

Chapitre III

Changement de phase

III-1- Introduction

Pourquoi étudier la diffusion ?

L'étude thermodynamique des équilibre de phases établit la composition des phases à l'équilibre, mais elle ne donne aucune indication, ni sur la cinétique des transformations de phases, ni sur la microstructure formée (en particulier sur la taille et la morphologie des phases).

Pour qu'une transformation de phases puisse s'effectuer, il est nécessaire que l'enthalpie libre de système diminue lors de la transformation. Cette condition est cependant loin d'être suffisante. En effet, la transformation d'une phase dans une autre se fait en général par un mécanisme de germination et de croissance.

Toute transformation de phases, comme par exemple la cristallisation, met en jeu une réorganisation des atomes ou des molécules et c'est la mobilité des atomes (diffusion des atomes) ou des molécules à l'état liquide et à l'état solide qui contrôle, dans une large mesure, la formation des microstructures.

III-2- La diffusion

La diffusion est un déplacement aléatoire d'atomes ou de lacunes dans le réseau cristallin (migration), provoqué par l'agitation thermique, dont la longueur est au moins égale à une distance interatomique. Les phénomènes de diffusion régissent la cinétique de nombreux processus métallurgiques tels que :

- la solidification,
- l'homogénéisation par recuit des alliages,
- les transformations de phases (à l'exception des transformations martensitiques),
- la précipitation,
- la restauration,
- la recristallisation.

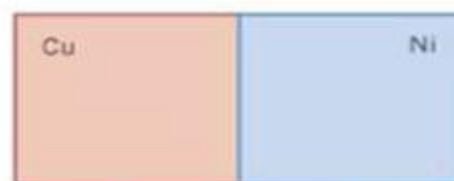
Comment on peut réaliser la diffusion ?

Les phénomènes de diffusion sont relativement complexes à modéliser mathématiquement et nous envisagerons dans la suite le cas de la diffusion unidirectionnelle et binaire (entre deux éléments chimiques A et B). L'expérience la plus classique consiste à plaquer deux métaux A et B, à chauffer l'ensemble (*couple de diffusion*) pour étudier l'interpénétration des deux métaux.

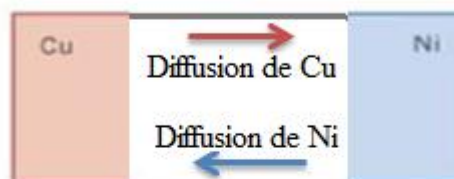
Qualitativement, il apparaît que les atomes de chaque élément se déplacent depuis les régions

riches en cet élément vers les régions pauvres en cet élément, plus précisément sous l'influence d'un gradient de concentration qui est la force motrice du phénomène. Ce processus est tout à fait similaire au déplacement de charges électriques sous l'influence d'un gradient de potentiel ou au transfert de chaleur sous l'influence d'un gradient de température.

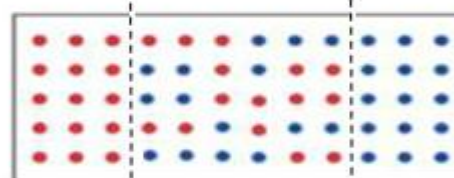
Couple de diffusion Cu-Ni **avant** traitement thermique.



Couple de diffusion Cu-Ni **après** traitement thermique à T élevé (T fusion de Cu et Ni).



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



Concentration de Cu et Ni en fonction de la position des deux côtés de couple.

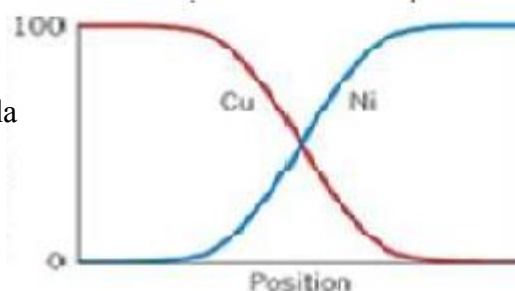


Fig. III-1 : Couple de diffusion cuivre – nickel (interdiffusion de Cu et de Ni)

