

D0005/95

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**Département de Génie Chimique**

\*\*\*\*\*

**Thèse de Doctorat d'Etat ès-sciences**

**Présentée par: Abdelaziz NACER**

**THEME**

***DEVELOPPEMENT D'UN MODELE DE DIFFUSION ET  
DE REACTION A L'ETAT SOLIDE***

Soutenue Publiquement le 21 décembre 1995 devant la commission  
d'examen composée de Messieurs:

<b>C.E. CHITOUR</b>	Professeur E.N.P	<b>Président</b>
<b>S. RECHAK</b>	Professeur E.N.P	<b>Rapporteur</b>
<b>D. BENACHOUR</b>	Professeur "Université de Sétif "	<b>Examineur</b>
<b>N. HADDAOUI</b>	Professeur "Université de Sétif "	<b>Examineur</b>
<b>A. GAHMOUSSE</b>	Professeur "Université de Tébessa "	<b>Examineur</b>

**Je dédie cette thèse :**

à la mémoire du Professeur **Bourkiza Mohamed** ,

à mes parents,

à **Dalila** mon épouse,

à **Abdelatif et Mohamed-Saber** mes enfants adorés,

à mes frères et soeurs et à la famille **Kholadi** .

La première partie de ce travail a été effectuée sous la direction de Monsieur le Professeur **Mohamed Bourkiza** qui nous a quitté subitement en Janvier 1993.

Que dieu le tout puissant lui accorde sa miséricorde et l'accueille dans son vaste paradis (**In-Challah**).

La deuxième partie a été réalisée sous la direction de Monsieur le Professeur **Said Rechak** sans oublier la contribution de Monsieur le Professeur **Abderahmane Gahmousse** .

Je tiens à les remercier vivement pour l'intérêt sans cesse renouvelé qu'ils ont bien voulu porter à ce travail. Qu'il me soit permis ici d'exprimer à chacun d'entre eux ma plus profonde gratitude concernant d'une part, leur excellente et constante supervision de ce travail, et d'autre part pour les encouragements et les conseils éclairés.

Je tiens à remercier également :

Monsieur le Professeur **S.E Chitour** pour les discussions fructueuses et ses conseils précieux .

Monsieur le Professeur **R. Béllabes** Président du conseil scientifique du département Génie chimique de l'E.N.P pour sa disponibilité et ses encouragements.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Monsieur **Abdelhafid Feghouli** Directeur de l'I.A.P Boumerdes pour avoir mis à ma disposition les moyens informatiques les plus puissants, qui m'ont permis la mise en forme de ce travail et des publications.

Que tous mes **collègues post-gradués** du département Génie chimique de l'E.N.P, trouvent ici l'expression de mon amicale sympathie.

Enfin, mes remerciements vont également aux **Professeurs** qui ont bien voulu accepté de juger ce modeste travail.

## TABLE DES MATIERES

	Pages
I. INTRODUCTION GENERALE	1
 <i>Première partie : Diffusion à l'état solide</i>	
II. DEVELOPPEMENT DU MODELE DE DIFFUSION	23
1. Equations gouvernantes	26
2. Transformation des équations gouvernantes	29
3. Déplacement d'une particule	46
4. Déplacement des repères	52
5. Déformation Eulerienne et allongement	57
5-1 Déformation Eulerienne	58
5-2 Allongement	61
6. Distribution des contraintes	66
7. Transformation des équations sur une base molaire	74
III. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A PARTIR DES PROFILS EXPERIMENTAUX DE CONCENTRATION	89
1. Méthode d'inversion pour la détermination du coefficient de diffusion	93
2. Méthode de Boltzmann-Matano et son extension	99
IV. RESULTATS ET DISCUSSION	108
1. Simulation des résultats du modèle	110
2. Confrontation du modèle aux données expérimentales	149
2-1 Détermination des coefficients de diffusion	149
2-2 Comparaison de la prédiction du déplacement des repères aux résultats expérimentaux pour les couples de diffusion Au-Ag , Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti	167
2-3 Prédiction de la déformation dans les couples de diffusion Au-Ag ,Pt-Au ,Au-Pd ,Au-Ni , Cu-Ni et	169

V. RESUME ET CONCLUSIONS	183
<i>Deuxième Partie : Cas réactionnel</i>	190
VI. FORMULATION DU MODELE REACTIONNEL	192
6-1 Définition du problème	195
6-2 Equations gouvernantes du processus réactionnel	199
6-2-1 Concentration et vitesse	199
6-2-2 Déplacement de l'interface (ou front réactionnel)	203
6-2-3 Définition des paramètres du modèle	210
6-2-4 Déplacement des repères	212
6-2-5 Simulation des résultats du modèle réactionnel (Concentration - vitesse - déplacement - repères)	215
6-2-6 Déformation et distribution des contraintes	220
6-3 Investigation de la cinétique de croissance de la couche de produit dans les réactions solide - solide du type :	224
$\lambda_1 A + \lambda_2 B \longrightarrow \lambda_3 C$	
6-3-1 Dérivation de la loi parabolique	225
6-3-2 Etude des paramètres décrivant la croissance de la couche de produit	232
6-4 Application du modèle aux réactions de métallisation, aux mono et disiliciures ainsi qu'aux siliciures riches en métal	234
6-5 Conclusion et suggestions	266
NOMENCLATURE	269
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	277
APPENDICES	281

## LISTE DES FIGURES

Figure	pages
(1-1): Schéma d'une section droite d'une diode GaAs dégradée par une réaction à l'état solide	3
(1-2): Mécanismes de diffusion à l'état solide	5,6
(1-3): Déplacement des repères et localisation des cavités dans un couple de diffusion binaire	8
(1-4): Expérience de diffusion de Kirkendall et Smigelskas	10
(1-5): Représentation schématique avec courbure du couple mince de Au-Ag d'après Stevens et Powell [15]	12
(2-1): Etat initial d'un couple de diffusion binaire	25
(2-2): Profils de concentration et de vitesse en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 1$ )	45
(2-3): Profils de concentration, de vitesse et de déplacement en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 1$ )	56
(2-4): Profils de la déformation d'Euler, de l'allongement et de la masse volumique en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 1$ )	65
(2-5): Profils de contrainte, de vitesse et de concentration en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 1$ )	73
(2-6): Fractions massique et molaire normalisées et vitesses molaire et massique moyennes d'un système avec une concentration molaire constante	87
(2-7): Fractions massique et molaire normalisées et vitesses	88



molaire et massique moyennes d'un système avec une concentration molaire variable

- (3-1): Relation entre les coordonnées d'origine et les coordonnées de Matano avec  $x - \bar{x} = x_H(t)$  92
- (3-2): Comparaison des méthodes de Boltzmann-Matano et de son extension pour un système avec variation de concentration molaire 105
- (4-1): Profils de concentration, de vitesse et de déplacement en fonction de la profondeur ( $S_1 = 1$  ,  $S_2 = 1$ ) 118
- (4-2): Profils de la déformation d'Euler, de l'allongement et de la masse volumique adimensionnelle en fonction de la profondeur ( $S_1 = 1$  ,  $S_2 = 1$ ) 119
- (4-3): Profils de concentration et de vitesse en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$  ,  $S_2 = 1$ ) 122
- (4-4): Profils de concentration, de vitesse et de déplacement en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$  ,  $S_2 = 1$ ) 123
- (4-5): Profils de la déformation d'Euler, de l'allongement et de la masse volumique adimensionnelle en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$  ,  $S_2 = 1$ ) 124
- (4-6): Profils de concentration et de vitesse en fonction de la profondeur ( $S_1 = 0,5$  ,  $S_2 = 1$ ) 125
- (4-7): Profils de concentration et de déplacement en fonction de la profondeur ( $S_1 = 0,5$  ,  $S_2 = 1$ ) 126
- (4-8): Profils d'allongement et de masse volumique adimensionnelle en fonction de la profondeur ( $S_1 = 0,5$  ,  $S_2 = 1$ ) 127

(4-9): Profils de la déformation d'Euler, et de la masse volumique en fonction de la profondeur ( $S_1 = 0,5$ , $S_2 = 1$ ).	128
(4-10): Profils de fraction massique normalisée et de vitesse en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 2$ )	130
(4-11): Profils de fraction massique normalisée et de déplacement en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 2$ )	131
(4-12): Profils de l'allongement et de la masse volumique en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 2$ )	132
(4-13): Profils de la déformation d'Euler, et de la masse volumique en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 2$ )	133
(4-14): Profils de fraction massique normalisée et de vitesse en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 0,5$ )	134
(4-15): Profils de fraction massique normalisée et de déplacement en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 0,5$ )	135
(4-16): Profils de l'allongement et de la masse volumique en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 0,5$ )	136
(4-17): Profils de la déformation d'Euler , et de la masse volumique en fonction de la profondeur ( $S_1 = 2$ , $S_2 = 0,5$ )	137
(4-18): Effet de la variation de la diffusivité sur le profil de concentration	139
(4-19): Effet de la variation de la masse volumique sur le profil de concentration	140
(4-20): Effet de la masse volumique et de la diffusivité sur le déplacement des repères	141
(4-21): Profils de la contrainte, de la vitesse et de la fraction	144

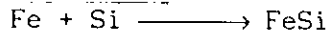
massique normalisée ( $S_1 = 1$  ,  $S_2 = 1$ )

- (4-22): Profils de la contrainte ,de la vitesse et de la fraction 145  
massique normalisée ( $S_1 = 2$  ,  $S_2 = 1$ )
- (4-23): Profils de la contrainte ,de la vitesse et de la fraction 146  
massique normalisée ( $S_1 = 0,5$  ,  $S_2 = 1$ )
- (4-24): Profils de la contrainte ,de la vitesse et de la fraction 147  
massique normalisée ( $S_1 = 2$  ,  $S_2 = 2$ )
- (4-25): Profils de la contrainte ,de la vitesse et de la fraction 148  
massique normalisée ( $S_1 = 2$  ,  $S_2 = 0,5$ )
- (4-26): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la 154  
concentration pour le couple Au-Ag, calculés par les  
méthodes d'inversion et de Boltzmann-Matano.
- (4-27): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la 155  
concentration pour le couple Au-Pt, calculés par les  
méthodes d'inversion et de Boltzmann-Matano.
- (4-28): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la 156  
concentration pour le couple Au-Pd, calculés par les  
méthodes d'inversion et de Boltzmann-Matano.
- (4-29): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la 157  
concentration pour le couple Au-Ni, calculés par les  
méthodes d'inversion et de Boltzmann-Matano.
- (4-30): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la 158  
concentration pour le couple Cu-Ni, calculés par les  
méthodes d'inversion et de Boltzmann-Matano.
- (4-31): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la 159  
concentration pour le couple Zr-Ti, calculés par les  
méthodes d'inversion et de Boltzmann-Matano .

(4-32): Profils de déformation Eulerienne et d'allongement dans le couple Au-Ag	171
(4-33): Profils de déformation Eulerienne et d'allongement dans le couple Pt-Au	172
(4-34): Profils de déformation Eulerienne et d'allongement dans le couple Au-Pd	173
(4-35): Profils de déformation Eulerienne et d'allongement dans le couple Au-Ni	174
(4-36): Profils de déformation Eulerienne et d'allongement dans le couple Cu-Ni	175
(4-37): Profils de déformation Eulerienne et d'allongement dans le couple Zr-Ti	176
(4-38): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Au-Ag	177
(4-39): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Pt-Au	178
(4-40): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Au-Pd	179
(4-41): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Au-Ni	180
(4-42): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Cu-Ni	181
(4-43): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Zr-Ti	182
(6-1) : Configuration initiale des réactants et système de référence	196
(6-2) : Définition des régions de diffusion binaire et du front réactionnel	197
(6-3) : Représentation schématique des profils de concentration et du déplacement de l'interface	198

(6-4) : Profils des fractions massiques du produit et des réactants, de la vitesse et du déplacement	217
(6-5) : Effet des paramètres de masse volumique, de diffusivité et de stoechiométrie sur le mouvement de l'interface	218
(6-6) : Effet des paramètres de masse volumique, de diffusivité et de stoechiométrie sur le mouvement des repères	219
(6-7) : Profils de déformation Eulerienne et d'allongement	222
(6-8) : Profils de la contrainte et de la vitesse dans la direction de la diffusion	223
(6-9) : Effet de la masse volumique, de la diffusivité et de la stoechiométrie sur le terme $C^2$	233
(6-10) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: $2 \text{ Pt } + \text{ Si } \longrightarrow \text{ Pt}_2\text{Si}$	238
(6-11) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: $2 \text{ Pd } + \text{ Si } \longrightarrow \text{ Pd}_2\text{Si}$	239
(6-12) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: $2 \text{ Ni } + \text{ Si } \longrightarrow \text{ Ni}_2\text{Si}$	240
(6-13) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: $2 \text{ Co } + \text{ Si } \longrightarrow \text{ Co}_2\text{Si}$	241
(6-14) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: $\text{ Pt } + \text{ Si } \longrightarrow \text{ PtSi}$	242
(6-15) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la	243

constante de vitesse pour la réaction:



- (6-16) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: 244  
 $\text{Hf} + \text{Si} \longrightarrow \text{HfSi}$
- (6-17) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: 245  
 $\text{Co} + \text{Si} \longrightarrow \text{CoSi}$
- (6-18) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: 246  
 $\text{V} + 2\text{Si} \longrightarrow \text{VSi}_2$
- (6-19) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: 247  
 $\text{Ti} + 3\text{Al} \longrightarrow \text{TiAl}_3$
- (6-20) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: 248  
 $2 \text{Ag} + \text{Al} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{Al}$
- (6-21) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: 249  
 $2 \text{Au} + \text{Al} \longrightarrow \text{Au}_2\text{Al}$
- (6-22) : Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction: 250  
 $\text{Au} + 2\text{Al} \longrightarrow \text{AuAl}_2$
- (G-1) : Interface entre phases 352
- (G-2) : Volume matériel contenant une interface 353
- (G-3) : Définition d'une interface avec une quantité  $\psi$  en excès 355
- (G-4) : Schéma du plan de l'interface 360

(H-1) :Variation de la masse volumique en fonction de la composition pour le couple Au-Ag	363
(H-2) :Variation de la masse volumique en fonction de la composition pour le couple Au-Pt	364
(H-3) :Variation de la masse volumique en fonction de la composition pour le couple Au-Pd	365
(H-4) :Variation de la masse volumique en fonction de la composition pour le couple Au-Ni	366
(H-5) :Variation de la masse volumique en fonction de la composition pour le couple Cu-Ni	367
(H-6) :Variation de la masse volumique en fonction de la composition pour le couple Zr-Ti	368

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	pages
(1-1) : Déplacement des repères et masse volumique des couples de diffusion.	9
(2-1) : Equations finales du modèle de diffusion.	41
(3-1) : Comparaison des diffusivités calculées par la méthode de Boltzmann-Matano et la méthode d'extension à partir d'un profil de concentration généré numériquement ( $C_{-\infty} = 2 C_{\infty}$ ).	106
(3-2) : Résultats de la diffusivité calculée par la méthode de Boltzmann-Matano obtenue à l'aide d'un profil de composition généré numériquement pour un système avec une concentration molaire constante ( $C_{-\infty} = C_{\infty}$ ).	107
(4-1) : Résumé des équations décrivant la diffusion binaire à l'état solide.	111
(4-2) : Influence du type de fonction $\rho = f(\theta)$ sur le déplacement des repères.	116
(4-3) : Comparaison des diffusivités calculées par la méthode de Boltzmann-Matano à celles de la méthode d'inversion	160
(4-4) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Au-Ag.	161
(4-5) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Au-Pt.	162
(4-6) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Au-Pd.	163



(4-7) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Au-Ni.	164
(4-8) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Cu-Ni.	165
(4-9) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Zr-Ti.	166
(4-10) : Comparaison du déplacement des repères. (modèle vs expérimental)	168
(4-11) : Module d'élasticité de Young et rapport de Poisson des constituants du couple de diffusion	170
(6-1) : Fonctions $f$ , $g$ , $\rho^*$ et $D^*$ en fonction de la concentration	211
(6-2) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $2Pt + Si \longrightarrow Pt_2Si$	251
(6-3) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $2Pd + Si \longrightarrow Pd_2Si$	252
(6-4) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $2Ni + Si \longrightarrow Ni_2Si$	253
(6-5) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $2Co + Si \longrightarrow Co_2Si$	254
(6-6) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $Pt + Si \longrightarrow PtSi$	255
(6-7) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $Fe + Si \longrightarrow FeSi$	256
(6-8) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $Hf + Si \longrightarrow HfSi$	257

(6-9) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $\text{Co} + \text{Si} \longrightarrow \text{CoSi}$	258
(6-10) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $\text{V} + 2\text{Si} \longrightarrow \text{VSi}_2$	259
(6-11) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $\text{Ti} + 3\text{Al} \longrightarrow \text{TiAl}_3$	260
(6-12) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $2\text{Ag} + \text{Al} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{Al}$	261
(6-13) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $2\text{Au} + \text{Al} \longrightarrow \text{Au}_2\text{Al}$	262
(6-14) : Diffusivité, épaisseur de la couche et mouvement des repères pour la réaction : $\text{Au} + 2\text{Al} \xrightarrow{2} \text{AuAl}$	263
(6-15) : Comparaison de la prédiction du déplacement des repères aux résultats expérimentaux pour les siliciures	264
(6-16) : Comparaison de la prédiction du déplacement des repères par le modèle aux résultats expérimentaux pour les réactions de métallisation	265
(F-1) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de $\text{Pt}_2\text{Si}$	339
(F-2) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de $\text{Pd}_2\text{Si}$	340
(F-3) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de $\text{Ni}_2\text{Si}$	341
(F-4) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de $\text{Co}_2\text{Si}$	342

(F-5) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de PtSi	343
(F-6) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de FeSi	344
(F-7) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de HfSi	345
(F-8) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de CoSi	346
(F-9) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de VSi <sub>2</sub>	347
(F-10) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de TiAl <sub>3</sub>	348
(F-11) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de Ag <sub>2</sub> Al	349
(F-12) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de Au <sub>2</sub> Al	350
(F-13) : Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de AuAl <sub>2</sub>	351

---

---

## CHAPITRE I

---

### INTRODUCTION GENERALE

---

---

## 1. INTRODUCTION GENERALE

La diffusion dans les systèmes solide-solide ainsi que le mouvement de convection qui l'accompagne sont importants dans plusieurs processus industriels. Certains de ces processus sont très sensibles aux variations de la composition et aux changements dimensionnels qui se manifestent au cours du processus de diffusion binaire. Par exemple, les propriétés électriques des semiconducteurs et des jonctions métal-semiconducteur dépendent beaucoup des compositions ainsi que des dimensions dans les régions actives [1,2].

La diffusion est importante dans les réactions solide-solide qui ont lieu lors de la fabrication et du fonctionnement des dispositifs microélectroniques [3]. Un excellent exemple relatif aux effets de la diffusion et de la réaction à l'état solide est la diode n-GaAs [4] montrée dans la figure (1-1a). Il s'agit d'un dispositif à haute fréquence (micro onde) avec une durée de vie limitée par essentiellement une réaction en " batch " entre le Pt et GaAs pour former PtAs<sub>2</sub>. Le gallium diffuse à travers la couche de PtAs<sub>2</sub> qui croît en consommant la couche de GaAs comme le montre la figure(1-1b). Bien que la couche de PtAs<sub>2</sub> stabilise réellement les caractéristiques électriques (barrière de Schottky), la diode ne peut tolérer des changements de dimension de GaAs d'environ 200 Å/10<sup>8</sup> heure [5], elle devient inefficace et fonctionnera donc moins bien où s'arrêtera définitivement.

La diffusion solide - solide est à la base du processus de frittage [6] utilisé dans la fabrication de la céramique pour l'industrie électronique [7]. Il est à noter aussi que le frittage limite la durée de vie des catalyseurs travaillant à haute température car il réduit la surface spécifique [8]. La diffusion du carbone dans le fer est importante en métallurgie où les propriétés mécaniques du fer sont sensiblement améliorées par l'introduction du carbone.

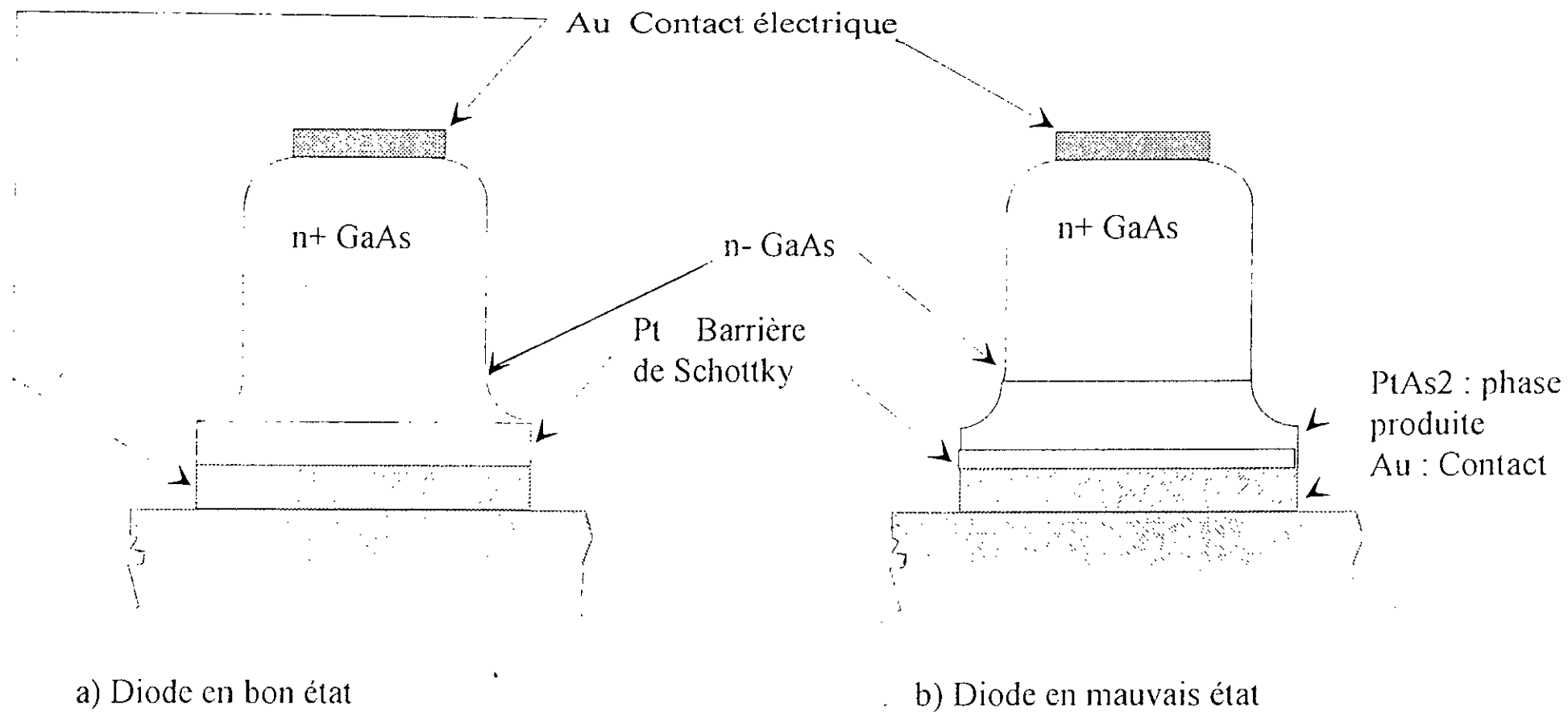


Figure (1-1) : Schéma d'une section droite d'une diode GaAs dégradée par une réaction à l'état solide

La diffusion à l'état solide se manifeste également dans les alliages métalliques utilisés comme catalyseurs dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie. La spécificité de ces catalyseurs réside dans leur grande sélectivité vis à vis des réactions chimiques grâce à l'ajustement de la composition de l'alliage.

Au delà, de son importance dans les processus industriels, la diffusion dans les métaux est intensément étudiée car la compréhension du phénomène permet d'élucider les mécanismes qui se manifestent à l'intérieur des matériaux solides [ 9, 10, 11].

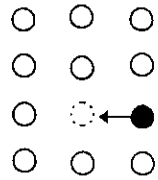
Il est connu de part la théorie sur les chaleurs spécifiques que les atomes dans un cristal oscillent autour de leurs positions d'équilibre. Ces oscillations peuvent parfois devenir très violentes pour permettre aux atomes de changer de sites. Ce sont ces déplacements d'un site vers un autre qui donnent lieu à la diffusion à l'état solide . Les mécanismes de diffusion (voir Figure (1-2)) sont essentiellement dûs aux défauts ponctuels (lacunes, interstices ) et surfaciques ( fissures, joints de grains, dislocations ) rencontrés dans les matériaux solides.

L'énergie de déplacement d'un atome d'un site vers un autre est due à la température . La diffusion de surface s'effectue au voisinage de vingt pourcent de la température de fusion , la diffusion par joints de grains entre trente et cinquante pourcent, et enfin la diffusion massive ou volumique à des températures supérieures à soixante dix pourcent de la température de fusion.

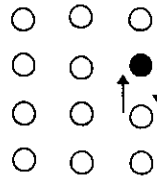
La procédure expérimentale la plus couramment utilisée dans l'étude de la diffusion binaire dans les solides, consiste à joindre deux solides homogènes (de composition différente) au niveau d'une interface plane et permettre ainsi une diffusion isotherme à haute température. De très petits repères inertes sont souvent insérés à l'interface comme le montre la figure (1-3a), ainsi le mouvement de convection peut être obtenu en mesurant le déplacement des repères en fonction du temps.

a) Défauts ponctuels:

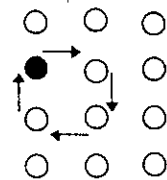
*LACUNES*



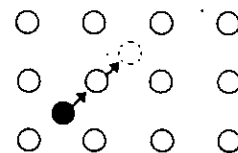
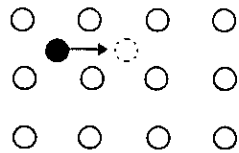
*ECHANGE DIRECT*



*CYCLE*



*INTERSTITIEL*



*COMPRESSION*

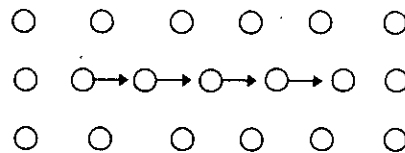
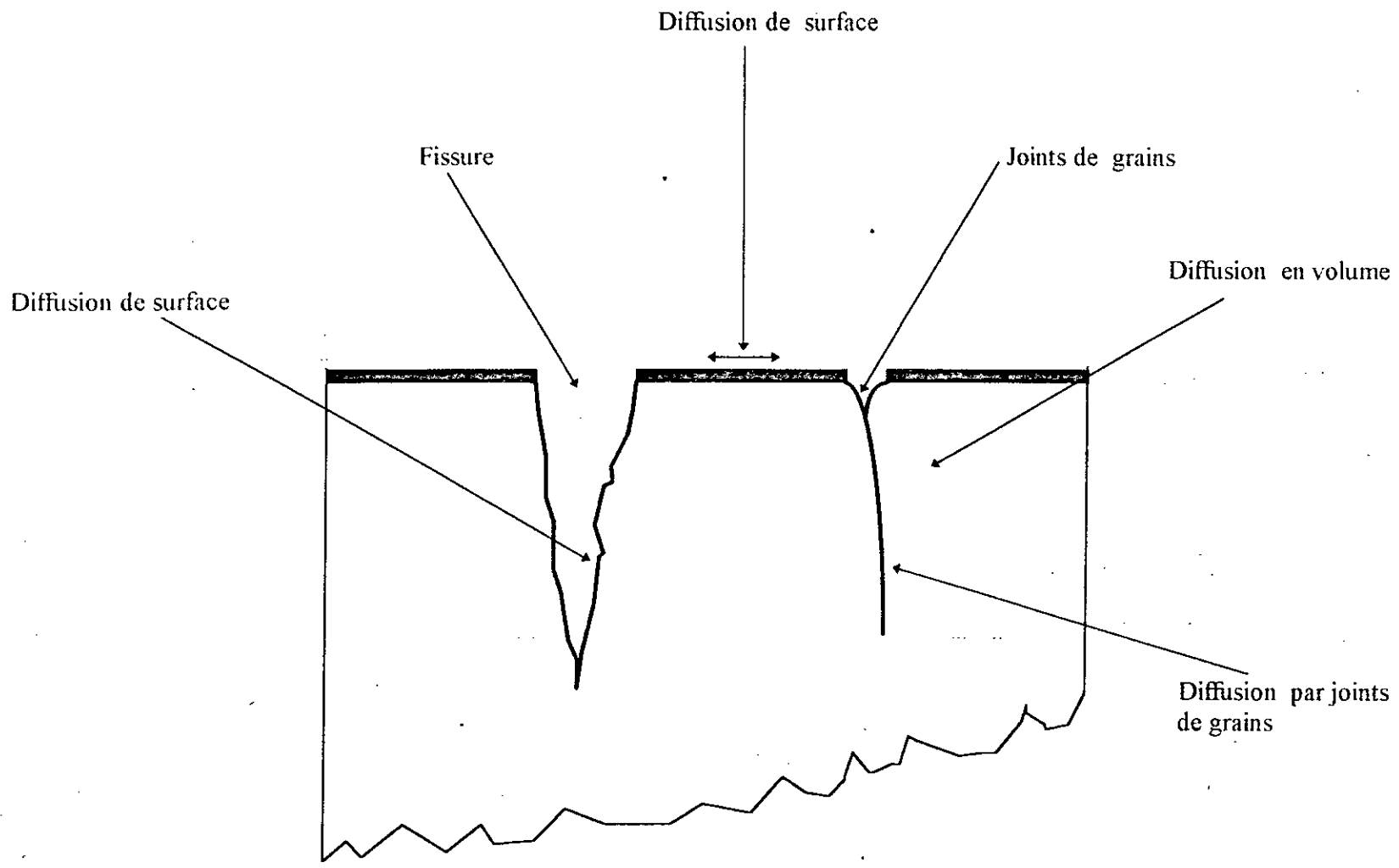


Figure (1-2) : Mécanismes de diffusion à l'état solide



## b) Défauts surfaciques



Ces repères peuvent être constitués de petites particules d'oxyde de fer, de la poudre  $Al_2O_3$  ou des fils très fins en molybdène, tungstène, platine ou de nickel [12], qui sont placés à l'interface avant de joindre les échantillons formant le couple de diffusion binaire.

La mesure du déplacement des repères exige que l'échantillon après diffusion soit coupé le long de l'axe de diffusion et examiner à l'aide d'un microscope. Etant donné que la mesure du déplacement des repères détruit l'échantillon, plusieurs couples de diffusion identiques sont préparés et examiner à différents intervalles de temps afin d'obtenir des données sur la direction du déplacement des repères.

Le profil de concentration est mesuré en utilisant une variété de techniques : gravimétrie [17] où analyse chimique de plusieurs sections d'échantillon, spectrométrie par rétrodiffusion de Rutherford [14] et analyse par microsonde électronique [15,41].

En 1947, Kirkendall et Smigelskas [16] ont présenté la première évidence expérimentale relative à l'existence d'un champ de vitesse non - nulle dans les couples de diffusion binaire. Des repères inertes sous forme de fils en molybdène placés à l'interface d'origine entre le cuivre et le zinc se déplacent vers la région du zinc ( moins dense) proportionnellement à la racine carrée du temps (voir figure(1-4)) . Ce déplacement des repères ( appelé effet de Kirkendall) et la dépendance sur la racine carrée du temps ont été vérifiés par plusieurs auteurs [12, 29], et il est établi maintenant que ce phénomène est courant dans la plupart des couples diffusion.

Il faut rajouter aussi que dans la plupart des couples de diffusion, il y a formation de cavités qui apparaissent dans le matériau. Cette formation de cavités apparait toujours dans la région vers laquelle les repères se déplacent. Cette région est généralement la région la moins dense.

