

Chapitre III: La Diffusion

Pourquoi étudier la diffusion ?

L'application d'un traitement thermique aux matériaux de tous types afin d'en améliorer les propriétés est une pratique très répandue. Les phénomènes se produisant au cours d'un traitement thermique sont presque toujours associés à une diffusion atomique. L'objet visé est généralement une augmentation de la vitesse de diffusion, mais il arrive parfois qu'il soit nécessaire de la réduire. Il est souvent possible de prédéterminer la durée et la température d'un traitement thermique, ainsi que les vitesses de refroidissement à l'aide de certains modèles mathématiques de diffusion et des constantes de diffusion appropriées.

III.1 Introduction

Un grand nombre de réactions et de processus importants dans le traitement des matériaux reposent sur un transfert de masse s'effectuant soit à l'intérieur d'un solide particulier (généralement au niveau microscopique). Soit à partir d'un liquide, d'un gaz ou d'une phase solide. Le transfert s'accomplit toujours par diffusion, terme qui désigne le déplacement d'un matériau sous forme de mouvements atomiques. Le présent chapitre décrit les mécanismes atomiques qui président à la diffusion, les modèles mathématiques de la diffusion ainsi que l'incidence de la température et des espèces diffusantes sur la vitesse de diffusion.

On peut illustrer le phénomène de la diffusion au moyen d'un couple de diffusion, qui s'obtient avec deux barres faites de métaux différents qu'on accole étroitement l'une à l'autre. **La figure 1** offre l'exemple d'une barre de cuivre et d'une barre de nickel accolées ainsi qu'une représentation schématique de la position et de la concentration des atomes situés des deux côtés de l'interface. Ce couple de diffusion est chauffé assez longtemps à température élevée (mais inférieure au point de fusion des deux métaux). Puis il est refroidi à la température ambiante. L'analyse chimique révèle que le résultat est analogue à ce que montre **la figure 2**, c'est-à-dire que le cuivre pur et le nickel pur se retrouvent aux deux extrémités du couple de diffusion et sont séparés par une région alliée. La concentration respective de chaque métal varie selon la position, comme l'indique **la figure 2c**. Il s'avère ainsi que des atomes de cuivre ont migré ou diffusé dans le nickel et que des atomes de nickel ont diffusé dans le cuivre. Un tel phénomène, où des atomes d'un métal diffusent dans un autre métal, porte le nom d'interdiffusion ou de diffusion d'impuretés.

Figure1 : a) Couple de diffusion cuivre – nickel avant un traitement thermique à température élevée.

b) Représentation schématique de la position des atomes de Cu et de Ni au sein du couple de diffusion.

c) Concentration du cuivre et du nickel en fonction de la position des deux cotés du système.

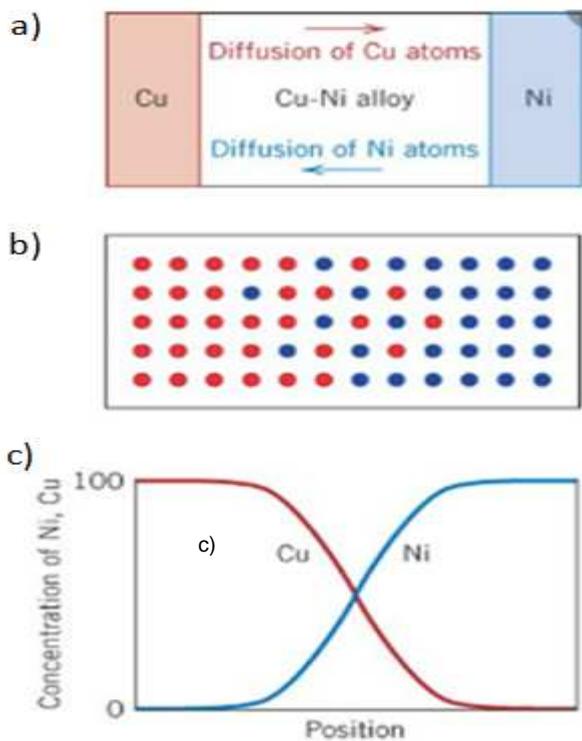
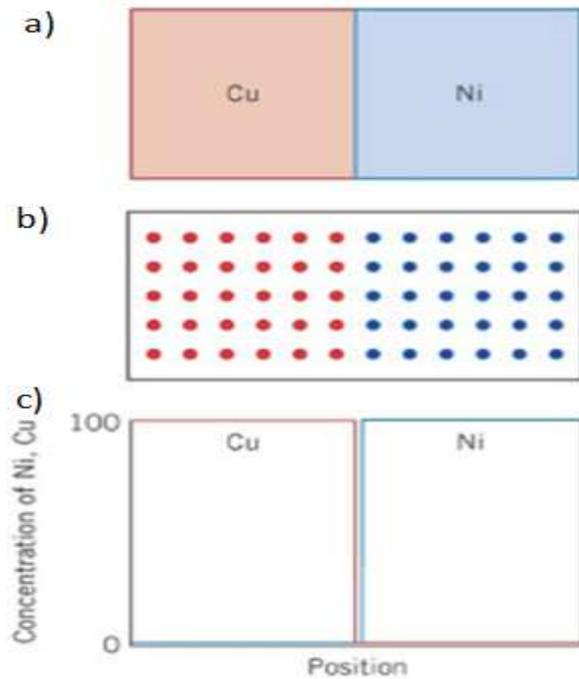


