

Partie IV: Cours No 13.1-2
Diffusion chimique et thermique

V. Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Table des matières

- Introduction
- Diffusion, phénomène qui fait intervenir le temps...
- Diffusion chimique
- Diffusion thermique

Objectifs du cours

- On vient de voir les diagrammes de phases qui permettent de comprendre quelles sont les phases en présence, à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la température et de la pression.
- On a aussi vu que les microstructures formées sont souvent hors équilibre, et présentent des gradients (changements locaux) de composition, mais on peut les «lisser» en réchauffant le matériau... en effet les atomes (interstitiels ou substitutionnels) se déplacent préférentiellement sous l'effet d'un gradient de concentration.

Diffusion

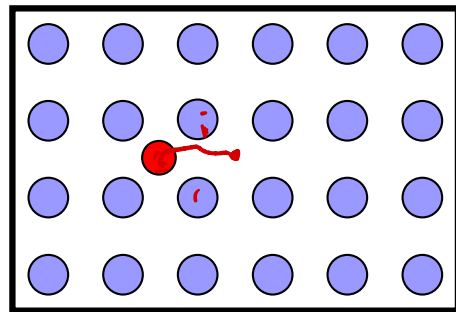
Définition: action de se répandre dans toutes les directions (exemple: une liste de diffusion pour les courriers électroniques)

En science des matériaux:

- **Diffusion des espèces chimiques**, selon un gradient de concentration (gradient= dérivée de la concentration sur une distance), avec une vitesse qui dépend de la température, et de la nature des espèces chimiques en présence.
- **Diffusion de la chaleur:** si on chauffe la matière d'un côté, la chaleur se répand, selon le gradient de température, avec une vitesse qui dépend de la température et de certaines propriétés du matériau.
- (Diffusion des ondes et des particules...)

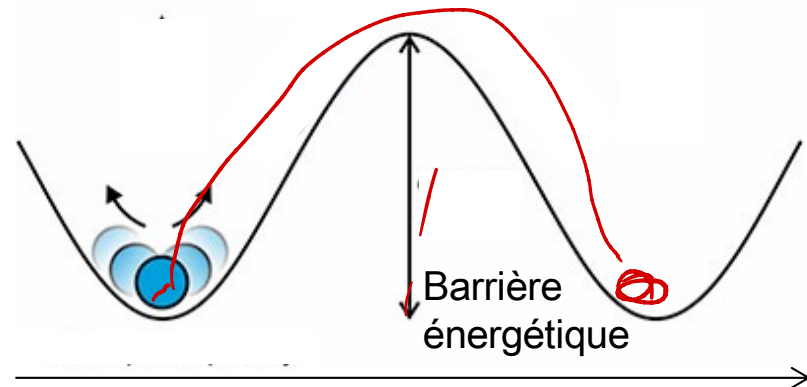
Partie 1: Diffusion atomique

Sous l'effet de la température, les atomes et molécules peuvent non seulement vibrer, mais aussi se mettre à diffuser.



Défaut ponctuel
(interstitiel)

La probabilité de changer de site augmente avec T , car la barrière énergétique diminue

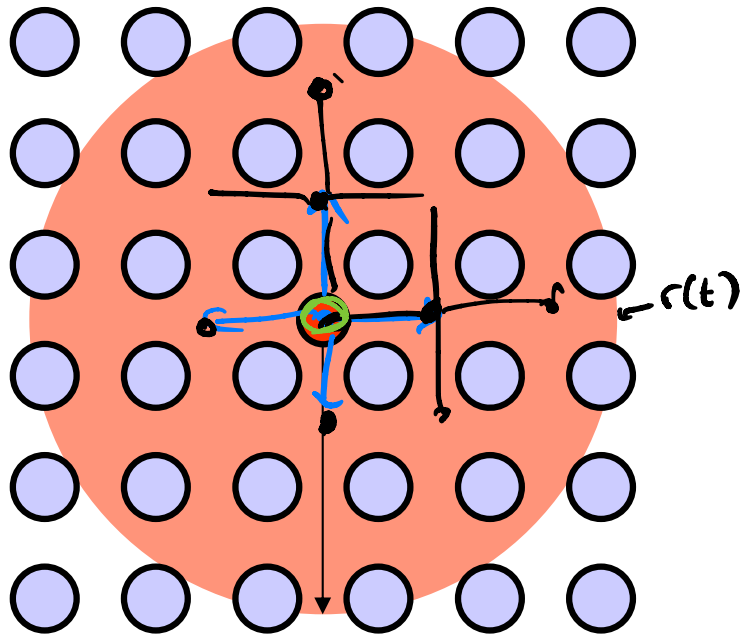


La diffusion d'atomes joue un rôle primordial dans la solidification des alliages, mais aussi pour la fabrication et le temps de vie des matériaux fonctionnels:

- Dopage de semiconducteurs
- Croissance de nanostructures
- Traitement de surface, renforcement
- Usure, érosion, fluage.... Évolution des matériaux au cours du temps.

Diffusion

Quand la température augmente, les atomes gagnent en mobilité. Leur migration engendre de la **diffusion chimique**.



r_0 fixe à $t = 0$

$\langle r(t) \rangle = r_a$
rayon moyen centre sur r_0

$\langle r(t) - r_a \rangle^2 \propto \text{temps}$

$\langle r(t) - r_a \rangle^2 = D t$
 \downarrow \bar{s}

energie d'activation \bar{m}^2
J/m²

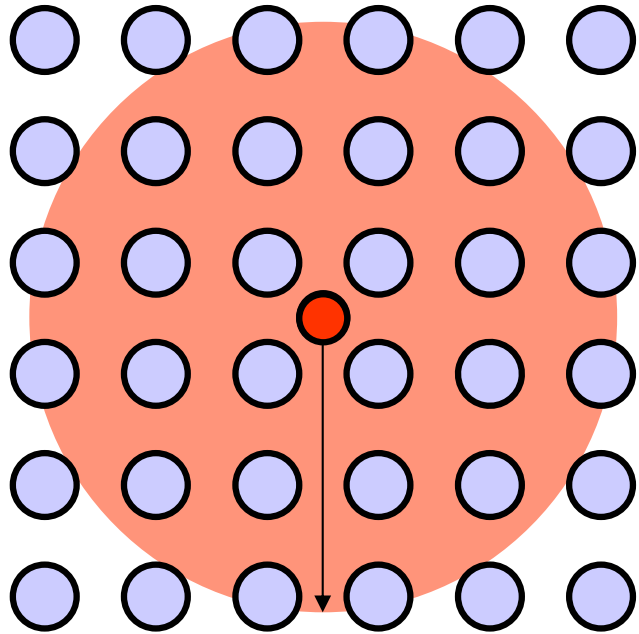
Coefficient de diffusion

$$D = \underbrace{D_0}_{\text{fixe}} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad D [\text{m}^2/\text{s}]$$

