
PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

ÉTUDE DE LA DIFFUSION URANIUM-TITANE

par

Y. ADDA et J. PHILIBERT

Rapport CEA n° **1297**

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boite postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et O.)

ETUDE DE LA DIFFUSION URANIUM-TITANERésumé :

Dans le cadre de recherches sur la diffusion chimique de l'uranium et des métaux de transition, nous avons étudié le système uranium-titane. Les couples de diffusion sont préparés, suivant une technique que nous avons déjà décrite, par soudage sous pression de plaquettes d'uranium et de titane. Après traitement de diffusion sous vide, les échantillons sont étudiés micrographiquement suivant une section polie. Cet examen nous a permis de mettre en évidence une diffusion intergranulaire au-dessous de 650° ; aux températures supérieures, la diffusion a lieu uniquement en volume, et la zone de diffusion apparaît alors comme une succession de bandes qui se distinguent par leur aspect micrographique. L'étude de la cinétique de croissance de ces bandes nous a permis de mesurer les "coefficients de pénétration" correspondants. En outre, nous avons observé, dans la zone de diffusion, des variations importantes de microdureté, que nous avons cherché à relier à la variation de concentration.

Celle-ci est mesurée par analyse ponctuelle au moyen de la microsonde de Castaing. Nous avons ainsi établi avec précision les courbes concentration-pénétration pour des températures comprises entre 950 et 1075°C. A partir de ces courbes nous avons calculé le coefficient de diffusion D en fonction de la concentration c par la méthode de Matano. La courbe D(c) présente à toutes les températures une forme en U, déjà observée pour le système U-Zr. L'énergie d'activation passe par un maximum de 42 kcal/at. g pour une concentration atomique de 0,5.

Bien que nous n'ayons observé que rarement la présence de pores dans la zone de diffusion, nous avons néanmoins observé un effet Kirkendall important, en étudiant les déplacements x_i d'un interface repéré au moyen de fils de tungstène. Ces déplacements peuvent s'exprimer en fonction du temps t et de la température T par la relation :

$$x_i = 0,9 t^{1/2} \exp\left(-\frac{14600}{RT}\right)$$

Enfin, au moyen des équations de Darken nous avons calculé les coefficients de diffusion intrinsèques DU et DTi, ainsi que les énergies d'activation correspondantes : ces dernières sont très voisines et également proches de celles que nous avons calculées dans le cas du couple U-Zr (Qu = 38,5 et Qti = 40 kcal/at. g).

STUDY OF URANIUM-TITANIUM DIFFUSIONSummary :

In the overall scheme of research on the chemical diffusion of uranium and the transition metals we have studied the uranium-titanium system. The diffusion couples are prepared by welding together small plates of uranium and titanium under pressure, using a technique already described by us. After diffusion under vacuum, polished sections of the samples were micrographically examined. This inspection showed that intergranular diffusion occurred at temperatures below 650°C. At higher temperatures, the diffusion occurred uniquely throughout the volume of the metal, and the diffusion zone appeared as a succession of micrographically distinguishable bands. Study of the rate of increase of these corresponding "penetration coefficients".

In addition, we have observed important variations in microhardness within the diffusion zone, we have tried to relate these variations to the variation of concentration.

This is measured with the Castaing microprobe. We have thus accurately established the concentration-penetration curves for temperatures between 950 and 1075°C. From these curves, we have calculated the diffusion coefficient D as a function of the concentration using Matano's method. At all temperatures, D(c) curve has a U form as for the U-Zr system. The activation energy has a maximum value of 42 kcal/g atom at an atomic concentration of 0,5.

Even though we have rarely seen pores in the diffusion zone, we have nevertheless observed an important Kirkendall effect by studying the displacements x_i of the interface using tungsten wires as markers. These displacements can be expressed as a function of time and temperature by the equation :

$$x_i = 0,9 t^{1/2} \exp\left(-\frac{14600}{RT}\right)$$

Finally, using Darken's equations we calculated the intrinsic diffusion coefficients Du and Dti as well as the corresponding activation energies. These energies are similar (QU = 38,5 and QTi = 40 kcal/at. g) and also almost the same as those found for the U-Zr system.

ÉTUDE DE LA DIFFUSION URANIUM-TITANE

(Study of uranium-titanium diffusion)

PAR Y. ADDA ET J. PHILIBERT (1)

RÉSUMÉ

Dans le cadre de recherches sur la diffusion chimique de l'uranium et des métaux de transition, nous avons étudié le système uranium-titane. Les couples de diffusion sont préparés, suivant une technique que nous avons déjà décrite, par soudage sous pression de plaquettes d'uranium et de titane. Après traitement de diffusion sous vide, les échantillons sont étudiés micrographiquement suivant une section polie. Cet examen nous a permis de mettre en évidence une diffusion intergranulaire au-dessous de 650°; aux températures supérieures, la diffusion a lieu uniquement en volume, et la zone de diffusion apparaît alors comme une succession de bandes qui se distinguent par leur aspect micrographique. L'étude de la cinétique de croissance de ces bandes nous a permis de mesurer les « coefficients de pénétration » correspondants. En outre, nous avons observé, dans la zone de diffusion, des variations importantes de microdureté, que nous avons cherché à relier à la variation de concentration.

