

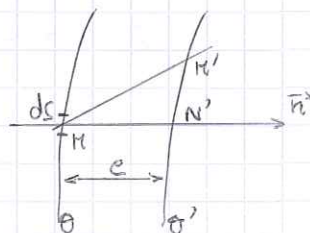
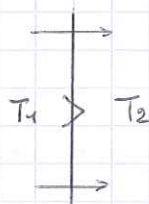
EQUATIONS GENERALES de la

DIFFUSION

Coeff caractéristique de valeur à l'eq: $L^2 T^{-1}$

Lois de Fick de la diffusion, qui a adapté la théorie de Fourier

1 Conducth de la chaleur (Fourier)



$$\theta' = \theta + d\theta$$

$$e = dn$$

$$\frac{d\theta}{dn} = \frac{d\theta}{dn}$$

grad de température

écoulem^{nt} de chaleur à travers ds: dq est transmise entre t et t' → Δt

$$\Rightarrow dq = -\lambda \frac{d\theta}{dn} \cdot ds \cdot dt \quad \text{loi d'écoulem^{nt} de la T}$$

signe ⊖: l'écoulem^{nt} se fait chaleur + forte → + faible

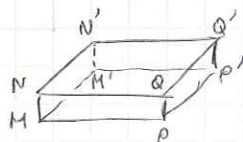
ici λ = coeff de conductibilité thermique (10⁻⁵ W·cm·deg⁻¹·s⁻¹ pour le bon isolant)

le flux thermique = $\frac{dQ}{dt} \Rightarrow dQ = -\lambda \frac{d\theta}{dn} ds$

Densité de flux thermique: $\vec{\tau} = -\lambda \frac{d\theta}{dn} = -\lambda \vec{\text{grad}} \theta$

on pourra parler de $\frac{d\theta}{dx}$, $\frac{d\theta}{dy}$, $\frac{d\theta}{dz}$

1.1 Echanges thermique autour d'un pt



Régime permanent : $T = \text{cte}$ de dV régime sans source de chaleur.

$$dV = dx dy dz$$

$$\theta = \theta(x, y, z, t)$$

plan yoz : le flux entre par $(MNM'N')$ et est donné par l'expression :

$$- \lambda \frac{d\theta}{dx} dy dz \quad (1)$$

il sort par $(PQP'Q')$ et vaut :

$$- \left(\lambda + \frac{\partial \lambda}{\partial x} dx \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta + \frac{\partial \theta}{\partial x} dx \right) dy dz$$

$$(2) = - \left[\lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \left(\theta + \frac{\partial \theta}{\partial x} dx \right) + \frac{\partial \lambda}{\partial x} dx \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta + \frac{\partial \theta}{\partial x} dx \right) \right] dy dz$$

la quantité de chaleur restant à l'intérieur vaut $(2) - (1)$

$$\begin{aligned} \text{il reste donc} & - \left[\lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} dx + \frac{\partial \lambda}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} dx \right] dy dz \left\{ \begin{array}{l} \text{on néglige le 2ème} \\ = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) dV \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$\text{ce terme est nul (régime permanent)} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) dV = 0$$

Ceci est valable ds toutes les directions :

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \right] dV = 0$$

$$\text{cas où } \lambda \text{ est constant : } \lambda \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) dV = 0$$

$$\lambda \Delta \theta = 0 \quad \text{flux conservatif.}$$

Régime permanent avec source de chaleur :

$$\text{source de chaleur : } \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \right] dV = -q$$

$$\text{si } \lambda = \text{cte} \quad \lambda \Delta \theta = -q \Rightarrow \Delta \theta = -\frac{q}{\lambda}$$

Régime variable :

T au voisinage de M varie, par exemple $d\theta$ pour dt

alors la chaleur ds le parallélépipède ds dV de chaleur massique c_p

$$dq = n c_p d\theta \Rightarrow dq = c_p \cdot S \, dV \, d\theta = \gamma \, dV \, d\theta$$

avec S = masse volumique,

γ = chaleur volumique.

$$\text{si } \lambda \text{ de : } \lambda \Delta\theta = \gamma \frac{\partial\theta}{\partial t} \Rightarrow \boxed{\frac{\lambda}{\gamma} \Delta\theta = \frac{\partial\theta}{\partial t}}$$

$$\frac{\lambda}{\gamma} = \text{diffusivité thermique de dimension } L^2 T^{-1} \text{ (cm}^2 \text{s}^{-1}\text{)}$$

Chaque syst se résout à cette éq. aux dérivées partielles.

