

Faculté Polydisciplinaire

Khouribga

Département de la Matière Physique-Chimie

Master Matière et Rayonnement

Défauts et Diffusion dans les Solides

Contenu

- ☐ **Théorie continue de la diffusion (lois de Fick)**
- ☐ **Solution de l'équation de diffusion (stationnaire, instationnaire, film mince, transformation de Laplace).**
- ☐ **Théorie de la marche aléatoire et sauts atomiques (relation d'Einstein, diffusion sur réseau...).**
- ☐ **Défauts ponctuels dans les solides (lacunes, interstitiels, alliages binaires substitutionnels et interstitiels, Fränkel, Schottky).**
- ☐ **Mécanismes de diffusion (lacunaire, interstitiel, collectif, lacune-interstitiel).**
- ☐ **Corrélation dans les solides (autodiffusion, diffusion de soluté).**
- ☐ **Effet de la température et de la pression sur la diffusion (Arrhenius, énergie d'activation, volume d'activation).**

Chapitre 1

Théorie continue de la diffusion (lois de Fick)

Historique

La science de la diffusion est basée sur plusieurs pierres angulaires :

(i) Adolf Fick (allemand) : La théorie du continuum de la diffusion, inspiré par des expériences sur la diffusion dans les gaz et du sel dans l'eau réalisées par Thomas Graham en Ecosse.

(ii) Robert Brown (écossais): Le mouvement brownien. Il a observé de petites particules en suspension dans l'eau migrant de manière erratique.

(iii) Albert Einstein : a interprété ce phénomène. La «danse» décrite par Brown était une marche aléatoire conduite par les collisions entre les particules et les molécules d'eau.

(iv) Jakov Frenkel et Walter Schottky (expériences de Max von Laue) : La description atomistique de la diffusion à l'état solide. Les défauts ponctuels jouent un rôle important dans les propriétés des substances cristallines, notamment celles qui contrôlent la diffusion et les nombreuses propriétés qui en découlent.

Historique...

- **Etablissement de la loi de diffusion:**

- Les premières études expérimentales → Thomas Graham (1805-1869).
- *Loi de Graham*: «La diffusion ou le mélange spontané de deux gaz est effectué par un échange en position de volumes infiniment petits des gaz, dont les volumes ne sont pas égaux». Le point crucial du travail de Graham sur la diffusion dans les gaz était qu'il pouvait être compris par la théorie cinétique des gaz développée par Maxwell et Clausius peu de temps après.
- Le travail de Graham a stimulé Fick à développer un cadre mathématique pour décrire les phénomènes de diffusion (analogie avec la loi de Fourier de la conduction).
- De nos jours, nous appellerions sa théorie une approche de «réponse linéaire».
- La contribution vitale de Fick → définir le coefficient de diffusion et le mesurer
- Les solutions mathématiques des équations de Fick → Jozef Stephan et Franz Neumann → les premiers à reconnaître l'importance des conditions aux limites.

Historique...

William Chanler Roberts-Austen (1843-1902) - découverte de la diffusion à l'état solide:

- Roberts-Austen a perfectionné la technique de mesure à hautes températures (thermocouples à base de platine de Le Chatelier) et a étudié la diffusion de l'or, du platine et du rhodium dans le plomb liquide; d'or, d'argent et de plomb dans l'étain liquide; et de l'or dans le bismuth.
- Ces solvants ont été sélectionnés en raison de leurs températures de fusion relativement basses.
- Les échantillons solidifiés ont été sectionnés et les espèces diffusées ont été déterminées dans chaque section en utilisant les techniques de dosage de haute précision développées pour être utilisées dans la Monnaie.
- Plus important encore, Roberts-Austen a également appliqué ces techniques à l'étude de la diffusion de l'or dans le plomb solide.
- C'est intéressant d'observer que les valeurs du coefficient de diffusion de l'or dans le plomb rapportées par lui sont très proches de celles déterminées par les techniques modernes utilisant des isotopes radioactifs. Le choix du système d'or en plomb a été vraiment chanceux. De nos jours, nous savons que la diffusion des métaux nobles dans le plomb est exceptionnellement rapide par rapport à la plupart des autres processus de diffusion dans les solides.

Historique...

Loi d'Arrhenius de la diffusion à l'état solide (effet de T° sur D)

L'omission la plus surprenante dans le travail de Roberts-Austen est toute discussion de la dépendance en fonction de la température du coefficient de diffusion.

Historiquement, la dépendance à la température des vitesses de réaction, des diffusivités, etc., maintenant généralement appelée «loi d'Arrhenius», tient son nom du scientifique suédois Svante August Arrhenius (1859-1927).

Mouvement brownien

➤ Le phénomène de mouvement irrégulier de petites particules en suspension dans un liquide a été découvert par le scientifique écossais Robert Brown (1773-1858).