Figure 2 : a) Couple de diffusion cuivre-nickel après un traitement thermique à température élevée, ou est visible la zone de diffusion alliée.

b) Représentation schématique de la position des atomes de Cu et de Ni au sein du couple de diffusion.

c) Concentration du cuivre et du nickel en fonction de la position des deux cotés du couple

III.2. La diffusion chimique

L'activation dans les processus métallurgique: le mouvement des atomes dans les solutions solides mène à un réarrangement continu intérieur des atomes. Chaque nouveau réarrangement correspond à un état plus stable de la solution solide. Avec l'augmentation de la température, les atomes vibrent avec des fréquences plus grandes dans les différentes directions et avec des amplitudes variant continuellement. Pour qu'un atome passe d'une position du réseau cristallin (état d'équilibre initial) à une autre position (état d'équilibre final), il doit avoir une énergie suffisante pour franchir une barrière énergétique (**Fig. 3**).

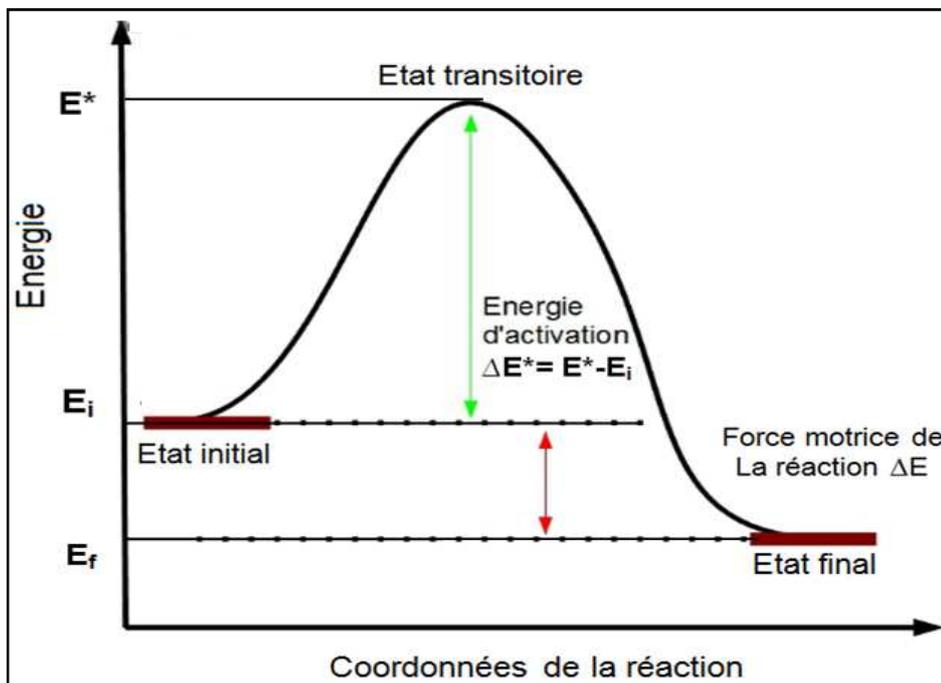
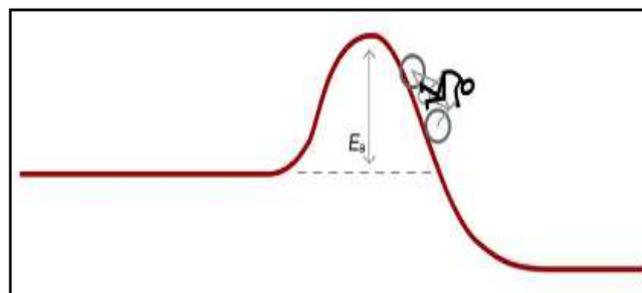


