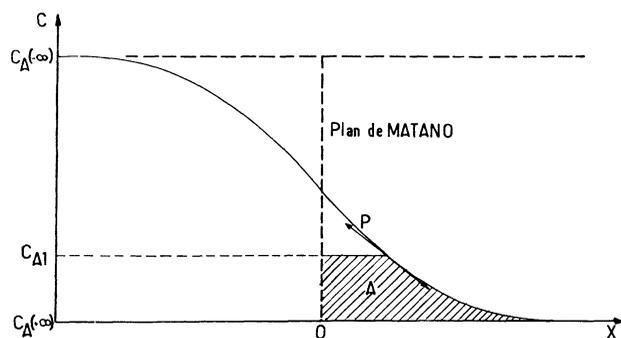


FIG. 1. — Calcul du coefficient d'interdiffusion par la méthode de Matano.

Cette méthode, qui permet de déterminer la valeur du coefficient d'interdiffusion en chaque point, n'offre aucune précision pour déterminer les valeurs limites

du coefficient d'interdiffusion, à dilution infinie par exemple. En outre, lorsque le coefficient d'interdiffusion varie très fortement avec la composition, comme cela est le cas pour les systèmes Ti-Nb, V-Nb, W-Nb, Zr-Nb, le profil des concentrations est fortement dissymétrique. Il a l'allure représentée sur la figure 2

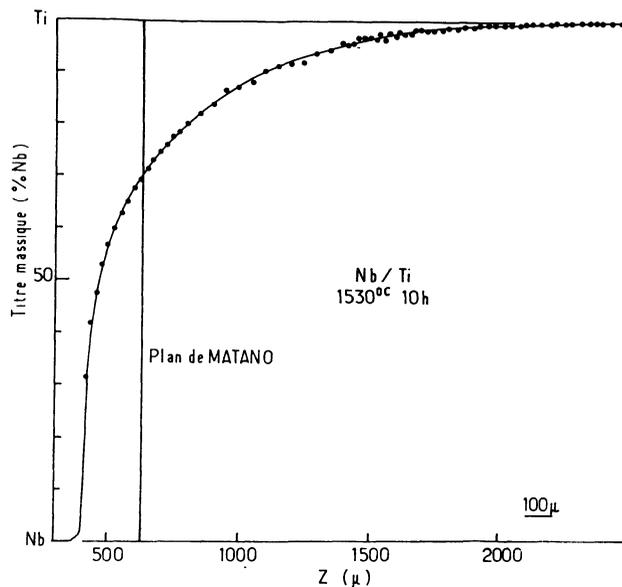


FIG. 2. — Courbe concentration-pénétration.

et l'on voit que pour les fortes concentrations (> 30 %) en Nb, la détermination du coefficient d'interdiffusion est impossible. On utilise donc des couples différentiels A/A + B de faible teneur en B de l'ordre de 10 à 20 %, de telle sorte que dans ce domaine de composition, la variation du coefficient d'interdiffusion soit relativement faible et que le profil de concentration de part et d'autre de l'interface initial soit relativement symétrique.

I.2 DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS D'HÉTÉRODIFFUSION. — Pour la mesure des coefficients d'hétérodiffusion, on utilise généralement des méthodes basées sur l'emploi de radio-traceurs.

Mais la microanalyse par sonde électronique peut également être utilisée pour déterminer ces coefficients. Le volume analysé est très petit ($1 \mu^3$ environ) et l'on peut obtenir la courbe concentration-pénétration simplement en déplaçant l'échantillon sous le faisceau électronique. On ne commet pratiquement aucune erreur sur les distances et l'on peut doser avec précision, selon les systèmes, des concentrations de l'ordre de 100 à 1 000 ppm. De plus des balayages linéaires de l'échantillon, parallèles et perpendiculaires au front de diffusion, permettent de déceler toute anomalie et donc de choisir une zone d'analyse où la diffusion en volume n'est pas perturbée (par la présence de joints de grains par exemple). Un tel choix de la zone d'analyse n'est pas possible dans les méthodes utilisant les radio-traceurs. Deux techniques peuvent être utilisées : celle du couple de diffusion et celle du film mince.

Détermination du coefficient d'hétérodifusion d'un élément A dans un métal pur B par la méthode du couple de diffusion. — A partir du résultat de l'analyse à la microsonde d'un couple de diffusion, la méthode de Hall [5] peut être utilisée pour calculer le coefficient d'hétérodifusion. Si l'on trace la courbe de la concentration réduite C/C_0 de l'élément analysé en fonction de la distance x , en coordonnées gaussarithmétiques, on constate que l'extrémité de cette courbe peut être assimilée à un segment de droite :

$$D = \frac{1}{4h^2} (1 \pm k \sqrt{\pi} e^{u^2} \operatorname{erfc} u) \quad (6)$$

avec

$$u = h \frac{x}{\sqrt{t}} + k \quad (5)$$

où x est l'abscisse définie par rapport au plan de Matano, h la pente de la partie linéaire de la courbe concentration-pénétration et k l'ordonnée à l'origine de cette droite.

La précision de la méthode dépend de la possibilité de mesurer les très faibles concentrations qui permettent de calculer un coefficient à dilution infinie.

I.3 MÉTHODE DU FILM MINCE. — Pour déterminer le coefficient d'hétérodifusion de l'élément A dans le métal B, on peut utiliser la méthode du film mince. On dépose à la surface d'une pastille du métal B, une mince couche du métal A par vaporisation sous vide, l'épaisseur de la couche étant comprise entre 500 et 1 000 Å.

Pour limiter l'évaporation du dépôt au cours du recuit, les échantillons sont soudés deux à deux, le long des faces recouvertes du film. Après le recuit de diffusion, on détermine le profil des concentrations

de l'élément A dans l'élément B par analyse à la microsonde. Pour les faibles concentrations mesurées (le dépôt initial étant très mince), on peut considérer que l'intensité X relative $I/I_0 = \Delta$ (rapport des intensités des rayonnements émis par l'élément analysé dans le couple de diffusion et dans le témoin pur correspondant) est proportionnelle à la concentration de l'élément, exprimée en fractions massiques :

$$\Delta = I/I_0 = KC. \quad (7)$$

Si bien que, par suite de la forme de la solution de la seconde loi de Fick pour un film mince,

$$\ln \frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \ln \frac{C_1}{C_2} = - \frac{x_1^2 - x_2^2}{4Dt} \quad (8)$$

où D est le coefficient d'hétérodifusion, t le temps de recuit, x_1 et x_2 les abscisses correspondant aux concentrations C_1 et C_2 .

Ainsi le coefficient de diffusion peut être déterminé directement à partir de la pente de la droite représentative des variations du logarithme des concentrations en fonction de x^2 .

Ces diverses méthodes de détermination des coefficients de diffusion ont été utilisées dans la présente étude.

II. Techniques expérimentales. — **MATÉRIAUX DE DÉPART.** — Les analyses des métaux utilisés, fournies par les fabricants sont données dans le tableau I.

ELABORATION D'ALLIAGES HOMOGÈNES. — Les alliages Nb-Ti, Nb-V, Nb-Zr, Nb-W (à une teneur de 10 à 30 % en poids de Ti, V, Zr, W) et Nb-Mo (50/50) ont été élaborés dans un four à bombardement électronique (Heraeus ES/1/07).

Après fusion, les alliages sont recuits sous vide ($T \geq 2\,000\text{ °C}$) — durée supérieure à 48 heures) : l'homogénéisation est testée par examen à la microsonde :

TABLEAU I

Analyse des métaux utilisés (les teneurs sont données en ppm)

Molybdène, CACERMET, 99,9.

O ₂	N ₂	C	Ca	W	Pb	Cu	Al	Mg	Sn	Cr	Ni	Fe
< 10 ppm	< 15	< 300	< 50	< 100	< 5	< 5	< 15	< 10	< 10	< 50	< 20	< 200

Niobium, PECHINEY.

O ₂	N ₂	C	Fe	Ta	Si	Ti	V	Zr
< 50 ppm		< 50	< 100	< 1 000	< 100	< 10	< 10	< 20

Tantale, PECHINEY.

O ₂	N ₂	C	Nb	Fe	Si
48 ppm	33	110	< 600	< 100	< 100

Titane, BALLOFFET.

O ₂	N ₂	C	H ₂	Mg	Cl	Fe	Si
490 ppm	70	100	16	250	600	400	70

Vanadium, IMPHY-KUHLMANN.

O ₂	C	N	Fe	Si	Cr
415 ppm	468	267	660	440	100

balayages, comptages. Ce recuit permet, d'autre part, d'obtenir une croissance des grains. Après attaque, on constate que les grains ont toujours au moins 1 mm^2 de section quel que soit l'alliage.