➤ Il a écrit: «... En examinant la forme de ces particules immergées dans l'eau, j'ai observé beaucoup d'entre elles très évidemment en mouvement ... Ces mouvements étaient tels qu'ils me satisfaisaient, après de fréquentes observations répétées, qu'ils ne provenaient ni des courants dans le fluide, ni de son évaporation progressive, mais appartenaient à la particule elle-même. Le mouvement inhérent et incessant des petites particules est aujourd'hui appelé mouvement brownien en l'honneur de Robert Brown.

Historique...

- **Théorie d'Einstein et de Smoluchowski du mouvement brownien:**

Entre 1829 et 1900, peu de progrès ont été réalisés dans la compréhension du mouvement brownien: les principales études de cette période se sont concentrées sur les vitesses des particules.

Ce n'est qu'après le travail d'Einstein et de Smoluchowski qu'on a compris que la vitesse n'est pas une chose utile à mesurer dans ce contexte.

Einstein fut le premier à comprendre que la quantité de base n'est pas la vitesse mais le déplacement quadratique moyen des particules. Il a relié le déplacement du carré moyen au coefficient de diffusion.

Smoluchowski étudia plus tard le mouvement brownien des particules sous l'influence d'une force externe. Les voies scientifiques d'Einstein et de Smoluchowski se sont à nouveau croisées, quand tous deux ont étudié l'opalescence critique (diffusion de la lumière près de l'état critique d'un fluide)

Historique...

Les solides cristallins et les défauts atomiques:

- La physique de l'état solide est née lorsque Max von Laue (1879-1960) a détecté la diffraction des rayons X sur les cristaux → la matière solide se présente dans des arrangements périodiques 3D des atomes. (Nobel de physique en 1914).
- Cependant, la diffusion à l'état solide et de nombreuses autres propriétés nécessitent des écarts par rapport à l'idéalité. Le physicien russe Jakov Il'ich Frenkel (1894-1952) → désordre dans la physique des solides. Il a suggéré que l'agitation thermique provoque des transitions d'atomes de leurs sites de réseau réguliers dans des positions interstitielles laissant derrière des lacunes de réseau.
- Ce type de trouble est maintenant appelé défauts de Frenkel : paires de sites vacants (lacunes) et d'atomes de réseau sur les sites interstitiels (auto-interstitiels).
- Quelques années plus tard, Wagner et Schottky ont généralisé le concept de désordre dans les composés binaires en considérant l'apparition de lacunes, d'auto-interstitiels et de défauts anti-sites.

Historique...

Effet Kirkendall

- Une autre pierre angulaire de la diffusion à l'état solide provient du travail d'Ernest Kirkendall (1914-2005).
- Dans les années 1940, la croyance répandue selon laquelle la diffusion atomique dans les métaux se fait par des mécanismes d'échange direct ou d'anneau est encore répandue → cela suggère que dans les alliages binaires, les deux composants doivent avoir le même coefficient d'auto-diffusion.
- Kirkendall et ses collègues ont observé l'inégalité de la diffusion du cuivre et du zinc lors de l'interdiffusion entre le laiton et le cuivre, puisque l'interface entre les deux phases différentes se déplace.
- La direction du courant massique était telle que l'on pouvait s'attendre à ce que le zinc diffuse dans le laiton plus rapidement que le cuivre.
- Le mouvement des marqueurs inertes placés à l'interface initiale d'un couple de diffusion s'appelle maintenant l'effet Kirkendall.

Historique...

Thermodynamique des processus irréversibles (Le norvégien (prix Nobel de chimie en 1968) Lars Onsager) :

