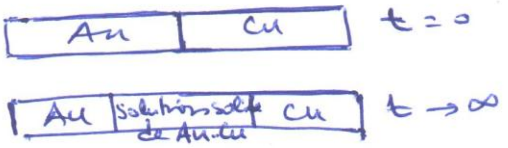
III) Diffusion dans les matériaux :

Si l'on maintient en contact deux blocs de cuivre et d'or et que l'on porte à T = 1000°C, on peut observer au bout d'un certain temps la soudure de ces deux blocs. La mesure de la concentration de l'un des élément en fonction de la distance se montre que les atomes de Cu se sont déplacés du coté de l'or et que réciproquement des atomes d'or se sont déplacés du coté du Cu (voir figure) cette migration d'atomes dans le réseau cristallin s'appelle diffusion.

* Diffusion : par définition est un phénomène de transfert atomique ou moléculaire activé thermiquement.



III-1) Mécanismes de diffusion : plusieurs mécanismes de déplacement des atomes peuvent être imaginés qui sont :

1. Echange direct (simple) : Il se fait entre deux atomes voisins en substitution ~~(voisins)~~
2. Echange cyclique : Il se fait à l'aide des forces de repulsions entre les atomes ou chaque atome pousse son voisin, donc Il s'agit d'un déplacement circulaire.
3. mécanisme lacunaire : un site vacant (lacune) peut ~~peut~~ être occuper par un atome voisin.
4. mécanisme interstitiel direct : l'atome se déplace d'un site interstice à un autre. $i \to i \to i$ –
5. mécanisme interstitiel indirect : l'atome se déplace d'un site interstice à un autre via un site substitution. $i \to s \to i \to s \ldots$

III-2) Les équations caractérisant la diffusion :

D'après l'expérience qui a été faite en 1855 par Fick, il avait remarqué que le flux de la matière est proportionnel au gradient de la concentration. C'est la première loi de Fick qui s'exprime par :

$$J = -D\left(\frac{dc}{dx}\right) \leftarrow \text{première loi de Fick.}$$

où :

J : le flux de la matière ($m^{-2}s^{-1}$)

c : la concentration qui se mesure en atomes ou molécule (m^{-3}) $\left(c = \frac{\text{nombre des particules}}{\text{volume}}\right)$

x : la distance de déplacement de la matière (m)

D : le coefficient de diffusion ($m^2 s^{-1}$) où $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$.

Q : C'est l'enthalpie (énergie) d'activation de diffusion ($J.mol^{-1}$).

T : Température de mesure (K).

R : Constant des gaz parfait, $R = 8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

D_0 : Constant reliée à la fréquence du saut $\nu(T)$

$$\nu(T) = \nu_0 \exp -\left(\frac{\Delta H_m + \Delta H_f}{RT}\right)$$

ΔH_m et ΔH_f : sont l'enthalpie de migration et de formation d'une lacune.

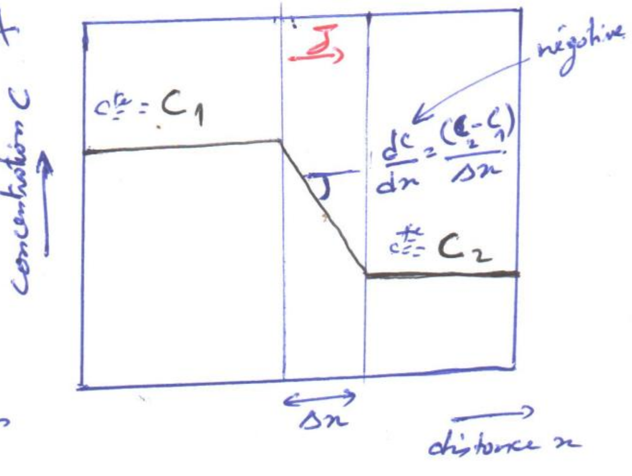
Dans le cas de la diffusion substitutionnelle par mécanisme lacunaire, Q est égale à la somme de ΔH_m et ΔH_f. Dans le cas d'un mécanisme interstitiel, il ne faut prendre en considération que ΔH_m.

* La première loi de Fick nous permet de calculer la vitesse de diffusion d'un constituant dans un matériau où le gradient de concentration reste constant dans le temps (uniforme).

Exemple : (voir figure ci-contre).

