

15. Diffusion et transport dans les alliages et composés

15.1 Introduction

Quelles que soient les conditions expérimentales, il est toujours possible de définir un coefficient de diffusion d'une espèce donnée (espèce chimique, défaut ponctuel) par le rapport d'un flux à un gradient de concentration, c'est à dire par application de la loi de Fick. Dans les chapitres précédents l'exposé a été limité à des systèmes de composition chimique homogène et constante, grâce à la diffusion d'un « traceur », c'est-à-dire d'une espèce diffusante en concentration assez faible pour ne pas modifier sensiblement la composition, qu'elle soit de nature chimique identique (autodiffusion) ou différente (hétérodiffusion) de celle du milieu étudié.

Dans ce chapitre, deux types de complications par rapport à ce cas simple vont être pris en considération :

- des systèmes chimiquement inhomogènes; outre le terme de diffusion dans un gradient de concentration, il faut introduire un terme de transport sous l'effet du gradient d'activité thermodynamique (part non idéale, Chap. 10), ce qui revient en fait à considérer que le flux est dû à un gradient de potentiel chimique. On introduit les coefficients de diffusion intrinsèques ;
- des systèmes où les flux des diverses espèces ne sont pas indépendants, mais doivent être « couplés » pour diverses raisons telles que : composition constante, volume constant, électroneutralité... en tout point. Le couplage conduit à introduire des coefficients de diffusion « effectifs », suivant des raisonnements très semblables quelle que soit l'origine physique du couplage.

L'importance pratique de ces divers coefficients de diffusion est très grande, et, dans les applications et les calculs, il y a toujours lieu d'examiner soigneusement si la nature du coefficient de diffusion, ou sa valeur numérique sélectionnée dans des tables, répond bien au problème étudié.

Sauf mention contraire seuls des alliages binaires AB, ou des composés binaires (écrits $A_\alpha B_\beta$) seront étudiés dans ce chapitre. Les systèmes n-aires ($n \geq 3$) feront l'objet d'un paragraphe au chapitre 16.

15.2 Coefficients de diffusion intrinsèques

Par coefficient de diffusion intrinsèque — un qualificatif peu approprié ! — on désigne un coefficient de diffusion « global » qui, dans une solution solide, regroupe les termes de diffusion proprement dite et de transport. Ceci est possible chaque fois que la force de transport est proportionnelle au gradient de concentration. Pour l'espèce A, d'après l'équation d'Einstein (10.20)

$$\begin{aligned}
 J_A &= -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + \langle v_A \rangle c_A \\
 &= -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{F_A D_A}{kT} c_A
 \end{aligned}
 \tag{15.1}$$

D_A est le coefficient d'autodiffusion de A dans l'alliage. On écrit donc :

$$J_A = -\bar{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (15.2)$$

avec le coefficient intrinsèque :

$$\bar{D}_A = D_A \left[1 - \frac{c_A}{kT} \frac{F_A}{\partial c_A / \partial x} \right] \quad (15.3)$$

En l'absence de force F_A , $D_A = D_{A^*}$ coefficient d'autodiffusion dans l'alliage de composition c_A aux effets de corrélation près. Donnons deux exemples.

15.2.1 DIFFUSION MUTUELLE (ou INTERDIFFUSION) ENTRE DEUX MÉTAUX A/B.

La force thermodynamique est donnée par (Chap. 10, tableau I0.1) :

$$F_A = -kT \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial x} \quad (15.4)$$

On peut écrire :

$$\begin{aligned} F_A &= -kT \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial c_A} \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ &= -kT \left(\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \right) \frac{1}{c_A} \frac{\partial c_A}{\partial x} \end{aligned} \quad (15.5)$$

en laissant tomber l'indice dans le terme entre parenthèses puisque, d'après la relation de Gibbs-Duhem, il est égal pour A et pour B, N désignant la fraction molaire correspondante. D'où, avec $D_A = D_{A^*}$. (cf. remarque plus haut) on obtient la relation de Dehlinger-Darken :

$$\boxed{\bar{D}_A = D_{A^*} \left(1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \right) = D_{A^*} \Phi} \quad (15.6)$$

où $\Phi = \left(1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \right)$ est le facteur thermodynamique. Noter que D_A , D_{A^*} et Φ sont des fonction de la composition.