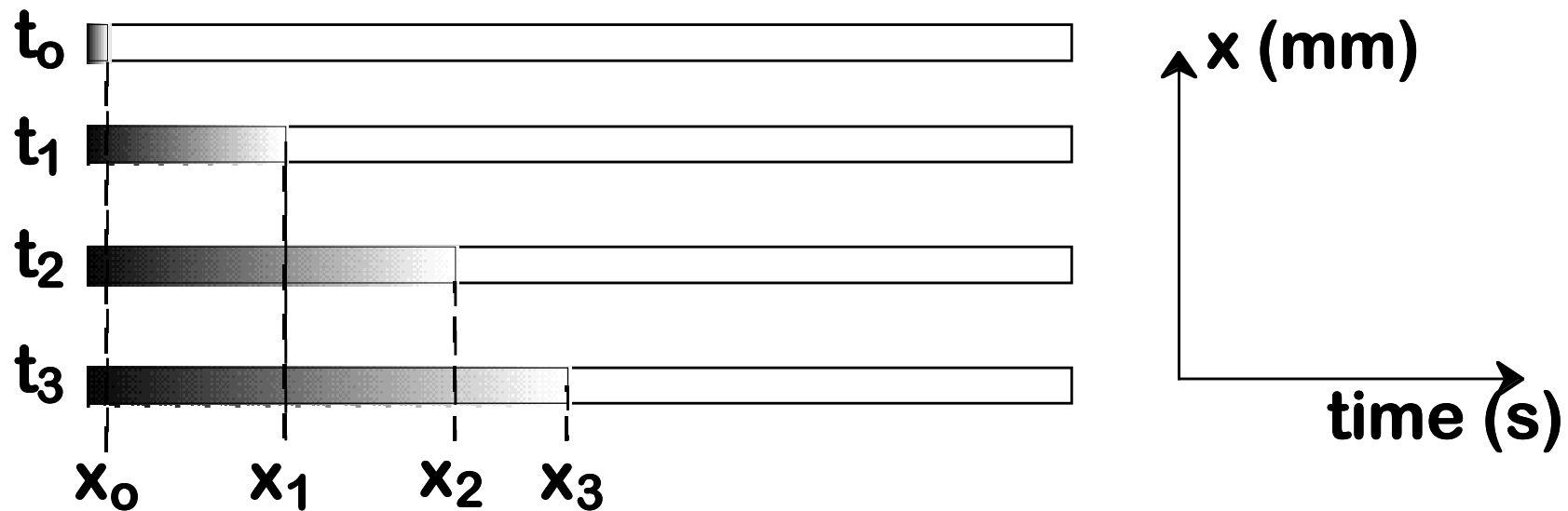
Son travail a eu un grand impact sur la «thermodynamique des processus irréversibles». La matrice des coefficients phénoménologiques, qui relie les flux et les forces généralisées de la théorie des transports, est symétrique. Les termes non diagonaux de la matrice d'Onsager comprennent également des phénomènes croisés.

Diffusion dans les joints de grains:

En 1950, le fait que la diffusion des joints de grains existe avait été bien documenté par des images autoradiographiques. Fisher a publié son document maintenant classique présentant le premier modèle théorique de diffusion de joints de grain en 1951. Cet article pionnier, combiné au travail expérimental simultané de Hoffman et Turnbull (1915-2007), a initié tout le domaine des études quantitatives de la diffusion des joints de grains dans les solides. De nos jours, la diffusion aux joints de grains est reconnue comme un phénomène de transport d'un grand intérêt fondamental et d'une importance technique dans les polycristaux et en particulier dans les nanomatériaux.

