

# Part VIII : Diffusion

---

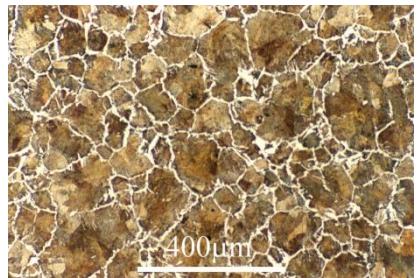
## Plan

0. Quelques exemples de transformations diffusives
1. Notions de diffusion (statistique, Fick, thermodynamique)
2. Diffusion des atomes intersticiels
3. Diffusion des atomes substitutionnels, effet Kirkendall
4. Couples de diffusion

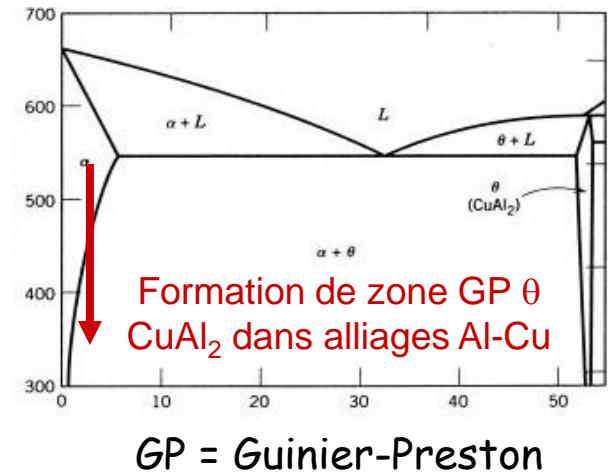
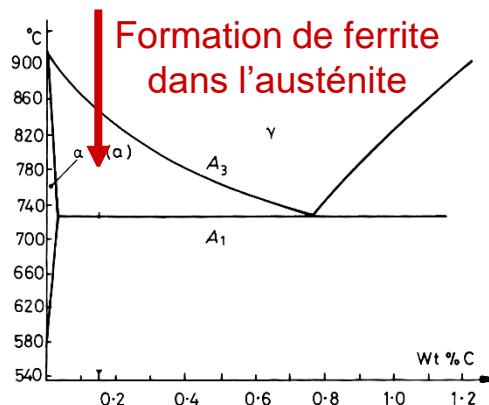
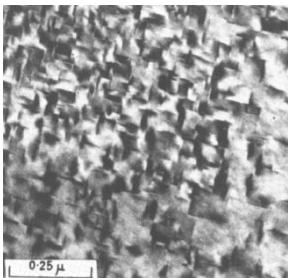
# 0. Quelques transformations diffusives

## 1. Précipitation

Ferrite proeutectoïde



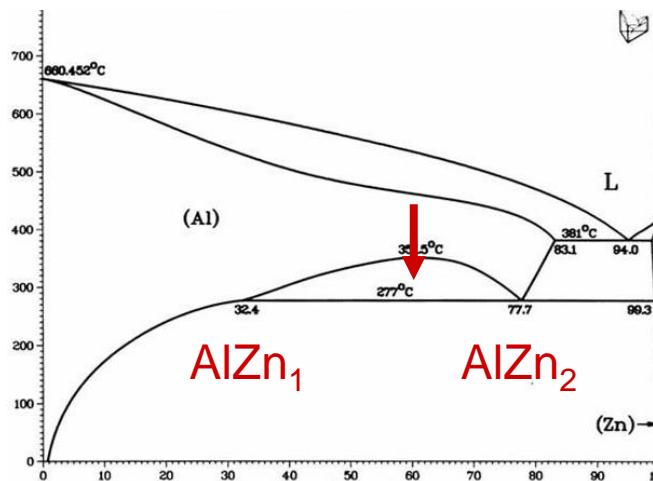
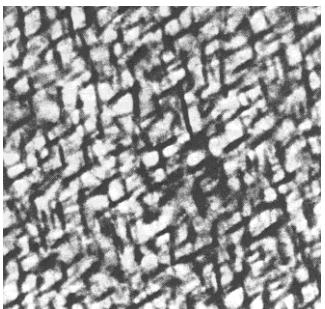
Zones GP dans les Al-Cu



GP = Guinier-Preston

## 2. Décomposition spinodale

Al-Zn

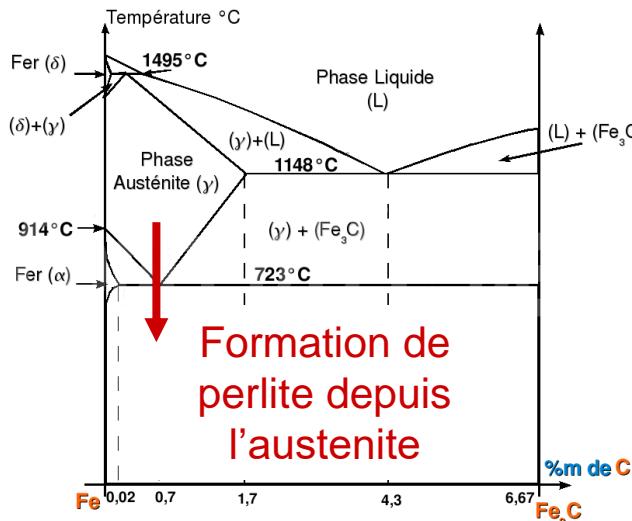
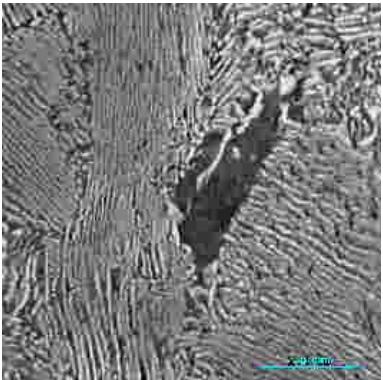


Décomposition spontanée et progressive de AlZn en  $\text{AlZn}_1$  (Zn-poor) et  $\text{AlZn}_2$  (Zn-rich)

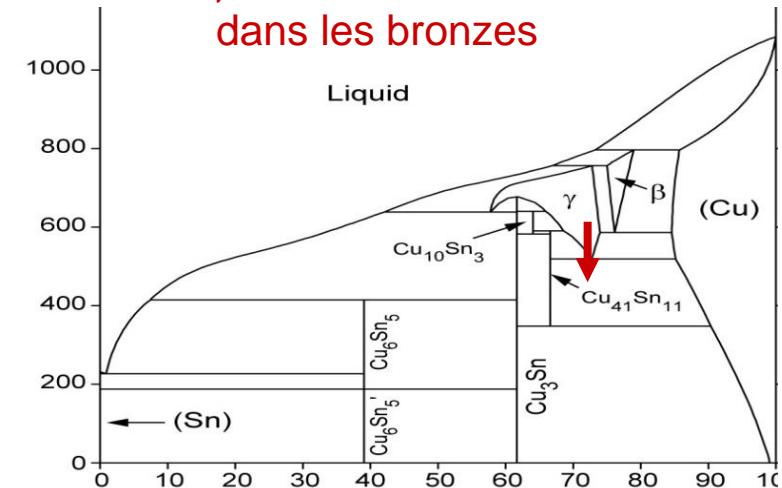
# 0. Quelques transformations diffusives

## 3. Transformations eutectoïdes

Perlite ( $\text{Fe}-\alpha / \text{Fe}_3\text{C}$ )

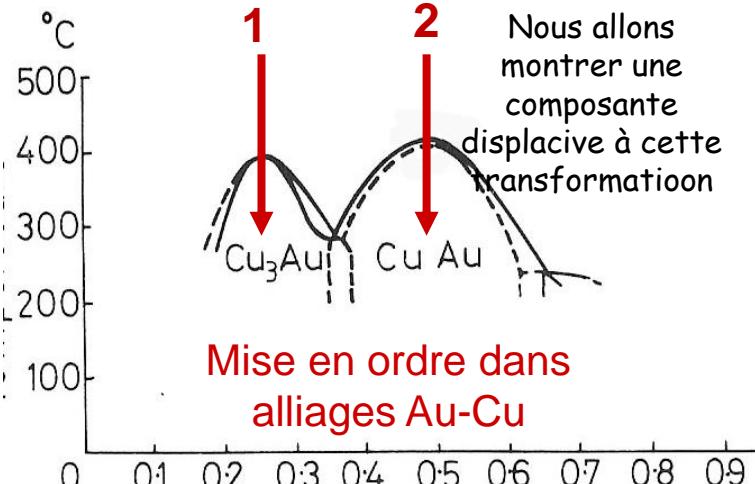
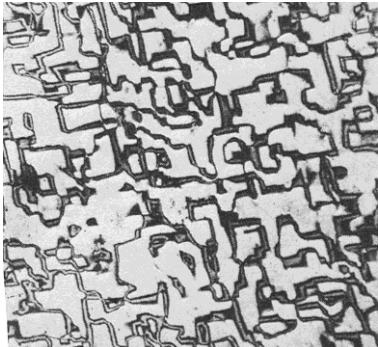


$\gamma \rightarrow \text{Cu} + \delta$   
dans les bronzes

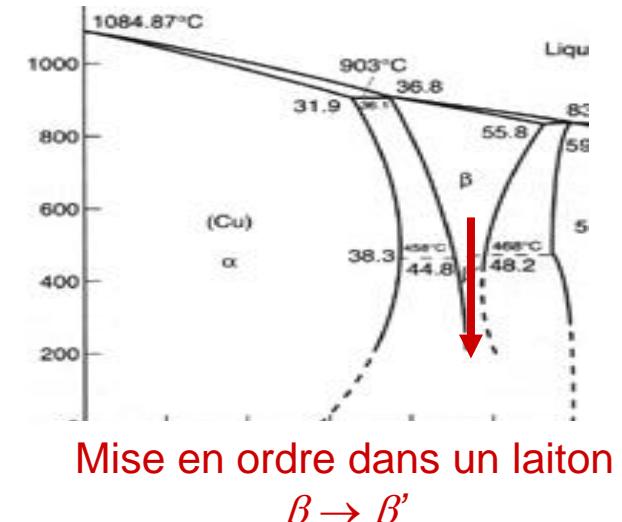


## 4. Mise en ordre

$\text{Cu}_3\text{Au}$   
(avec parois d'antiphase)



Nous allons montrer une composante displacive à cette transformation

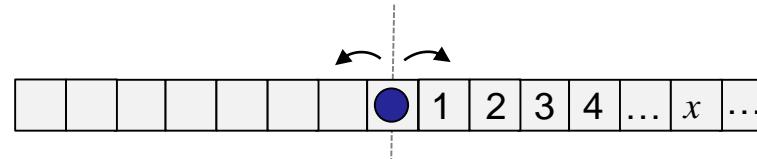
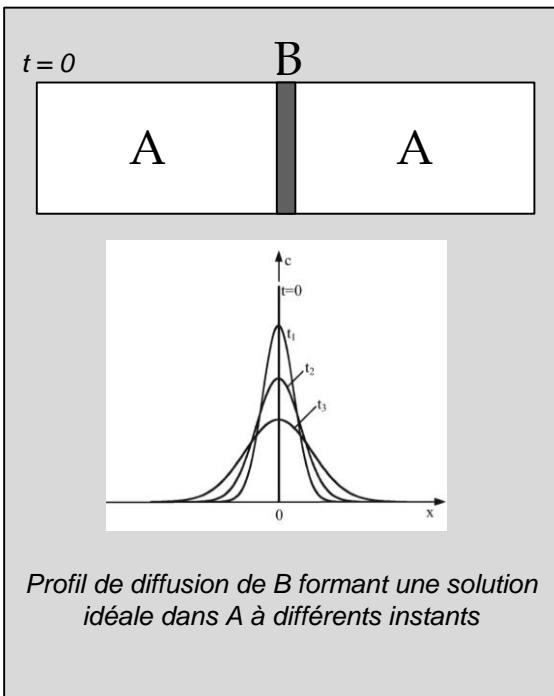


# 1. Notions de Diffusion: par la statistique

La 1<sup>ère</sup> loi de Fick stipule que la diffusion d'un élément B formant une solution idéale dans l'alliage A-B est tel que le flux d'atomes B est proportionnel et opposé au gradient de concentration

$$\vec{J}_B = -D_B \overrightarrow{\text{grad}(c_B)}$$

Cette loi est purement **probabiliste**. Pour nous en convaincre, examinons le **cas 1D** suivant:



Une bille peut sauter à gauche ou à droite avec une même probabilité ( $1/2$ ). La probabilité que la bille soit en position  $x$  après  $n$  sauts est

- Si  $x > n$ ,  $p(x) = 0$
- Si  $x = n$ ,  $p(x) = \left(\frac{1}{2}\right)^n$
- Sinon pour  $x < n$ , pour aller en  $x$ , la bille doit faire  $k$  sauts à droite (+) et  $n - k$  sauts à gauche (-) tels que  $k - (n - k) = 2k - n = x$ ,  $\forall k \in [0, n]$ . Le nombre de façons d'y arriver (nombre de complexions) est donc le nombre de façons de choisir dans le parcours les  $k$  sauts à droite et les  $(n - k)$  à gauche parmi  $n$  sauts

$$C_k^n = \binom{n}{k} = \frac{n!}{k! (n-k)!} \text{ avec } k = \frac{x+n}{2}$$

Le nombre total de sauts possibles quelque soit la position d'arrivée est  $\sum_k \binom{n}{k} = 2^n$  ; et la probabilité après  $n$  sauts d'être en position  $x = 2k - n$  est  $p(k, n) = \frac{C_k^n}{2^n}$

# 1. Notions de Diffusion: par la statistique

→  $p(k, n) = \frac{1}{2^n} \binom{n}{k}$ . De plus  $p(x)dx = p(k)dk$ , donc  $p(x) = \frac{dk}{dx} p(k) = \frac{1}{2} p(k)$ .