SOUDEURE DES COUPLES. — Cette opération a pour but de réaliser l'accrochage des constituants des couples (pastilles) qui ont été ensuite soumis aux recuits de diffusion. Des pastilles à souder, qui ont préalablement été recristallisées à haute température, sont polies mécaniquement, puis placées faces polies en regard dans une presse [6]. La soudure s'effectue par maintien isotherme durant 1 heure à une température variant de 600 à 800 °C suivant le type du couple à réaliser.

Dans tous les cas, les examens à la microsonde montrent que la soudure a été réalisée dans des conditions de perturbation négligeables.

PRÉPARATION DES COUPLES « FILMS MINCES ». — Des films minces de titane et de vanadium ont été déposés sur des pastilles de niobium par chauffage sous vide d'un filament constitué de trois fils (tungstène, tantale, titane ou vanadium) en torsade. Le substrat de niobium est préalablement nettoyé par bombardement ionique.

RECUIES. — Les recuits de diffusion ont été effectués sous vide :

— pour les températures inférieures à 1 500 °C dans une enceinte en alumine, les échantillons étant introduits à chaud dans un ensemble de translation en molybdène,

— pour les températures supérieures à 1 500 °C dans divers fours sous vide à résistor tungstène, suivant les durées de recuit.

Dans tous les cas, les durées de chauffe et de refroidissement sont négligeables devant la durée totale du traitement.

La mesure des températures s'effectue :

— soit par l'intermédiaire d'un thermocouple Pt/Pt Rh 10 en dessous de 1 500 °C,

— soit par visée pyrométrique sur trou corps noir,

— soit par l'intermédiaire d'un thermocouple W Re 5/W Re 26 au-dessus de 1 500 °C. Les thermocouples W Re 5/W Re 26 ont été étalonnés dans les conditions décrites par Villamayor [7]. Lorsque la mesure de température se fait par thermocouple, l'étalonnage du thermocouple a lieu dans le four de recuit.

PRÉPARATION DES COUPLES POUR L'ANALYSE A LA MICROSONDE. — Après recuit les échantillons sont tronçonnés suivant un plan perpendiculaire au front de diffusion puis polis mécaniquement pour examen métallographique. Ils sont ensuite repolis mécaniquement pour l'examen à la microsonde.

III. Analyse des couples de diffusion au microanalyseur à sonde électronique. — III.1 CONDITIONS D'ANALYSE. — Elles doivent être choisies de façon que la précision des mesures soit maximale. Cette précision dépend des deux facteurs suivants :

— la sensibilité : rapport de l'intensité émise par l'élément pur au bruit de fond, rapport désigné par l'expression raie/bruit de fond,

— l'amplitude des corrections à apporter aux résultats bruts donnés par la microsonde.

Une étude systématique de ces deux paramètres a donc été effectuée en fonction de la tension d'accélération du faisceau d'électrons :

— détermination du rapport raie/bruit de fond optimum, correspondant à une tension d'accélération donnée (courant sonde, réglage électronique) ;

— détermination des corrections sonde à l'aide des valeurs des coefficients d'absorption massique proposés par Heinrich [8] et des formules de Philibert [9].

L'examen des résultats de ces deux études nous a amenés à choisir les conditions d'analyse rassemblées dans le tableau II. Nous donnons en annexe, les courbes de correction correspondantes.

TABLEAU II

Conditions d'analyse

Elément analysé	Raie utilisée	Faisceau T. H. T.	Monochromateur	Intensité X émise par l'élément pur C/s
—	—	—	—	—
Ti	K α	20 kV	Quartz 1011	770
V	K α	20 kV	Quartz 1011	870
Mo	L α	15 kV	Mica	440
Nb	L α	15 kV	Mica	430
Ta	L α	30 kV	Quartz 1011	1 360
W	L α	30 kV	Quartz 1011	1 800
Zr	L α	12 kV	Mica	440

III.2 ANALYSE D'UN COUPLE DE DIFFUSION. — Le couple de diffusion à analyser est placé sous le faisceau électronique de telle sorte que les rayons X reçus par les cristaux des spectrographes soient issus d'un plan de composition uniforme (parallèle au front de diffusion). Pour chaque élément, les mesures d'intensité X sont effectuées dans les conditions rassemblées dans le tableau II.

Des balayages linéaires, parallèles et perpendiculaires au front de diffusion, sont tout d'abord effectués. Ils permettent de déceler toute anomalie et de choisir une zone d'analyse où la diffusion en volume n'est pas perturbée (par la présence de joints de grains par exemple).

La courbe intensité relative-pénétration de l'élément analysé est établie en effectuant des comptages sur une ligne perpendiculaire au front de diffusion,

tous les 5 ou 10 microns suivant les cas. Des comptages de 200 à 400 secondes sont effectués.

Les deux éléments sont analysés simultanément ou successivement suivant possibilité. Dans les conditions utilisées, pour les concentrations de 1 %, la précision des mesures est de 2 %, pour les concentrations de 0,1 %, elle est de 5 %.

Après analyse, les corrections sont effectuées. On obtient ainsi les valeurs des pourcentages massiques ω_1 de chaque élément en chaque point analysé.

Pour un couple de diffusion intégral A/B ou différentiel A/A + B, les courbes concentration-pénétration de l'élément analysé en coordonnées normales et

en coordonnées gaucco-arithmétiques permettent de déterminer par la méthode de Hall, le coefficient d'hétérodiffusion de l'élément analysé B dans le métal A. Pour un couple de diffusion constitué par un film mince de B placé en sandwich entre deux pastilles du métal de base A, A/B/A, la courbe concentration-pénétration est tracée en coordonnées semi-logarithmiques $\ln C_B = f(x^2)$ et la pente de la droite permet le calcul du coefficient d'hétérodiffusion de B dans A.

Sur les figures 3 à 8, nous donnons les extrémités de quelques courbes concentration-pénétration tracées en coordonnées gaucco-arithmétiques. On constate, que dans chaque système, l'alignement des points

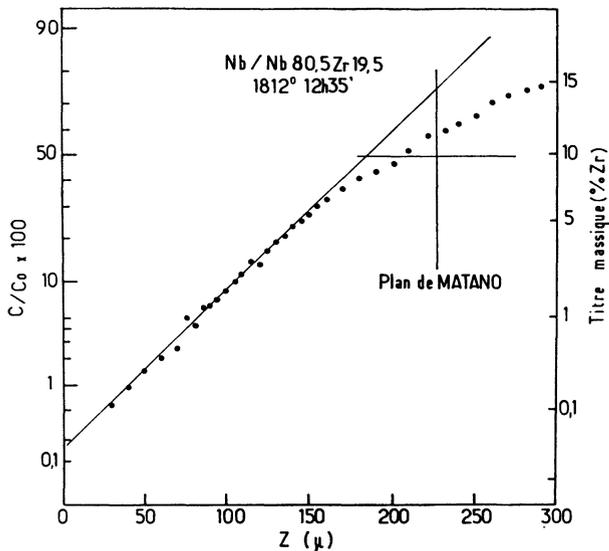


FIG. 3. — Extrémité de la courbe concentration-pénétration en coordonnées gaucco-arithmétiques.

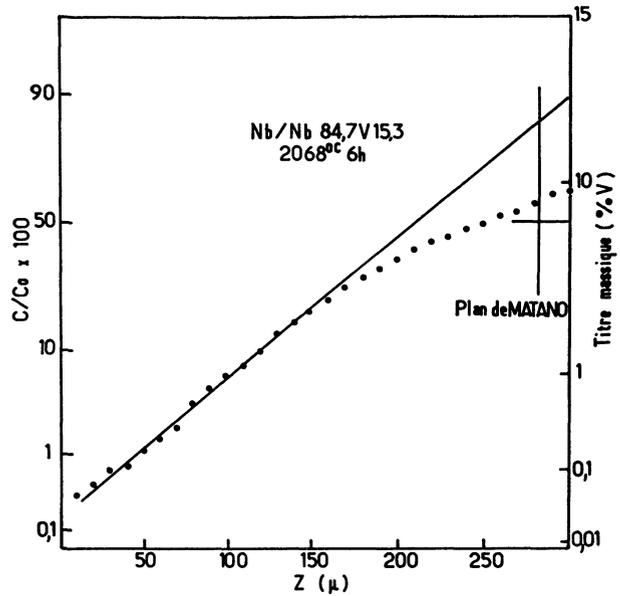


FIG. 5. — Légende de 3.

