

Les chapitres « transfert de masse » sont tirés du livre de Jean Philibert « Diffusion et transport de matière dans les solides », Monographies de Physique, les éditions de physique avec l'autorisation de l'auteur.

10. TRANSFERT DE MASSE, DIFFUSION ET TRANSPORT

D'un point de vue phénoménologique les processus de diffusion, et plus généralement de migration atomique, peuvent être abordés de deux façons :

- 1) d'une manière assez formelle, à la façon de nombreuses lois d'écoulement en physique,
- 2) d'une manière beaucoup mieux fondée physiquement grâce à la thermodynamique des processus irréversibles qui justifie (on précise le degré d'approximation) des expressions posées naturellement suivant la démarche.

10.1 Flux de particules. Equation de Fick.

Plaçons-nous dans un système unidirectionnel et considérons le flux de particules d'une certaine espèce. Les particules peuvent être des molécules, des atomes ou des ions, des défauts ponctuels, des électrons libres ou des trous électroniques, etc... Soit $c(x,t)$ leur concentration, exprimée en nombre de particules ou de moles par unité de volume.

En présence d'un gradient de concentration $\delta c / \delta x$, on admet qu'il s'établît un flux de particules dans le sens descendant du gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10.1)$$

D est appelé coefficient de diffusion, ou diffusivité.

Le flux est exprimé en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps ⁽¹⁾. Il s'ensuit que D a pour dimensions $L^2 T^{-1}$. Il est généralement exprimé en $cm^2 s^{-1}$ ou en $m^2 s^{-1}$. Cette loi, dite loi de Fick, est formellement identique à la loi de Fourier pour l'écoulement de la chaleur

$$q = -k \frac{dT}{dx}$$

Où k est la conductibilité thermique.

La loi de Fick se généralise sans peine à trois dimensions :

$$J = -D \nabla c$$

D est alors un tenseur de deuxième rang.

En fait l'écoulement de particules dans une direction donnée peut avoir deux origines : l'une est bien le gradient de concentration ; mais l'autre est l'action d'une force extérieure, ou force de transport, sous l'effet de laquelle les particules se déplacent avec une certaine vitesse moyenne $\langle v \rangle$ — donnant ainsi naissance à un flux $\langle v \rangle c$. D'où l'expression générale :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle c \quad (10.2)$$

⁽¹⁾ En toute rigueur, J ainsi défini est une densité de flux — mais on a coutume de l'appeler flux.

Nous qualifierons le premier terme du second membre de flux diffusionnel proprement dit, et le second de terme de transport. (La terminologie n'est pas fixée ; on utilise indifféremment les termes transport, migration, entraînement, ou même « drift ».) Il s'agit là d'une distinction plus commode que profonde comme on le montre en thermodynamique des processus irréversibles, mais qui a l'intérêt de bien correspondre aux conditions expérimentales. Nous précisons plus loin la nature des « forces extérieures ». Remarquons simplement que le second terme est formellement analogue au premier (proportionnalité flux-gradient), cette force pouvant être un gradient (champ électrique et loi d'Ohm, par exemple).

10.2 Régime non permanent

Les équations (10.1), (10.2) et leur expression tridimensionnelle ne sont guère utilisables qu'en régime permanent, c'est-à-dire lorsque le flux ne dépend pas du temps, exemple : diffusion d'un gaz à travers une paroi ; il s'établit une distribution, $c(x)$, $\forall t$, et $J = -D(dc/dx) = Cte$

En régime non permanent, c'est-à-dire lorsque le flux en chaque point varie avec le temps, il faut compléter l'équation de Fick par une équation de bilan. Pour des espèces conservatives, c'est l'équation de continuité

$$\boxed{\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t}} \quad (10.3)$$

qui se démontre très simplement : Considérons (Fig. 10.1) un cylindre parallèle à la direction de diffusion et de section unité, soit un petit volume limité par les plans P et P' d'abscisses $x, x+dx$ à travers lesquels les flux de particules dirigés de gauche à droite valent respectivement $J(x)$ et $J(x+dx)$.