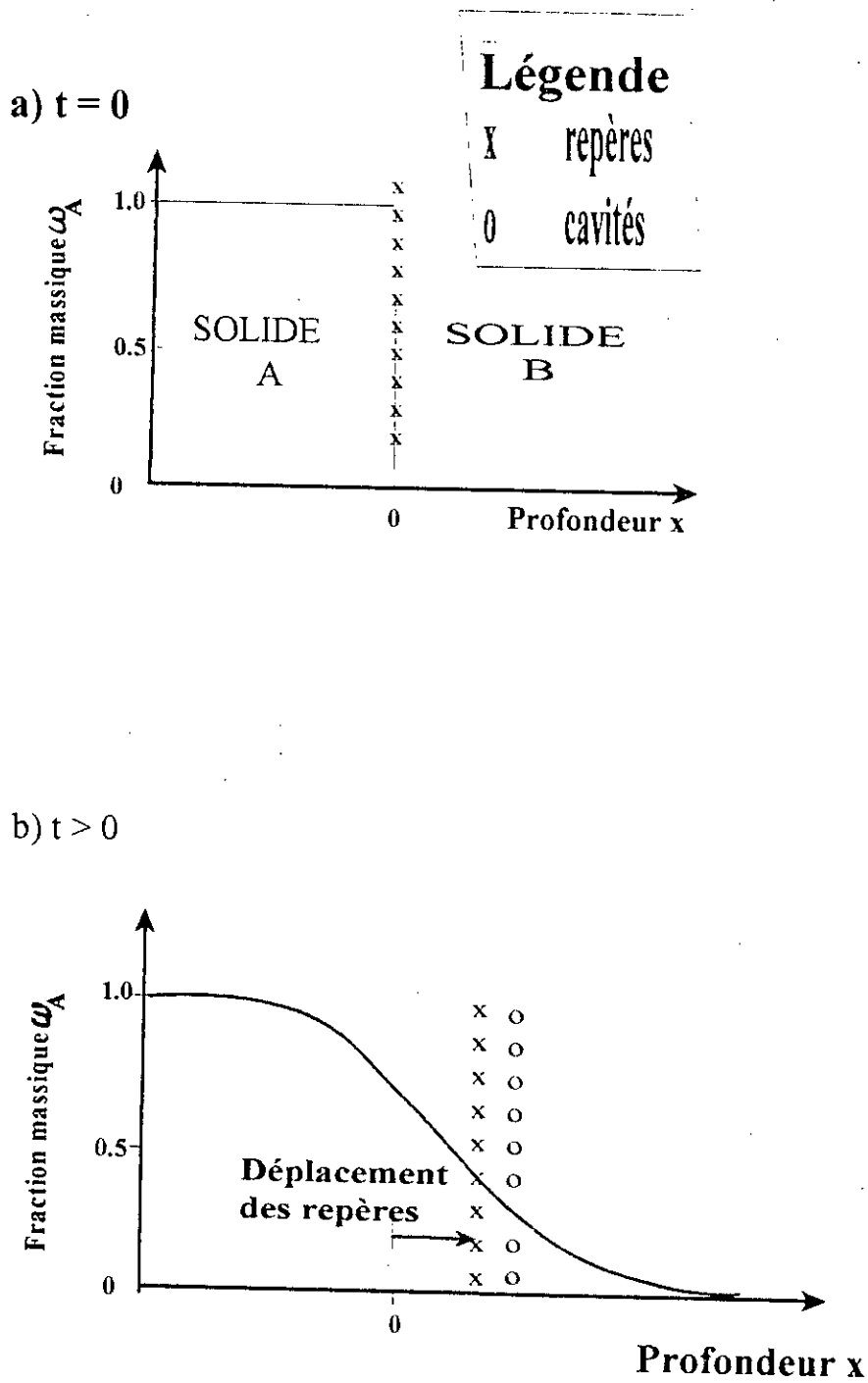


Figure (1 - 3) : Déplacement des repères et localisation des cavités dans un couple de diffusion binaire type

La figure (1-3b) est une représentation schématique du développement du couple de diffusion. La porosité cause souvent des erreurs significatives sur la mesure du déplacement des repères car ces derniers se trouvent parfois emprisonnés dans les cavités. Chaque échantillon renferme plusieurs repères, il s'en suit que la valeur du déplacement des repères reportée est la moyenne des déplacements individuels des repères qui peut varier de plus ou moins 50% [12]. Il va sans dire qu'il faut être prudent lorsqu'on veut interpréter le mouvement des repères comme étant juste la vitesse convective dans les couples de diffusion binaire.

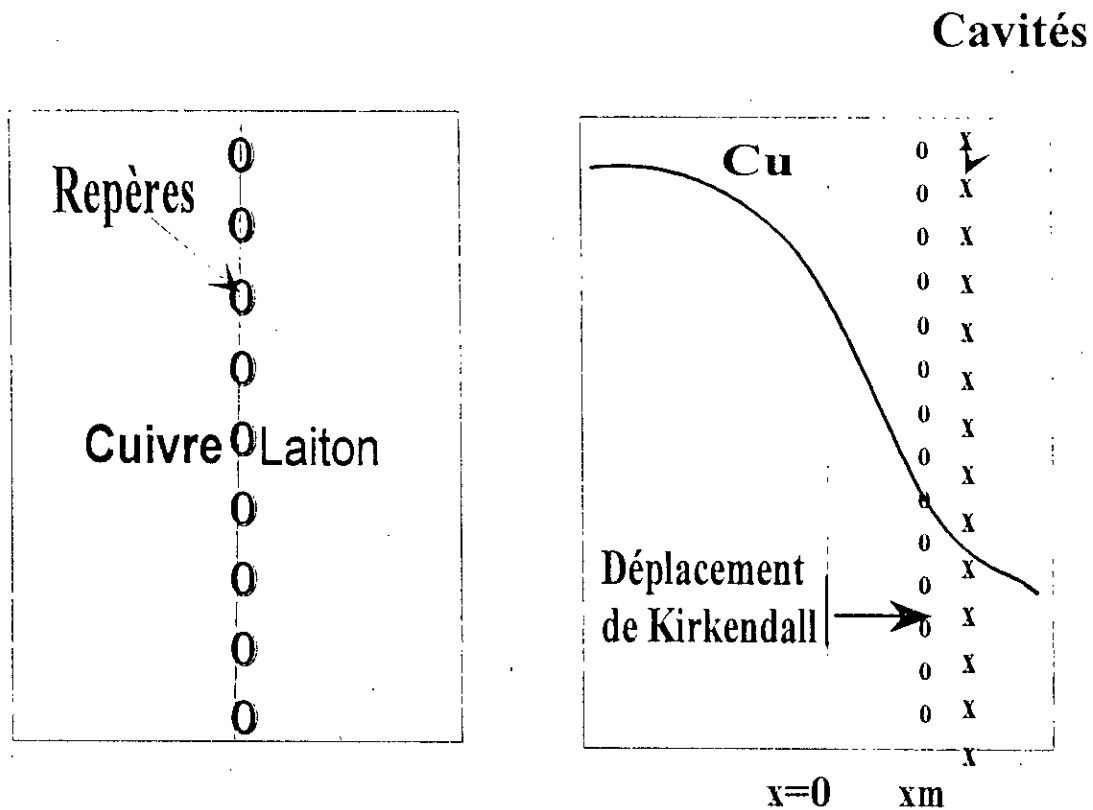
Le tableau (1-1) donne les masses volumiques du couple ainsi que la direction du déplacement des repères de plusieurs couples de diffusion binaire reportés dans la littérature. Il ressort de ce tableau qu'il existe une relation entre le déplacement des repères et la variation de la masse volumique du couple ce qui suggère que la convection dans les couples de diffusion est gouvernée par la vitesse massique moyenne.

**Tableau (1-1): Déplacement des repères et masse volumique des constituants**

Couple A-B <sup>(1)</sup>	Masse volumique (300 K)		Déplacement des repères vers	Ref
	$\rho_A$	$\rho_B$ (g/cm <sup>3</sup> )		
Au-Ag	19,3	10,5	Ag	12, 15
Pt-Au	21,4	19,3	Au	12
Ag-Al	10,5	2,70	Al	50
Nb-Ti	8,55	4,50	Ti	51
Cu-Al	8,96	2,70	Al	12
Cu-Sn	8,96	7,30	Sn	12
Cu-Zn	8,96	7,14	Zn	12

(1) Seuls les constituants du couple sont listés et non la composition de l'alliage.

Figure(1-4): EXPERIENCE DE DIFFUSION SOLIDE-SOLIDE  
KIRKENDALL ET SMIGELSKAS (1949)



**OBSERVATIONS :**

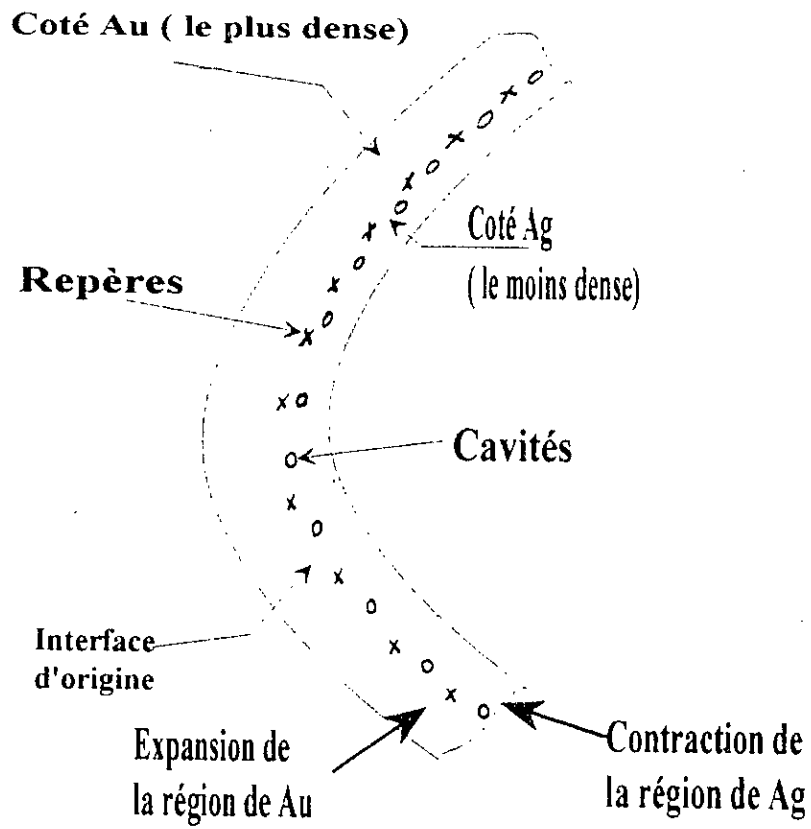
1. Les repères se déplacent relativement à l'interface d'origine selon la racine carrée du temps
3. Expansion du matériau le plus dense et contraction du matériau le moins dense
2. Apparition de cavités dans le métal vers lequel se déplacent les repères

Meyer [17] , Ruth [18], Stevens et Powell [15] ont observés le gonflement ou l'expansion de la région la plus dense et la contraction de la région la moins dense dans les couples de diffusion Au-Ag. Barnes [29] a observé le même phénomène dans le couple diffusion Cuivre-Laiton.

D'après les études expérimentales faites sur divers couples de diffusion, on admet que la contrainte dans la direction de la diffusion est petite car le matériau est libre de se déplacer dans cette direction et relaxe donc la contrainte induite par la diffusion. Cependant, une évidence existe relative à la présence de grandes contraintes normales (perpendiculaires à la direction de la diffusion) dans la zone de diffusion.

Stevens et Powell [15] ont mesurés le déplacement des repères ainsi que la déformation de l'échantillon dans les couples Au-Ag. Ces couples minces ( $88\mu$ ) fluent au cours de la diffusion avec une expansion de la région riche en or et une contraction de la région riche en argent.

La figure (1-5) est une représentation schématique de la déformation observée par Stevens et Powell. Lorsque la diffusion n'est pas interrompue, les échantillons se courbent tellement qu'ils arrivent à se toucher et se souder. Stevens et Powell ont attribués ces déformations à de larges contraintes normales dans la zone de diffusion.



Figures (1-5) : Représentation schématique avec couche mince de Au-Ag d'après Stevens et Powell

En 1948, Darken [13] présenta une analyse des couples de diffusion binaire dans laquelle il considère que les vitesses mesurées expérimentalement sont attribuables aux différences entre les flux de diffusion molaire de chaque constituant. D'après Darken, la composante  $x$  du flux molaire de diffusion de l'espèce A,  $C_A V_{Ax}$ , se décompose en une composante convective  $C_A V_{mx}$ , se déplaçant avec la vitesse locale des repères  $V_{mx}$ , et un flux de diffusion molaire relatif à la vitesse des repères. Il est important de reconnaître que Darken a choisi une définition "opérationnelle" de la vitesse convective au lieu d'une définition cinématique. Au lieu de spécifier une procédure pour calculer la vitesse (définition cinématique), Darken a spécifié une méthode pour mesurer la vitesse (définition opérationnelle) en observant les repères. La vitesse des repères n'est pas spécifiée comme étant une vitesse molaire ou massique moyenne.

Le flux molaire de chaque constituant s'écrit donc :

$$C_A V_{Ax} = C_A V_{mx} - D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (1-1)$$

et

$$C_B V_{Bx} = C_B V_{mx} - D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (1-2)$$

où  $D_A$  et  $D_B$  sont les "coefficients de diffusion intrinsèques" introduits par Darken. Contrairement aux coefficients de diffusion binaire, les "coefficients de diffusion intrinsèques" ne sont pas égaux comme on peut le montrer aisément ci-après.

Les équations (1-3) et (1-4) écrites ci-dessous sont les équations de continuité de l'espèce A et globale.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} - C_A V_{mx} \right\} \quad (1-3)$$



et

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} - C V_{mx} \right) \quad (1-4)$$

avec

$$C_A + C_B = C \quad (1-5)$$

En considérant l'équation (1-4), Darken suppose que la concentration molaire totale est constante. Etant donné que maintenant la dérivée de C par rapport au temps est égale à zéro, le terme entre parenthèses dans l'Eq. (1-4) doit être égal à une constante.

$$D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} - C V_{mx} = I_c = \text{Constante} \quad (1-6)$$

Si une extrémité du couple est fixée, la vitesse locale des repères à cet endroit est nulle. Mais puisque les gradients de concentration sont nuls aussi à cet endroit, il s'ensuit que  $I_c = 0$ , et l'Eq. (1-6) est réarrangée pour donner une expression pour la vitesse des repères.

$$V_{mx} = \frac{1}{C} \left\{ D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right\} \quad (1-7)$$

Etant donné, que C est considéré comme constant, l'Eq. (1-5) peut être utilisée pour montrer que :

$$V_{mx} = \frac{1}{C} \left\{ D_A - D_B \right\} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (1-8)$$

Darken a mesuré les vitesses des repères aux endroits où  $\partial C_A / \partial x$  n'est pas nul et a conclu que  $D_A \neq D_B$ . On voit donc que l'utilisation des Eqs. (1-1) et (1-2) a conduit à un formalisme où les coefficients de diffusion définis dans un système binaire ne sont pas égaux.

L'analyse de Darken constitue un inconvénient dans la formulation du problème de diffusion binaire car elle utilise un coefficient de diffusion différent pour chaque constituant. Il est à noter aussi que le fait de considérer que le mouvement de convection est attribuable à des coefficients de diffusion différents est en désaccord avec la physique dans le couple de diffusion, car cette différence entre les coefficients de diffusion intrinsèques n'est autre que la conséquence de la formulation du problème de diffusion de Darken.

Si une définition cinématique est utilisée pour la vitesse, celle ci pourrait être utilisée avec les Eqs. (1-1) et (1-2) et les flux de diffusion molaires de chaque constituant pour arriver à un seul coefficient de diffusion binaire indépendant  $D_{AB}$ .

En insérant l'expression de  $V_{mx}$  dans L'Eq.(1-3), on obtient l'expression finale pour  $C_A$  utilisée par Darken

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left( \chi_A D_B + \chi_B D_A \right) \frac{\partial C_A}{\partial x} \right\} \quad (1-9)$$

où  $\chi_A$  et  $\chi_B$  sont les fractions molaires des constituants A et B.

Darken a comparé l'Eq. (1-9) à la seconde loi de Fick [23,24]. Le résultat est donné ci-dessous.

$$\overset{\wedge}{D} = \chi_A D_B + \chi_B D_A \quad (1-10)$$

où  $\overset{\wedge}{D}$  est le " coefficient d'interdiffusion " qui est déterminé à

partir d'un profil de concentration expérimental en utilisant la méthode de Boltzmann - Matano [36,40]. Pour déterminer les coefficients de diffusion intrinsèques à partir des données expérimentales les vitesses des repères doivent être mesurées à différentes compositions et le coefficient d'interdiffusion est obtenu à l'aide de la méthode de Boltzmann - Matano. Une fois que  $V_{mx}$  et  $D$  sont connus pour une composition donnée, les équations (1-8) et (1-10) peuvent être utilisées pour déterminer  $D_A$  et  $D_B$ .

Bien que mathématiquement correcte, la formulation de Darken possède des limitations :

- 1) La concentration molaire totale est supposée constante
- 2) La vitesse est définie dans un sens opérationnel et non dans un sens cinématique. En d'autres termes, même si on connaît le flux de chaque constituant, la vitesse  $V_{mx}$  ne peut pas être calculée par la théorie de Darken.
- 3) La procédure permettant la détermination des coefficients de diffusion intrinsèques est lourde car les mesures du déplacement des repères sont nécessaires à chaque composition où les données sont désirées.
- 4) Les coefficients de diffusion intrinsèques  $D_A$  et  $D_B$ , ne sont pas égaux à cause de la manière dont l'analyse a été formulée. Ceci constitue un inconvénient pour les systèmes binaires, mais aussi une mauvaise voie car ceci a conduit certains chercheurs à utiliser un troisième 'constituant' à savoir les lacunes du solide dans leur formulation comme c'est le cas de Manning [9,48] en particulier.

Après avoir présenté les limitations de la théorie de Darken, notre objectif est de reformuler le problème de diffusion binaire à l'état solide en utilisant une approche conventionnelle du phénomène de diffusion.

Le problème sera formulé en terme de paramètres fondamentaux : les coefficients de diffusion binaire et une vitesse définie cinématiquement, à savoir, la vitesse massique moyenne. A partir des équations qui gouvernent le système : les équations de continuité globale, et de l'espèce chimique ; des équations du modèle seront développées qui décriront, les profils de concentration et de vitesse dans le couple de diffusion.

Après quoi, l'effet Kirkendall ou déplacement des repères sera obtenu à partir du profil de déplacement d'un point matériel situé initialement à l'interface d'origine. L'étude de la déformation au sein du couple sera menée en développant des expressions pour la déformation Eulerienne, pour l'allongement et pour la distribution des contraintes.

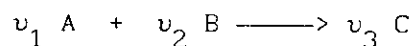
Notre formulation est basée sur le fait que la déformation qui apparaît au cours de la diffusion et qui entraîne l'expansion de la région la plus dense, la contraction de la région la moins dense, la distortion et le fluage de l'échantillon lorsqu'il est mince, ainsi que la formation des cavités qui ne peut être expliquée par des écarts de paramètres réticulaires des deux solides, indiquent que le système est le siège de contraintes internes non négligeables.

C'est en fait tout le problème de la diffusion qui est posé , et l'effet de Kirkendall ne constitue qu'un aspect particulier de la diffusion, et doit donc être expliqué en même temps que celle ci.

Pour compléter notre formulation du problème de diffusion, nous développerons dans ce travail une méthode permettant la détermination des coefficients de diffusion binaire à partir des profils de concentration expérimentaux. Il va sans dire que le modèle développé sera confronté à des systèmes réels de couples de diffusion tels que Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti.

Le processus de diffusion est dans certains cas accompagné d'une réaction chimique. L'étude portera essentiellement sur la réaction

entre deux matériaux solides A et B qui forment un produit C . La réaction est du type.



La caractéristique principale de ce type de réaction hétérogène se situe lors du déroulement de la réaction où le produit C sépare spatialement les réactants A et B en formant une mince couche de produit. Il s'ensuit que toute autre formation de produit, nécessite au préalable le transport de l'un ou des deux réactants à travers la couche de produit vers la zone de réaction. La formation du produit C va donc dépendre des gradients de concentration et est donc limitée par la diffusion de l'un ou des deux réactants à travers la couche du produit formé. Le résultat global est que la vitesse globale de transfert de matière diminue au fur et à mesure de la croissance de la couche de produit.

Un niveau de température modéré est nécessaire afin d'assurer une vitesse de diffusion des réactants qui doit vaincre la résistance qui résulte de la formation progressive de la couche de produit.

Généralement, les différences importantes de masse volumique entre les réactants et le produit induisent une convection du plan réactionnel et de n'importe quel repère inerte placé à l'interface initiale entre deux solides. La stoechiométrie de la réaction peut, elle aussi influer sur le déplacement du plan réactionnel par suite d'une forte consommation de l'un des deux réactants.

D'une façon similaire aux expériences de Kirkendall [16] réalisées sur des couples de diffusion métal-métal, des repères inertes peuvent être placés entre les réactants au début de la réaction pour identifier l'espèce chimique qui diffuse rapidement (relativement à l'autre espèce) à travers le produit de la réaction (figure (1-4)).

Dans le domaine de la technologie des couches minces, les études

sur les réactions de métallisation ( réactions métal-métal ) ou sur les siliciures ( métal de transition - silicium ) utilisées dans la fabrication des circuits intégrés électroniques ne cessent de progresser depuis les années 1970, sans doute à cause des impératifs technologiques mais aussi de l'avènement des techniques d'analyses microscopiques de précision et de la tendance actuelle vers la miniaturisation des dispositifs électroniques.

Bien que actuellement, il existe beaucoup de données expérimentales sur le sujet en question, il n'y a aucune théorie détaillée et appropriée sur la diffusion dans ces couches minces et encore moins sur le mode de croissance de la couche de produit formé.

Etant donné que la majorité de ces réactions sont contrôlées par la diffusion à travers la couche de produit, cinétiquement elles sont décrites par la loi parabolique suivante :

$$X_p^2 = k t$$

où  $X_p$  est l'épaisseur de la couche de produit et  $k$  est une constante de vitesse souvent assimilée à un coefficient de diffusion, ce qui reste d'ailleurs à vérifier, comme nous allons tenter de l'explicitier dans ce travail.

Notre objectif est d'étendre la formulation du processus de diffusion au cas réactionnel. L'interface ou plan réactionnel sera étudié en utilisant les bilans de saut développés par Slattery [23] et s'appliquant aux variations des flux massiques, de la quantité de mouvement et de l'énergie au voisinage de l'interface entre deux phases.

Notre étude portera aussi sur la détermination des profils de concentration, de vitesse, de déplacement des repères, de déformation, et de distribution des contraintes, ainsi que les paramètres qui décrivent la croissance de la couche de produit. L'étude du déplacement des repères permettra de déterminer l'espèce diffusante

primaire, quant à l'étude du plan réactionnel elle permet de connaître qui de la différence de masse volumique, de la diffusivité ou de la stoechiométrie gouverne le mouvement du front réactionnel.

Enfin le modèle sera confronté aux résultats expérimentaux des réactions de métallisation mais surtout aux siliciures mettant en jeu un métal de transition et le silicium, dans le but d'élucider les mécanismes des mono et disiliciures ainsi que celles des siliciures riches en métal.

---

---

PREMIERE PARTIE

---

---

\*\*\* DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE \*\*\*

---

---



---

---

## CHAPITRE II

---

### DEVELOPPEMENT DU MODELE DE DIFFUSION

---

---

## II. DEVELOPPEMENT DU MODELE DE DIFFUSION

Notre approche de la diffusion à l'état solide est basée sur les concepts de la mécanique des milieux continus. Le fait de considérer le matériau comme un milieu continu, veut dire que la structure atomique sera ignorée et que seuls les phénomènes observés macroscopiquement comptent. D'ailleurs, ce sont les phénomènes qui se manifestent au cours du processus de diffusion qui ont permis l'amélioration des mécanismes atomiques.

Le problème de la diffusion se réduit donc à l'écriture d'équations différentielles avec des conditions aux limites appropriées nécessitant une méthode de résolution mathématique adéquate.

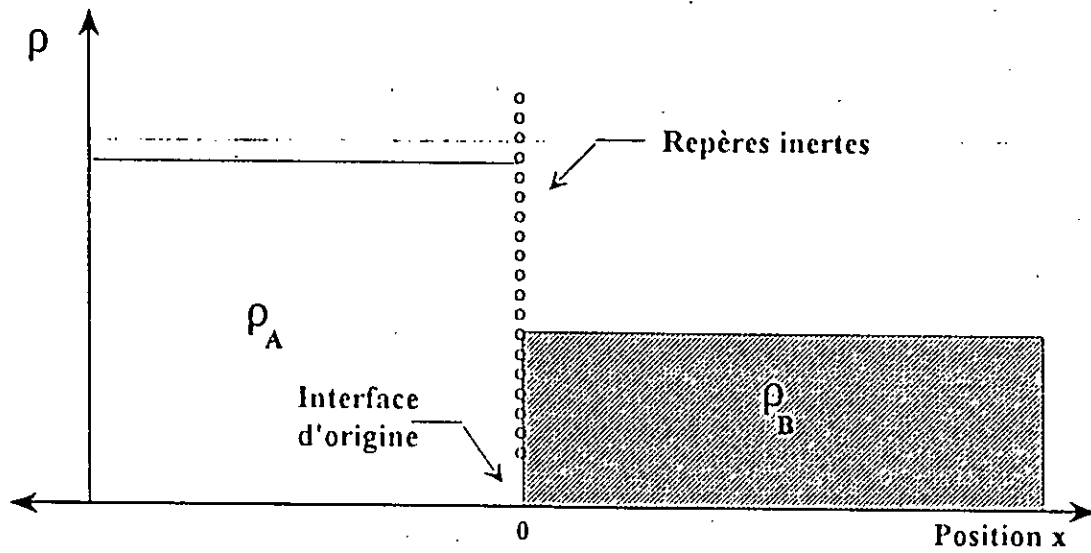
Toute analyse rigoureuse de la diffusion binaire dans les solides doit produire des équations qui doivent impérativement servir deux objectifs. Premièrement, connaissant le coefficient de diffusion binaire en fonction de la composition, le modèle doit fournir la concentration en fonction de la profondeur et du temps. Deuxièmement, le modèle doit permettre le calcul des coefficients de diffusion binaire à partir d'un profil de concentration obtenu expérimentalement.

Généralement, ces équations sont résolues numériquement. Les équations décrivant la concentration, la vitesse et le déplacement sont développées dans ce chapitre, quant à la détermination du coefficient de diffusion à partir du profil de concentration expérimental elle est présentée au chapitre III.

Les équations qui gouvernent la diffusion binaire dans les solides sont essentiellement des énoncés de conservation de masse et peuvent être formulées en masse ou en mole. Le modèle est développé en masse car le déplacement et la déformation dans les couples de diffusion sont essentiellement liés aux variations de la masse volumique.

Considérons une phase solide, isotherme, formant un système à une dimension sans réaction chimique, où la masse volumique et le coefficient de diffusion binaire  $D_{AB}$  sont fonctions uniquement de la composition (indépendants de la contrainte). Initialement, le système se compose de deux régions homogènes de composition différente jointes à une interface plane où il y a une discontinuité de la masse volumique. Le système de référence est fixe dans l'espace de sorte que l'origine coïncide avec la position initiale de l'interface. L'état initial est montré dans la figure (2.1).

Nous adoptons les conventions suivantes, le constituant A est le constituant ayant la masse volumique la plus élevée à l'état pur et que ce solide riche en A est initialement situé à gauche de l'interface où  $x < 0$ .



Figure(2-1): Etat initial d'un couple de diffusion binaire

## 1. Equations gouvernantes

Les équations qui gouvernent le processus de diffusion sont:  
l'équation de continuité globale,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V_x)}{\partial x} = 0 \quad (2-1)$$

et l'équation de continuité du solide A (ou du constituant A)

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_A V_{Ax})}{\partial x} = 0 \quad (2-2)$$

La masse  $m$  d'un système à multicomposants est définie par la relation,

$$m = \int_V \rho \, dV$$

où  $V$  est le volume élémentaire, et la masse volumique totale  $\rho$  est la somme des masses volumiques des constituants A et B en un point donné du système,

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i = \rho_A + \rho_B \quad (2-3)$$

La vitesse,  $V_x$ , apparaissant dans l'équation (2-1) est la vitesse massique moyenne définie de la manière suivante,

$$\rho V_x = \rho_A V_{Ax} + \rho_B V_{Bx} \quad (2-4)$$

où  $V_{Ax}$  et  $V_{Bx}$  sont respectivement les vitesses des espèces A et B. La vitesse de l'espèce est la vitesse moléculaire moyenne, dans une

petite région, relative aux coordonnées fixes du système. La vitesse massique moyenne  $V_x$ , est la vitesse convective dans notre système.

Le flux massique de l'espèce A,  $\rho_A V_{Ax}$ , se décompose en un flux de convection,  $\rho_A V_x$ , se déplaçant avec la vitesse massique moyenne, et un flux de diffusion massique relatif à la vitesse massique moyenne

$$\rho_A V_{Ax} = \rho_A V_x + J_{Ax} \quad (2-5)$$

Le flux de diffusion massique,  $J_{Ax}$ , est donné par la loi de Fick [24,32],

$$J_{Ax} = - \rho D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial x} \quad (2-6)$$

où

$$\omega_A = \rho_A / \rho \quad (2-7)$$

est la fraction massique du constituant A, et  $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion binaire.

Dans ce qui suit, et afin de simplifier la notation nous utilisons:

$$\omega = \omega_A \quad (2-8)$$

$$D = D_{AB} \quad \text{et} \quad V = V_x \quad (2-9)$$

L'écriture des équations gouvernantes dans les coordonnées du système  $x$  et  $t$  est donnée ci-dessous pour l'équation de continuité globale,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho V)}{\partial x}$$

et pour l'équation de continuité du constituant A,

$$\frac{\partial(\rho \omega)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \omega V)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho D \frac{\partial \omega}{\partial x} \right\} \quad (2-11)$$

Ces expressions sont obtenues en insérant les équations (2-5), (2-6) et (2-7) dans l'équation (2-2).

Les équations (2-10) et (2-11) peuvent être résolues pour obtenir la concentration  $\omega$  et la vitesse  $V$  moyennant la connaissance d'expressions reliant la masse volumique et le coefficient de diffusion binaire à la composition. En d'autres termes, connaissant  $\rho = f(\omega)$  et  $D = g(\omega)$ , les équations (2-10) et (2-11) peuvent être résolues pour donner  $\omega$  et  $V$  en fonction de  $x$  et  $t$ . A ce stade, il est possible de trouver une solution numérique pour les équations (2-10) et (2-11), qui en effet sont des équations différentielles partielles et couplées, mais une simplification importante est possible quand on introduit un changement de variable.

## 2. Transformation des équations gouvernantes

Dans cette section, une équation intégrale - différentielle avec une seule variable indépendante pour la concentration et une expression sous forme d'une intégrale pour la vitesse sont développées à partir des équations de continuité globale et celle de l'espèce A.

En utilisant la règle de différenciation et sachant que :

$$\rho = f(\omega)$$

$$D = g(\omega)$$

l'équation de continuité globale devient :

$$\frac{\partial \rho}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial t} + \rho \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial \rho}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial x} = 0$$

ou

$$\frac{\partial V}{\partial x} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} \left[ \frac{\partial \omega}{\partial t} + V \frac{\partial \omega}{\partial x} \right] \quad (2-12)$$

De même, l'équation de continuité de l'espèce A s'écrit de la manière suivante en développant les membres de gauche de l'équation (2-11)

$$\rho \left\{ \frac{\partial \omega}{\partial t} + V \frac{\partial \omega}{\partial x} \right\} + \omega \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V)}{\partial x} \right\} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho D \frac{\partial \omega}{\partial x} \right\} \quad (2-13)$$

On voit bien à ce stade de développement que le deuxième membre de



l'équation (2-13) devient égal à zéro de part l'équation de continuité (2-1) . En développant maintenant, le membre de droite de l'équation (2-13) on obtient après division par  $\rho$  et en mettant D en facteur l'expression suivante:

$$\left\{ \frac{\partial \omega}{\partial t} + v \frac{\partial \omega}{\partial x} \right\} = D \left\{ \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \left[ \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \omega} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} \right] \left( \frac{\partial \omega}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (2-14)$$

Les conditions initiales pour la concentration  $\omega$  sont :

$$\left. \begin{array}{l} \omega = \omega_{-\infty} \quad x < 0 \\ \omega = \omega_{\infty} \quad x > 0 \end{array} \right\} t = 0 \quad (2-15)$$

et les conditions aux limites sont :

$$\left. \begin{array}{l} \omega = \omega_{-\infty} \quad x \longrightarrow -\infty \\ \omega = \omega_{\infty} \quad x \longrightarrow \infty \end{array} \right\} t > 0 \quad (2-16)$$

Les conditions aux limites pour la vitesse méritent un peu plus d'attention, car les deux extrémités de l'échantillon ne sont pas fixes de sorte que la vitesse aux deux extrémités n'est pas nulle, c'est à dire que :

$$\begin{array}{l} V(-\infty, t) \neq 0 \\ V(\infty, t) \neq 0 \end{array} \quad (2-17)$$

La dérivée de la vitesse dans les coordonnées  $x$  et  $t$ , s'obtient en substituant le membre de gauche de l'équation (2-14) dans l'équation

de continuité globale (2-12), d'où :

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} D \left\{ \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \left[ \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \omega} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} \right] \left( \frac{\partial \omega}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (2-18)$$

Pour intégrer cette équation de  $-\infty$  à  $+\infty$ , il faut obtenir une expression de la vitesse à  $-\infty$ . Etant donné que les deux extrémités de l'échantillon sont libres, la contrainte (ou force appliquée par unité de surface) en ces deux extrémités est donc nulle, c'est à dire que :

$$T_{xx}(-\infty) = 0, \quad T_{xx}(\infty) = 0 \quad (2-19)$$

Nous utiliserons un peu plus loin ces conditions aux limites de la contrainte afin d'obtenir une expression de la vitesse à  $-\infty$ .