Figure 3 : Variation de l'énergie d'un atome au cours d'une transition



Analogie : il faut avoir assez d'énergie pour surmonter «la montagne», sinon, la réaction ne va pas se compléter.

Un atome doit avoir une énergie supplémentaire ΔE^* par rapport à l'énergie moyenne E_i pour pouvoir passer de l'état initial à l'état final qui correspond à l'énergie E_f . La force motrice de la réaction est la différence d'énergie ($E_f - E_i$) qui est négative. A l'énergie E^* correspond l'état transitoire. Lorsqu'un atome possède l'énergie E^* , soit il retourne à sa position initiale ou bien il passe à la position initiale ou bien il passe à la position finale en diminuant son énergie.

Pour une température donnée, seuls quelques atomes possèdent l'énergie suffisante E^* et peuvent passer de l'état initial à l'état final. Plus la température augmente et plus le nombre d'atomes qui peuvent avoir l'énergie d'activation nécessaire E^* pour participer à la réaction (dans notre cas le saut de l'état initial à l'état final) augmente.

III. 3. Mécanisme de diffusion

A l'échelle atomique, la diffusion consiste simplement en une migration graduelle d'atome passant d'un point du réseau à un autre. En réalité, les atomes d'un matériau solide sont constamment en mouvement et changent rapidement de position. Le déplacement d'un atome est possible à deux conditions : un site adjacent doit être vide et l'atome doit avoir une énergie suffisante pour briser ses liaisons avec les atomes voisins et produire une déformation du réseau cristallin lors du déplacement. A une température donnée, une petite partie de tous les atomes sont susceptibles d'effectuer un mouvement de diffusion grâce à l'ampleur de leur énergie de vibration, et leur nombre augmentera avec la température. Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de ce mouvement atomique, dont deux s'appliquent à la majorité des cas de diffusion dans un métal.

a) Diffusion lacunaire :

Dans ce type de diffusion, un atome quitte sa position habituelle dans le réseau et occupe un position vacante adjacente, également appelée lacune, comme l'illustre **la figure 3**.

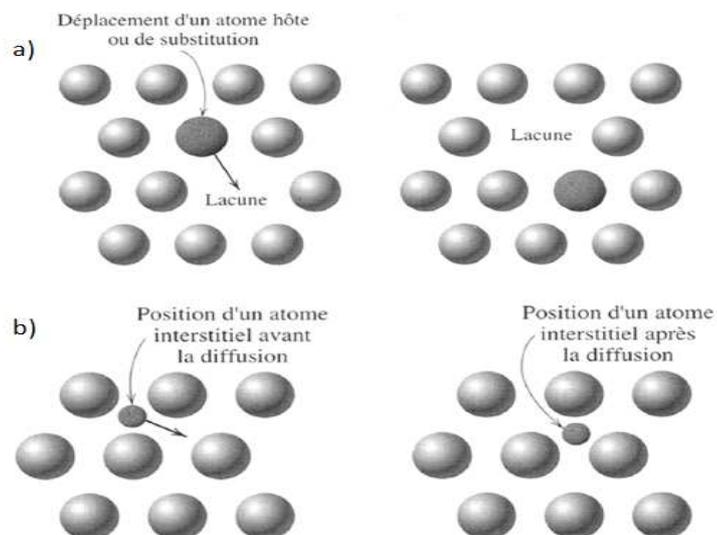


Figure 3 : Représentation schématique
a) d'une diffusion lacunaire
b) d'une diffusion interstitielle.