2 Diffusion de la matière (Fick)

$$\text{débit : } \frac{dq_i}{dt} = - D \frac{dc}{dn}$$

$$\text{densité de flux : } \boxed{J = \frac{1}{S} \frac{dq_i}{dt} = - D \frac{dc_i}{dn}} \quad 1^{\text{re}} \text{ loi de Fick}$$

$$\text{vecteur flux : } \vec{J} = - D \text{grad } c$$

Régime permanent :

$$\text{div} (D \text{grad } c_i) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial c_i}{\partial x}) = 0$$

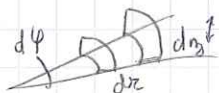
Régime variable : cas où D est constant :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \neq 0$$

$$\boxed{D \Delta c_i = \frac{\partial c_i}{\partial t}} \quad 2^{\text{e}} \text{ loi de Fick}$$

symétrie cylindrique :

$$S = r \, d\varphi \, dz$$



$$\boxed{D \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right] = \frac{\partial c_i}{\partial t}}$$

sym sphérique :



$$S = r \, d\varphi \, r \, d\theta = r^2 \, d\varphi \, d\theta$$

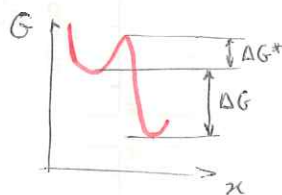
$$\boxed{\frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r}) = \frac{\partial c_i}{\partial t}}$$

Mécanisme microscopique de la diffusion

Un ion est 1 oscillateur harmonique de fréquence d'oscillation: ν

En thermo stat, on trouve que pour qu'un ion ait 1 énergie $> \Delta G^*$ à 1 temps est:

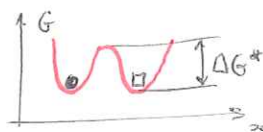
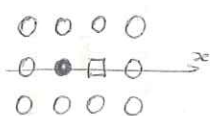
$$\pi = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$



Donc la fréquence de franchissement de la barrière est:

$$\Gamma = \nu e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = \nu e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

Diffusion lacunaire:



fréquence de saut = fréquence de franchissement $\times$ probabilité de présence d'une lacune.

$$\Gamma_D = \nu \exp^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \cdot \pi(\square)$$

à l'équilibre thermique: $\pi(\square) = f(C(\square))$: $\pi(\square) = e^{-\frac{\Delta G_H}{RT}}$

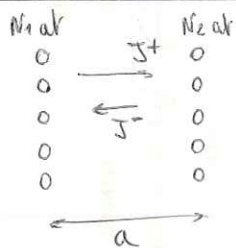
ΔG_H = enthalpie libre ~~par~~ molaire de formation de lacune.

$$\Gamma_D = \nu \exp^{-\frac{\Delta G^* + \Delta G_H}{RT}}$$

$$\Rightarrow \Gamma_D = \nu e^{-\frac{\Delta G_D}{RT}}$$

avec $\Delta G_D = \Delta G^* + \Delta G_H$

Relation entre D et les facteurs microscopiques:



densité de flux de matière: $J_D = J^+ - J^-$

$$J^+ = \frac{a \Gamma_D}{2} N_1 \quad J^- = \frac{a \Gamma_D}{2} N_2$$

$\frac{1}{2}$ car les atomes peuvent aller aussi bien à droite qu'à gauche.

$$\Rightarrow J_D = \frac{\Gamma_D}{2} (N_1 - N_2) \quad \text{ou avec les concentrations atomiques:}$$

$$C_1 = \frac{N_1}{a} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{N_2}{a} \quad \Rightarrow \quad J_D = \frac{a \Gamma_D}{2} (C_1 - C_2)$$

$$\text{or } \frac{dC}{dx} = \frac{C_2 - C_1}{a} \text{ puisque } a \text{ petit.} \quad \Rightarrow \quad J_D = -\frac{\Gamma_D a^2}{2} \left(\frac{dC}{dx} \right) = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

on voit que: $D = \frac{\Gamma_D a^2}{2} \Rightarrow$

$$D = \frac{a^2 \nu}{2} e^{\left(\frac{\Delta S_D}{R} \right)} e^{\left(-\frac{\Delta H_D}{RT} \right)}$$

$= D_0$ si $\Delta S_D \ll R$

SOLUTIONS de L'EQUATION de FICK

A) $D = \text{cte} :$ $D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$

1 Source plane infiniment mince



cond init : $t = 0$ $x = 0$: M peut diffuser ds le reste du syst

C_L $t > 0$ $M = \int_{-\infty}^{+\infty} C \, dx$

la solut est du type suivant : (se démontre) lorsque D est constant :

$$C(x,t) = A t^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$M = A t^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \, dx$$

change^t de variable : $\frac{x^2}{4Dt} = v^2$ $x = 2v\sqrt{Dt}$

$$2v \, dv = \frac{2x \, dx}{4Dt}$$

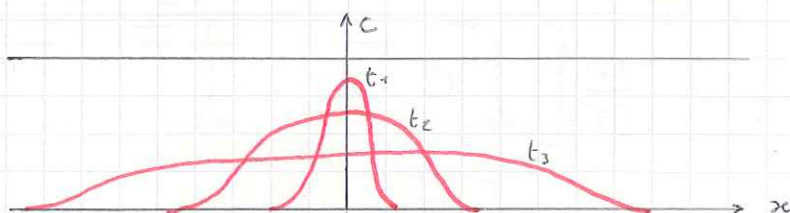
$$dx = \frac{4Dt \, dv}{\sqrt{Dt}} = 2\sqrt{Dt} \, dv$$

$$M = 2A\sqrt{Dt} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v^2} \, dv \quad \xrightarrow{\quad} \sqrt{\pi}$$

$$M = 2A\sqrt{Dt}\pi$$

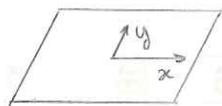
$$A = \frac{M}{2\sqrt{Dt}\pi}$$

$$\Rightarrow C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$



1' Source ponctuelle

1'1 Dans 1 plan:



On a alors:

$$C(x, y, t) = A t^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2 + y^2}{4Dt}}$$

$$= A t^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} e^{-\frac{y^2}{4Dt}}$$

$$\frac{x^2}{4Dt} = v^2 \quad \text{et} \quad \frac{y^2}{4Dt} = w^2$$

$$dx = 2\sqrt{Dt} dv \quad \text{et} \quad dy = 2\sqrt{Dt} dw$$

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C(x, y, t) dx dy = A t^{-\frac{1}{2}} \cdot 2\sqrt{\pi Dt} \cdot 2\sqrt{\pi Dt}$$

$$\Rightarrow A = \frac{M}{4\pi Dt}$$

$$\Rightarrow C(x, y, t) = \frac{M}{4\pi Dt} e^{-\frac{x^2 + y^2}{4Dt}}$$

$$\|\vec{r}\|^2 = x^2 + y^2 \Rightarrow r^2 = x^2 + y^2$$

1'2 Dans un volume:

$$C(x, y, z, t) = C(r, t) = A t^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} e^{-\frac{y^2}{4Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}}$$

$$M = A t^{-\frac{1}{2}} \cdot 8(\pi Dt)^{3/2} \Rightarrow A = \frac{M \sqrt{t}}{8(\pi Dt)^{3/2}}$$

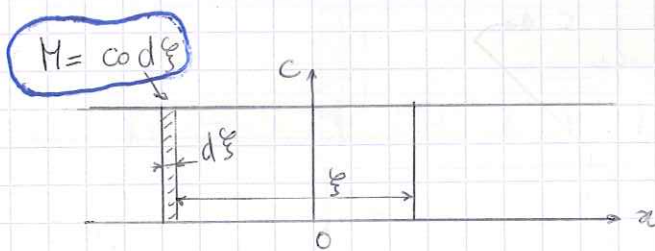
$$\Rightarrow C(x, y, z, t) = \frac{M}{8(\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{4Dt}}$$

si au lieu de prendre  on prend , le syst est semi-infini.

la solution est alors avec 1 concentration 2x plus importante :

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

2 Distribution initiale infinie



$$CI: \quad r=0 \quad \begin{cases} C = C_0 & x < 0 \\ C = 0 & x > 0 \end{cases}$$

au temps t , que se passe-t-il à 1 distance ξ de l'échant ?

$$dC = \frac{C_0 d\xi}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right)$$

pour l'infini, c'est la Σ de tout ça :

$$C(x,t) = \int dC(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi$$

$$v = \frac{\xi^2}{4Dt} \rightarrow d\xi = 2(\frac{Dt}{v})^{1/2} dv$$

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-v^2} dv$$

$$= \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^{\infty} e^{-v^2} dv - \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv \right]$$

$$C(x,t) = \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv \right] \frac{C_0}{\sqrt{\pi}}$$

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv \right]$$

$$\text{fonction d'erreur} = \operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-v^2} dv$$

fonc impaire - qd $y \sim 0$: fonc droite de pente $\frac{2}{\sqrt{\pi}}$
qd $y \rightarrow \infty$: $\operatorname{erf} \rightarrow 1$

fonc d'erreur

développement limité :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[x - \frac{x^3}{1!3} + \frac{x^5}{2!5} - \dots - (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{n!(2n+1)} \right]$$

$$\frac{d(\operatorname{erf} x)}{dx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$$

Rem : $1 - \operatorname{erf} y = \operatorname{erf} cy$ fonc complémentaire.

$$\Rightarrow C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$



pour $x=0$ $C = \frac{C_0}{2}$

Si

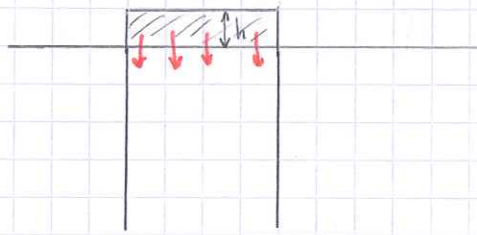
$A_1 B_1$	$A_2 B_2$
-----------	-----------

$$\Rightarrow \frac{C(x,t) - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

C_1 = conc initiale dans 1 alliage

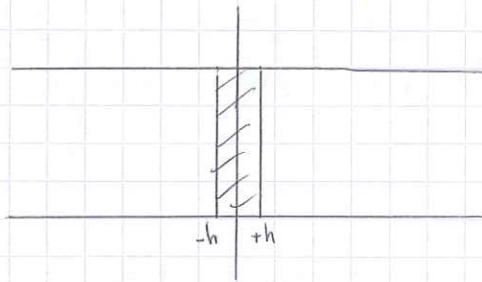
$C_2 > C_1$ = conc dans l'autre.