DIFFUSION

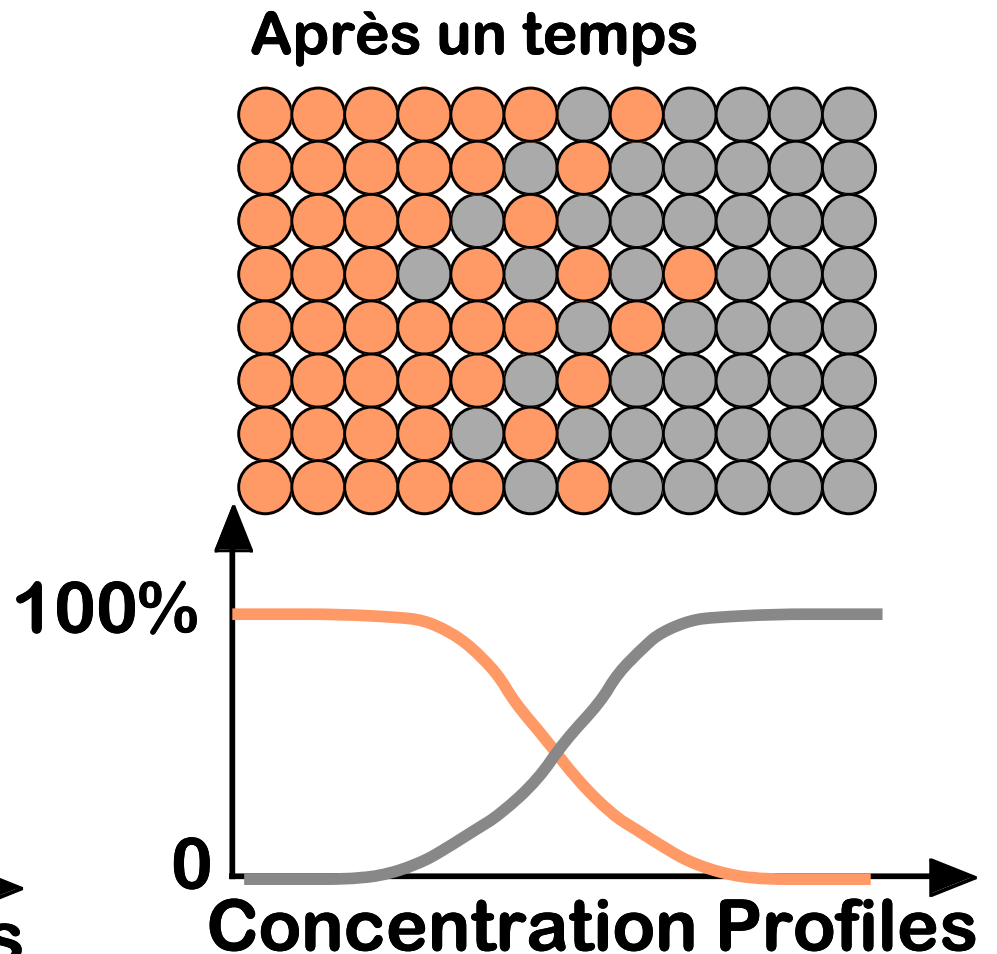
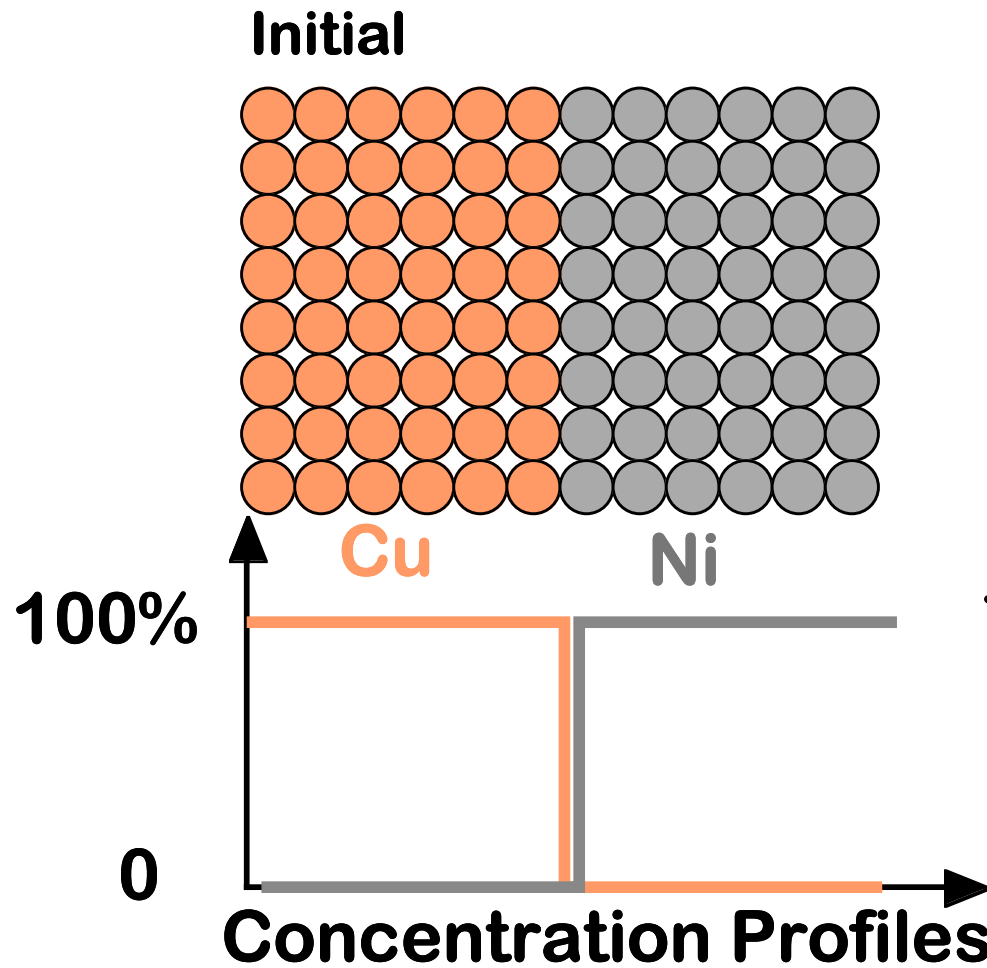
- tube rempli d'eau.
- Au temps $t = 0$, on ajoute des gouttes d'ancre à un côté du tube.
- Mesurer la distance de diffusion, x , en fct du temps.



Profil de diffusion

DIFFUSION

- **Interdiffusion:** Dans un alliage, les atomes tendent à migrer des régions de fortes concentrations.