Le déplacement en question porte ici le nom de diffusion lacunaire et il n'est évidemment possible que dans un réseau présentant des lacunes. L'ampleur de la diffusion lacunaire est fonction du nombre de lacune, qui peut être élevé dans certains métaux chauffés à haute température. Puisque les atomes diffusants et les lacunes permutent, la diffusion des atomes dans une direction correspond au déplacement des lacunes dans la direction opposée. L'autodiffusion et l'interdiffusion relèvent de la diffusion lacunaire mais, dans le cas de l'interdiffusion, les atomes d'impuretés se substituent aux atomes hôtes.

b) Diffusion interstitielle :

Ce deuxième type de diffusion se caractérise par le fait que les atomes passent d'une position interstitielle donnée à une position interstitielle adjacente qui est vide. C'est ce qui se produit dans le cas de l'interdiffusion d'impuretés telles que l'hydrogène, le carbone l'azote et l'oxygène, dont la petite taille des atomes leur permet d'occuper les positions interstitielle. Les atomes hôtes et les atomes d'impuretés de substitution forment rarement des vides interstitiels, ce qui explique qu'ils ne diffusent généralement pas de cette façon. Ce type de diffusion porte le nom de diffusion interstitielle (**Fig. 3b**).

Dans la plupart des alliages métalliques, la diffusion interstitielle s'effectue beaucoup plus rapidement que la diffusion lacunaire, car les atomes interstitiels sont plus petit et par conséquent, plus mobiles. De plus, le fait que les sites interstitiels vides soient plus nombreux que les lacunes confère à la diffusion interstitielle une probabilité supérieure à celle de la diffusion lacunaire.

III.4. Diffusion en régime stationnaire

La diffusion est un processus lié au temps, ce qui signifie, en termes macroscopiques, que la quantité d'un élément qui se déplace au sein d'un autre est fonction du temps. Il est souvent nécessaire de connaître la vitesse de la diffusion, c'est-à-dire la vitesse du déplacement de masse. Cette vitesse s'exprime fréquemment sous la forme d'un flux de diffusion (J), correspondant à la masse (ou encore au nombre d'atomes) M qui diffuse perpendiculairement à l'unité de surface d'une section d'un solide par unité de temps. Elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$J = \frac{M}{St} \quad \text{éq. 1}$$

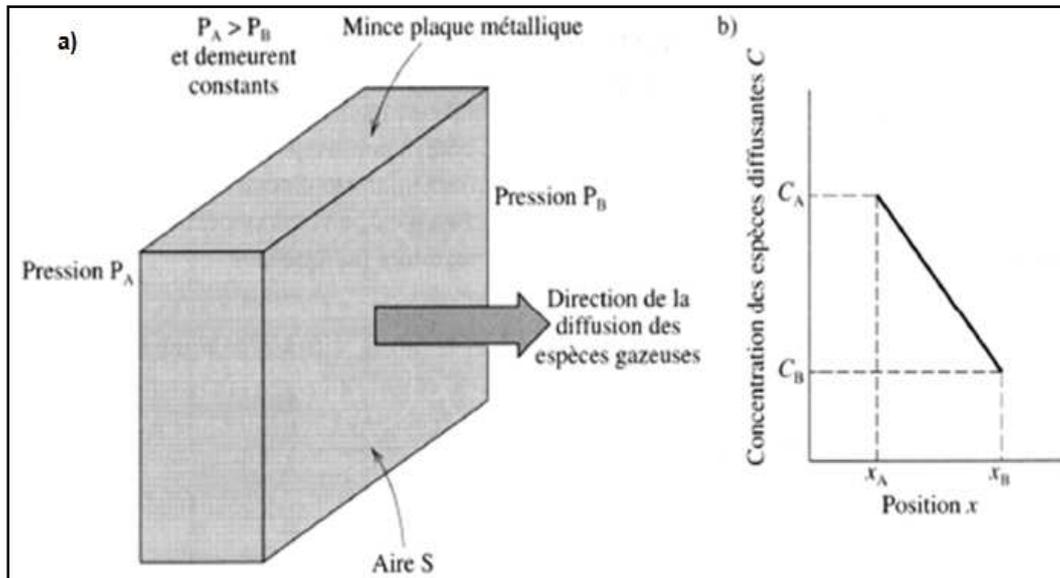
Ou S est l'aire de la section dans laquelle la diffusion se produit et t est la durée de la diffusion. Cette équation peut aussi prendre une forme différentielle :

$$J = \frac{1}{S} \frac{dM}{dt} \quad \text{éq. 2}$$

Les unités utilisées pour J sont le kilogramme ou le nombre d'atomes par mètre carré par seconde $Kg/m^2.s$ ou $atomes/m^2.s$.

