



FR0400969

# ogiques et instrumentation

## Nouvelle méthode de mesure du coefficient d'interdiffusion dans un alliage liquide métallique

CHRISTIAN GONELLA  
ANNICK BLANCHET  
JACQUES LE NY  
(DCC/DPE/SPCP - CEA SACLAY)

CHRISTIAN GONELLA  
ANNICK BLANCHET  
JACQUES LE NY



### INTRODUCTION

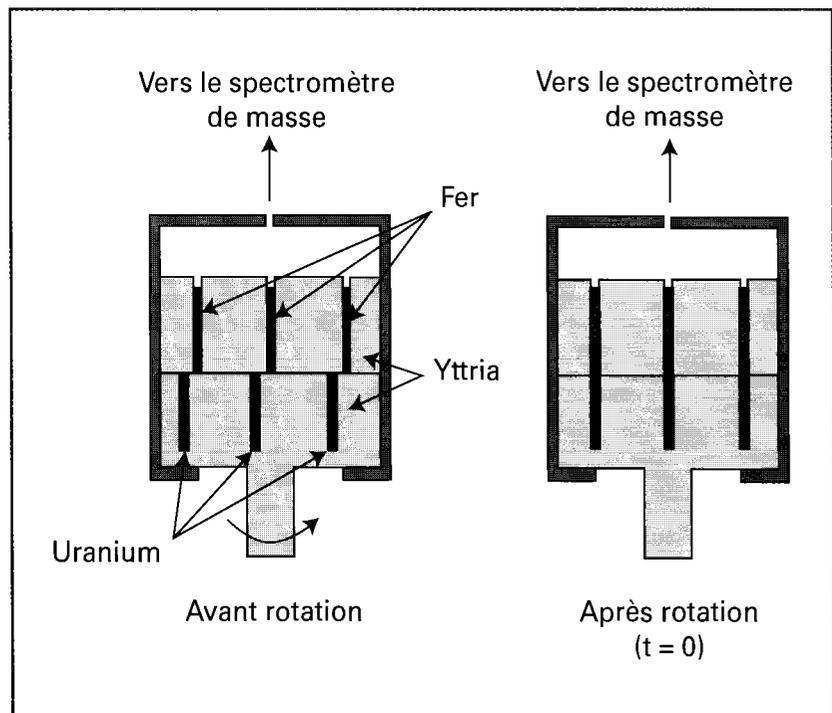
La connaissance des mécanismes de diffusion, et des valeurs des coefficients associés, est essentielle pour contrôler les échanges de matière dans les matériaux chauffés et en particulier dans les alliages métalliques. La simulation de la solidification nécessite la connaissance des coefficients de diffusion dans l'état liquide et solide. Les liquides se distinguent des solides par la forte valeur de leur coefficient de diffusion. Dans un élément pur, la transition liquide-solide s'accompagne d'une augmentation de ce coefficient de l'ordre de  $10^3$  à  $10^4$ . La durée de l'expérience, inversement proportionnelle au coefficient de diffusion, sera donc notablement plus courte pour les liquides (quelques heures). Cependant pour les liquides, contrairement aux solides, il existe peu d'articles dans la littérature sur la détermination expérimentale des coefficients de diffusion. Ceci est dû en particulier aux difficultés expérimentales : compatibilité chimique des liquides métalliques avec le matériau de la cellule (corrosion, mouillabilité), forte pression de vapeur et apparition de phénomènes de convection. Une partie de ces difficultés est résolue par l'emploi d'un réservoir capillaire, sous atmosphère neutre à la pression atmosphérique, qui limite la convection et l'évaporation, mais d'une façon plus importante par l'utilisation de cellules à cisaillement [1,2]. Le principe de fonctionnement de ces cellules consiste à mettre en contact, à la température de travail choisie, chaque liquide contenu dans un ou plusieurs capillaires et à isoler différentes sections à la fin de l'expérience par cisaillement du mélange. Ces deux opérations permettent de définir parfaitement le début et la durée totale de la diffusion.

# Nouvelle méthode de mesure un alliage liquide

La plupart des méthodes de détermination des coefficients de diffusion utilisent des traceurs radioactifs qui ne permettent la mesure que pour un nombre restreint d'éléments et qui nécessitent un comptage après refroidissement. De plus, l'étude de la diffusion dans un alliage demande autant d'essais que de compositions choisies. Pour éviter l'emploi de traceurs et diminuer le nombre d'expériences, un dispositif expérimental fonctionnant sous vide a été conçu. Il permet la mesure du coefficient d'interdiffusion dans l'alliage U-Fe (pour toutes les compositions de l'alliage) en une seule expérience, en mettant à profit l'émission de vapeur de fer à haute température.

