

16. Théorie phénoménologique de la diffusion

Dans le chapitre 10 la loi fondamentale de la diffusion (loi de Fick) a été introduite comme une donnée naturelle, en soulignant son analogie formelle avec d'autres lois physiques — et les termes de transport ont été ajoutés sans justification sur la nature de la force de transport. Bien que les modèles atomiques fondés sur le mouvement aléatoire des espèces diffusantes aient confirmé ces lois (Chap.11), il est intéressant d'examiner leurs bases de manière rigoureuse afin de pouvoir écrire les relations exactes correspondantes aux divers cas expérimentaux, suivant le nombre et la nature des constituants, les types de forces, etc... La diffusion étant par nature un processus irréversible, c'est la Thermodynamique des Processus Irréversibles (T.P.I.) qui permet d'aborder le problème dans toute sa généralité.

16.1 . Rappel de Thermodynamique des Processus Irréversibles (T.P.I).

La grandeur physique qui caractérise les processus irréversibles est la source d'entropie puisque, dans un système qui est le siège de transformations irréversibles, qu'il soit isolé ou ouvert, il y a production d'entropie :

$$dS = \frac{dQ}{T} + dS_{irr} \quad (16.1)$$

où dQ désigne l'échange de chaleur avec le milieu extérieur (thermostat), ou encore, t désignant le temps :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \sigma \quad (16.2)$$

avec $\sigma = \frac{dS_{irr}}{dt}$ est la source d'entropie et dS_e, la partie conservative. Dans l'hypothèse de l'équilibre local, on calcule σ par application de la relation de Gibbs à un petit volume de matière, et on écrit les lois de conservation $\partial c_i / \partial t = -div J_i$ pour les divers constituants matériels et pour l'énergie. L'entropie est décomposée en parties conservative et non conservative :

$$\frac{dS}{dt} = -div \vec{J}_s + \sigma \quad (16.3)$$

Le résultat fondamental de ce calcul est le suivant : la source d'entropie σ peut être mise sous la forme :

$$\sigma = \vec{J}_q \cdot \vec{X}_q + \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{X}_k \quad (16.4)$$

c'est-à-dire la somme de produits de flux \vec{J} par les forces \vec{X} correspondantes, avec :

\vec{J}_q : flux de chaleur

\vec{J}_k : flux de constituant k

\vec{X}_q : $\nabla(1/T)$ $\nabla \equiv$ gradient (vecteur)

\vec{X}_k : $\vec{F}_k / T - \nabla(\mu_k / T)$

où \vec{F}_k est la force extérieure appliquée au constituant k (champ électrique par ex.). On écrit encore :

$$\vec{X}_k = -\nabla(\tilde{\mu}_k / T) \quad (16.5)$$

avec le potentiel chimique généralisé $\tilde{\mu}_k$. Si \vec{F}_k dérive d'un potentiel électrique Φ , $\tilde{\mu}_k = \mu_k + q_k \Phi$: c'est le potentiel électrochimique (q_k charge électrique). Si toutes les forces \vec{X} sont nulles, $\sigma = 0$: il n'y a pas de processus irréversibles, donc les flux \vec{J} sont nuls. On exprime les flux en fonction des forces de manière à respecter cette condition, dans une formulation linéaire :

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^p L_{ik} \vec{X}_k + L_{iq} \vec{X}_q; \quad i, k = 1, 2, \dots, p \quad (16.6)$$

$$\vec{J}_q = \sum_{k=1}^p L_{qk} \vec{X}_k + L_{qq} \vec{X}_q$$

Les coefficients L_{ik} sont indépendants des forces, ils sont appelés coefficients phénoménologiques. Les coefficients diagonaux ont une signification physique simple (mobilité atomique, conductivité thermique...). Les coefficients non diagonaux sont reliés aux phénomènes d'interférence (thermotransport ou effet Soret, effet Thomson, effet Dufour,...). On démontre, sur la base du principe de microréversibilité, et si les flux et les forces sont calculés à partir de la source d'entropie, les relations d'Onsager :

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (16.7)$$

Dans un système en équilibre mécanique les forces doivent vérifier l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_{k=1}^p \rho_k (\nabla \tilde{\mu}_k)_T = 0 \quad (16.8)$$

d'où ρ_k est la concentration massique (par unité de volume) de l'espèce k. La source d'entropie peut alors s'écrire :

$$\sigma = \vec{J}_q \vec{X}_q + \sum_{k=1}^{p-1} \vec{J}_k \cdot (\vec{X}_k - \vec{X}_p) \quad (16.9)$$

d'où chaque flux exprimé en fonction de (p - 1) forces indépendantes :