Lorsque le flux de diffusion ne varie pas avec le temps, il est dans un état dit stationnaire. Parmi les exemples Courants de diffusion en régime stationnaire, on retrouve la diffusion des atomes d'un gaz dans une plaque de métal ou la concentration (ou la

pression) des espèces diffusantes demeure constante sur les deux surface de la plaque, ce qu'illustre **la figure 4**.



Figure

4 : a) Diffusion en régime stationnaire dans une plaque mince.
b) Profil de concentration linéaire correspondant à la diffusion illustrée en a)

Lorsqu'on indique sur un graphique les différentes valeurs de la concentration C en fonction de la position (ou de la distance) dans un solide x , il en résulte une courbe appelée profil de concentration, et la pente relevée en tout point de cette courbe porte le nom de gradient de concentration :

$$\text{gradient de concentration} = \frac{dC}{dx} \quad \text{éq. 3}$$

Dans le cas présent, le profil de concentration est présumé être linéaire, comme le montre **la figure 4b**.

$$\text{gradient de concentration} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad \text{éq. 4}$$

Dans certain problèmes de diffusion, il est pratique d'exprimer la concentration en masse des espèces diffusantes par unité de volume du solide (Kg/m^3 ou g/cm^3). La relation mathématique propre à la diffusion en régime stationnaire dans une seule direction (x) est relativement simple, puisque le flux est proportionnel au gradient de concentration selon l'équation suivante :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{éq. 5}$$

La constante de proportionnalité D est appelée coefficient de diffusion et s'exprime en mètres carrés par seconde. Le signe négatif présent dans cette équation indique que la diffusion est orientée vers le bas du gradient de concentration, c'est-à-dire d'une concentration plus élevée vers une concentration plus faible. L'équation 5 est aussi connue sous le nom de première **loi de Fick**.

III.5. Diffusion en régime non stationnaire

En pratique, la diffusion est généralement non stationnaire. En effet, le flux de diffusion et le gradient de concentration varient en fonction du temps en un point précis d'un solide, et il en résulte une accumulation ou une diminution nette de l'espèce diffusante. C'est ce que montre **la figure 5**, où apparaissent les profils de concentration correspondant à trois temps différents. Lorsqu'il s'agit d'une diffusion en régime non stationnaire ou transitoire, il n'est plus indiqué d'utiliser l'équation 5 et il faut plutôt recourir à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{éq. 6}$$

Cette équation représente la seconde **loi de Fick**. Lorsque le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration (ce qui doit être vérifié pour toute diffusion). L'équation 6 est simplifiée ainsi :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{éq. 7}$$

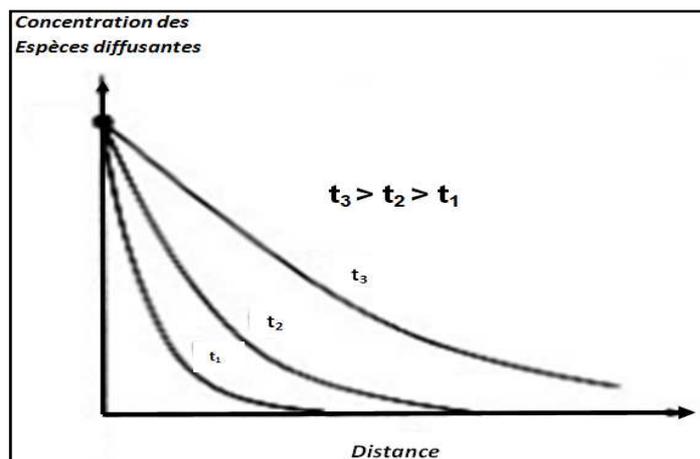


Figure 5 : Profils de concentration établis à trois temps différents t_1 , t_2 et t_3 dans le cas d'une diffusion en régime non stationnaire

III.6. Facteur influant sur la diffusion

a) Espèces diffusantes :

La valeur du coefficient de diffusion D donne un aperçu de la vitesse de diffusion des atomes. Le tableau ci-dessous regroupe les coefficients, tant en ce qui concerne l'autodiffusion que l'interdiffusion, de plusieurs systèmes métalliques.