III-2-1. Mécanismes de diffusion

Un solide cristallin est un arrangement régulier d'atomes, mais il présente des défauts. Ce sont ces défauts qui permettent la diffusion, et essentiellement les défauts ponctuels. On distingue essentiellement deux mécanismes (fig. III-2):

- le mécanisme lacunaire : le cristal présente des lacunes, c'est-à-dire que certains sites sont vides ; un atome voisin de la lacune peut donc sauter cette place vide et se déplacer d'une position à l'autre (cas des solutions solides de substitution),
- le mécanisme interstitiel : si l'on représente les atomes comme des sphères dures,

un cristal est un empilement de sphères dures et il reste de l'espace vide entre les sphères ; un petit atome peut donc se glisser dans un de ces interstices, et sauter d'un interstice vers un interstice voisin (cas des solutions solides d'insertion).

Dans tous les cas, il s'agit de sauts atomiques d'une position vers une position voisine, sous l'effet de l'agitation thermique.

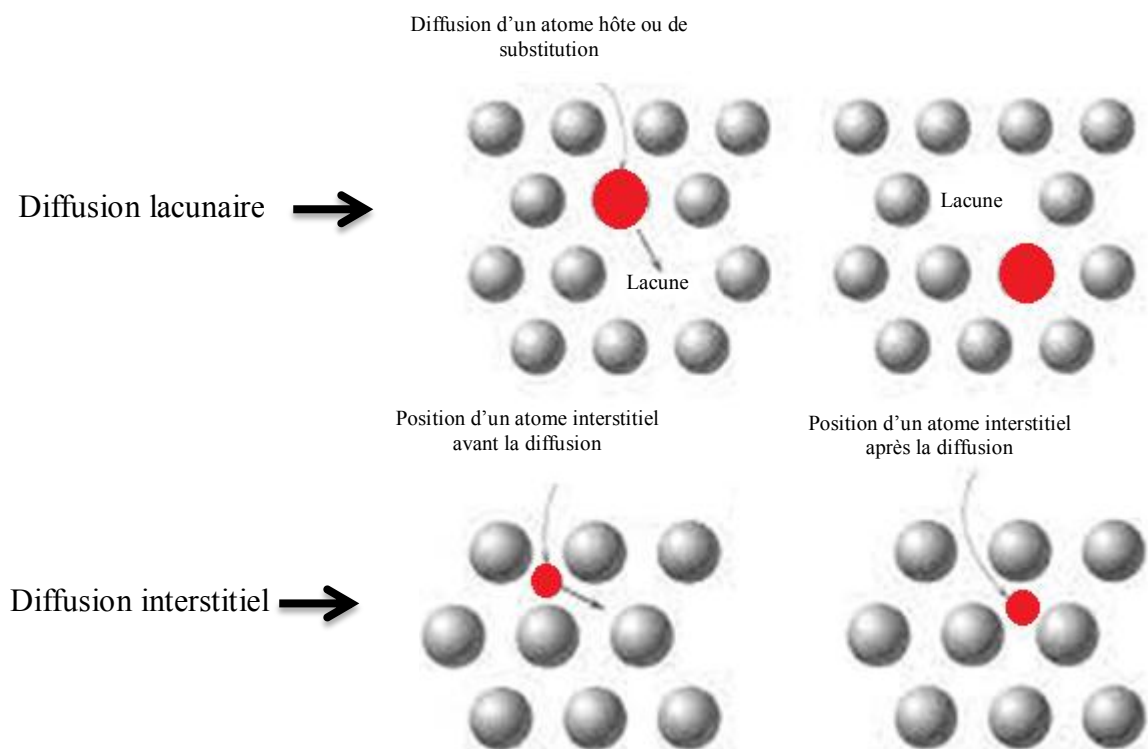


Fig. III-2 : Mécanismes de diffusion

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-2-2. Diffusion dans les alliages et diffusion chimique