Temp. en K
constante des gaz parfaits

Diffusion

Quand la température augmente, les atomes gagnent en mobilité. Leur migration engendre de la **diffusion chimique**.



$$\sqrt{\langle(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2\rangle} \sim \sqrt{Dt}$$

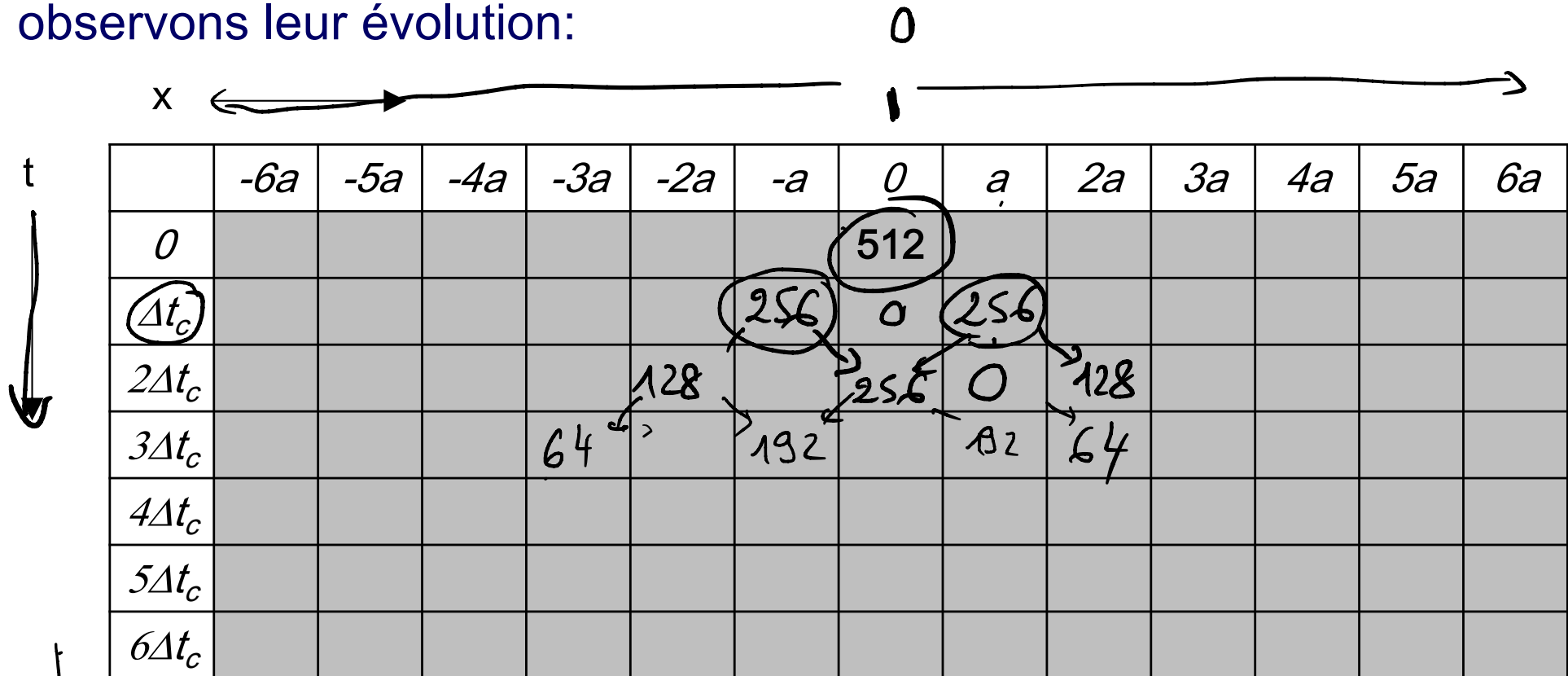
Ainsi, un **atome interstitiel** dans un réseau cristallin peut sauter d'un site à l'autre. Sa position moyenne $\langle\mathbf{r}(t)\rangle$ reste centrée à son point de départ \mathbf{r}_0 , mais la zone "couverte" augmente avec le temps:

$$\langle\mathbf{r}(t)\rangle = \langle\mathbf{r}_0\rangle \quad \text{mais} \quad \langle(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2\rangle \sim Dt$$

D est le **coefficient de diffusion** [m^2s^{-1}].

Diffusion

Considérons un problème de sauts à une dimension. A chaque incrément de temps Δt_c , chaque atome fait un saut aléatoire, à gauche ou à droite. Prenons 512 atomes centrés initialement en $x = 0$, et observons leur évolution:



Diffusion

Considérons un problème de sauts à une dimension. A chaque incrément de temps Δt_c , chaque atome fait un saut aléatoire, à gauche ou à droite. Prenons 512 atomes centrés initialement en $x = 0$, et observons leur évolution:

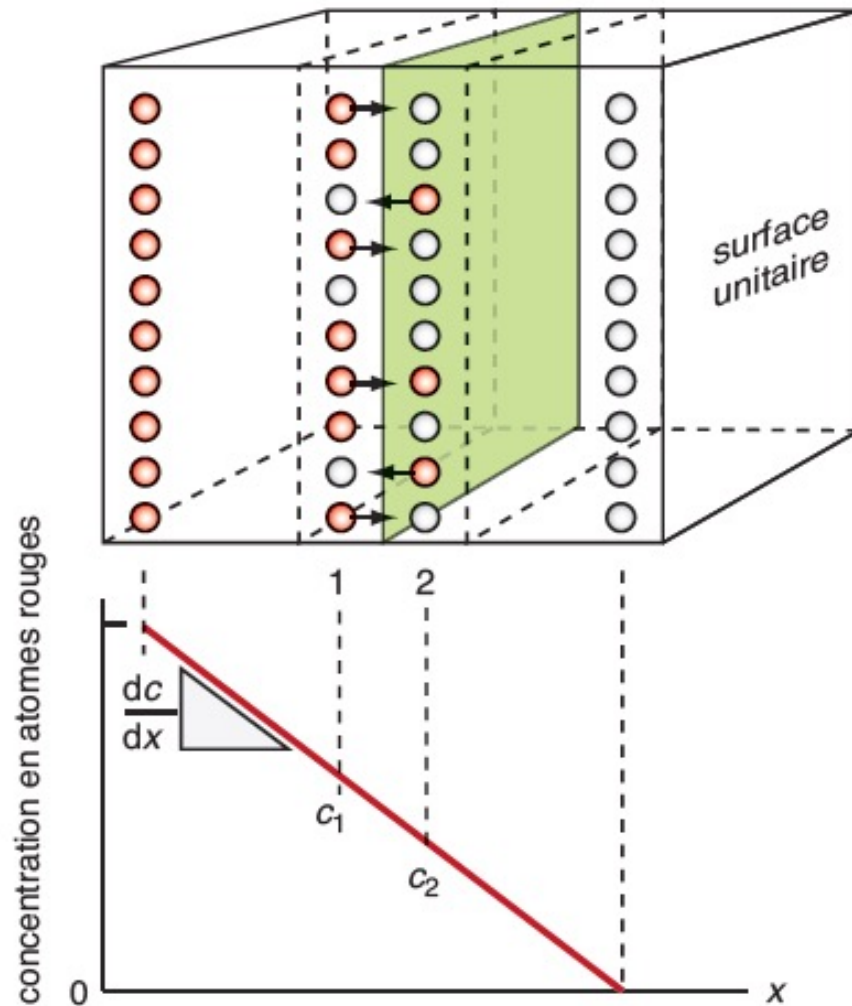
$x \longrightarrow$

$t \downarrow$

	$-6a$	$-5a$	$-4a$	$-3a$	$-2a$	$-a$	0	a	$2a$	$3a$	$4a$	$5a$	$6a$
0							512						
Δt_c						256	0	256					
$2\Delta t_c$					128	0	256	0	128				
$3\Delta t_c$				64	0	192	0	192	0	64			
$4\Delta t_c$			32	0	128	0	192	0	128	0	32		
$5\Delta t_c$		16	0	80	0	160	0	160	0	80	0	16	
$6\Delta t_c$	8	0	48	0	120	0	160	0	120	0	48	0	8

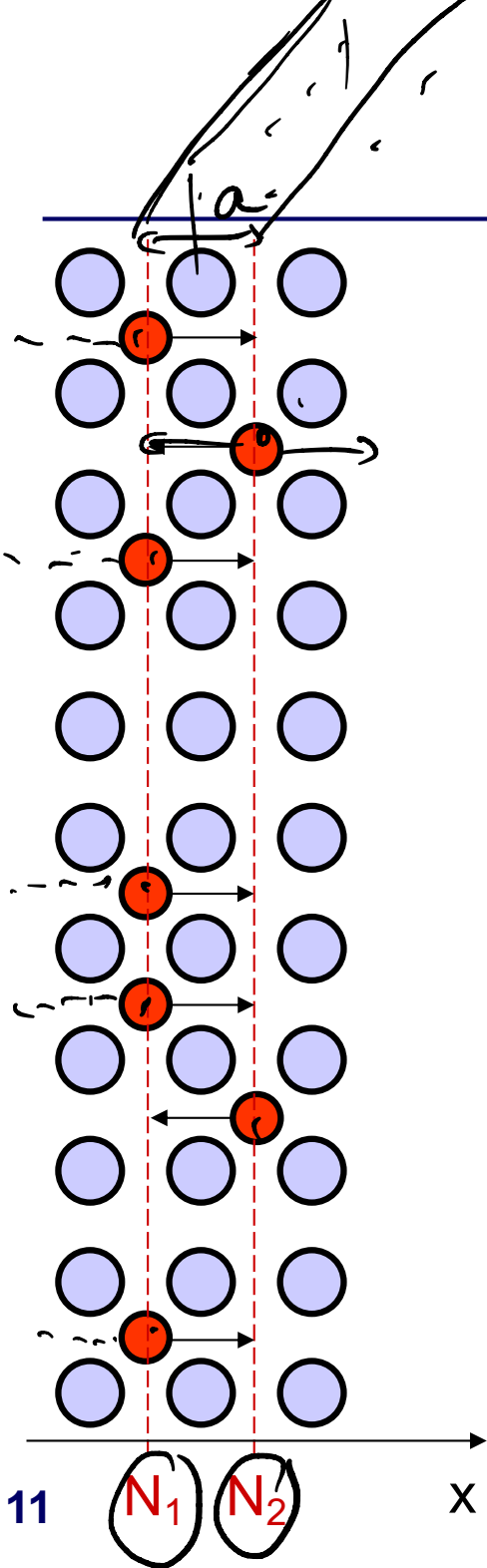
$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum x_i^2} \sim \sqrt{Dt}$$

Diffusion



Si les atomes sont différents (rouges et blancs ici) et que la concentration de atomes rouges est comme donnée sur la figure, alors le mouvement aléatoire des atomes va aboutir à un mouvement des atomes rouges vers la gauche, et donc tend à diminuer le gradient de concentration.

Diffusion



Rangée 1 N_1 atomes Rouges (5) → surface
 Rangée 2 N_2 atomes Rouges (2)

Flux d'atomes à travers la surface S en 1 temps Δt_c

$$J_c \text{ N atomes/m}^2/\text{s}$$

$$J_c = \frac{\left(\frac{N_1}{2} - \frac{N_2}{2}\right)}{S} \frac{1}{\Delta t_c}$$

$$C_1 \text{ atomes/m}^3 = \frac{N_1}{a S}$$

$$C_2 \text{ atomes/m}^3 = \frac{N_2}{a S}$$

a : distance interatomique

$$J_c = \frac{1}{2} \frac{(C_1 a \delta - C_2 a \delta)}{\delta \Delta t_c} = \frac{-1}{2} \frac{(C_2 - C_1) a}{\Delta t_c} = \frac{-1}{2} \frac{C_2 - C_1}{\Delta t_c} a^2$$

$$J_c = -D \frac{dC}{dx} \quad \frac{C_2 - C_1}{a} = \frac{dC}{dx}$$

$$D = \frac{1}{2} \frac{a^2}{\Delta t_c}$$

Diffusion

Si N_1 atomes dans une "rangée" interstitielle et N_2 dans la rangée suivante peuvent sauter à gauche ou à droite à chaque intervalle de temps Δt_c , le nombre net de sauts par unité de temps en ne considérant que la dimension horizontale est:

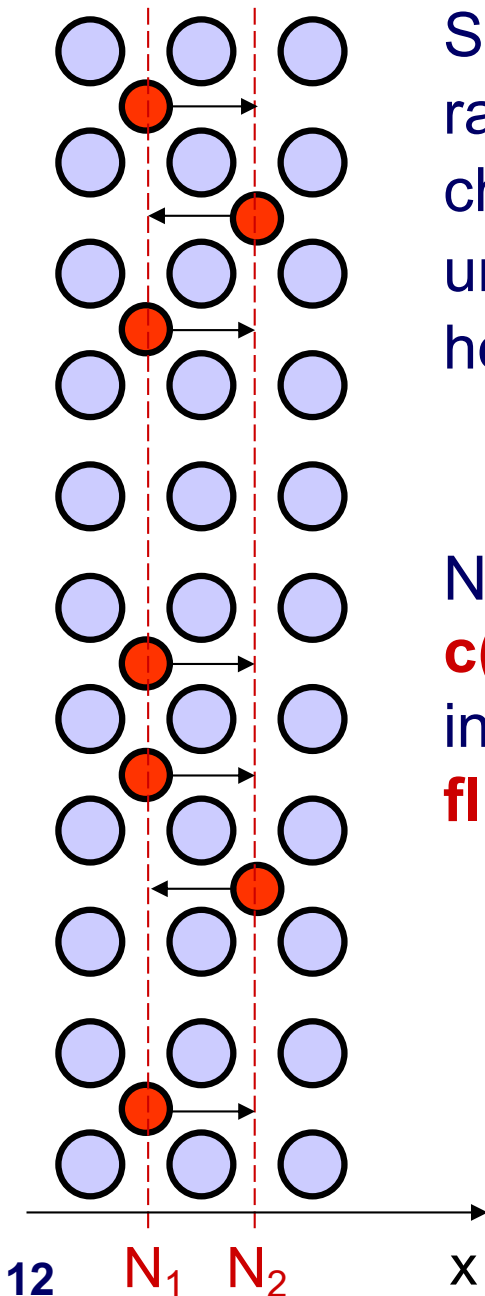
$$\frac{1}{2} \frac{N_1 - N_2}{\Delta t_c}$$

N_1 et N_2 sont proportionnels à la **concentration d'éléments $c(x)$ [at m⁻³]**, et donc $N_{1,2} = c_{1,2} (aS)$, où a est l'espacement interatomique et S la surface dans les directions y et z . Le **flux net d'atomes j_c** (par unité de surface) vaut donc :

$$j_c = \frac{1}{2} \frac{c_1 - c_2}{\Delta t_c} a = \frac{c_1 - c_2}{a} \frac{a^2}{2\Delta t_c} = -D \frac{dc}{dx} \quad [\text{at m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$$

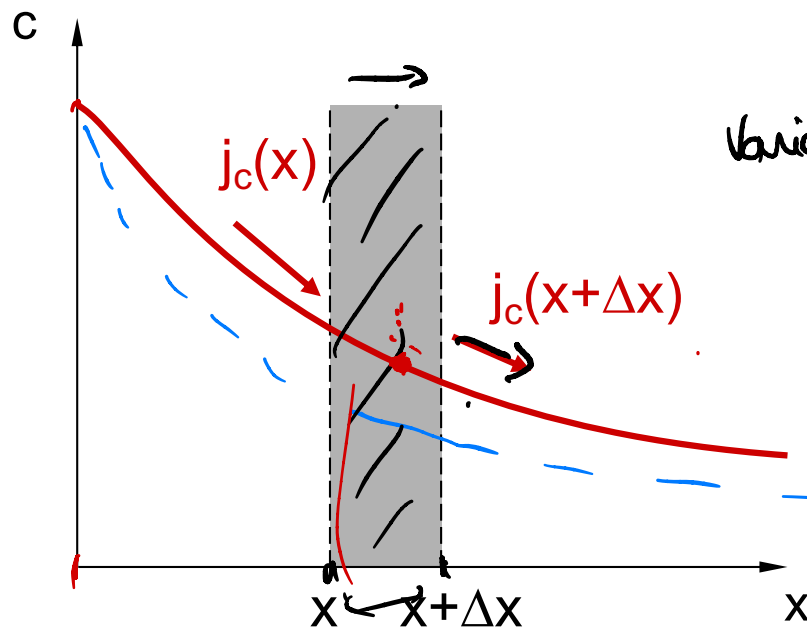
1^{ère} loi de Fick

$$\text{avec } D = \frac{a^2}{2\Delta t_c} \quad [\text{m}^2/\text{s}]$$



Diffusion d'une espèce chimique

En considérant un profil de concentration, $c(x)$, le nombre d'atomes interstitiels situés dans une couche $[x, x+\Delta x]$ variera au cours du temps comme la différence des flux entrant et sortant:



$$\Delta N = [J_c(x) - J_c(x+\Delta x)] \times \Delta t \times S$$

variation du Nbre d'atomes en Δt dans l'élément gris

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\Delta N}{\Delta t} \frac{1}{\Delta x S} = \frac{J_c(x) - J_c(x+\Delta x)}{\Delta x}$$

à t donné
- a t autre + ?