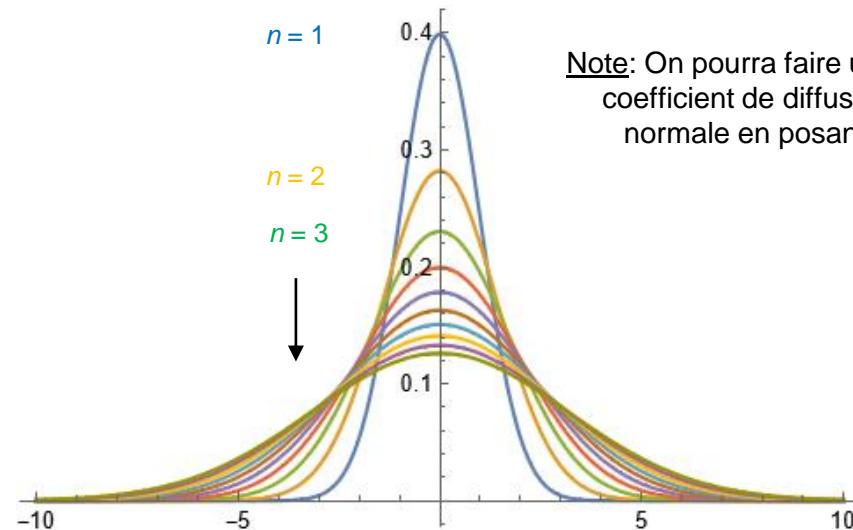
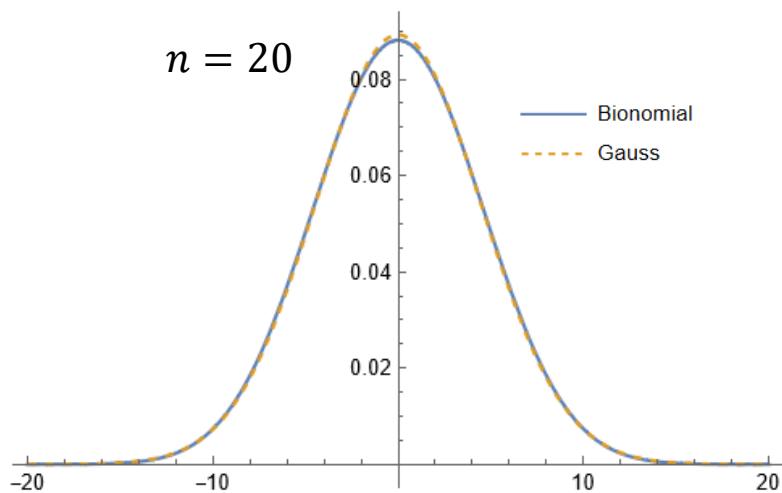
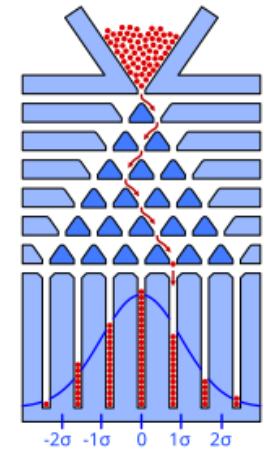
→  $p(x, n) = \frac{1}{2} \frac{1}{2^n} \binom{n}{\frac{x+n}{2}}$  est **binomiale**.

Cette fonction devient **Gaussienne** dès que  $n$  devient grand (**formule de Moivre-Laplace**) :

$$\binom{n}{u} p^u (1-p)^{n-u} \xrightarrow{\text{grands } n} \frac{1}{\sqrt{2\pi np(1-p)}} e^{-\frac{(u-np)^2}{2np(1-p)}}$$

Si on applique cette formule avec  $p = 1/2$ ,  $u = \frac{x+n}{2}$ , on obtient

→  $p(x, n) = \frac{1}{2} \frac{1}{2^n} \binom{n}{\frac{x+n}{2}} \approx \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} = \mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$  avec espérance  $\mu = 0$  et écart-type  $\sigma = \sqrt{n}$



# 1. Notions de Diffusion: par la statistique

Une approche un peu différente, et valable pour toute dimension utilise un théorème de **statistique**. Après  $n$  pas,  $\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$ , avec  $\vec{r}_i$  vecteurs de déplacements élémentaires sur le réseau (cristallin). Projetons sur l'axe des  $\vec{x}$ . En 2D seuls la moitié des pas à lieu le long de cet axe; et en 3D seuls un tiers. Appelons  $d$  la dimension ( $= 1, 2$  ou  $3$ ) et  $x_i$  la projections des  $\vec{r}_i$  sur  $\vec{x}$ , autrement dit les déplacements élémentaires le long de  $\vec{x}$ .

$\Rightarrow$  variable  $x_i = \pm l$  avec une probabilité  $p(x_i) = 1/d$

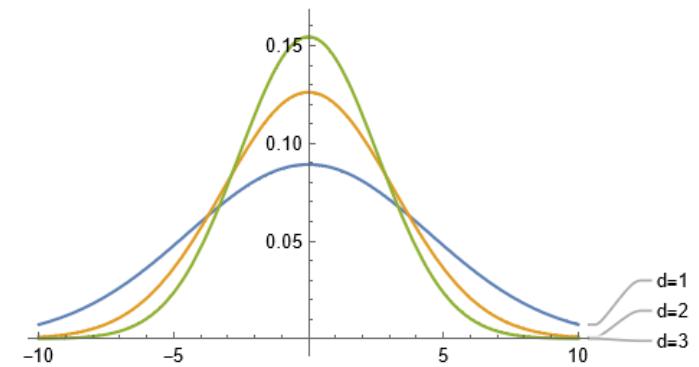
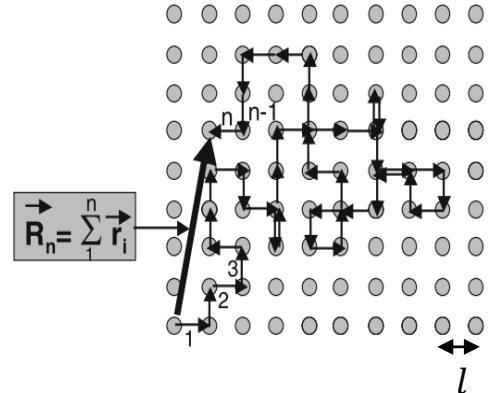
- L'espérance de la variable  $x_i$  est  $E(x_i) = \sum_{i=1}^n p(x_i) x_i = 0$
- La variance de la variable  $x_i$  est  $V(x_i) = \sum_{i=1}^n p(x_i) (x_i^2 - 0) = \frac{l^2}{d}$ .

$\Rightarrow x_i$  variable aléatoire d'espérance  $\mu = 0$  et de variance  $\sigma^2 = \frac{l^2}{d}$ , soit un écart-type  $\sigma = \frac{l}{\sqrt{d}}$ .

$\Rightarrow$  **Théorème central limite**: la somme des variables  $x_i$  à savoir  $X_n = \sum_{i=1}^n x_i$  tend vers une loi normale (gaussienne) d'espérance  $\mu' = n\mu = 0$  et de variance  $\sigma'^2 = n\sigma^2 = n\frac{l^2}{d}$ , et d'écart-type donc  $\sigma' = l\sqrt{\frac{n}{d}}$ .

$$\Rightarrow X_n \xrightarrow{\text{grands } n} \frac{1}{\sqrt{(\frac{n}{d})}\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}(\frac{n}{d})\frac{x^2}{l^2}}$$

(on retrouve la formule précédente avec  $l = 1, d = 1$ )



# 1. Notions de Diffusion: lois de Fick

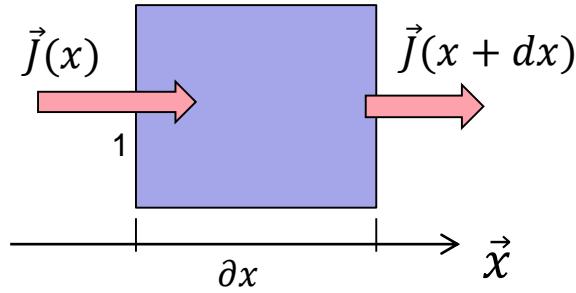
**La 1<sup>ère</sup> loi de Fick** est valable pour une solution idéale ou fortement diluée de B; elle établit une relation linéaire entre le flux de solutés  $\vec{J}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et le gradient de concentration  $c_B$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

**La 2<sup>d</sup> loi de Fick** résulte d'un bilan de soluté. Sans convection ni réaction chimique, la variation de concentration de B dans une «petite boîte» est donnée par la quantité de B qui entre moins celle qui sort.

$$\vec{J} = -D_B \overrightarrow{\text{grad}(c_B)} = -D_B \begin{bmatrix} \frac{\partial c_B}{\partial x} \\ \frac{\partial c_B}{\partial y} \\ \frac{\partial c_B}{\partial z} \end{bmatrix}$$

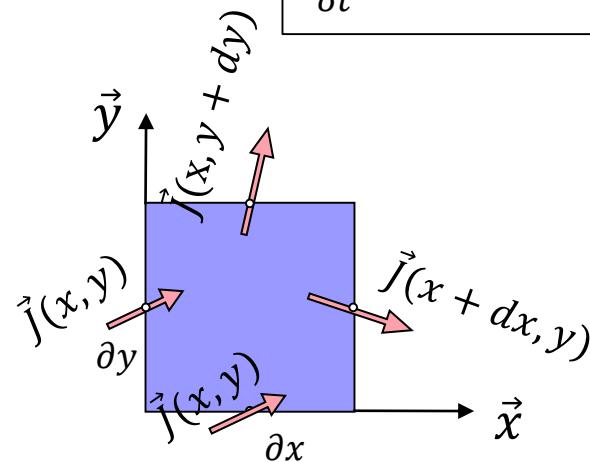
$$\frac{\delta c_B}{\delta t} = -\text{div}(\vec{J}) = -\left( \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right)$$

## Cas 1D



$$\frac{\delta c_B}{\delta t} = \frac{1}{\partial x} [J(x) - J(x + dx)] = -\frac{\partial J_x}{\partial x}$$

## Cas 2D



$$\frac{\delta c_B}{\delta t} = \frac{1}{\partial x \partial y} [J_x(x, y) \partial y - J_x(x + dx, y) \partial y + J_y(x, y) \partial x - J_y(x, y + dy) \partial x]$$

$J(x) = \overrightarrow{J(x)} \cdot \vec{x}$  = valeur algébrique du vecteur  $\vec{J}$  au point x projeté sur l'axe des  $\vec{x}$

$J_x(x, y)$  = valeur algébrique du vecteur  $\vec{J}$  au point  $(x, y)$  sur l'axe des  $\vec{x}$

# 1. Notions de Diffusion: : lois de Fick

Si on combine les deux lois → **équation de la diffusion**  $\frac{\delta c}{\delta t} = \text{div}(D \text{grad}(\vec{J}))$

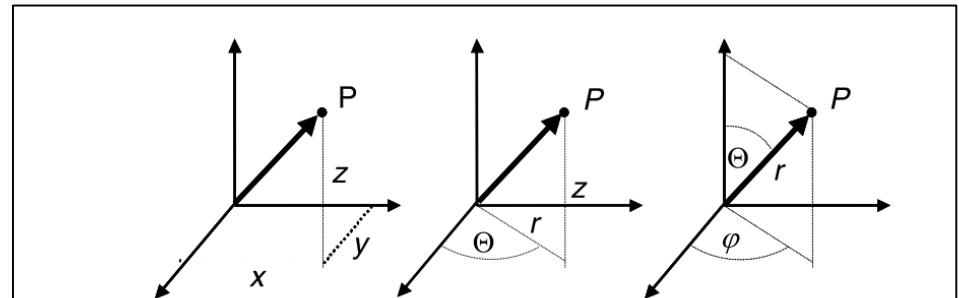
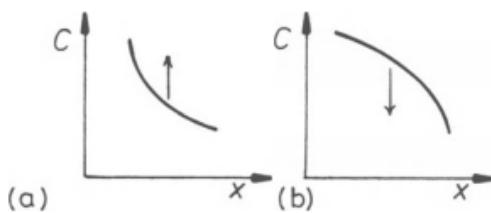
Et si le coefficient de diffusion  $D$  est une constante, nous obtenons une équation sur la concentration qui lie la dérivée première de temps à la dérivée seconde d'espace

$$(1D) \quad \frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$$

$$(3D) \quad \frac{\delta c}{\delta t} = D \left( \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} \right) = D \Delta c$$