Etant donné que les profils expérimentaux des concentrations sont reportés dans les coordonnées de Matano [36], il est préférable de développer nos équations dans ce type de coordonnées définies ci-dessous:

$$\bar{x} = x - \int_0^t V(-\infty, t) dt = x - x_M(t) \quad (2-20)$$

où  $\bar{x}$  et  $t$  sont les coordonnées du système établies dans l'échantillon,  $x_M(t)$  étant l'origine du plan de Matano (voir Figure(3-1)), et  $V(-\infty, t)$  étant la vitesse à l'extrémité gauche de l'échantillon, d'où

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial \bar{x}}, \quad \frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{\partial \omega}{\partial \bar{x}}, \quad \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \omega}{\partial \bar{x}^2} \quad (2-21)$$

de sorte que le gradient de la vitesse dans les coordonnées  $\bar{x}$  et  $t$  devient :

$$\frac{\partial V}{\partial \bar{x}} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} D \left\{ \frac{\partial^2 \omega}{\partial \bar{x}^2} + \left[ \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \omega} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} \right] \left( \frac{\partial \omega}{\partial \bar{x}} \right)^2 \right\} \quad (2-22)$$

Maintenant nous introduisons la transformée de variable suivante:

$$\bar{y} = \bar{x} / \sqrt{4D_{\infty} t} \quad (2-23)$$

où  $D_{\infty}$  est le coefficient de diffusion binaire quand  $\bar{x}$  tend vers l'infini, c'est à dire là où le constituant B est pur.

Les relations suivantes sont utiles lorsqu'on introduit la transformée de variable dans les équations de continuité globale et celle de l'espèce.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \bar{y}}{\partial \bar{x}} &= \frac{1}{\sqrt{4D_{\infty} t}} & ; & & \frac{\partial \bar{y}}{\partial t} &= -\frac{\bar{y}}{2t} \\ \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} &= \frac{\partial \omega}{\partial \bar{y}} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial t} \right) &= -\frac{\bar{y}}{2t} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \bar{y}} \right) \\ \\ \frac{\partial \omega}{\partial \bar{x}} &= \frac{\partial \omega}{\partial \bar{y}} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \bar{x}} \right) &= \frac{1}{\sqrt{4D_{\infty} t}} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \bar{y}} \right) \\ \\ \frac{\partial^2 \omega}{\partial \bar{x}^2} &= \frac{1}{4D_{\infty} t} \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial \bar{y}^2} \right) \\ \\ \frac{\partial V}{\partial \bar{x}} &= \frac{\partial V}{\partial \bar{y}} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \bar{x}} \right) &= \frac{1}{\sqrt{4D_{\infty} t}} \left( \frac{\partial V}{\partial \bar{y}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (2-24)$$

Après substitution de ces relations dans l'équation de continuité globale (2-22), il vient :

$$\frac{\partial v}{\partial \bar{y}} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\infty}}{t}} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} D^* \left\{ \frac{\partial^2 \omega}{\partial \bar{y}^2} + \left[ \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \omega} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} \right] \left( \frac{\partial \omega}{\partial \bar{y}} \right)^2 \right\} \quad (2-25)$$

où

$$D^* = D/D_{\infty} \quad (2-26)$$

L'intégration de l'équation (2-25) donne:

$$v(\bar{y}, t) = v(-\infty, t) - 1/2 \sqrt{D_{\infty}/t} H(\bar{y}) \quad (2-27)$$

où

$$H(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} D^* \left\{ \frac{\partial^2 \omega}{\partial \bar{y}^2} + \left[ \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \omega} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} \right] \left( \frac{\partial \omega}{\partial \bar{y}} \right)^2 \right\} d\bar{y} \quad (2-28)$$

En effet si l'équation (2-27) est réécrite comme suit :

$$v(\bar{y}, t) = v(-L, t) - 1/2 \sqrt{D_{\infty}/t} H(\bar{y}) \quad (2-29)$$

avec L suffisamment grand le résultat obtenu sera le même.

L'écriture de l'équation de continuité de l'espèce (2-14) dans les coordonnées  $\bar{x}$  et  $t$  devient:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial \bar{x}}\right) + (V - V(-L)) \left(\frac{\partial \omega}{\partial \bar{x}}\right) = D \left\{ \frac{\partial^2 \omega}{\partial \bar{x}^2} + \left[ \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \omega} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} \right] \left(\frac{\partial \omega}{\partial \bar{x}}\right)^2 \right\} \quad (2-30)$$

et d'après l'Eq. (2-28) on a :

$$V - V(-L) = 1/2 \sqrt{D_{\infty}} / t H(\bar{y}) \quad (2-31)$$

en utilisant maintenant la transformée de variable,  $\bar{y} = \bar{x} / \sqrt{4D_{\infty} t}$ , et le changement de variable suivant :

$$\varnothing = \frac{\omega - \omega_{\infty}}{\omega_{-\infty} - \omega_{\infty}} \quad (2-32)$$

traduisant un simple changement de  $\omega$  en  $\varnothing$ , mais cette fraction massique normalisée est intéressante car elle varie toujours entre 0 et 1, même si le couple de diffusion est constitué de deux alliages; et nous obtenons ainsi la forme finale de l'équation de continuité de l'espèce qui gouverne le profil de concentration.

$$\varnothing'' + (f + g)\varnothing'^2 + 1/D^* (2\bar{y} + H(\bar{y}))\varnothing' = 0 \quad (2-33)$$

où

$$\varnothing' = \frac{\partial \varnothing}{\partial \bar{y}} \quad ; \quad \varnothing'' = \frac{\partial^2 \varnothing}{\partial \bar{y}^2} \quad (2-34)$$

sont les dérivés première et seconde de la fraction massique

normalisée et  $f$  et  $g$  sont des fonctions qui expriment les variations de la diffusivité et de la masse volumique avec la concentration et sont définies ci-dessous:

$$f = - \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \vartheta} \quad (2-35)$$

$$g = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \quad (2-36)$$

Les conditions aux limites pour la fraction massique normalisée sont:

$$\left. \begin{array}{l} \vartheta = 1 \quad \text{quand} \quad \bar{y} \longrightarrow -\infty \\ \vartheta = 0 \quad \text{quand} \quad \bar{y} \longrightarrow \infty \end{array} \right\} \quad (2-37)$$

L'équation de continuité globale (2-28) est réécrite ci dessous :

$$V(\bar{y}, t) = V(-L) - 1/2 \sqrt{D_{\infty}} / t H(\bar{y}) \quad (2-38)$$

$$H(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} D \left\{ \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \bar{y}^2} + \left[ \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \right] \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial \bar{y}} \right)^2 \right\} d\bar{y} \quad (2-39)$$

L'équation (2-33) est une équation intégrale - différentielle non linéaire avec une seule variable indépendante. L'équation (2-38) est une expression pour la vitesse massique moyenne en fonction du temps et d'une intégrale sur le profil de concentration. Ces équations décrivent le couple de diffusion. Etant donné que ces équations renferment une seule variable indépendante,  $\bar{y}$ , elles sont beaucoup plus simples à résoudre que les équations (2-14) et (2-18) qui

contiennent deux variables indépendantes.

Cette réduction du nombre de variables indépendantes ainsi que la simplification résultante des équations gouvernantes constituent l'avantage majeur de l'introduction de la transformée de variable  $\bar{y}$ .

Il reste cependant à déterminer la vitesse à l'extrémité gauche de l'échantillon,  $V(-L)$ , pour clôturer définitivement les équations gouvernantes pour la concentration et la vitesse massique moyenne.

Pour cela nous utilisons les conditions aux limites suivantes:

$$T(-L) = 0 \quad ; \quad T(L) = 0 \quad (2-19)$$

afin d'obtenir une expression pour  $V(-L)$  en fonction du temps.

Quand les forces de pesanteur et les forces de cisaillement sont négligeables, l'équation de quantité de mouvement,

$$\rho \left\{ \frac{\partial V_x}{\partial t} + V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} \right\} = \frac{\partial T_{xx}}{\partial x} \quad (2-40)$$

relie la contrainte  $T_{xx}$  à la vitesse massique moyenne dans la direction de la diffusion. On voit bien que si la masse volumique et la vitesse massique moyenne sont connues, la contrainte,  $T_{xx}$ , peut être calculée.

Pour des raisons de simplicité de la notation, l'équation (2-40) est réécrite sans les indices.

$$\rho \left\{ \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_x + V \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_x \right\} = \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_t \quad (2-41)$$

Etant donné que la masse volumique et la vitesse massique moyenne sont connues dans les coordonnées du système  $\bar{y}, t$ , l'équation de quantité de mouvement doit donc être aussi transformée dans ce système de coordonnées.

L'écriture de l'équation de quantité de mouvement dans les coordonnées de Matano devient donc:

$$\rho \left\{ \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_{\bar{x}} - V(-L) \left( \frac{\partial V}{\partial \bar{x}} \right) + V \left( \frac{\partial V}{\partial \bar{x}} \right) \right\} = \left( \frac{\partial T}{\partial \bar{x}} \right)_t \quad (2-42)$$

et l'introduction de la transformée de variable,  $\bar{y}$ , permet d'obtenir:

$$\rho \left\{ \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_{\bar{y}} + \left( \frac{\partial V}{\partial \bar{y}} \right) \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial t} \right)_{\bar{x}} + [V - V(-L)] \left( \frac{\partial V}{\partial \bar{y}} \right) \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \bar{x}} \right) \right\} = \left( \frac{\partial T}{\partial \bar{y}} \right) \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \bar{x}} \right) \quad (2-43)$$

L'utilisation des équations suivantes :

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \bar{x}} = \frac{1}{\sqrt{4D_{\infty} t}} ; \quad \frac{\partial \bar{y}}{\partial t} = -\frac{\bar{y}}{2t} \quad (2-24)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_{\bar{y}} = \frac{dV(-L)}{dt} = \frac{1}{2} H(\bar{y}) \left[ -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\infty}}{t}} \right] \quad (2-44)$$



$$\left( \frac{\partial V}{\partial \bar{y}} \right) = - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\infty}}{t}} \frac{dH(\bar{y})}{d\bar{y}} \quad (2-45)$$

et

$$V - V(-L) = - 1/2 \sqrt{D_{\infty}/t} H(\bar{y}) \quad (2-29)$$

dans l'équation (2-43) donne après réarrangement,

$$\frac{\partial T}{\partial \bar{y}} = \frac{\rho(\bar{y})D_{\infty}}{2t} \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \bar{y} H(\bar{y}) + \frac{1}{4} H^2(\bar{y}) \right\} + \sqrt{4D_{\infty}t} \rho(\bar{y}) \frac{dV(-L)}{dt} \quad (2-46)$$

Après intégration avec la condition aux limites  $T(-L) = 0$ , on obtient l'expression suivante pour la contrainte dans la direction de la diffusion.

$$T(\bar{y}, t) = \frac{D_{\infty}}{2t} \int_{-L}^{\bar{y}} \rho(\bar{y}) \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \bar{y} H(\bar{y}) + \frac{1}{4} H^2(\bar{y}) \right\} d\bar{y} + \sqrt{4D_{\infty}t} \int_{-L}^{\bar{y}} \rho(\bar{y}) \frac{dV(-L)}{dt} d\bar{y} \quad (2-47)$$

En appliquant maintenant, la condition aux limites  $T(L) = 0$ , et en définissant les paramètres suivants :

$$I = \rho_{\infty} \int_{-L}^L \rho^*(\bar{y}) \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \bar{y} H(\bar{y}) + \frac{1}{4} H^2(\bar{y}) \right\} d\bar{y} \quad (2-48)$$

$$J = \rho_{\infty} \int_{-L}^L \rho^*(\bar{y}) d\bar{y} \quad (2-49)$$

$$\rho^* = \rho(\bar{y})/\rho_{\infty} \quad (2-50)$$

l'équation (2-47) prend donc la forme suivante,

$$0 = \frac{D_{\infty}}{2t} I + \sqrt{4D_{\infty}t} J \frac{dV(-L)}{dt}$$

d'où

$$\frac{dV(-L)}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{I}{J} \sqrt{\frac{D_{\infty}}{t^3}} \quad (2-51)$$

Finalement, l'intégration de cette équation nous donne l'expression recherchée de la vitesse à l'extrémité gauche de l'échantillon,  $V(-L)$ ,

$$V(-L) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\infty}}{t}} \frac{I}{J} \quad (2-52)$$

La substitution de l'équation (2-52) dans l'équation de quantité de mouvement (2-38) permet d'obtenir la forme finale de la vitesse massique moyenne,

$$V(\bar{y}, t) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\infty}}{t}} \left\{ H(\bar{y}) - I/J \right\} \quad (2-53)$$

où les conditions aux limites sont données par l'équation (2-52) et l'équation suivante :

$$V(L) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\infty}}{t}} \left\{ H(L) - I/J \right\} \quad (2-54)$$

Nous pouvons aussi obtenir une expression pour la contrainte,  $T_{xx}$ , il suffit pour cela de remplacer l'expression (2-51) dans l'équation de quantité de mouvement (2-47),

$$T(\bar{y}, t) = \frac{D_{\infty}}{2t} \left\{ \int_{-L}^{\bar{y}} \rho(\bar{y}) \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \bar{y} H(\bar{y}) + \frac{1}{4} H^2(\bar{y}) \right\} d\bar{y} - \frac{I}{J} \int_{-L}^{\bar{y}} \rho(\bar{y}) d\bar{y} \right\} \quad (2-55)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$T(-L, t) = T(L, t) = 0 \quad (2-19)$$

La contrainte est donc nulle aux deux extrémités de l'échantillon, ce qui est raisonnable car il n'y a aucune force appliquée en ces endroits.

Un récapitulatif des équations qui gouvernent la concentration et la vitesse massique est donné dans le tableau (2-1).

Tableau (2-1) : Equations finales du modèle de diffusion

FRACTION MASSIQUE NORMALISEE - $\varnothing$ -
$\varnothing'' + (f+g)(\varnothing')^2 + 1/D^* (2\bar{y} + H(\bar{y}))\varnothing' = 0$
où
$H(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} D^* g \left\{ \varnothing'' + (f+g)(\varnothing')^2 \right\} d\zeta$
Conditions aux limites:
$\varnothing = 1 \quad \bar{y} \longrightarrow -\infty$
$\varnothing = 0 \quad \bar{y} \longrightarrow \infty$
VITESSE MASSIQUE MOYENNE - V -
$V_x(\bar{y}, t) = - 1/2 \sqrt{D_\infty/t} \left[ H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right]$
Conditions aux limites :
$V_x(-\infty) = 1/2 \sqrt{D_\infty/t} (I/J)$
où
$I = \rho_\infty \int_{-\infty}^{\infty} \rho^* (\bar{y}) \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \bar{y} H(\bar{y}) + \frac{1}{4} H(\bar{y})^2 \right\} d\bar{y}$
$J = \rho_\infty \int_{-\infty}^{\infty} \rho^* (\bar{y}) d\bar{y}$

PARAMETRES ET DEFINITIONS

$$g = 1/\rho (\partial \rho / \partial \vartheta) , f = 1/D (\partial D / \partial \vartheta) , D^* = D/D_\infty , \rho^* = \rho/\rho_\infty$$

$$\bar{y} = \bar{x} / \sqrt{4 D_\infty t}$$

$$\vartheta = \frac{\omega - \omega_\infty}{\omega_{-\infty} - \omega_\infty}$$

$$\bar{x} = x - x_H(t) = x - \int_0^t Vx(-\omega, t) dt$$

Il n'existe pas de solutions analytiques pour les équations (2-53) et (2-33) qui doivent donc être résolues numériquement. La résolution numérique à l'aide des différences finies de ces équations est décrite en Appendice D.

Cependant, dans le cas particulier où la masse volumique et le coefficient de diffusion sont constants, les fonctions f et g sont nulles et l'équation (2-33) se réduit à :

$$\vartheta'' + 2\bar{y} \vartheta' = 0 \tag{2-56}$$

qui peut être résolue analytiquement en donnant

$$\vartheta_0 = 1/2 (1 - \text{erf}(\bar{y})) \tag{2-57}$$

où

$$\text{erf}(\bar{y}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\bar{y}} e^{-\xi^2} d\xi \tag{2-58}$$

Le détail de ce résultat est donné en Appendice A.  $\vartheta_0$  donne le

profil de concentration pour le cas où la masse volumique et le coefficient de diffusion sont constants. En d'autres termes,  $\varphi_0$  est la solution quand il n'y a pas de transport par convection ( $g = 0$ ), et pas de distorsion dans le profil de concentration pouvant être due à la variation de  $D^*$ , ( $f = 0$ ). Il s'ensuit donc que  $\varphi_0$  constitue une référence convenable lorsqu'on évalue des profils de concentration dans des systèmes où  $\rho$  et  $D$  dépendent de la composition.

La simulation de la diffusion portée dans la figure (2-2) montre une solution typique pour la vitesse massique moyenne,  $Vx \sqrt{\frac{t}{D_\infty}}$ , et pour la fraction massique normalisée  $\varphi$  en fonction de  $\bar{y}$ . Ici il n'y a pas de variation du coefficient de diffusion  $D^* = 1$ , d'où  $f = 0$  et la masse volumique est une fonction linéaire de la concentration, avec  $\rho_{-\infty} = 2 \rho_\infty$ .

Les paramètres  $S1$  et  $S2$  décrivent les rapports des masses volumiques et des diffusivités aux deux extrémités de l'échantillon et sont définis comme suit:

$$S1 = \rho_{-\infty} / \rho_\infty ; \quad S2 = D_{-\infty} / D_\infty \quad (2-59)$$

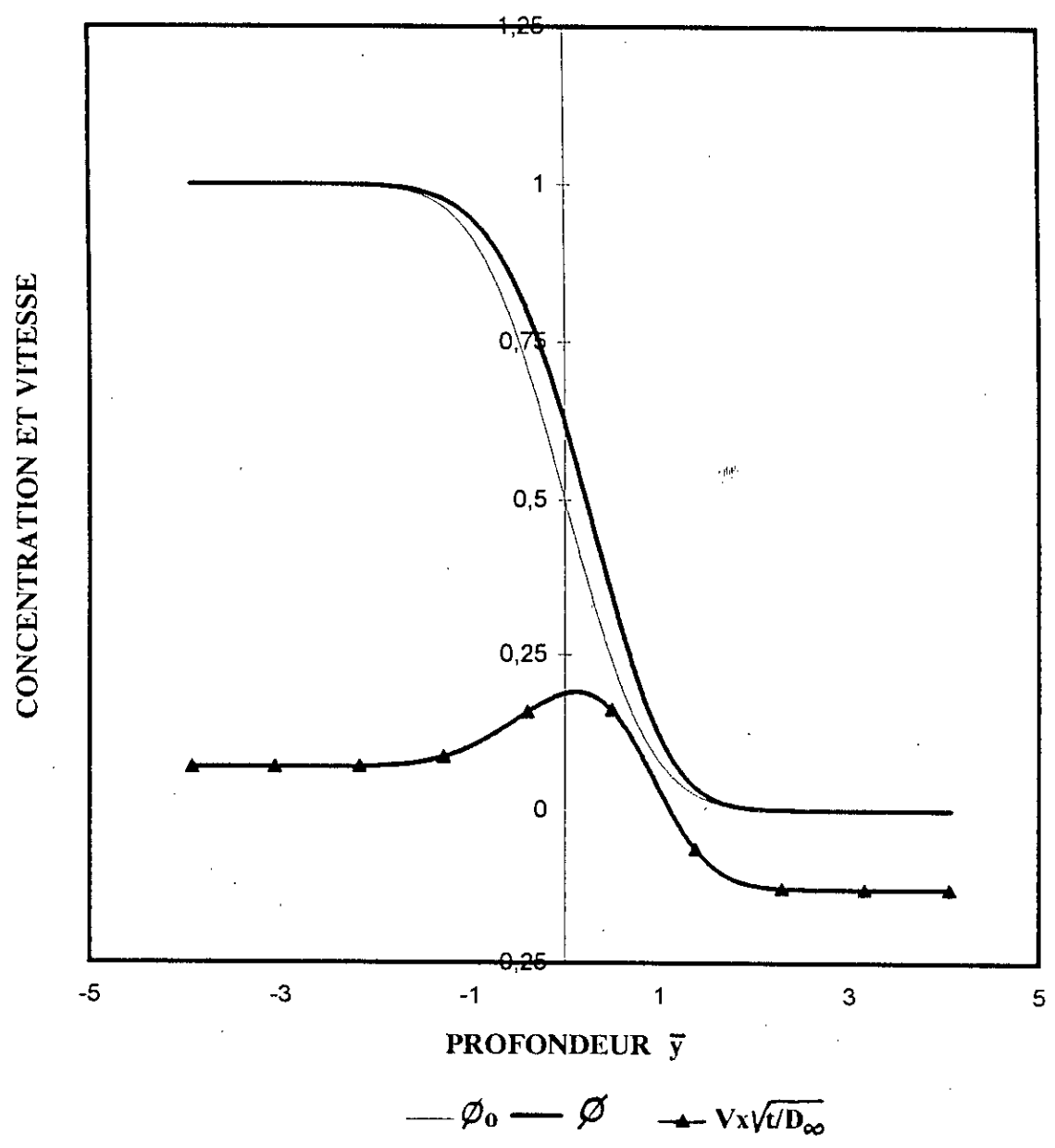
La dépendance explicite par rapport au temps du profil de vitesse n'est pas montrée dans la figure (2-2). La composition  $\varphi$  figure également, mais aussi  $\varphi_0$  qui représente le cas où il n'y a pas de convection. L'écart entre  $\varphi$  et  $\varphi_0$  illustre le mouvement de convection induit par la différence des masses volumiques des deux espèces diffusantes.

Le profil de vitesse subit des variations importantes dans la zone de diffusion, mais il est essentiellement uniforme dans les régions en dehors de la zone de diffusion. La vitesse positive dans la zone de diffusion indique que le matériau se déplace vers la région la moins dense. Les vitesses ne sont pas nulles aux extrémités car ces dernières sont libres; voulant dire par là qu'il n'existe aucune force appliquée en ces endroits.

La figure (2-2) est un résultat type qui illustre le mouvement induit uniquement par la différence des masses volumiques. Cette figure donne une idée sur les types de solutions attendues lorsque les équations (2-33) et (2-53) sont résolues numériquement et permet aussi une comparaison du modèle de diffusion par rapport à son éloignement de la référence  $\phi_0$ , ainsi que l'écart qui en résulte lorsqu'on néglige la variation de la masse volumique avec la concentration. Cet écart est d'après la figure (2-2) de l'ordre de 10 % sur la concentration. D'autres résultats seront présentés dans le chapitre IV.

La prédiction du déplacement des repères exige la connaissance du déplacement de la particule dans la direction de la diffusion. Des expressions de la composante  $x$  du vecteur de déplacement sont développées dans la section suivante.

Figure(2-2): Profils de concentration et de vitesse en fonction de la profondeur ( S1 = 2 , S2 = 1 )





### 3. Déplacement d'une particule.

Dans cette section, nous cherchons à développer une expression pour le déplacement d'une particule solide le long de la direction de la diffusion. Cette expression est nécessaire pour l'obtention d'une équation qui gouverne la position des repères inertes placés initialement à l'interface du couple de diffusion.

Le déplacement d'une particule le long de la direction  $x$  est défini comme étant la différence entre la position en un point donné dans l'espace  $x$  et la position initiale  $X$ .

$$U(x, t) = x - X \quad (2-60)$$

Celle ci étant la composante  $x$  du vecteur de déplacement [2]. L'équation différentielle partielle qui gouverne le déplacement d'une particule est obtenue en prenant l'opérateur différentiel de l'équation définissant le déplacement, à savoir l'équation (2-60)

$$\frac{DU}{Dt} = \frac{Dx}{Dt} - \frac{DX}{Dt} \quad (2-61)$$

Puisque l'opérateur différentiel de la position  $x$  est égale à la vitesse massique moyenne  $V$ ,

$$\frac{DU}{Dt} = \frac{Dx}{Dt} = V \quad (2-62)$$

l'équation gouvernante pour le déplacement d'un point matériel peut être écrite donc comme suit :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_x + v \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_t = v \quad (2-63)$$

Nous avons besoin d'une équation pour le déplacement dans les coordonnées  $\bar{y}$ , pour cela nous utilisons d'abord l'équation suivante,

$$\bar{x} = x - \int_0^t v(-L) dt \quad (2-20)$$

pour passer du système de coordonnées  $x, t$  aux coordonnées du système établies dans l'échantillon  $\bar{x}$  et  $\tau$ , et on obtient :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{\bar{x}} - v(-L) \left( \frac{\partial U}{\partial \bar{x}} \right) + v \left( \frac{\partial U}{\partial \bar{x}} \right)_t = v \quad (2-64)$$

En utilisant la transformée de variable,  $\bar{y}$ , et l'expression (2-53) pour la vitesse massique moyenne  $v$ , il vient :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{\bar{y}} + \left( \frac{\partial U}{\partial \bar{y}} \right)_t \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau} \right)_{\bar{x}} + [v - v(-L)] \left( \frac{\partial U}{\partial \bar{y}} \right)_t \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \bar{x}} \right)_t = v \quad (2-65)$$

et en insérant les équations (2-52) et (2-53), on obtient l'équation de transport du déplacement d'un point matériel:

$$\left[ \bar{y} + \frac{H(\bar{y})}{2} \right] \left( \frac{\partial U}{\partial \bar{y}} \right)_t - 2t \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_{\bar{y}} = \sqrt{D_\infty} t \left[ H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right] \quad (2-66)$$

La vitesse  $V$  est proportionnelle à  $H(\bar{y})$ , et elle peut être positive ou négative, il s'ensuit que le terme  $(\bar{y} + H(\bar{y})/2)$  peut passer par zéro (voir profil de vitesse), et comme il passe, ce point sera un point singulier de l'équation (2-66).

Si on dénote ce point singulier par  $\bar{y}_s$ , nous pouvons définir,

$$2\bar{y}_s + H(\bar{y}_s) = 0 \quad (2-67)$$

comme étant l'équation du point singulier.

L'importance de ce point singulier deviendra claire une fois que l'équation (2-66) est résolue.

La présence d'un point singulier nous oblige à résoudre l'équation gouvernante du déplacement séparément du côté droit et du côté gauche du point singulier  $\bar{y}_s$ . Ceci exige donc une condition aux limites dans chaque région. Etant donné que les deux extrémités du couple de diffusion ne sont pas fixes, la détermination des conditions aux limites du côté droit ou du côté gauche de  $\bar{y}_s$  exige une examination du profil de vitesse.

A partir de la figure(2-2), on voit que aux deux extrémités de l'échantillon la vitesse est uniforme. Etant donné que la vitesse est indépendante de la position toutes les particules aux deux extrémités de l'échantillon se déplacent identiquement. Il s'ensuit que le déplacement des particules s'obtient tout simplement en intégrant les équations (2-52) et (2-54) par rapport au temps. On obtient ainsi

l'expression du déplacement au niveau de l'extrémité située à gauche du point singulier,

$$U(-\infty, t) = \sqrt{D_{\infty} t} \quad I/J \quad (2-68)$$

et l'expression du déplacement au niveau de l'extrémité située à droite du point singulier :

$$U(\infty, t) = -\sqrt{D_{\infty} t} \left[ H(L) - I/J \right] \quad (2-69)$$

Ces deux expressions constituent les conditions aux limites à utiliser pour résoudre l'équation gouvernante du déplacement (2-66) dans les deux régions situées de chaque côté du point singulier. La méthode de résolution de l'équation (2-66) est la méthode des "caractéristiques". Un bon exposé de la technique se trouve dans Hildebrand [27]. L'algèbre nécessaire à la résolution de l'équation (2-66) est intéressante, cependant très longue et est donc placée en Appendice B.

la solution de la composante du vecteur de déplacement est donnée ci-dessous :

pour  $\bar{y} < \bar{y}_s$  :

$$U_-(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_{\infty} t} \left\{ \left[ H(\bar{y}) - I/J \right] - \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \left[ 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right] \right\} \quad (2-70)$$

pour  $\bar{y} > \bar{y}_s$  :

$$U_+(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ \left[ H(\bar{y}) - I/J \right] + \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \left[ \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_\infty} - 1 \right] \right\} \quad (2-71)$$

Puisque  $U_-(\bar{y}, t)$  et  $U_+(\bar{y}, t)$  ont la même valeur lorsque  $\bar{y}$  s'approche de  $\bar{y}_s$ , le profil de déplacement est donc continu. Cependant, le gradient du déplacement est discontinu au point singulier  $\bar{y}_s$ . Ceci peut être démontré aisément en différenciant les équations (2-70) et (2-71) par rapport à  $\bar{y}$  et en insérant la relation suivante développée en Appendice B.

$$\rho'(\bar{y}) \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] = -H'(\bar{y}) \rho(\bar{y}) \quad (2-72)$$

Les expressions ci-dessous relient donc le gradient du déplacement à de simples fonctions de la masse volumique :

pour  $\bar{y} < \bar{y}_s$  :

$$\left( \frac{\partial U_-}{\partial \bar{y}} \right)_t = \sqrt{4 D_\infty} t \left\{ 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right\} \quad (2-73)$$

pour  $\bar{y} > \bar{y}_s$  :

$$\left( \frac{\partial U_+}{\partial \bar{y}} \right)_t = \sqrt{4 D_\infty} t \left\{ 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_\infty} \right\} \quad (2-74)$$

En général,  $\rho_{-\infty}$  n'est pas égal à  $\rho_{\infty}$  et les gradients de déplacement donnent des valeurs différentes quand  $\bar{y}$  tend vers  $\bar{y}_s$ .

Il est à noter que les expressions (2-70) et (2-71) du déplacement dans les régions situées de part et d'autre du point singulier satisfont l'équation différentielle (2-66) qui gouverne le profil de déplacement.

#### 4. Déplacement des repères

Comme le montre le tableau (1-1), le déplacement des repères est généralement relié aux différences des masses volumiques des espèces diffusantes. D'autres effets peuvent être aussi importants, tels que les réactions chimiques, les changements de phase ou les interactions des repères avec les cavités.

Cependant, dans ce travail nous supposons que les repères se déplacent avec la vitesse massique moyenne. Etant donné, qu'on dispose d'une équation pour le déplacement (voir section 3), il est donc aisé de déterminer la position des repères initialement placés à l'interface  $X = 0$ , et par définition du déplacement d'une particule on peut écrire :

$$U_m = x_m - X_m \quad (2-75)$$

où,  $X_m = X$ , car les repères sont placés à l'interface d'origine au temps  $t = 0$ , d'où:

$$X_m = 0 \quad (2-76)$$

et

$$U_m = x_m = \bar{x}_m + \int_0^t V(-\infty, t) dt = \bar{x}_m + \sqrt{D_\infty t} \cdot 1/J \quad (2-77)$$

En utilisant la transformée de variable

$$\bar{y}_m = \bar{x}_m / \sqrt{4D_\infty \tau} \quad (2-78)$$

dans l'équation (2-77), il vient :

$$U_m = \bar{y}_m \sqrt{4D_\infty \tau} + \sqrt{D_\infty \tau} I/J \quad (2-79)$$

En égalisant cette équation avec l'expression du déplacement (2-70) ou (2-71), on obtient après simplification l'expression suivante qui gouverne le déplacement des repères.

$$2\bar{y}_m + H(\bar{y}_m) = 0 \quad (2-80)$$

On peut donc conclure que la position des repères coïncide avec la position du point singulier,  $\bar{y}_m = \bar{y}_s$ .

Il faut noter que :

$$\bar{y}_m = -1/2 H(\bar{y}_m) \quad (2-81)$$

et que l'expression de vitesse est :

$$V(\bar{y}, \tau) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_\infty}{\tau}} \left\{ H(\bar{y}) - I/J \right\} \quad (2-53)$$

où  $-1/2 H(\bar{y})$  peut être aussi bien positif que négatif dépendant de la différence des masses volumiques du système, et il en est de même pour  $\bar{y}_m$ , la position des repères.