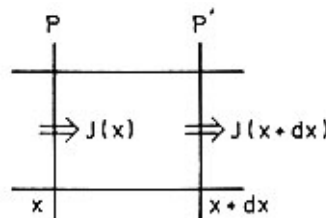


Fig. 10.1 Diffusion unidirectionnelle en régime transitoire

La quantité de matière accumulée pendant le temps dt dans le cylindre limité par P et P' vaut :

$$[J(x) - J(x+dx)]dt = -\frac{\partial J}{\partial x} dx dt$$

par application de la formule des accroissements finis. Cette quantité est égale à la variation du nombre de particules dans le volume dx , soit $[c(t+dt) - c(t)]dx = \frac{\partial c}{\partial t} dt dx$. En égalant les deux expressions :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (10.3)$$

Combinons (10.2) et (10.3) :

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\langle v \rangle c)} \quad (10.4)$$

L'équation générale de la diffusion est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Elle ne peut être résolue analytiquement tant que D et $\langle v \rangle$ dépendent de la concentration, et donc de x et t . Mais elle se simplifie notablement si D et $\langle v \rangle$ sont indépendants de la concentration—un cas réalisé notamment avec des systèmes qui restent chimiquement homogènes (autodiffusion, par exemple). L'équation (10.4) s'écrit alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \langle v \rangle \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10.5)$$

En l'absence de terme de transport, elle se réduit à

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}} \quad (10.6)$$

Cette équation est souvent qualifiée improprement de seconde loi de Fick. Il existe des expressions analytiques pour les solutions des équations (10.5) et (10.6), différentes suivant les conditions initiales et aux limites du problème. Ces solutions expriment la forme du profil de diffusion $c(x, t)$ et permettent de calculer le coefficient de diffusion D à partir des profils expérimentaux.

10.3. Solutions de l'équation de diffusion (ou seconde équation de Fick).

Nous nous limitons ici à quelques cas très simples, pour illustrer la cinétique de la diffusion, sans donner de démonstrations mathématiques, (détails voir partie transfert de chaleur).

10.3.1 COUCHE MINCE SUPERFICIELLE OU EN SANDWICH.

L'espèce diffusante est déposée sous forme d'une couche « mince » à la surface de l'échantillon, ou en sandwich entre deux échantillons identiques (Fig. 10.2).

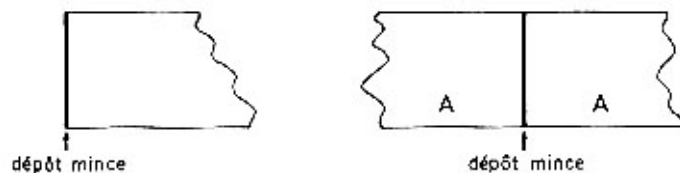


Fig. 10.2 Méthode du dépôt mince (superficiel ou en sandwich)

Conditions initiales et aux limites : $t = 0 \quad c(x, 0) = Q\delta(x)$

où δ désigne la distribution de Dirac,

$$\forall t, \int_0^{\infty} c dx = Q \quad \text{ou} \quad \int_{-\infty}^{\infty} c dx = Q$$

Q est égal à la quantité d'atomes déposés par unité d'aire. Les limites d'intégration sont $0, +\infty$ pour la couche superficielle, $-\infty, +\infty$ pour le sandwich. La solution analytique s'écrit pour le sandwich :

$$c(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (10.7)$$

Pour la couche superficielle, supprimer le facteur $1/2$. C'est l'expression d'une gaussienne (courbe en cloche) qui s'amortit en racine carrée du temps, tout en élargissant en fonction de $x/2\sqrt{Dt}$ (Fig 10.3). La gaussienne peut s'écrire : $\exp(-x^2/2\bar{x}^2)$; sa « largeur » vaut donc $\bar{x} = \sqrt{2Dt}$.

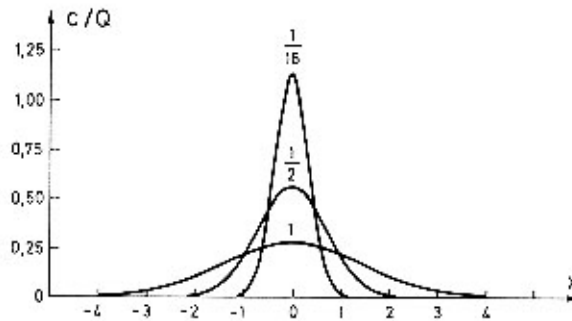


Fig. 10.3 Evolution des profils de concentration avec la durée de diffusion (dépôt mince) pour trois valeurs de Dt .

C'est une mesure de la profondeur de pénétration. La solution choisie n'est valable que si la couche déposée est « mince » c'est-à-dire d'épaisseur négligeable devant $\sqrt{2Dt}$.

Remarque : Il est intéressant de voir comment ce profil est modifié par l'action d'une force de transport. La solution de l'équation correspondante (Eq. (10.5)) s'écrit :

$$c(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x - \langle v \rangle t)^2}{4Dt}\right] \quad (10.8)$$

On retrouve la même gaussienne, qui se translate avec la vitesse $\langle v \rangle$. Ce résultat justifie notre distinction des deux termes de l'équation de Fick ; la diffusion proprement dite produit l'élargissement de la distribution des atomes, alors que le transport exprime la translation globale de celle-ci.