❖ Diffusion homogènes : diffusion de traceurs

La mesure des coefficients d'autodiffusion d'un traceur A^* dans le cristal A pur, peut être appliqué à l'étude de la diffusion d'un traceur quelconque dans un système homogène, métal pur ou alliage. En effet, la sensibilité de détection des atomes radioactifs est telle que le traceur peut être introduite en quantités infinitésimales, sans modifier la composition du cristal. Pour un système AB on peut étudier :

- L'autodiffusion de A (A^* dans A)
- L'hétérodiffusion à dilution infinie de B dans A pur (le traceur B^* remplaçant le traceur A^* de l'autodiffusion)
- L'influence de traces de B sur l'autodiffusion de A et l'hétérodiffusion de B (A^* et B^* dans un alliage à base de A contenant de 0 à quelque % atomique de B)
- La diffusion de des traceurs A^* et B^* dans des alliages AB de toutes compositions.

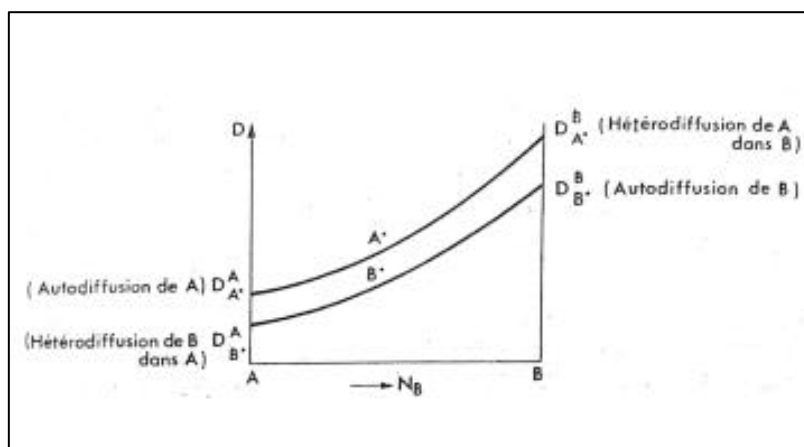


Fig. III-3 : Diffusion de traceur A^* et B^* dans les alliages AB

❖ Systèmes hétérogènes : diffusion chimique (interdiffusion)

Dans ce cas le système est hétérogène. Ce processus est considéré complexe puisque la composition varie continûment. La complexité vient des interactions chimiques entre atomes des espèces A et B. L'interdiffusion s'opère sous l'effet de deux types de forces :

- L'entropie de mélange d'une solution idéale (comme le cas d'un traceur A^* dans A pur)

- D'une part le gradient d'activité thermodynamique qui favorise les sauts des atomes d'une espèce dans un sens, vers les régions de composition telle que son activité γ est plus faible.

Il est démontré que le flux de A (ou de B) peut toujours s'exprimer sous forme d'une loi de proportionnalité au gradient de concentration (relation de Darken) :

$$D_A = D_A^* \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln X} \right]$$

Où D_A et D_A^* les coefficients de l'autodiffusion dans un alliage homogène de même composition que celle du couple de diffusion au point considéré.

III-2-3. 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 :

$$J = \frac{M}{St}$$

Où 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 :

$$J = \frac{1}{S} \frac{dM}{dt}$$

Les unités utilisées pour J sont : $\text{Kg/m}^2 \cdot \text{s}$ ou $\text{atomes/m}^2 \cdot \text{s}$.

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 III-4.