L'équation qui gouverne la position des repères peut être écrite de la façon suivante :

$$\bar{y}_m = \bar{x}_m / \sqrt{4D_\infty t} = - 1/2 H(\bar{y}_m) \quad (2-82)$$

d'où

$$\bar{x}_m = - H(\bar{y}_m) \sqrt{D_\infty} \sqrt{t} \quad (2-83)$$

qui montre que les repères se déplacent relativement à l'interface d'origine avec la racine carrée du temps. Ceci est en accord avec les observations expérimentales [12,15,16,17,28]. L'équation (2-83) montre que  $\bar{x}_m$  est proportionnel à  $\sqrt{D_\infty t}$  expliquant que le processus est contrôlé par la diffusion .

D'après l'équation (2-83), il ressort que le déplacement des repères dépend des variations des masses volumiques et des diffusivités du couple de diffusion.

Un exemple sur le profil de déplacement et la position des repères est montré dans la figure (2-3). Les valeurs des paramètres décrivant les variations de la masse volumique et du coefficient de diffusion sont  $S_1 = 2$  et  $S_2 = 1$ , ce qui veut dire que le coefficient de diffusion est constant  $D^* = 1$  et  $\rho_{-\infty} = 2 \rho_\infty$ . Ce cas est le même que celui de la figure précédente et bien entendu d'autres cas sont présentés au chapitre IV.

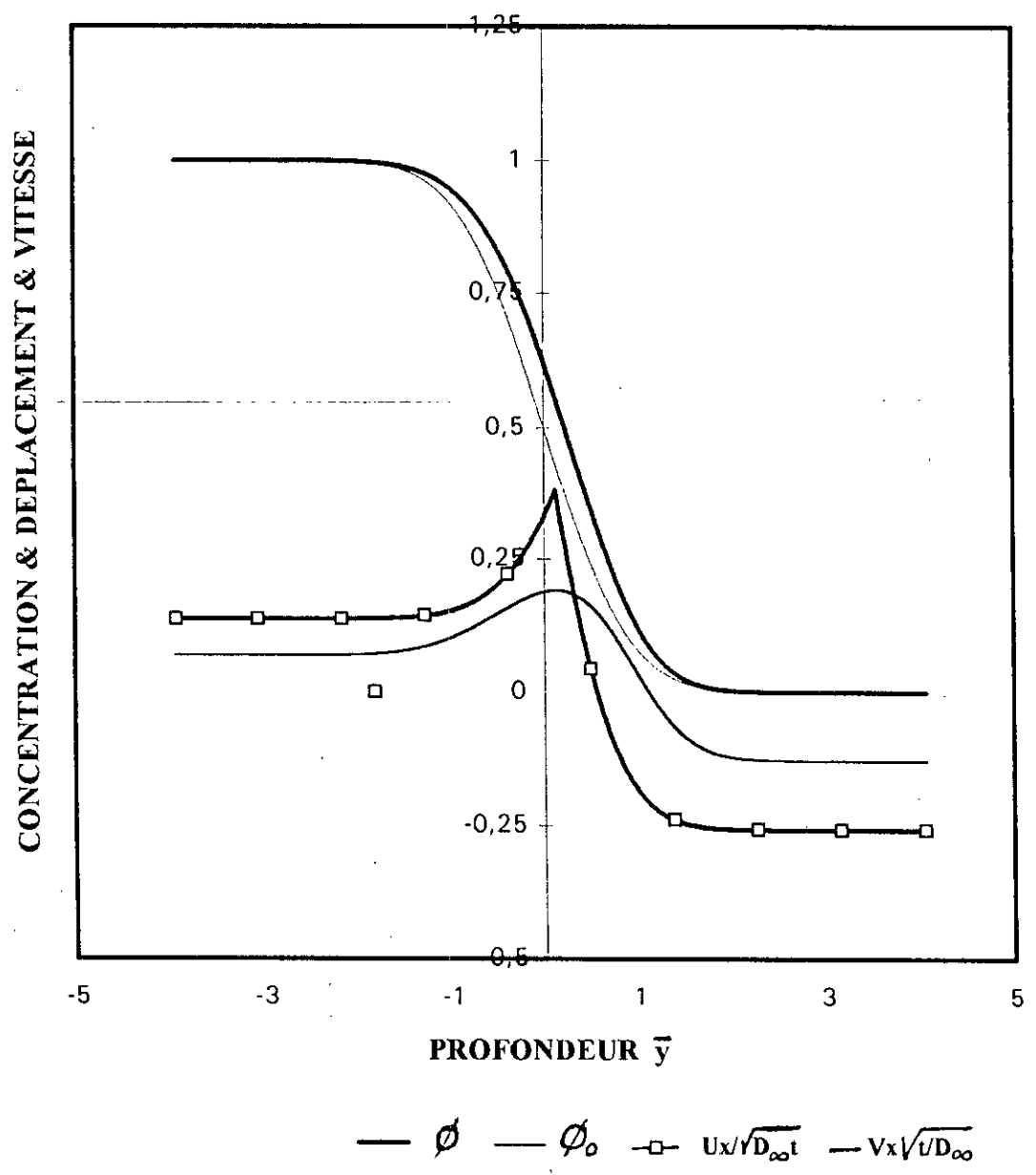
En ce qui concerne le cas présenté dans la figure (2-3), le déplacement est constant et uniforme dans les régions hors de la zone de diffusion, mais varie dans la zone de diffusion. Le déplacement positif indique que le matériau le plus dense se déplace vers la région la moins dense d'où le déplacement négatif indiquant une contraction de cette dernière.

La discontinuité du gradient du déplacement se manifeste au niveau du point singulier  $\bar{y}_s$  qui est aussi la position des repères,  $\bar{y}_m = 0,140$ .

On remarque donc que les repères possèdent le déplacement le plus grand relativement à n'importe quel point matériel se trouvant initialement proche de l'interface. Le déplacement varie d'une manière prononcée dans la zone de diffusion et devient uniforme en dehors de cette zone.

L'étude de l'expansion et de la contraction qui se manifestent dans les couples de diffusion nécessite une certaine analyse de la déformation. Dans la section qui suit, des expressions sont développées pour deux mesures de la déformation, la déformation d'Euler et l'allongement.

Figure(2-3): Profils de concentration, de déplacement et de vitesse en fonction de la profondeur ( S1 = 2 , S2 = 1 )



## 5. Déformation Eulerienne et Allongement.

Généralement, les études faites sur la diffusion binaire dans les solides [15,17,29] ont montré une expansion de la région la plus dense et une contraction de la région la moins dense.

Les équations qui décrivent ces déformations peuvent être formulées dans la configuration Lagrangienne non déformable  $(X,t)$  ou dans la configuration Eulerienne déformable  $(x,t)$ .

La formulation de Lagrange se réfère à un état de non déformation et donc à un système de coordonnées fixes dans l'espace, par contre la formulation d'Euler se réfère à un état de déformation et donc à un système de coordonnées spatiales. Malvern [26] donne une bonne discussion sur la déformation et l'allongement des matériaux.

La déformation d'Euler est une mesure de la déformation et est en relation avec le profil de déplacement  $U$ . Etant donné que le déplacement est déjà exprimé dans le système de coordonnées spatiales (voir les équations (2-70) et 2-71)), on adoptera ici la formulation d'Euler.

Bien que la déformation d'Euler décrit complètement la déformation du système, il existe une autre mesure intuitive de la déformation à savoir l'allongement.

L'allongement est défini comme étant le rapport d'une longueur différentielle à l'état déformé  $ds$ , sur la longueur d'origine à l'état non déformé,  $dS$ .

L'allongement et la déformation d'Euler sont qualitativement les mêmes mais leur ordre de grandeur est différent car ils ne sont pas définis de la même manière, mais tous les deux peuvent être exprimés en fonction de la variation de la masse volumique du système.

### 5.1 Déformation Eulerienne.

La déformation d'Euler est un tenseur du deuxième ordre défini par la différence entre le carré d'un élément différentiel de longueur dans l'espace  $(ds)^2$  et le carré d'un élément matériel différentiel d'origine  $(dS)^2$ .

$$(ds)^2 - (dS)^2 = E^* \quad (2-84)$$

Malvern [26] donne une équation reliant les composantes du tenseur de la déformation Eulerienne  $E^*_{ij}$  aux gradients du déplacement,

$$E^*_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \frac{\partial U_k}{\partial x_j} \right] \quad (2-85)$$

où  $x_i$  et  $x_j$  sont les composantes du vecteur de position dans l'espace. L'équation (2-85) est valable pour un système de coordonnées cartésiennes à trois dimensions, mais étant donné qu'on analyse ici un système à une dimension, les gradients du déplacement dans les directions normales à la diffusion sont négligés et l'équation utilisée pour déterminer la composante  $E^*_{xx}$  de la déformation Eulerienne dans la direction de la diffusion est donnée par :

$$E^*_{xx} = \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial U}{\partial x} \right]^2 \quad (2-86)$$

où  $U$  a déjà été défini comme étant la composante  $x$  du vecteur de déplacement dans la direction de la diffusion.

Etant donné que le déplacement  $U$ , est connu en fonction de  $\bar{y}$  et  $t$ , les gradients de  $U$  dans l'équation (2-86) doivent être transformés en fonction de  $\bar{y}$ . L'expression de  $E^*$  est donc réécrite sous la forme suivante :

$$E_{xx}^* = \frac{1}{\sqrt{4D_{\infty} t}} \left( \frac{\partial U}{\partial \bar{y}} \right)_t - \frac{1}{8D_{\infty} t} \left( \frac{\partial U}{\partial \bar{y}} \right)_t^2 \quad (2-87)$$

En insérant les expressions des gradients de déplacement (2-73) et (2-74) dans l'équation (2-87) on obtient les expressions de la déformation Eulerienne en fonction des variations de la masse volumique (voir Appendice C).

A gauche du point singulier ( $\bar{y} < \bar{y}_s$ ) :

$$E_{-}^* (\bar{y}) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right)^2 \right] \quad (2-88)$$

et à droite du point singulier ( $\bar{y} > \bar{y}_s$ ) :

$$E_{+}^* (\bar{y}) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{\infty}} \right)^2 \right] \quad (2-88)$$

Le profil de déformation Eulerienne est discontinu au point singulier ( $\bar{y}_s$ ), car  $E_{-}^*$  et  $E_{+}^*$  tendent vers des valeurs différentes

quand  $\bar{y}$  tend vers  $\bar{y}_s$ . Cette discontinuité dans le profil de déformation Eulerienne est la conséquence de la discontinuité des gradients du déplacement (voir section 3) qui elle même est le résultat direct de la discontinuité initiale du profil de masse volumique qui s'établit lorsqu'on joint les deux solides à l'interface d'origine (voir figure (2-1)).

Malvern (26) donne aussi une équation cinématique reliant l'opérateur différentiel de la déformation Eulerienne aux gradients de la vitesse. La forme de cette équation dans un système à une dimension est :

$$\frac{D E^*}{D t} = \frac{\partial E^*}{\partial t} + V_x \frac{\partial E^*}{\partial x} = (1 - 2 E^*) \frac{\partial V_x}{\partial x} \quad (2-90)$$

En transformant cette équation dans les coordonnées du système  $\bar{y}, t$ , et en utilisant l'équation (2-52) pour la vitesse, on obtient l'équation différentielle partielle qui gouverne la déformation Eulerienne dans la direction de la diffusion (voir Appendice C)

$$\left[ 2 \bar{y} + H(\bar{y}) \right] \left( \frac{\partial E^*}{\partial \bar{y}} \right)_t - 4 t \left( \frac{\partial E^*}{\partial t} \right)_{\bar{y}} = (1 - 2 E^*) H'(\bar{y}) \quad (2-91)$$

Si les expressions obtenues pour la déformation Eulerienne (2-88) et (2-89) sont en concordance avec le profil de vitesse, elles doivent satisfaire l'équation (2-91).

Dans l'Appendice C, on démontre que les expressions de la déformation Eulerienne satisfont l'équation différentielle qui gouverne la déformation (2-91), et sont de ce fait compatibles avec l'expression de la vitesse massique moyenne.

## 5-2 Allongement.

Bien que la déformation Eulerienne décrit complètement la déformation dans un système, elle ne relie pas la longueur actuelle d'un élément matériel  $ds$ , à sa longueur d'origine  $dS$ , d'une manière simple parcequ'elle est définie comme une différence entre les carrés de ces termes.

Deux mesures géométriques de la déformation sont l'allongement et l'unité d'extension. Ces fonctions sont définies d'une manière simple et donnent un aperçu sur la déformation d'un système.

L'allongement  $\lambda$ , est défini par l'expression suivante :

$$\lambda = \frac{ds}{dS} \quad (2-92)$$

L'unité d'extension est donnée par :

$$\frac{ds - dS}{dS} = \lambda - 1 \quad (2-93)$$

A partir des équations (2-84) et (2-92), il est facile de montrer pour le cas à une dimension la relation entre l'allongement et la composante de la déformation Eulerienne dans la direction de la diffusion.

$$\lambda = (1 - 2E^*)^{-1/2} \quad (2-94)$$

En introduisant les expressions (2-88) et (2-89) de la déformation



Eulerienne dans l'équation (2-94), on obtient une relation entre l'allongement et la variation de la masse volumique du système .

A gauche du point singulier ( $\bar{y} < \bar{y}_s$ ) :

$$\lambda_{-}(\bar{y}) = \rho_{-\infty} / \rho(\bar{y}) \quad (2-95)$$

et à droite du point singulier ( $\bar{y} > \bar{y}_s$ )

$$\lambda_{+}(\bar{y}) = \rho_{\infty} / \rho(\bar{y}) \quad (2-96)$$

Ces expressions indiquent que les couples de diffusion se déforment comme des corps différentiels de masse constante en ajustant localement leur volume pour compenser la variation de la masse volumique induite par la variation de la composition .

La figure (2-4) montre la masse volumique, la déformation Eulerienne et l'allongement pour le même système représenté dans les figures précédentes où  $S_1 = 2$  et  $S_2 = 1$ . Les paramètres  $S_1$  et  $S_2$  décrivent les variations linéaires de la masse volumique et de la diffusivité en fonction de la concentration.

$$D^* = \frac{D(\bar{y})}{D_{\infty}} = 1 + (S_2 - 1) \vartheta \quad (2-97)$$

et

$$\rho^* = \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{\infty}} = 1 + (S_1 - 1) \vartheta \quad (2-98)$$

Ici le profil de masse volumique ressemble à celui du profil de la

concentration comme l'indique l'équation (2-98).

Le tenseur de déformation est une mesure générale de la déformation et est particulièrement utile lorsqu'on formule des équations constitutives pour la contrainte. Les composantes du tenseur de déformation Eulerienne et de l'allongement qui est un scalaire, sont toutes deux des mesures utiles de la déformation dans les couples de diffusion binaire .

Cependant, l'allongement est une mesure géométrique de la déformation et sa valeur indique directement soit l'expansion soit la contraction du matériau .

La valeur de la déformation Eulerienne de l'ordre de 0,75 (voir figure(2-4)) dans la région la moins dense indique que le matériau se contracte. La raison essentielle est que le matériau le moins dense est remplacé par le matériau le plus dense conduisant à une diminution de volume.

La discontinuité qui apparaît dans le profil de déformation Eulerienne est le résultat direct de la discontinuité des gradients de déplacement (voir les équations (2-73) et (2-74)). Cependant, la source physique de la discontinuité dans les gradients du déplacement, la déformation Eulerienne et l'allongement est la discontinuité initiale du profil de la masse volumique représenté dans la figure (2-1).

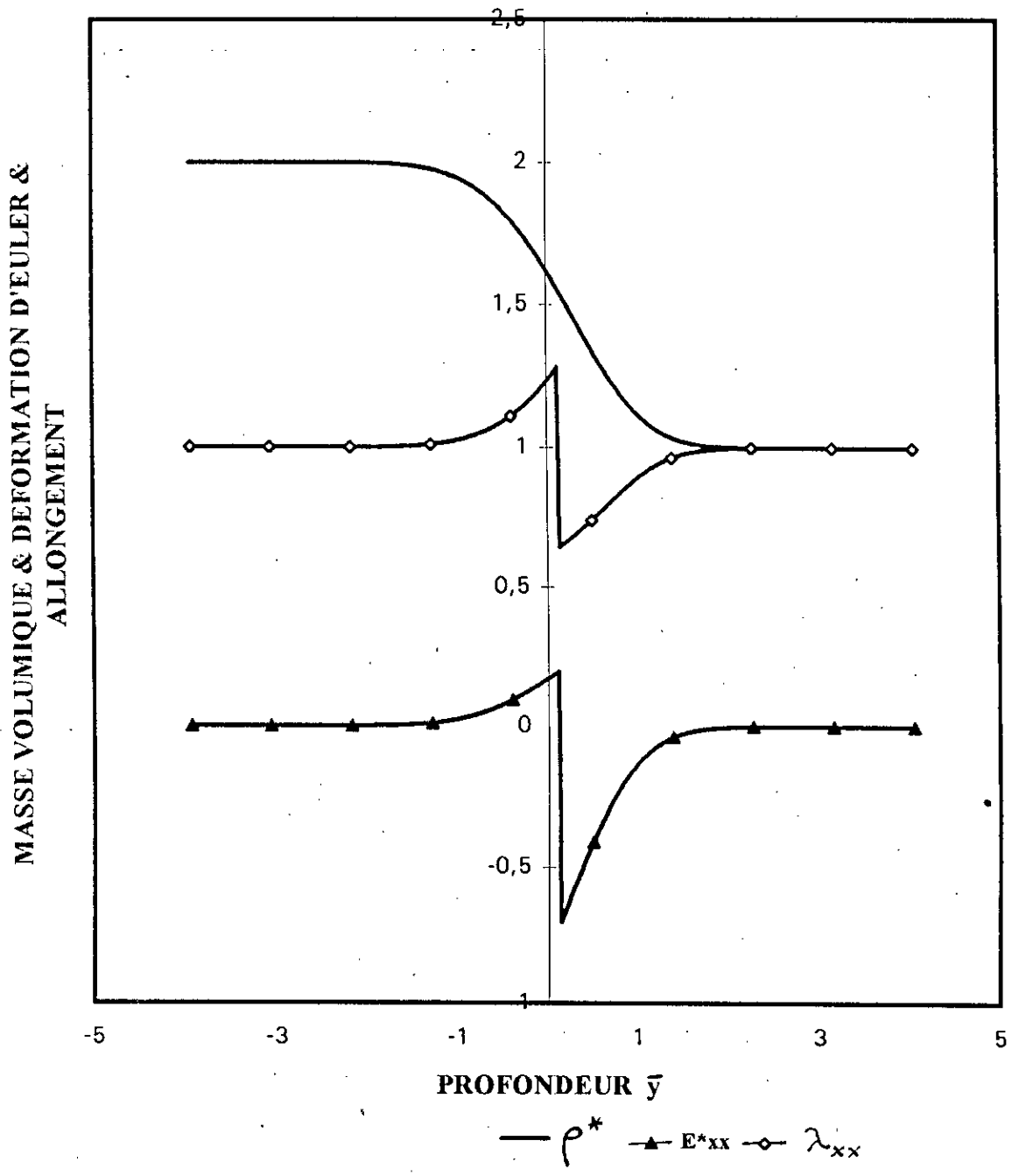
Il est intéressant de noter que les repères sont localisés au niveau de la discontinuité du profil de déformation. Ceci est physiquement raisonnable et on peut considérer que les repères se déplacent comme une " onde de déformation " qui se propage à travers le matériau avec la racine carrée du temps. On dirait que les repères "voient" une région en expansion derrière eux, tendant à les pousser vers l'avant, et une région en contraction devant eux qui s'oppose à leur déplacement .

On peut dire que probablement le profil de déformation Eulerienne

joue un rôle important dans la formation des cavités observées dans les couples de diffusion binaire. Les valeurs calculées de la déformation sont relativement élevées ; de l'ordre de 0,75, et suggèrent qu'une certaine forme de défaut puisse se manifester dans le matériau. Les cavités qui se forment dans la région la moins dense peuvent constituer une évidence de ce type de défaut du matériau.

A ce stade, nous avons développé des équations qui décrivent la composition, la vitesse, le déplacement des repères et la déformation dans les couples de diffusion binaire. Dans la prochaine section nous développerons les composantes de la contrainte.

Figure(2-4): Profils de masse volumique, de déformation d'Euler et d'allongement en fonction de la profondeur ( S1 = 2 , S2 = 1 )



## 6. Distribution des Contraintes

Dans la section 2, une expression de la contrainte dans la direction de la diffusion  $T_{xx}(\bar{y}, t)$  a été obtenue à partir de l'équation de quantité de mouvement en négligeant les forces de pesanteur et de cisaillement (Eq. (2-55)).

$$T(\bar{y}, t) = \frac{D_{\infty}}{2t} \left\{ \int_{-L}^{\bar{y}} \rho(\bar{y}) \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \bar{y} H(\bar{y}) + \frac{1}{4} H^2(\bar{y}) \right\} d\bar{y} - \frac{I}{J} \int_{-L}^{\bar{y}} \rho(\bar{y}) d\bar{y} \right\} \quad (2-99)$$

En utilisant l'équation (2-50) réécrite ci-dessous,

$$\rho^*(\bar{y}) = \rho(\bar{y}) / \rho_{\infty} \quad (2-100)$$

on obtient l'expression finale de la contrainte ( $T_{xx}$ ) dans la direction de la diffusion,

$$T(\bar{y}, t) = \frac{D_{\infty} \rho_{\infty}}{2t} \left\{ \int_{-L}^{\bar{y}} \rho^*(\bar{y}) \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \bar{y} H(\bar{y}) + \frac{1}{4} H^2(\bar{y}) \right\} d\bar{y} - \frac{I}{J} \int_{-L}^{\bar{y}} \rho^*(\bar{y}) d\bar{y} \right\} \quad (2-101)$$

où I et J sont donnés par les équations (2-48) et (2-49) .

Du fait que les deux extrémités de l'échantillon ne sont pas fixées

et par conséquent libres; les conditions aux limites qui accompagnent l'équation (2-101) sont :

$$T(-L) = 0 \quad (2-102)$$

$$T(L) = 0 \quad (2-103)$$

Ces deux extrémités sont les seules surfaces qui n'exercent où qui ne transmettent de force nette, car il n'existe pas de matière qui puisse être accélérée au delà des extrémités de l'échantillon.

Au vu de l'équation (2-101), les intégrales entre crochets sont multipliées par le coefficient de diffusion (D) qui est de l'ordre de  $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s. Il s'ensuit que la contrainte dans la direction de la diffusion sera faible à moins que ces intégrales prennent des valeurs très grandes. Cependant, les termes qui sont contenus dans ces intégrales sont tous sans dimensions, et ne peuvent donc avoir des valeurs numériques grandes à moins que la limite numérique L soit effectivement très grande. En d'autres termes, on peut s'attendre à une faible contrainte dans la direction de la diffusion (T<sub>xx</sub>) pour des échantillons de dimensions raisonnables.

Un résultat typique de T<sub>xx</sub> est montré dans la figure (2-5) représentant le même couple de diffusion montré dans les figures précédentes. Ici la contrainte décroît où croît linéairement par rapport à  $\bar{y}$  de chaque côté de la zone de diffusion là où la vitesse est constante par rapport à la position  $\bar{y}$ . Dans la zone de diffusion la variation de la contrainte reflète la variation de la vitesse.

La variation linéaire de T<sub>xx</sub> dans les régions où la vitesse est constante par rapport à  $\bar{y}$  est analogue à la perte de charge linéaire rencontrée pour un écoulement laminaire à vitesse constante dans une conduite. Enfin, la contrainte T<sub>xx</sub> est égale à zéro aux deux extrémités libres de l'échantillon.

extrémités libres de l'échantillon .

Les observations expérimentales de Ruth [18], Stevens et Powell [15] suggèrent l'existence de grandes contraintes transversales ou normales à la direction de la diffusion.

En ce qui concerne, l'ordre de grandeur des contraintes perpendiculaires à la direction de la diffusion , il peut être estimé à partir de la première différence des contraintes normales.

$$N1 = T_{xx} - T_{yy} \quad (2-104)$$

où x et y indiquent les directions x et y dans le système Lagrangien .

L'ordre de grandeur de cette première différence des contraintes normales (N1) peut être estimé en faisant un postulat sur le comportement du matériau et donc sur le degré de déformation élastique.

Si le matériau subit une faible déformation son comportement linéaire et élastique obéit à la loi généralisée de Hooke [52] dont les composantes normales sont :

$$T_{xx} = 2 \mu E_{xx} + \Gamma ( E_{xx} + E_{yy} + E_{zz} ) + \zeta_h \quad (2-105)$$

où

$$E_{yy} = E_{zz} = \sigma E_{xx} \quad (2-106)$$

$\mu$  et  $\Gamma$  sont les constantes de Lamé,  $\sigma$  est le ratio de Poisson et  $\zeta_h$  est la contrainte hydrostatique. On peut donc écrire :

$$T_{xx} = \left\{ 2 \mu + \Gamma ( 1 + 2 \sigma ) \right\} E_{xx} + \zeta_h = E E_{xx} + \zeta_h \quad (2-107)$$

$$T_{yy} = T_{zz} = E E_{yy} + \zeta_h = \sigma E E_{xx} + \zeta_h \quad (2-108)$$

où E est le module d'élasticité de Young.

En retranchant (2-108) de (2-107) on obtient l'expression de la première différence des contraintes normales.

$$N1 = T_{xx} - T_{yy} = E ( 1 - \sigma ) E_{xx} \quad (2-109)$$

Etant donné que pour les petites déformations élastiques il n'y a pas de différence entre les configurations Lagrangienne et Eulerienne, on peut donc écrire,

$$T_{xx} = T_{xx} \quad , \quad T_{yy} = T_{yy} \quad (2-110)$$

$$E_{xx} = E^*_{xx} \quad , \quad E_{yy} = E^*_{yy} \quad (2-111)$$

d'où

$$N1 = T_{xx} - T_{yy} = T_{xx} - T_{yy} = E ( 1 - \sigma ) E^*_{xx} \quad (2-112)$$

Si maintenant la déformation élastique est importante et donc non-linéaire et que le matériau est isotrope et compressible, la loi



de Hooke n'est plus applicable et on utilise dans ce cas les équations suivantes [30].

$$T_{XX} = E E_{XX} ( 1 + 2 E_{XX} ) ( 1 - a E_{XX} ) + \zeta_h \quad (2-113)$$

$$T_{YY} = E E_{YY} ( 1 + 2 E_{YY} ) ( 1 - a E_{YY} ) + \zeta_h \quad (2-114)$$

$$T_{ZZ} = T_{YY} \quad (2-115)$$

Sachant que :

$$E_{YY} = E_{ZZ} = \sigma E_{XX} \quad (2-116)$$

et que :  $a = 1 + 2\sigma$

Il vient :

$$N1 = T_{XX} - T_{YY} = E E_{XX} \left[ c_1 + c_2 E_{XX} + c_3 E_{XX}^2 \right] \quad (2-117)$$

avec

$$c_1 = ( 1 - \sigma ) \quad (2-118)$$

$$c_2 = ( 1 - 2\sigma )( 1 - \sigma^3 ) \quad (2-119)$$

$$c_3 = (1 - \sigma^3)(2 + 4\sigma) \quad (2-120)$$

L'équation (2-117) renferme les contraintes  $T_{xx}$ ,  $T_{yy}$ , et la déformation  $E_{xx}$  qui sont valables dans la configuration de Lagrange. Leurs relations avec la configuration d'Euler sont les suivantes [26,30].

$$T_{xx} = \frac{[1 + 2(\sigma-1)E_{xx}^*] T_{xx}}{(1 - 2E_{xx}^*)} \quad (2-121)$$

$$T_{yy} = \frac{1}{(1 - 2E_{xx}^*)} T_{yy} \quad (2-122)$$

$$E_{xx} = \frac{E_{xx}^*}{(1 - 2E_{xx}^*)} \quad (2-123)$$

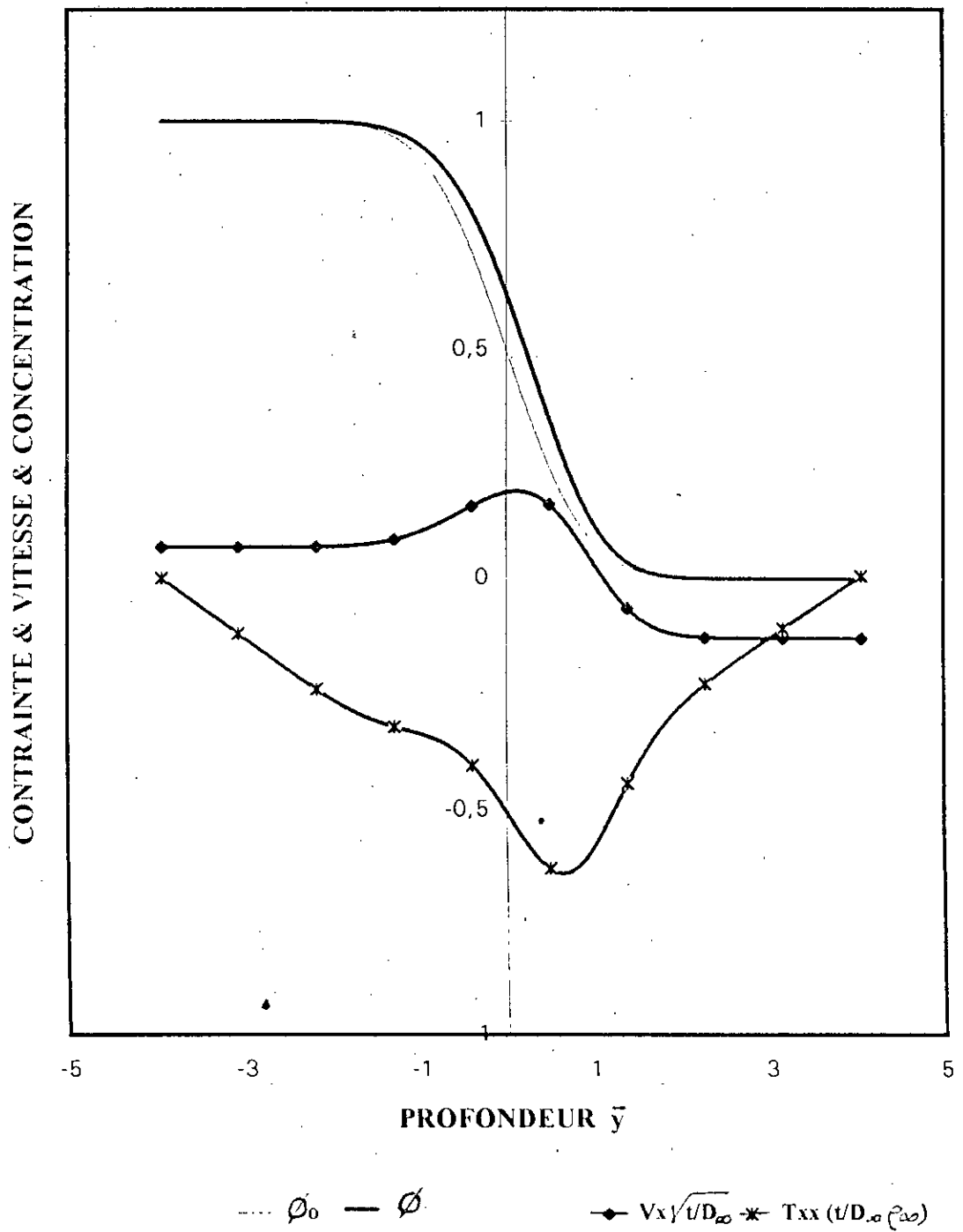
$$E_{yy} = \frac{-E_{yy}^*}{(1 - 2E_{yy}^*)} \quad (2-124)$$

Etant donné que  $\sigma$  est de l'ordre de 0,4 [15,18,31], et que  $E_{xx}^*$  et  $T_{xx}$  sont de petits nombres, il s'ensuit, aussi bien pour la déformation élastique linéaire que non-linéaire (voir les équations (2-110) et (2-117)) que  $N_1$  est proportionnel au module de Young  $E$ , qui est de l'ordre de  $10^5$  MPa.

De ce fait, on peut dire qu'étant donné que  $N_1$  est grand et que  $T_{xx}$  est effectivement petit, la contrainte  $T_{yy}$ , normale à la direction de la diffusion est donc très grande.

On peut donc conclure que dans les couples de diffusion, il existe de grandes contraintes transversales ou normales à la direction de la diffusion expliquant la distorsion et le fluage des matériaux. Ceci est en accord avec les observations expérimentales de Ruth [18], et Stevens et Powell [15].

Figure(2-5): Profils de contrainte, de vitesse et de concentration en fonction de la profondeur(  $S1 = 2, S2 = 1$  )



## 7. Transformation des équations sur une base molaire

Dans la section 2, nous avons formulé et résolu le processus de diffusion binaire sur une base massique car la déformation et la contrainte sont liées à la vitesse massique moyenne.