Le fait que les atomes se distribuent par diffusion suivant une loi gaussienne, révèle la nature foncièrement aléatoire du mouvement des particules diffusantes, par opposition à la migration dirigée sous l'effet d'une force. Mais les deux processus mettent en jeu les sauts élémentaires des particules, de sorte que $\langle v \rangle$ et D doivent être reliés entre eux (voir plus loin relation d'Einstein).

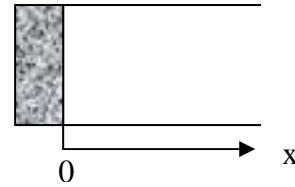
10.3.2 CONCENTRATION SUPERFICIELLE CONSTANTE (DIFFUSION DANS UN SOLIDE SEMI-INFINI).

Conditions initiales : $t = 0, x > 0 \quad c(x, 0) = c_0$

Conditions aux limites : $\forall t > 0, x = 0 \quad c(0, t) = c_s$

La solution s'écrit :

$$\frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (10.9)$$



erf désigne la fonction d'erreur ou intégrale de Gauss :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$$

Cette fonction est tabulée dans de nombreux ouvrages (statistiques notamment). Deux cas particuliers sont intéressants (Fig. 10.4) :

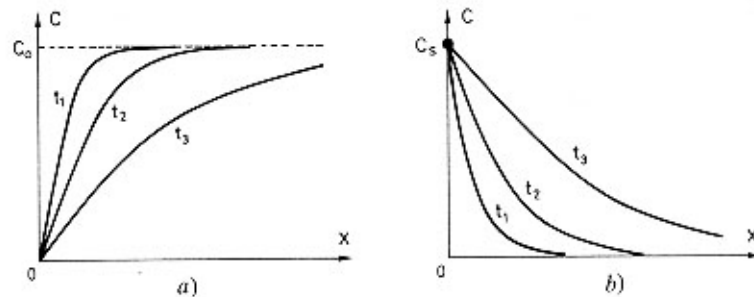


Fig 10.4 Evolution des profils de concentration avec la durée de diffusion : a) désorption, b) absorption

1) désorption

$$c_s = 0$$

$$c/c_0 = \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (1.9 \text{ bis})$$

On en déduit le flux à travers la surface : $Dc_0/\sqrt{\pi Dt}$ et la quantité totale de substance qui s'est échappée par diffusion à travers l'unité de surface pendant le temps t :

$$M(t) = \int_0^t \frac{Dc_0}{\sqrt{\pi Dt}} dt = 2c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad [\text{mole/m}^2] \quad (10.10)$$

Exemple : Décarburation d'un acier en atmosphère oxydante ou dézincification d'un laiton sous vide (Fig. 10.4a).

2) absorption

$$c_0 = 0$$

$$\frac{c}{c_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (10.11)$$

Où erfc est la fonction erreur complémentaire : $1 - \operatorname{erf}$.

Exemple : Diffusion à partir d'une atmosphère qui impose à l'équilibre une concentration superficielle constante (Fig. 10.4 b).

La quantité de matière qui a pénétré par unité d'aire vaut :

$$M(t) = 2c_s \sqrt{Dt/\pi} \quad (10.12)$$

10.3.3 PLACAGE : LA DISTRIBUTION INITIALE EST DITE INFINIE Fig. 10.5).

$$t = 0 \begin{cases} x < 0 & c = c_2 \\ x > 0 & c = c_1 \end{cases}$$

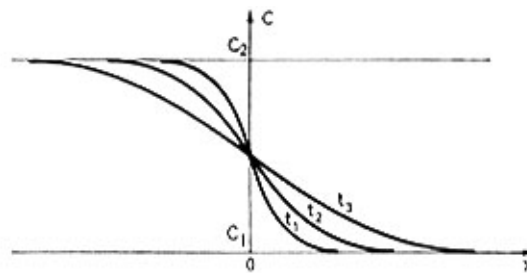


Fig. 10.5. Evolution des profils de concentration avec la durée de diffusion : interdiffusion.

(Note: c_1 est la concentration initiale du bloc de droite (x positif) et c_2 celle du bloc de gauche)

Définition: placage: on colle deux matériaux semi-infinis l'un contre l'autre.