$\Delta c = \text{Laplacien de la concentration}$

→ L'équation de diffusion montre que les «bombés» dans les profils de diffusion s'estompent avec le temps pour tendre vers une linéarité



Cartesian (left), cylindrical (middle), and spherical (right) coordinates

Cartesian coordinates  $x, y, z$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right);$$

Cylindrical coordinates  $r, \Theta, z$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \Theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right];$$

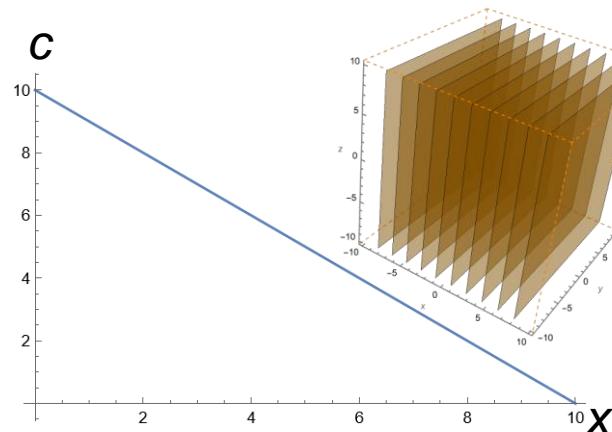
Spherical coordinates  $r, \Theta, \varphi$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial C}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right]$$

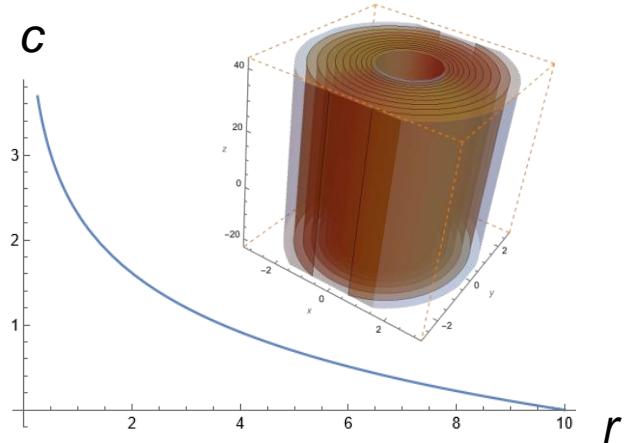
# 1. Notions de Diffusion: : solutions stationnaires

Cas particuliers	Equation différentielle	Solutions en régime stationnaire ( $\frac{\delta c}{\delta t} = 0$ )
Diffusion axiale selon $\vec{x}$	$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$	$c(x) = ax + b$
Diffusion radiale cylindrique	$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{D}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left( r \frac{\delta c}{\delta r} \right)$	$c(r) = a \ln(r) + b$
Diffusion radiale sphérique	$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{D}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left( r^2 \frac{\delta c}{\delta r} \right)$	$c(r) = \frac{a}{r} + b$

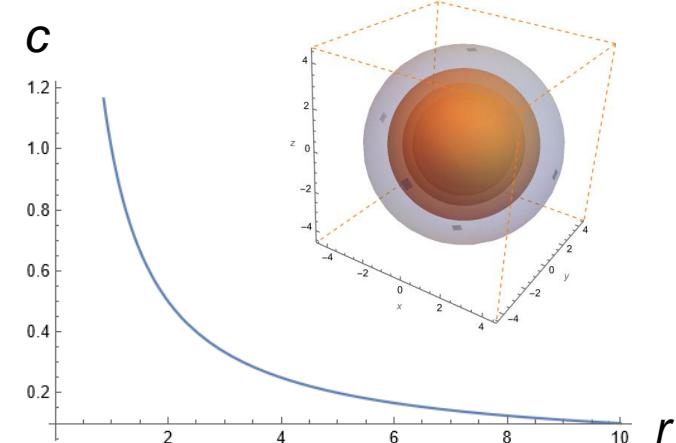
Diffusion axiale selon  $\vec{x}$



Diffusion radiale cylindrique



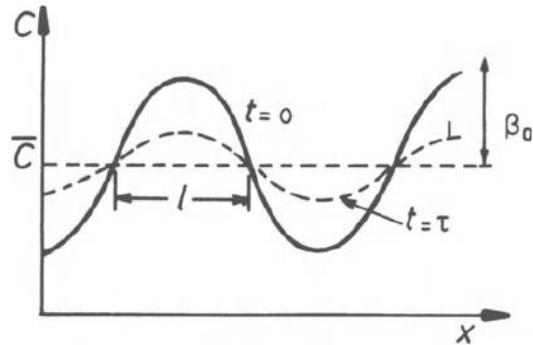
Diffusion radiale sphérique



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

# 1. Notions de Diffusion : diffusion axiale (1D)

Conditions limites périodiques  
(ex. régions interdendritiques)

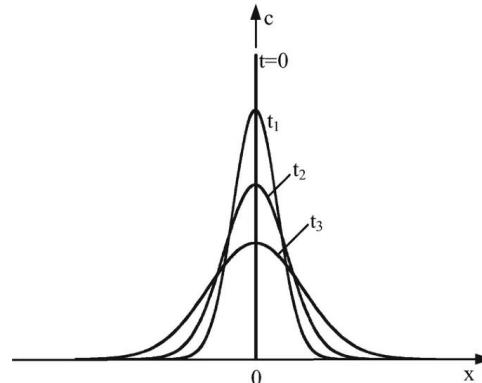


$$c(x, t = 0) = \bar{c} + \beta \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right)$$

$$c(x, t) = \bar{c} + \beta \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\boxed{\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D}}$$

Fine couche planaire entre deux blocs



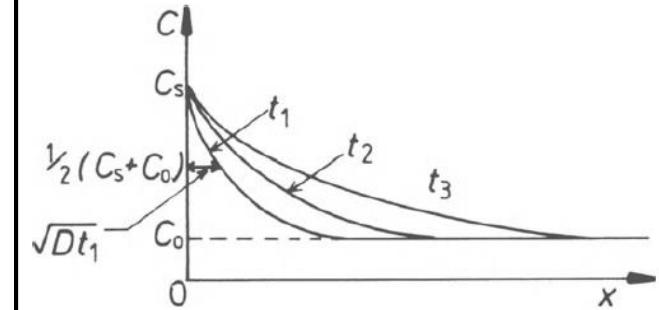
$$c(x, t = 0) = M\delta(x)$$

$$c(x, t) = \frac{M}{l\sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{x}{l}\right)^2\right)$$

$$\boxed{l = 2\sqrt{Dt}}$$

$$\text{Note: } \frac{l^2}{2} = \sigma^2 = n \text{ (slide 5)} \Rightarrow n = 2Dt$$

Source planaire  
(carburation, nitruration)



$$c(x, t) = \begin{cases} c_s, & x = 0 \\ c_0, & x \rightarrow \infty \end{cases}$$

$$c(x, t) = c_s + (c_0 - c_s) \operatorname{Erf}\left(\frac{x}{l}\right)$$

$$\boxed{l = 2\sqrt{Dt}}$$

$$\text{Note: } \operatorname{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

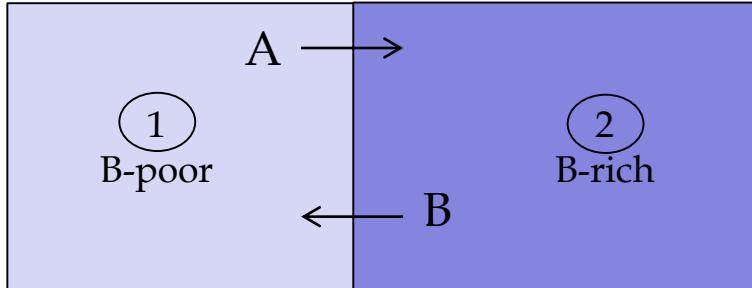
# 1. Notions de Diffusion: par la thermodynamique

Pour les **solutions solides idéales** ou **fortement diluées**, la «force motrice» du flux

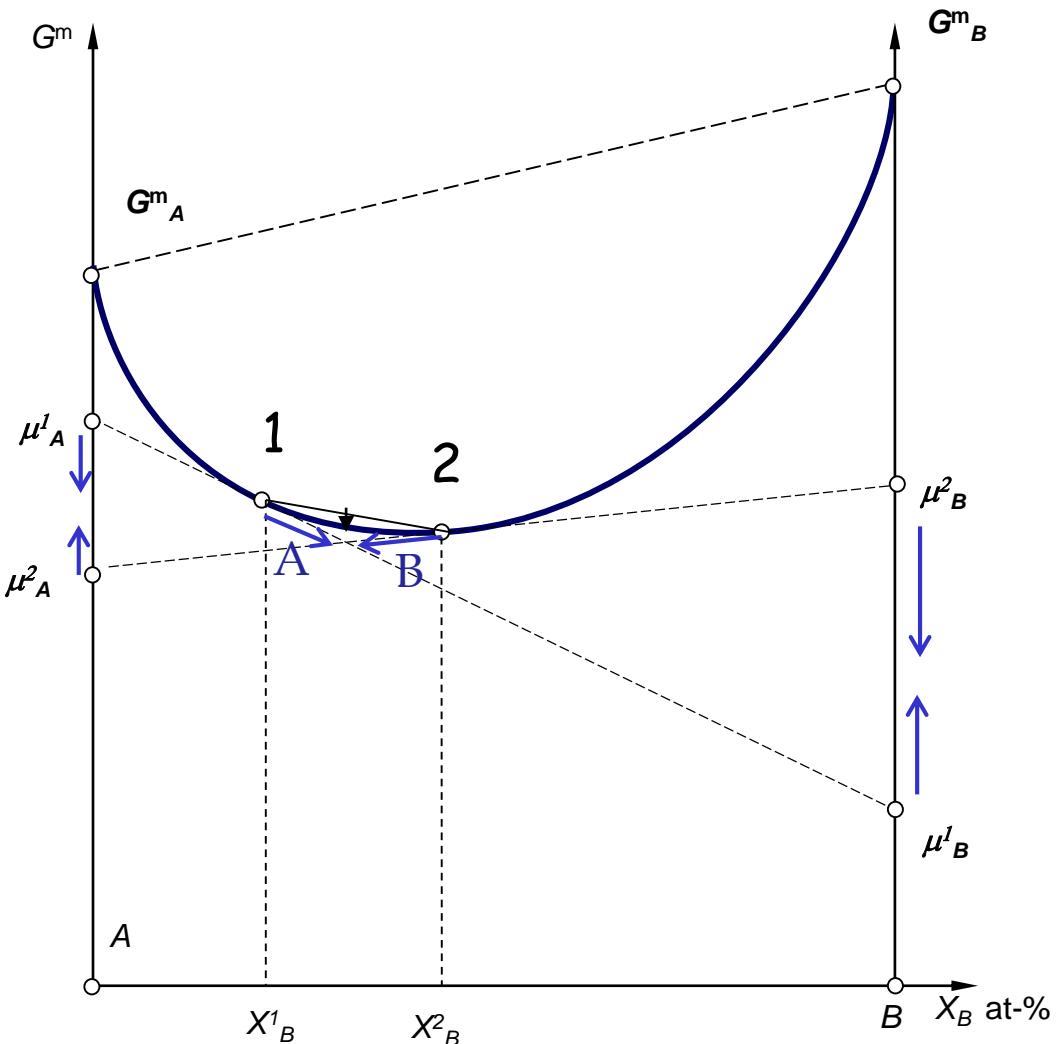
$$\vec{J}_B = -D_B \overrightarrow{\text{grad}}(c_B)$$

n'est que la partie **probabiliste/entropique** du potentiel chimique  $\mu_B$  (pas de partie enthalpique). La concentration n'est pas une vraie variable intensive. L'équation exacte du flux de matière est en fait

$$\vec{J}_B = -D_B \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_B)$$

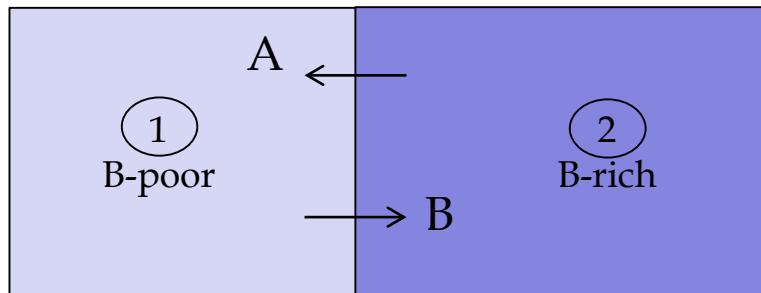


$$\mu^2_B > \mu^1_B \Rightarrow B \text{ va de 2 vers 1}$$
$$\mu^1_A > \mu^2_A \Rightarrow A \text{ va de 1 vers 2}$$