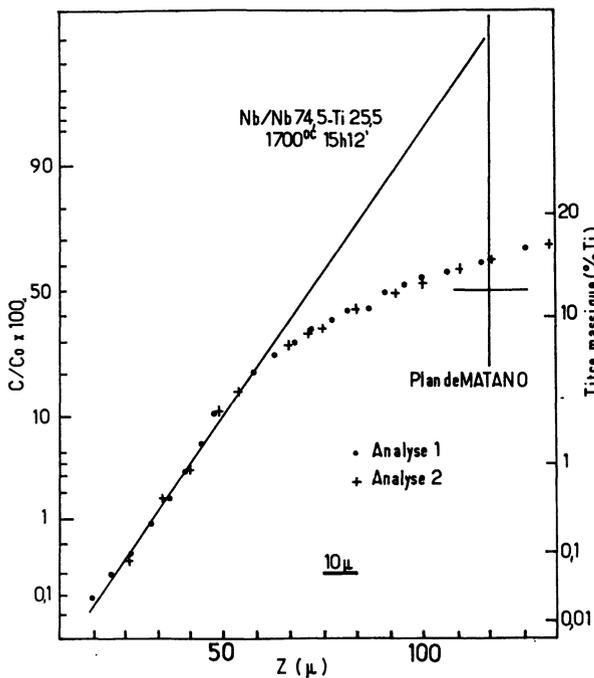


FIG. 4. — Légende de 3.

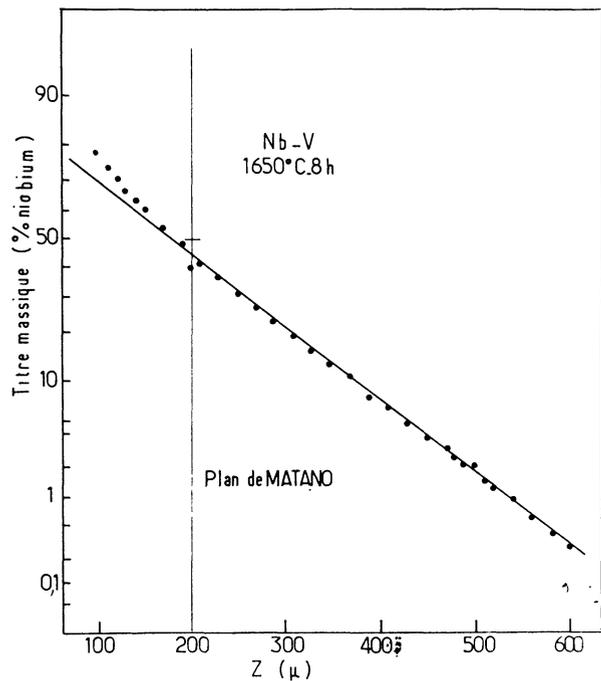


FIG. 6. — Légende de 3.

expérimentaux est excellent, jusqu'aux plus faibles concentrations analysées inférieures à 1 000 ppm.

Sur la figure 9, nous avons reporté les variations de $\log c$ en fonction de x^2 pour un film mince Nb/Ti/Nb 1 825 °C 20 h. On notera l'excellente précision des mesures qui permettent de définir sans ambiguïté le coefficient d'hétérodiffusion.

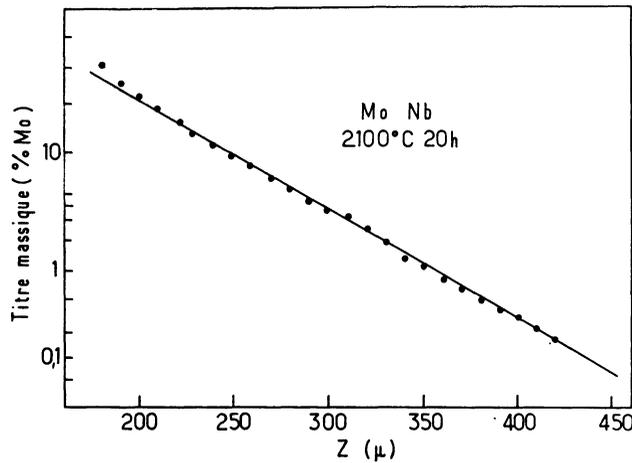


FIG. 7. — Légende de 3.

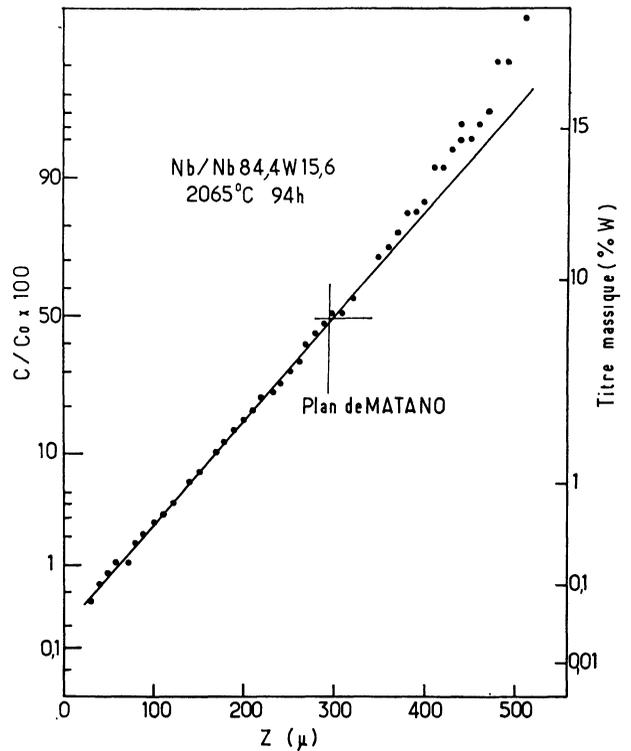


FIG. 8. — Légende de 3.

IV. Résultats expérimentaux. — A. HÉTÉRODIFFUSION — Les valeurs des coefficients d'hétérodiffusion $D_{Zr(Nb)}$, $D_{Ti(Nb)}$, $D_{V(Nb)}$, $D_{Mo(Nb)}$, $D_{W(Nb)}$ déterminées dans la présente étude sont rassemblées dans les tableaux III à VII et reportées sur les figures 10 à 14.

Les variations des coefficients d'hétérodiffusion avec la température sont dans tous les cas représentées une équation du type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s} . \quad (9)$$

TABLEAU III
Système zirconium-niobium

Couple	Température de recuit	Durée du recuit	D cm ² /s
—	—	—	—
Nb/Nb 80,2 Zr 19,8	2 084 °C	6 h	3,12 × 10 ⁻⁹
Nb/Nb 79,3 Zr 20,7	1 930 °C	10 h 20	9,57 × 10 ⁻¹⁰
Nb/Nb 80,5 Zr 19,5	1 812 °C	12 h 35	5,07 × 10 ⁻¹⁰
Nb/Nb 85,2 Zr 14,8	1 773 °C	48 h 07	2,1 × 10 ⁻¹⁰
Nb/Nb 80,5 Zr 19,5	1 708 °C	16 h 10	1,10 × 10 ⁻¹⁰
Nb/Nb 86,6 Zr 13,4	1 664 °C	67 h 23	9 × 10 ⁻¹¹
Nb/Nb 80,5 Zr 19,5	1 582 °C	25 h	2,6 × 10 ⁻¹¹

TABLEAU IV

Système niobium-titane

Couple	Température de recuit	Durée du recuit	$D_{Ti(Nb)}^0$ cm ² /s	$D_{Nb(Ti)}^0$ cm ² /s
—	—	—	—	—
Nb/Ti	1 450 °C	24 h		3 × 10 ⁻⁸
Nb/Ti	1 530 °C	10 h		8 × 10 ⁻⁸
Nb/Ti	1 600 °C	6 h		14 × 10 ⁻⁸
Nb/Nb 76-Ti 24	1 625 °C	20 h	2,65 × 10 ⁻¹¹	
Nb/Nb 73,8-Ti 26,2	1 680 °C	20 h	4,5 × 10 ⁻¹¹	
Nb/Nb Ti.....	1 700 °C	15 h 12	6,8 × 10 ⁻¹¹	
Nb/Nb 78-Ti 22	1 750 °C	15 h	1,15 × 10 ⁻¹⁰	
Nb/Nb 76-Ti 24	1 800 °C	12 h 34	1,85 × 10 ⁻¹⁰	
Film mince Ti/Nb	1 825 °C	20 h	2,3 × 10 ⁻¹⁰	
Nb/Nb 69-Ti 31	1 900 °C	9 h 43	4,6 × 10 ⁻¹⁰	
Film mince Ti/Nb	1 925 °C	10 h	6,1 × 10 ⁻¹⁰	
Nb/Nb 78-Ti 22	2 000 °C	5 h 30	1 × 10 ⁻⁹	
Nb/Nb 85-Ti 15.....	2 068 °C	6 h	1,79 × 10 ⁻⁹	
Nb/Nb 78-Ti 22	2 075 °C	6 h 10	2,4 × 10 ⁻⁹	