Par des raisons de symétrie la concentration dans le plan de l'interface initiale ($x = 0$) reste constante et égale à $\frac{1}{2}(c_1 + c_2)$. La solution (10.9) permet d'écrire avec $c_s = \frac{1}{2}(c_1 + c_2)$ et $c_0 = c_1$

$$\frac{c - c_1}{c_2 - c_1} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (10.13)$$

La solution consiste en deux branches symétriques de part et d'autre du plan d'origine.

10.3.4 COEFFICIENT DE DIFFUSION FONCTION DE LA COMPOSITION.

Dans la pratique la solution précédente est rarement appliquée, car dans la plupart des cas le coefficient de diffusion n'est pas constant. Une intégration graphique ou numérique de l'équation de diffusion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (10.14)$$

est nécessaire. Cependant si la différence $c_2 - c_1$ n'est pas trop grande, on peut supposer $D = Cte$ en première approximation. Dans le cas général à la suite de Boltzmann, on

transforme l'équation de diffusion en utilisant la variable réduite $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$. Celle-ci prend la forme :

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dc}{d\lambda} \right)$$

Pour calculer D dans le plan d'abscisse x , au temps t , c'est-à-dire pour une valeur de λ , on intègre l'équation précédente à partir d'une extrémité du couple de diffusion, c'est-à-dire depuis $\lambda = -\infty$ jusqu'à la valeur courante λ , ou encore entre les valeurs c_1 et c de la concentration :

$$-\frac{1}{2} \int_{c_1}^c \lambda dc = D \frac{dc}{d\lambda} \Big|_c - D \frac{dc}{d\lambda} \Big|_{c_1} = D \frac{dc}{d\lambda} \Big|_c \quad (10.15)$$

puisque pour c_1 le gradient de concentration est nul. D'où

$$D = -\frac{1}{2} \frac{\int_{c_1}^c \lambda dc}{\left(\frac{dc}{d\lambda} \right)_c}$$

ou en revenant aux variables originelles :

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c x dc}{\left(\frac{dc}{dx} \right)_c} \quad (10.16)$$

C'est la célèbre équation de Boltzmann-Matano qui permet le calcul de D pour toute valeur de la concentration. Si l'on intègre de c_1 à c_2 , le second membre de l'équation (10.15) est nul, d'où l'expression de la condition aux limites :

$$\int_{c_1}^{c_2} \lambda dc = 0$$

ou :

$$\int_{c_1}^{c_2} x dc = 0 \quad (10.17)$$

qui détermine l'origine des abscisses, que on appelle traditionnellement plan de Matano. Il délimite sur le profil $c(x)$ deux aires égales (Fig. 10. 6a). Pour calculer D , on détermine l'aire correspondant à l'intégrale (hachurée sur la figure 10. 6b) et la pente de la tangente au point courant. Il est indifférent d'effectuer l'intégration à partir de c_1 ou de c_2 , car les deux aires hachurées sur la figure sont algébriquement égales (conséquence de l'équation (10.17)).

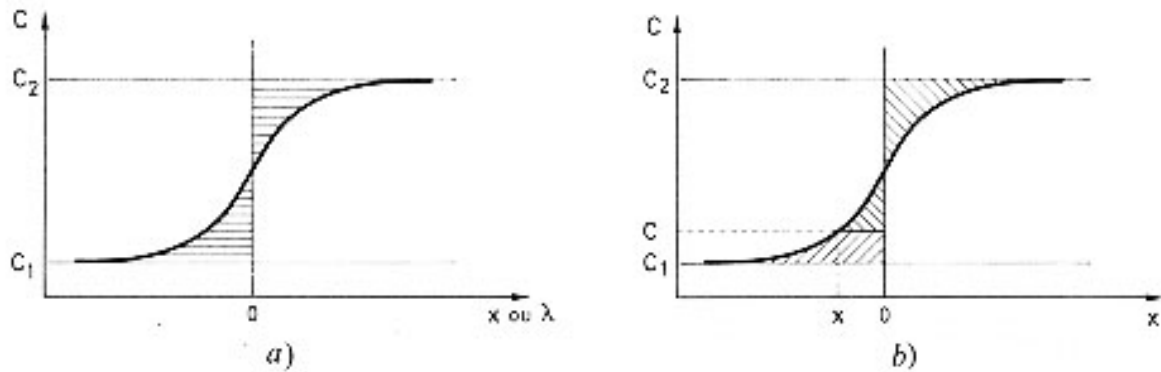


Fig. 10.6. Interdiffusion : a) détermination du plan Matano ; b) calcul de \tilde{D} .

10.4 Relation entre transport et diffusion. Equation de Nernst-Einstein.

L'effet combiné d'un gradient de concentration et d'une force de transport peut conduire à un état stationnaire si les flux correspondants sont égaux et de signe contraire (Fig. 10.7) :

$$J = 0 \rightarrow D \frac{dc}{dx} = \langle v \rangle c \quad (10.18)$$

Supposons que la force appliquée dérive d'un potentiel $F = d\Phi/dx$.