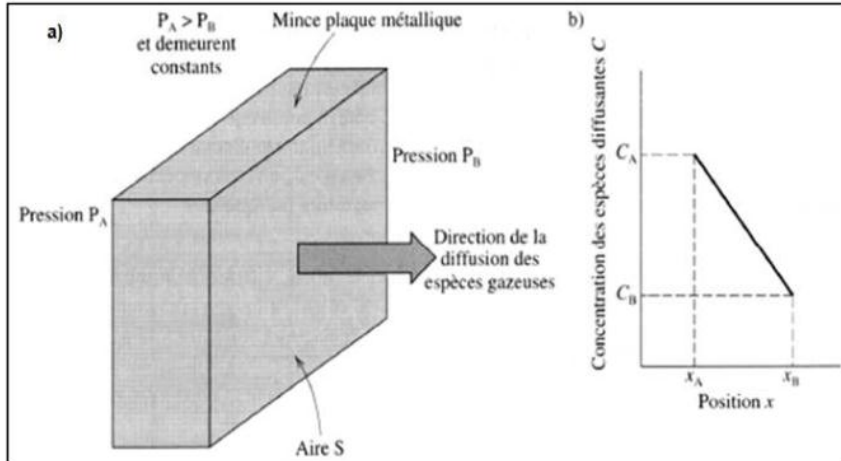


Fig. III-4 : a) Diffusion en régime stationnaire dans une plaque mince.
 b) Profil de concentration linéaire correspondant à la diffusion illustrée en a)

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 :

$$\text{Gradient de concentration} = \frac{dC}{dx}$$

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

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

Dans certains 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 :

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

Cette équation est connue sous le nom de *première loi de Fick*. 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. $\frac{dC}{dx}$ est la force motrice de la diffusion.

III-2-4. 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 III-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 de la première loi de Fick et il faut plutôt recourir à l'équation aux dérivées partielles suivante :

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

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). Cette équation est simplifiée ainsi :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

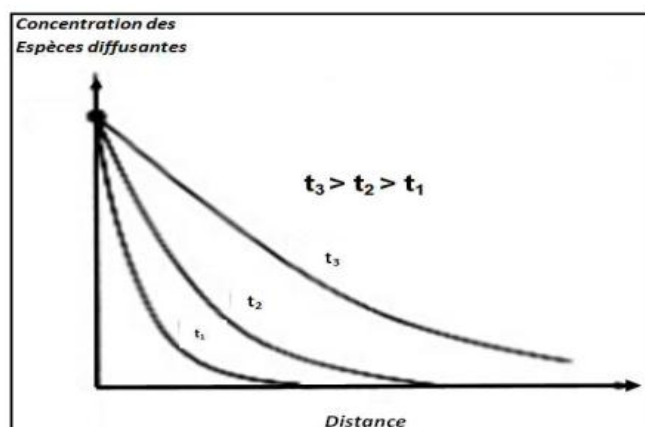


Fig. III-5 : Profils de concentration établis à trois temps différents t₁, t₂ et t₃ dans le cas d'une diffusion en régime non stationnaire

La solution de cette équation pour une solide semi-infini dans lequel la concentration superficielle demeure constante. De plus les hypothèses suivantes sont posées :

- Avant la diffusion, tous les atomes du soluté qui diffusent dans le solide sont uniformément répartis selon une concentration C_0 .
- La valeur de x à la surface est égale à zéro et elle augmente avec la distance parcourue dans le solide.
- Le temps zéro représente l'instant précédent immédiatement le début de la diffusion.

Les conditions aux frontières sont simplement les suivantes :

Si $t = 0$, $C = C_0$ lorsque $0 \leq x \leq \infty$

Si $t > 0$, $C = C_s$ (concentration superficielle constante) lorsque $x = 0$

$C = C_x$ lorsque $x = \infty$

L'application de ces données à l'équation précédente donne la solution suivante :

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

C_x est la concentration à une distance x , et **erf (z)** est la fonction erreur de Gausse, elle est définie par:

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

Cette relation reflète la relation entre la concentration, la position et le temps (C_x) étant fonction du paramètre sans dimension $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$ peut être déterminée pour toute position et pour tout temps si C_0 , C_s et D sont connus.

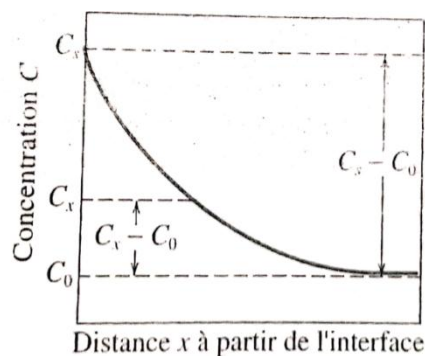


Fig. III-6. : Profil de concentration dans le cas d'une diffusion en régime non stationnaire

Dans l'hypothèse où il est souhaitable d'obtenir une concentration déterminée pour le soluté C_1 dans un alliage :

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{constant}$$

Dans ce cas :

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constant}$$

Et

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{constant}$$

III-2-4. Facteur influant sur la diffusion

❖ 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.