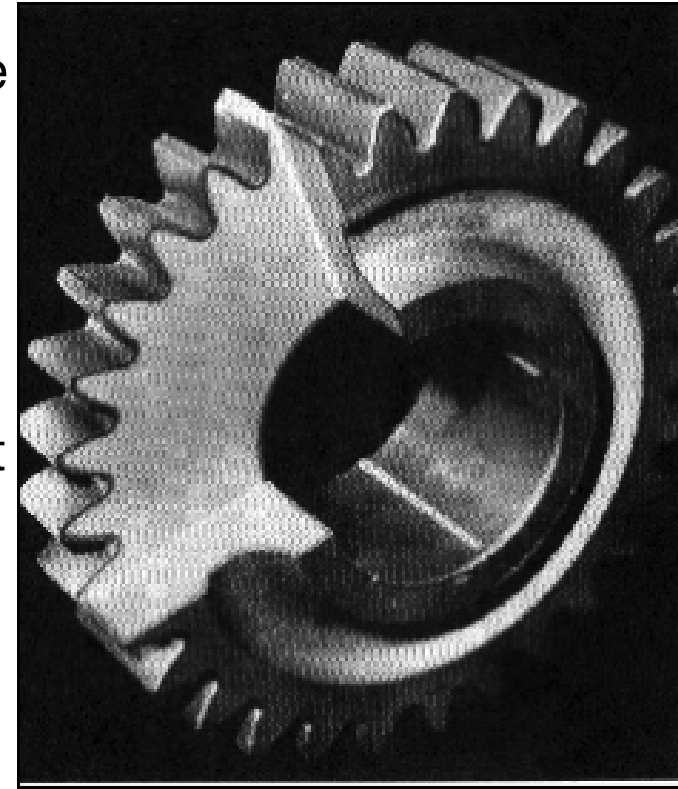


PROCESSUS IMPLIQUANT LA DIFFUSION

- ✓ La diffusion désigne le flux net de toute espèce, comme les ions, les atomes, les électrons, les trous et les molécules.
- ✓ L'amplitude de ce flux dépend du gradient de concentration (similitude avec d'autre processus) et de la température.
- ✓ Le processus de diffusion est au cœur d'un grand nombre de technologies importantes d'aujourd'hui.
- ✓ Dans les technologies de traitement des matériaux, le contrôle de la diffusion des atomes, des ions, des molécules ou d'autres espèces est essentiel.
- ✓ Il existe des centaines d'applications et de technologies qui dépendent de l'amélioration ou de la limitation de la diffusion.

Carburation pour le durcissement superficiel des aciers

- Surface des dents d'un engrenage dure; mais pas tout le matériel. (augmenter la dureté de la surface)
- Une source de carbone (poudre de graphite ou une phase gazeuse) diffuse dans des composants en acier.
- Processus de nitruration, dans lequel l'azote est introduit dans la surface d'un matériau métallique.
- La diffusion joue également un rôle central dans le contrôle des transformations de phase



Dopage par Diffusion des composants Semiconducteurs

- Toute l'industrie microelectronique n'aurait pas vu le jour sans la maitrise du proceesus de la diffusion de différents atomes dans le silicium ou dans d'autres semiconducteurs.
- La création de la jonction fait intervenir des atomes dopants qui diffusent (P, As, Sb, B, Al, etc.) dans des régions du substrat de Si.
- Une jonction p-n est une région du semiconducteur, don't un côté dopé avec un dopant type-n (e.x., As dans Si) et l'autre dopé avec un dopant type-p (e.x., B dans Si).

Céramiques conductrices

- En général, les céramiques polycristallines ont tendance à être de bons isolants électriques.
- La diffusion d'ions, d'électrons ou de trous joue également un rôle important dans la conductivité électrique de nombreuses céramiques conductrices, (ZrO_2). L'oxyde de cobalt au lithium (LiCoO_2) est un exemple de matériau à conduction ionique utilisé dans les batteries lithium-ion.
- Ces matériaux à conduction ionique sont utilisés pour des produits tels que les capteurs d'oxygène dans les voitures, les écrans tactiles, les piles à combustible et les batteries. La capacité des ions à diffuser et à fournir une voie de conduction électrique joue un rôle important dans l'activation de ces applications.

Oxydation de l'aluminium

- L'aluminium ne rouille pas. En réalité, l'aluminium s'oxyde (rouille) plus facilement que le fer.
- L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) forme un revêtement très protecteur mais mince sur la surface de l'aluminium, empêchant toute nouvelle diffusion de l'oxygène et empêchant l'oxydation de l'aluminium sous-jacent.
- Le revêtement d'oxyde n'a pas de couleur et est mince et, par conséquent, invisible. C'est pourquoi nous pensons que l'aluminium ne rouille pas.

Revêtement barrière thermique pour les aubes de turbine

- Dans un moteur d'avion, certaines aubes de turbine à base de superalliage de nickel sont revêtues d'oxydes céramiques tels que la zircone yttrée (YSZ).
- Ces revêtements céramiques protègent l'alliage sous-jacent des températures élevées; d'où le nom de revêtements à barrière thermique (TBC).
- La diffusion de l'oxygène à travers ces revêtements céramiques et l'oxydation subséquente de l'alliage sous-jacent jouent un rôle majeur dans la détermination de la durée de vie et de la durabilité des aubes de turbine.

Fusion et coulée

- L'une des méthodes les plus utilisées pour le traitement des matériaux consiste à fondre et couler les matériaux en une forme désirée.
- La diffusion joue un rôle important dans la solidification des métaux et des alliages (croissance de monocristaux)
- La diffusion joue un rôle essentiel dans le traitement des verres. Dans les verres minéraux, par exemple, nous nous appuyons sur le fait que la diffusion est lente et que les verres inorganiques ne se cristallisent pas facilement.