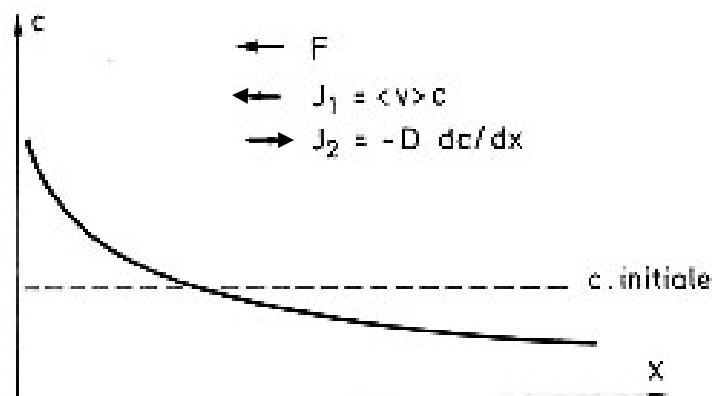


Fig. 10.7. — Profil de concentration stationnaire sous l'effet d'une force de transport

A l'équilibre thermodynamique, la distribution de l'espèce considérée doit suivre la loi de distribution de Boltzmann :

$$c(x) = Cte \cdot \exp \left[-\frac{\Phi(x)}{kT} \right] \quad (10.19)$$

Cette expression doit être la solution de l'équation (10.18) du régime stationnaire.

D'après (10.19)

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c(x)}{kT} \frac{d\Phi(x)}{dx} = \frac{c(x)F}{kT}$$

Car $-grad\phi = F$

En reportant dans (10.18), il vient :

$$\frac{\langle v \rangle}{D} = \frac{F}{kT} \quad (10.20)$$

C'est l'équation de Nernst-Einstein.

Lorsque la force extérieure est due à un champ électrique, pour des particules de charge électrique q ,

$$F = qE$$

On introduit la mobilité u , (unité de vitesse par unité de potentiel) telle que :

$$\langle v \rangle = uE$$

L'équation (10.20) devient

$$\boxed{\frac{u}{D} = \frac{q}{kT}} \quad (10.21)$$

L'équation de Fick peut donc s'écrire d'une manière générale :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{D}{kT} Fc \quad (10.22)$$

Sous l'effet d'un champ électrique, les particules de charge q , migrent avec la vitesse $\langle v \rangle$.

D'où le flux de transport :

$$J = \langle v \rangle c = \frac{FDc}{kT} = \frac{qcD}{kT} E$$

et la densité de courant

$$i = qJ = \frac{cq^2D}{kT} E$$

On retombe sur la loi d'Ohm avec la conductivité

$$\sigma = \frac{cq^2D}{kT} \quad (10.23)$$

10.5. Nature de la force de transport

Seule la thermodynamique des processus irréversibles permet de déterminer la nature — et l'expression analytique — de la force de transport. Nous avons déjà considéré explicitement le cas du champ électrique ou la situation paraît plus claire au premier abord. Le tableau ci-dessous compare cinq cas de transport, avec l'expression correspondante de la force (à introduire dans les équations (10.20) ou (10.22)) :

Tableau 10.1 : Forces de Transport

Nature	Expression	Remarques
Gradient de potentiel électrique $E = -d\Phi / dx$	$q^* E$	q^* charge effective
Gradient de la température dT/dx	$-\frac{Q^*}{T} \frac{dT}{dx}$	Q^* chaleur de transport
Gradient du potentiel chimique (seulement la partie <u>non idéale</u>)	$-kT \frac{\partial \log \gamma}{dx}$	γ coefficient d'activité thermodynamique
Gradient de la contrainte $d\sigma/dx$	$-dU/dx$	U énergie d'interaction élastique dans le champ $\sigma(x)$
Force centrifuge	$m\omega^2 r$	m masse molaire effective ω vitesse angulaire

Le premier cas est celui de particules chargées. Pour des atomes ou des ions on parle d'électromigration ou électrotransport. La charge q est bien celle de l'ion ou du défaut ponctuel dans les cristaux ioniques. Dans les métaux cette charge peut être très différente de la charge de l'ion : $q^* \neq q$. Les mêmes équations s'appliquent aux électrons et trous dans les semi-conducteurs et les isolants; le champ électrique peut être celui d'une jonction p n ou d'une barrière de Schottky : le terme de diffusion et le terme de transport (souvent qualifié de « drift ») s'ajoutent.