La démonstration ci-dessus revient à dire que le flux de diffusion est proportionnel au gradient du potentiel chimique :

$$J_A = -\left(D_{A^*} n_A / kT \right) (\partial \mu_A / \partial x), \quad (15.7)$$

C'est-à-dire au gradient de $\log \gamma_A / N_A$: d'où un terme de flux proportionnel au gradient de concentration et un second proportionnel au gradient de $\log \gamma_A$ — qui est précisément la force de transport (15.4).

La relation n'est qu'approchée, car on a négligé les couplages entre flux — qui conduiraient à tenir compte des effets de corrélation ($D_A \neq D_{A^*}$), ainsi que du « vent de lacunes ». Il faut

introduire dans l'équation (15.6) un facteur R (facteur de correction) dont l'analyse sort du cadre de ce chapitre.

15.2.2 DIFFUSION MUTUELLE ENTRE DEUX CRISTAUX IONIQUES AX/BX

Le terme de transport provient d'une part, et comme ci-dessus, de la non-idéalité de la solution, mais de plus des potentiels électriques de diffusion. Négligeons le premier effet, pour analyser le second. Supposons que seules diffusent les espèces A et B sur un sous-réseau commun, le sous-réseau X étant fixe et indépendant (pas de défauts d'antistructure). En l'absence de force motrice :

$$\begin{cases} J_A = -D_{A^*} \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ J_B = -D_{B^*} \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{cases} \quad (15.8)$$

avec

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x}$$

et négligeant les effets de corrélation. Comme $D_{A^*} \neq D_{B^*}$, $J_A \neq J_B$; il s'ensuit un flux net d'ions $(D_{A^*} - D_{B^*})(\partial c_A / \partial x) \neq 0$ donc un flux de charge électrique. La loi de neutralité électrique impose que celui-ci soit nul. En fait la moindre différence des flux crée une charge d'espace, donc un potentiel (potentiel de diffusion ou de Nernst), d'où un champ électrique E_d qui va modifier le flux. Il faut donc écrire les équations des flux :

$$\begin{cases} J_A = -D_{A^*} \frac{\partial c_A}{\partial x} + qE_d \frac{D_{A^*}}{kT} c_A \\ J_B = -D_{B^*} \frac{\partial c_B}{\partial x} + qE_d \frac{D_{B^*}}{kT} c_B \end{cases} \quad (15.9)$$

en introduisant le terme de transport grâce à la loi de Nernst-Einstein, q désigne la charge (identique) des ions A et B.

La condition d'électroneutralité impose :

$$J_A + J_B = 0 \quad (15.10)$$

On en déduit :

$$E_d = \frac{kT}{q} \frac{D_{A^*} - D_{B^*}}{c_A D_{A^*} + c_B D_{B^*}} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (15.11)$$

La force de transport est proportionnelle au gradient de concentration. On introduit donc des coefficients de diffusion intrinsèques d'après (15.9) et (15.11):

$$\begin{cases} J_A = -\bar{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ J_B = -\bar{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{cases} \quad (15.12)$$

avec :

$$\bar{D}_A = \bar{D}_B = \frac{D_{A^*} D_{B^*}}{N_A D_{A^*} + N_B D_{B^*}} \quad (15.13)$$

C'est l'équation de Nernst-Planck. Pour une solution non idéale, on multiplie simplement les expressions de $\bar{D}_{A,B}$ par le facteur thermodynamique.