Celle-ci est mesurée par analyse ponctuelle au moyen de la microsonde de Castaing. Nous avons ainsi établi avec précision les courbes concentration-pénétration pour des températures comprises entre 950 et 1 075° C. A partir de ces courbes nous avons calculé le coefficient de diffusion D en fonction de la concentration c par la méthode de Matano. La courbe $D(c)$ présente à toutes les températures une forme en U, déjà observée pour le système U-Zr. L'énergie d'activation passe par un maximum de 42 kcal/at. g pour une concentration atomique de 0,5.

Bien que nous n'ayons observé que rarement la présence de pores dans la zone de diffusion, nous avons néanmoins observé un effet Kirkendall important, en étudiant les déplacements x_i d'une interface repéré au moyen de fils de tungstène. Ces déplacements peuvent s'exprimer en fonction du temps t et de la température T par la relation :

$$x_i = 0,9 t^{1/2} \exp\left(-\frac{14\,600}{RT}\right)$$

Enfin, au moyen des équations de Darken nous avons calculé les coefficients de diffusion intrinsèques D_U et D_{Ti} , ainsi que les énergies d'activation correspondantes : ces dernières sont très voisines et également proches de celles que nous avons calculées dans le cas du couple U-Zr ($Q_U = 38,5$ et $Q_{Ti} = 40$ kcal/at. g).

Dans le cadre de recherches sur la diffusion chimique de l'uranium avec les métaux de transition, nous avons entrepris l'étude du système uranium-titane. Ce système présente beaucoup de points communs avec le couple U-Zr qui avait fait l'objet d'une précédente étude [1]. En effet, si le titane diffère quelque peu du zirconium par le rayon atomique, il en est très voisin par la structure électronique et le point de fusion.

SUMMARY

In the overall scheme of research on the chemical diffusion of uranium and the transition metals we have studied the uranium-titanium system. The diffusion couples are prepared by welding together small plates of uranium and titanium under pressure, using a technique already described by us. After diffusion under vacuum, polished sections of the samples were micrographically examined. This inspection showed that intergranular diffusion occurred at temperatures below 650° C. At higher temperatures, the diffusion occurred uniquely throughout the volume of the metal, and the diffusion zone appeared as a succession of micrographically distinguishable bands. Study of the rate of increase of these bands made possible the measurement of the corresponding « penetration coefficients ».

In addition, we have observed important variations in microhardness within the diffusion zone, we have tried to relate these variations to the variation of concentration.

This is measured with the Castaing microprobe. We have thus accurately established the concentration-penetration curves for temperatures between 950 and 1 075° C. From these curves, we have calculated the diffusion coefficient D as a function of the concentration using Matano's method. At all temperatures, $D(c)$ curve has a U form as for the U-Zr system. The activation energy has a maximum value of 42 kcal/g atom at an atomic concentration of 0.5.

Even though we have rarely seen pores in the diffusion zone, we have nevertheless observed an important Kirkendall effect by studying the displacements x_i of the interface using tungsten wires as markers. These displacements can be expressed as a function of time and temperature by the equation :

$$x_i = 0,9 t^{1/2} \exp\left(-\frac{14\,600}{RT}\right)$$

Finally, using Darken's equations we calculated the intrinsic diffusion coefficients D_U and D_{Ti} as well as the corresponding activation energies. These energies are similar ($Q_U = 38,5$ and $Q_{Ti} = 40$ kcal/at. g) and also almost the same as those found for the U-Zr system.

De plus, comme le zirconium, le titane forme avec l'uranium, à haute température, une solution solide homogène cubique centrée à toutes concentrations. Ainsi, en raison de ces analogies, l'étude des processus de diffusion dans les systèmes U-Ti et U-Zr peut faire apparaître une corrélation entre une propriété physique de l'atome et sa mobilité et présente donc un intérêt tout particulier.

(1) Centre d'Études Nucléaires de Saclay — I.R.S.I.D. — Saint-Germain-en-Laye.

I. — TECHNIQUE OPÉRATOIRE

Les échantillons sont préparés en forme de « sandwich » par soudage sous vide [1] à 600° C, sous forte pression, durant 2 h, de plaquettes d'uranium et de titane polies électrolytiquement (il s'agit d'uranium du Commissariat à l'Énergie atomique et de titane obtenu par le procédé Kroll).

Les échantillons ainsi préparés sont chauffés sous un vide inférieur à $5 \cdot 10^{-6}$ mm de Hg, à des tempé-

de l'essai et la vitesse de refroidissement. On note, en particulier, après une trempe à l'eau sur un couple traité à 850° C, une bande peu contrastée en lumière polarisée, constituée par la phase γ cubique centrée présentant en son milieu, une mince couche du composé U_2Ti , et bordée de part et d'autre par les produits de décomposition de la solution solide γ (fig. 3).