Le thermotransport (ou thermomigration) est un phénomène important dans certains cas pratiques. Physiquement il résulte de processus complexes, de sorte que la signification de la chaleur de transport n'est pas toujours évidente.

Dans le cas d'une solution non idéale, le gradient du coefficient d'activité crée une force de transport. Il est facile de vérifier que l'addition de ce terme et du terme de gradient de concentration exprime l'action globale du gradient d'activité thermodynamique ou de potentiel chimique.

L'effet d'un gradient de contrainte est sensible chaque fois que l'énergie d'interaction élastique de la particule avec le champ de contrainte est assez grande. Citons 1) effet Gorski : migration d'atomes dans un échantillon déformé élastiquement, par exemple par flexion (effet notable avec des atomes à fort effet de taille et diffusivité élevée comme les interstitiels, notamment l'hydrogène dans les métaux), et 2) la formation des atmosphères de Cottrell autour des dislocations, où le champ de contrainte varie comme l'inverse de la distance à la ligne de dislocation.

L'effet d'une force centrifuge requiert des vitesses très élevées pour être observé. Des expériences ont été faites, afin de prouver la nature interstitielle d'espèces migrant anormalement rapidement (« sédimentation » d'équilibre de l'or dans Na, K ou Pb).

10.6 Diffusion avec changement de phase.

Il s'agit d'un cas fréquent en interdiffusion, le domaine de concentration couvrant les compositions de deux ou plusieurs phases. Les figures 10.8a la et 10.8b en donnant deux exemples. C'est aussi le cas de réactions chimiques en surface (Fig.10.8c) par développement d'une seconde phase en surface (oxydation, sulfuration,...) , ou encore de l'évaporation du constituant B d'un alliage triphasé avec des précipités d'une seconde phase riche en B (Fig. 10.8d), etc...