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^{p-1} L_{ik} \cdot (\vec{X}_k - \vec{X}_p) \quad (16.10)$$

Tous les flux de matière sont définis par rapport à la vitesse barycentrique :

$$\vec{w} = \sum_k \frac{\rho_k \vec{v}_k}{\rho} \quad (16.11)$$

qui représente la vitesse moyenne (\vec{v}_k vitesse du constituant k dans le référentiel fixe R°). Il s'ensuit que les flux sont définis dans le référentiel R^ω par :

$$\vec{J}_k = \rho_k (\vec{v} - \vec{\omega}) \quad (16.12)$$

d'où

$$\sum_k \vec{J}_k = 0 \quad (16.13)$$

En général, les mesures sont effectuées dans le référentiel fixe R° , où les flux sont définis par

$$\vec{J}_k^0 = \rho_k \vec{v}_k = \vec{J}_k + \rho_k \vec{\omega} \quad (16.14)$$

Les flux J_k^0 ne sont pas indépendants.

16.2 Application de la T.P.I. à la diffusion dans les solides.

Le formalisme précédant ne s'applique pas sans quelques précautions. Il faut prendre en compte les défauts ponctuels. Il s'agit d'un constituant de masse nulle pour les lacunes. D'autre part lacunes et interstitiels diffèrent fondamentalement des espèces chimiques, puisqu'ils peuvent être créés ou annihilés localement.

Ces remarques conduisent à prendre pour référentiel dans lequel on exprime les flux \vec{J} , un référentiel lié non à la vitesse barycentrique moyenne, mais plutôt à la vitesse atomique moyenne: quantité accessible à l'expérience (marqueurs inertes par exemple). Pour un mécanisme purement lacunaire, auquel nous nous limiterons dans ce qui suit :

$$\vec{v} = \frac{n_l \vec{v}_l + \sum_{k=1}^p n_k \vec{v}_k}{n} \quad (16.15)$$

où \vec{v}_l et \vec{v}_k sont les vitesses moyennes des lacunes et des atomes k mesurées dans le référentiel fixe R° .

Le bilan entropique, fondé sur l'équation de Gibbs, conduit à

$$\sigma = \vec{J}_q \cdot \nabla(1/T) - \sum_{k=1}^p \vec{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\tilde{\mu}_k - \tilde{\mu}_l}{T} \right) - \frac{\mathfrak{R}_l \mu_l}{T} \quad (16.16)$$

On en déduit les relations phénoménologiques pour les grandeurs vectorielles et scalaires dans un système à p constituants matériels; les lacunes forment le (p +1)-ième, les flux sont exprimés en nombre de particules par unité d'aire et de temps :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{J}_k = L_{kq} \cdot \nabla(1/T) - \sum_{i=1}^p L_{ki} \cdot \nabla \left(\frac{\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_l}{T} \right) \\ \vec{J}_q = L_{qq} \cdot \nabla(1/T) - \sum_{i=1}^p L_{qi} \cdot \nabla \left(\frac{\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_l}{T} \right) \\ L_{ik} = L_{ki}; L_{qk} = L_{kq} \\ \mathfrak{R}_l = -\frac{\alpha \mu_l}{T} \\ \vec{J}_l = -\sum_{k=1}^p \vec{J}_k \end{array} \right. \quad (16.17)$$

16.3 Applications des équations phénoménologiques.

Les équations phénoménologiques sont très puissantes. Mais elles mènent vite à des expressions très lourdes, avec de nombreux coefficients phénoménologiques dont la signification physique n'apparaît pas toujours claire à première vue. Dans les pages suivantes, seuls quelques cas simples seront traités. Il revient aux théories et modèles statistiques (mouvement aléatoire) d'expliciter des expressions détaillées des coefficients L_{ij} en termes de caractéristiques élémentaires (concentrations de défauts, fréquences de saut, interactions avec les atomes de soluté...).

16.3.1. SYSTEMES CHIMIQUES TERNAIRES.

Dans la pratique on a affaire très souvent à des phénomènes d'interdiffusion dans des systèmes ternaires, ou n-aires ($n > 3$). Les équations phénoménologiques permettent de définir les coefficients de diffusion caractéristiques d'un tel système, qui peuvent être atteints expérimentalement.