## SCHÉMA DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET PRINCIPE DE LA MESURE

**Figure 1**  
Schéma du principe de la mesure du coefficient d'interdiffusion de l'alliage U-Fe. Le spectromètre de masse détecte le signal du fer avant et après rotation de la céramique basse qui met en contact les deux éléments.

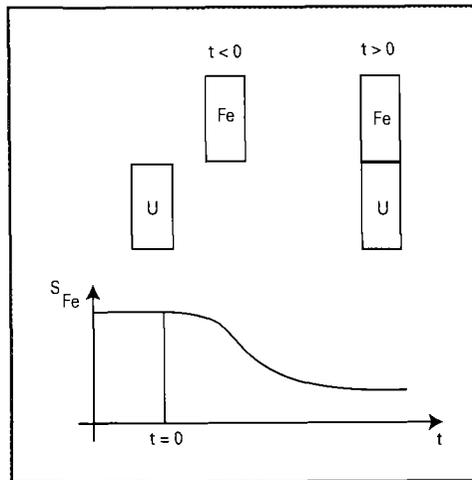


Le schéma du dispositif de mesure est représenté en figure 1. Les deux métaux contenus dans des cellules en céramique sont chauffés, sous vide, par un four à effet Joule dont la température est contrôlée à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Le début de la diffusion est fixé par la mise en contact des deux liquides. La méthode consiste à suivre après stabilisation de la température, avant et après la mise en contact, le signal du spectromètre de masse quadripolaire centré sur le fer. Ce dernier, moins dense que l'uranium, est placé en partie haute. Le diamètre des capillaires est de 1 mm pour minimiser la convection et la longueur de 12 mm. Cette méthode est applicable aux éléments dont la pression de vapeur, à la température d'essai choisie, est décelable par un spectromètre de masse. Le signal détecté suit l'évolution de la concentration en fer de la partie supérieure des tubes remplis de fer. Ce signal est en fait proportionnel à l'activité thermodynamique du fer en surface qui est une fonction connue de la concentration [3]. Pendant la diffusion, la surface supérieure de fer s'enrichit en uranium et l'activité du fer dans l'alliage U-Fe diminue. La figure 2 représente l'évolution théorique du signal détecté au spectromètre de masse. Si les coefficients de diffusion sont très élevés, ou si la durée de l'expérience est longue, le signal atteint une asymptote qui est proportionnelle à l'activité thermodynamique du fer dans sa composition finale.

# du coefficient d'interdiffusion dans métallique

La variation de la composition en tout point du mélange U-Fe suit la seconde loi de Fick. Le rapport longueur sur diamètre des capillaires est supérieur à 10 et autorise un modèle théorique unidimensionnel. Les coefficients de diffusion dépendent, *a priori*, des compositions ; le système d'équations suivant (1) n'a donc pas de solution analytique et il est résolu numériquement.

$$\begin{cases} \frac{\partial N_{Fe}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_{Fe}(X_{Fe}) \frac{\partial N_{Fe}}{\partial x} \right] \\ \frac{\partial N_U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_U(X_U) \frac{\partial N_U}{\partial x} \right] \\ X_{Fe} = 1 - X_U \end{cases} \quad (1)$$



avec comme conditions initiales à  $t = 0$   
 $X_{Fe} = 0$  pour  $0 \leq x < L_U$  et  $X_U = 0$  pour  $L_U \leq x \leq L = L_U + L_{Fe}$

Le signal  $S_{Fe}(t)$  détecté au spectromètre de masse sur la masse de fer est proportionnel à l'activité thermodynamique du fer en surface dans le mélange U-Fe, il s'écrit :

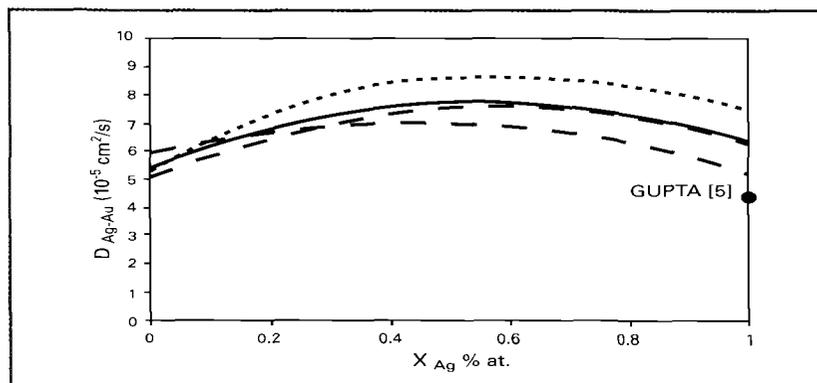
$$S_{Fe}(t) \propto \text{Activité}_{Fe} [X_{Fe}(L, t)] \quad (2)$$