TABLEAU V
Système vanadium-niobium

Couple	Température de recuit	Durée du recuit	$D_{V(Nb)}^0$ cm ² /s	$D_{Nb(V)}^0$ cm ² /s
V/Nb	1 400 °C	72 h	—	$1,2 \times 10^{-10}$
V/Nb	1 450 °C	38 h	—	$3,2 \times 10^{-10}$
V/Nb	1 530 °C	10 h	—	$7,2 \times 10^{-10}$
V/Nb	1 650 °C	8 h	—	$3,7 \times 10^{-9}$
V/Nb	1 680 °C	20 h 10	—	$5,8 \times 10^{-9}$
V/Nb	1 750 °C	7 h 04	—	$1,4 \times 10^{-8}$
Nb/Nb 80-V 20	1 625 °C	20 h	$2,6 \times 10^{-11}$	—
Nb/Nb 82-V 18	1 725 °C	40 h	$7,2 \times 10^{-11}$	—
Nb/Nb 80-V 20	1 750 °C	15 h	8×10^{-11}	—
Nb/Nb 83-V 17	1 850 °C	20 h	$2,82 \times 10^{-10}$	—
Nb/Nb 95,3-V 4,7	1 950 °C	11 h 30	$5,8 \times 10^{-10}$	—
Nb/Nb 74,5-V 25,5	1 994 °C	7 h	1×10^{-9}	—
Nb/Nb 85-V 15	2 068 °C	6 h	$1,52 \times 10^{-9}$	—
Nb/Nb 85-V 15	2 075 °C	6 h 10	$2,06 \times 10^{-8}$	—

Nous avons rassemblé dans le tableau VIII les valeurs de D_0 et Q calculées pour chaque système à partir des résultats de la présente étude ainsi que les valeurs obtenues par Pelleg [10] pour la diffusion de Cr^{51} , par Peart et coll. [2] pour la diffusion de Co^{60} et

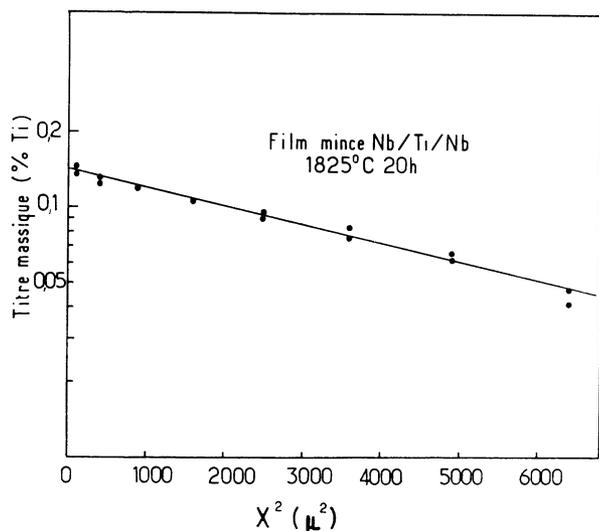


FIG. 9. — Légende de 3.

Fe^{55} , par Askill [11] pour la diffusion de Sn^{113} et par Lundy et coll. [11] pour la diffusion de Ta^{182} et Nb^{95} .

Pour les systèmes Nb-Ti et Nb-V, nous avons pu déterminer les coefficients d'hétérodiffusion du niobium dans le titane et le vanadium. Les valeurs obtenues sont reportées sur la figure 15 et dans les tableaux IV et V.

On constate que les valeurs obtenues pour $D_{Nb(Ti)}$ et pour $D_{Nb(V)}$ sont en excellent accord avec respectivement les valeurs de Gibbs et coll. [12] et de Geiss et coll. [13].

TABLEAU VI
Système Molybdène-niobium

Couple	Température de recuit	Durée du recuit	$D_{Mo(Nb)}^0$ cm ² /s
Mo/Nb	1 725 °C	40 h	$3,8 \times 10^{-12}$
Mo/Nb *	1 800 °C	153 h	$1,2 \times 10^{-11}$
Mo/Nb	1 825 °C	30 h	$1,65 \times 10^{-11}$
Mo/Nb	1 925 °C	25 h	$6,8 \times 10^{-11}$
Mo/Nb *	2 000 °C	95 h	$1,7 \times 10^{-10}$
Mo/Nb	2 000 °C	6 h	$1,75 \times 10^{-10}$
Mo/Nb	2 028 °C	20 h	$1,8 \times 10^{-10}$
Mo/Nb	2 100 °C	20 h	$5,8 \times 10^{-10}$
Mo/Nb *	2 163 °C	24 h	$1,7 \times 10^{-9}$
Mo/Nb	2 182 °C	91 h	$1,36 \times 10^{-9}$

* Résultats de Winkelmann.

TABLEAU VII
Système tungstène-niobium

Couple	Température de recuit	Durée du recuit	$D_{W(Nb)}$ cm ² /s
Nb/Nb 82 X 18	1 902 °C	238 h	$1,82 \times 10^{-11}$
Nb/Nb 83 W 17	2 004 °C	121?h	$8,75 \times 10^{-11}$
Nb/Nb 83 W 17	2 018 °C	180?h	$1,05 \times 10^{-10}$
Nb/Nb 84 W 16	2 065 °C	94?h	$1,65 \times 10^{-10}$
Nb/Nb 83 W 17	2 101 °C	90?h	$3,39 \times 10^{-10}$
Nb/Nb 84 W 16	2 170 °C	4z?h	$9,37 \times 10^{-10}$

B. INTERDIFFUSION. — Pour les systèmes Nb-Ti, Nb-V et Nb-Mo, nous avons déterminé les variations du coefficient d'interdiffusion avec la température et la composition. Elles sont reportées sur les figures 16 à 20.

Dans le système Nb-Ti, le coefficient d'interdiffusion varie de 4 puissances de 10 dans tout le domaine

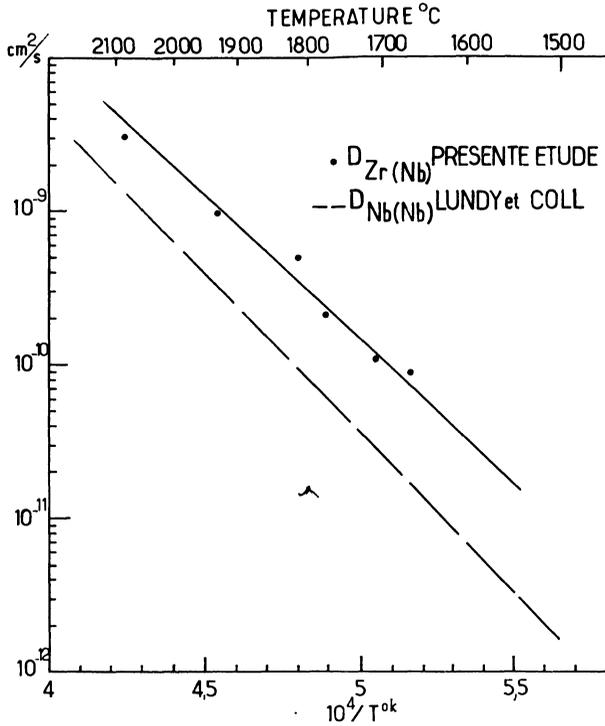


FIG. 10. — Hétérodiffusion du zirconium dans le niobium.

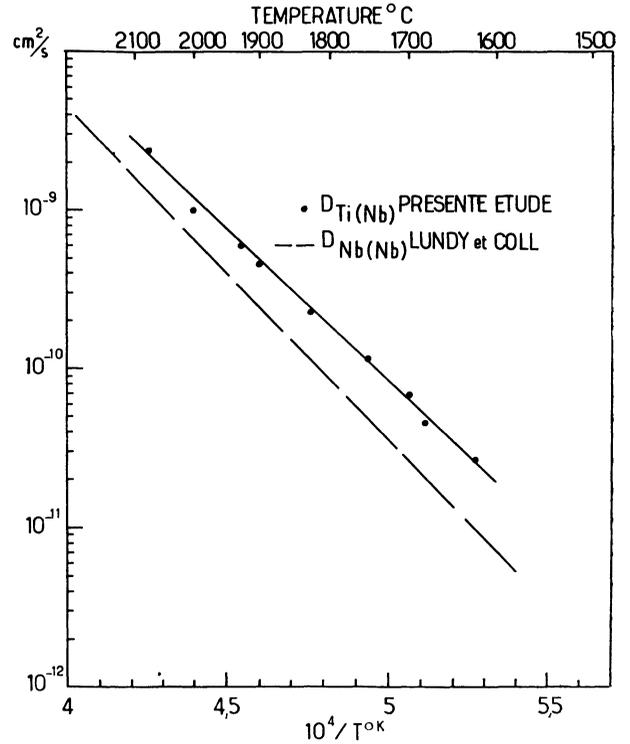


FIG. 12. — Hétérodiffusion du titane dans le niobium.