Si l'on porte sur un graphique la largeur totale, x , de cette zone de diffusion — qui se différencie très

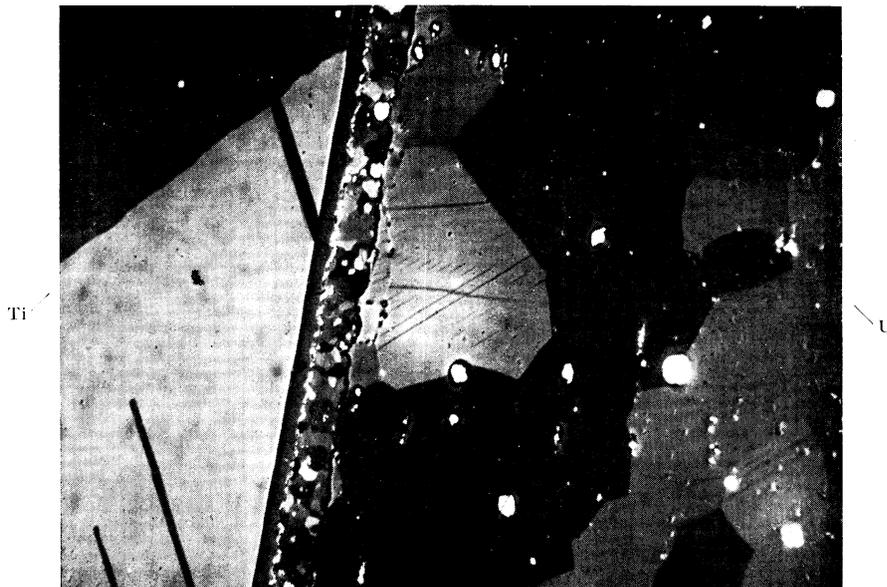


FIG. 1

x 250

Diffusion intergranulaire à 650° C pendant 96 h
Refroidissement lent. Lumière polarisée

ratures comprises entre 600 et 1 075° C, pendant des durées variant de 5 à 300 h. Après refroidissement, les couples sont sectionnés perpendiculairement à l'interface de soudure et polis métallographiquement.

ÉTUDE MICROGRAPHIQUE

Après polissage mécanique à la poudre de diamant (1 à 5 microns), les échantillons sont polis 10 secondes sous 50 V, à une température inférieure à 5° C (agitation énergétique) dans le bain suivant :

acide perchlorique	60 cc
butyl-cellosolve	350 cc
alcool méthylique	590 cc

L'aspect micrographique des couples U-Ti présente une grande analogie avec celui des couples U-Zr ; en effet, on observe, au-dessous de 650° C, une diffusion du titane dans les joints de grains de l'uranium superposée à une diffusion en « volume » (fig. 1). Au-dessus de cette température, la diffusion se produit exclusivement « en volume » et les limites de phases révélées par attaque au cours du polissage, délimitent une zone de diffusion très régulière, d'une épaisseur rigoureusement constante (fig. 2).

L'aspect de cette zone varie avec la température

nettement de l'uranium et du titane — en fonction de la racine carrée de la durée de diffusion, t , on constate que les courbes sont parfaitement linéaires (fig. 4). On peut définir alors, à chaque température, un « coefficient de pénétration » P tel que :

$$x = P \sqrt{t}$$

La courbe représentant les variations de $\log P$ en fonction de l'inverse de la température absolue présente des discontinuités correspondant à des variations brutales du coefficient de pénétration à chaque limite de phase (fig. 5).

II. — DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Les courbes concentration-pénétration, correspondant à la diffusion en phase homogène des hautes températures, ont été établies par analyse ponctuelle au moyen du microanalyseur à sonde électronique [2], en utilisant les raies $K\alpha_1$ du titane et $L\alpha_1$ de l'uranium (fig. 6).

Ces courbes nous ont permis de calculer le coefficient de diffusion chimique \bar{D} au moyen de la méthode de Matano [3]. Les valeurs du coefficient \bar{D} correspondant aux températures 950, 1 000, 1 050 et

1 075° C, sont portées dans le tableau I ainsi que sur la figure 7, pour des concentrations atomiques en uranium comprises entre 0,05 et 0,9.

On constate que, à toutes les températures, \bar{D} passe par un minimum en fonction de la concentration N_U . La forme des courbes $D(N_U)$ est entièrement analogue à celles que nous avons déterminées dans le couple U-Zr ; mais généralement, pour une même température et une même concentration, le coefficient \bar{D} est inférieur dans le cas du couple U-Ti.

Nous avons, de plus, déterminé l'énergie d'activation Q pour la diffusion chimique. Le tableau I et la figure 8 montrent qu'en fonction de la concentration, Q varie en passant par un maximum voisin de 40 kcal/at. g pour $N_U = 0,5$.

TABLEAU I

Conc. (at. N_U)	D ($\text{cm}^2/\text{s}^{-1}$)				Q (kcal/at.g)	D_0 ($\text{cm}^2/\text{s}^{-1}$)
	950° C	1 000° C	1 050° C	1 075° C		
0,05	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	30,2	$4,6 \cdot 10^{-4}$
0,1	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	33,8	$1,1 \cdot 10^{-3}$
0,2	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$7,1 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	37,5	$2,2 \cdot 10^{-3}$
0,3	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$8,9 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	39,4	$2,6 \cdot 10^{-3}$
0,4	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	39,4	$2,6 \cdot 10^{-3}$
0,5	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	42	$9,5 \cdot 10^{-3}$
0,6	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	38,4	$4 \cdot 10^{-3}$
0,7	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$	34,8	$1,6 \cdot 10^{-3}$
0,8	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$	33	$1,4 \cdot 10^{-3}$
0,9	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,25 \cdot 10^{-8}$	36,6	$1,1 \cdot 10^{-2}$

III. — ÉTUDE DE L'EFFET KIRKENDALL

L'aspect micrographique de la zone de diffusion indique que celle-ci s'accompagne rarement de porosité (fig. 9). Comme nous observons, en général une chute de la microdureté au voisinage de l'ancien interface de soudure (correspondant approximativement au maximum de sursaturation en lacunes), nous avons pensé qu'une microporosité, trop faible pour être visible au microscope optique, en était responsable. Des micrographies électroniques de la zone de diffusion ne nous ont pas permis jusqu'à présent de vérifier cette hypothèse.