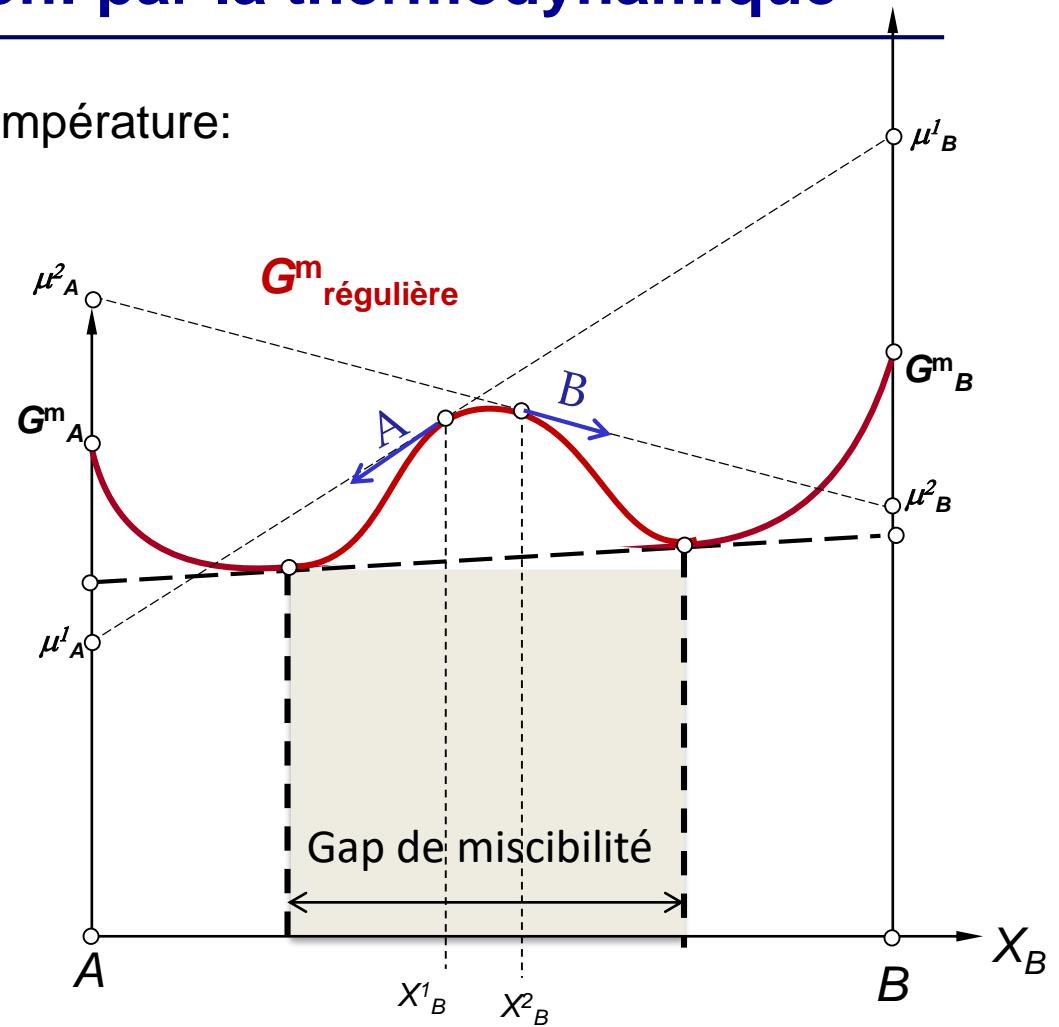


# 1. Notions de Diffusion: par la thermodynamique

Solution régulière cas  $\Omega > 0$  et basse température:



$$\mu^1_B > \mu^2_B \Rightarrow B \text{ va de 1 vers 2}$$
$$\mu^2_A > \mu^1_A \Rightarrow A \text{ va de 2 vers 1}$$



→ Décomposition spinodale

# 1. Notions de Diffusion: par la thermodynamique

Le **gradient de potentiel chimique** est la réelle force motrice de la diffusion, tout comme un gradient de potentiel électrique est à l'origine du champ de la force électrique. On prend un modèle «visqueux» dans lequel la vitesse (et non l'accélération) est proportionnel à la force. En moyenne (migration), pour les atomes de soluté B:

La vitesse de **migration**,  $\vec{v}_B = -M_B \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_B)$

$M_B$  est la **mobilité** de l'atome B

Donc le **flux** de B est  $\vec{J}_B = -c_B M_B \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_B)$

Pour une solution idéale (la «force» de diffusion est purement entropique):

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln X_B \quad \text{avec } \mu_B^0 = G_B^m \Rightarrow \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_B) = \frac{d\mu_B}{dx} = \frac{d\mu_B}{dX_B} \frac{dX_B}{dx} = RT \frac{1}{X_B} \frac{dX_B}{dx} = RT \frac{1}{c_B} \frac{dc_B}{dx}$$

(on a utilisé  $X_B = \frac{c_B}{c_0}$  et  $c_0 = c_A + c_B$ )

$$\Rightarrow J_B = -M_B RT \frac{dc_B}{dx} \quad \text{qui s'écrit aussi} \quad J_B = -D_B \frac{dc_B}{dx} \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi de Fick})$$

avec  $D_B$  le coef. de diffusion des atomes B

$$D_B = M_B RT$$

# 1. Notions de Diffusion: par la thermodynamique

Pour une solution régulière,  $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln X_B + \Omega(1 - X_B)^2$

$$\Rightarrow \text{grad}(\mu_B) = \frac{d\mu_B}{dx} = \frac{d\mu_B}{dX_B} \frac{dX_B}{dx} = RT \frac{1}{X_B} \frac{dX_B}{dx} - 2\Omega(1 - X_B) \frac{dX_B}{dx} = RT \frac{1}{X_B} \frac{dX_B}{dx} - 2\Omega X_A X_B \frac{1}{X_B} \frac{dX_B}{dx} = RT \frac{1}{c_B} \frac{dc_B}{dx} - RT \frac{1}{c_B} \frac{dc_B}{dx} \frac{2\Omega X_A X_B}{RT}$$

$$\Rightarrow D_B = M_B RT \left(1 - \frac{2\Omega X_A X_B}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow D_B = M_B X_A X_B \frac{d^2 G}{dX^2}$$

(rappel cours 2, slide 22: pour une solution régulière  
 $\frac{d^2 G}{dX^2} = \frac{RT}{X_A X_B} - 2\Omega$ )

Cas général

Pour info

On utilise  $\gamma_B$  le coefficient d'activité de B lié à l'activité chimique par  $a_B = \gamma_B X_B$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln(\gamma_B X_B) \Rightarrow \frac{d\mu_B}{dx} = RT \frac{1}{c_B} \frac{dc_B}{dx} + RT \frac{d \ln \gamma_B}{dx}$$

$$\text{En écrivant } \frac{d \ln \gamma_B}{dx} = \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln X_B} \frac{d \ln X_B}{dx} = \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln X_B} \frac{d \ln c_B}{dx} = \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln X_B} \frac{1}{c_B} \frac{dc_B}{dx},$$

$$\text{on obtient } D_B = (1 + \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln X_B}) M_B RT = F_B M_B RT \quad \text{avec } F_B = (1 + \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln X_B})$$

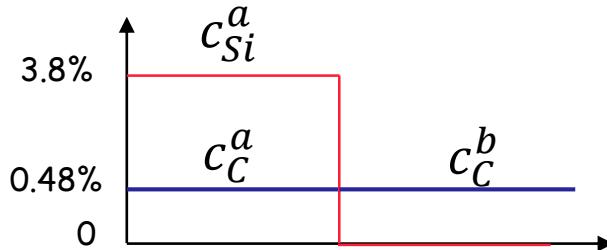
# 1. Notions de Diffusion: para-équilibre

Considérons deux cubes métalliques a et b de compositions légèrement différentes:

- (a) 0.48 % C + 3.8 % Si
- (b) 0.48 % C + 0 % Si

Les deux cubes sont soudés et chauffés à 1050°C.

**Que va-t-il se passer?**

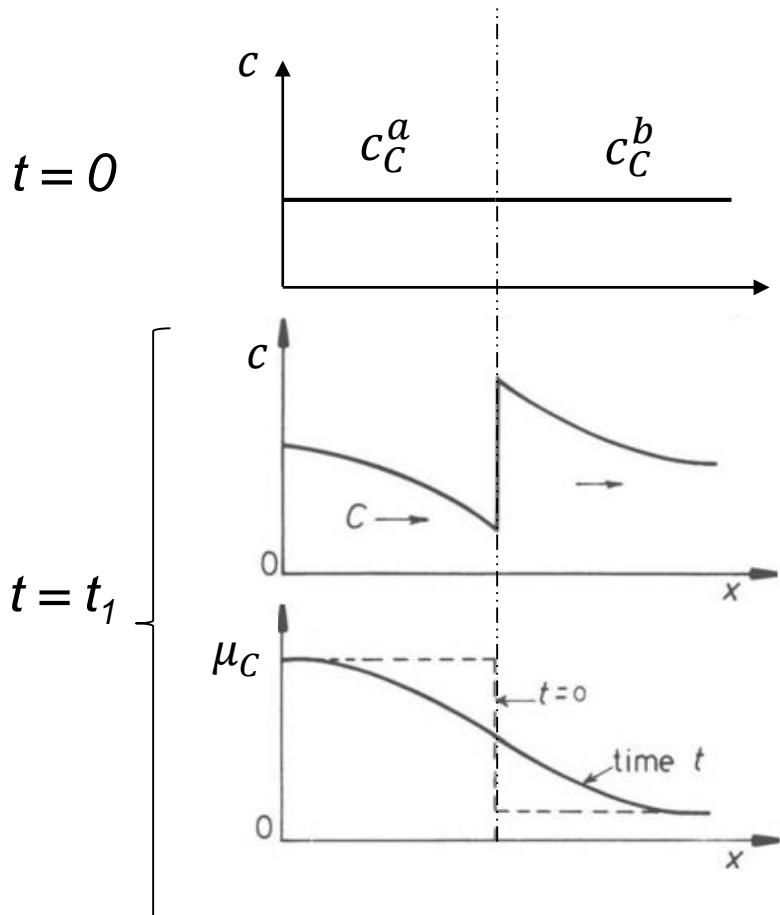


Données du problème:

- $D_C$  dans Fe  $\gg D_{Si}$  dans Fe
- $\mu_C^{Fe-Si} > \mu_C^{Fe}$

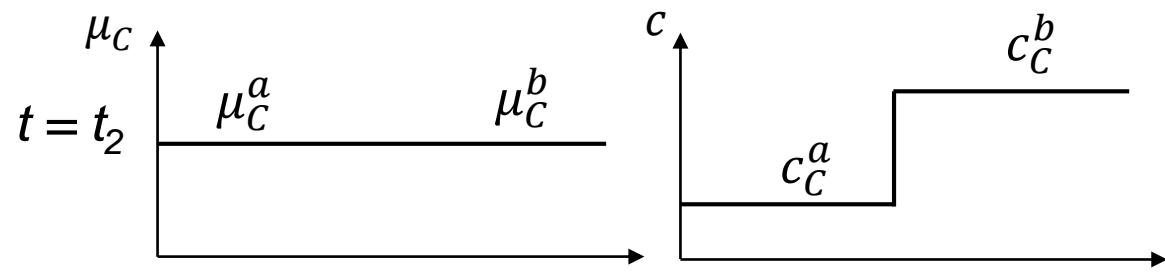
# 1. Notions de Diffusion: para-équilibre

1 Au début ( $t = 0$ ) le Si ne diffuse pas (ou peu), et seul le C diffuse pour équilibrer son potentiel chimique. Un **équilibre local** est atteint à l'interface pour le carbone à  $t = t_1$ .



2

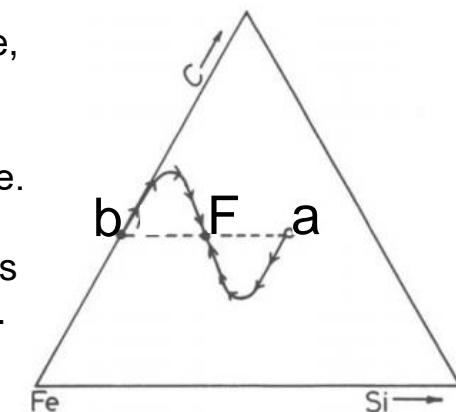
Le carbone continue à diffuser pour équilibrer son potentiel dans tout l'échantillon. L'alliage se retrouve alors à  $t = t_2$  dans un équilibre partiel (qui n'est valable que pour le carbone), appelé **paraequilibrium**. Il n'est que partiel car le silicium n'a pas eu le temps de diffuser et n'est pas à l'équilibre.



3

A plus longues durées le silicium diffuse, et le carbone doit alors lui aussi se redistribuer pour maintenir en tout point l'homogénéité de son potentiel chimique.