3 Dépôt plan épais



cas du revêtement (le revêtement n'est pas infiniment mince).

On se rapporte au cas précédent



$$dC(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx$$

$$t=0 \begin{cases} C=0 & x < -h \quad x > h \\ C=C_0 & -h < x < h \end{cases}$$

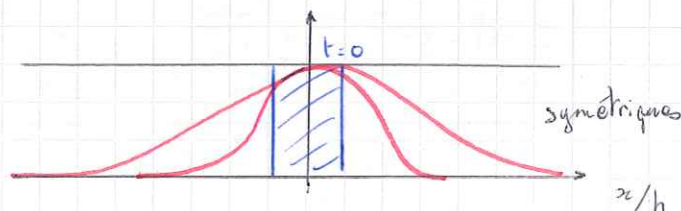
$$C(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{x-h}^{x+h} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi$$

changement de variable : $-v^2 = -\frac{\xi^2}{4Dt}$

$$= \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv$$

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv + \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}}^0 e^{-v^2} dv$$

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$



4 Milieu semi infini à conc constante superficielle

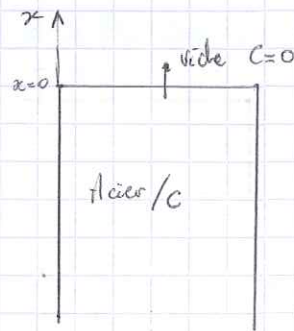
4.1 décarburation

$$C_1 = 0$$

C_2 = conc en carbone de la pièce

$t=0$: $C_2 = C_0$ = concentration initiale

$$\Rightarrow \frac{C(x,t)}{C_0} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$



flux de carbone à travers l'interface :

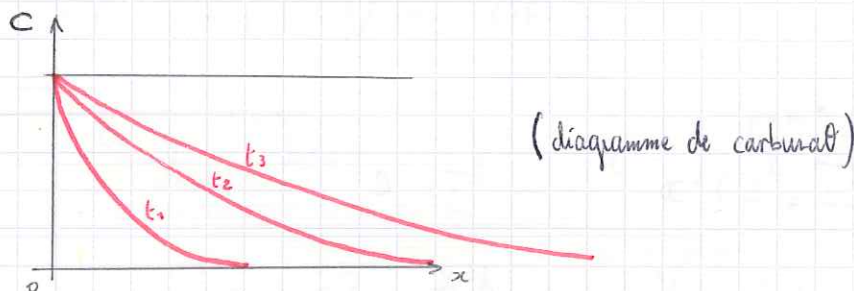
$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$\frac{d \operatorname{erf} x}{dx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2)$$

$$\rightarrow -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{DC_0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

quant de mat : $M(t) = \int_0^t \frac{DC_0}{\sqrt{\pi Dt}} dt = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$

$$\Rightarrow M(t) = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$



4.2 Décarburant

$$C_0 = 0 \text{ pour } t=0$$

$$C(x,t) = C_1 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

pour 1 acier n'ayant pas de C au départ, sinon:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_1 - C_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

$$\rightarrow M(t) = 2 C_1 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

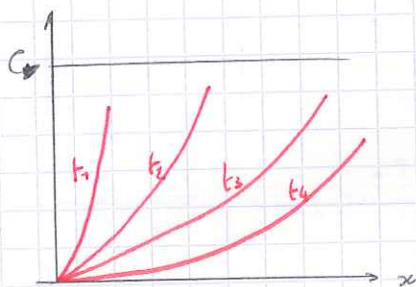


diagramme de décarburation

5 Méthode de séparation des variables : plaques

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

$$C(x,t) = X(x) T(t)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = X(x) \frac{dT(t)}{dt}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = T(t) \frac{d^2 X}{dx^2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T(t)} \frac{dT}{dt} = D \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X}{dx^2}$$

2^e loi de Fick

vérifiée pour t et x $\forall$, il faut :

$$\begin{cases} \frac{1}{T(t)} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \\ \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\lambda^2 \end{cases}$$

$$\frac{d \ln T}{dt} = -\lambda^2 D$$

$$\rightarrow T = e^{-\lambda^2 D t}$$

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\lambda^2 \Rightarrow$$

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \lambda^2 X = 0$$

solut de cette éq $\Rightarrow X(x) = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x$

$$\Rightarrow C(x,t) = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) e^{-\lambda^2 D t} \quad \text{sol part de la loi de Fick.}$$

sol générale :

$$C(x,t) = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) e^{-\lambda_m^2 D t}$$

Plaque d'épaisseur l

51 Evaporation depuis les faces d'une plaque.



$$t=0 \quad c=c_0 \quad 0 < x < l$$

$$t>0 \quad c=0 \quad x=0 \quad x=l$$

$$B_m = 0 \quad \sin \lambda_m x = 0$$

$$\lambda_m x = \frac{m\pi}{l}$$

$$C(x,t) = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) e^{-\lambda_m^2 D t}$$

$$t>0 \quad c=0 \quad x=0 \quad x=l$$

$$x=0 \rightarrow \sin = 0 \quad \underline{B_m = 0}$$

$$x=l \rightarrow A_m \sin \lambda_m x = 0$$

$$A_m \sin \lambda_m l = 0$$

$$\rightarrow \underline{\lambda_m = \frac{m\pi}{l}}$$

$$\rightarrow c_0 = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin \frac{m\pi x}{l} \quad \text{pour } 0 < x < l$$