En dépit de l'absence de porosité dans la zone de diffusion, nous avons observé un effet Kirkendall [4] très net. Il est cependant légèrement plus faible que celui constaté dans le couple U-Zr, comme le montrent les déplacements x_i de l'interface repéré au moyen de fils de tungstène [5] ; ainsi, par exemple, après 48 heures de diffusion à 1 000° C, on note des déplacements x_i de 200 microns pour le couple U-Zr et de 180 microns pour le couple U-Ti.

Ces déplacements x_i varient comme la racine carrée de la durée de diffusion t (fig. 10) ; ils peuvent s'exprimer en fonction de \sqrt{t} et de la température absolue T par la relation :

$$[1] \quad x_i = 0,9 t^{1/2} \exp\left(-\frac{14\,600}{RT}\right)$$

Enfin, nous avons pu calculer les coefficients de

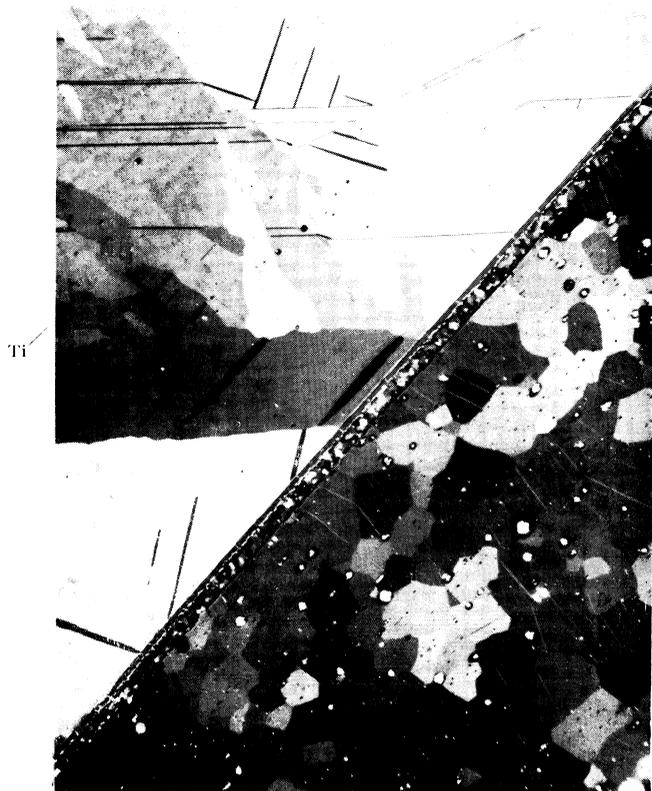


FIG. 2
Diffusion à 700° C pendant 96 h
Refroidissement lent. Lumière polarisée

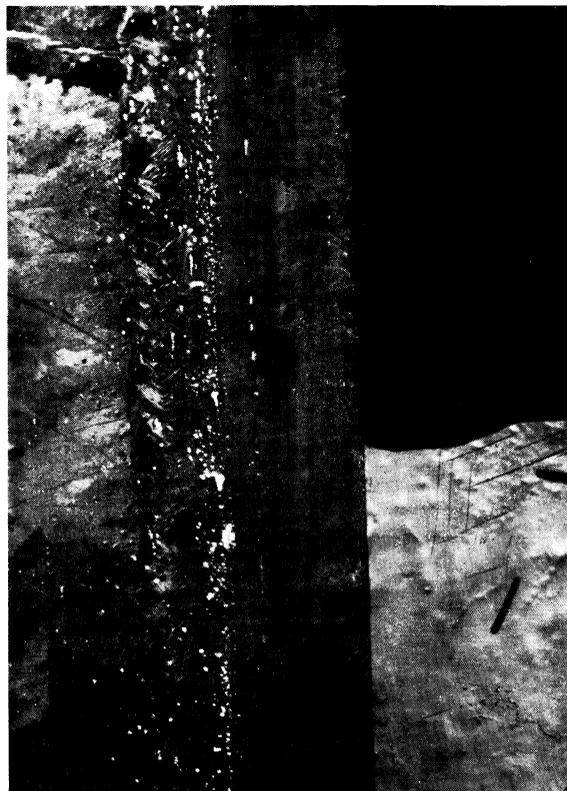


FIG. 3
Diffusion à 850° C pendant 15 h
Trempe à l'eau. Lumière polarisée

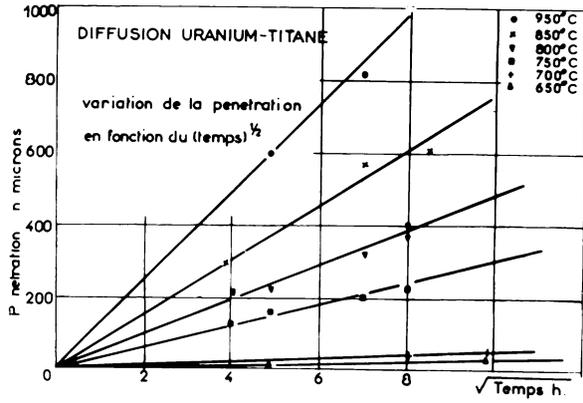


FIG. 4

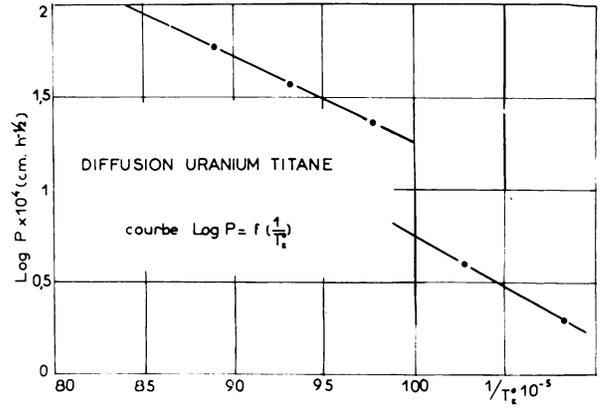


FIG. 5

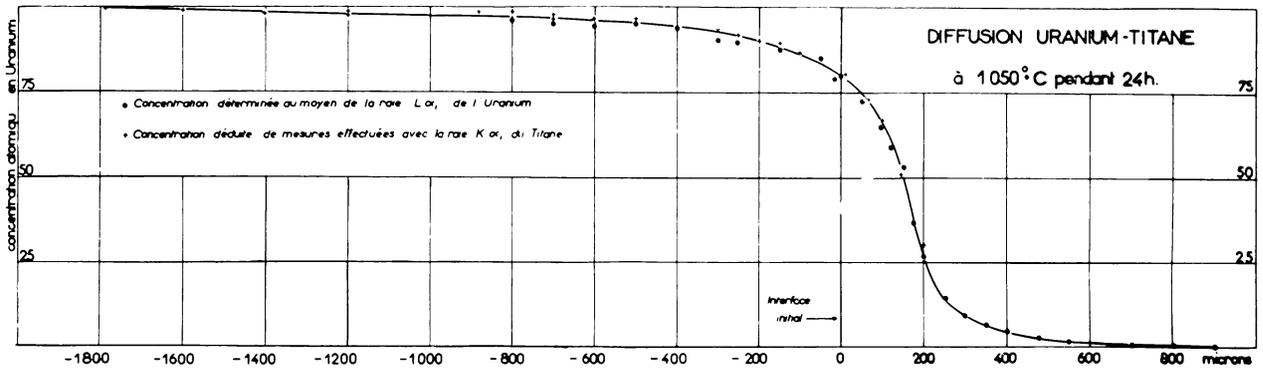


FIG. 6

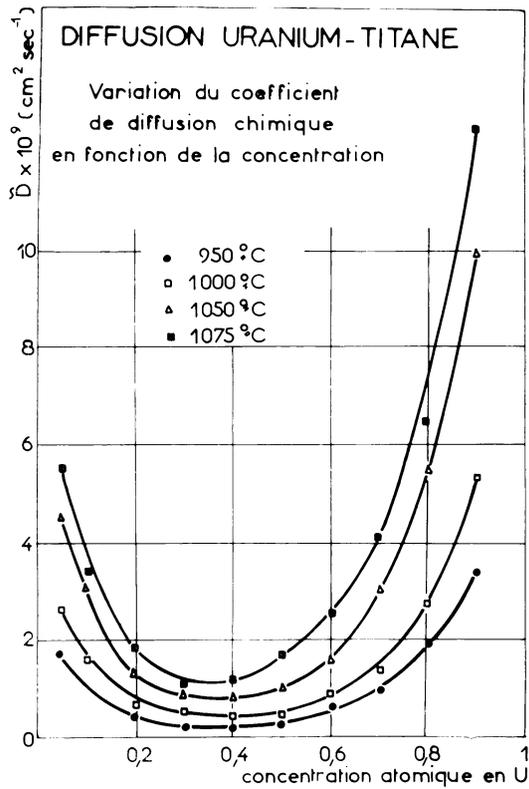


FIG. 7

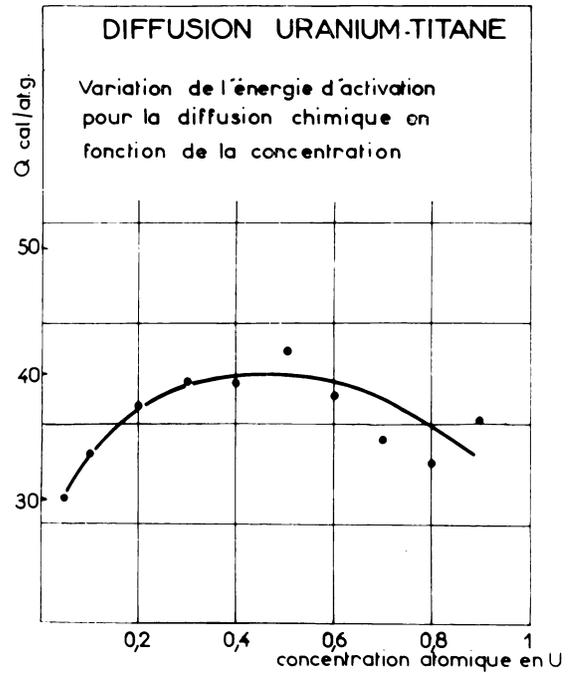


FIG. 8

diffusion intrinsèques D_U et D_{Ti} au moyen des deux équations de Darken [6] :