Frittage

- Les points de fusion de nombreux matériaux sont trop élevés pour le traitement par fusion et coulée.
- Le frittage est le traitement à haute température qui provoque l'adhésion des particules, réduisant progressivement le volume de l'espace interstitiel entre elles. Le frittage est une étape fréquente dans la fabrication de composants céramiques (alumine, titanate de baryum, etc.)
- La force motrice pour le frittage à l'état solide des métaux en poudre et des céramiques est la réduction de la surface totale des particules de poudre. Afin de réduire l'énergie totale du matériau, les atomes diffusent vers les points de contact, collent les particules ensemble et provoquent finalement le rétrécissement des pores.

Croissance des grains

- Un matériau poly-cristallin contient un grand nombre de joints de grains qui représentent des zones de haute énergie en raison de l'accumulation inefficace des atomes. Une énergie globale plus faible est obtenue dans le matériau si la quantité de surface limite de grain est réduite par la croissance des grains. La croissance des grains implique le déplacement des limites des grains.
- Pour la croissance des grains dans les matériaux, la diffusion des atomes à travers la limite des grains est nécessaire, et, par conséquent, la croissance des grains est liée à l'énergie d'activation nécessaire pour qu'un atome franchisse la frontière.

Traitement thermique

- Le traitement thermique est utilisé généralement pour modifier les propriétés physiques et chimiques des matériaux.
- Les traitements thermiques sont constitués par un certain nombre d'opérations combinées de chauffage et de refroidissement ayant pour but :
 - d'améliorer les caractéristiques des matériaux et rendre ceux-ci plus favorables à un emploi donné.
 - de régénérer un métal qui présente (affiner les grains, homogénéiser la structure, guérir des matériaux ayant subi le forgeage ou l'irradiation).
 - de supprimer les contraintes internes des matériaux ayant subi une déformation plastique.

Durcissement Par Précipitation

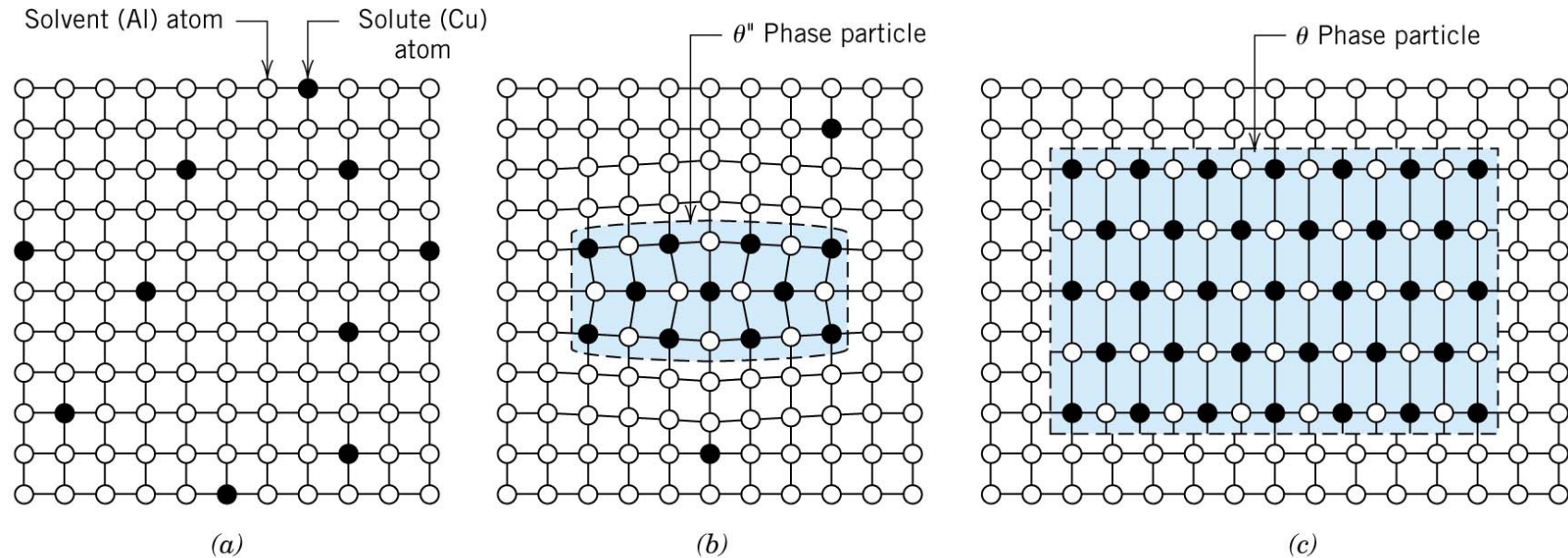
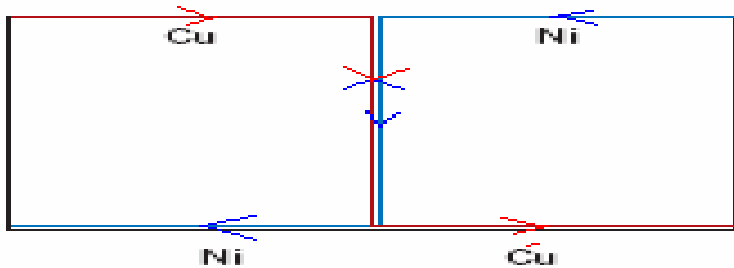
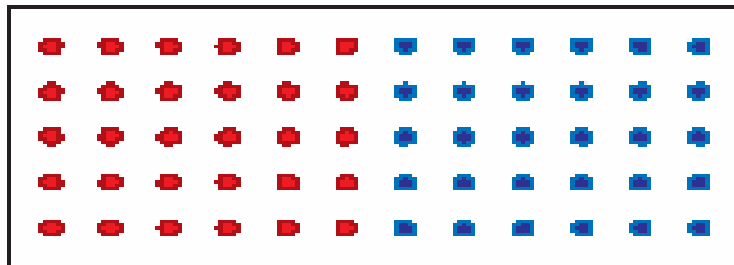
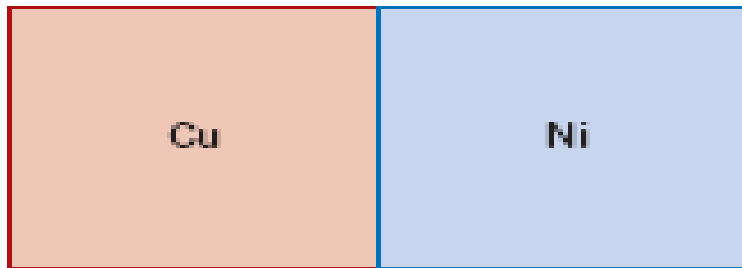