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 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.

Tableau III-1 : Valeurs relatives D

Espèces diffusantes	Métal hôte	D_0 (m ² /s)	Énergie d'activation Q_d		Valeurs calculées	
			kJ/mol	eV/atome	T(°C)	D (m ² /s)
Fe	Fe- α (CC)	$2,8 \times 10^{-4}$	251	2,60	500	$3,0 \times 10^{-21}$
					900	$1,8 \times 10^{-15}$
Fe	Fe- γ (CFC)	$5,0 \times 10^{-5}$	284	2,94	900	$1,1 \times 10^{-17}$
					1100	$7,8 \times 10^{-16}$
C	Fe- α	$6,2 \times 10^{-7}$	80	0,83	500	$2,4 \times 10^{-12}$
					900	$1,7 \times 10^{-16}$
C	Fe- γ	$2,3 \times 10^{-5}$	148	1,53	900	$5,9 \times 10^{-12}$
					1100	$5,3 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7,8 \times 10^{-5}$	211	2,19	500	$4,2 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$2,4 \times 10^{-5}$	189	1,96	500	$4,0 \times 10^{-18}$
Al	Al	$2,3 \times 10^{-4}$	144	1,49	500	$4,2 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6,5 \times 10^{-5}$	136	1,41	500	$4,1 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1,2 \times 10^{-4}$	131	1,35	500	$1,9 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2,7 \times 10^{-5}$	256	2,65	500	$1,3 \times 10^{-22}$

❖ 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 10^6 fois plus élevé, passant de $3,0 \times 10^{-21}$ et de $1,8 \times 10^{-15}$ 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 appelée *loi Arrhenius*:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right)$$

Avec :

Q_d : l'énergie d'activation du phénomène exprimé par eV/mole ou, cal/mole,

R : constante molaire des gaz ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),

T (K) : température absolue de diffusion,

D_0 : facteur de fréquence (facteur préexponentiel): il a les mêmes dimensions que D, et sa valeur est celle du coefficient de diffusion pour $1/T = 0$, c'est-à-dire pour une température infinie.

III-2-5. Effet Smigelskas-Kirkendall

L'inégalité des flux de diffusion dans un couple binaire A-B, liée à la différence des coefficients de diffusion intrinsèques D_A et D_B des deux éléments, provoque un déplacement de matière plus important vers l'un des côtés du couple par rapport à l'interface d'origine $x = 0$. Il s'ensuit que le réseau qui perd le plus d'atomes devient lacunaire (A par exemple), puisque les atomes de l'autre partie du couple (B) n'ont pas eu le temps de venir occuper les sites du réseau A. Dans la zone de diffusion, le côté A du couple a donc tendance à se contracter, tandis que le côté B tend à se dilater ; il y a par suite un déplacement de l'interface initiale.

Le déplacement de l'interface a été clairement mis en évidence pour la première fois par Smigelskas et Kirkendall sur des couples de cuivre-laiton (70-30 % masse), l'interface d'origine étant repérée par des fils de molybdène. Pour bien mettre en évidence l'effet Kirkendall, c'est-à-dire le déplacement des plans du réseau, qui se produit lors de la diffusion chimique, on soude les deux métaux étudiés A et B, en plaçant à l'interface une petite feuille de métal réfractaire (tungstène) très mince (10 μm environ) sur une partie seulement de l'interface $x = 0$, et dans le prolongement des fils de tungstène également très fins (fig. III-7).