On multiplie les 2 termes de cette équation par 1 terme $\sin p\pi x$

$$c_0 \int_0^l \frac{\sin p\pi x}{l} dx = A_m \int_0^l \sin \frac{m\pi x}{l} \sin \frac{p\pi x}{l} dx$$

$$= 0 \quad \text{si } m \neq p$$

$$= \frac{l}{2} \quad \text{si } m = p$$

$$\text{dém : } 2 \sin a \sin b = \cos(a-b) - \cos(a+b)$$

$$\sin \frac{p\pi x}{l} \sin \frac{m\pi x}{l} = \frac{1}{2} \left[\cos \frac{(p-m)\pi x}{l} - \cos \frac{(p+m)\pi x}{l} \right]$$

$$\text{si } m = p : \int_0^l \frac{1}{2} \left[1 - \cos \frac{2\pi x}{l} \right] dx = \frac{l}{2} - \int_0^l \cos \frac{2\pi x}{l} dx$$

$$= \frac{l}{2} - \left[\sin \frac{2\pi x}{l} \right]_0^l$$

$$= \frac{l}{2}$$

si $m \neq p$:

$$\left[-\frac{Cl}{m\pi} \cos \left(\frac{m\pi x}{l} \right) \right]_0^l = \frac{l}{2} A_m$$

$$\frac{Cl}{m\pi} [1 - (-1)^m] = \frac{l}{2} A_m \quad \begin{cases} m \text{ pair} \rightarrow 0 \\ m \text{ impair} \rightarrow \text{valeur} \end{cases}$$

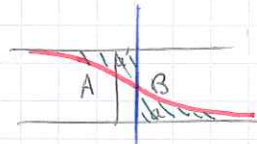
pour que m impair : $\Rightarrow m = 2n+1$

$$\frac{Cl}{m\pi} (1+1) = \frac{l}{2} A_m \quad \rightarrow \quad A_m = \frac{4C_0}{m\pi}$$

$$\rightarrow C(x,t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt \right]$$

B) $D \neq 0$

syst de A diffusant dans B.



$\rightarrow$ méthode graphique de $D = f(C)$: $C_A \rightarrow B$

l'interface initial est masqué, on a un profil de concentration.

Hypothèse importante : échantillon infiniment long pour que les extrémités ne comportent pas de variation de concentration.

$$\underline{t=0} \quad \begin{cases} C = C_0 & (x < 0) \\ C = 0 & (x > 0) \end{cases}$$

$D = f(C)$ est uniquement de C .

On introduit 1 nouvelle variable : $\lambda = \frac{x}{\sqrt{Dt}}$ si $\lambda (0 \rightarrow \infty)$ et si $x (C_1 \rightarrow C_2)$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x}$$

et

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{t}} \Rightarrow d\lambda = \frac{d\lambda}{\sqrt{t}}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{x}{2} t^{-\frac{3}{2}} \Rightarrow dt = -\frac{\lambda}{2t} \frac{d\lambda}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial \lambda} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{\partial f}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial \lambda} \frac{\lambda}{2t}$$

eq de Fick: $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right)$ puisque $\tilde{D}$ n'est plus constant.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{-\frac{2d\lambda t}{\lambda}} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda dC}{t d\lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda \sqrt{t}} \left(\tilde{D} \frac{dC}{d\lambda} \right)$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{2} \lambda \frac{dC}{d\lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\tilde{D} \frac{dC}{d\lambda} \right)$$

2^e loi de Fick avec
transformé de Boltzmann-Makano

intégrons / C :

$$-\frac{1}{2} \int_0^C \lambda dC = \left[\tilde{D} \frac{dC}{d\lambda} \right]_0^C = \tilde{D} \left[\frac{dC}{d\lambda} \right]_C$$

$$\rightarrow \tilde{D}(C) = -\frac{1}{2} \frac{\int_0^C \lambda dC}{\frac{dC}{d\lambda}}$$

avec $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$

transformé
de Makano

en repassant en x:

$$\tilde{D}(C) = -\frac{1}{2} \frac{\int_0^C \frac{x}{\sqrt{t}} dC}{\frac{dC}{d\lambda} \sqrt{t}}$$

$$= -\frac{1}{2t} \frac{\int_0^C x dC}{\frac{dC}{dx}}$$

$$\rightarrow \tilde{D}(C) = -\frac{1}{2t} \left[\int_0^C x dC \right] / \frac{dC}{dx}$$

$C=0 \quad C=C_0 \quad \left(\frac{dC}{d\lambda} \right)_{C=0} = \left(\frac{dC}{d\lambda} \right)_{C=C_0} = 0$ aux extrémités (hyp) (tangente horizontale).

$$\Rightarrow \int_0^{C_0} \lambda dC = \int_0^{C_0} x dC = 0$$

(2)