1) Un gaz traversant une feuille métallique de chaque côté (avec différences de pression).

2) Diffusion d'une substance à travers une paroi mince séparant deux réservoirs de concentration différente.



* 2ème équation de Fick :

lorsque, dans un système où la concentration locale en substance différente se modifie dans le temps entraînant une variation de gradient de concentration, il y a une modification dans le flux de la matière. La variation du flux (dJ/dx) s'exprime par :

$$\frac{dJ}{dx} = \frac{d}{dx}\left(-D\frac{dC}{dx}\right) = -D\frac{d^2C}{dx^2} \quad \ldots (1)$$

on a : $C = \frac{\text{nombre de particule } n(x)}{\text{Volume}} = \frac{n(x)}{V}$ et $J(x) = \frac{n(x)}{S.dt}$

Donc : $\frac{dC}{dt} = \frac{n(x)}{V.dt}$ et $\frac{dJ}{dx} = \frac{n(x)}{\underbrace{S.dx}_{V}.dt} = \frac{n(x)}{V.dt}$.

$$\Rightarrow \frac{dC}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad \ldots (2)$$

A partir ① et ② $\Rightarrow \frac{dC}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2} \leftarrow$ $2^{ème}$ loi de Fick

* Résolution de l'équation de Fick :

la solution de $2^{ème}$ équation de Fick dépend des conditions aux limites du problème étudier. Nous allons considérer qlq cas usuels :

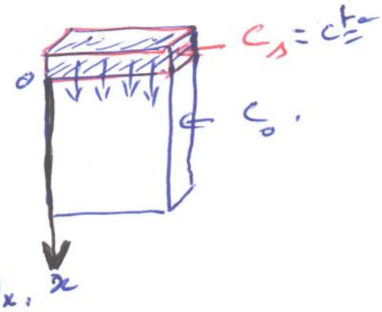
A) Système homogène

A-1) concentration superficielle constante.

$C_s = c^{te}$, $\begin{cases} x = 0 \rightarrow C(x,t) = C_s \text{ (concentration superficielle)}. \\ x \neq 0 \rightarrow C(x,t) = C(x,0) = 0 = C_0 . \end{cases}$

la solution de la $2^{ème}$ équation de Fick est comme suivant :

$$\boxed{\left(C(x,t) - C_0\right) = \left(C_s - C_0\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)}$$



Dans notre cas : $C_0 = 0 \Rightarrow$ la solution prend la forme :

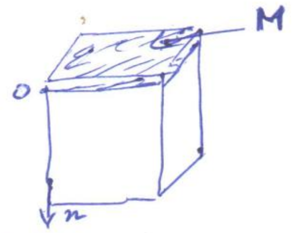
$$C(x,t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

erfc : fonction erreur - complémentaire où $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf} x$.

avec : $\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda$, si $\begin{matrix} x \rightarrow \infty \Rightarrow \operatorname{erf}(x) = 1 \\ x \rightarrow 0 \Rightarrow \operatorname{erf}(x) = 0. \end{matrix}$

A-2) Couche mince :

les conditions limites sont : $\begin{cases} C(x,0) = 0 \\ \int_0^{\infty} C(x,t)\,dx = M \\ C(0,0) = M. \end{cases}$



où : M est la quantité de la matière déposée initialement par unité de surface.

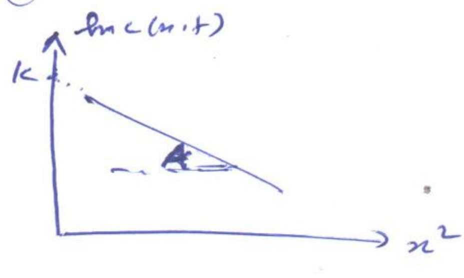
la solution est comme suit : $\boxed{C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)}$ --- ①

on peut facilement calculer le coefficient de diffusion D. si nous connaissons le profil de concentration (variation).

on introduisons le ln sur ① $\Rightarrow \ln C(x,t) = k - \underbrace{\frac{1}{4Dt}}_{\text{la pente.}} \cdot x^2$

pour un temps fixe $t = t_1$ $\Rightarrow$ $y = a - b x$.

$A = \frac{1}{4Dt}$.



a-3) Cas des couches minces en sandwich :

la solution est comme suivant :

$$\boxed{C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} \cdot \exp\frac{-x^2}{4Dt}}$$