Avec  $L=L$  si l'évaporation de fer est négligeable, sinon  $L'$  est recalculé à chaque pas de temps.  $N_U$  et  $N_{Fe}$  sont respectivement les nombres de moles d'uranium et de fer par unité de longueur  $x$ ,  $X_U$  et  $X_{Fe}$  les compositions d'uranium et de fer par unité de longueur,  $D_U(X_U)$  et  $D_{Fe}(X_{Fe})$  les coefficients de diffusion de l'uranium et du fer qui dépendent de la composition. Le signal expérimental  $S_{exp}$ , obtenu au spectromètre de masse est ajusté par un moindre carré au signal calculé avec (1) et (2). Une variation parabolique des coefficients de diffusion est choisie ( $D_U = D_{U0} + D_{U1} X_U + D_{U2} X_U^2$ ,  $D_{Fe} = D_{Fe0} + D_{Fe1} X_{Fe} + D_{Fe2} X_{Fe}^2$ ) ; un algorithme de recherche de minimum est utilisé pour calculer les valeurs théoriques.

**Figure 2**  
Évolution théorique du signal de fer détecté au spectromètre de masse, avant et après mise en contact des deux éléments.

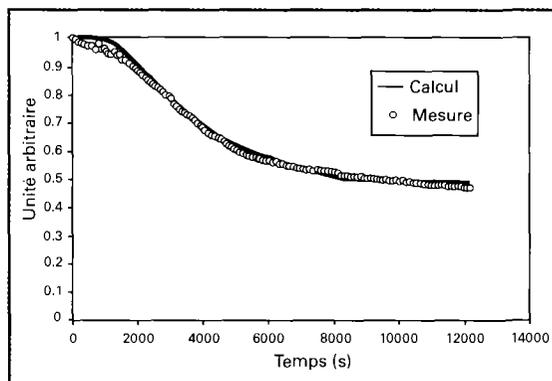
## RÉSULTATS

Le montage expérimental et le calcul numérique ont été testés avec l'alliage or-argent contenu dans des cellules en alumine à 1430 K [4]. Plusieurs expériences ont permis de tracer, sur la figure 3, le coefficient d'interdiffusion défini par :  $D_{Au-Ag} = X_{Ag} D_{Au} + X_{Au} D_{Ag}$ . La comparaison avec la seule valeur publiée [5] à  $X_{Ag}=1$  montre un bon accord et confirme la validité et la reproductibilité de la méthode.



**Figure 3**  
Trois résultats et la valeur moyenne en trait plein du coefficient d'interdiffusion obtenus pour l'alliage Ag-Au à 1430 K comparés à la valeur expérimentale de GUPTA [5].

# Nouvelle méthode de mesure du coefficient d'interdiffusion dans un alliage liquide métallique



**Figure 4**  
Signal de fer expérimental enregistré au spectromètre à 1903 K et ajustement théorique calculé avec les équations (1) et (2).

L'alliage U-Fe a été étudié dans des cellules en oxyde d'yttrium, matériau qui réagit très peu avec les deux liquides. La figure 4 donne le signal expérimental et le signal calculé à  $T=1903$  K. Les mesures ont été faites à trois températures 1803, 1853 et 1903 K. Un essai à 1953 K ne nous a pas permis d'obtenir un signal expérimental exploitable, le fer ayant "grimpé" et débordé du capillaire  $Y_2O_3$ . Les résultats acquis sont une moyenne de tous les essais effectués à même température; ils sont donnés dans le tableau 1.

Temp.(K)	$D_0$	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_4$	$D_5$
1803	$5.35 \pm 0.04$	$2.24 \pm 0.28$	$2.06 \pm 0.11$	$4.20 \pm 1.24$	$6.00 \pm 0.04$	$1.23 \pm 0.10$
1853	$7.89 \pm 1.77$	$3.51 \pm 4.73$	$2.52 \pm 0.50$	$6.86 \pm 2.12$	$5.62 \pm 3.76$	$3.46 \pm 1.40$
1903	$11.0 \pm 2.41$	$5.95 \pm 9.68$	$3.46 \pm 0.14$	$5.47 \pm 1.51$	$3.82 \pm 5.27$	$5.66 \pm 0.05$