FIGURE 11.23 Schematic depiction of several stages in the formation of the equilibrium precipitate (θ) phase. (a) A supersaturated α solid solution. (b) A transition, θ'' , precipitate phase. (c) The equilibrium θ phase, within the α -matrix phase. Actual phase particle sizes are much larger than shown here.

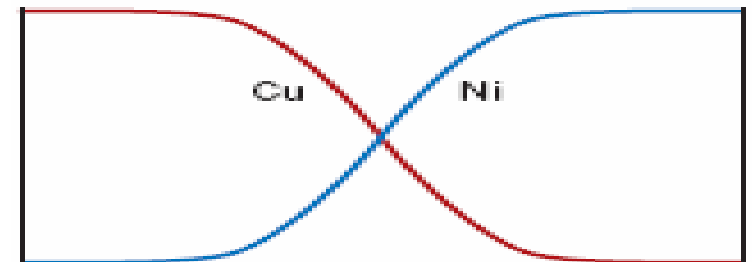
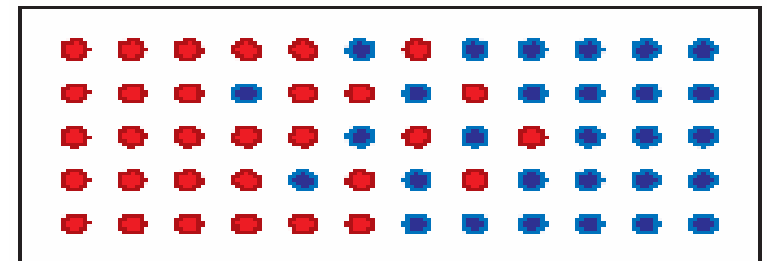
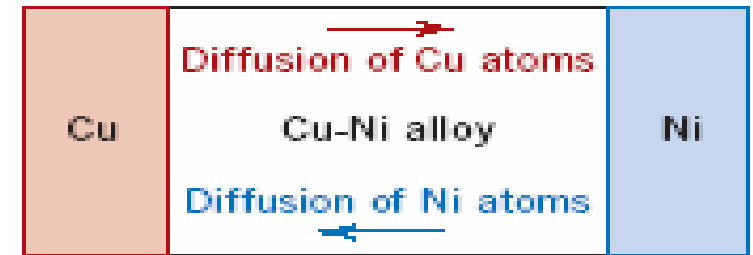
La précipitation ne peut avoir lieu sans le mouvement des atomes

Interdiffusion ou diffusion d'impurité

Avant



Après



Lois de Fick

La diffusion est isotrope dans les gaz, la plupart des liquides, dans les solides vitreux, dans les matériaux polycristallins sans texture et dans les cristaux cubiques.

Dans les matériaux isotropes, la diffusivité est une quantité scalaire. De nombreux matériaux d'ingénierie ont des structures cubiques (ex. métaux c.f.c. (Cu, Ag, Au, Al, Pb, Ni, aciers austénitiques ...), métaux c.c. (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, β -Ti, β -Zr, aciers α -Fe et ferritiques).