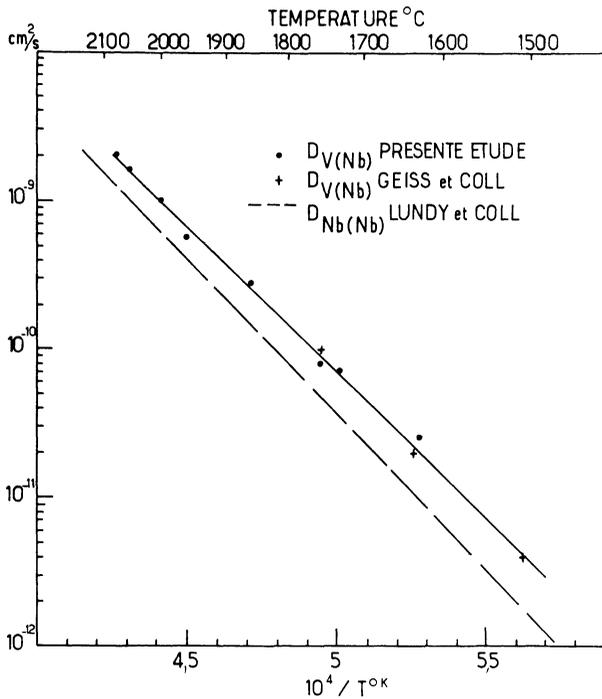


FIG. 11. — Hétérodiffusion du vanadium dans le niobium.

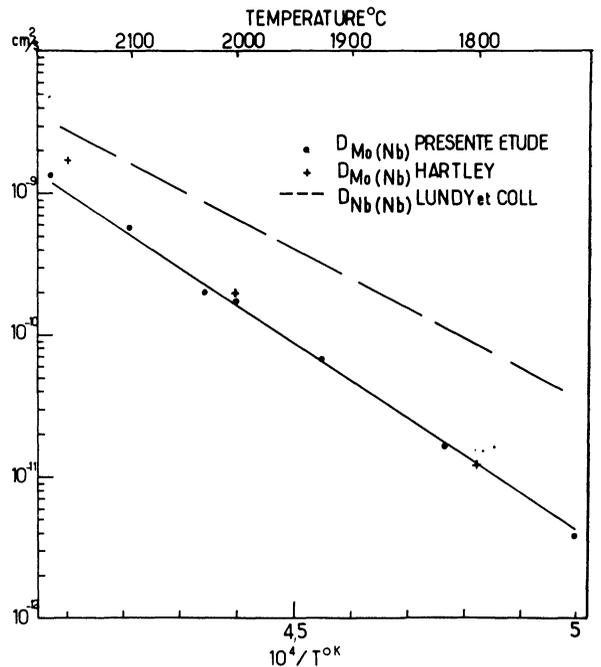


FIG. 13. — Hétérodiffusion du molybdène dans le niobium.

de composition à 1 600 °C (Fig. 16). Il varie exponentiellement avec le titre atomique en titane pour $x_{Ti} < 0,25$ (Fig. 17).

$$D_{TiNb} = D_{Ti(Nb)}^0 \exp(10 x_{Ti}). \quad (10)$$

L'énergie d'activation pour l'interdiffusion Nb-Ti

ne dépend pas de la concentration pour des teneurs en titane inférieures à 25 % atomique.

Dans le système Nb-V, le coefficient d'interdiffusion dans les zones riches en niobium varie également exponentiellement avec la composition pour $x_V < 0,25$.

Dans le système Nb-V par contre, l'énergie d'acti-

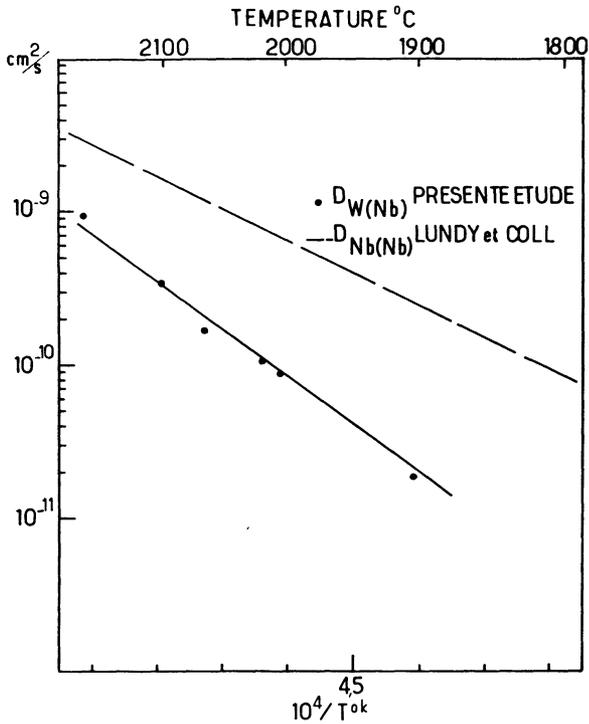


FIG. 14. — Hétérodiffusion du tungstène dans le niobium.

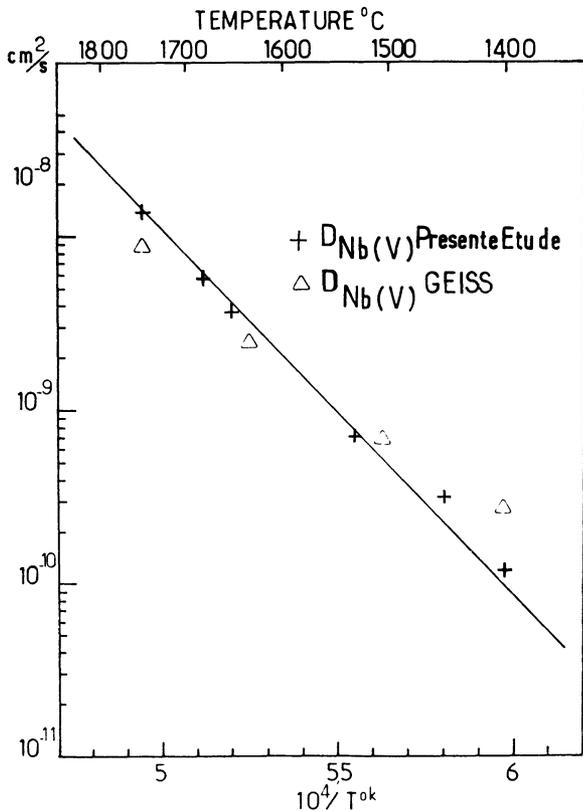


FIG. 15. — Hétérodiffusion du niobium dans le vanadium.

variation pour l'interdiffusion, dépend de la concentration (Fig. 19) :

$$D_{V(Nb)} = D_{V(Nb)}^0 \exp\left(\frac{50\,000 x_V}{RT}\right). \quad (11)$$

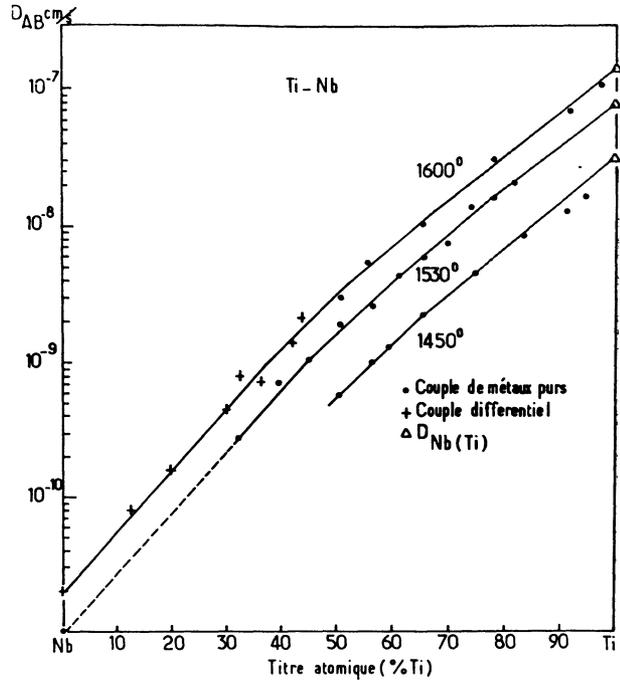


FIG. 16. — Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système titane-niobium.