DÉFINITION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION. — Appliquons les équations générales aux trois éléments chimiques, notés 1, 2, 3 et aux lacunes :

$$\begin{cases} \vec{J}_1 = -\frac{L_{11}}{T} \nabla(\mu_1 - \mu_l) - \frac{L_{12}}{T} \nabla(\mu_2 - \mu_l) - \frac{L_{13}}{T} \nabla(\mu_3 - \mu_l) \\ \vec{J}_2 = -\frac{L_{21}}{T} \nabla(\mu_1 - \mu_l) - \frac{L_{22}}{T} \nabla(\mu_2 - \mu_l) - \frac{L_{23}}{T} \nabla(\mu_3 - \mu_l) \\ \vec{J}_3 = -\frac{L_{31}}{T} \nabla(\mu_1 - \mu_l) - \frac{L_{32}}{T} \nabla(\mu_2 - \mu_l) - \frac{L_{33}}{T} \nabla(\mu_3 - \mu_l) \\ \vec{J}_l = -(\vec{J}_1 + \vec{J}_2 + \vec{J}_3) \end{cases} \quad (16.18)$$

Si les lacunes sont partout à l'équilibre, $\mu_l = 0$; la relation de Gibbs-Duhem devient:

$$n_1 \nabla \mu_1 + n_2 \nabla \mu_2 + n_3 \nabla \mu_3 = 0 \quad (16.19)$$

permet de réécrire les flux sous la forme :

$$\vec{J}_1 = -\frac{1}{T} \left[L_{11} - L_{13} \frac{n_1}{n_3} \right] \nabla \mu_1 - \frac{1}{T} \left[L_{12} - L_{13} \frac{n_2}{n_3} \right] \nabla \mu_2 \quad (16.20)$$

et les équations analogues pour \vec{J}_2 et \vec{J}_3 .

Les lacunes étant à l'équilibre, il n'y a que deux concentrations indépendantes, disons les fractions molaires N_1 , et N_2 , car :

$$\begin{aligned} N_3 &\approx 1 - (N_1 + N_2) \\ \text{et} & \\ N_l &\equiv N_l(T, N_1, N_2) \end{aligned} \quad (16.21)$$

donc

$$\nabla \mu_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \frac{\nabla n_1}{n} + \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} \frac{\nabla n_2}{n} \quad (16.22)$$

d'où

$$\begin{aligned} \vec{J}_1 = -\frac{1}{T} & \left\{ \left[L_{11} - L_{13} \frac{n_1}{n_3} \right] \frac{1}{n} \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} + \left[L_{12} - L_{13} \frac{n_2}{n_3} \right] \frac{1}{n} \frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} \right\} \nabla n_1 \\ & - \frac{1}{T} \left\{ \left[L_{11} - L_{13} \frac{n_1}{n_3} \right] \frac{1}{n} \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} + \left[L_{12} - L_{13} \frac{n_2}{n_3} \right] \frac{1}{n} \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right\} \nabla n_2 \end{aligned} \quad (16.23)$$

C'est-à-dire, avec les équations analogues pour les composants 2 et 3 et en notant les concentrations c_i , le système d'équations :

$$\begin{aligned} \vec{J}_1 &= -D_{11}^3 \nabla c_1 - D_{12}^3 \nabla c_2 \\ \vec{J}_2 &= -D_{21}^3 \nabla c_1 - D_{22}^3 \nabla c_2 \\ \vec{J}_3 &= -D_{31}^3 \nabla c_1 - D_{32}^3 \nabla c_2 \end{aligned} \quad (16.24)$$

On définit ainsi 6 coefficients de diffusion intrinsèques, en fonction des 9 coefficients phénoménologiques L_{ij} (dont 6 seulement sont indépendants d'après les relations d'Onsager) et des 4 dérivées $\partial \mu_i / \partial N_j$ ($i, j = 1, 2$). Ces 6 coefficients sont définis dans le référentiel mobile. En pratique, on mesure dans le référentiel fixe, 4 coefficients d'interdiffusion, définis par :

$$\begin{cases} J_1^0 = -\tilde{D}_{11}^3 \nabla c_1 - \tilde{D}_{12}^3 \nabla c_2 \\ J_2^0 = -\tilde{D}_{21}^3 \nabla c_1 - \tilde{D}_{22}^3 \nabla c_2 \\ J_3^0 = -J_2^0 - J_3^0 \end{cases} \quad (16.25)$$

$$\text{avec} \begin{cases} \tilde{D}_{ik}^3 = \tilde{D}_{ik}^3 - \tilde{D}_{i3}^3 \quad (i, k = 1, 2) \\ D_{12}^3 \neq D_{21}^3 \end{cases}$$

Dans une solution ternaire, seuls trois \tilde{D}_{ik}^3 sont indépendants (Kirkaldy).