15.3 Coefficient d'interdiffusion

15.3.1 EQUATIONS DE DARKEN

Ce coefficient mesure en quelque sorte le taux d'avancement du mélange au cours de l'interdiffusion (ou diffusion mutuelle) A/B. Dans un couple métallique A/B, on aura en général $|J_A| \neq |J_B|$, les flux étant proportionnels aux coefficients intrinsèques $\bar{D}_A \neq \bar{D}_B$. D'où un flux net de matière $\Delta J = |J_A| - |J_B|$ dans le sens A \rightarrow B. Noter que ΔJ varie avec x, et qu'il s'annule aux extrémités de l'échantillon : on attend donc que ΔJ dans les cas les plus simples passe par un maximum (Fig. 15. 1). Ceci n'est possible que par un mécanisme de diffusion mettant en jeu des défauts ponctuels. Avec des lacunes par exemple, la conservation du nombre de sites par unité de volume impose un flux de lacunes J_l tel que, en tout point :

$$\vec{J}_l + \vec{J}_A + \vec{J}_B = 0 \quad (15.14)$$

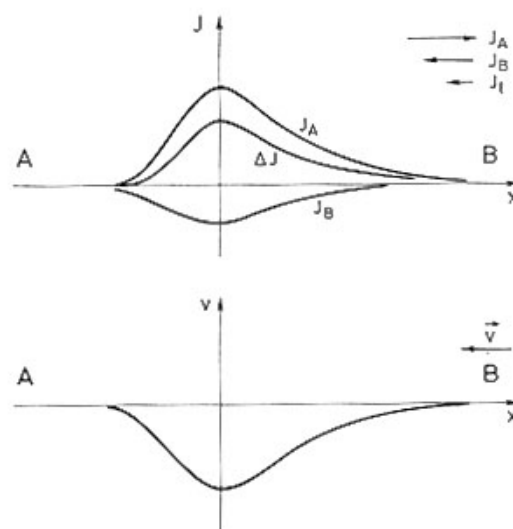


Figure 15.1 : — Interdiffusion A/B, avec l'hypothèse $D_A > D_B$ en tout point .

Le flux $|J_l| = |J_A| - |J_B| = \Delta J$ étant non conservatif. C'est-à-dire variable avec l'abscisse, des défauts ponctuels doivent être créés en certaines parties de l'échantillon (formation de nouveaux plans atomiques dans les régions sources de lacunes), annihilés en d'autres (destruction de plans atomiques aux puits de lacunes). (Fig. 15. 2).

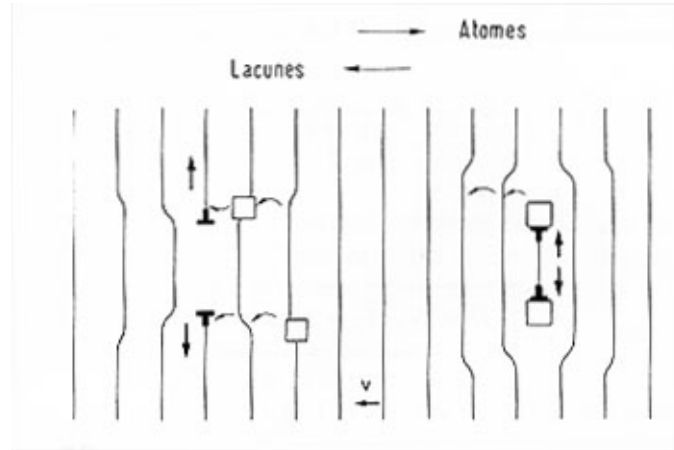


Figure 15.2 : - Effet Kirkendall : déplacement des plans atomiques résultant du flux de lacunes. Sources de lacunes à droite, puits de lacunes à gauche ; les flèches indiquent la montée des dislocations.

Du fait de ces créations et destructions, les plans atomiques normaux à la direction de diffusion se déplacent relativement aux extrémités de l'échantillon. Ce déplacement est caractérisé par une vitesse v , non uniforme, qui varie comme ΔJ (Fig. 15. 1). Deux référentiels différents sont à considérer : un référentiel mobile lié au réseau cristallin dans lequel on écrit les équations des flux J_A et J_B — et un référentiel fixe, lié aux extrémités de l'échantillon. Dans ce référentiel fixe, on détermine par l'expérience deux profils de concentrations $c_A(x)$ et $c_B(x)$ tels que $c_A + c_B = \text{Cte}$. Ces deux profils sont donc identiques (à une symétrie près). De ce profil unique, on tire par solution de l'équation de Fick un unique coefficient d'interdiffusion noté \tilde{D} . On écrira donc dans le référentiel fixe :

$$\begin{cases} J_A^0 = -\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ J_B^0 = -\tilde{D} \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{cases} \quad (15.15)$$

avec

$$J_A^0 + J_B^0 = 0 \quad (15.16)$$

(conservation de la matière : $c_A + c_B = \text{Cte}$ dans le référentiel fixe).