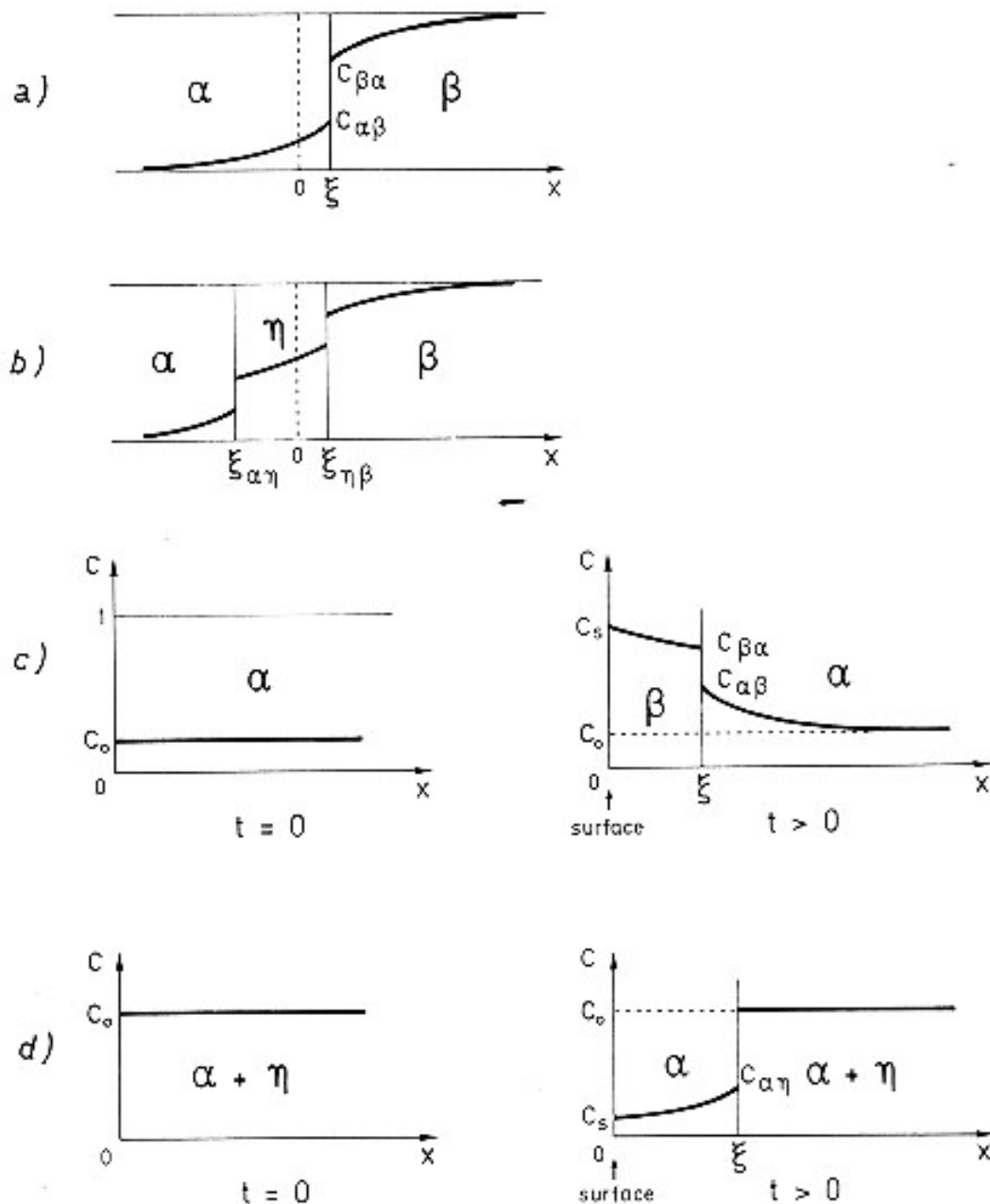


Figure 10.8 – Diffusion polyphasée : a) diffusion biphasée : b) deux solutions terminales, un composé intermédiaire ; c) croissance d'une seconde phase à partir de la biphase, évaporation d'un constituant.

Dans tous ces cas la méthode de Matano est applicable puisque la courbe $c(x)$ est intégrable et dérivable en tout point (aux discontinuités, il existe une dérivée à gauche et une dérivée à droite).

Il peut être utile en première approximation de résoudre l'équation de diffusion en supposant que le coefficient d'interdiffusion dans chacune des phases est constant (i.e. indépendant de la composition). Le problème se résout de la manière suivante :

- 1) Dans chaque phase, la concentration suit une loi en fonction erreur :

$$c_i = A_i + B_i \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right) \quad (10.24)$$

- 2) L'interface étant un plan à composition constante, elle se déplace en \sqrt{t} :

$$\xi = 2\gamma\sqrt{D_i t} \quad (10.25)$$

où D_i est le coefficient de diffusion dans l'une des deux phases et γ est un paramètre lié à l'interface et ξ la position de l'interface?

- 3) On fait le bilan de matière à l'interface mobile : la quantité de substance qui diffuse à travers le plan de discontinuité pendant le temps dt est égal à la différence des flux de diffusion de part et d'autre :

$$(c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}) \cdot \frac{d\xi}{dt} = \left[D_\beta \frac{\partial c_\beta}{\partial x} \right]_{\xi^+} - \left[D_\alpha \frac{\partial c_\alpha}{\partial x} \right]_{\xi^-} \quad (10.26)$$

- 4) On écrit les conditions initiales et aux limites afférentes au problème.

Remarque : Dans le cas où il existe plusieurs limites de phases, on écrit pour chaque interface des équations du type (10.25) avec des paramètres γ différents.

SOLUTION. — On dérive l'équation (10.25)

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \left(\frac{D_\alpha}{t} \right)^{1/2} \quad (10.27)$$

On calcule les gradients en ξ^+ et ξ^-

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\xi^-} &= B_\alpha \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_\alpha t}} \exp \left(-\frac{x^2}{4D_\alpha t} \right) = B_\alpha \frac{\exp(-\gamma^2)}{(\pi D_\alpha t)^{1/2}} \\ \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\xi^+} &= B_\beta \frac{\exp \left(-\frac{\gamma^2}{\varphi} \right)}{(\pi D_\beta t)^{1/2}} \end{aligned} \quad (10.28)$$

avec $\varphi = D_\beta / D_\alpha$

Les équations (10.24) et (10.28) permettent, avec les conditions initiales et aux limites, de déterminer les constantes A_i et B_i . On peut alors utiliser l'équation bilan (10.26) pour déterminer le paramètre de croissance que l'on obtient sous forme d'une équation implicite $f(\gamma, \varphi) = 0$.

Connaissant les concentrations à l'interface (par exemple à l'aide du diagramme de phase), et les coefficients de diffusion dans chaque phase (ou plutôt leur rapport φ) on peut calculer γ . Mais, dans la plupart des cas, la mesure de $\xi(t)$ et la connaissance des limites de solubilité ne suffisent pas pour déterminer les deux diffusivités D_α, D_β (2 Eqs.: (10.25) et Equ $f(\gamma, \varphi) = 0$ pour 3 inconnues $D_\alpha, D_\beta, \gamma$) Une exception à cette conclusion est représentée par le cas de la figure 10.8d, où n'intervient qu'un seul coefficient de diffusion D_α

Exemples : Traitons quelques cas (Fig. 10.8).