La caractéristique la plus spectaculaire de la diffusion ternaire est la mise en évidence des «effets croisés». Les conditions expérimentales les plus adéquates sont données sur la figure 16.1. Dans le cas b, l'élément (1) est initialement à concentration constante. Les termes croisés dans l'expression des flux conduisent à une redistribution de cet élément sous l'effet de la diffusion des deux autres (Fig.16. 2): on peut observer ainsi un flux qui « remonte » le gradient de concentration (diffusion « uphill»), ce qui prouve bien que la force motrice n'est pas le gradient de concentration, mais le gradient de potentiel chimique. La déviation de la concentration c_1 de sa valeur initiale constante est une mesure des coefficients non diagonaux. Ces redistributions ont été observées pour des constituants substitutionnels et, plus souvent, interstitiels.

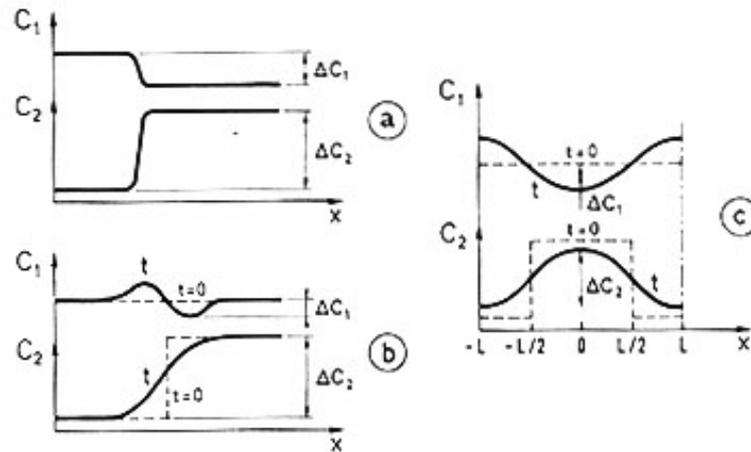


Figure 16.1: Trois types de couples de diffusion ternaire mettant en évidence la redistribution ΔC_1 du soluté 1 sous l'effet de la diffusion du soluté 2 (Kirkaldy et al., 1965)

a) état quasi stationnaire pour 1

b) schéma de Darken (soluté 1 initialement homogène)

c) sandwich (couple d'épaisseur finie, ou empilement de couples)

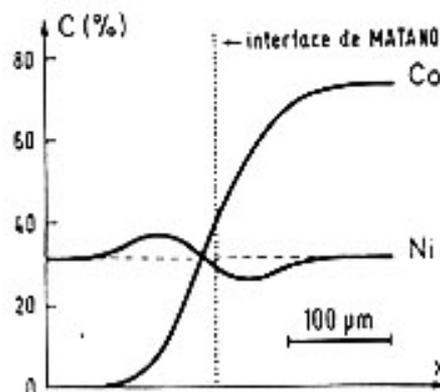


Figure 16.2: -Redistribution du nickel par diffusion remontante dans un couple du système Fe-Ni-Co à concentration initiale en nickel constante. Recuit 72 h à 1135 °C. D'après Sabatier et Vignes (1907).

Lorsque des phases intermédiaires apparaissent, le chemin de diffusion (courbe de diffusion $f(N_1, N_2, N_3)$ dans le diagramme ternaire) peut être très éloigné d'une ligne droite joignant les compositions de départ (Fig.16.3). En outre, les interfaces entre phases ne sont pas toujours planes. La stabilité de l'interface est un problème thermodynamique général, tout à fait analogue formellement à celui que l'on rencontre dans un système binaire non isotherme (dans un binaire isotherme les interfaces doivent être planes). Si le chemin de diffusion traverse un domaine biphasé du diagramme d'équilibre (on parle alors de chemin virtuel), il existe dans le couple de diffusion une (ou des) zone(s) en sursaturation en un élément (Fig. 16.4 a). Suivant les cas on observera des îlots ou des précipités isolés d'une seconde phase (c'est-à-dire une vraie zone biphasée), ou bien des précipités non isolés (c'est-à-dire une interface non plane) (Fig.16.4b). Un problème semblable se rencontre avec l'oxydation d'un

alliage binaire. Mais il n'existe pas de méthode simple pour prévoir ce « chemin de diffusion virtuel » $f(N_1, N_2, N_3)$ dans le triangle 123 représentatif de l'équilibre à la température T du système ternaire 1,2,3.