Le changement de référentiel s'écrit classiquement :

$$\begin{cases} J_A^0 = J_A + c_A v \\ J_B^0 = J_B + c_B v \end{cases} \quad (15.17)$$

avec la condition (15.16) il vient :

$$v = (\bar{D}_A - \bar{D}_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (15.18)$$

avec $N_A = \frac{c_A}{c_A + c_B}$, fraction molaire.

En reportant dans les équations (15.17):

$$\begin{aligned} J_A^0 &= -\bar{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{c_A}{c_A + c_B} (\bar{D}_A - \bar{D}_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ &= -\tilde{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \end{aligned} \quad (15.19)$$

avec

$$\tilde{D} = N_B \bar{D}_{A^*} + N_A \bar{D}_{B^*} \quad (15.20)$$

En tenant compte des corrections nécessaires pour des systèmes plus réels, cette équation s'écrit

$$\begin{aligned} \tilde{D} &= (N_B \bar{D}_{A^*} + N_A \bar{D}_{B^*}) \Phi R \\ \text{avec } \Phi &= 1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N}; \text{ facteur thermodynamique;} \\ R &= \text{facteur "vent de lacune"} \end{aligned} \quad (15.21)$$

Le système (15.18), (15.20) constitue les équations de Darken (1948). D'après Manning, si $D_{A^*}/D_{B^*} < 3$, $R < 1,07$ dans la structure CFC. Le facteur thermodynamique est généralement beaucoup plus important, car des valeurs supérieures à 2 ou 3 ou inférieures à 1/2 ne sont pas rares.

Remarques :

- 1) Le facteur thermodynamique est supérieur à l'unité pour des solutions présentant un écart négatif à l'idéalité (enthalpie de mélange négative) et inférieur à l'unité dans le cas contraire.
- 2) Les relations démontrées ci-dessus supposent constant le nombre de sites par unité de volume — condition qui n'est réalisée que si le volume molaire est indépendant de la composition. C'est ainsi que, si les volumes molaires partiels \bar{V}_A et \bar{V}_B sont très différents, l'interdiffusion entraînera un déplacement des repères du côté du constituant de plus grand volume molaire, ce qui n'a rien à voir avec l'effet Kirkendall. La complication provient de la variation de \bar{V}_A et de \bar{V}_B avec la composition. Il n'est plus possible d'exploiter directement les mesures effectuées dans le référentiel du laboratoire (lié à une extrémité de l'échantillon). Différents

référentiels sont possibles : il y a lieu de savoir pour chacun d'eux si l'équation de diffusion et le calcul d'un coefficient d'interdiffusion par la méthode de Matano s'appliquent et de connaître les équivalents des équations (15.18) et (15.20)

- 3) Le facteur thermodynamique peut être parfois négatif : le flux de diffusion remonte le gradient de concentration (diffusion « uphill »). C'est une situation assez fréquente dans les alliages ternaires — mais elle peut aussi se présenter dans les binaires, pour des solutions solides dont la composition se situe dans la zone d'instabilité vis-à-vis de la démixtion. En introduisant le potentiel chimique μ :

$$\Phi = 1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} = \frac{N}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial N} \quad (15.22)$$

D'après un résultat classique de thermodynamique des alliages, les potentiels chimiques sont des enthalpies libres partielles qui sont déterminées par les intersections de la tangente à la courbe d'enthalpie libre $g(N_A)$ de la solution avec les axes verticaux $N_A = 0$ et $N_A = 1$.

$$\mu_A = g + (1 - N_A) \left(dg_A / dN_A \right)_T \quad (15.23)$$

Notant

$$g'' = d^2 g / dN_A^2 \quad (15.24)$$

on a

$$\Phi = \frac{N_A (1 - N_A)}{kT} g'' \quad (15.25)$$

On sait que g'' est négatif à l'intérieur du domaine spinodale (Fig. 15.3).