$$\text{mais } J_c(x) = -D \frac{dc}{dx} \Big|_x$$

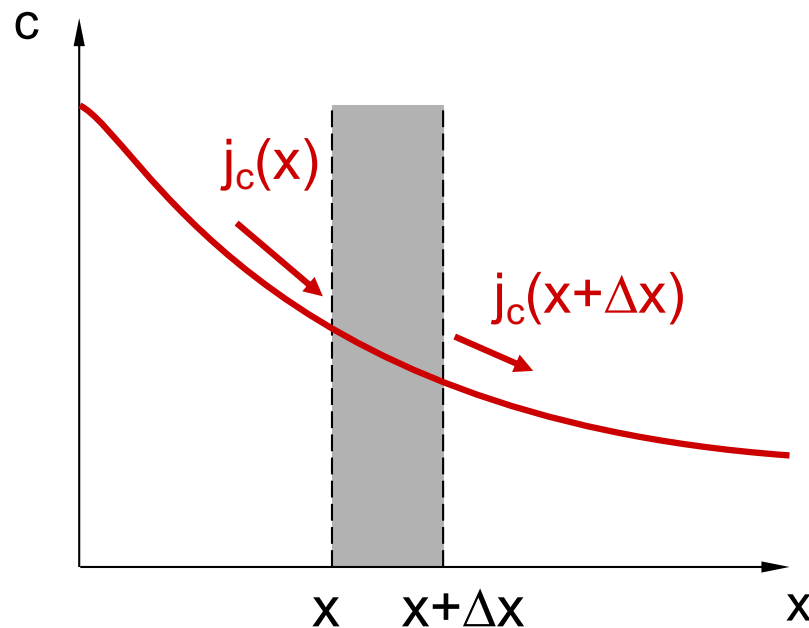
$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{dJ_c(x)}{dx} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

2^e loi de Fick.

Si $j_c(x) > j_c(x+\Delta x)$, ou $\partial j_c / \partial x < 0$ (profil $c(x)$ convexe), la composition locale augmente. Dans le cas contraire, elle diminue.

Diffusion d'une espèce chimique

En considérant un profil de concentration, $c(x)$, le nombre d'atomes interstitiels situés dans une couche $[x, x+\Delta x]$ variera au cours du temps comme la différence des flux entrant et sortant:



Si $j_c(x) > j_c(x + \Delta x)$, ou $\partial j_c / \partial x < 0$ (profil $c(x)$ convexe), la composition locale augmente. Dans le cas contraire, elle diminue.

$$\Delta N = [j_c(x) - j_c(x + \Delta x)] \times \Delta t \times S$$

ou encore:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta N}{\Delta t} \frac{1}{\Delta x S} = \frac{j_c(x) - j_c(x + \Delta x)}{\Delta x}$$

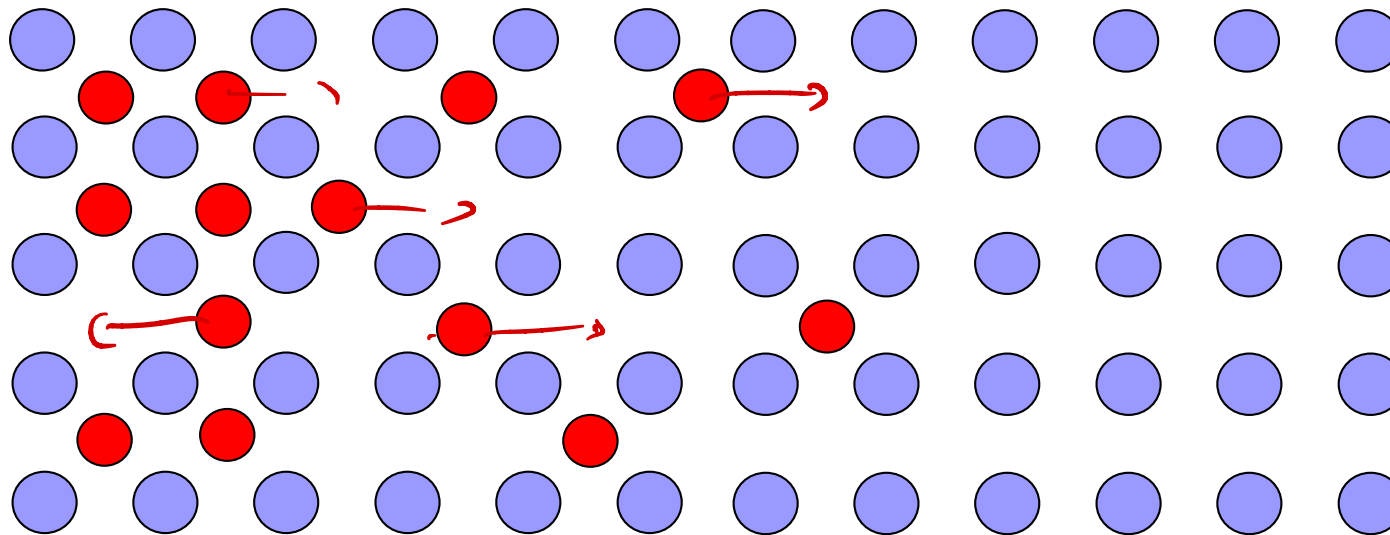
Après passage à la limite et en utilisant la 1^{ère} loi de Fick, on a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial j_c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

2^{ème} loi de Fick

Diffusion des interstitiels

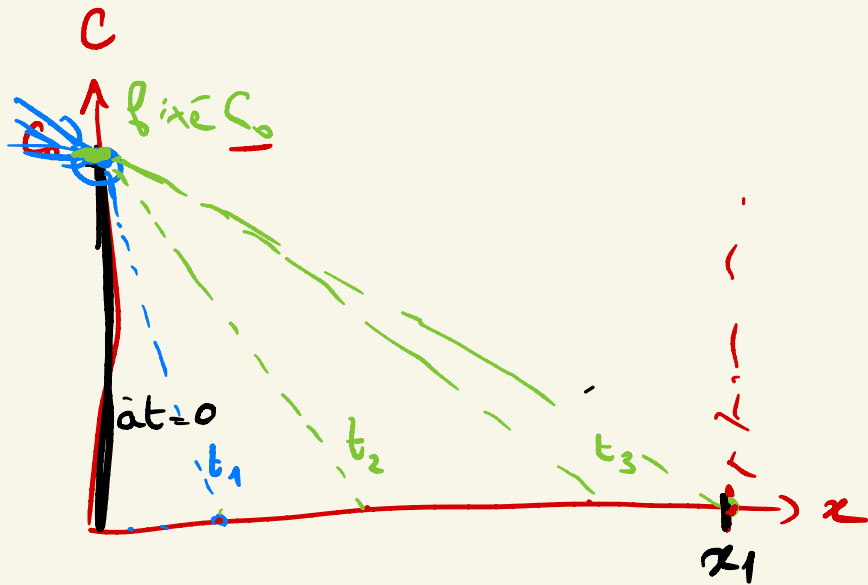
Pour des **atomes de type interstitiel**, ils diffusent en se déplaçant dans les espaces interstitiels, selon le gradient de concentration.