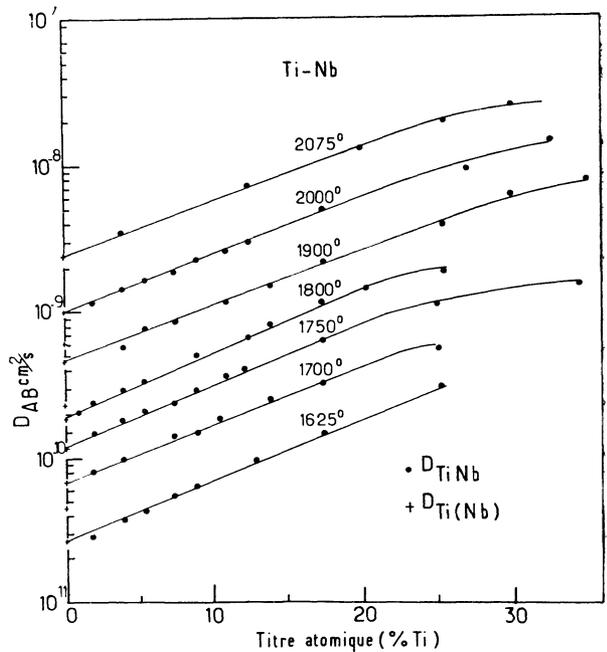


FIG. 17. — Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système titane-niobium.

Les variations du coefficient d'interdiffusion obtenues dans cette étude, pour ces trois systèmes sont en bon accord avec celles observées sur des couples différentiels, par Hartley [3]. Il en est de même pour la diffusion du molybdène (Fig. 13) dans le niobium.

V. Discussion des résultats. — a. INTERDIFFUSION. — A ce jour, à notre connaissance, aucune donnée

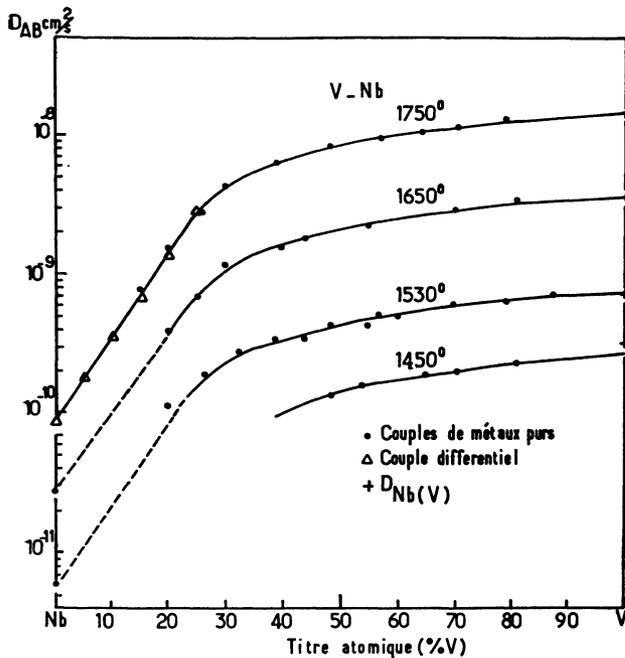


FIG. 18. — Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système vanadium-niobium.

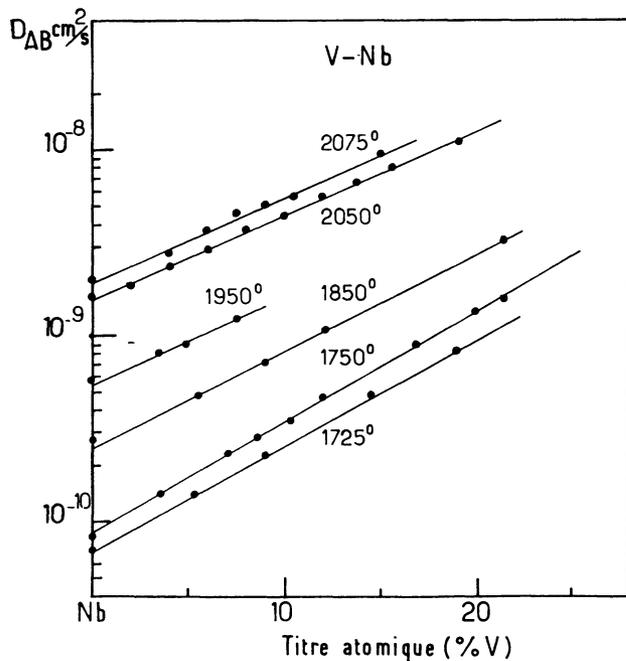


FIG. 19. — Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système vanadium-niobium.

utilisable relative aux activités thermodynamiques des constituants des systèmes binaires étudiés n'a été publiée. Les seuls résultats, relatifs au système Nb-Ti, Kuzmin [14], n'ont pas été retenus par Hultgren [15].

On ne peut donc effectuer aucune analyse de la variation avec la composition des coefficients d'interdiffusion mesurés (cf. éq. 1 et 2).

Hartley et coll. [3] ont noté un effet du gradient de

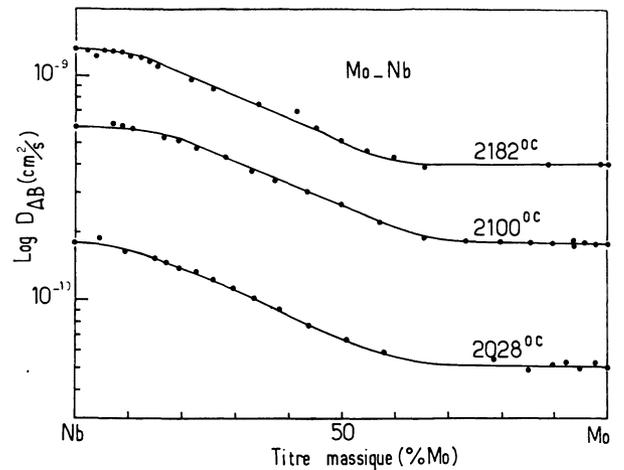


FIG. 20. — Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système molybdène-niobium.

concentration sur la valeur du coefficient d'interdiffusion dans les systèmes Nb-Ti et Nb-V en particulier. Pour ces systèmes, le coefficient d'interdiffusion varie très fortement avec la composition et les mobilités des atomes sont très différentes. Par suite, les courbes concentration-pénétration sont très dissymétriques et des pores *Kirkendall* peuvent se former dans la zone de diffusion du côté de l'élément qui diffuse le plus rapidement.

Dans les couples de métaux purs, il est impossible de calculer par la méthode de Matano, ou par la méthode de Hall, un coefficient d'interdiffusion avec une précision suffisante. Il faut de plus tenir compte de l'effet géométrique de la porosité pour corriger les courbes concentration-pénétration.

En utilisant des matériaux de très grande pureté, on peut empêcher la formation de pores dans les couples de métaux purs. Mais la précision du calcul du coefficient d'interdiffusion est toujours insuffisante pour les concentrations correspondant à des gradients de concentrations élevés.

Il est alors nécessaire d'utiliser des couples différentiels bien choisis permettant d'éliminer la formation des pores, d'améliorer la précision sur la détermination des courbes $C(x)$ à la microsonde, d'obtenir un profil $C(x)$ plus symétrique et moins abrupt.

A l'aide de tels couples, on peut calculer un coefficient d'interdiffusion D_{BA} fonction unique de la composition ainsi que Badia [16] l'a observé dans les systèmes Fe-Ni, Fe-Co, Au-Cu, Ni-Pd, Cu-Pd et que nous l'observons dans le système MoW [17].