$$v = (D_U - D_{Ti}) \frac{dN}{dx} \quad [2]$$

$$\bar{D} = N_U D_{Ti} + N_{Ti} D_U,$$

équations dans lesquelles v est la vitesse de déplacement de l'interface repéré déterminée d'après la relation [1] et dN/dx le gradient de concentration à l'interface repéré. Les résultats de ce calcul sont présentés dans le tableau II.

TABLEAU II

	Température (°C)			
	950°	1 000°	1 050°	1 075°
N_U	0,82	0,82	0,82	0,835
N_{Ti}	0,18	0,18	0,18	0,165
D_U	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$9,5 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
D_{Ti}	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$
$\frac{D_U}{D_{Ti}}$	3,9	3,3	3,9	3,8

On voit d'après ce tableau que la concentration à l'interface paraît indépendante de la température ; on peut donc calculer les énergies d'activation Q_U

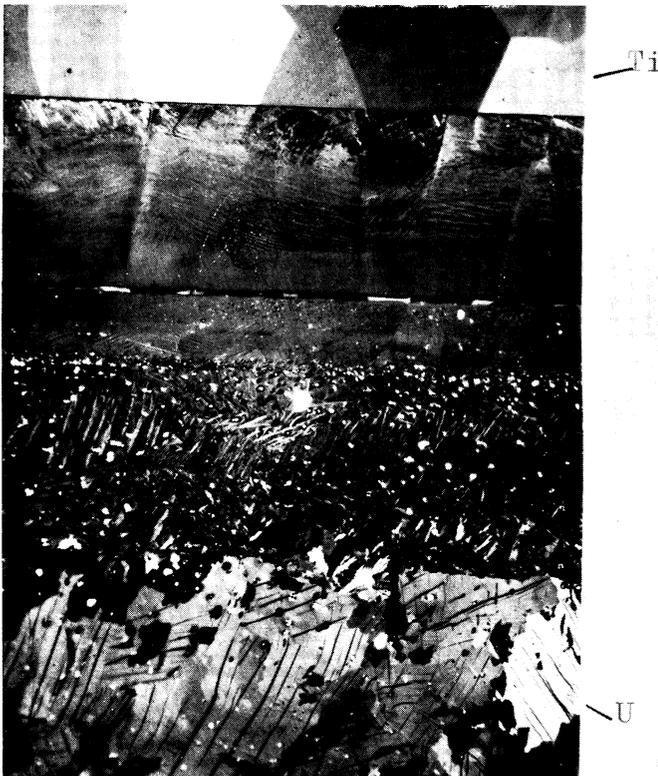


FIG. 9
Diffusion à 850° C pendant 72 h
Trempe à l'eau. Lumière polarisée

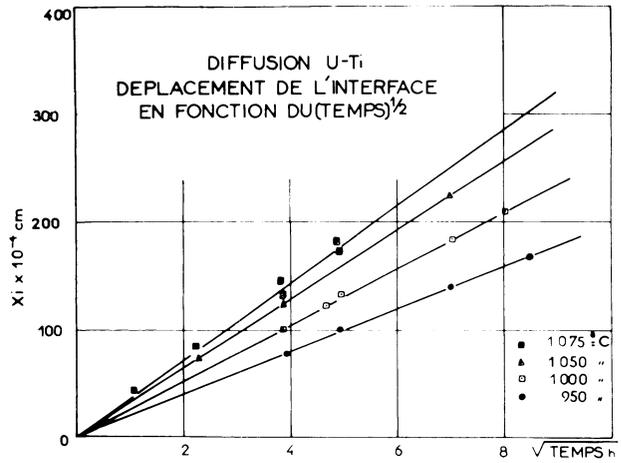


FIG. 10

et Q_{Ti} pour les coefficients D_U et D_{Ti} , comme le montre la figure 11 ; on trouve alors :

$$Q_U = 38,5 \text{ kcal/at. g} \quad \text{et} \quad Q_{Ti} = 40 \text{ kcal/at. g}$$

valeurs très voisines de celles calculées pour le couple U-Zr.

On voit, de plus, d'après le tableau II que le rapport $\frac{D_{Ti}}{D_U}$ ne varie pratiquement pas avec la température ; sa valeur moyenne est de 3,7 environ. Comparons cette valeur à celle du rapport $\frac{D_U}{D_{Zr}}$ déterminé dans une étude antérieure (tableau III, p. 108).