t_1

t_2

t_3

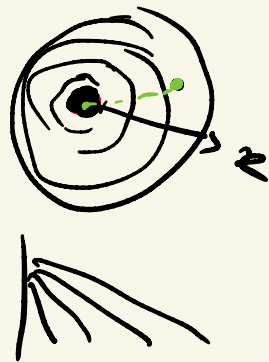
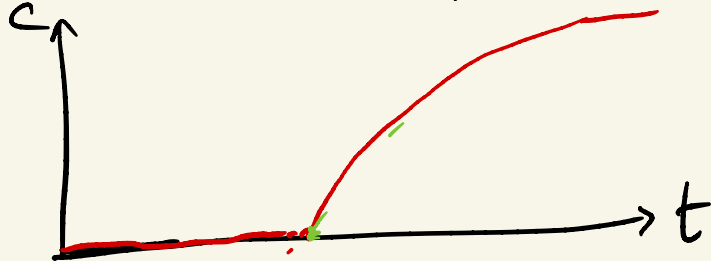


$$C(x, t)$$

$$C(x, y, z, t)$$

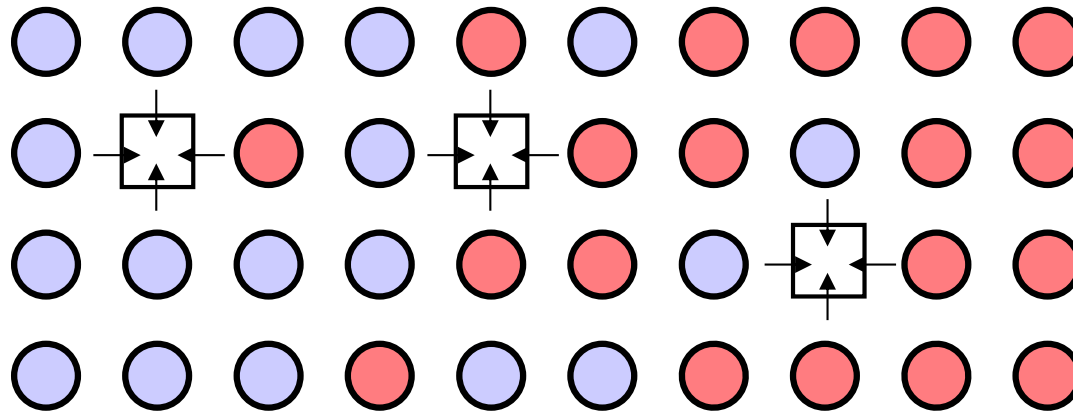
en 3 dim.

Concentration à x_1 en fct de t



Diffusion des atomes substitutionnels

Pour des **atomes de type substitutionnel**, la diffusion requiert la présence de **lacunes**.

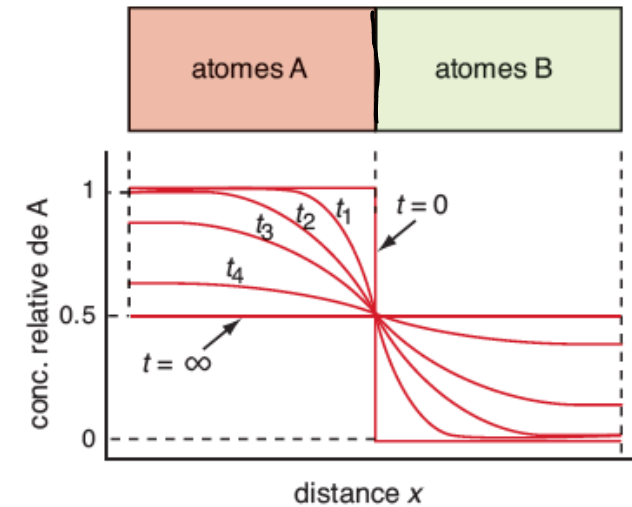
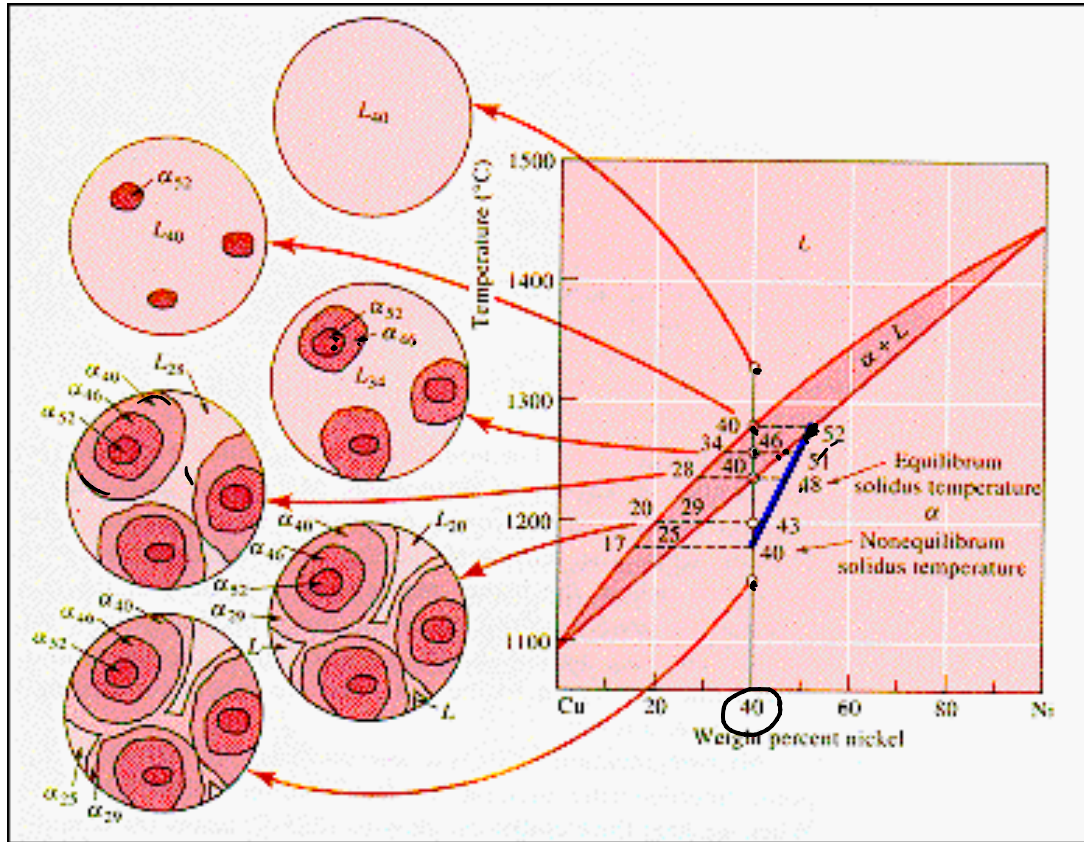


Dans ce cas, la diffusion des atomes sera pondérée par la **densité de lacunes**, elle-même une fonction croissante de la température.