Cependant, la formulation massique ne peut résoudre ou distinguer les effets molaires, ce qui revient à dire qu'elle ne renseigne pas sur la vitesse molaire moyenne. Il est à noter également que les données expérimentales sont reportées en terme de fractions molaires.

L'objectif de cette section consiste en une formulation molaire du processus de diffusion binaire où des équations qui gouvernent les variations de la fraction molaire et de la vitesse molaire moyenne sont développées. Les résultats de la formulation molaire seront comparés aux résultats de la formulation massique.

La formulation molaire du processus de diffusion binaire peut être développée à partir de l'équation de continuité globale,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(C V_x^*)}{\partial x} = 0 \quad (2-125)$$

et de l'équation de continuité du constituant A

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial(C_A V_{Ax})}{\partial x} = 0 \quad (2-126)$$

où la composante dans la direction x de la vitesse molaire moyenne est donnée par:

$$C V_x^* = C_A V_{Ax} + C_B V_{Bx} \quad (2-127)$$

la concentration molaire totale en mole /cm<sup>3</sup> est :

$$C = C_A + C_B \quad (2-128)$$

Les vitesses des corps A et B à savoir  $V_{AX}$  et  $V_{BX}$  sont des paramètres fondamentaux qui apparaissent aussi dans l'expression de la vitesse massique moyenne (Equation (2-4)). Le flux molaire du corps A,  $C_A V_{AX}$ , se décompose en un terme de convection et un terme de diffusion,

$$C_A V_{AX} = C_A V_X^* + J_{AX}^* \quad (2-129)$$

où le flux molaire de diffusion relatif à la vitesse molaire moyenne pour le cas Fickien [ 23,24,32 ] est donné par la relation

$$J_{AX}^* = - C D_{AB} \frac{\partial \chi_A}{\partial x} \quad (2-130)$$

où  $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion binaire et  $\chi_A$  est la fraction molaire du constituant A définie de la manière suivante.

$$\chi_A = \frac{C_A}{C} \quad (2-131)$$

Les équations ci-dessus constituent la base de la formulation molaire du processus de diffusion binaire et sont analogues aux équations de base de la formulation massique.

En introduisant les équations (2-129), (2-130) et (2-131) dans

l'équation (2-126), on obtient l'équation de continuité du constituant A.

$$\frac{\partial(C \chi_A)}{\partial t} + \frac{\partial(C \chi_A Vx^*)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ C D_{AB} \frac{\partial \chi_A}{\partial x} \right\} \quad (2-132)$$

Si on suppose que la concentration molaire totale et le coefficient de diffusion binaire sont tous deux fonction seulement de la fraction molaire.

$$C = f(\chi_A) \quad (2-133)$$

$$D_{AB} = g(\chi_A) \quad (2-134)$$

On peut dans ce cas réécrire l'équation de continuité globale (2-125) sous la forme

$$\frac{\partial C}{\partial \chi_A} \left( \frac{\partial \chi_A}{\partial t} \right) + C \frac{\partial Vx^*}{\partial x} + Vx^* \frac{\partial C}{\partial \chi_A} \left( \frac{\partial \chi_A}{\partial x} \right) = 0 \quad (2-135)$$

où

$$\frac{\partial Vx^*}{\partial x} = - \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial \chi_A} \left[ \frac{\partial \chi_A}{\partial t} + Vx^* \frac{\partial \chi_A}{\partial x} \right] \quad (2-136)$$

et celle de l'équation de continuité du constituant A, à savoir l'équation (2-132),

$$C \left\{ \frac{\partial \chi_A}{\partial t} + Vx^* \frac{\partial \chi_A}{\partial x} \right\} + \chi_A \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(C Vx^*)}{\partial x} \right\} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ C D_{AB} \frac{\partial \chi_A}{\partial x} \right\} \quad (2-137)$$

On voit bien que le deuxième terme de gauche de l'équation (2-137) est égal à zéro à cause de l'équation de continuité globale (2-125). En développant le membre de droite de cette équation on obtient :

$$\left\{ \frac{\partial \chi_A}{\partial t} + Vx^* \frac{\partial \chi_A}{\partial x} \right\} = D_{AB} \left\{ \frac{\partial^2 \chi_A}{\partial x^2} + \left[ \frac{1}{D_{AB}} \frac{\partial D_{AB}}{\partial x} + \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \right] \left( \frac{\partial \chi_A}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (2-138)$$

Afin de simplifier la notation on utilise,

$$D = D_{AB} \quad (2-139)$$

et on définit la fraction molaire normalisée du constituant A,

$$N = \frac{\chi_A - \chi_{A\infty}}{\chi_{A-\infty} - \chi_{A\infty}} \quad (2-140)$$

où  $\chi_{A-\infty}$  et  $\chi_{A\infty}$  sont les compositions initiales dans chaque région, et les fonctions,

$$f^* = \frac{1}{D^*} \frac{\partial D^*}{\partial N} \quad ; \quad g^* = \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial N} \quad (2-141)$$

où

$$D^* = D / D_{\infty}$$

A ce stade, on peut regrouper les équations gouvernantes dans les coordonnées du système  $x$  et  $t$ .



L'équation de continuité du constituant A ,

$$\left\{ \frac{\partial N}{\partial t} + Vx^* \frac{\partial N}{\partial x} \right\} = D \left\{ \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + [f^* + g^*] \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (2-142)$$

avec les conditions aux limites

$$N = 1 \quad \text{quand } x \longrightarrow -\infty$$

$$N = 0 \quad \text{quand } x \longrightarrow \infty$$

et l'équation de continuité globale :

$$\frac{\partial Vx^*}{\partial x} = -g^* \left\{ \frac{\partial N}{\partial t} + Vx^* \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right) \right\} \quad (2-144)$$

En remplaçant le terme,

$$\frac{\partial N}{\partial t} + Vx^* \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)$$

par le membre de droite de l'équation (2-142) on obtient la forme suivante de l'équation de continuité globale.

$$\frac{\partial Vx^*}{\partial x} = -g^* D \left\{ \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + [f^* + g^*] \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (2-145)$$

Pour pouvoir comparer les deux formulations molaire et massique du processus de diffusion, on doit exprimer les équations de la

formulation molaire dans les coordonnées du système  $\bar{y}$  et  $t$ . Pour cela on utilise,

$$\bar{x} = x - \int_0^t Vx^* (-\infty, t) dt = x - x_M(t) \quad (2-146)$$

où  $\bar{x}$  et  $t$  sont les coordonnées du système établies dans l'échantillon. Ce type de coordonnées est plus communément appelé coordonnées de Matano [36].

D'où:

$$\frac{\partial Vx^*}{\partial x} = \frac{\partial Vx^*}{\partial \bar{x}}, \quad \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial \bar{x}}, \quad \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 N}{\partial \bar{x}^2} \quad (2-147)$$

de sorte que le gradient de vitesse dans les coordonnées  $\bar{x}$  et  $t$  devient :

$$\frac{\partial Vx^*}{\partial \bar{x}} = -g^* D \left\{ \frac{\partial^2 N}{\partial \bar{x}^2} + [f^* + g^*] \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{x}} \right)^2 \right\} \quad (2-148)$$

Maintenant, on utilise la transformée de variable

$$\bar{y} = \bar{x} / \sqrt{4D_{\infty} t} \quad (2-149)$$

d'où

$$\left.
\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{y}}{\partial x} &= \frac{1}{\sqrt{4D_{\infty} t}} ; & \frac{\partial \bar{y}}{\partial t} &= -\frac{\bar{y}}{2t} \\
\frac{\partial N}{\partial t} &= \frac{\partial N}{\partial \bar{y}} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial t} \right) = -\frac{\bar{y}}{2t} \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{y}} \right) \\
\frac{\partial N}{\partial x} &= \frac{\partial N}{\partial \bar{y}} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial x} \right) = \frac{1}{\sqrt{4D_{\infty} t}} \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{y}} \right) \\
\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} &= \frac{1}{4D_{\infty} t} \left( \frac{\partial^2 N}{\partial \bar{y}^2} \right) \\
\frac{\partial V}{\partial x} &= \frac{\partial V}{\partial \bar{y}} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial x} \right) = \frac{1}{\sqrt{4D_{\infty} t}} \left( \frac{\partial V}{\partial \bar{y}} \right)
\end{aligned}
\right\} \quad (2-150)$$

Après substitution de ces relations dans l'équation de continuité globale (2-148), on obtient:

$$\frac{\partial V_x^*}{\partial \bar{y}} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\infty}}{t}} D^* g^* \left\{ \frac{\partial^2 N}{\partial \bar{y}^2} + [f^* + g^*] \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{y}} \right)^2 \right\} \quad (2-151)$$

où

$$D^* = D / D_{\infty}$$

L'intégration de l'équation (2-151) donne

$$V_x^*(\bar{y}, t) = V_x^*(-\infty, t) - 1/2 \sqrt{D_{\infty}/t} \Pi^*(\bar{y}) \quad (2-152)$$

avec

$$H^*(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} D^* g^* \left\{ \frac{\partial^2 N}{\partial \bar{y}^2} + [f^* + g^*] \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{y}} \right)^2 \right\} d\bar{y} \quad (2-153)$$

En effet si l'équation de la vitesse molaire moyenne (2-152) est réécrite comme suit :

$$Vx^*(\bar{y}, t) = Vx^*(-L, t) - 1/2 \sqrt{D_{\infty}^*} / t H^*(\bar{y}) \quad (2-154)$$

avec L suffisamment grand, le résultat obtenu sera le même. On retourne maintenant vers la forme de l'équation de continuité du corps A en exprimant cette équation (2-142) dans les coordonnées du système  $\bar{x}$  et t

$$\left( \frac{\partial N}{\partial t} \right) + (Vx^* - Vx^*(-L)) \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{x}} \right) = D \left\{ \frac{\partial^2 N}{\partial \bar{x}^2} + [f^* + g^*] \left( \frac{\partial N}{\partial \bar{x}} \right)^2 \right\} \quad (2-155)$$

avec

$$Vx^*(\bar{y}) - Vx^*(-L) = - 1/2 \sqrt{D_{\infty}^*} / t H^*(\bar{y}) \quad (2-156)$$

L'utilisation de la transformée de variable  $\bar{y}$ , dans l'équation (2-155) donne l'expression finale qui gouverne le profil de la fraction molaire normalisée,

$$N'' + (f^* + g^*) N'^2 + 1/D^* (2\bar{y} + H^*(\bar{y})) N' = 0 \quad (2-157)$$

où

$$N' = \frac{\partial N}{\partial y} \quad ; \quad N'' = \frac{\partial^2 N}{\partial y^2} \quad (2-158)$$

Les conditions aux limites sont :

$$\left. \begin{array}{l} N = 1 \quad \text{quand} \quad \bar{y} \longrightarrow -\infty \quad \text{ou} \quad -L \\ N = 0 \quad \text{quand} \quad \bar{y} \longrightarrow \infty \quad \text{ou} \quad L \end{array} \right\} \quad (2-159)$$

L'expression (2-157) est une équation intégrale - différentielle non-linéaire dont la forme est analogue à celle de la formulation massique.

Pour clore cette formulation molaire on a besoin d'une expression pour  $V_x^*$  (-L) afin d'obtenir le profil de la vitesse molaire moyenne. Bien que les vitesses molaire et massique sont différentes dans la zone de diffusion elles doivent être égales là où les gradients de composition sont nuls. Ceci est raisonnable du point vue physique et peut être démontré aisément à partir de l'expression générale qui lie les composantes des vitesses massique et molaire.

Le flux massique du corps A, donné par l'équation (2-5), peut être exprimé sous la forme,

$$\rho_A V_{AX} = \rho_A V_x + J_{AX} \quad (2-160)$$

quant au flux molaire du corps A, donné par l'équation (2-129), il peut s'écrire comme suit :

$$C_A V_{AX} = C_A V_x^* + J_{AX}^* \quad (2-161)$$

En égalisant les expressions (2-160) et (2-161) on obtient une expression liant la vitesse massique moyenne à la vitesse molaire moyenne pour un système de diffusion binaire.

$$V_x^* = V_x + \frac{1}{\rho_A} J_{Ax} - \frac{1}{C_A} J_{Ax}^* \quad (2-162)$$

Cette équation peut être réécrite en introduisant les expressions appropriées des flux de diffusion molaire et massique, et on obtient:

$$V_x^* = V_x - \frac{\rho}{\rho_A} D \left( \frac{\partial \omega}{\partial x} \right) - \frac{C}{C_A} D \left( \frac{\partial \chi_A}{\partial x} \right) \quad (2-163)$$

Il est donc clair que lorsque les gradients de composition sont nuls, les vitesses massique et molaire sont égales.

Dans notre cas, les gradients de concentration sont effectivement nuls aux deux extrémités libres de l'échantillon, et on peut donc dire que les vitesses moyennes massique et molaire sont égales. D'où l'on tire:

$$V_x^* (-L) = V_x(-L) \quad (2-164)$$

$$V_x^* (L) = V_x(L) \quad (2-165)$$

En utilisant l'équation (2-52) pour  $V_x(-L)$ , on obtient:

$$V_x^* (-L) = 1/2 \sqrt{D_\omega / t} \quad I/J \quad (2-166)$$

d'où l'expression générale de la vitesse molaire moyenne,

$$V_x^*(\bar{y}) = - 1/2 \sqrt{D_\infty} / t \left[ H^*(\bar{y}) - I/J \right] \quad (2-167)$$

où I et J sont donnés par les équations (2-48) et (2-49) et  $H^*(\bar{y})$  par l'équation (2-153).

Les équations (2-157) et (2-167) décrivent complètement le processus de diffusion binaire sur une base molaire et sont complètement analogues aux équations (2-33) et (2-53) qui décrivent le système dans la formulation massique.

Les deux formulations se valent mais chacune d'elles peut apporter plus de lumière sur un phénomène donné. A titre d'exemple, on préfère la formulation massique lorsqu'on veut connaître la contrainte, car la vitesse apparaissant dans l'équation de quantité de mouvement est une vitesse massique moyenne.

Tout juste comme les variations de la masse volumique sont la source du profil de la vitesse massique moyenne, les variations de la concentration molaire sont la source du profil de la vitesse molaire moyenne.

Etant donné que les vitesses moyennes massique et molaire ne sont pas toujours égales, il existe des systèmes où la vitesse convective est uniforme dans une formulation mais pas dans l'autre. A titre d'exemple, la figure (2-6) montre la composition et les profils des vitesses moyennes massique et molaire pour un système avec une variation de la masse volumique mais avec une concentration molaire constante. Ceci est similaire au système Au-Ag où la masse volumique de l'or est presque le double de celle de l'argent alors que la concentration molaire est la même pour les deux espèces.

En ce qui concerne le système montré dans la figure (2-6), la

concentration molaire est constante de même que le coefficient de diffusion,  $D^* = 1$ . La masse volumique du corps A est le double de celle de B, mais la masse volumique n'est pas une fonction linéaire de la fraction massique comme dans les figures précédentes.

Ceci vient du fait, que lorsque la dépendance de la concentration molaire sur la fraction molaire est spécifiée, la dépendance de la masse volumique sur la fraction molaire obéit à la contrainte imposée par les poids moléculaires des deux corps  $M_A$  et  $M_B$ .

$$\rho = C_A M_A + C_B M_B \quad (2-168)$$

où

$$\rho = C \left\{ \chi_A (M_A - M_B) + M_B \right\} \quad (2-169)$$

Cette expression montre que lorsque la concentration molaire totale  $C$  est constante, la masse volumique devient une fonction linéaire de la fraction molaire.

Afin de décrire les variations de la concentration molaire totale, on introduit deux nouveaux paramètres  $S_c$  et  $S_{MW}$ .

$$S_c = \frac{C_{-\infty}}{C_{\infty}} \quad (2-170)$$

et

$$S_{MW} = \frac{M_A}{M_B} \quad (2-171)$$

Du fait que la masse volumique et la concentration molaire sont



liées par les poids moléculaires, il s'ensuit que les paramètres  $S_1, S_c$  et  $S_{MW}$  obéissent à la contrainte suivante:

$$S_1 = S_c S_{MW} \quad (2-172)$$

Dans la figure (2-6) ces paramètres ont les valeurs suivantes:

$$S_1 = \frac{\rho_{-\infty}}{\rho_{\infty}} = 2, \quad S_c = 1, \quad S_{MW} = 2$$

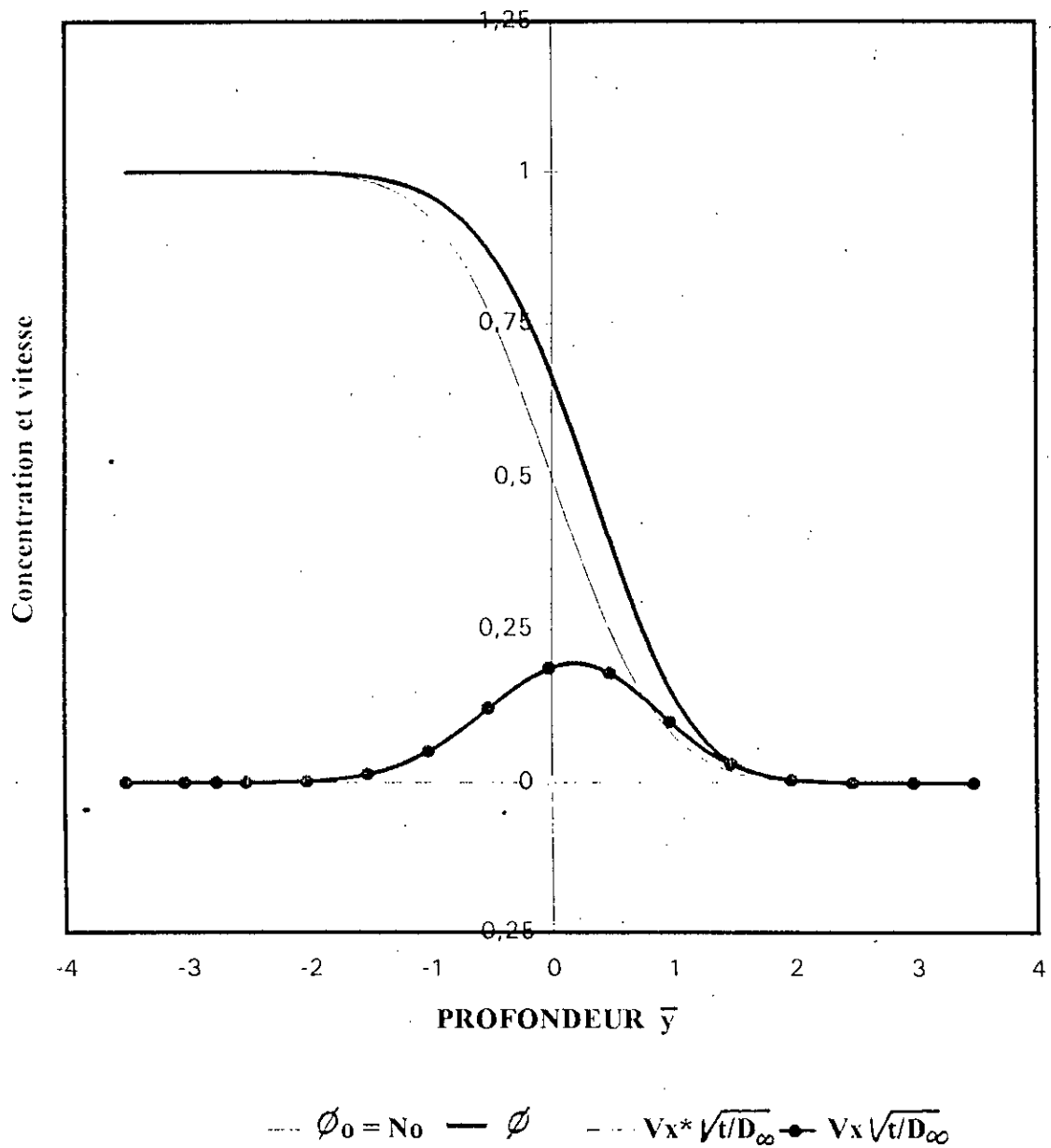
Le résultat obtenu consiste en une vitesse massique moyenne variable et une vitesse molaire moyenne uniforme. Le profil de la fraction massique normalisée subit une distorsion du fait de la convection induite par la variation de la masse volumique, alors que le profil de la fraction molaire normalisée  $N$  ne subit pas de distorsion car la vitesse molaire moyenne  $Vx^*$  est uniforme et que la diffusivité est constante  $D^* = 1$ , il s'ensuit que le profil de  $N$  est donné par la fonction de Gausse analogue à l'équation (2-57),

$$N_0 = \varnothing_0 = 1/2 \left\{ 1 - \operatorname{erf}(\bar{y}) \right\} \quad (2-173)$$

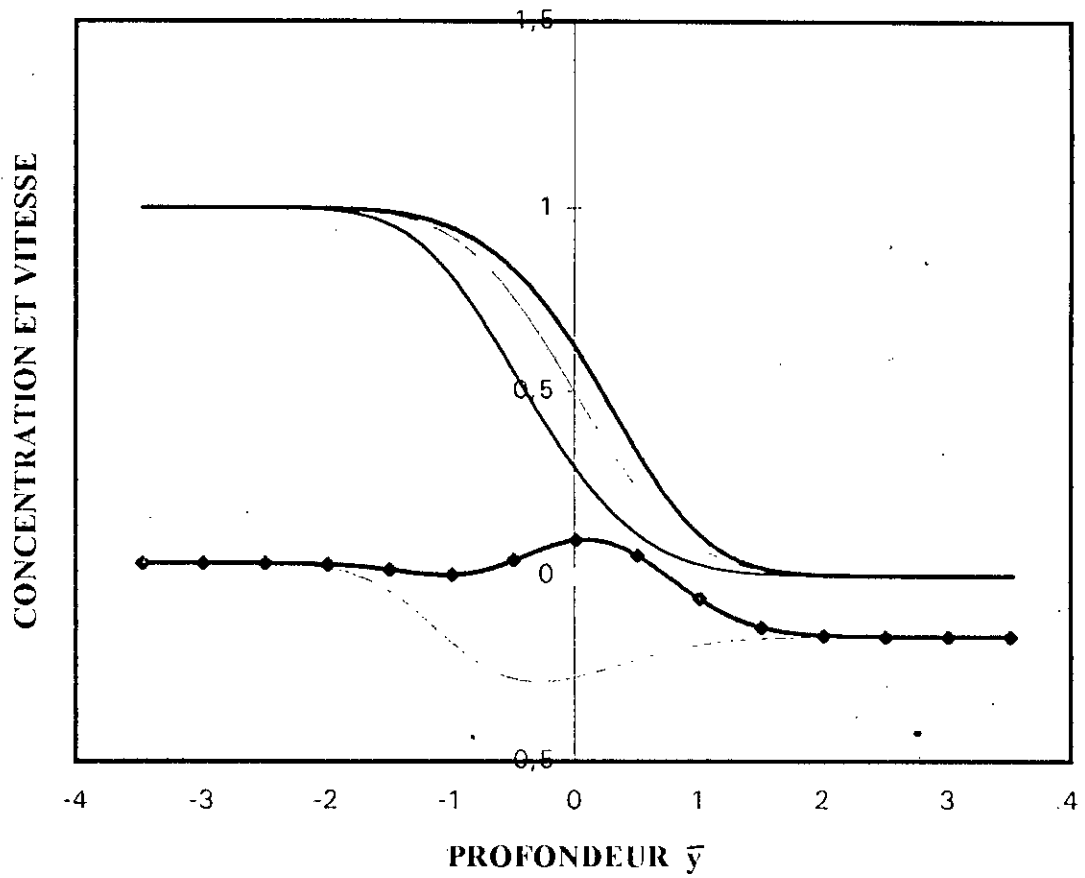
Dans certains cas les vitesses massique et molaire moyennes sont de signes opposés, il s'ensuit donc que la direction du mouvement de convection dépendra de la formulation massique ou molaire utilisée pour analyser le système. Ici la masse volumique du corps A est supérieure à celle de B, mais sa concentration molaire est inférieure à celle de B. Un tel système est simulé dans la figure (2-7) où la concentration molaire est supposée être une fonction linéaire de la fraction molaire.

Ayant développé un modèle de diffusion binaire, on retourne notre attention maintenant vers la détermination des coefficients de diffusion binaire à partir des profils de concentration.

Figure(2-6): Fractions massique et molaire normalisées et vitesses molaire et massique moyennes d'un systeme avec une concentration molaire constante ( $S1 = 2, S2= 1, Sc= 1, Smw= 2$ )



Figure(2-7): Fractions massique et molaire normalisées et vitesse molaire et massique moyennes d'un systeme avec une concentration molaire variable ( $S1=2, S2=1, Sc=0,5, Smw=4$ )



---  $\phi_0$  —  $N$  —  $\phi$        $Vx*\sqrt{t/D_\infty}$  —  $Vx*\sqrt{t/D_\infty}$

---

---

## CHAPITRE III

---

### DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A PARTIR DES PROFILS EXPERIMENTAUX DE CONCENTRATION

---

---

### III DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A PARTIR DES PROFILS EXPERIMENTAUX DE CONCENTRATION.

Jusqu'à présent nous avons développé des équations qui gouvernent la concentration, le déplacement des repères, la vitesse, la contrainte, l'allongement et la déformation Eulerienne dans les couples de diffusion binaire. La solution numérique de ces équations nécessite la connaissance des variations de la masse volumique et du coefficient de diffusion avec la composition. Ce qui revient à dire que les fonctions  $f$  et  $g$  doivent être connues pour simuler numériquement le processus de diffusion.

Un autre problème consiste en la détermination du coefficient de diffusion à partir d'un profil donné de concentration. L'objectif de ce chapitre consiste à développer une méthode générale pour déterminer la diffusivité dans un couple de diffusion binaire. Etant donné que les échantillons renfermant des repères sont sujets à des erreurs de mesures, l'analyse doit être indépendante de n'importe quelle mesure des repères. La dépendance de la masse volumique sur la composition est supposée connue car celle ci peut être obtenue à partir d'une expérience indépendante.

Afin d'éviter des erreurs dans le calcul des diffusivités, les données expérimentales à analyser doivent être reportées dans les mêmes coordonnées du système utilisées dans la formulation des équations qui modélisent le processus de diffusion. La localisation des coordonnées du système dans les échantillons expérimentaux constitue un des problèmes importants que l'on rencontre lorsqu'on analyse les profils de concentration.

On rappelle les coordonnées du système établies dans l'échantillon par  $\bar{x}$  et les coordonnées d'origine fixes par  $x$  où:

$$x - \bar{x} = x_M(t) \quad (3-1)$$

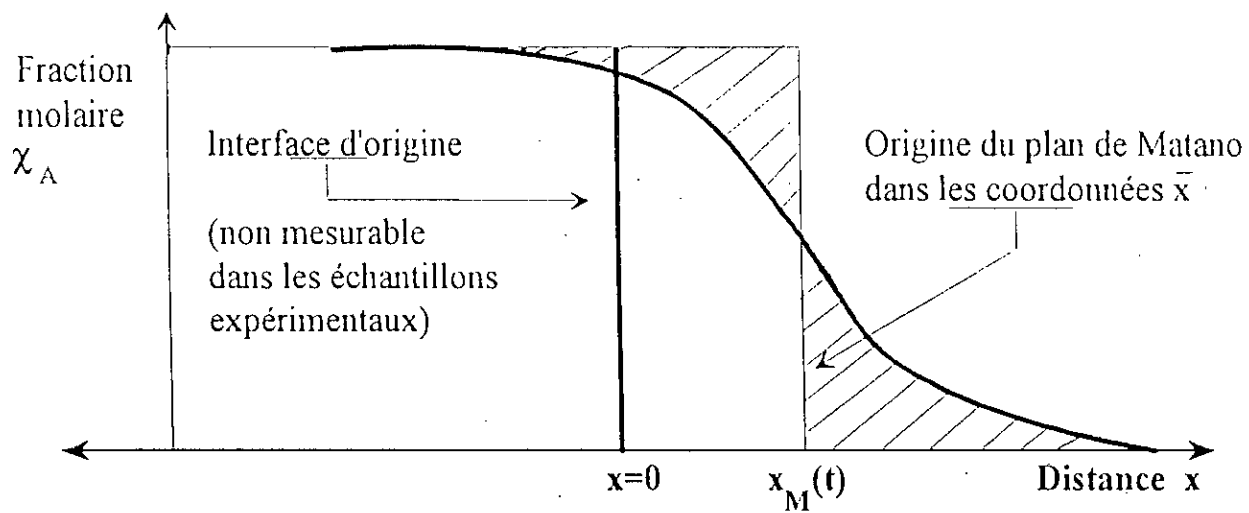
Les profils de concentration des échantillons expérimentaux sont généralement reportés dans les " coordonnées de Matano " définies par

$$\int_{\chi_{A\infty}}^{\chi_{A-\infty}} \bar{x} d\chi_A = 0 \quad (3-2)$$

où  $\chi_A$  est la fraction molaire du constituant A.

L'équation (3-2) localise le " plan de Matano ", qui est l'origine des coordonnées, en égalisant les aires hachurées montrées dans la figure (3-1). La position du plan de Matano dans les coordonnées  $x, t$  du système est  $x_M(t)$ . En générale, la position du plan de Matano ne coïncide pas avec l'origine des coordonnées  $x$  et  $t$ , ainsi les données expérimentales ne peuvent être analysées dans les coordonnées fixes.

Dans la section suivante, une méthode d'inversion pour la détermination de la diffusivité à partir des profils de concentration reportés dans les coordonnées de Matano est développée à partir de la formulation massique décrite au chapitre II.



Figure(3-1): Relation entre les coordonnées d'origine et coordonnées de Matano avec  $x - \bar{x} = x_M(t)$

1. Méthode d'inversion pour la détermination du coefficient de diffusion.

Dans cette section, on se propose de déterminer la diffusivité  $D^*$  à partir des données expérimentales de concentration reportées dans les coordonnées de Matano. Pour cela on intègre formellement l'équation (2-33) qui gouverne la concentration dans un couple de diffusion binaire.

Le terme " méthode d'Inversion " fait référence au calcul de  $D^*$  connaissant  $\phi$ , qui est donc l'inverse du calcul de  $\phi$  à partir de  $D^*$ .

On débute avec l'équation (2-33) du chapitre II réécrite ci-dessous

$$\phi'' + (f + g) \phi'^2 + 1/D^* (2\bar{y} + H(\bar{y})) \phi' = 0 \quad (3-3)$$

où

$$H(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} D^* g \left\{ \phi'' + (f + g) \phi'^2 \right\} d\bar{y} \quad (3-4)$$

Ces équations sont valables dans les coordonnées  $\bar{y}$  de Matano et forment la base de la méthode d'inversion utilisée pour le calcul de  $D^*$ .

Etant donné que l'équation (3-2) définit le plan de Matano à un temps de diffusion fixe, il s'ensuit que l'on peut écrire,

$$\int_{x_{A\infty}}^{x_{A-\infty}} \bar{y} dx_A = 0 \quad (3-5)$$



mais comme le profil de concentration dans les coordonnées  $\bar{y}$  est indépendant du temps, l'équation (3-5) localisera le plan de Matano à une certaine valeur constante, à savoir  $y_M$ . Ainsi, la position du plan de Matano dans les coordonnées  $\bar{x}$ ,  $t$  est :

$$x_M(t) = y_M \sqrt{4D_\infty t} \quad (3-6)$$

L'introduction de cette équation dans l'équation (3-1) donne,

$$y - \bar{y} = y_M \quad (3-7)$$

ce qui implique que les dérivés de  $\varnothing$  par rapport à  $y$  et  $\bar{y}$  sont égales car  $y_M$  est une constante.