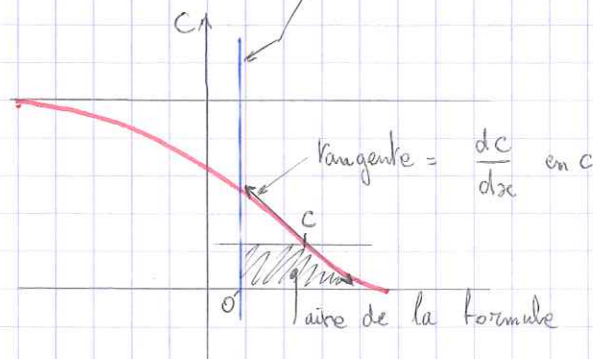
pour satisfaire à cette cond, il faut
choisir l'origine du syst de 1 plan
où l'quant le quantités de matières

qui diffusent de les 2 sens sont égales (trait bleu sur la figure)

Il faut donc : - trouver le plan origine : expérimentalement : les aires doivent être égales ($a = a'$)

c'est le plan de Malano.

à c donnée :



si les variat de D sont faibles :

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

à c, t, et x, on recalcule D et on regarde la $\neq$.

Comment obtenir les profils de concentrat :

- préparer des éprouvettes : il faut couler A et B.

procédés : - avant contact, surfaces propres : polissage électrolytique, polissage, bombardement ionique.

- dépôt électrolytique : assez adhérent dépôt = f(t)

pressage d'1 feuille sur l'autre éprouvette (avec ou sans $\uparrow T$)

colaminage : 1 feuille de B sur A $\rightarrow$ laminage



à l'oxydation.

Evaporat sous vide, passage pour 1 solut (isotope radioactif), par tréfilage de rotation.

- Tracé du profil de concentrat :

a) On coupe (ou polit) l'éprouvette de le sens de la longueur.

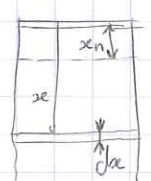
si on a 1 relat entre 1 prop λ et la concentration: on essaie de d'inter suivre la teneur moyenne.

on peut sectionner à plusieurs niveaux + autoradiographie.

Microdensitométrie pour lire le film: $\int_c^x$ avec étalonnage.

b) Pièce 1 peu plus grosse: dissolution de sections et dosage des solut (méthode par sédimentation) $\rightarrow$ courbe

c) Méthode avec traceur radio-actif, méthode de l'activité résiduelle GRUZINS: se qui a diffusé est 1 élément radio-actif.



on enlève x_n , et on fait 1 comptage au GEIGER puis on enlève encore 1 morceau. ...

so: $C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$

contribution de dx situé à x

activité par tranche: $dA = K C(x) e^{-\mu(x-x_n)} dx$

μ = coef d'absorption de la radioactivité.

Activité résiduelle totale:

$A_n = k \int_{x_n}^{\infty} C(x) e^{-\mu(x-x_n)} dx$ $C_x = C(x,t)$

on montre $\Rightarrow \mu A_n - \frac{\partial A_n}{\partial x_n} = k \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x_n^2}{4Dt}}$

$\hookrightarrow$ pour le système considéré.

démonstration: relat de SEIBEL

$A_n = \underbrace{k}_{\mu} e^{\mu x_n} \underbrace{\int_{x_n}^{\infty} C(x) e^{-\mu x} dx}_v$

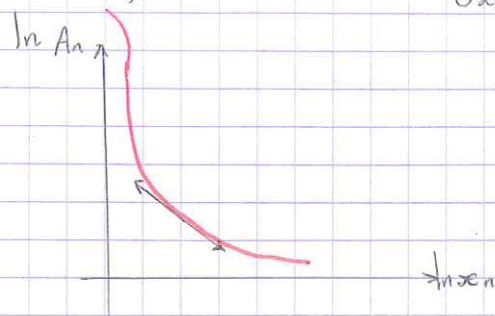
$\frac{\partial A_n}{\partial x_n}$ on considère que A_n est le produit $\mu \times v$:

$\mu = k e^{\mu x_n}$ $du = k \mu e^{\mu x_n}$

$v = \int_{x_n}^{\infty} C(x) e^{-\mu x} dx$ $\frac{\partial v}{\partial x_n} = -C(x_n) e^{-\mu x_n}$

donc:

on a $A_n = \int_0^{\infty} (x_n)$ μ connu $\rightarrow \frac{\partial A_n}{\partial x_n}$ la tangente.