L'écart observé par Hartley et coll., entre les coefficients d'interdiffusion calculés à partir de couples de métaux purs et de couples différentiels s'explique donc par la présence des pores *Kirkendall* dans leurs échantillons et par l'imprécision sur le calcul du coefficient d'interdiffusion correspondant à un gradient de concentration élevé.

b. HÉTÉRODIFFUSION. — Dans la plupart des métaux de structure CFC le mécanisme de diffusion par échange

TABLEAU VIII
Diffusion dans le niobium

Élément	Domaine de temp. °C	D ₀ cm ² /s	Q kcal/mol	Auteurs
Co ⁶⁰	1 550-2 030	0,74	70,5	Pearl et coll. [2]
Fe ⁵⁵	1 400-2 100	1,5	77,7	—
Sn ¹¹³	1 850-2 390	0,14	78,9	Askill [11]
Cr ⁵¹	953-1 435	0,3	83,5	Pelleg (monocristaux) [10]
	947-1 493	0,13	80,6	— (polycristaux) [10]
Nb ⁹⁵	878-2 395	1,1	96	Lundy et coll. [1]
Zr	1 582-2 084	0,47	87	Présente étude
Ti	1 625-2 075	0,4	88,5	—
V	1 625-2 075	0,47	90	—
Ta ¹⁸²	1 103-2 073	1	99,3	Lundy et coll. [1]
Mo	1 725-2 182	92	122	Présente étude
W	1 902-2 170	(7 × 10 ⁴)	156	—

lacunaire est bien établi. Certains métaux CC présentent un comportement anormal (autodiffusion du Zr β, U γ, Ti β, hétérodifusion dans le Ti β) indiquant qu'au moins deux mécanismes d'échange ayant des énergies d'activation différentes coexistent.

La diffusion dans le niobium d'après les résultats de cette étude et des études citées au tableau VIII est caractérisée par une énergie d'activation unique.

On peut définir sans ambiguïté sur un très large domaine de température [1] une énergie d'activation pour l'autodiffusion du niobium

$$Q = 96 \text{ kca l.} \quad (12)$$

Il en est de même pour la diffusion à dilution infinie dans le niobium, des impuretés citées au tableau 8.

Considérons la différence ΔQ entre les énergies d'activation caractérisant l'hétérodifusion d'un élément B dans le niobium et l'énergie d'activation de l'autodiffusion du niobium.

$$\Delta Q = Q_{B(Nb)} - Q_{Nb(Nb)} \quad (13)$$

On sait que cette différence s'exprime pour un mécanisme d'échange lacunaire par la relation :

$$\Delta Q = \Delta H_f + \Delta H_m - C \quad (14)$$

avec ΔH_f énergie d'interaction lacune impureté

ΔH_m différence des énergies de migration d'un atome de soluté B et d'un atome de solvant Nb

C terme lié à la variation avec la température du facteur de corrélation qui caractérise les échanges efficaces.

Les théories électroniques des solutions solides de métaux de transition ne permettent pas à l'heure actuelle de prévoir les énergies d'interaction lacune impureté. Aucune mesure ne permet d'autre part d'estimer le terme C. Il n'est donc pas possible actuellement d'interpréter théoriquement les valeurs de ΔQ déterminées expérimentalement.

Considérons maintenant les vitesses de diffusion des divers éléments par rapport à la vitesse d'autodiffusion du niobium (Fig. 21). Deux caractéristiques apparaissent, d'une part la position relative des droites d'Arrhenius des éléments, d'autre part l'importance des écarts relatifs.

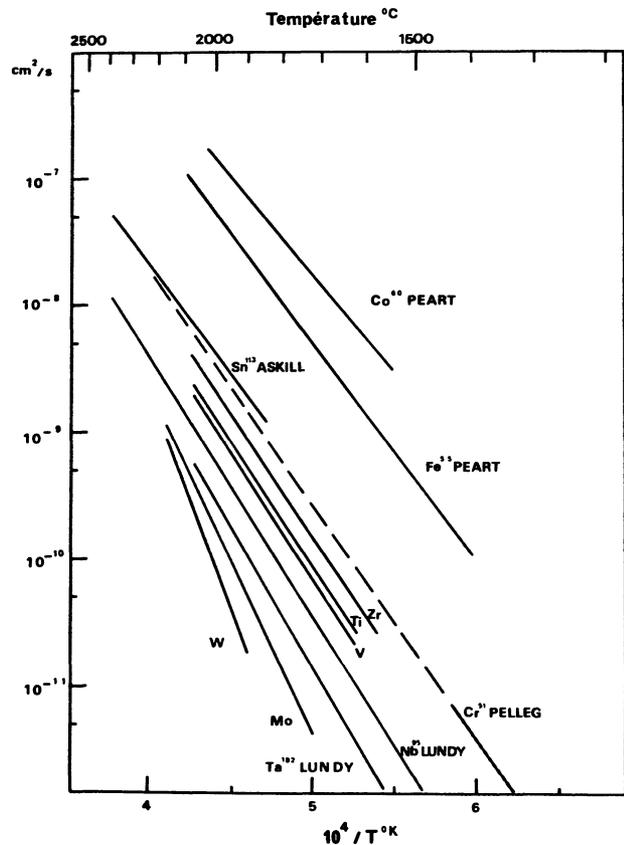


FIG. 21. — Hétérodifusion dans le niobium.

La position relative des éléments Mo, Nb, V, Ti, Cr, Fe, Co par rapport à la vitesse d'autodiffusion du solvant est la même pour la diffusion dans le niobium,

le titane Gibbs [12], le vanadium, Haessler et Vignes [18]. En particulier pour les métaux de transition de la première série de la classification périodique, on note un effet de valence, la vitesse de diffusion augmente avec le numéro atomique.

Pour la diffusion dans le niobium, on constate en outre la très grande différence des vitesses de diffusion. A 2000 °C par exemple le cobalt diffuse 500 fois plus vite, le tungstène 10 fois moins vite que le niobium.

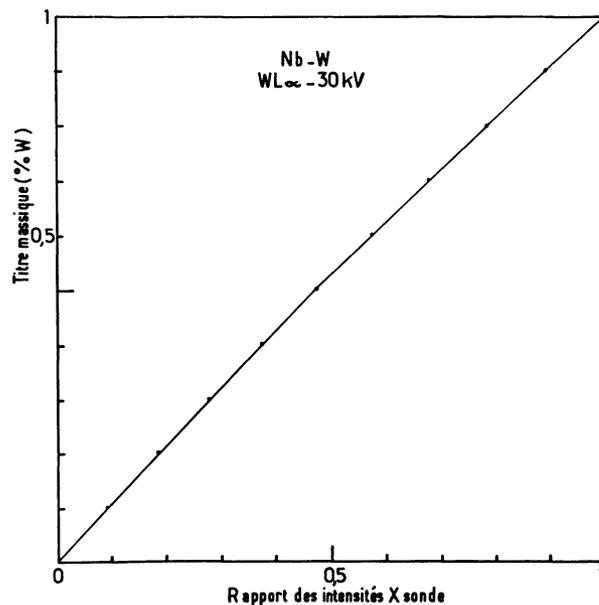
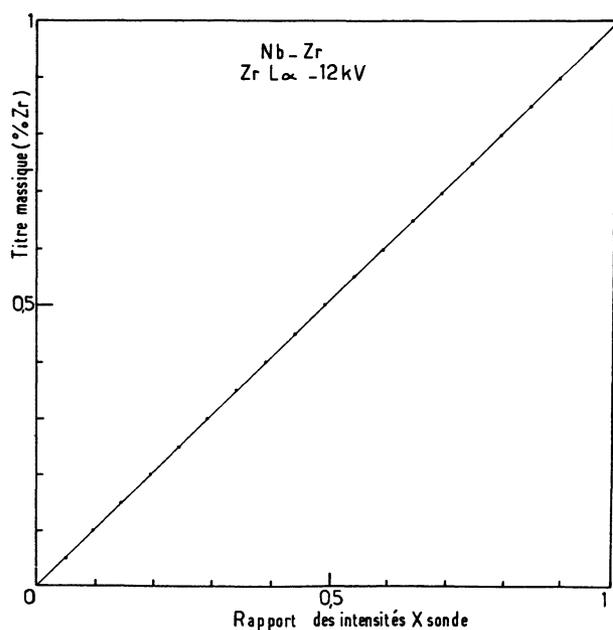
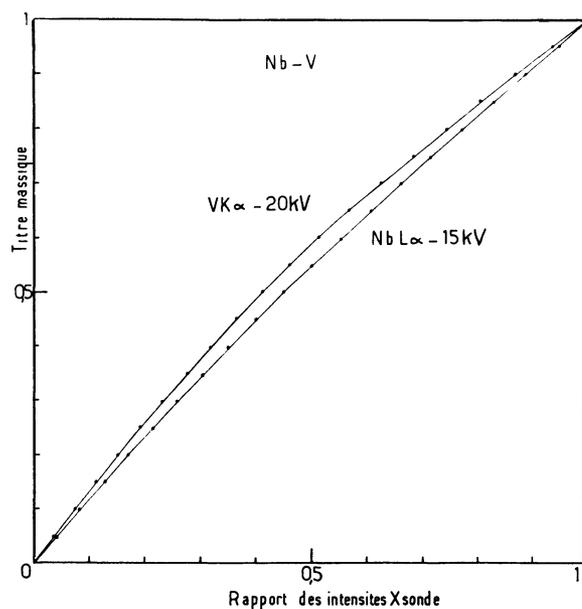
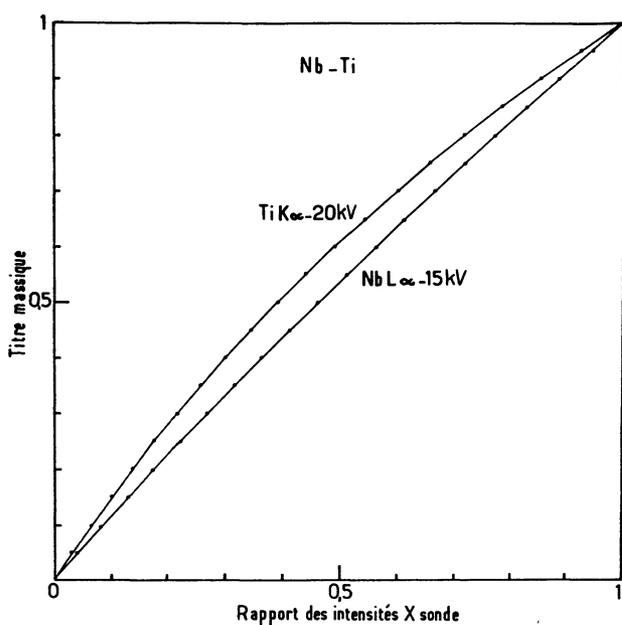
L'écart entre les vitesses de diffusion se traduit par des valeurs anormalement élevées des ΔQ précédemment définis.