L'équation (3-3) peut être réarrangée pour donner :

$$\frac{d}{dy} (D^* \varnothing') + D^* g \varnothing'^2 + (2\bar{y} + H(\bar{y})) \varnothing' = 0 \quad (3-8)$$

qui après intégration à partir de la limite numérique positive  $L$  donne

$$\int_L^{\bar{y}} \frac{d}{d\xi} (D^* \varnothing') d\xi + \int_L^{\bar{y}} D^* g \varnothing'^2 d\xi + 2 \int_L^{\bar{y}} \xi \varnothing' d\xi + \int_L^{\bar{y}} H(\xi) \varnothing' d\xi = 0 \quad (3-9)$$

ou

$$D^* \varnothing' - D^*(L) \varnothing'(L) + \int_L^{\bar{y}} D^* g \varnothing'^2 d\xi + 2 \left\{ \xi \varnothing \Big|_L^{\bar{y}} - \int_L^{\bar{y}} \varnothing d\xi \right\} + \int_L^{\bar{y}} H(\xi) \varnothing' d\xi = 0 \quad (3-10)$$

ou

$$D^* \varphi' - D^*(L) \varphi'(L) + \int_L^{\bar{Y}} D^* g \varphi'^2 d\xi + 2\bar{y} \varphi - 2L \varphi(L) - 2 \int_L^{\bar{Y}} \varphi d\xi + \int_L^{\bar{Y}} H(\xi) \varphi' d\xi = 0 \quad (3-11)$$

L'équation (3-11) peut constituer une base pour une méthode itérative pour calculer  $D^*$ , mais cela nécessite une division par  $\varphi'(\bar{y})$  qui est une différenciation numérique de  $\varphi(\bar{y})$  et qui souvent donne des " pics ". Afin d'éviter la division par  $\varphi'(\bar{y})$ , l'équation (3-11) sera intégrée une seconde fois pour donner une expression pour  $D^*(\bar{y}) \varphi(\bar{y})$ .

$$\int_L^{\bar{Y}} D^* \varphi' d\xi - \int_L^{\bar{Y}} D^*(L) \varphi'(L) d\xi + \int_L^{\bar{Y}} \int_L^{\xi} D^* g \varphi'^2 d\gamma d\xi + 2 \int_L^{\bar{Y}} \xi \varphi(\xi) d\xi - 2L \varphi(L) \int_L^{\xi} d\xi - 2 \int_L^{\bar{Y}} \int_L^{\xi} \varphi(z) d\gamma d\xi + \int_L^{\bar{Y}} \int_L^{\xi} H(z) \varphi'(z) d\gamma d\xi = 0 \quad (3-12)$$

ou

$$D^* \varphi \left[ \int_L^{\bar{Y}} - \int_L^{\bar{Y}} \frac{\partial D^*}{\partial \xi} \varphi d\xi - \int_L^{\xi} D^*(L) \varphi'(L) d\xi + \int_L^{\bar{Y}} \int_L^{\xi} D^* g \varphi'^2 d\gamma d\xi - 2L \varphi(L) (\bar{y} - L) \right]$$

$$+ \int_L^{\bar{y}} \int_L^{\xi} H(z) \varphi'(z) d\gamma d\xi + 2 \int_L^{\bar{y}} \xi \varphi(\xi) d\xi - 2\bar{y} \int_L^{\bar{y}} \varphi(\xi) d\xi + 2 \int_L^{\bar{y}} \xi \varphi(\xi) d\xi = 0 \quad (3-13)$$

où  $\gamma$  et  $\xi$  sont des variables muettes d'intégration et où la relation suivante a été utilisée [27].

$$\int_L^{\bar{y}} \int_L^{\xi} \varphi(z) d\gamma d\xi = \bar{y} \int_L^{\bar{y}} \varphi(\xi) d\xi - \int_L^{\bar{y}} \xi \varphi(\xi) d\xi \quad (3-14)$$

L'équation (3-13) devient :

$$D^*(\bar{y}) \varphi(\bar{y}) - D^*(L) \varphi(L) - \int_L^{\bar{y}} \frac{\partial D^*}{\partial \xi} \varphi d\xi - 2L \varphi(L) (\bar{y} - L) + 4 \int_L^{\bar{y}} \xi \varphi(\xi) d\xi -$$

$$D^*(L) \varphi'(L) (\bar{y} - L) + \int_L^{\bar{y}} \int_L^{\xi} D^* g \varphi'^2 d\gamma d\xi + \int_L^{\bar{y}} \int_L^{\xi} H(\gamma) \varphi'(\gamma) d\gamma d\xi = 0 \quad (3-15)$$

Finalement on obtient l'expression suivante pour  $D^*(\bar{y}) \varphi(\bar{y})$ :

$$D^*(\bar{y}) \varphi(\bar{y}) = D^*(L) \varphi(L) + \int_L^{\bar{y}} \frac{\partial D^*}{\partial \xi} \varphi d\xi + (\bar{y} - L) \left\{ 2L \varphi(L) + D^*(L) \varphi'(L) \right\}$$

$$+ 2\bar{y} \int_L^{\bar{y}} \varnothing(\xi) d\xi - 4 \int_L^{\bar{y}} \xi \varnothing(\xi) d\xi - \int_L^{\bar{y}} \int_L^{\xi} D^* g \varnothing'^2 d\gamma d\xi - \int_L^{\bar{y}} \int_L^{\xi} H(\gamma) \varnothing'(\gamma) d\gamma d\xi \quad (3-16)$$

Les données expérimentales renferment des perturbations. Ces perturbations sont amplifiées par différenciation de sorte que les dérivés secondes des données expérimentales ne sont plus fiables pour le calcul numérique. Afin d'éliminer  $\varnothing''$  dans l'expression de  $H(\bar{y})$ , l'équation (3-4) sera intégrée par partie et réarrangée pour donner l'expression suivante de  $H(\bar{y})$  (voir Appendice E),

$$H(\bar{y}) = D^*(\bar{y}) g \varnothing'(\bar{y}) - D^*(-L) g(-L) \varnothing'(-L) + \int_{-L}^{\bar{y}} D^* \varnothing' \left\{ g^2 \varnothing' - g' \right\} d\xi \quad (3-17)$$

L'utilisation des équations (3-16) et (3-17) sous forme de différences finies permet la détermination de  $D^*$  par intégration numérique.

Connaissant  $-L$ ,  $L$ ,  $g$ ,  $\varnothing$  et  $\varnothing'$  le programme informatique permettra de résoudre pour  $D^*$  par itération. Les étapes suivantes donnent les grandes lignes de l'algorithme.

- 1) On suppose  $D^* = 1$  dans tout le domaine de concentration,
- 2) On calcule  $H(\bar{y})$  et  $D^*(\bar{y}) \varnothing(\bar{y})$  en utilisant les équations (3-16) et (3-17) sous forme de différences finies,
- 3) On calcule un nouveau profil  $D^*(\bar{y})$  en divisant  $D^*(\bar{y}) \varnothing(\bar{y})$  par  $\varnothing(\bar{y})$ ,
- 4) On compare le nouveau profil  $D^*(\bar{y})$  à l'ancien  $D^*(\bar{y})$  utilisé dans l'étape 2

5) Si le nouveau  $\bar{D}^*(\bar{y})$  est suffisamment proche de l'ancien  $\bar{D}^*(\bar{y})$  on arrête le calcul. S'ils ne sont pas proches, on retourne à l'étape 2 mais en utilisant le nouveau  $\bar{D}^*(\bar{y})$ .

Généralement, les données expérimentales de concentration sont reportées dans la littérature sous forme de graphique de fraction molaire  $\chi_A$  en fonction de la position dans les coordonnées de Matano pour un temps fixe  $t$ . Le passage de  $\bar{x}$  à  $\bar{y}$  nécessite la connaissance de  $D_\infty$ . Si le couple de diffusion binaire est constitué de deux corps purs A et B,  $D_\infty$  peut être pris comme étant la diffusivité du traceur de A dans B, car à dilution infinie le coefficient de diffusion du traceur est égal au coefficient de diffusion binaire [38]. Si l'échantillon est constitué initialement d'un alliage de A et B,  $D_\infty$  doit être estimé à partir des corrélations [39]. Une fois que l'on connaît  $D_\infty$  il devient très simple de passer de  $\chi_A(\bar{x})$  à  $\chi_A(\bar{y})$ . Les fractions molaires sont aisément transformées en fractions massiques  $\omega_A$  à l'aide de la relation [24] suivante:

$$\omega_A = \frac{\chi_A M_A}{\chi_A M_A + \chi_B M_B} \quad (3-18)$$

où  $M_A$  et  $M_B$  sont les masses molaires des corps A et B, respectivement.

Evidemment  $\varnothing(\bar{y})$  est obtenu à partir de  $\omega_A(\bar{y})$  en utilisant  $\omega_{-\infty}$  et la définition de  $\varnothing$ , à savoir l'équation (2-32) du chapitre II.

Dès que  $\varnothing(\bar{y})$  est obtenu,  $\varnothing'(\bar{y})$  peut être obtenu par différenciation numérique. La dépendance de la masse volumique sur la composition doit être mesurée ou supposée. En tout état de cause,  $g(\varnothing)$  doit être une fonction connue de la composition.

## 2. Méthode de Boltzmann-Matano et son extension.

La détermination du coefficient de diffusion en fonction de la concentration se fait généralement à l'aide de la méthode de Boltzmann-Matano [36,40]. Comme il est montré dans l'Appendice E, cette technique a été obtenue à partir de l'équation de continuité de l'espèce pour le cas d'une concentration molaire constante et sans le terme de transport par convection:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \frac{\partial C_A}{\partial x} \right\} \quad (3-19)$$

En introduisant la transformée de variable  $y$ , et après intégration on obtient l'équation permettant le calcul de  $D^*$  connaissant  $\chi_A(y)$ ,

$$D^*(\chi_A) = - 2 \left\{ \frac{\partial y}{\partial \chi_A} \right\} \int_{\chi_{A-\infty}}^{\chi_A} y \, d\chi_A \quad (3-20)$$

où  $\chi_A$  est la fraction molaire, introduite simplement en divisant l'équation (3-19) par la concentration totale  $C$ , qui est supposée constante. Ceci est fait car expérimentalement les profils de concentration sont généralement reportés en fractions molaires. Etant donné que les gradients de composition tendent vers zéro aux deux extrémités de l'échantillon et que  $D^*$  a une valeur finie la contrainte suivante se déduit de l'équation (3-20).

$$\int_{\chi_{A_{\infty}}}^{\chi_{A-\infty}} y d\chi_A = 0 \quad (3-5)$$

Celle ci étant l'expression utilisée pour localiser le plan de Matano dans le cas d'une concentration molaire constante.

Du fait que ces équations ont été dérivées pour le cas particulier où la concentration molaire est constante, elles ne sont exactes que pour les systèmes où C est constant. Etant donné que les équations (3-19) et (3-20) ont été développées dans les coordonnées x, l'équation (3-21) localisera le plan de Matano coïncidant avec l'origine des coordonnées x, c'est à dire que  $\bar{x} = x$ , quand C est constant. Cependant quand C varie avec la composition, la vitesse molaire moyenne ne sera pas nulle, et les équations (3-19) à (3-21) manqueront un terme de transport par convection. Il s'ensuit que l'équation (3-21) ne localisera plus le plan de Matano avec l'origine des coordonnées x, alors que les données expérimentales sont reportées dans les coordonnées  $\bar{x}$ .

La distinction entre, le cas d'une concentration molaire constante (où la méthode de Boltzmann-matano est exacte) et le cas où C est variable (et donc la méthode n'est pas exacte) est généralement ignorée. De ce fait la méthode de Boltzmann-Matano est routinemement appliquée même aux systèmes où C est variable.

En résumé, quand la méthode de Boltzmann-Matano est appliquée aux couples de diffusion binaire où la concentration molaire est variable les diffusivités calculées renfermeront deux sources d'erreur :

- 1) La vitesse molaire moyenne  $Vx^*$ , est ignorée.
- 2) L'équation (3-21) ne localisera plus le plan de Matano à l'

origine des coordonnées  $x$ , c'est à dire que  $\bar{x} \neq x$ , alors que la méthode a été dérivée dans les coordonnées  $x$ . Il s'ensuit que les équations et les données expérimentales sont dans deux systèmes de coordonnées totalement différents, et le déplacement relative des deux coordonnées du système n'est pas pris en compte dans la dérivée par rapport au temps dans les équations.

Dans cette section, une forme générale de la méthode Boltzmann-Matano est développée qui tient compte de la vitesse molaire moyenne et de la différence des coordonnées du système. Il s'avère que l'extension de la méthode ne peut être appliquée directement pour l'analyse des échantillons expérimentaux car la vitesse molaire moyenne ne peut être calculée. Néanmoins, les erreurs qui découlent de l'application de la méthode de Boltzmann-Matano à des systèmes où la concentration molaire est variable seront illustrées par la procédure suivante :

1) On génère un profil de concentration et une vitesse molaire moyenne par la résolution des équations (2-157) et (2-167) pour un système avec une concentration molaire constante. Ici la diffusivité est une fonction connue de la composition.

2) Ce profil de concentration est analysé en utilisant la méthode de Boltzmann-Matano et son extension développée dans cette section. Le calcul de  $D^*$  à l'aide de l'extension de la méthode de Boltzmann-Matano est possible car maintenant la vitesse molaire moyenne est connue à partir de l'étape 1.

3) A titre de comparaison, les résultats de chaque méthode seront donnés ainsi que  $D^*$  vrai utilisé pour générer le profil de concentration.

On démarre avec l'équation de continuité du corps A sous forme molaire :



$$\left\{ \frac{\partial C_A}{\partial t} \right\}_x + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ C_A V_x^* \right\} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \frac{\partial C_A}{\partial x} \right\} \quad (3-22)$$

où D est le coefficient de diffusion binaire. Cette équation sera transformée d'abord dans les coordonnées  $\bar{x}$  de Matano définies par L'Eq. (2-146)

$$\left\{ \frac{\partial C_A}{\partial t} \right\}_{\bar{x}} - V^*(-\infty) \left\{ \frac{\partial C_A}{\partial \bar{x}} \right\} + \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left\{ C_A V_x^* \right\} = \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left\{ D \frac{\partial C_A}{\partial \bar{x}} \right\} \quad (3-23)$$

En introduisant la transformée de variable  $\bar{y}$ , donnée par l'Eq. (2-149), et en utilisant l'équation (2-152) développée au Chapitre II et réécrite ci-dessous,

$$V_x^*(\bar{y}, t) = V_x^*(-\infty, t) - 1/2 \sqrt{D_\infty / t} H^*(\bar{y}) \quad (3-24)$$

il vient:

$$2 \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left\{ \frac{\partial C_A}{\partial \bar{y}} \right\} - \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left\{ C_A H^*(\bar{y}) \right\} = \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left\{ D \frac{\partial C_A}{\partial \bar{y}} \right\} \quad (3-25)$$

où  $D^* = D / D_\infty$ , et  $H^*(\bar{y})$  est donnée par l'équation (2-153) développée au chapitre II.

Après intégration et réarrangement de l'équation (3-25) on obtient

couples de diffusion binaire.

$$D^*(\chi_A) = - \frac{2}{C} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \chi_A} \right) \left\{ \int_{C_{A-\infty}}^{C_A} \bar{y} dC_A + 1/2 C_A H^*(\bar{y}) \right\} \quad (3-26)$$

On voit qu'il y a un terme en plus (  $C_A H^*(\bar{y})$  ) qui tient compte de la convection. On peut montrer facilement que la méthode d'extension donnée par l'équation (3-26) se réduit à la méthode conventionnelle de Boltzmann-Matano. En effet quand C est constant ,  $g^*$  devient nul et  $H^*(\bar{y})$  aussi, d'où  $C_A H^*(\bar{y})$  est égal à zéro. Finalement, étant donné que C est constant, il peut être placé à l'intérieur de l'intégrale et l'équation (3-26) se réduit à,

$$D^*(\chi_A) = - 2 \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \chi_A} \right) \int_{\chi_{A-\infty}}^{\chi_A} \bar{y} d\chi_A \quad (3-27)$$

qui est identique à l'équation (3-20) de Boltzmann-Matano. La figure (3-2) montre les erreurs dans le calcul de  $D^*$  quand la méthode de Boltzmann-Matano est appliquée à un système où C est variable. Ici la concentration molaire varie linéairement avec la fraction molaire,

$$C(N) = C_{\infty} ( 1 + (Sc - 1) N ) \quad (3-28)$$

où la concentration molaire de A est le double de celle de B ;  $Sc = 2$ . La diffusivité utilisée pour générer le profil de concentration est  $D^* = 1$  partout. Ce  $D^*$  est montré en ligne continu dans la figure (3-2) et

lister sous le terme  $D^*$  vrai dans le tableau (3-1).

Les diffusivités calculées par la méthode de Boltzmann-Matano sont listées sous le terme  $D_{BM}^*$  dans le tableau (3-1) et apparaissent sous forme de courbe dans la figure (3-2). Les erreurs sont systématiques car elles sont le résultat d'un terme de convection manquant dans l'équation (3-29).

Dans la pratique la méthode de Boltzmann-Matano n'est pas employée dans des régions où les gradients de concentration deviennent faibles, à cause de la difficulté de différencier avec précision les données expérimentales de la fraction molaire en fonction de la position.

A cet effet, la méthode de Boltzmann-Matano est appliquée uniquement dans les régions de composition intermédiaire là où les erreurs montrées dans la figure (3-2) et listées dans le tableau (3-1) sont petites.

Quant aux résultats obtenus avec la méthode d'extension, ils coïncident avec ceux de  $D^*$  vrai. Ces résultats sont listés sous le terme  $D_{EXTBM}^*$  dans le tableau (3-1) et apparaissent avec le symbole cercle plein dans la figure(3-2).

Dans le tableau (3-2) , la méthode de Boltzmann-Matano est appliquée à un système où la concentration totale molaire est presque constante  $C_{-\infty} = 1,01 C_{\infty}$  ou  $Sc = 1,01$ . Comme on peut le constater d'après le tableau (3-2), les erreurs qui en résultent sont très petites lorsqu'on néglige les faibles variations de concentration .

Figure(3-2): Comparaison des diffusivités évaluées par les méthodes d'extension et de Boltzmann-Matano pour un système avec variation de concentration molaire ( $S1=1$ ,  $S2=1$ ,  $Sc=2$ ,  $Smw=0,5$ )

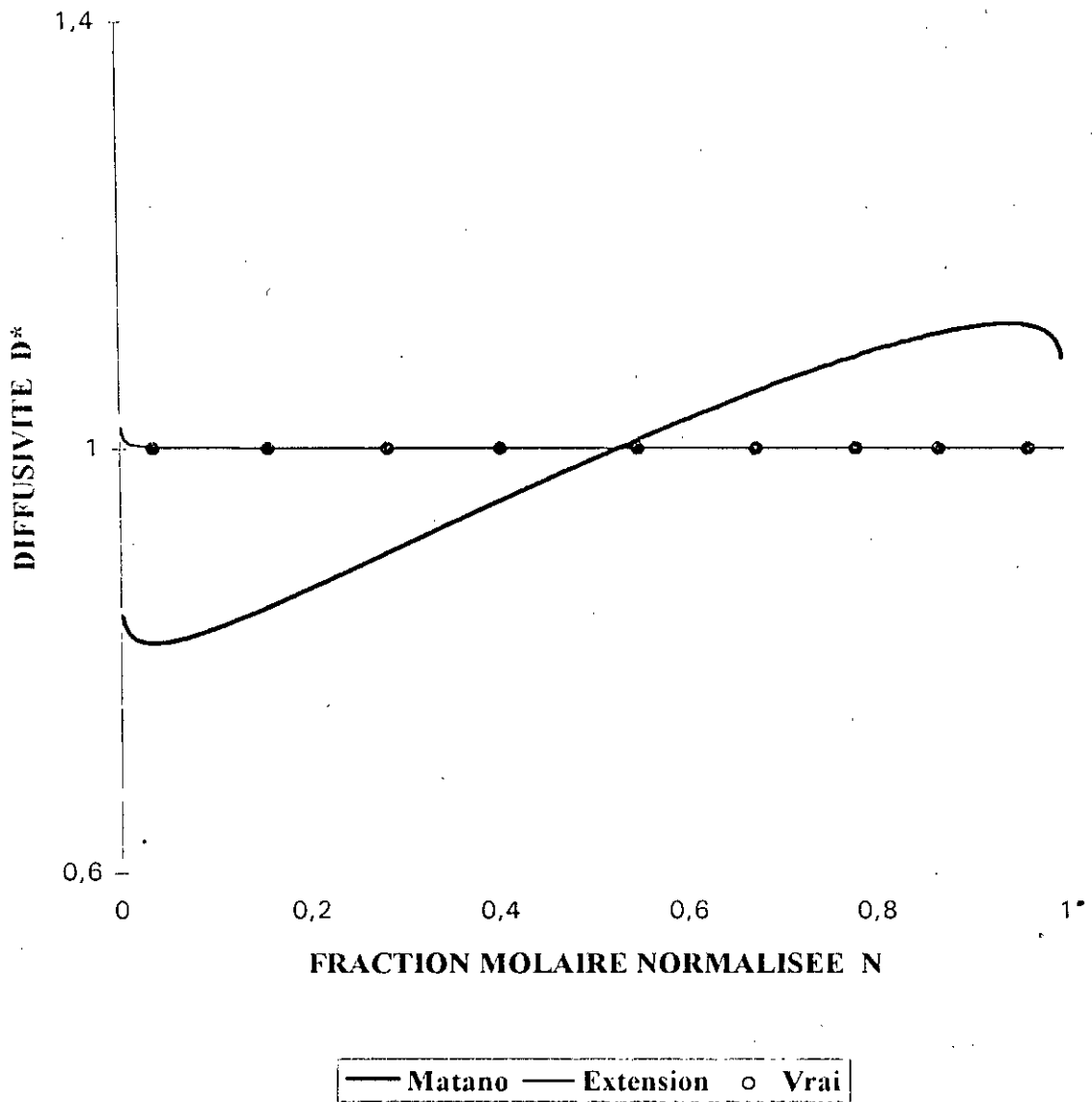


Tableau (3.1): Comparaison des diffusivités calculées par la méthode de Boltzmann-Matano et la méthode d'Extension à partir d'un profil de concentration généré numériquement ( $C_{-\infty} = 2 C_{\infty}$ ).

N	D* vrai	D* BM	% Erreur	D* EXTBM	% Erreur
0,999	1,000	1,087	8,7	1,000	0
0,995	1,000	1,100	10,0	1,000	0
0,990	1,000	1,106	10,6	1,000	0
0,985	1,000	1,110	11,0	1,000	0
0,980	1,000	1,112	11,2	1,000	0
0,975	1,000	1,114	11,4	1,000	0
0,970	1,000	1,116	11,6	1,000	0
0,965	1,000	1,117	11,7	1,000	0
0,955	1,000	1,118	11,8	1,000	0
0,950	1,000	1,118	11,8	1,000	0
0,900	1,000	1,115	11,5	1,000	0
0,850	1,000	1,105	10,5	1,000	0
0,800	1,000	1,094	9,4	1,000	0
0,750	1,000	1,078	7,8	1,000	0
0,700	1,000	1,064	6,4	1,000	0
0,650	1,000	1,044	4,4	1,000	0
0,600	1,000	1,029	2,9	1,000	0
0,550	1,000	1,009	0,9	1,000	0
0,500	1,000	0,987	-1,3	1,000	0
0,400	1,000	0,950	-5,0	1,000	0
0,350	1,000	0,932	-6,8	1,000	0
0,300	1,000	0,905	-9,5	1,000	0
0,250	1,000	0,888	-11,2	1,000	0
0,200	1,000	0,869	-13,1	1,000	0
0,150	1,000	0,849	-15,1	1,000	0
0,100	1,000	0,830	-17,0	1,001	0,1
0,050	1,000	0,810	-19,0	1,001	0,1
0,020	1,000	0,800	-18,4	1,002	0,2
0,001	1,000	0,823	-17,7	1,005	0,5

\*  
D<sub>BM</sub> : Diffusivité calculée par la méthode de Boltzmann-Matano  
\*  
D<sub>EXTBM</sub> : Diffusivité calculée par la méthode d'Extension de Boltzmann-Matano  
% Erreur : Erreur relative en pourcent

Tableau (3-2) : Résultats de la diffusivité calculée par la méthode de Boltzmann-Matano obtenue à l'aide d'un profil de composition molaire généré numériquement pour un système avec une concentration molaire constante ( $C_{-\infty} = C_{\infty}$ ).

N	D* vrai	D* BM	% Erreur
0,999	1,0000	1,0001	0,01
0,990	1,0000	1,0001	0,01
0,985	1,0000	1,0000	0
0,981	1,0000	1,0000	0
0,975	1,0000	1,0000	0
0,969	1,0000	1,0001	0,01
0,960	1,0000	1,0001	0,01
0,955	1,0000	1,0001	0,01
0,940	1,0000	1,0000	0
0,929	1,0000	1,0000	0
0,921	1,0000	1,0000	0
0,908	1,0000	1,0000	0
0,852	1,0000	1,0000	0
0,802	1,0000	1,0000	0
0,751	1,0000	1,0000	0
0,705	1,0000	1,0000	0
0,600	1,0000	1,0000	0
0,500	1,0000	1,0000	0
0,400	1,0000	1,0000	0
0,305	1,0000	1,0000	0
0,198	1,0000	1,0000	0
0,102	1,0000	1,0000	0

---

---

## CHAPITRE IV

---

---

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

---

#### IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

Dans le chapitre II, les équations qui décrivent les couples de diffusion binaire ont été développées et leurs solutions ont été données pour un cas spécifique, à savoir  $S_1 = 2$  et  $S_2 = 1$ . Dans le chapitre III, une méthode d'Inversion permettant le calcul des coefficients de diffusion binaire à partir des profils expérimentaux de concentration a été présentée.

Ce chapitre a deux objectifs principaux :

- La simulation du modèle.

Nous décrivons les principaux résultats du modèle de diffusion binaire présenté dans le chapitre II en simulant numériquement un couple de diffusion binaire pour des valeurs choisies des paramètres de masse volumique et de diffusivité  $S_1$  et  $S_2$ . En outre, nous souhaitons interpréter ces résultats en termes de variations de masse volumique et de diffusivité en fonction de la concentration.

- La confrontation du modèle aux résultats expérimentaux.

a) La comparaison des coefficients de diffusion binaire expérimentaux évalués par la méthode d'Inversion et par la méthode de Boltzmann-Matano pour les couples de diffusion Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti.

b) La confrontation de la prédiction du déplacement des repères par rapport aux résultats expérimentaux pour les couples de diffusion suivants : ( Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni, Zr- (20 % Zr-80 % Ti )



c) La prédiction de la déformation dans les couples de diffusion suivants : (Au-Ag, Pt-Au, Au-Pd ,Au-Ni ,Cu-Ni ,Zr-( 20 % Zr-80 % Ti )

#### 1. Simulation des résultats du modèle.

Dans le chapitre II, les équations de continuité globale et de l'espèce ont été transformées en un ensemble d'équations qui gouvernent les profils de concentration, de vitesse, de contrainte ,et de déformation dans les couples de diffusion binaire. Les équations qui en résultent sont résumées dans le tableau (4-1).

Tableau (4-1) : Résumé des équations décrivant la diffusion binaire à l'état solide

<p>1. Equation gouvernante de la composition - <math>\bar{\phi}(\bar{y})</math> -</p> $\bar{\phi}'' + (f+g)(\bar{\phi}')^2 + 1/D^* (2\bar{y} + H(\bar{y}))\bar{\phi}' = 0 \quad (4-1)$ <p>2. Définition de <math>H(\bar{y})</math></p> $H(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} D^* g \left\{ \bar{\phi}'' + (f+g)(\bar{\phi}')^2 \right\} d\zeta \quad (4-2)$ <p>3. Equation de vitesse massique moyenne :</p> $V_x(\bar{y}, t) = - 1/2 \sqrt{D_\infty^*/t} \left[ H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right] \quad (4-3)$ $I = \rho_\infty \int_{-\infty}^{\infty} \rho^*(\bar{y}) \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \bar{y} H(\bar{y}) + \frac{1}{4} H(\bar{y})^2 \right\} d\bar{y} \quad (4-4)$ $J = \rho_\infty \int_{-\infty}^{\infty} \rho^*(\bar{y}) d\bar{y} \quad (4-5)$
<p>4. Localisation du point singulier et des repères , <math>\bar{y}_s = \bar{y}_m</math></p> $2\bar{y}_s + H(\bar{y}_s) = 0 \quad (4-6)$
<p>5. Position des repères</p> $\bar{x}_m = \bar{y}_m \sqrt{4D_\infty^* t} \quad (4-7)$

## 6. Equations du déplacement

$\bar{y} < \bar{y}_s$  :

$$U_{-}(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_{\infty} t} \left\{ \left( H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right) - (2\bar{y} + H(\bar{y})) \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho^{-\infty}} \right) \right\} \quad (4-8)$$

$\bar{y} > \bar{y}_s$  :

$$U_{+}(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_{\infty} t} \left\{ \left( H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right) + (2\bar{y} + H(\bar{y})) \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{\infty}} - 1 \right) \right\} \quad (4-9)$$

## 7. Equations de la déformation d'Euler dans la direction $\bar{x}$

$\bar{y} < \bar{y}_s$  :

$$E_{-}^{*}(\bar{y}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right)^2 \right\} \quad (4-10)$$

$\bar{y} > \bar{y}_s$  :

$$E_{+}^{*}(\bar{y}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{\infty}} \right)^2 \right\} \quad (4-11)$$

### 8. Equations de l'allongement

$\bar{y} < \bar{y}_s$  :

$$\lambda_{-}(\bar{y}) = \rho_{-\infty} / \rho(\bar{y}) \quad (4-12)$$

$\bar{y} > \bar{y}_s$  :

$$\lambda_{+}(\bar{y}) = \rho_{\infty} / \rho(\bar{y}) \quad (4-13)$$

### 9. Composante de la contrainte dans la direction de la diffusion

$$T_{xx}(\bar{y}, t) = \frac{\rho_{\infty} D_{\infty}}{2t} \left\{ \int_{-\infty}^{\bar{y}} \rho^{*}(\bar{y}) \frac{d}{d\bar{y}} \left[ \bar{y}H(\bar{y}) + 1/4H(\bar{y})^2 \right] d\bar{y} - \frac{I}{J} \int_{-\infty}^{\bar{y}} \rho^{*}(\bar{y}) d\bar{y} \right\} \quad (4-14)$$

### 10. Définitions

$$\bar{x} = x - x_H(t) = x - \int_0^t Vx(-\infty, t) dt \quad (4-15)$$

$$Vx(-\infty) = 1/2 \cdot \sqrt{D/t_{\infty}} (1/J) \quad (4-16)$$

$$\bar{y} = \bar{x} / \sqrt{4D t_{\infty}} \quad (4-17)$$

$$\varnothing = \frac{\omega - \omega_{\infty}}{\omega_{-\infty} - \omega_{\infty}} \quad (4-18)$$

$$f = \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \varnothing} \quad (4-19)$$

$$g = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varnothing} \quad (4-20)$$

$$D^* = D/D_{\infty} \quad (4-21)$$

$$\rho^*(\bar{y}) = \rho(\bar{y})/\rho_{\infty} \quad (4-22)$$

#### 11. Paramètres du modèle

$$S1 = \rho_{-\infty} / \rho_{\infty} \quad (4-23)$$

$$S2 = D_{-\infty} / D_{\infty} \quad (4-24)$$

Les équations gouvernantes doivent être résolues numériquement pour obtenir la composition  $\varnothing(\bar{y})$ , et les intégrales  $H(\bar{y})$ , I et J. Les dérivées première et seconde de l'équation (4-1) seront approximées avec la technique des différences finies à savoir la différence centrale standard à trois points [53].

Ceci conduit à une matrice tridiagonale dont l'Inversion se fera à l'aide de l'algorithme de Thomas [53] pour donner un nouveau profil de composition. Ce nouveau profil de composition sera comparé à l'ancien profil et quand l'erreur absolue de la différence est inférieure à un certain critère de convergence, le profil de concentration est alors accepté (voir Appendice D).

Une fois que  $\bar{\varnothing}(\bar{y})$  et  $H(\bar{y})$  sont connus, le point singulier (position des repères) est déterminé tout simplement en comparant  $H(\bar{y})$  à  $2\bar{y}$ . Il y va de même pour le déplacement, la déformation Eulerienne, l'allongement et la contrainte dans la direction de la diffusion qui sont calculés à l'aide des différences finies en utilisant des équations du tableau (4-1). Toutes les intégrales sont calculées à l'aide de la méthode des trapèzes.

Etant donné que la masse volumique et le coefficient de diffusion doivent être suppléés au programme, l'introduction de n'importe quelle forme de fonction dépendant de la composition est possible. Dans ce modèle on utilise des fonctions linéaires pour la dépendance de la composition sur la masse volumique et le coefficient de diffusion, néanmoins d'autres fonctions sont utilisées pour étudier leur influence sur le déplacement des repères (voir Tableau (4-2)).

$$\rho^* = (S1 - 1) \varnothing + 1 \quad ; \quad D^* = (S2 - 1) \varnothing + 1 \quad (4-22)$$

où

$$S1 = \rho_{-\infty} / \rho_{\infty} \quad ; \quad S2 = D_{-\infty} / D_{\infty} \quad (4-23)$$

Les fonctions f et g données par l'équation (4-18) sont donc définies de la façon suivante :

$$f = \frac{(S2 - 1)}{1 + (S2 - 1) \varnothing} \quad ; \quad g = \frac{(S1 - 1)}{1 + (S1 - 1) \varnothing} \quad (4-24)$$

Tableau(4-2) : Influence du type de fonction  $\rho = f(\varnothing)$  sur le déplacement des repères

Fonction $\rho = f(\varnothing)$	Déplacement des repères $\bar{y}_m$	% Erreur relative
$\rho = \rho_{\infty} (1 + a \varnothing)$	0,140	-
$\rho = \rho_{\infty} (1 - a \varnothing)$	0,195	+39,3
$\rho = \rho_{\infty} (1 - a \varnothing)^2$	0,173	+23,6
$\rho = \rho_{\infty} (1 + a \varnothing + b \varnothing^2)$	0,175	+25
$\rho = \rho_{\infty} / (1 + a \varnothing + b \varnothing^2)$	0,112	-20

Les paramètres  $\rho^*$ ,  $g$ ,  $D^*$  et  $f$  associés aux différents types de relations  $\rho = f(\varnothing)$  sont donnés en Appendice E.