A l'**équilibre final** ( $F$ ) les concentrations de silicium et carbone sont homogènes. Il n'existe plus aucun gradient (ni de concentration ni de potentiel)



## 2. Diffusion des atomes interstitiels

On considère un alliage principalement constitué d'atomes A dans lequel des atomes B sont en interstitiel à faible concentration:

$$J_B = -D_B \frac{dc_B}{dx}$$

$$J_B = \frac{1}{z} \Gamma_B d (c_B(x) - c_B(x + dx)) = -\frac{1}{z} \Gamma_B d^2 \left( \frac{dc_B}{dx} \right)$$

$$D_B = \frac{1}{z} \Gamma_B d^2$$

$z$  = nb de sites libre voisins,  $d$  = distance interplanaire,  $\Gamma_B$  = nb de sauts / s

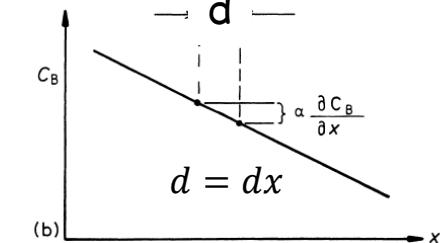
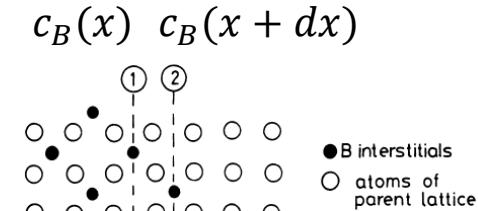
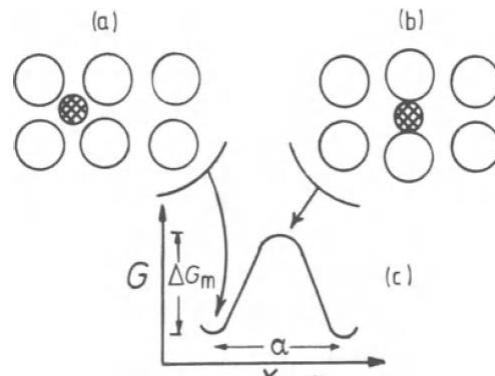
### Effet de la température

$$\Gamma_B = z v e^{-\Delta G_m / RT}$$

$v$  = fréquence de vibration de l'atome B dans le réseau cristallin (facteur de Debye-Waller en diffraction)

$$D_B = D_0 e^{-\Delta G_m / RT}$$

avec  $D_0 = v d^2$



### Exemple :

Diffusion du carbone C dans l'austénite  $\gamma$ -Fe à 1000°C

$$v \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\Gamma_C \sim 2 \cdot 10^9 \text{ jumps.s}^{-1}$$

→ Seulement 1/10000 des oscillations se transforme en saut!

$$D_C \sim 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

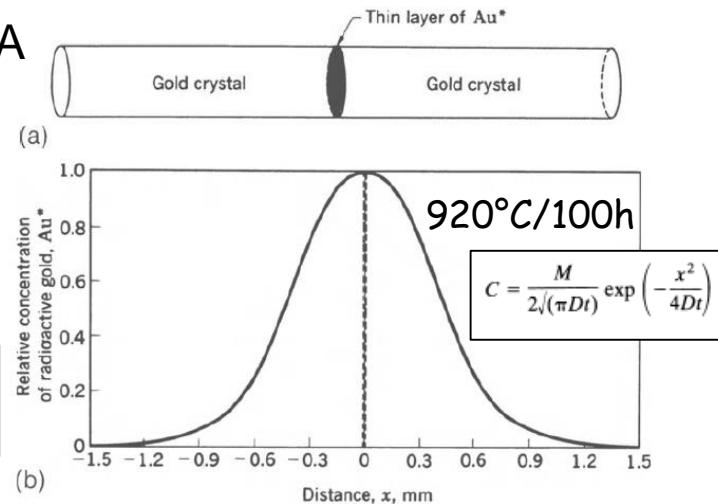
### 3. Diffusion des atomes substitutionnels, autodiffusion

Autodiffusion mesurée avec des atomes radioactifs A\* dans A

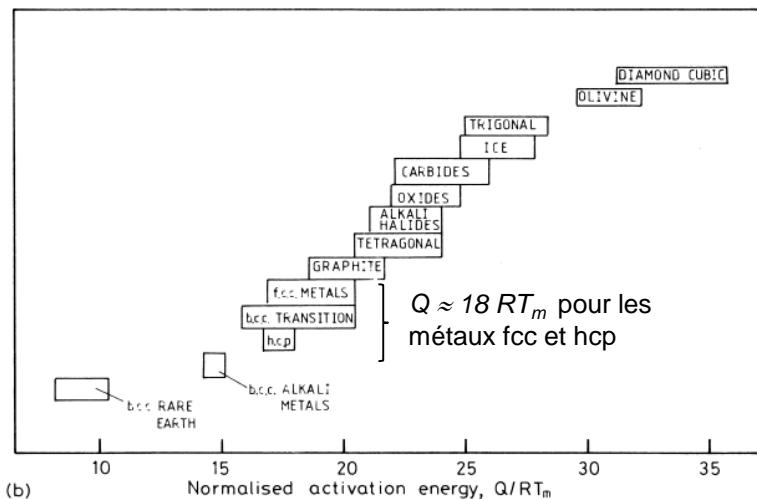
$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

- D dépend de la température

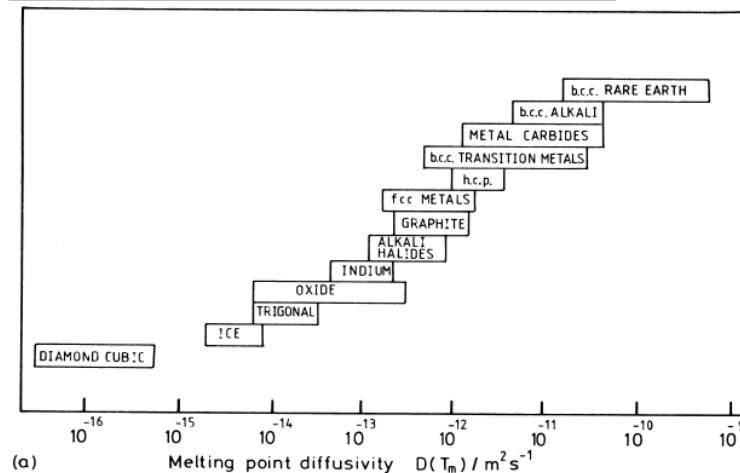
$$\begin{aligned} D(\text{Cu}, 800^\circ\text{C}) &= 5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad \Gamma_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^5 \text{jumps/s}^{-1} \quad 2\sqrt{Dt} = 8 \mu\text{m} \text{ on 1h} \\ D(\text{Cu}, 20^\circ\text{C}) &= 10^{-28} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad \Gamma_{\text{Cu}} = 10^{-20} \text{jumps/s}^{-1} \quad 2\sqrt{Dt} \ll 1 \text{ nm on 1h} \end{aligned}$$



- Q et donc D dépend de la structure



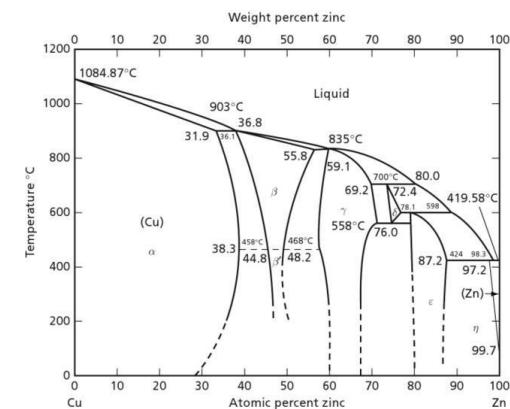
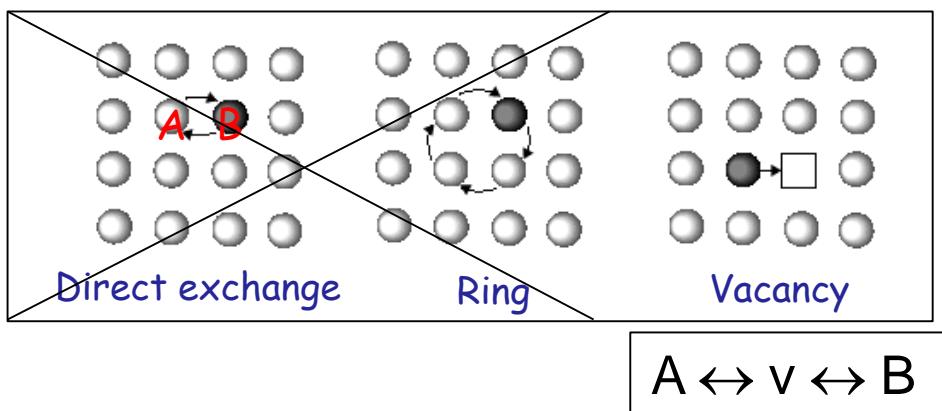
$$\begin{aligned} D(\gamma\text{-Fe}, T_f = 1805\text{K}) &= 0.35 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ D(\alpha\text{-Fe}, T_f = 1810\text{K}) &= 26 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$



### 3. Diffusion des atomes substitutionnels, rôle des lacunes

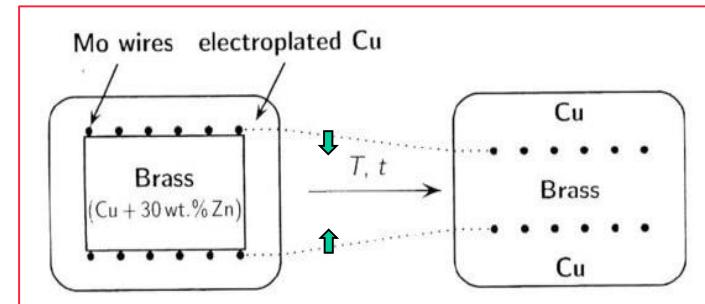
#### Diffusion impliquant des échanges entre atomes A $\leftrightarrow$ B

Pendant longtemps on a cru qu'un échange direct entre deux atomes A et B, ou un échange en «anneau» était possible. Ces modèles ont été vite abandonnés au profit de modèles impliquant les lacunes.



En 1947, Ernest Kirkendall rapporta des résultats surprenants d'expérience de diffusion dans les laitons (CuZn). Il observa que l'interface entre du cuivre et du laiton migre lors d'un traitement thermique à haute température. Cet effet provient du fait que **l'interdiffusion** entre le Cu et le Zn a lieu via les **lacunes** (V). Comme les échanges Cu-V et Zn-V ont des vitesses différentes, les coefficients de diffusion du Cu et du Zn sont différents .

⇒ **effet Kirkendall**



Après 56 jours  
à 785 °C

### 3. Diffusion des atomes substitutionnels, rôle des lacunes

On considère pour l'instant un solide constitués uniquement d'atomes A, la diffusion (autodiffusion) implique un «échange» entre les atomes A et les lacunes. Comme tout phénomène activé thermiquement, le mécanisme d'échange implique une barrière en énergie.

Pour les atomes A

$$\Gamma_A = \Gamma_{A \rightarrow v} = v z X_v e^{\frac{-\Delta G_A}{RT}}$$

avec

$X_v$  = fraction molaire de lacune

$z$  nombre de nœuds du réseau proches voisins

$\Delta G_A$  barrière énergétique de saut A  $\rightarrow$  V

$v$  fréquence de vibration de l'atome A

et 
$$X_v = K e^{\frac{-Q_V}{RT}}$$

Les arguments pour cette équation sont similaires à ceux utilisés cours II slide 26.