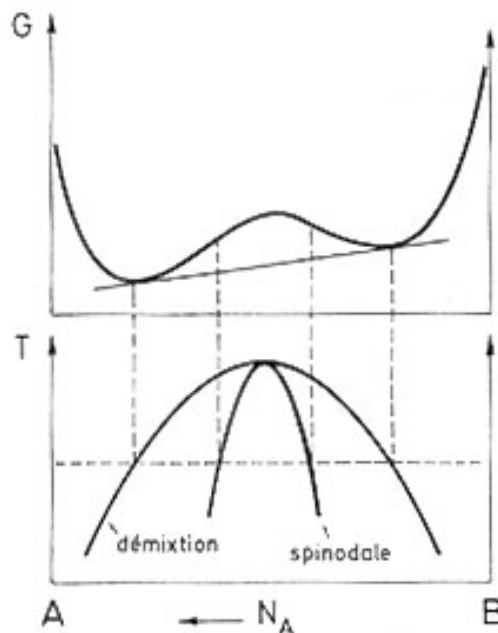


Figure 15.3 : — Décomposition spinodale.

Toute fluctuation de composition a tendance à s'amplifier, puisque le gradient de concentration ainsi produit engendre un flux de même sens qui donc l'accroît (démixtion cohérente).

4. Il est important de noter que l'équation de Darken n'est valide que si l'équilibre thermodynamique est réalisé en tout point du système — sinon la vitesse v n'est pas calculable. Pour étudier plus précisément ce problème, un traitement plus détaillé est nécessaire, qui fait explicitement apparaître les 3 constituants du système : atomes A, atomes B et lacunes, ce dernier constituant n'étant pas conservatif.

15.3.2 SOURCES ET Puits DE LACUNES. POROSITÉ

Le flux de lacunes J_l n'est pas conservatif : il varie avec l'abscisse. Considérons un petit élément de volume dx , limité par deux plans parallèles au front de diffusion. La différence des flux entrant et sortant par unité de temps vaut

$$-\frac{\partial J_l^0}{\partial x} dx \quad (15.26)$$

On écrit donc une équation-bilan

$$-\frac{\partial J_l^0}{\partial x} + R_l = 0 \quad (15.27)$$

Avec la source de lacunes

$$R_l = \frac{\partial J_l^0}{\partial x} \quad (15.28)$$

Qui mesure le nombre de lacunes produites ($R_l > 0$) ou détruites ($R_l < 0$) par unité de volume et de temps (Fig. VI. 8). Les valeurs peuvent être telles que la concentration d'équilibre ne soit pas réalisée dans une partie du couple ($R_l < 0$ et grand en valeur absolue) les lacunes en sursaturation peuvent précipiter sous formes de pores, concurremment à leur annihilation sur les dislocations. Une zone de pores est effectivement observée dans de nombreux couples de diffusion. Elle est située du côté de l'élément le plus rapide (Fig. 15. 4).

Remarque : L'effet Kirkendall apporte la preuve directe que la diffusion procède par défauts ponctuels — lacunes ou interstitiels — et non par un mécanisme d'échange. Son importance pratique réside dans l'apparition d'une porosité, qui peut se manifester par exemple au cours du frittage d'un mélange de poudres A et B, d'où un gonflement — qui peut éventuellement compenser le retrait de frittage. La porosité Kirkendall peut être source de la dégradation de matériaux composites à fibres, au cas où une interdiffusion se produit entre fibres et matrice (ex. : fibres de bore dans une matrice métallique). Il faut alors établir une « barrière de diffusion » sous forme d'un revêtement adéquat des fibres. La porosité peut également apparaître à la suite de la vaporisation sélective d'un élément volatil ; exemple : la dézincification des laitons.