**Tableau 1** : Coefficients de diffusion dans l'alliage U-Fe en  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

A partir de ces mesures, la variation du coefficient d'interdiffusion, fonction cubique de la composition et linéaire de la température entre 1803 et 1903 K, s'écrit (en  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) :

$$D_{U-Fe} = (1.12 + 2.89 X_{Fe} - 2.15 X_{Fe}^2 - 0.19 X_{Fe}^3) * (5.50 + 1.09 \cdot 10^{-3} (T-1803)) \quad (3)$$

## CONCLUSION

La méthode décrite permet la mesure des coefficients de diffusion dans un alliage liquide sans employer de traceurs radioactifs. En une seule expérience, ce procédé permet la détermination du coefficient d'interdiffusion pour toutes les compositions de l'alliage final. Cependant cette technique ne peut-être appliquée que sous vide et pour des éléments qui possèdent une pression de vapeur, à la température de travail choisie, décelable par un spectromètre de masse. Elle a été appliquée avec succès à l'alliage Ag-Au et a fourni les premières valeurs du coefficient d'interdiffusion de l'alliage U-Fe.

## RÉFÉRENCES

- [1] A. BRUSON et M. GERL  
Diffusion d'impuretés dans le cuivre et l'étain liquides  
1980, J. Phys., 41, p. 533-542
- [2] P. PRAZEY  
Benefits of Microgravity for Measuring Thermotransport Coefficient in Liquid Metallic Alloys.  
1989, Int. J. Heat Transfer., 32, p. 2385-2401
- [3] P. GARDIE, G. BORDIER, J.J. POUPEAU, J. LE NY  
Thermodynamic Activity Measurements of U-Fe and U-Ga Alloys by Mass Spectrometry  
1992, J. Nucl. Mater., 189, p. 85-96
- [4] C. GONELLA, A. BLANCHET, J. LE NY  
A Method for Measuring the Interdiffusion Coefficient in a Liquid Metal Alloy. Application to the Binary Alloy Ag-Au  
1999, High Temp.-High Press., 31, p. 381-384
- [5] Y. P. GUPTA  
Diffusion of Gold in Liquid Silver  
1966, Acta Met., 14, p.297-304

# Extended Abstract

## A new method for measuring the interdiffusion coefficient in a liquid metal alloy

CHRISTIAN GONELLA  
ANNICK BLANCHET  
JACQUES LE NY

*A knowledge of diffusion mechanisms and the values of associated coefficients is essential for controlling changes in heated materials and alloys with time. In contrast to solids, where a large literature is available, little research has been done on diffusion coefficients in liquid metals. This is due to experimental difficulties: compatibility of the liquid with the measurement cell, high vapor pressures, convective processes. A significant improvement was achieved by the use of the shear cell [1,2], which puts the elements into contact with each other at the selected working temperature and isolates the different sections at the end of the diffusion time. This method employs radioactive sources, generally as tracers, which need counting after cooling. Each alloy composition requires a test, increasing the number of experiments needed. To eliminate the use of tracers, we propose a method based on the shear cell procedure for putting the liquids into contact, which allows determination of the interdiffusion coefficient in a liquid alloy in a single experiment from the measurement of a mass spectrometer signal.*

*The experimental principle is shown schematically in Fig. 1. Iron is in the upper ceramic cell and uranium in the lower. After stabilizing the temperature and adjusting the detected signal of the spectrometer to the mass of iron, the iron and uranium are brought into contact by rotating the upper cell from outside the vacuum chamber. The diffusion experiment consists in recording the decrease over time of the signal received by the spectrometer. During the diffusion period, the upper surface of the iron is enriched in uranium, thereby decreasing the thermodynamic activity of the iron and the detected signal (Fig. 2).*

*The variation of the composition over time obeys Fick's second law. The system of equations (1) does not have an analytical solution and is thus solved numerically. Equation (2) is the signal proportional to iron in a mass spectrometer. The experimental signal,  $S_{exp}$ , is fitted by least squares to the theoretical signal calculated with (1) and (2). A parabolic variation of the diffusion coefficients with composition was selected and a simplex scheme was used to calculate these values. This method was applied successfully to the alloy Ag-Au [4] at 1430 K. The variation in the average coefficient obtained for the Ag-Au liquid alloy is shown in Fig. 3. The alloy U-Fe was heated in yttria cells at three temperatures : 1803, 1853 and 1903 K. The results for these are given in Table 1. From these values, the interdiffusion coefficient, defined by  $D_{U-Fe} = X_U D_{Fe+} + X_{Fe} D_U$ , satisfies the empirical equation (3) for  $1803 < T < 1903$  K.*