A titre d'exemple,  $S_1=2$  indique que la masse volumique du corps A est le double de celle B, par contre si  $S_1=1$  et  $S_2=1$  cela veut dire que la masse volumique et le coefficient de diffusion sont constants. Quand  $S_1=1$  et  $S_2=1$ , les fonctions  $f$  et  $g$  sont nulles. Il s'ensuit que  $D^* = 1$  sur tout le domaine de concentration, et  $H(\bar{y}) = I = J = 0$ . Dans ces conditions, l'équation (4-1) se réduit à :

$$\varnothing'' + 2 \bar{y} \varnothing' = 0 \quad (4-25)$$

dont la solution analytique est donnée par (voir Appendice A):

$$\varnothing_0 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf}(\bar{y}) \right] \quad (4-26)$$

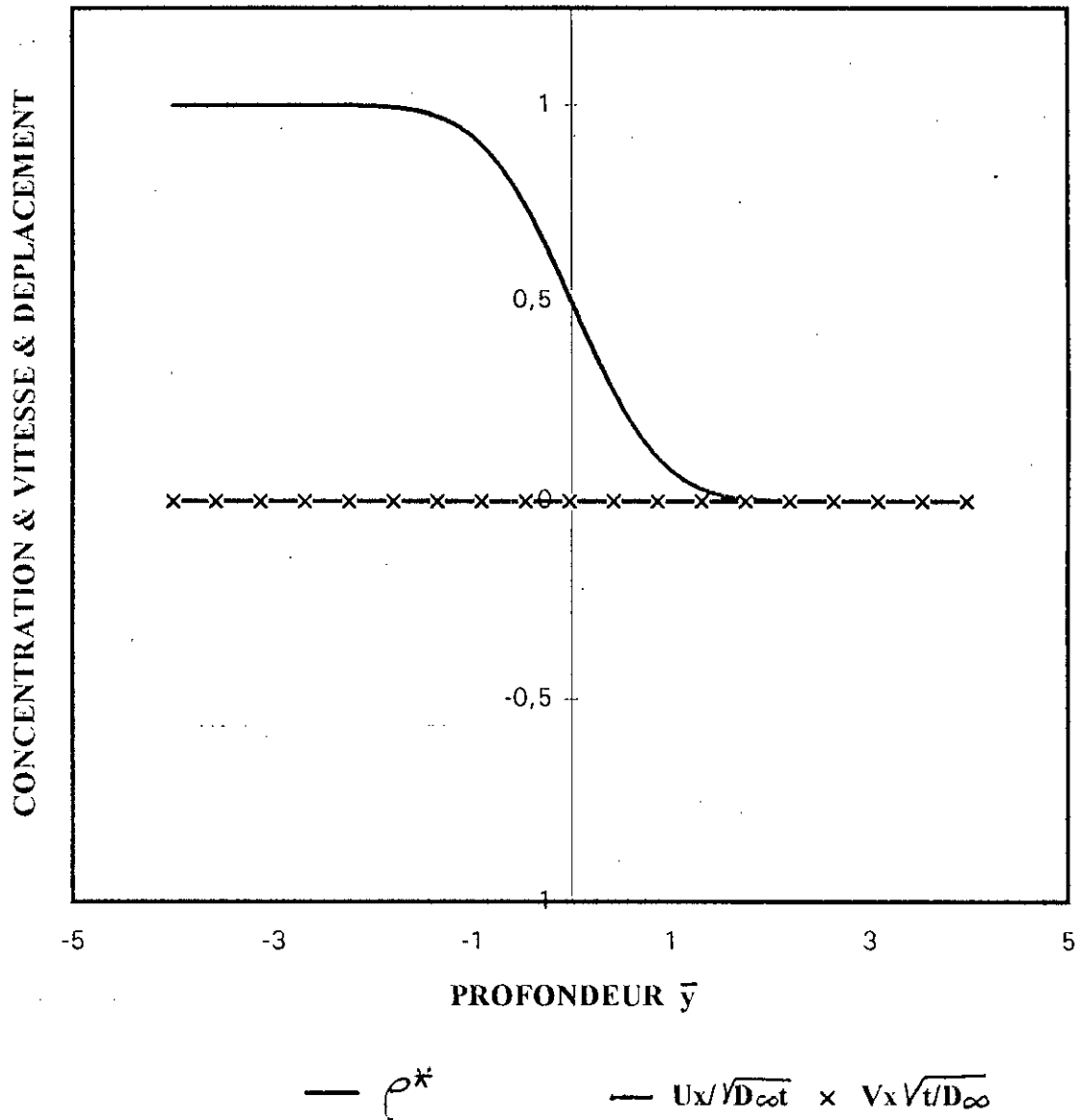
Cette équation est utilisée pour tester les résultats numériques quand  $f$  et  $g$  sont nuls et constitue donc le cas où il n'y a pas de convection et où le coefficient de diffusion est constant.

La figure (4-1) montre les profils de concentration, de vitesse et de déplacement pour le cas de base,  $S1 = 1$ ,  $S2 = 1$ . Pour ce cas, le profil de concentration est le même que celui donné par l'équation (4-26) ce qui vérifie que le programme converge vers un profil de concentration correcte. Pour ce cas de base, le déplacement et la vitesse sont égaux à zéro n'importe où.

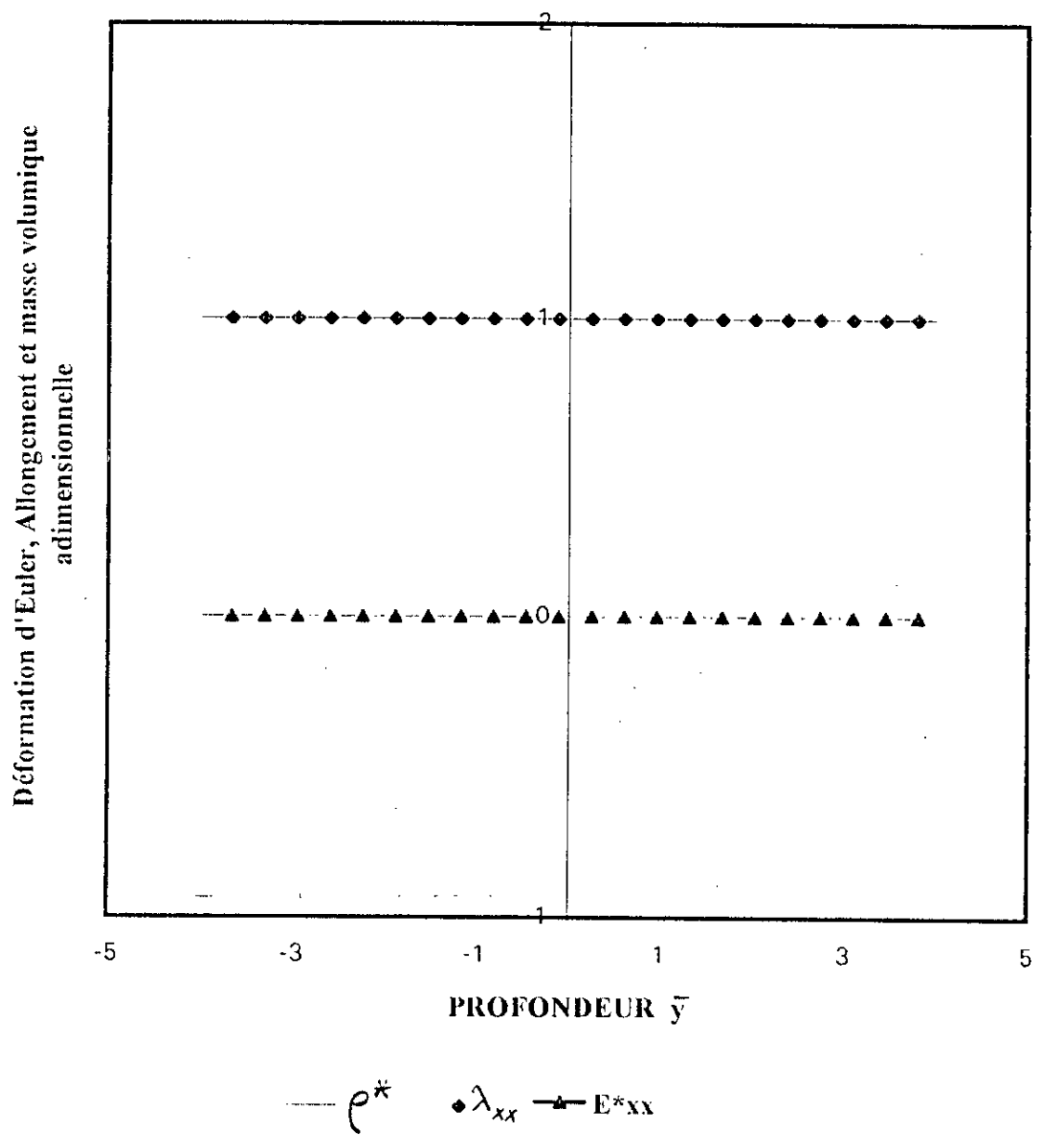
La figure (4-2) présente le rapport de la masse volumique  $\rho^*$ , l'allongement  $\lambda$  et la déformation Eulerienne  $E_{xx}^*$  pour le même cas. Etant donné que  $\rho^*$  et  $\lambda$  sont tous deux égaux à un n'importe où, leurs profils coïncident. La déformation Eulerienne est égale à zéro, car la masse volumique est constante. Tous ces résultats sont prévisibles de part les équations qui figurent dans le tableau (4-1) car la masse volumique est constante ( $S1 = 1$ ) ce qui force  $g$ ,  $H(\bar{y})$ ,  $I$  et  $J$  à être constamment nuls.



Figure(4-1): Profils de concentration, de vitesse et de déplacement en fonction de la profondeur (  $S1 = 1$  ,  $S2 = 1$  )



Figure(4-2): Profils de déformation d'Euler, d'allongement et de masse volumique adimensionnelle ( S1 = 1 S2 = 1)



Ayant tester le programme avec une solution analytique, on peut maintenant procéder à l'investigation numérique du modèle de diffusion binaire, et la série des figures suivantes illustre les effets des variations de la masse volumique dans les couples de diffusion binaire.

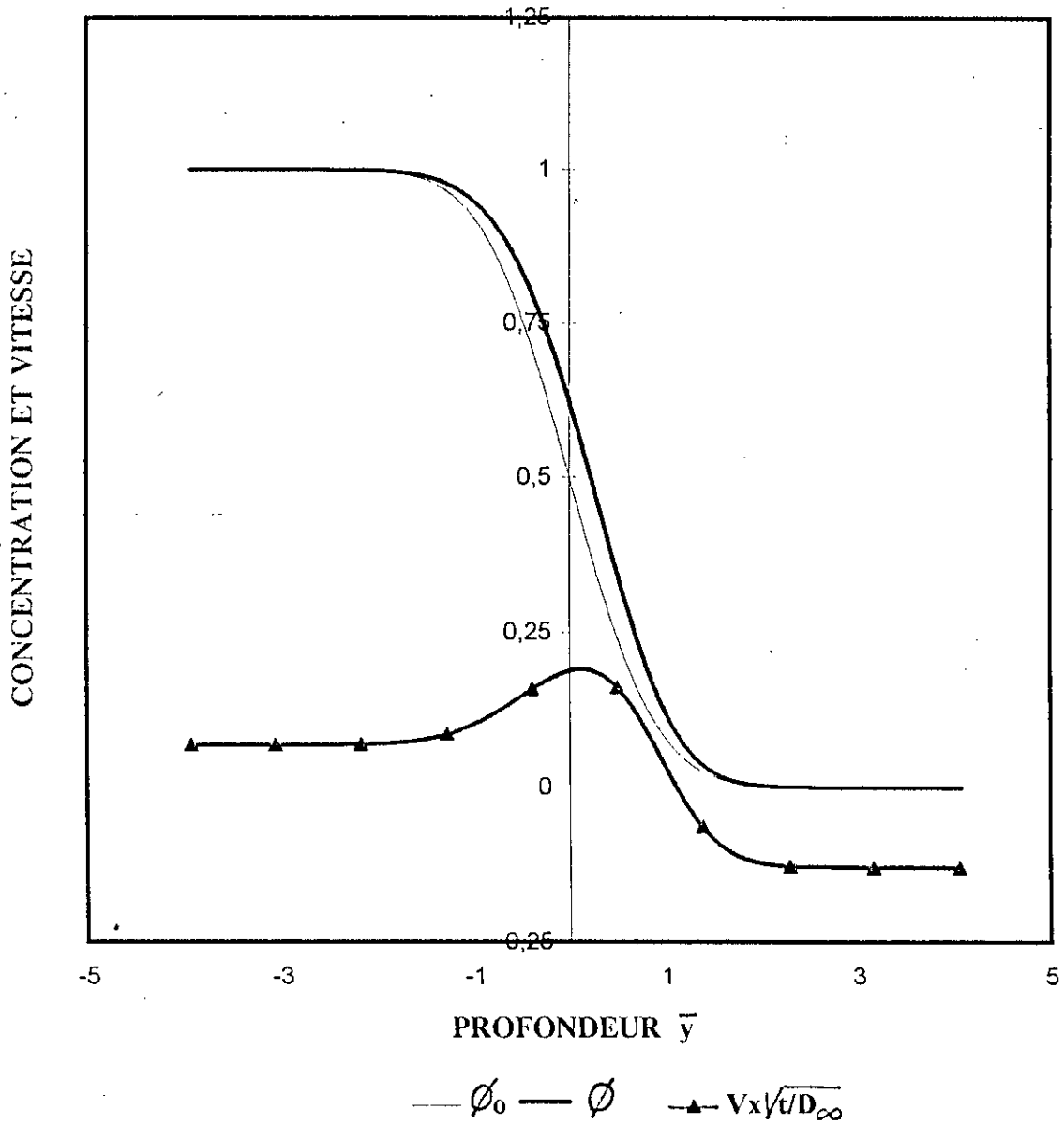
Les figures (4-3) à (4-5) représentent le cas où la masse volumique du corps A est le double de celle de B, et le coefficient de diffusion est constant ( $S_1 = 2$ ,  $S_2 = 1$ ). Il s'agit du même exemple présenté au chapitre II. Comme on peut le voir dans la figure (4-3), le profil de concentration se déplace du côté des  $\bar{y}$  positifs par rapport à  $\bar{y}_0$ , quant aux profils de vitesse et de déplacement représentés dans les figures(4-3) et (4-4), leurs variations sont appréciables dans la zone de diffusion mais sont uniformes loin de cette zone. Le pic dans la courbe de déplacement coïncide avec la position des repères et indique que les repères subissent le plus grand déplacement dans la zone de diffusion.

L'allongement montré dans la figure (4-5) donne une bonne indication de la déformation qui se manifeste dans le couple. On constate que la discontinuité dans l'allongement et dans la déformation Eulerienne coïncide avec la position des repères, ce qui peut suggérer qu'un certain type de défaut se manifeste au niveau du matériau au vue de la valeur élevée de la déformation Eulerienne qui est de l'ordre de 0,75.

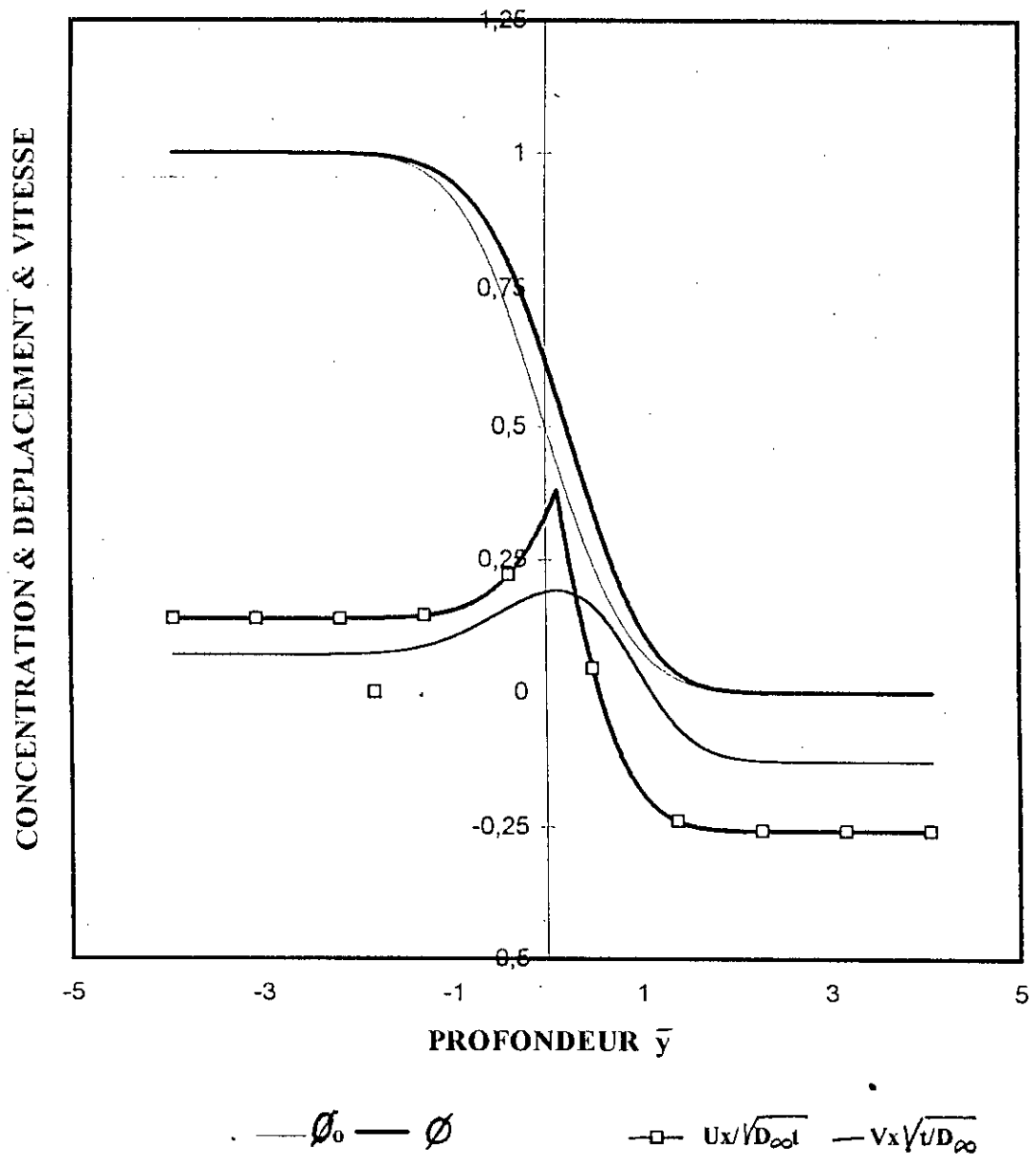
Les figures (4-6) à (4-9) décrivent un système où la masse volumique du corps A est la moitié de celle de B et la diffusivité est constante ( $S_1=0.5$ ,  $S_2=1$ ). Il s'agit donc de l'inverse du cas précédent, c'est comme si on a retourné l'échantillon. La vitesse et le déplacement sont maintenant négatifs dans la zone de diffusion. La position des repères est maintenant négative; ce qui indique que ces derniers se déplacent vers la région la moins dense. Il est intéressant de noter que dans le cas précédent et dans le cas actuel, les repères se trouvent à la même valeur de la fraction massique du constituant le plus dense. En d'autres termes, la position des repères relative au profil de concentration est indépendante des conditions

aux limites de la vitesse. A titre d'exemple, dans la figure (4-4), la concentration correspondante aux repères est de 0,60, alors que dans la figure (4-7), la concentration est de 0,40 . A vrai dire, il s'agit de la même concentration car 0,60 est la fraction massique du corps A, alors que 0,40 représente la fraction massique du corps B.

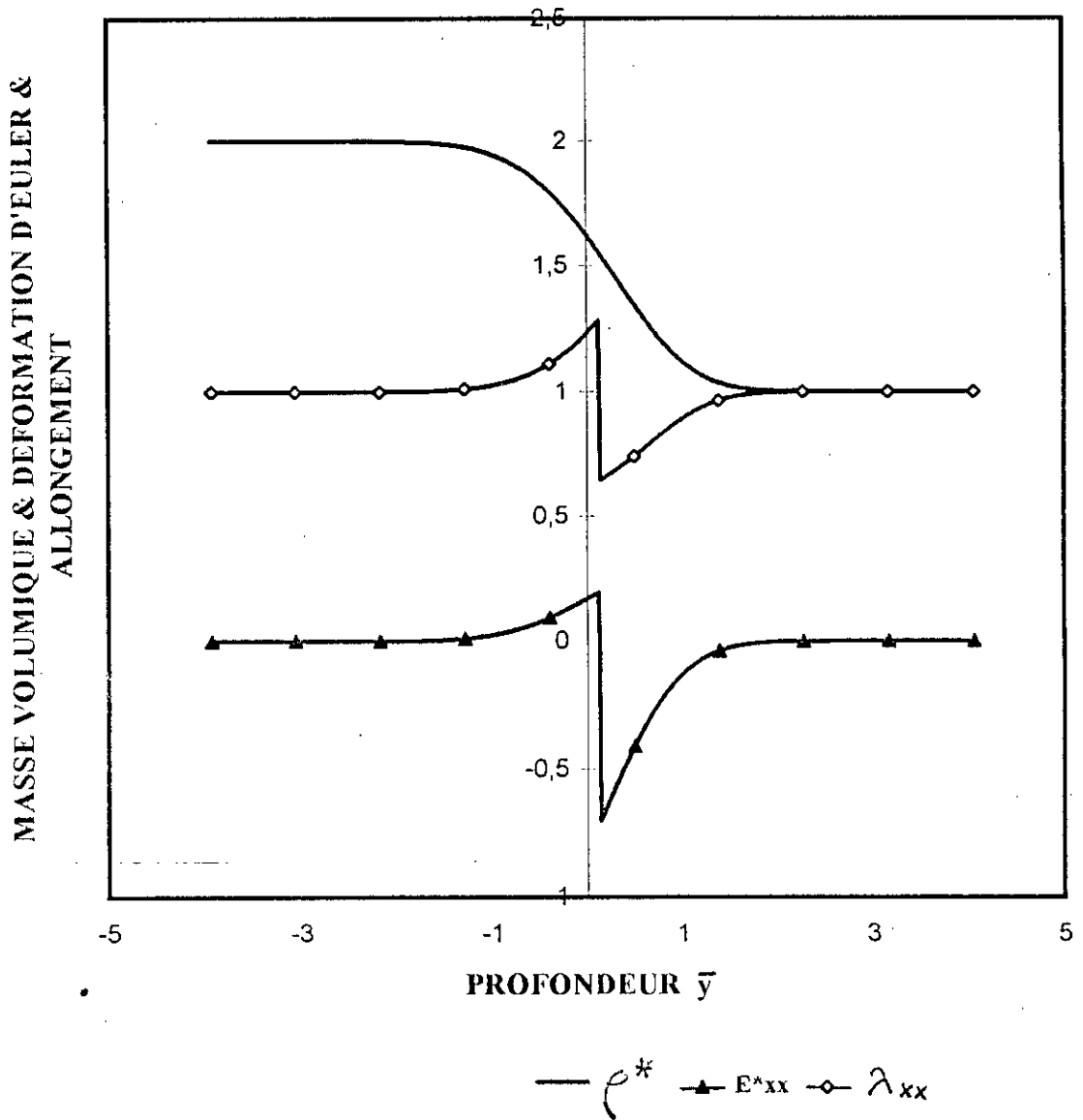
Figure(4-3): Profils de concentration et de vitesse en fonction de la profondeur ( S1 = 2 , S2 = 1 )



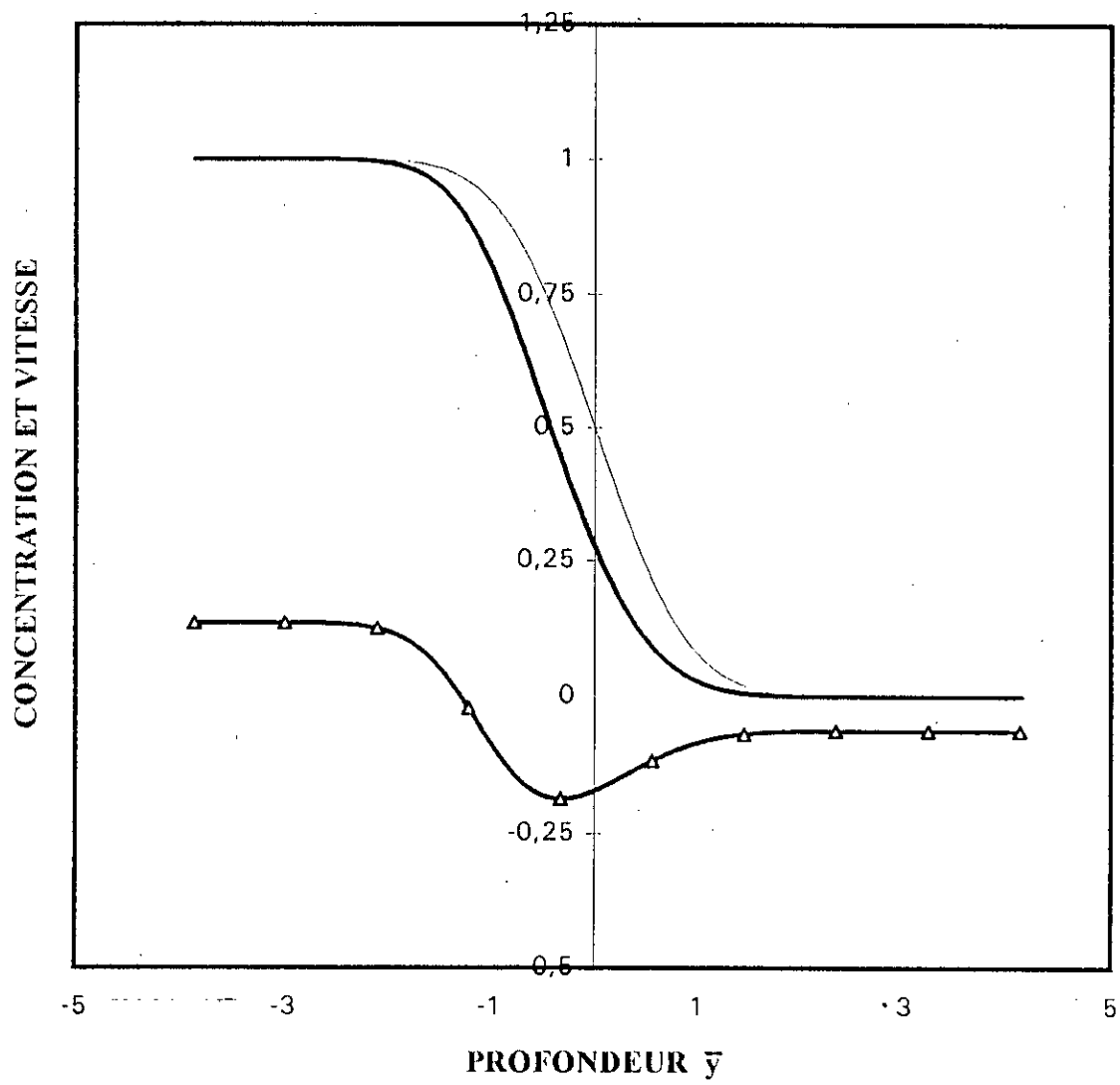
Figure(4-4): Profils de concentration, de déplacement et de vitesse en fonction de la profondeur ( S1 = 2 , S2 = 1 )



Figure(4-5): Profils de masse volumique, de déformation d'Euler et d'allongement en fonction de la profondeur (  $S1 = 2$  ,  $S2 = 1$  )



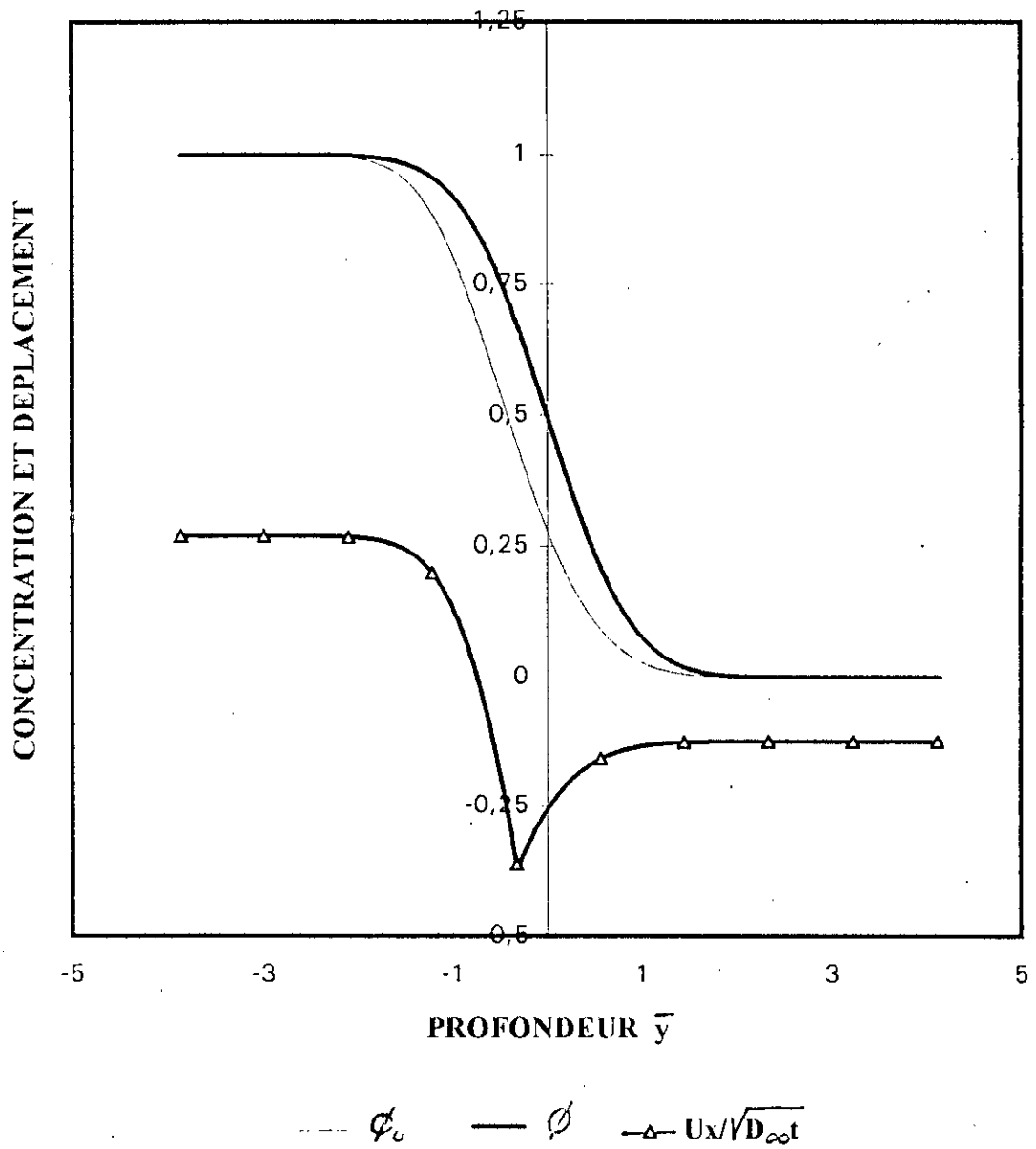
Figure(4-6): Profils de concentration et de vitesse en fonction de la profondeur ( S1 = 0,5 , S2 = 1 )