Pendant le traitement de diffusion, la feuille de tungstène joue le rôle d'un écran et empêche le déplacement des atomes A et B : elle constitue donc un repère fixe pour les régions où la diffusion reste possible. Les fils, au contraire, du fait de leur faible diamètre, ne perturbent pas les flux de diffusion et vont donc se déplacer avec la vitesse des plans du réseau. La mesure micrographique du déplacement des fils par rapport à la feuille permet de déterminer cette vitesse v . On montre théoriquement que v s'exprime par la relation suivante :

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial c}{\partial x}$$

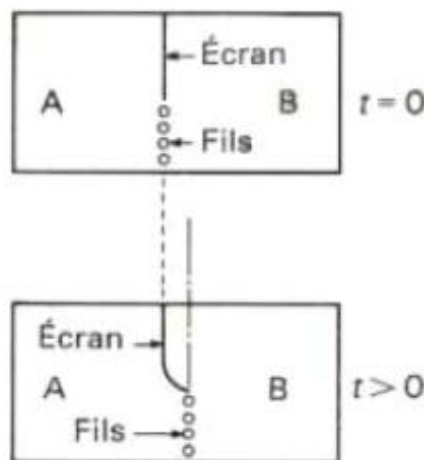


Fig. III-7 : Préparation d'un couple de diffusion montre le phénomène Smigelskas-Kirkendall

III-2-6. Diffusion en système ternaire ou quaternaire (équation de Darken) : Diffusion inverse

Considérons non plus un couple de diffusion binaire A-B mais un couple formé par deux alliages dont l'un contiendrait un élément supplémentaire. C'est le cas par exemple d'un couplage qui serait réalisé entre un acier au carbone et un acier au chrome (quelques pour-cent) ayant la même teneur en carbone (0,45 % masse) (fig. III-8).

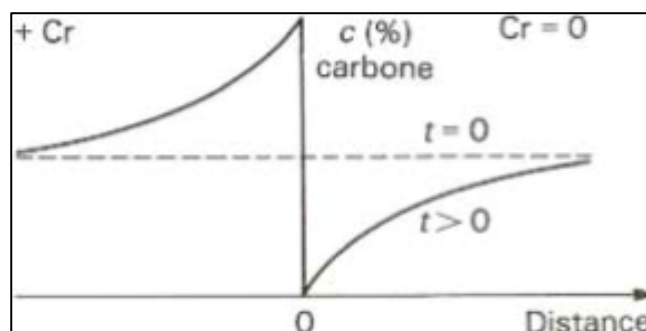


Fig. III-8 : distribution de la concentration dans le cas de diffusion inverse dans le cas d'un couple où interviennent les affinités chimiques entre le chrome et le carbone

Dans un tel ensemble, puisque la teneur en carbone est la même dans les deux parties du couple, la répartition de cet élément devrait rester constante au cours d'un traitement thermique. Seul, le chrome devrait diffuser vers l'acier au carbone. Or, la présence de l'élément Cr, dans une partie du couple, a pour effet de produire une migration du carbone vers l'acier au chrome : il s'ensuit un enrichissement en carbone d'un côté et un appauvrissement de l'autre. Ainsi, la diffusion, au lieu de produire une homogénéisation des compositions, a un effet inverse, entraînant une déshomogénéisation en carbone : c'est ce que l'on appelle *un effet de diffusion inverse*.

Ce phénomène n'est que transitoire dans le temps en raison de la migration du chrome, mais à des vitesses beaucoup plus faibles que le carbone, compte tenu de la différence de taille et des mécanismes (C : mécanisme interstitiel, Cr : mécanisme lacunaire).

Darken a montré que l'équilibre vers lequel tend le couple n'est pas défini par une distribution uniforme de la concentration mais par celle des potentiels chimiques. Cela conduit donc à reprendre totalement les équations de Fick, dans lesquelles il faut faire intervenir l'activité thermodynamique a . En désignant par D_1 le coefficient relatif à l'activité a , par D le coefficient relatif à la concentration C , sachant que l'on a la relation :

$$a = \gamma \cdot C$$

γ étant le coefficient d'activité, on montre que:

$$D = D_1 \left(\gamma + c \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)$$

Cette relation est importante car elle permet de vérifier que si le coefficient de diffusion D ne reste pas constant quand change la concentration d'un alliage, le coefficient D_1 au contraire est bien une caractéristique intrinsèque du système.