Les semi-conducteurs Si et Ge \rightarrow diamant qui est cubique. Beaucoup de semi-conducteurs composés se forment dans la structure de Zn-blende cubique. De nombreux cristaux ioniques tels que les halogénures alcalins et de nombreux oxydes sont cubiques ou ont des modifications cubiques.

La diffusion est anisotrope dans les cristaux non cubiques.

Lois de Fick

Considérons le flux de particules diffusantes dans **une dimension** (direction x). Les particules peuvent être des atomes, des molécules ou des ions. La première loi de Fick pour un milieu isotrope peut s'écrire :

Diagram illustrating Fick's First Law of Diffusion:

The equation is shown as $J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$.

Labels and arrows indicate the components:

- J_x : Flux de particules
- D : Coefficient de diffusion
- C : Concentration des particules
- x : Direction of flow
- A : Area of the cross-section (indicated by a green plane)
- Flow direction: Indicated by a blue arrow pointing right.

- Le transport de matière a lieu dans la direction opposée au gradient de concentration (signe -)
- la diffusion est un processus qui conduit à une l'homogénéisation de la concentration.

Lois de Fick

Unités : Le flux de diffusion est exprimé en nombre de particules (ou moles) traversant une unité de surface par unité de temps et la concentration en nombre de particules par unité de volume. Ainsi, la diffusivité D a la dimension de longueur² par temps et porte les unités $[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$ ou $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$.

Loi de Fick à 3 D

Elle est facilement généralisée à 3D :

$$\vec{J} = - D \cdot \vec{\nabla} C$$

Equations analogues :

$$\vec{J}_q = -\kappa \cdot \vec{\nabla} T$$

Loi de Fourier

$$\vec{J}_e = -\sigma \cdot \vec{\nabla} V$$

Loi d'Ohm

Equation de Continuité

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J$$

J : flux

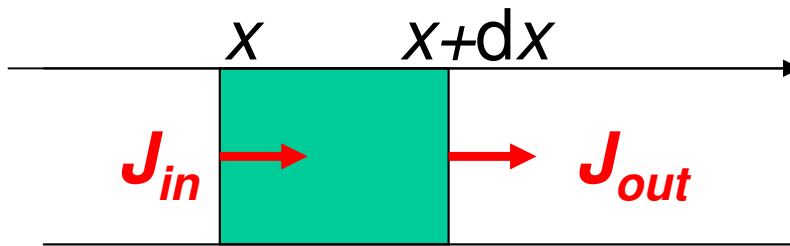
C : concentration

t : temps

A une dimension

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x}$$

Démonstration



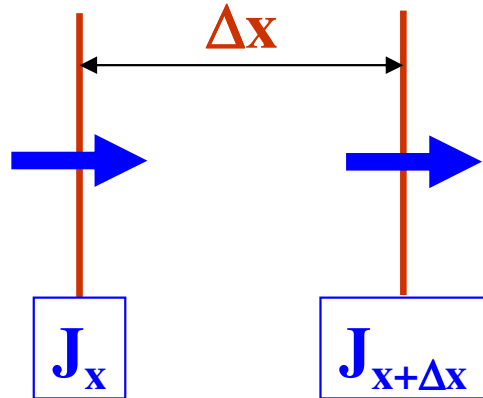
$$(J_{in} - J_{out})A = A \cdot dx \cdot \dot{C}$$

$$-(J_{out} - J_{in}) = dx \cdot \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{(J_{out} - J_{in})}{dx}$$

$$\Rightarrow -\frac{(J(x+dx) - J(x))}{dx} \underset{dx \rightarrow 0}{=} -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

2nd Lois de Fick



$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) \Delta x = -\frac{\partial J}{\partial x} \Delta x$$

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

1^{ère} loi de Fick

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

$D \neq f(x)$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

2nd Lois de Fick à 3D



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C$$

Equation de diffusion dans différents coordonnées

Coordonnées cartésiennes x, y, z:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

Coordonnées cylindriques r, θ , z:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right)$$

Coordonnées sphériques r, θ , φ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right] \end{aligned}$$

Equation de diffusion pour des symétries spéciales

Flux linéaire en direction x:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \quad \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

Flux axial en direction r :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

Flux sphérique en direction r :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right]$$

Lois de Fick dans des milieux anisotropes

Un milieu anisotrope possède des propriétés de diffusion différentes dans les différentes directions.

La généralisation de la loi de Fick à 3D donne :

$$\vec{J} = - D \cdot \vec{\nabla} C$$

La diffusivité est un tenseur de rang 2 et en plus en conséquences de la réciprocité d'Onsager pour la thermodynamique des processus irréversibles, le tenseur de diffusivité est symétrique.

Tout tenseur symétrique de second rang peut être transformé en ses trois axes principaux orthogonaux. Le tenseur de diffusivité devient :

$$D = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{pmatrix} \quad \text{où } D_1, D_2 \text{ et } D_3 \text{ sont appelés les principaux coefficients de diffusion ou les principales diffusivités}$$