Pour info  $Q_V \approx 1 \text{ eV/lacune}$ ,  $X_v \approx 10^{-4} - 10^{-3}$  pour  $T$  approchant  $T_f$



$$D_A = \frac{1}{z} \Gamma_A d^2 = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

avec  $Q = \Delta H_A + Q_V$

Pour les lacunes V

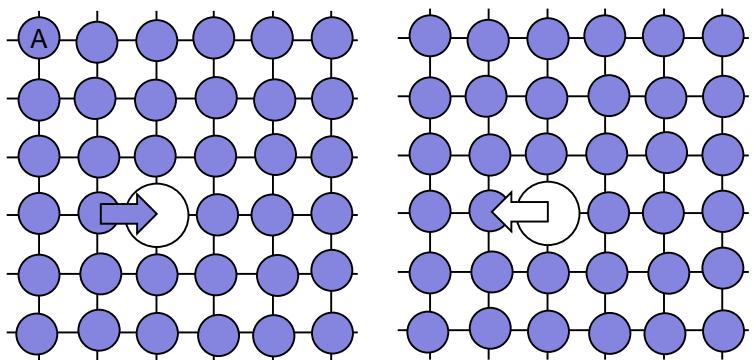
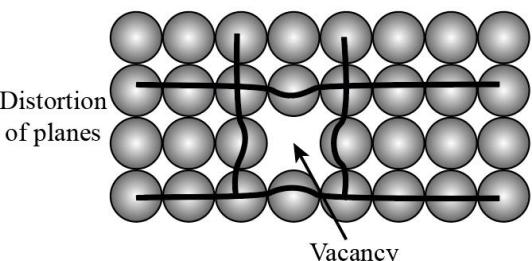
$$\Gamma_V = \Gamma_{v \rightarrow A} = v z e^{\frac{-\Delta G_A}{RT}}$$



$$D_V = \frac{D_A}{X_v}$$



$D_V$  est de plusieurs ordres de grandeurs plus grand que  $D_A$



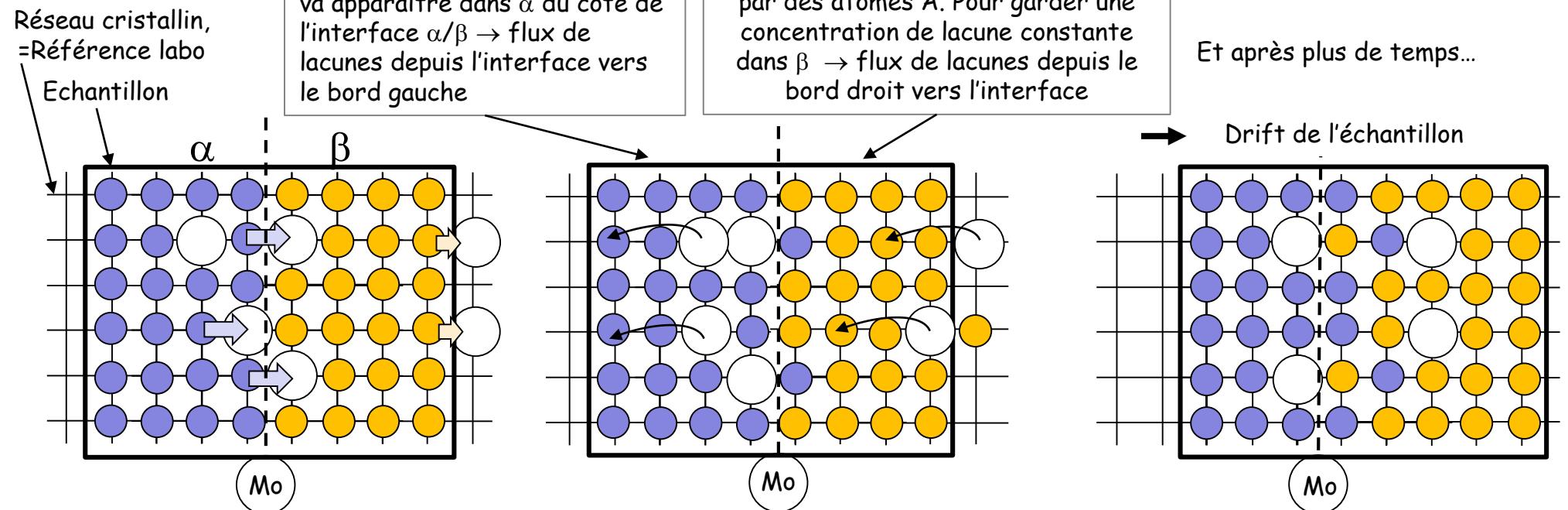
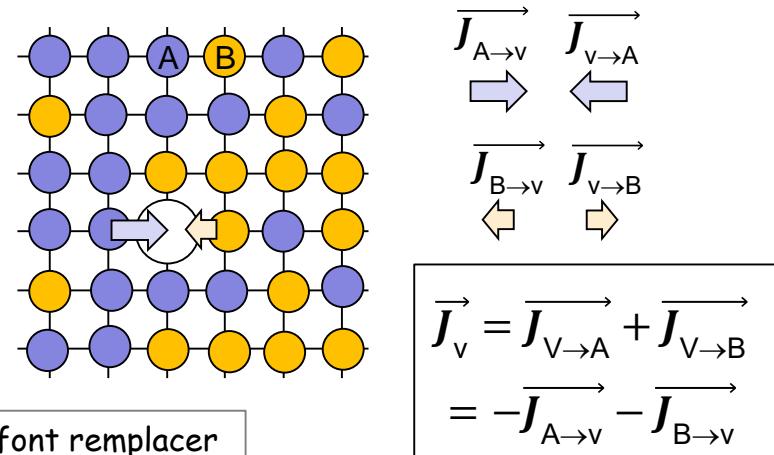
Si l'atome A se déplace vers la droite  $\Leftrightarrow$  Alors la lacune se déplace vers la gauche

### 3. Diffusion des atomes substitutionnels: effet Kirkendall

Dans les alliages A-B par substitution les interactions des atomes A et des atomes B avec les lacunes sont en général différentes; donc

$$\Gamma_{A \rightarrow v} \neq \Gamma_{B \rightarrow v} \text{ et par conséquent } D_A \neq D_B$$

Cette différence génère un gradient de concentration de lacunes, et donc un flux de lacunes, qui lui-même induit un drift (déplacement) de l'échantillon !



### 3. Diffusion des atomes substitutionnels: équations de Darken

Si on suppose que la **loi de Fick** s'applique et ici que  $\Gamma_{A \rightarrow v} > \Gamma_{B \rightarrow v} \Rightarrow D_A > D_B \Rightarrow |J_A| > |J_B|$

On utilisera  $c_A + c_B = c_0$  et  $c_A = X_A c_0$

Sur le réseau de référence:

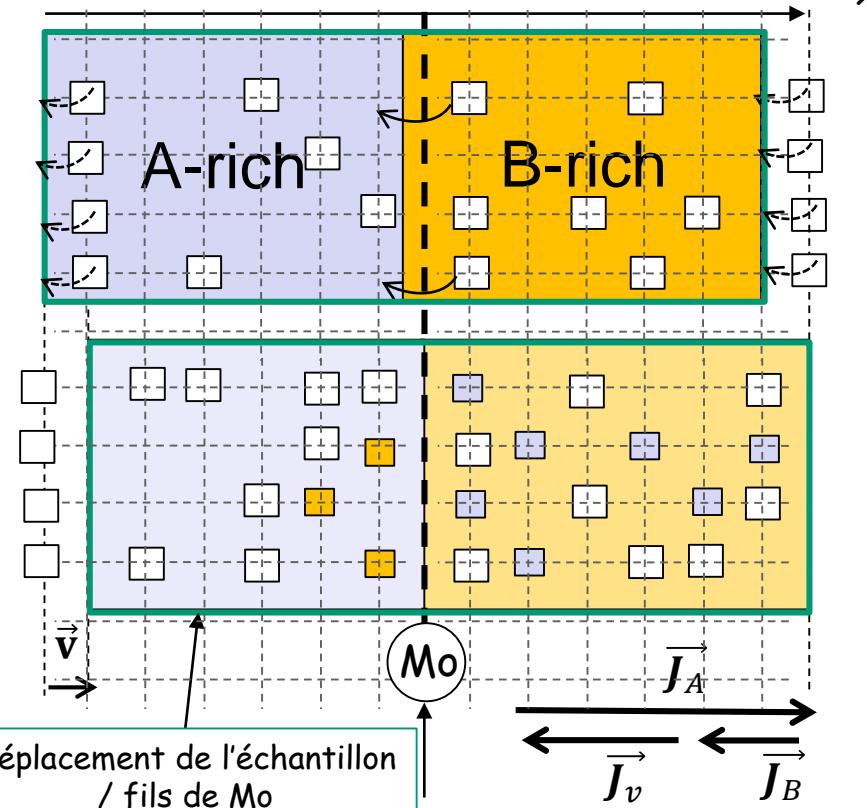
$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} > 0, \quad J_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} < 0$$

Donc  $J_V = -J_A - J_B = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x}$

De plus  $J_V = -v c_0 < 0$  avec  $v = \|\vec{v}\|$   
(mvt de lacunes  $\leftrightarrow$  mvt opposé de l'échantillon)

Sur l'échantillon:

$$(diff) (adv) \\ J'_A = J_A - v c_A = J_A + J_V X_A = -(X_B D_A + X_A D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x}$$



$\Rightarrow$  Equations de  
Darken

$$\left\{ \begin{array}{l} J'_A = -\widetilde{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial x} = -J'_B \\ \widetilde{D}_A = \widetilde{D}_B = \widetilde{D} = X_B D_A + X_A D_B \end{array} \right. \Rightarrow \text{Dans l'échantillon : } \frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial J'_A}{\partial x}$$

### 3. Diffusion des atomes substitutionnels: les coef. de diffusion

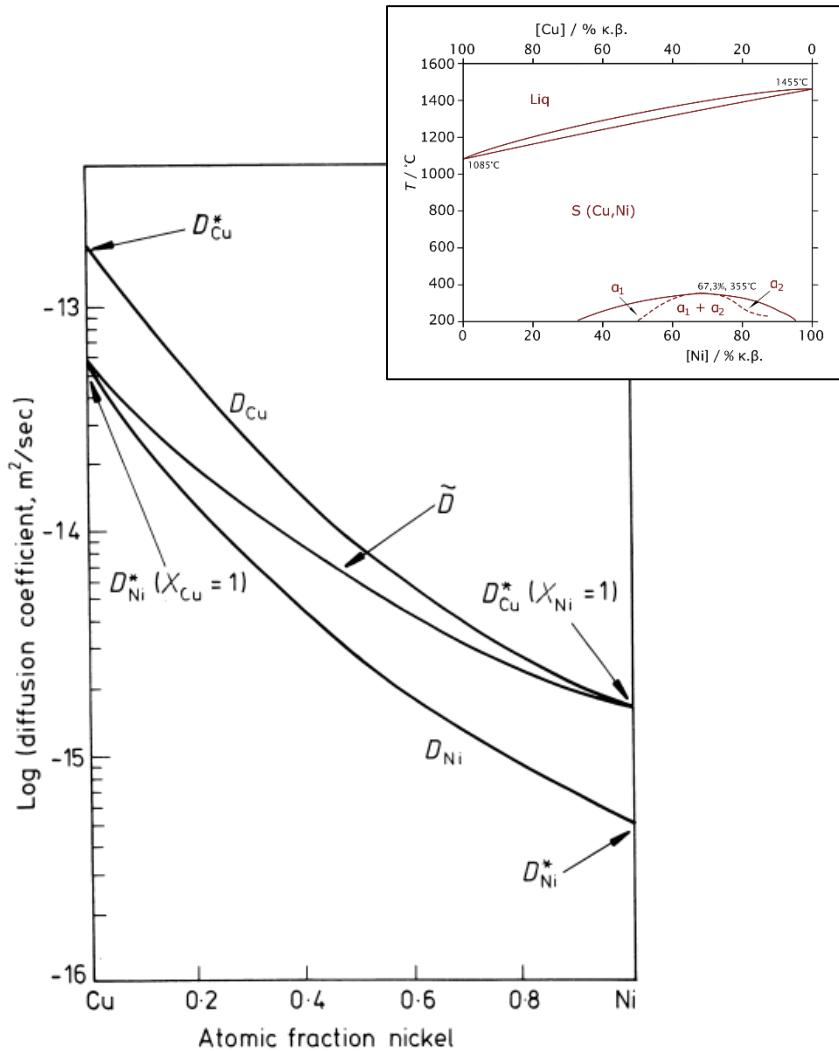
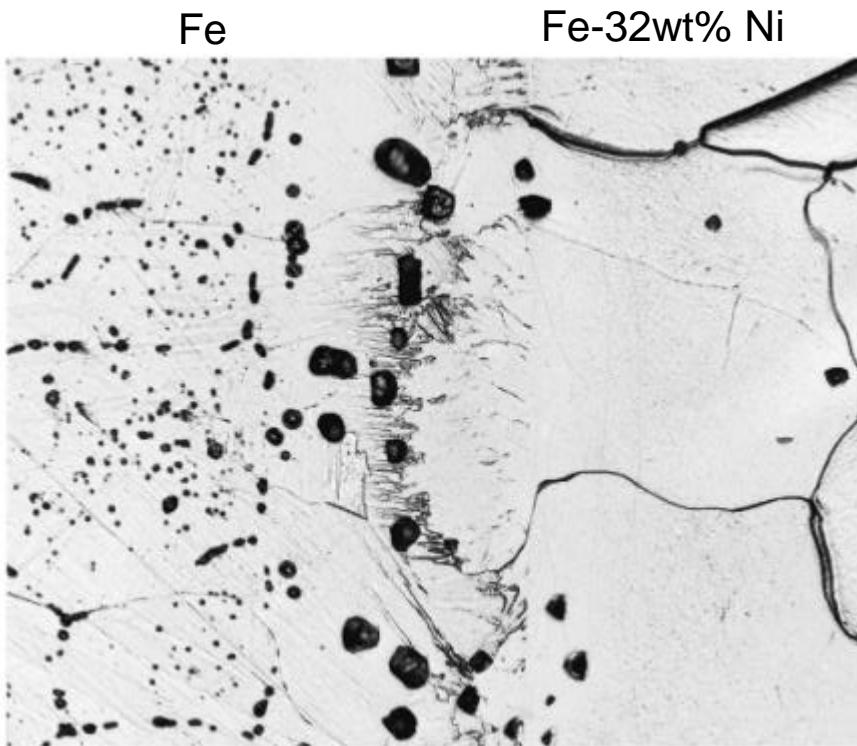


Fig. 2.21 The relationship between the various diffusion coefficients in the Cu–Ni system at 1000 °C (After A.G. Guy, *Introduction to Materials Science*, McGraw-Hill, New York, 1971.)