Le rapport $\frac{D_U}{D_{Zr}}$ ne semble pas varier d'une façon très significative avec la température et sa valeur moyenne est de 12,4 environ. Ces deux rapports $\frac{D_U}{D_{Zr}}$ et $\frac{D_U}{D_{Ti}}$ étant très différents, la mobilité des atomes de titane est donc beaucoup plus grande que celle des atomes de zirconium. Ceci pourrait d'ailleurs s'expliquer par la différence entre les rayons atomiques r_{Ti} du titane et r_{Zr} du zirconium :

$$r_{Ti} = 1,66 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad r_{Zr} = 1,81 \text{ \AA}$$

(r , étant le rayon de la sphère atomique, à 900° C,

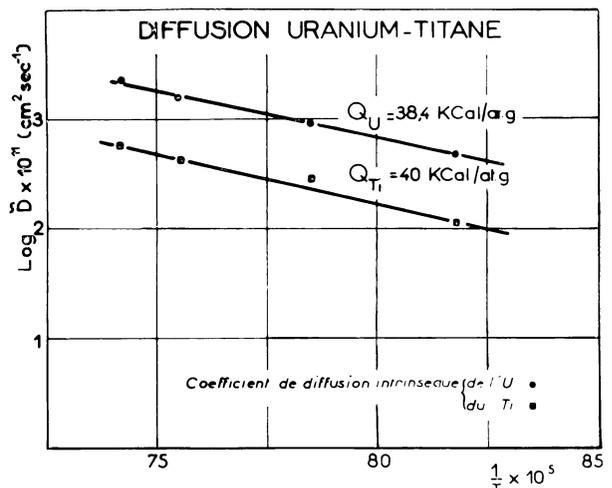


FIG. 11

TABLEAU III

	Température (°C)			
	950°	1 000°	1 040°	1 075°
N_U	0,875	0,885	0,89	0,905
N_{Zr}	0,125	0,115	0,11	0,095
D_U	$7,7 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
D_{Zr}	$6,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$
$\frac{D_U}{D_{Zr}}$	11,8	16	9,2	12,8

déduit du paramètre de la maille donné par A. R. Kaufmann et T. T. Magel [8]).

La différence de mobilité entre les atomes de titane et de zirconium pourrait peut-être expliquer le fait que l'on n'observe pas de porosité appréciable dans le couple U-Ti, alors que celle-ci est très importante dans le couple U-Zr; la différence de mobilité entre les atomes d'uranium et de titane serait alors trop faible pour donner lieu à une sursaturation en lacunes suffisante pour former des pores. La valeur de cette sursaturation ne suffit pas à expliquer la précipitation des lacunes sous forme de pores; nous avons en effet observé une porosité notable dans le système U-Mo [7] alors que le rapport D_U/D_{Mo} est voisin de 3: la présence d'impuretés spécifiques jouant le rôle de germe dans la précipitation des lacunes intervient probablement beaucoup.

RÉFÉRENCES

- [1] Y. ADDA, J. PHILIBERT, H. FARAGGI, *Revue de Métallurgie* (1957), 54, 597.
- [2] R. CASTAING, Publication Onera, n° 55: *Laboratoires* (1956), n° 17.
- [3] C. MATANO, *Jap. J. Phys.* (1933), 8, 109.
- [4] A. D. SMIGELSKAS, E. O. KIRKENDALL, *Trans. A.I.M.E.* (1947), 171, 130.
- [5] Y. ADDA, J. PHILIBERT, C. MAIRY, *C.R. Acad. Sc.* (1956), 243, 1115.
- [6] R. S. BARNES, *Trans. A.I.M.E.* (1948), 175, 181.
- [7] Y. ADDA et J. PHILIBERT, *C.R. Acad. Sc.* (1958), 246, 113.
- [8] A. R. KAUFMANN et T. T. MAGEL, *Metallurgy of zirconium Lustman et Kerze* (McGraw Hill), p. 349.

DISCUSSION

Question (M. BLIN). — 1° On observe dans les deux cas de diffusion que vous venez de citer: U-Mo, U-Zr des porosités du côté de l'uranium. Cet uranium ayant toujours la même origine, comment peut-on expliquer l'absence de ces porosités dans le cas de U-Ti? Doit-on l'attribuer à des impuretés ou à une propriété intrinsèque du couple U-Ti?

Réponse. — Il paraît assez improbable d'attribuer ce phénomène à une propriété intrinsèque du couple U-Ti. On pourrait plutôt l'attribuer à l'effet des impuretés du Ti, du Mo ou du Zr qui diffuseraient vers l'uranium. Cet effet, tout d'abord, pourrait être

fonction de la vitesse de diffusion des impuretés. Ainsi dans le schéma ci-dessous l'impureté correspondant à la courbe (4) serait plus efficace que celle correspondant aux courbes (1) (2) et (3); en effet, la concentration des impuretés serait alors importante

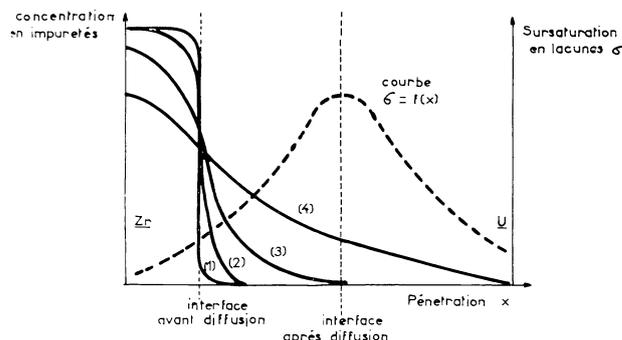


FIG. 12

dans la région du couple où la sursaturation en lacunes σ passe par un maximum.