Ces limite : Rayonnement peu absorbé : $\mu \ll c_x$ ^{60}Co

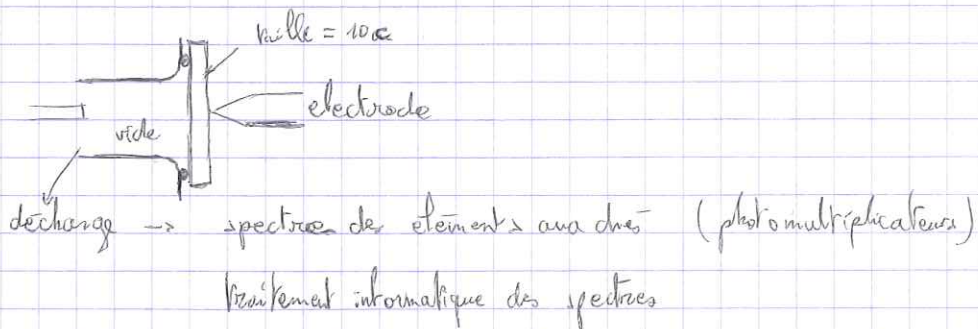
$$\text{alors } \mu A_n \ll \frac{\partial A_n}{\partial x_n} \Rightarrow \ln - \frac{\partial A_n}{\partial x_n} = \ln c_{x_n} + \text{cte}$$

Rayonnement très absorbé : c_x ^{63}Ni

$$\frac{\partial A_n}{\partial x_n} \ll \mu A_n \Rightarrow \ln A_n = \ln c_{x_n} + \text{cte}$$

d) SDL : spectro de décharge lumineuse (siemens)

~ 10 mn pour 1 profil de concentration $\rightarrow$ gros avantage.



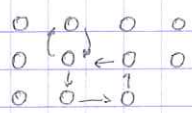
e) Microsonde ionique.

envoie sur l'échantillon (sous vide) d'ions, En statique, qui analyse la matière, réempêchée de 1 spectrographe de masse $\rightarrow$ analyse. En analysant continuellement $\rightarrow$ traitement de signal $\rightarrow$ courbe de concentration. En balayant, l'abrasion se fait sur 1 gde surface, en continu $\rightarrow$ profil de chaque constituant

microsonde X : analyse de l'émission X $\rightarrow$ suite de points pour le profil.

C Diffusion : microscopiquement

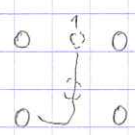
Pourquoi la diffusion se fait-elle :



atomes rangés, échange simples, de proche en proche, la diffusion. La force est le gradient de concentration,

d'origine chimique. Ou déplacement cyclique (en bas).

ou déplacement lacunaire :



l'atome se place en interstitiel direct (ou indirect

si toute la rangée est déplacée).

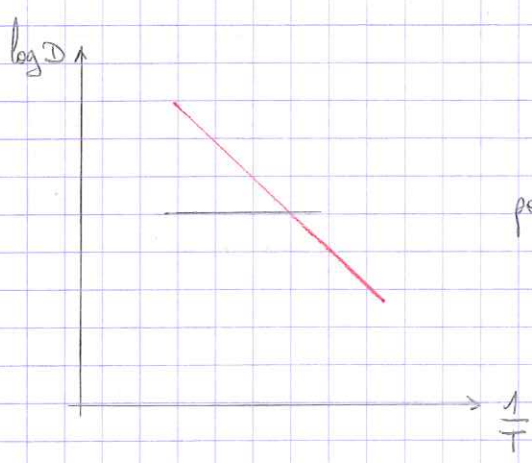
ou défauts dans le solide, dislocations (métal ou composé non stoéchiométrique), joints de grains.

Effet de la température sur la diffusion

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

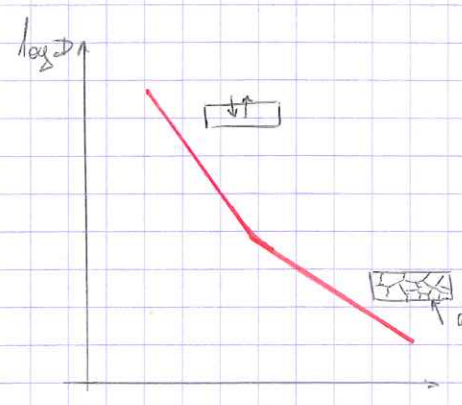
D_0 = facteur de fréquence

Q = énergie d'activation



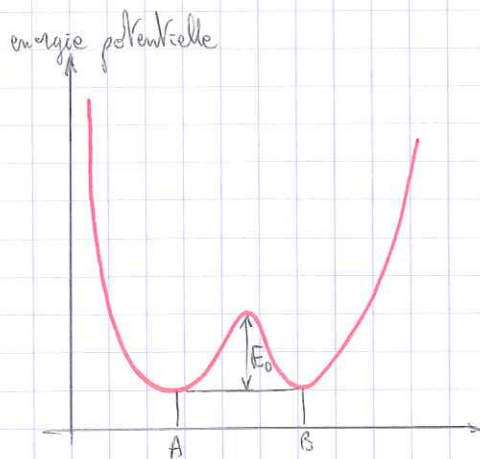
pende de la droite = $\frac{Q}{R}$ si tout va bien

généralent :



pas de généralité, à basse T, le Q est d'un type, à haute T, d'un autre type.

diff des courts circuits (joints de grains) = $\frac{1}{T}$



signification de l'énergie d'activation :

pour passer de A (site initial) à B (site final), la probabilité est donnée par le facteur de Boltzmann en $e^{-\frac{E_0}{kT}}$