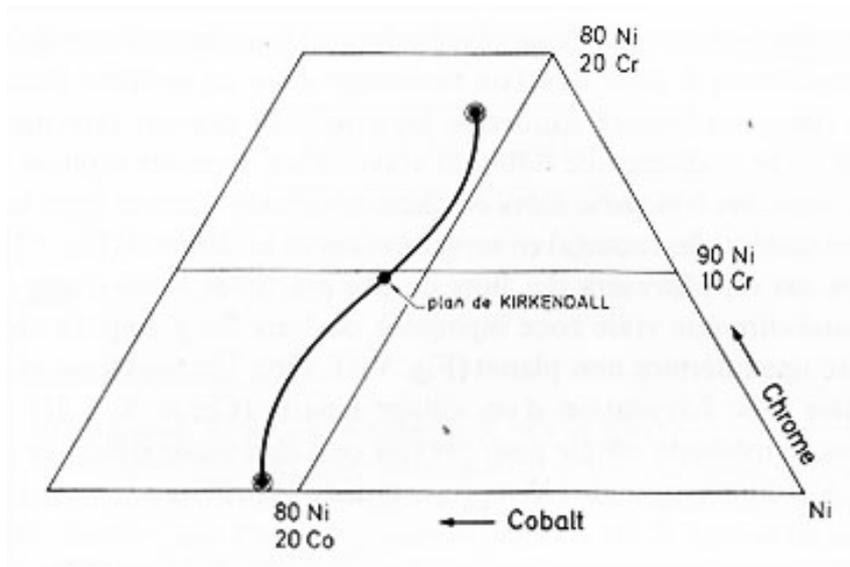


Figure 16.3 : — Invariance du chemin de diffusion au cours du temps. Système Ni-Cr-Co, recuit de 72 h et 450 h à 1300 °C. Le chemin de diffusion est une ligne stationnaire; la transformation de Boltzmann $\lambda = x/\sqrt{t}$ peut s'appliquer. (•) Composition des alliages de départ. D'après V.Leroy (1966).

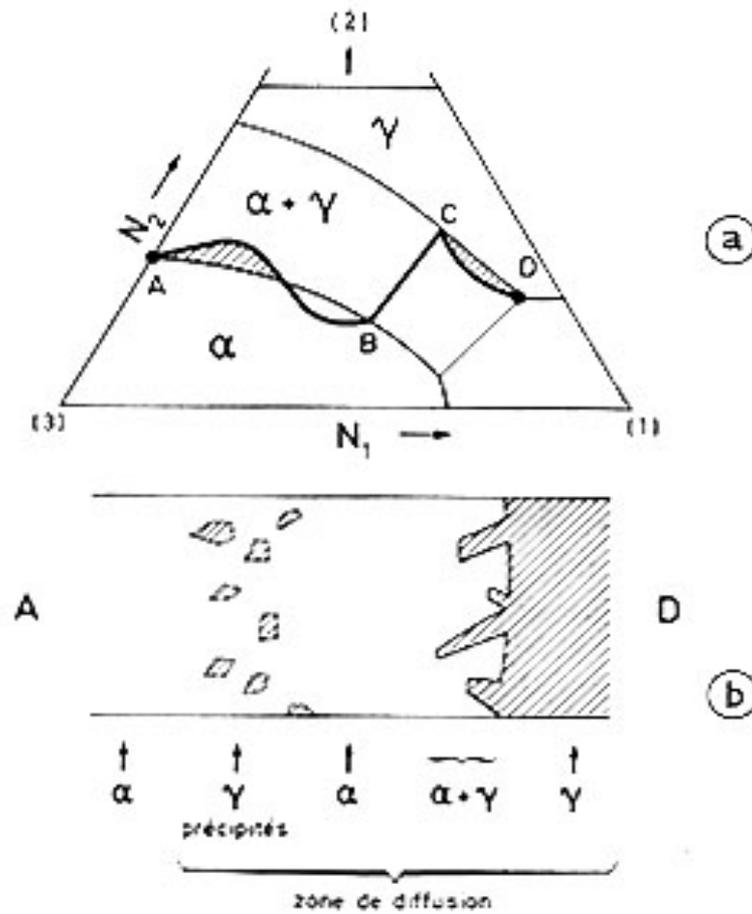


Figure 16.4 :

a) Section isotherme d'un diagramme ternaire. Chemin de diffusion virtuel ABCD. A, D, compositions des alliages de départ (couple A/D) ; BC – conode (équilibre α/γ) ; en hachuré : zone en sursaturation.

b) D'après le schéma a, on s'attend à une zone a contenant des précipités γ pour les concentrations voisines de A, et à une interface irrégulière pour les concentrations voisines de D.

Kirkaldy et Fedak (1962).