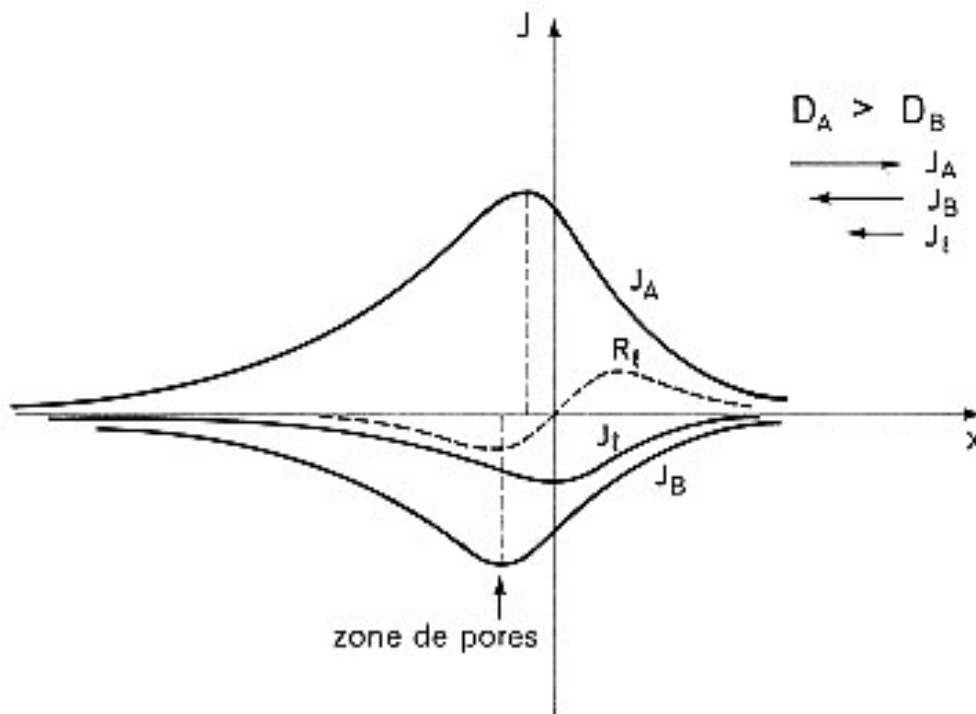


Figure 15.4 : Interdiffusion A/B avec $D_A > D_B$. Détermination du terme « source de lacunes ».

15.4 Diffusion chimique dans les composés.

Lorsqu'un composé présente des écarts à la composition stœchiométrique, il peut être le siège de processus de diffusion sous l'effet de gradient de composition (ou mieux de potentiel chimique). On parle alors de diffusion chimique.

Soit $A_{1-\delta}X$ la formule du composé, δ désigne l'écart à la stœchiométrie. On modifie la composition en surface (par ex. en variant la pression de vapeur de A ou de X) ; comment évolue le profil de concentration pour passer de la composition δ_1 à δ_2 . (Fig. 15.5)?

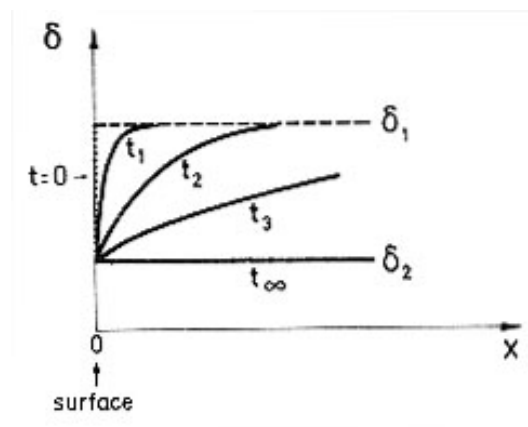


Figure 15.5 : — Diffusion chimique : évolution de la composition à partir de la surface d'un composé non stœchiométrique $A_{1-\delta}X$.

Puisqu'il s'agit d'une interdiffusion gaz/solide, dans le référentiel de l'échantillon :

$$J_A = -\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial x} = \tilde{D} n \frac{\partial \delta}{\partial x} \quad (15.29)$$

puisque $c_A = n(1 - \delta)$; n est le nombre de sites du sous-réseau A par unité volume. On introduit ainsi un coefficient de diffusion chimique \tilde{D} qui permet d'exprimer le flux proportionnel au gradient d'écart à la stœchiométrie.