Le coefficient de diffusion pour des atomes en substitution est donc en règle générale plus faible que celui d'atomes interstitiels.

Diffusion - exemples

- Homogénéisation par diffusion



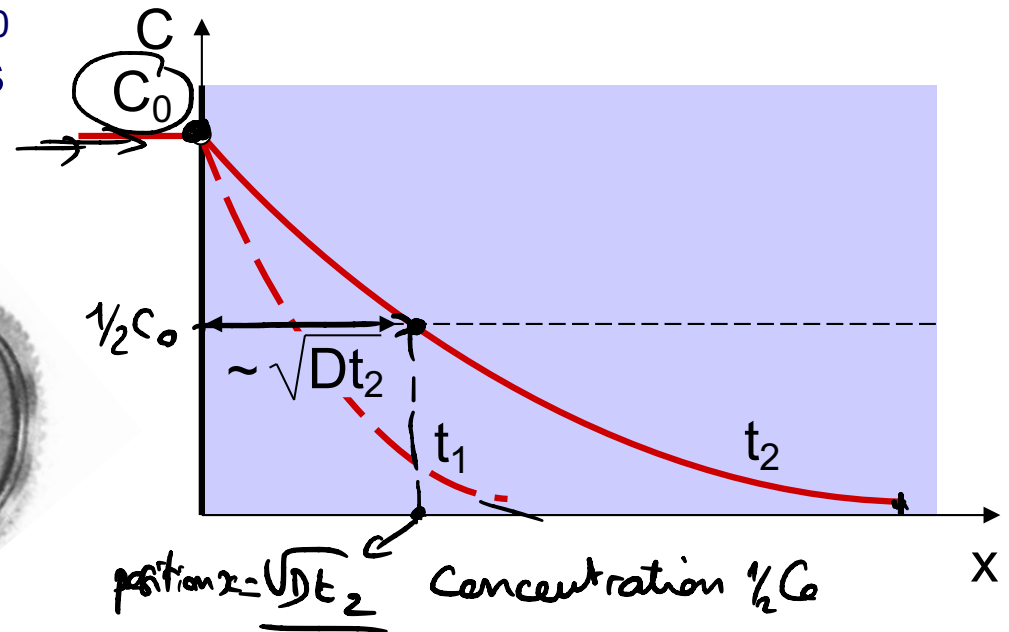
Asklund, The Science and Engineering of Materials, PWS (1994)

- Applications: Modifier la microstructure d'un métal, dans la mesure du possible

Diffusion – exemples pratiques

- Nituration, cémentation d'une pièce, C_0 reste constant (ici d'un vilebrequin dans un four à plasma)

<http://jdseyres.free.fr/t3access/t3mot.html>

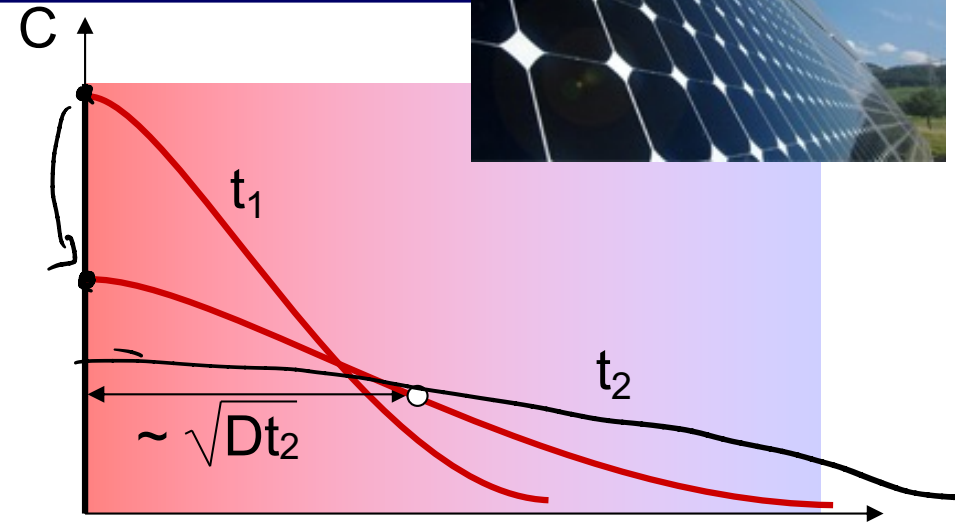


- Cémentation: «enrichissement superficiel en carbone (0.7 à 0.9% en masse) par diffusion, dans le domaine austénitique (900° C à 1000° C) suivi d'une trempe pour obtenir une dureté superficielle élevée (58 à 62 HRC) selon un gradient décroissant, sur une profondeur de 0.1 à 6mm. »
- La pièce est placée dans un four avec une atmosphère riche en carbone qui va diffuser dans l'acier.
- Applications: améliorer la résistance à l'usure, ou à la fatigue.