Ces valeurs ne s'expliquent dans l'hypothèse d'un mécanisme lacunaire que par l'introduction d'éner-

gies de liaison lacune-impureté anormalement élevées :

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{Co-Nb}} < 0 & \text{ attraction lacune-impureté} \\ \Delta Q_{\text{W-Nb}} > 0 & \text{ répulsion lacune-impureté} \end{aligned}$$

Dans la plupart des métaux de structure CFC, les énergies de liaison lacune-impureté sont faibles et les vitesses de diffusion de différentes impuretés sont très proches de la vitesse d'autodiffusion du solvant. Pour la diffusion de l'or (impureté peu soluble) dans le plomb (CFC) Kidson [19] a observé un effet comparable à celui que nous constatons dans le niobium. Cet effet s'explique, compte tenu de la très faible solubilité de l'or dans le plomb qui pourrait dissoudre l'or en position interstitielle, par l'existence de deux



Planches I à IV. — Courbes de corrections pour analyse à la microsonde.

mécanismes de diffusion lacunaire et interstitiel. Le mécanisme interstitiel ayant une énergie d'activation très faible correspond au coefficient déterminé expérimentalement.

Un tel mécanisme pourrait s'appliquer à la diffusion dans le niobium des impuretés présentant une faible solubilité. Par contre, il ne semble pas possible d'utiliser ce modèle pour la diffusion du tungstène et du molybdène dans le niobium qui forment des solutions solides totales et pour lesquels les valeurs de ΔQ sont positives et très élevées 60 kcal et 30 kcal respectivement. Il n'est donc pas possible actuellement d'expliquer le comportement des impuretés de transition dans le niobium.

En l'absence de possibilité de corrélation théorique nous avons cherché à établir une corrélation empirique permettant de prévoir la vitesse de diffusion d'une impureté dans le niobium par rapport à la vitesse d'autodiffusion du niobium.

Ni le facteur de taille, ni la position des éléments dans la classification périodique ne conduisent à des corrélations simples.

Par analogie avec la règle classique reliant l'énergie d'activation Q pour l'autodiffusion d'un métal à sa température de fusion T_f

$$Q = 34 T_f . \quad (15)$$

Nous avons mis en évidence une relation entre la vitesse de diffusion d'une impureté et par suite l'énergie d'activation pour l'hétérodiffusion et l'influence de cette impureté sur la température de fusion de l'alliage.

On constate que les éléments qui diffusent le plus rapidement sont ceux qui, ajoutés en solution dans le niobium pur abaissent le point de fusion, de même les éléments qui diffusent le plus lentement sont ceux qui élèvent le point de fusion.

L'effet est quantitatif

$$\left(\frac{dT_f}{dc}\right)_{B_1} > \left(\frac{dT_f}{dc}\right)_{B_2} \Rightarrow D_{B_1(Nb)} > D_{B_2(Nb)} . \quad (16)$$

Néanmoins, comme toutes les règles empiriques, cette corrélation n'est pas générale.

Le molybdène constitue une exception à cette règle, il abaisse le point de fusion du niobium alors qu'il diffuse plus lentement que le niobium.

Le mécanisme de la diffusion dans le niobium des impuretés de transition apparaît donc poser un problème fondamental. Il est actuellement impossible de l'expliquer par les théories classiques et le mécanisme d'échange responsable de la diffusion est encore indéfini.

Conclusion. — 1. Dans les systèmes binaires Ti-Nb, V-Nb, Zr-Nb, Mo-Nb, W-Nb, le coefficient d'interdiffusion calculé par la méthode de Matano est fonction unique de la composition en l'absence de porosité dans les couples de diffusion.

2. Les variations avec la température des coefficients d'hétérodiffusion dans le niobium du Ti, V, Zr, Mo, W, calculés par la méthode de Hall, sont représentées par des lois d'Arrhénius.

3. Le mécanisme de la diffusion à dilution infinie d'une impureté dans le niobium ne peut être expliqué par les théories classiques actuellement.

4. Les très grandes différences de vitesse de diffusion des éléments par rapport à la vitesse d'autodiffusion du niobium sont difficiles à expliquer sur la base du mécanisme lacunaire. Le mécanisme de diffusion dans le niobium est indéfini.

5. Il existe une corrélation entre la vitesse de diffusion d'une impureté dans le niobium et l'influence de cette impureté sur le point de fusion du niobium.

6. On note un effet de *valence* pour la diffusion dans le niobium des éléments de la première série de transition Ti, V, Cr, Fe, Co. Cet effet se retrouve pour la diffusion de ces éléments dans le titane et le vanadium.

Bibliographie

- [1] LUNDY (T. S.), WINSLOW (F. R.), PAWEL (R. E.), MCHARGUE (C. J.), *Trans. AIME*, 1965, **233**, 1533.
 [2] PEART (R. F.), GRAHAM (D.), TOMLIN (D. H.), *Acta Met.*, 1962, **10**, 519.
 [3] HARTLEY (C. S.), JR. STEEDLY (J. E.), PARSONS (L. D.). Diffusion in B. C. C. Materials, AMS, Techn. Publ., ML, TDR, 64.316.
 [4] MATANO (C.), *Japan. J. Phys.*, 1933, **8**, 109.
 [5] HALL (L.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 87.
 [6] ADDA (Y.), PHILIBERT (J.), « La diffusion dans les solides », PUF, 1966, 237.
 [7] VILLIAMAYOR (M.), Rapport C. E. A., R 3182, 1967.
 [8] HEINRICH (K. F. J.), « The electron microprobe », Wiley and Sons, 1966, 296.
 [9] PHILIBERT (J.), Métaux corrosion industrie, 1964.
 [10] PELLEGG (J.), *J. of the Less Common Met.*, 1969, **17**, 319.
 [11] ASKILL (J.), *Phys. Stat. Sol.*, 1965, **9**, 167.
 [12] GIBBS (G. B.), ASKILL (J.), *Phys. Stat. Sol.*, 1965, **11**, 557.
 [13] GEISS (R. C.), HARTLEY (C. S.), JR. STEEDLY (J. E.), *J. of the Less Common Met.*, 1965, **9**, 309.
 [14] KUZMIN (A. A.), MOISEYEVA (T. G.), *Fiz. Met. Metalloved.*, 1964, **18**, 925.
 [15] HULTGREN (R.), MBS, RLO, NSRDS, 1966, Supplement to the Selected Values of thermodynamic properties of metals and alloys.
 [16] BADIA (M.), Thèse, Faculté des Sciences, Nancy, 1969.
 [17] ROUX (F.), VIGNES (A.), à publier.
 [18] VIGNES (A.), HAEUSSLER (J. P.), à publier.
 [19] KIDSON (G. V.), *Phil. Mag.*, 1966, **13**, 122, 247.