Ces impuretés pourraient provoquer la formation de pores (dans le cas où elles resteraient en solution) en augmentant la concentration en lacunes par un mécanisme de couplage lacune-impureté, ou par un mécanisme analogue à celui proposé par Accary pour expliquer l'effet des impuretés sur la diffusion dans les laitons (A. Accary, thèse, Paris (1955)).

Dans le cas où des impuretés sont peu solubles dans l'uranium, elles pourraient, après avoir diffusé du Zr vers l'U, par exemple, précipiter sous forme d'inclusions et servir de germe à la condensation des lacunes. (Voir travaux de R. W. Balluffi, ainsi que ceux de R. S. Barnes.)

Question (M. GUINIER). — Que sont les germes dont vous avez parlé pour les pores?

Réponse. — La nature des germes pour la formation des pores a été discutée par de nombreux chercheurs. Ils peuvent être constitués par une configuration de dislocation incapable d'éliminer les fortes sursaturations en lacunes (1). Ils peuvent être aussi constitués — c'est ce qui est proposé le plus souvent — par des pores, des fissures ou des inclusions de faible dimension (2). Le rôle des petites inclusions a été mis en évidence expérimentalement dans le cas du couple Cu-Ni par Barnes et Mazey (3) et dans le cas des laitons par Resnick et Seigle (4). L'existence de telles inclusions permet la croissance de pores pour des valeurs de la sursaturation en lacunes, qui seraient insuffisantes pour provoquer ce phénomène dans le cristal parfait.

Si l'on considère les conditions d'équilibre d'un

(1) F. SEITZ, *Advances in Phys.*, 1 (1952), 43.

(2) F. SEITZ, *Acta Met.*, 1 (1953), 355.

(3) R. S. BARNES, D. J. MAZEY, *Acta Met.*, 6, (1958), 1.

(4) R. RESNICK, L. SEIGLE, *J. of Metals Trans. A.I.M.E.* (1957), 9, 87.

pore supposé sphérique et de rayon R , dans un métal contenant c lacunes par unité de volume à une température à laquelle la concentration d'équilibre est c_0 lacunes/unité de vol., on a la relation :

$$\frac{2\gamma}{R} = kTN \ln(c/c_0) \quad [1]$$

(k étant la constante de Boltzman, T la température absolue, γ la tension superficielle et N la densité atomique).

Pour une inclusion supposée sphérique et de rayon r une équation analogue à [1] peut être établie, ce qui montre bien que lorsqu'il existe des germes de diamètre supérieur à r , un rapport c/c_0 peut provoquer la croissance de pores.

Question (Mlle FALINSKI). — Observe-t-on des variations dimensionnelles déterminées de part et d'autre de l'interface mobile dans l'effet Kirkendall ?

Réponse. — Certaines variations dimensionnelles ont été observées par différents chercheurs (voir par exemple R. S. Barnes, *Proc. Phys. Soc.*, 165 B (1952), 512).

Dans notre cas nous n'avions pas tenu compte de ce phénomène étant donné que l'effet Kirkendall était étudié en mesurant la distance comprise entre l'interface « avant diffusion » repéré par une feuille de tungstène (qui empêche la diffusion) et l'interface « après diffusion » repéré par des fils de tungstène de quelques microns.

Nous avons d'ailleurs choisi cette technique pour éviter dans la mesure du déplacement de l'interface, les causes d'erreurs dues aux variations de dimensions des échantillons.

Question (M. LACOMBE). — A égalité de température de diffusion, le déplacement de l'interface initiale observée par les repères est-il pour l'alliage U-Ti du même ordre de grandeur que pour l'alliage U-Zr ?

S'il est du même ordre de grandeur, on peut s'étonner qu'il n'y ait pas de porosité pour le couple U-Ti alors qu'elle est importante pour U-Zr. Comment expliquez-vous cette différence puisque, en principe, il y a corrélation entre déplacement de l'interface et formation de la porosité.

Réponse. — Il y a corrélation entre le déplacement d'interface et la formation de la porosité dans le sens que, lorsqu'il y a « effet Kirkendall », c'est-à-dire déplacement d'interface, on observe souvent la formation d'une porosité. Mais, alors que le déplacement d'interface est contrôlé par des facteurs mesurables et bien connus (voir les relations de Darken), le phénomène de la formation de pores est beaucoup plus complexe. En effet, les lacunes « en excès » dans le métal peuvent s'éliminer de plusieurs façons. On suppose généralement qu'une partie des lacunes en excès s'élimine sur les crans de dislocations et que l'autre précipite en formant des pores. La formation de ces pores est conditionnée par l'existence de germes qui en quelque sorte « piègent » les lacunes. L'absence de tels pièges « à lacunes » pourraient expliquer le fait que l'on observe parfois un déplacement d'interface sans noter de porosité appréciable.

Il faut d'ailleurs remarquer que l'absence de porosité pourrait aussi être observée dans le cas où toutes les lacunes en excès s'élimineraient sur les crans de dislocations.