Ce système est en fait équivalent à un système solide/solide :

$$A_{1-\delta_1} X / A_{1-\delta_2} X \quad (15.30)$$

la composition à l'interface restant constante $\bar{\delta} = \frac{1}{2}(\delta_1 + \delta_2)$.

L'équation de Darken (15.20) s'applique donc bien. Dans de nombreux cas, $D_{A^*} \gg D_{X^*}$, le gradient est limité au seul constituant A diffusant dans son propre sous-réseau, de sorte que :

$$\tilde{D} \approx N_X D_{A^*} \left[1 + \frac{\partial \log \gamma_X}{\partial \log N_X} \right] \quad (15.31)$$

$$= N_X D_{A^*} \frac{\partial (\mu_X / kT)}{\partial \log N_X}$$

Il faut prendre garde aux expressions des fractions molaires. Dans l'équation de Darken celles-ci sont égales au nombre d'atomes (ou d'ions) d'une espèce divisé par le nombre total d'atomes. Nombres d'atomes :

$$\begin{cases} n_{total} = (\text{nombre de sites d'un sous-réseau}) \cdot [1 + (1 - \delta)] \\ n_A = (\text{nombre de sites d'un sous-réseau}) \cdot (1 - \delta) \\ n_X = (\text{nombre de sites d'un sous-réseau}) \cdot 1 \end{cases}$$

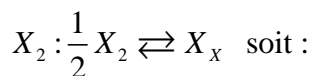
D'où pour les fractions atomiques qui figurent dans la relation de Darken

$$N_A = \frac{n_{sr}(1 - \delta)}{n_{sr}(1 + (1 - \delta))} = \frac{1 - \delta}{2 - \delta} \quad (15.32)$$

$$N_X = \frac{n_{sr}}{n_{sr}(1 + (1 - \delta))} = \frac{1}{2 - \delta}$$

avec n_{sr} = nombre de site d'un sous-réseau

Calculons le facteur thermodynamique. L'équilibre atmosphère/composé s'écrit, pour un gaz



$$d\mu_X = \frac{1}{2} kT \cdot d \log P_{X_2} \quad (15.33)$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} \frac{\partial \mu_X}{\partial \log N_X} &= \frac{1}{kT} \frac{\partial \mu_X}{\partial \log P_{X_2}} \cdot \frac{\partial \log P_{X_2}}{\partial \delta} \frac{\partial \delta}{\partial \log N_X} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial \log P_{X_2}}{\partial \delta} (2 - \delta) \end{aligned} \quad (15.34)$$

d'après (15.32) et (15.33). L'équation de Darken devient :

$$\tilde{D} = N_X D_{A^*} \frac{2 - \delta}{2} \frac{\partial \log P_{X_2}}{\partial \delta} \quad (15.35)$$

Soit :

$$\boxed{\tilde{D} = \frac{1}{2} D_{A^*} \cdot \frac{\partial \log P_{X_2}}{\partial \delta}} \quad (15.36)$$

Pour un composé $M_a X_b$, remplacer le facteur $1/2$ par $b/2a$.

Exemple : Oxyde de nickel $Ni_{1-\delta}O$, écarts à la stœchiométrie par lacunes de nickel α fois chargées négativement ($\alpha = 0, 1$ ou 2). On rappelle que :

$$\delta = [V_{Ni}] \propto P_{O_2}^m$$

$$m = \frac{1}{2(\alpha + 1)}$$

$$\frac{\partial \log \delta}{\partial \log P_{O_2}} = m$$

L'expression (15.36) devient :

$$\tilde{D} = \frac{1}{2} D_{Ni^*} \frac{1}{m\delta} \quad (15.37)$$

Mais $D_{Ni^*} / \delta = D_{Ni^*} / [V_{Ni}] = D_{V_{Ni}}$, coefficient de diffusion des lacunes, d'où

$$\boxed{\tilde{D} = \frac{1}{2} m D_V = (1 + \alpha) D_V} \quad (15.38)$$

Expression qui relie le coefficient de diffusion chimique au coefficient de diffusion des défauts, ici les lacunes de charge $-\alpha|e|$. La formule (15.38) se complique si la lacune peut posséder plusieurs états de charge dans le système considéré (α variable avec T et P_{O_2})