- $D_A$  coefficient de diffusion intrinsèque  $A \leftrightarrow V$
- $D_B$  coefficient de diffusion intrinsèque  $B \leftrightarrow V$
- $\tilde{D} =$  coefficient d'**inter**diffusion  $A \leftrightarrow B$
- $\tilde{D}$  peut être mesuré expérimentalement dans l'échantillon à l'aide de traceurs radioactifs et en ajustant les courbes expérimentales sur les solutions analytiques des équations de Fick.
- La vitesse de drift  $v$  est mesurée par le déplacement relatif de l'échantillon / fils de Mo.
- Les coefficients de diffusion  $D_A$  et  $D_B$  apparaissent comme des coefficients de diffusion intrinsèques par rapport au réseau cristallin ( $\leftrightarrow /Mo$ ). Ils sont déduits de  $\tilde{D} = X_B D_A + X_A D_B$  and  $(D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} = v c_0$
- $\tilde{D} = D_B$  pour des alliages de substitution fortement dilués de B dans A.
- En général, si ajouter B augmente la température de fusion de l'alliage, alors  $\tilde{D}$  diminue avec B, et vice versa.

### 3. Diffusion des atomes substitutionnels: porosités d'interface

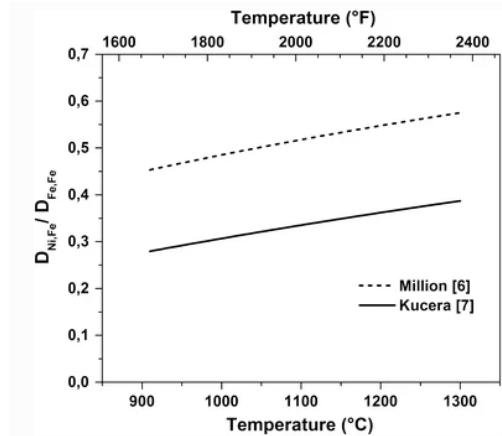
Des **porosités** se forment si les lacunes ne se s'homogénéisent pas rapidement dans l'échantillon et restent bloquées à l'interface ou aux joints de grains.



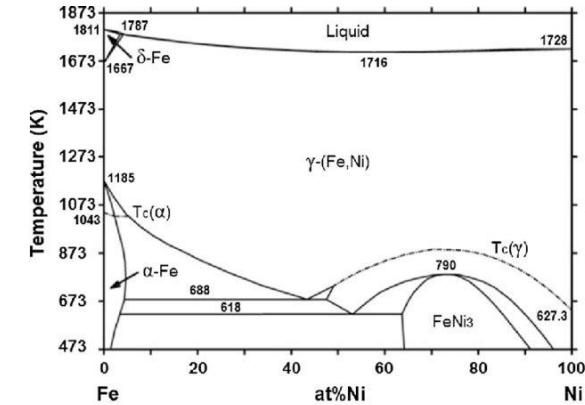
Après traitement thermique à 1230°C/400h

A. BORGENSTAM and M. HILLERT, Acta mater. 48 (2000) 2765-2775

$D_{Fe} \text{ dans } Fe > D_{Ni} \text{ dans } Fe$   
confirmé par des mesures:

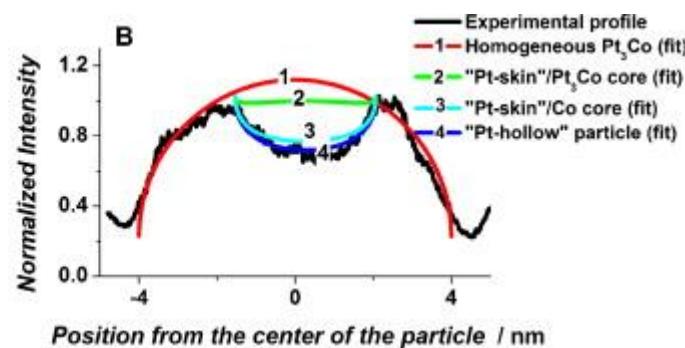
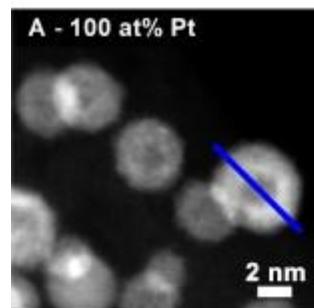


Note: Les températures de fusion du Fe et Ni sont presque les mêmes (la dernière règle de la slide précédente ne marche pas)



### 3. Diffusion des atomes substitutionnels: «particle shaping»

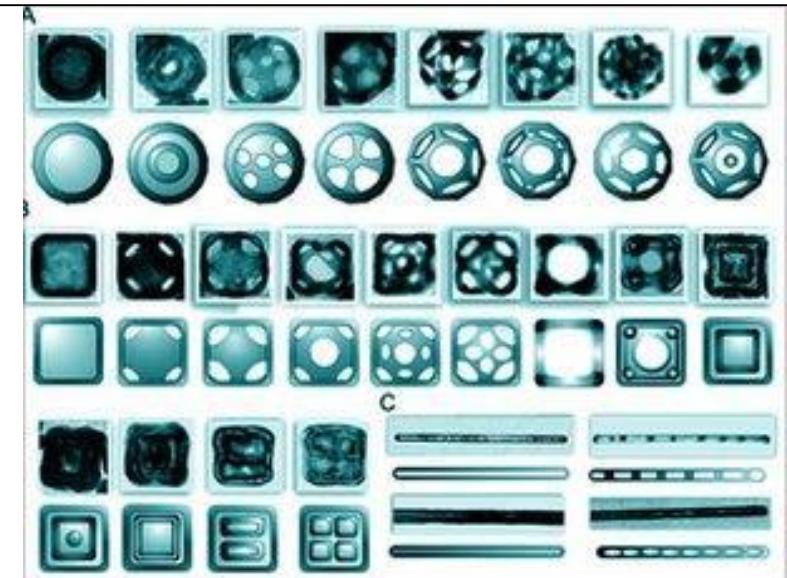
Il est possible d'utiliser l'effet Kirkendall pour fabriquer des **particules creuses** ou à géométries complexes



L.Dubau, J.Durst, F.Maillard, L.Guétaz, M.Chatenet, J.André, E.Rossinot, Electrochimica Acta 56, 2011, 10658.

#### Formation of hollow Pt<sub>3</sub>Co nanoparticles:

When the PEMFC is operated at low current density, the formation of surface oxides from water and the resulting “place-exchange” mechanism enhance the rate of diffusion of Co atoms to the surface. Consequently, the fresh Pt<sub>3</sub>Co/Co particles form core/shell particles with thick Pt-shells and Co content < 5 at% and, ultimately, “hollow” Pt nanoparticles (Kirkendall effect).



Edgar González, Jordi Arbiol, Víctor F. Puntes, Science 334, 2011, 1377.

#### Carving at the Nanoscale:

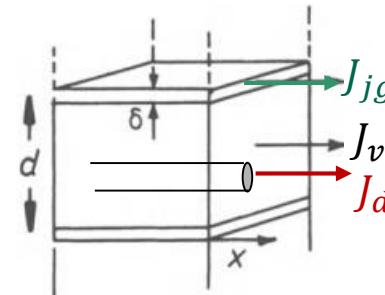
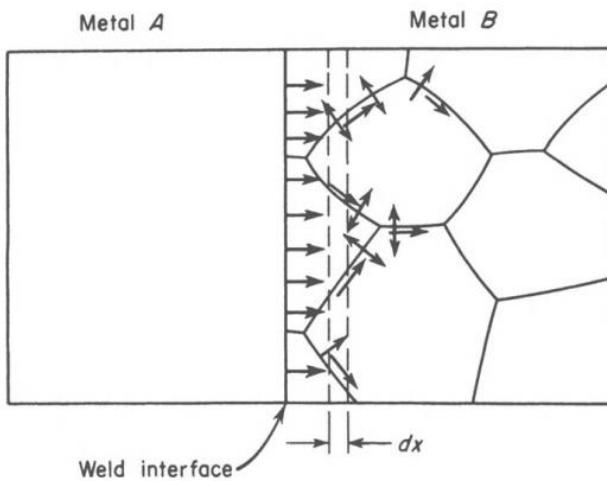
With minor modifications in the chemical environment, it is possible to control the reaction and diffusion processes at room temperature, opening up a synthetic route for the production of polymetallic [here Au-Ag] hollow nanoparticles with very different morphologies and compositions, obtained by the simultaneous or sequential action of galvanic replacement and the Kirkendall effect.

### 3. Diffusion par «autoroutes»

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

Le coefficient  $D_0$  et l'énergie d'activation dépendent de la structure cristalline (voir slide 16) mais aussi de la topologie du milieu de diffusion. Notons s = surface, jg = joint de grain, d = dislocation, v = volume:

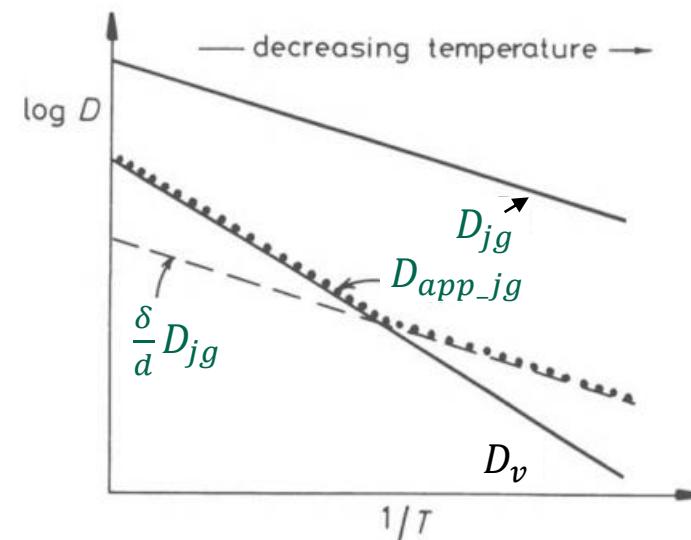
$$\begin{aligned} Q_s &< Q_{jg} & & Q_d < Q_v \\ \Rightarrow D_s &> D_{jg} & & > D_d > D_v \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} D_{app\_jg} &= \frac{\delta}{d} D_{jg} \\ D_{app\_d} &= \rho a D_d \end{aligned}$$

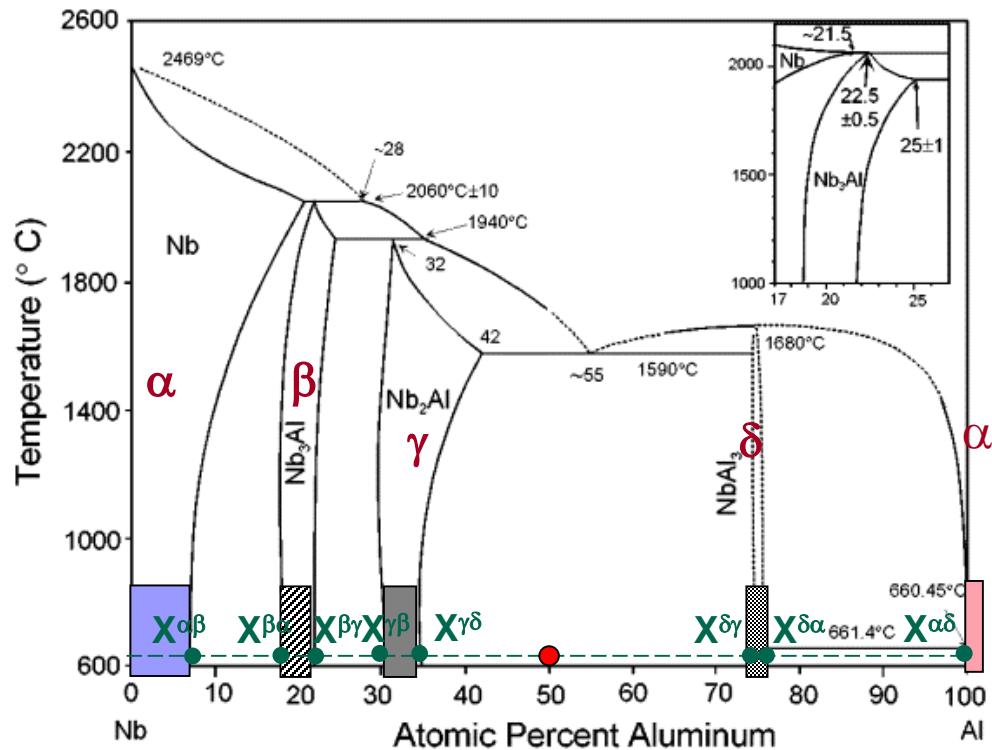
avec

- $\delta$  épaisseur du joint de grain  $\approx 0.5 \text{ nm}$
- $d$  taille de grains  $\sim 50 \text{ nm} - 500 \mu\text{m}$
- $\rho$  densité (de lignes) de dislocations  $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
- $a$  aire du cœur de la dislocation  $\approx 0.1 \text{ nm}^2$