Diffusion - exemples

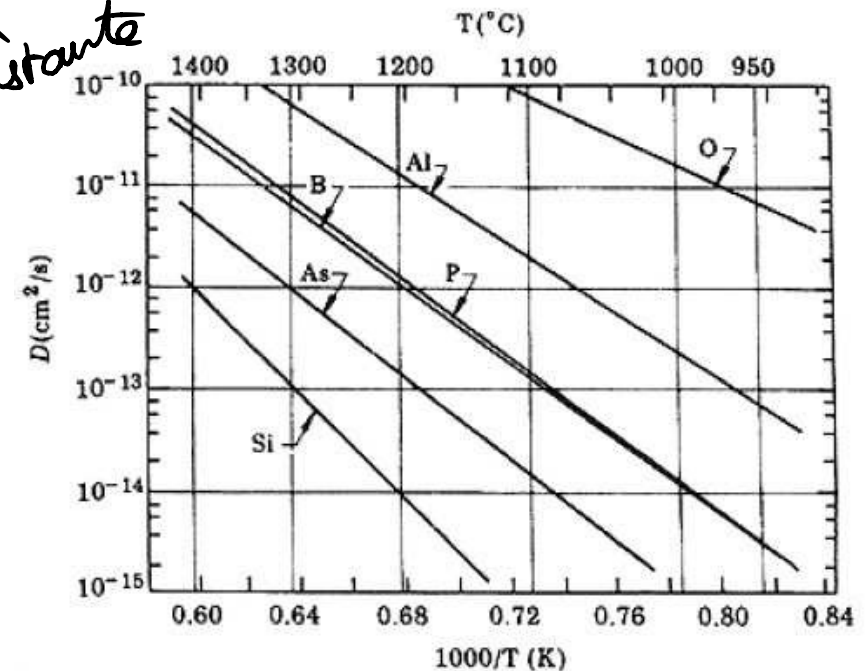


- Dopage à partir d'une quantité fixe, C_0 diminue avec le temps (par ex. dopage du Si avec P pour changer sa conductivité électrique, car le phosphore a 5 électrons sur la couche électronique externe, et fera 4 liaisons covalentes avec Si (et un e- reste pour la conduction))



Concentration totale de P ds Si: reste constante

- Plusieurs méthodes, à Température entre 850 et 1150° C, pour permettre la diffusion des atomes de phosphore dans le Silicium: à partir d'un composé solide (P_2O_5), qui est sublimé dans un gaz et diffuse dans le Si, ou bien à partir d'un liquide, ou d'un gaz (PH_3)



Diffusion- exemples

- Quelle est la différence entre les 2 exemples précédents?

2 cas de diffusion

- ① - Dopage de P de Si, la quantité de Phosphore est limitée et donc la concentration \rightarrow à la surface avec le t
- ② - Cementation, apport constant de C \rightarrow Concentration reste fixe $\hat{=} C_0$ sur la surface

$$\textcircled{1} \rightarrow C(x,t) = A \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

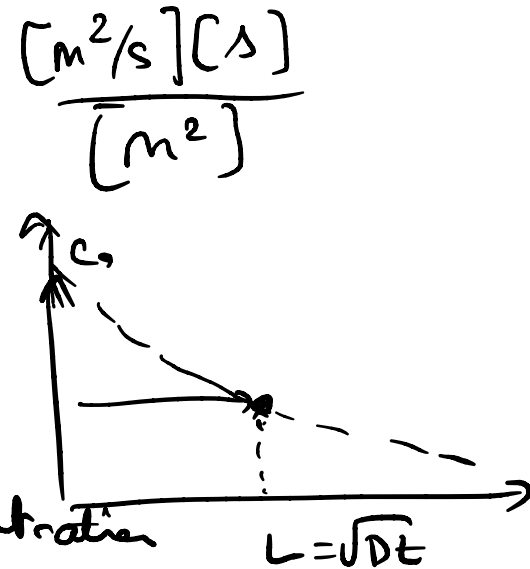
Nombre de Fourier

On peut définir un nombre adimensionnel pour la diffusion, le **nombre de Fourier**, qui relie le temps τ et la dimension caractéristique L .

$$F_0 = \text{Nombre de Fourier} = \frac{D \tau}{L^2} \quad \frac{[m^2/s][s]}{[m^2]}$$

si $F_0 \approx 1 \rightarrow D\tau = L^2 \rightarrow L = \sqrt{D\tau}$

si F_0 très grand $D\tau \gg L^2$ à la position x ,
à la grande concentration de C



si F_0 très petit $D\tau \ll L^2$ alors je n'ai pas encore vu passer les atomes diffusants.

ex: $D = 3 \cdot 10^{-14} m^2/s$, diffusion sur une distance de $10 \mu m = 10 \cdot 10^{-6} m$

$$F_0 \approx 1, D\tau = L^2 \rightarrow \tau = \frac{L^2}{D} = \frac{(10 \cdot 10^{-6})^2}{3 \cdot 10^{-14}} = 3300 s \approx 1h$$

Nombre de Fourier

On peut définir un nombre adimensionnel pour la diffusion, le **nombre de Fourier (Fo_C)**, qui relie le temps τ et la dimension L .

$$Fo_C = \frac{D \tau}{L^2}$$

$$Fo_C = \left(\frac{\sqrt{D \tau}}{L} \right)^2$$

- $Fo_C \gg 1$: la diffusion est importante pour τ et L fixés
- $Fo_C \ll 1$: la diffusion est peu importante pour τ et L fixés
- $Fo_C = 1$: $L_c = \sqrt{D\tau}$ distance de diffusion, qui correspond environ à la position pour laquelle la concentration est la moyenne entre celle de la surface et celle du matériau pour une grande distance, pour un temps τ .
ou $\tau = \frac{L^2}{D}$

Exemple: sachant que $D = 3 \times 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, un traitement de surface par diffusion sur une profondeur de $10 \text{ }\mu\text{m}$ requiert un temps τ :

Résumé

- La diffusion d'atomes interstitiels est liée à la mobilité des atomes: elle augmente avec la température.
- La diffusion d'atomes substitutionnels est en plus liée à la densité de lacunes.
- A haute température, la diffusion devient importante et permet de modifier les microstructures des métaux, ou de faire des modifications locales de composition par la pénétration d'atomes dans des solides.

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{loi d'Arrhénius}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \hat{a} T_1 &\rightarrow D_1(T_1) & D_1 &= D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right) \\ \hat{a} T_2 &\rightarrow D_2(T_2) & D_2 &= D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right) \\ T_3 &\rightarrow D_3(T_3) \end{aligned}$$

A retenir du cours d'aujourd'hui

- *Bien connaître les définitions de coefficient de diffusion chimique, la loi de diffusion.*
- *Savoir calculer une distance de diffusion pour un temps donné, avec la méthode simple des distances caractéristiques.*