Probabilité de saut : $W = \nu e^{-\frac{E_0}{kT}}$

pour 1 solide normal : $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$

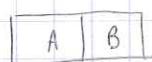
phénomène 2° quand on fait diffuser A $\rightarrow$ B : effet Kirkendall.

coefficient d'autodiffusion : $D_{A^x}^{AB}$ et $\langle x^2 \rangle$

gradient $\rightarrow$ déplacement $\langle x \rangle \neq 0$

$$D_{A^x}^{AB} \neq D_{B^x}^{AB}$$

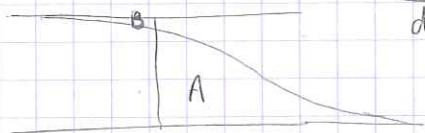
D_A et D_B sont accessibles :



repère / plan d'origine :
(matériau)

$$J_A = -D_A \frac{dx_A}{dx}$$

$$J_B = -D_B \frac{dx_B}{dx}$$



$$\frac{dx_B}{dx} = - \frac{dx_A}{dx} \rightarrow$$

$$\frac{A}{B} = \frac{D_A}{D_B}$$

$$A = \int_0^t J_A dt$$

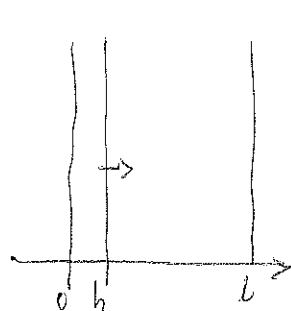
D_A, D_B = coef de diff intrinsèque.

$$A = 2 D_A t \left(\frac{dx_A}{dx} \right)$$

$$B = -2 D_B \sqrt{t} \left(\frac{dx_B}{dx} \right)$$

le flux de matière est $\neq$ ds 1 sens ou ds l'autre $\rightarrow$ création de lacunes ds la pile
 $\rightarrow$ déplacements.

- Substance qui ne s'évapore pas disposée en couche très mince d'épaisseur h diffusant de la surface d'une plaque d'épaisseur l :



$$t=0 \quad \left| \begin{array}{ll} C=C_0 & 0 < x < h \\ C=0 & h < x < l \end{array} \right.$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=l} = 0$$

$$C(x,t) = \frac{C_0 h}{l} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 C_0}{n \pi} \sin\left(\frac{n \pi h}{l}\right) \cos\left(\frac{n \pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right)$$

si $h \ll l$: $\sin \frac{n \pi h}{l} \approx \frac{n \pi h}{l}$

$$C(x,t) = \frac{C_0 h}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n \pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right]$$

avec t grand: seul compte le 1^{er} terme de la série.

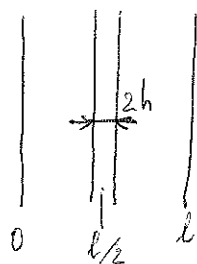
- Idem avec substance qui s'évapore.

en $x=0$: C_0 $t=0 \quad \left| \begin{array}{ll} 0 < x < h & C=C_0 \\ h < x < l & C=0 \end{array} \right.$

$t > 0$: $C(0,t) = C(l,t) = 0$

$$C(x,t) = \frac{4 C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin^2\left(\frac{n \pi h}{2l}\right) \sin\left(\frac{n \pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right)$$

- Sandwich



$$C=0: \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 < x < \frac{l}{2} - h \\ \frac{l}{2} + h < x < l \end{array} \right.$$

$$C=C_0 \text{ pour } \frac{l}{2} - h < x < \frac{l}{2} + h$$

$t > 0$ $C_0=0$ $\left\{ \begin{array}{l} x=0 \\ x=l \end{array} \right.$ s'évapore

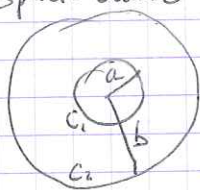
$$C(x,t) = \frac{4 C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n-1} \sin\left(\frac{(2n-1)\pi h}{l}\right) \sin\left(\frac{(2n-1)\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right)$$

$h \ll l$: $C(x,t) = \frac{4 C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \sin\left(\frac{(2n-1)\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right)$

• Diffusion dans une sphère

Radialement: 2^e loi de Fick: $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right]$

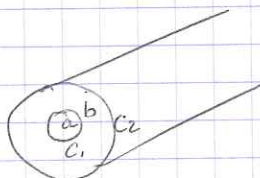
+ Sphère creuse



$$C_1 > C_2 \quad \left\{ \quad C = \frac{a C_1 (b-r) + b C_2 (r-a)}{r(b-a)} \right.$$

$$Q(t) = 4\pi D t \frac{ab}{b-a} (C_1 - C_2)$$

+ Cylindre



$$a < r < b$$

$$C = \frac{C_1 \log \frac{b}{r} + C_2 \log \frac{r}{a}}{\log \frac{b}{a}}$$

$$Q(t) = \frac{2\pi D t (C_1 - C_2)}{\log \frac{b}{a}}$$

État non stationnaire:

$$t=0 \quad C_2 = C_0 = C_1$$

$$t>0 \quad C = C_1 \quad \text{pour } r=a$$

$$\left\{ \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 + \frac{2a}{\pi b r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{a^2}\right) \right.$$