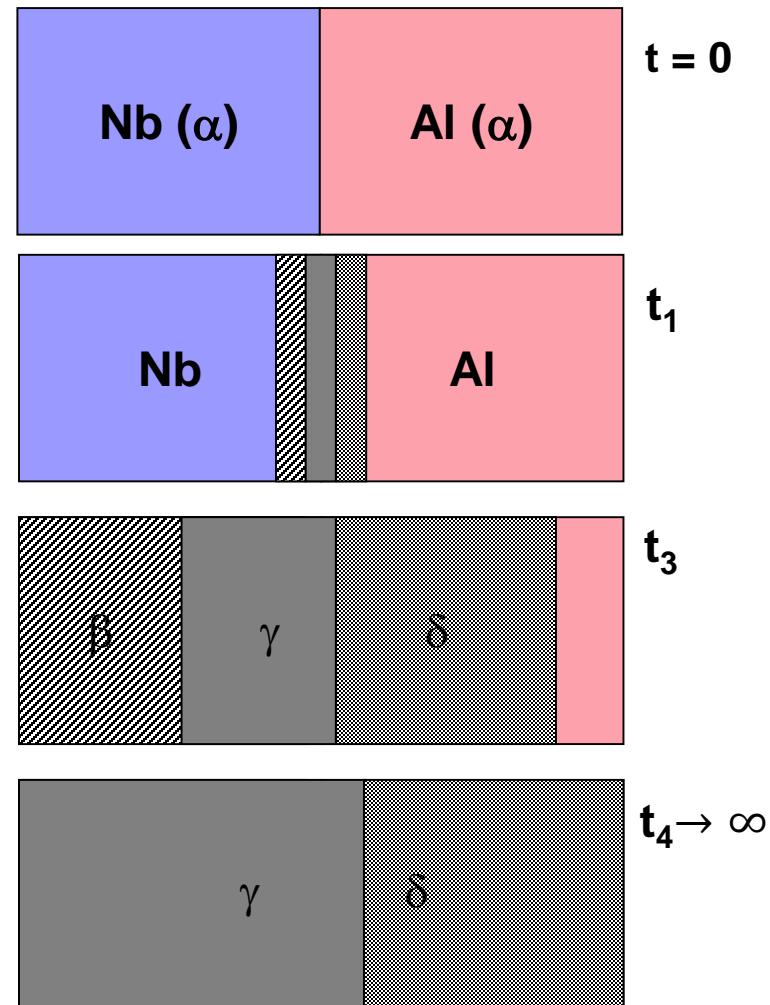


## 4. Couples de diffusion

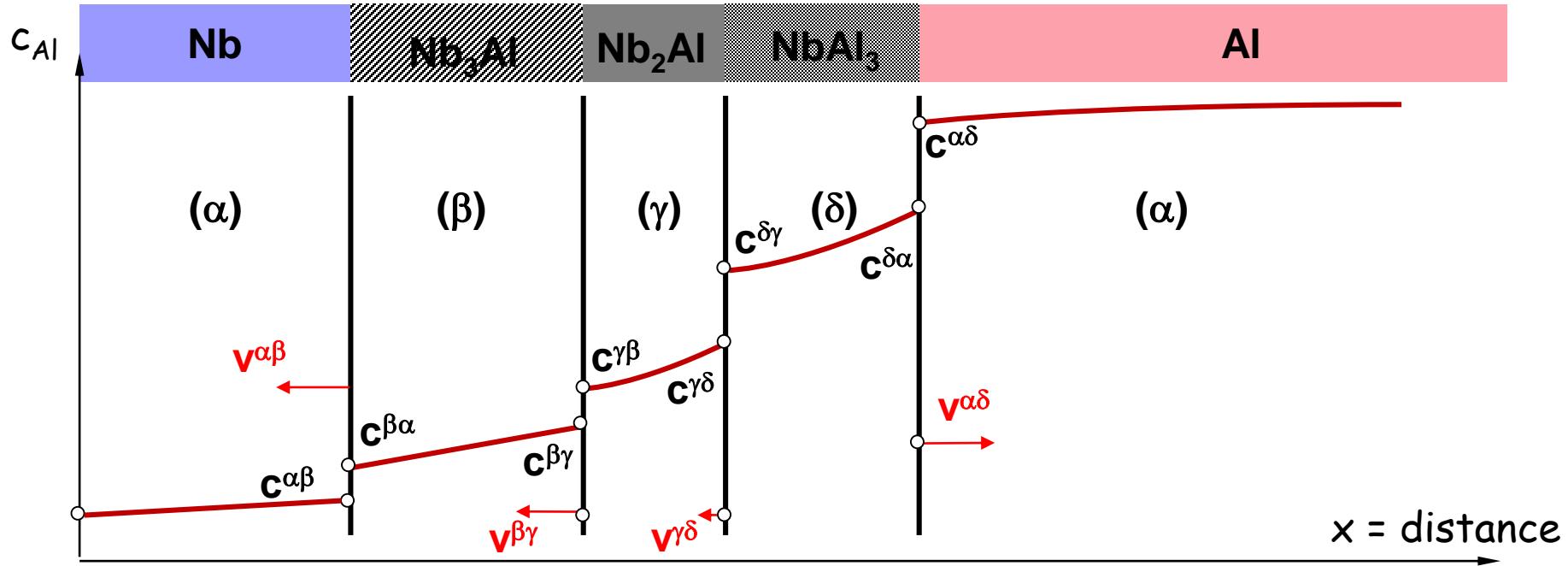
Soudons deux blocs, Nb pur + Al pur. Si la température permet d'activer la diffusion, des phases intermétalliques doivent se former à l'interface selon le diagramme de phases en partant du «milieu» du diagramme vers les deux extrémités. Les phases croissent pour envahir les parties en métaux purs. A l'équilibre, seules deux phases en général subsisteront (règle des phases de Gibbs)



Cas  $x_{Al} = 50$  at-%,  $T = 610^\circ C$



## 4. Couples de diffusion

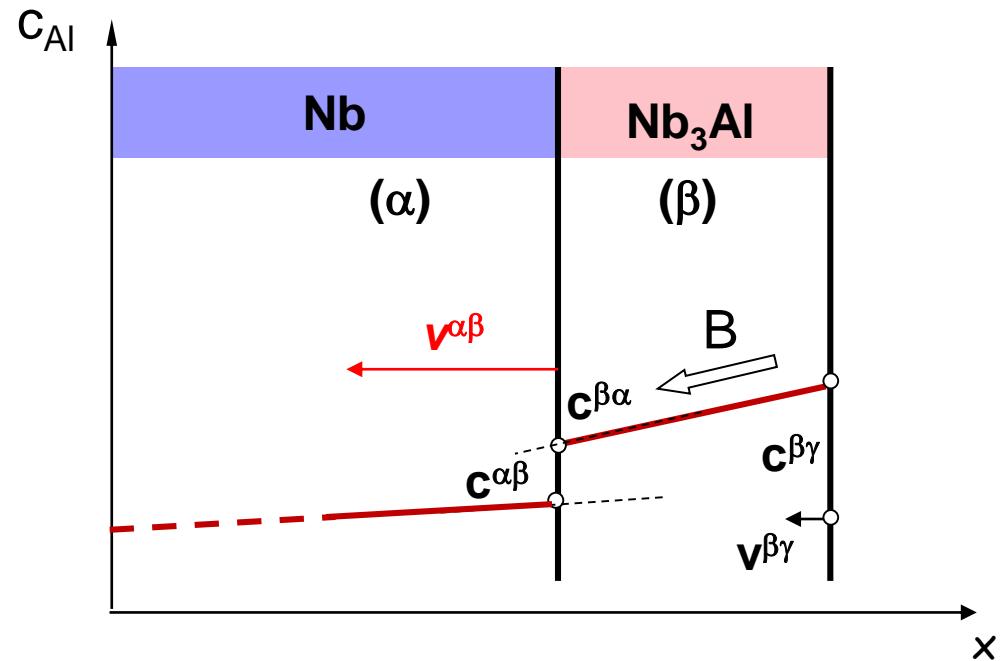
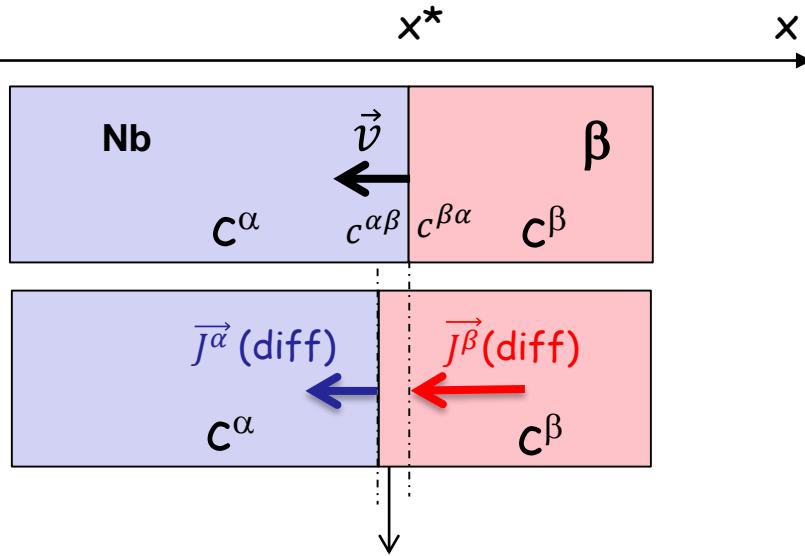


A l'interface entre chaque phase, on fait l'hypothèse que les compositions/concentrations sont données par **l'équilibre local**. La diffusion a lieu et les **vitesses de déplacement des interfaces** sont données par les **bilans de matière** dans lesquels interviennent les coefficients de diffusion et les gradients de concentrations liés au différences de compositions.

Note: les concentrations sont discontinues mais les potentiels chimiques eux sont continus.

## 4. Couples de diffusion

### Bilan aux interfaces



On travaille dans un élément de volume à l'interface dans lequel a lieu la transformation de phase, ici  $\alpha$  (Nb)  $\rightarrow$   $\beta$  (Nb<sub>3</sub>Al). En notant comme d'habitude  $J^\alpha$ ,  $J^\beta$  et  $v$  les **valeurs algébriques** des vecteurs

Pour le soluté (Al)  $\Rightarrow \frac{dc}{dt} = J^\alpha - J^\beta + v(c^{\beta\alpha} - c^{\alpha\beta}) = 0$  avec  $J^\alpha = -D_\alpha \frac{dc^\alpha}{dx} < 0$  et  $J^\beta = -D_\beta \frac{dc^\beta}{dx} < 0$ ,

L'Al qui arrive depuis la phase  $\beta$  permet son enrichissement à l'interface  $\beta/\alpha$  malgré une perte côté  $\alpha$ ; cette augmentation en Al permet la transformation  $\alpha$  (Nb)  $\rightarrow$   $\beta$  (Nb<sub>3</sub>Al), et donc l'envahissement de  $\beta$  dans le bloc  $\alpha$  à la vitesse algébrique  $v$

$$v = \frac{D_\alpha \frac{dc^{\alpha\beta}}{dx} - D_\beta \frac{dc^{\beta\alpha}}{dx}}{c^{\beta\alpha} - c^{\alpha\beta}}$$

# Résumé

---

- Le flux de diffusion est proportionnel et opposé au **gradient de potentiel chimique**. La diffusion s'arrête lorsque l'équilibre des potentiels chimiques est atteint.
- Pour les solutions idéales ou fortement diluées, le flux est proportionnel et opposé au **gradient de concentration** (1<sup>ère</sup> loi de Fick)
- Le coefficient de proportionnalité est alors le coefficient de diffusion  $D_B = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$
- La diffusion dans les alliages binaires A-B par **substitution** n'est possible que par l'intermédiaire des **lacunes**, et ce même si leur concentration est faible ( $X_V \approx 10^{-4}$ ) car celles-ci diffusent beaucoup plus vite que les atomes A ou B. La différence d'interaction de A et B avec les lacunes expliquent pourquoi en général  $D_A \neq D_B$ .
- Le flux de lacunes génère un **mouvement relatif entre l'échantillon et le réseau cristallin** (effet Kirkendall). Au niveau de l'échantillon, tout se passe comme si on pouvait ignorer l'existence des lacunes et considérer un échange direct  $A \leftrightarrow B$ , le coefficient d'**interdiffusion** est  $\tilde{D} = X_B D_A + X_A D_B$
- Pour un **couple de diffusion** A+B, toutes les phases intermédiaires  $A_x B_y$  peuvent se former lors d'un maintien en température avant d'atteindre l'équilibre. Les vitesses de déplacement des interfaces sont données par les bilans de soluté.