Matériau	D_0 (m ² /s)	Q_d KJ/mol
Métaux c.c		
Tungstène	$5.0 \cdot 10^{-4}$	585
Molybdène	$5.0 \cdot 10^{-5}$	405
Tantalium	$1.2 \cdot 10^{-5}$	413
Fer alpha	$2.0 \cdot 10^{-4}$	251
Métaux hexagonaux		
Zinc	$1.3 \cdot 10^{-5}$	91.7
Magnésium	$1.0 \cdot 10^{-4}$	17.5
Titane	$8.6 \cdot 10^{-10}$	9.3
Métaux c.f.c		
Cuivre	$2.0 \cdot 10^{-5}$	17.5
Aluminium	$1.7 \cdot 10^{-4}$	18.3
Plomb	$1.4 \cdot 10^{-4}$	21.8
Fer gamma	$1.8 \cdot 10^{-5}$	17.9
Diffusion interstitielle dans le fer		
C dans le fer alpha	$2.0 \cdot 10^{-6}$	84
C dans le fer gamma	$2.3 \cdot 10^{-5}$	147
N dans le fer alpha	$3.0 \cdot 10^{-7}$	76
N dans le fer gamma	$9.1 \cdot 10^{-5}$	168
H dans le fer alpha	$1.0 \cdot 10^{-7}$	14

Les espèces diffusantes et le matériau hôte ont une incidence sur le coefficient de diffusion. Par exemple, l'autodiffusion dans le fer- α et l'interdiffusion du carbone dans le fer- α à 500°C es caractérisent par des valeurs très différentes, qui sont respectivement de $3,0 \cdot 10^{-21}$ et de $2,4 \cdot 10^{-12}$ m²/s. cette comparaison révèle également le contraste marqué entre la vitesse de diffusion lacunaire et la vitesse de diffusion interstitielle. L'autodiffusion procède selon un mécanisme lacunaire, tandis que la diffusion du carbone dans le fer est plutôt de nature interstitielle.

b) Température :

La température exerce une influence très prononcée sur le coefficient et la vitesse de diffusion. Ainsi, dans le cas de l'autodiffusion du fer dans le Fe- α , le coefficient de diffusion devient environ 106 fois plus élevé, passant de $3,0 \cdot 10^{-21}$ et de $1,8 \cdot 10^{-15}$ m²/s, lorsque la température augmente de 500°C à 900°C. Le rapport entre la température et le coefficient de diffusion s'établit conformément à l'équation suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad \text{éq. 8}$$

Où : D_0 = facteur préexponentiel indépendant de la température (m^2/s),

Q_d = énergie d'activation de la diffusion (J/mol , cal/mol ou $eV/atome$),

R = constante universelle des gaz ($8,31 J/mol.K$ ou $8,62 \times 10^{-5} eV/atome.K$),

T = température absolue (K).

L'énergie d'activation renvoie à la quantité d'énergie nécessaire pour obtenir la diffusion d'une mole d'atomes. Lorsque l'énergie d'activation a une valeur élevée, le coefficient de diffusion devient relativement plus faible le tableau ci-dessus contient un de valeurs de D_0 et Q_d pour plusieurs système de diffusion.

Résumé

La diffusion à l'état solide constitue un moyen de déplacement massique au sein des matériaux solides par mouvement atomiques graduel. Le terme «autodiffusion» désigne la migration des atomes hôtes, alors que le terme «interdiffusion» renvoie au déplacement des atomes d'impuretés. Deux mécanismes ont été identifiés : la diffusion lacunaire et la diffusion interstitielles. Dans un métal hôte donné, les espèces atomiques interstitielles diffusent plus rapidement, en général.

En matière de diffusion en régime stationnaire, le profil de concentration des espèces diffusantes et fonction du temps, et la vitesse (ou le flux) de diffusion est proportionnelle à l'opposé du gradient de concentration en vertu de la première loi de Fick. Le modèle mathématique pour la diffusion en régime non stationnaire de la seconde loi de Fick et prend la forme d'une équation aux dérivées partielles. L'ampleur du coefficient de diffusion donne un aperçu de la vitesse du déplacement atomique et augmente de façon exponentielle avec l'élévation de la température