- 1) Deux solutions solides terminales (exemple: diagramme de phase binaire avec une solubilité limitée de A dans B (et de B dans A)) (Fig. 10.8a).

Conditions initiales et aux limites :

$$t = 0 \quad x < 0 \quad c_\alpha = 0$$

$$x > 0 \quad c_\beta = 1$$

$$t > 0 \quad x = \xi^- \quad c = c_{\alpha\beta}$$

$$x = \xi^+ \quad c = c_{\beta\alpha}$$

On trouve facilement :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_\alpha = \frac{c_{\alpha\beta}}{1 + \operatorname{erf} \gamma} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}} \right) \\ c_\beta = \frac{1}{\operatorname{erfc} \left(\frac{\gamma}{\sqrt{\varphi}} \right)} \left[c_{\beta\alpha} - \operatorname{erf} \left(\frac{\gamma}{\sqrt{\varphi}} \right) + \frac{1 - c_{\beta\alpha}}{\operatorname{erfc} \left(\frac{\gamma}{\sqrt{\varphi}} \right)} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_\beta t}} \right] \end{array} \right\} \quad (10.29)$$

$$\frac{c_{\alpha\beta}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}} \frac{\exp(-\gamma^2)}{\gamma\sqrt{\pi}(1 + \operatorname{erf} \gamma)} - \frac{1 - c_{\beta\alpha}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}} \frac{\sqrt{\varphi} \exp(-\gamma^2 / \varphi)}{\gamma\sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\gamma / \sqrt{\varphi})} = 1 \quad (10.30)$$

Formation d'une phase superficielle β (Fig 10.8c)

Conditions initiales :

$$t = 0 \quad x > 0 \quad c = c_0$$

Conditions aux limites :

$$t > 0 \quad x = 0 \quad c = c_s \text{ (Cte)}$$

$$x = \xi^- \quad c = c_{\beta\alpha}$$

$$x = \xi^+ \quad c = c_{\alpha\beta}$$

On trouve sans difficulté :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Phase } \beta : c_\beta = c_s - \frac{c_s - c_{\beta\alpha}}{\text{erf } \gamma} \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_\beta t}} \\ \text{Phase } \alpha : c_\alpha = c_0 + \frac{c_{\alpha\beta} - c_0}{\text{erfc}(\gamma\varphi^{1/2})} \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right) \end{array} \right\} \quad (10.31)$$

Enfin :

$$\frac{c_s - c_{\beta\alpha}}{\gamma\sqrt{\pi}\text{erf } \gamma} \exp(-\gamma^2) - \frac{(c_{\alpha\beta} - c_0) \exp(-\gamma^2\varphi)}{\sqrt{\pi}\gamma\varphi^{1/2} \text{erfc}(\gamma\varphi^{1/2})} = c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta} \quad (10.32)$$

Rappelons qu'ici : $\xi = 2\gamma\sqrt{D_\beta t}$ et $\varphi = D_\beta / D_\alpha$

Ces équations s'appliquent par exemple à l'oxydation (β est l'oxyde) avec diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent. Dans ce cas $c_0 \approx 0$. Les inconnues sont $\gamma, D_\alpha, D_\beta$. Les mesures expérimentales peuvent fournir $\xi, c_\beta(x)$ et $c_\alpha(x)$, si l'on sait établir les profils de diffusion dans les 2 phases.

3) Evaporation à partir d'un mélange de deux phases $\alpha + \eta$ (Fig.10.8d)

Conditions initiales :

$$t = 0 \quad c = c_0$$

Conditions aux limites :

$$t > 0 \quad x = 0 \quad c = c_s$$

$$x = \xi^- \quad c = c_{\alpha\eta}$$

On trouve sans difficulté :

$$c_\alpha = c_s + \frac{c_0 - c_{\alpha\eta}}{\exp(-\gamma^2)} \sqrt{\pi}\gamma \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right) \quad (10.33)$$

et

$$\sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) \cdot \operatorname{erf}(\gamma) = \frac{c_{a\eta} - c_s}{c_0 - c_{a\eta}} \quad (10.34)$$

Connaissant c_s et $c_{a\eta}$ on calcule γ d'où D_α , d'après les mesures du déplacement de l'interface $\xi = 2\gamma\sqrt{D_\alpha t}$. Dans le cas de l'évaporation ξ sera par exemple, la profondeur de décarburisation et le but sera de trouver γ (en isolant une fourchette de valeurs et en tâtonnant) (cela correspond à β dans le chapitre 6)