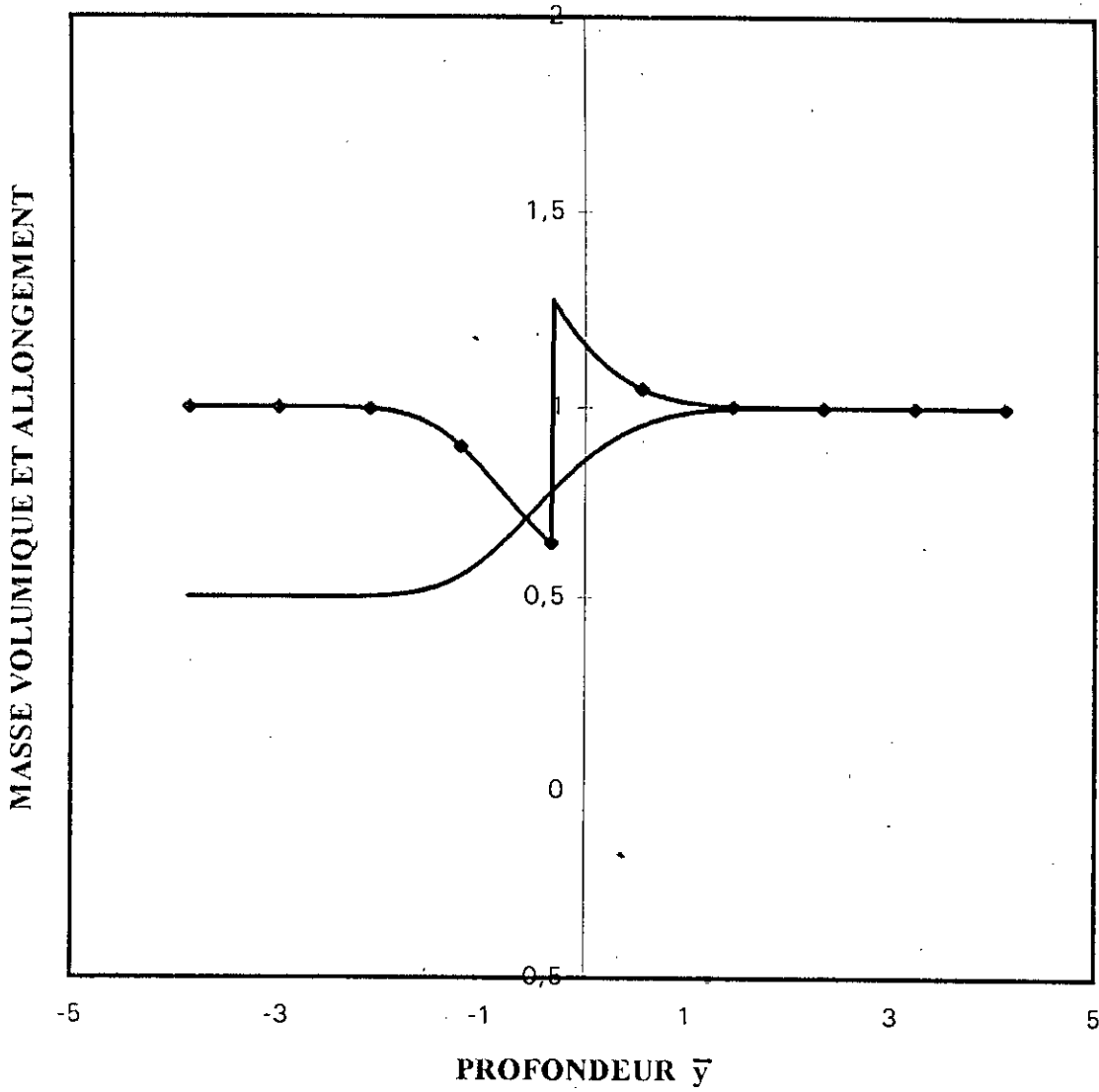
—  $\phi_c$  —  $\phi$     -△-  $V_x \sqrt{t/D_{\infty}}$



Figure(4-7): Profils de concentration et de déplacement en fonction de la profondeur (  $S1 = 0,5$  ,  $S2 = 1$  )

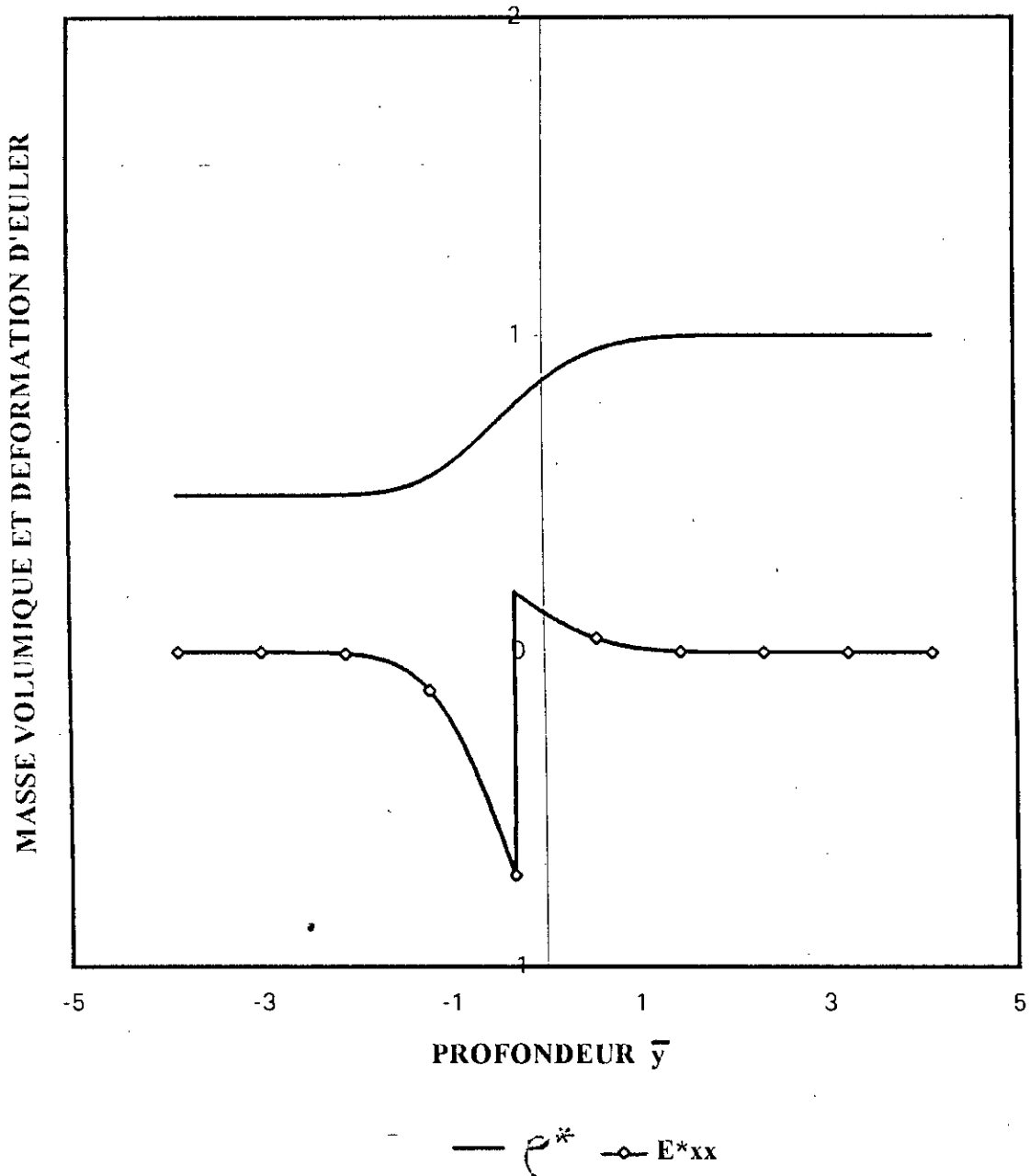


Figure(4-8): Profils de masse volumique et d'allongement en fonction de la profondeur (  $S1 = 0,5$  ,  $S2 = 1$  )



—  $\rho^*$       —●—  $\lambda_{xx}$

Figure(4-9): Profils de déformation d'Euler et de masse volumique adimensionnelle (  $S1 = 0,5$  ,  $S2 = 1$  )



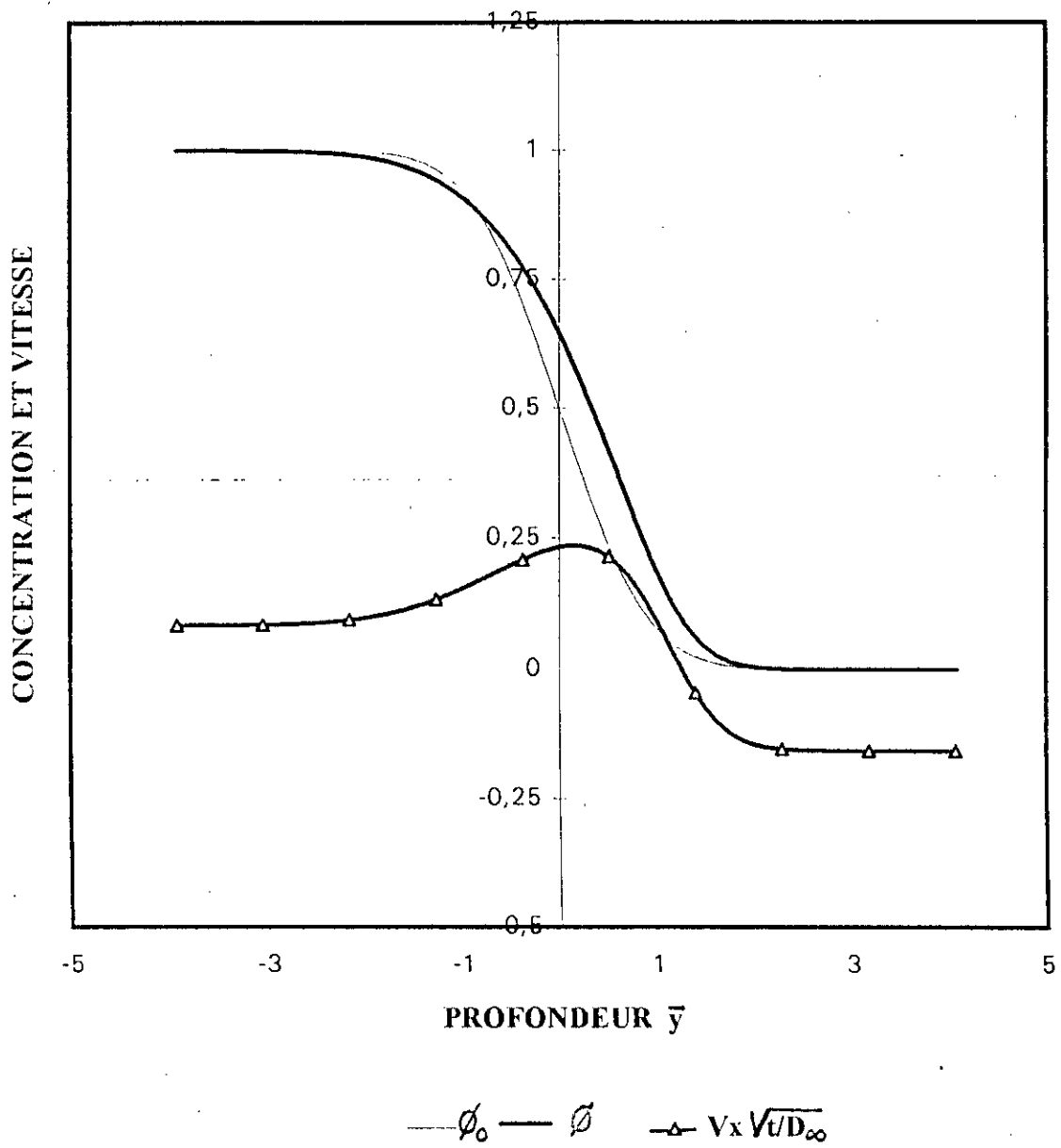
La série des figures qui suivent illustre l'effet de la variation de la diffusivité dans les couples de diffusion binaire. Dans toutes ces figures la masse volumique croît linéairement avec la composition,  $S_1=2$ . La première série relative aux figures (4-10) à (4-13) illustre le cas où la diffusivité augmente linéairement avec la composition,  $S_2 = 2$ , d'où  $D^*$  est plus grand à l'extrémité des  $\bar{y}$  négatifs. Le profil de concentration subit une variation douce toujours au niveau de cette même extrémité car le coefficient de diffusion est élevé dans cette région, ce qui permet une interdiffusion rapide des constituants.

Par contre dans la série des figures (4-14) à (4-17), où  $S_2 = 0,5$ , le profil de concentration est presque constant à l'extrémité des  $\bar{y}$  négatifs car  $D^*$  est décroissant dans la région des  $\bar{y}$  négatifs ce qui limite la diffusion des deux constituants. Les ordres de grandeur de la vitesse et du déplacement dans les figures (4-14) et (4-15) sont faibles relativement à celles des figures (4-10) et (4-11) à cause de l'interdiffusion limitée. Plus les coefficients de diffusion sont faibles plus l'interdiffusion des constituants est limitée. Le mouvement des repères où le déplacement de Kirkendall est plus grand dans la figure (4-11) que celui de la figure (4-15). Des arguments similaires peuvent être avancés pour ce qui est des profils de déformation montrés dans les figures (4-16) et (4-17).

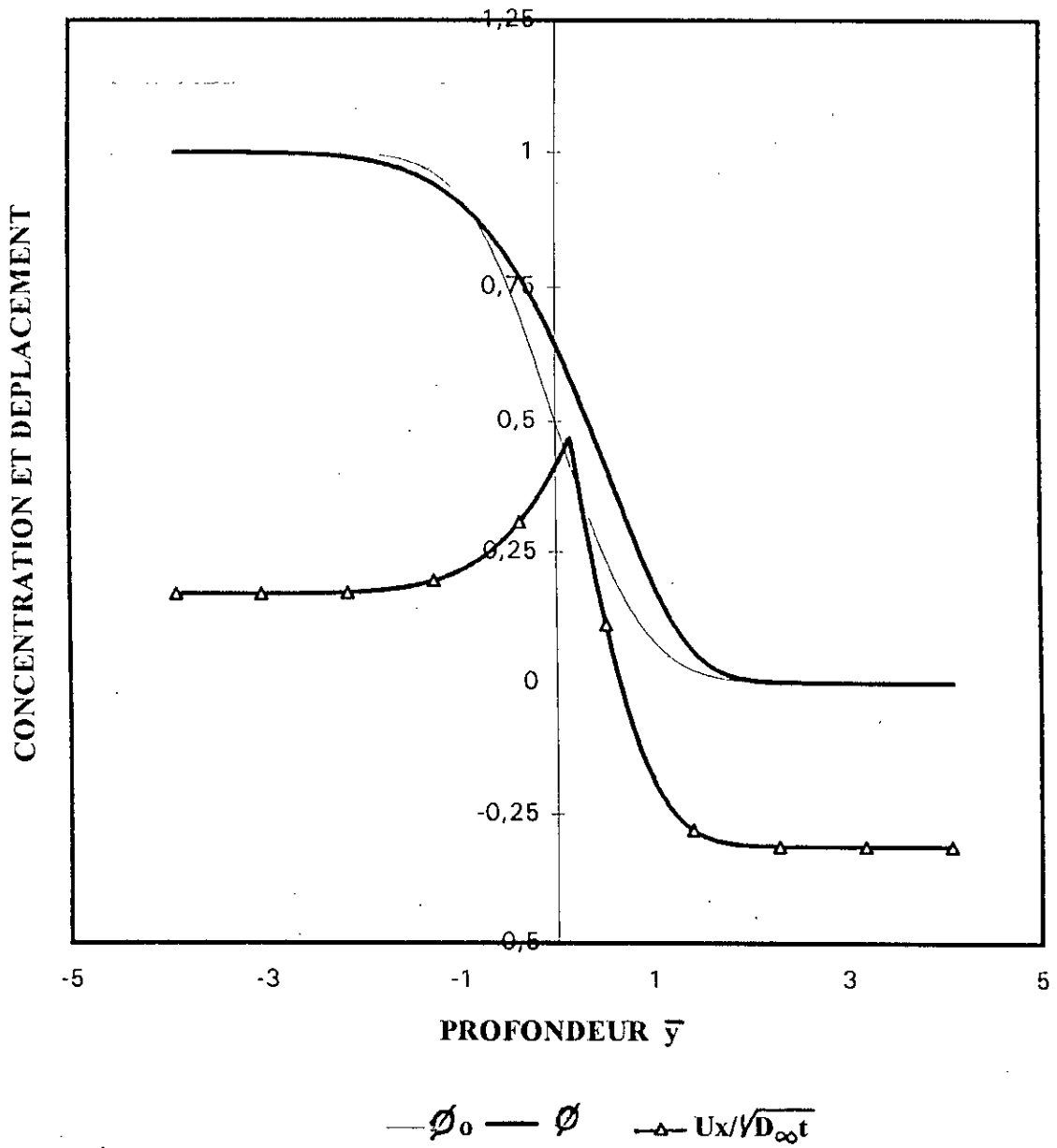
L'augmentation des diffusivités entraîne l'accroissement de l'interdiffusion et par conséquent de la déformation résultante, mais la diminution des diffusivités retarde l'interdiffusion et conduit à des petites déformations pour un temps  $t$  donné.

Les effets de la diffusivité et de la masse volumique sont montrés dans les figures (4-18) et (4-19). On voit que l'augmentation de la diffusivité a une influence sur la distorsion du profil de concentration et permet l'élargissement de la zone de diffusion. Par contre, l'augmentation de la masse volumique ne fait que déplacer le profil de concentration.

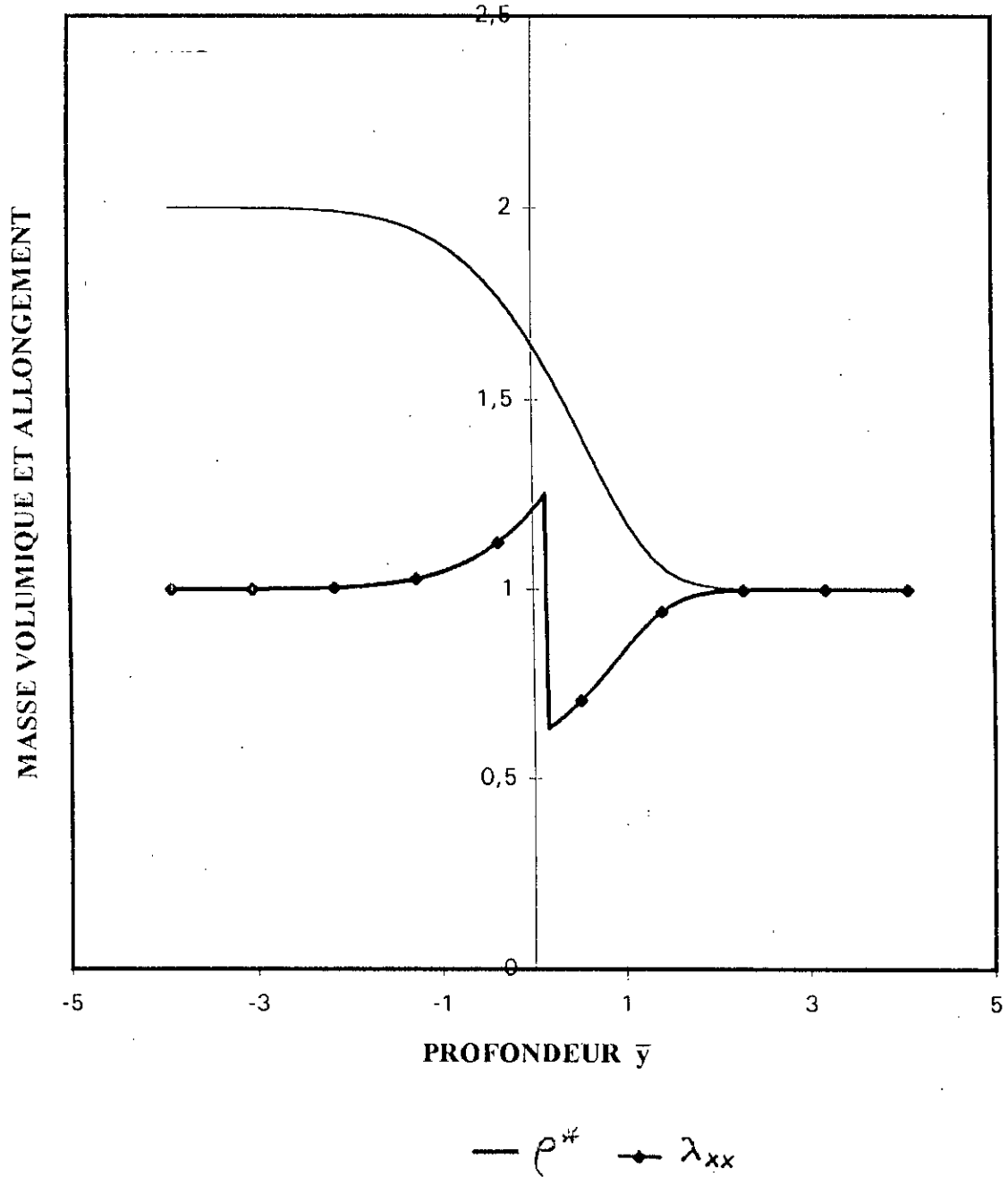
Figure(4-10): Profils de concentration et de vitesse en fonction de la profondeur ( $S1 = 2$  ,  $S2 = 2$  )



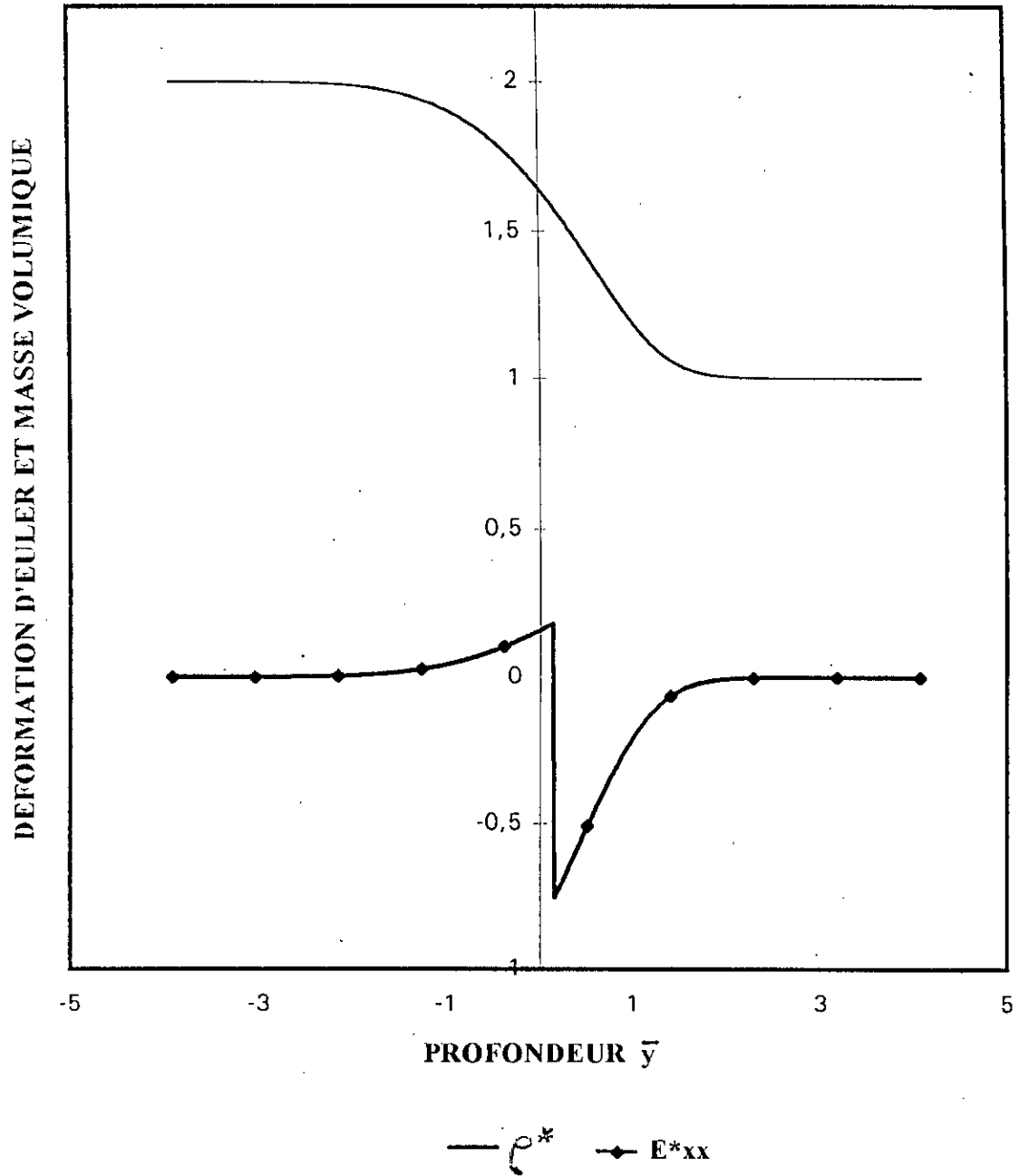
Figure(4-11): Profils de concentration et de déplacement en fonction de la profondeur (  $S1 = 2$  ,  $S2 = 2$  )



Figure(4-12): Profils d'allongement et de masse volumique adimensionnelle (  $S1 = 2, S2 = 2$  )

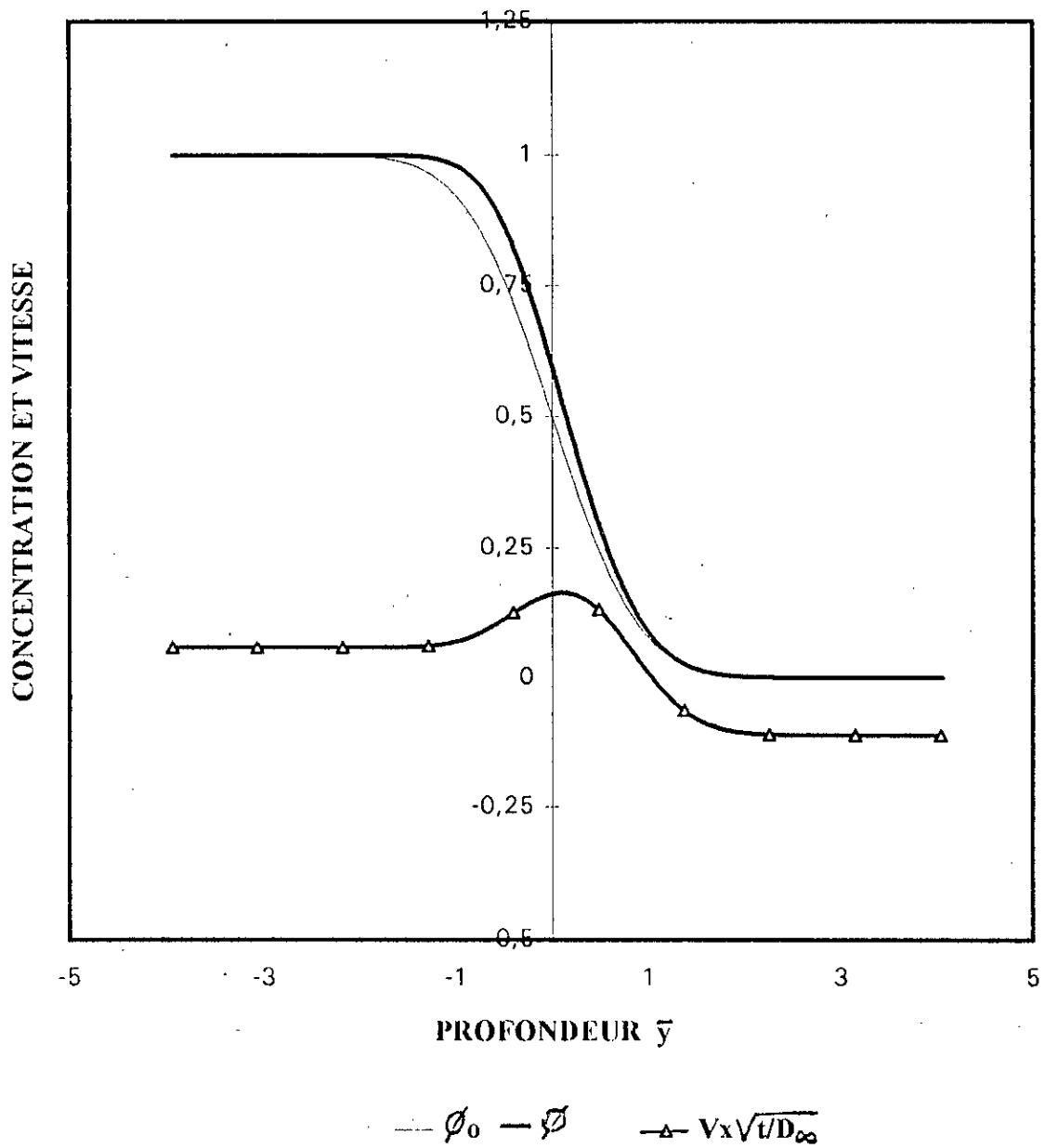


Figure(4-13): Profils de déformation d'Euler et de masse volumique adimensionnelle en fonction de la profondeur (  $S1 = 2, S2 = 2$  )

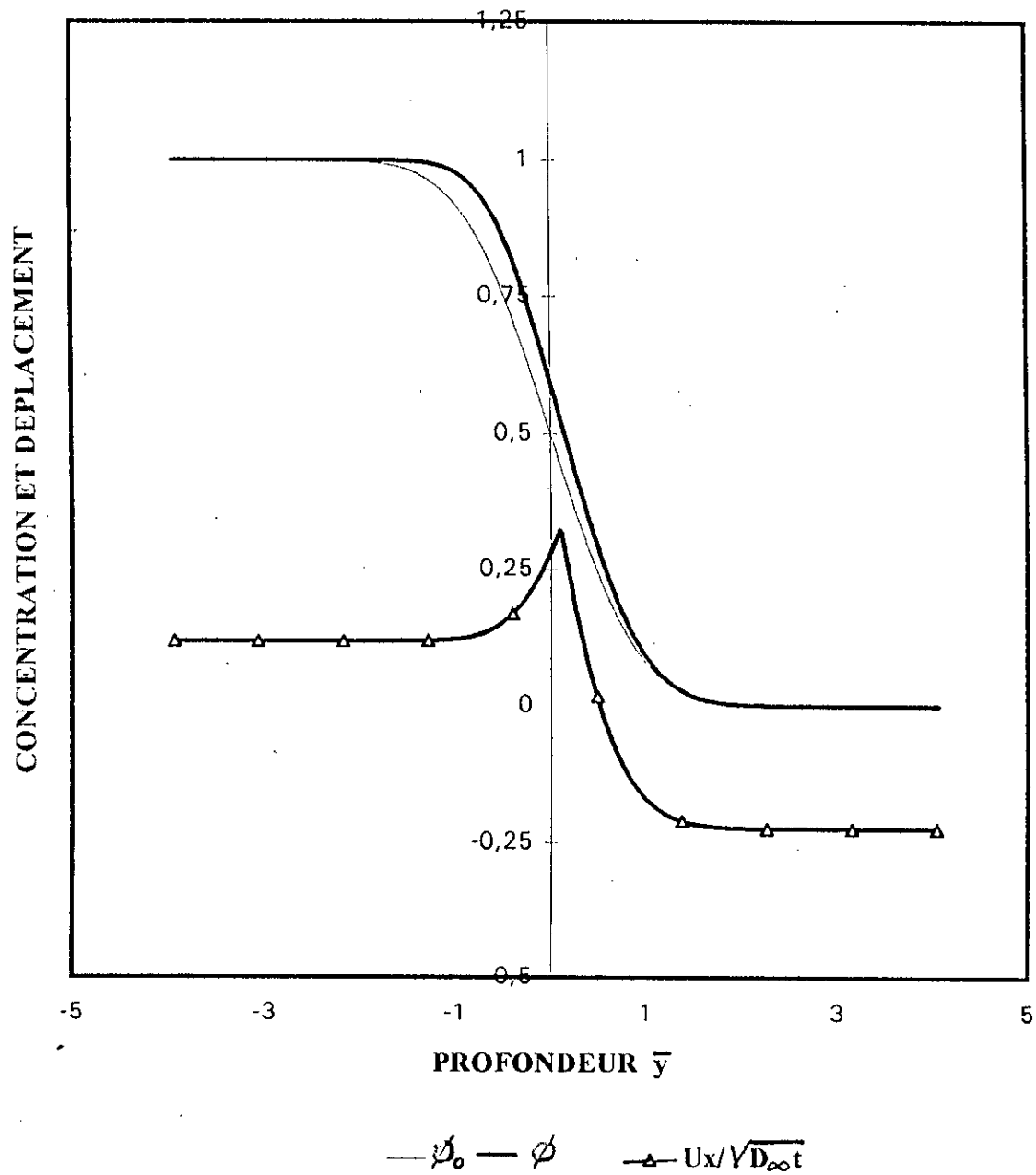




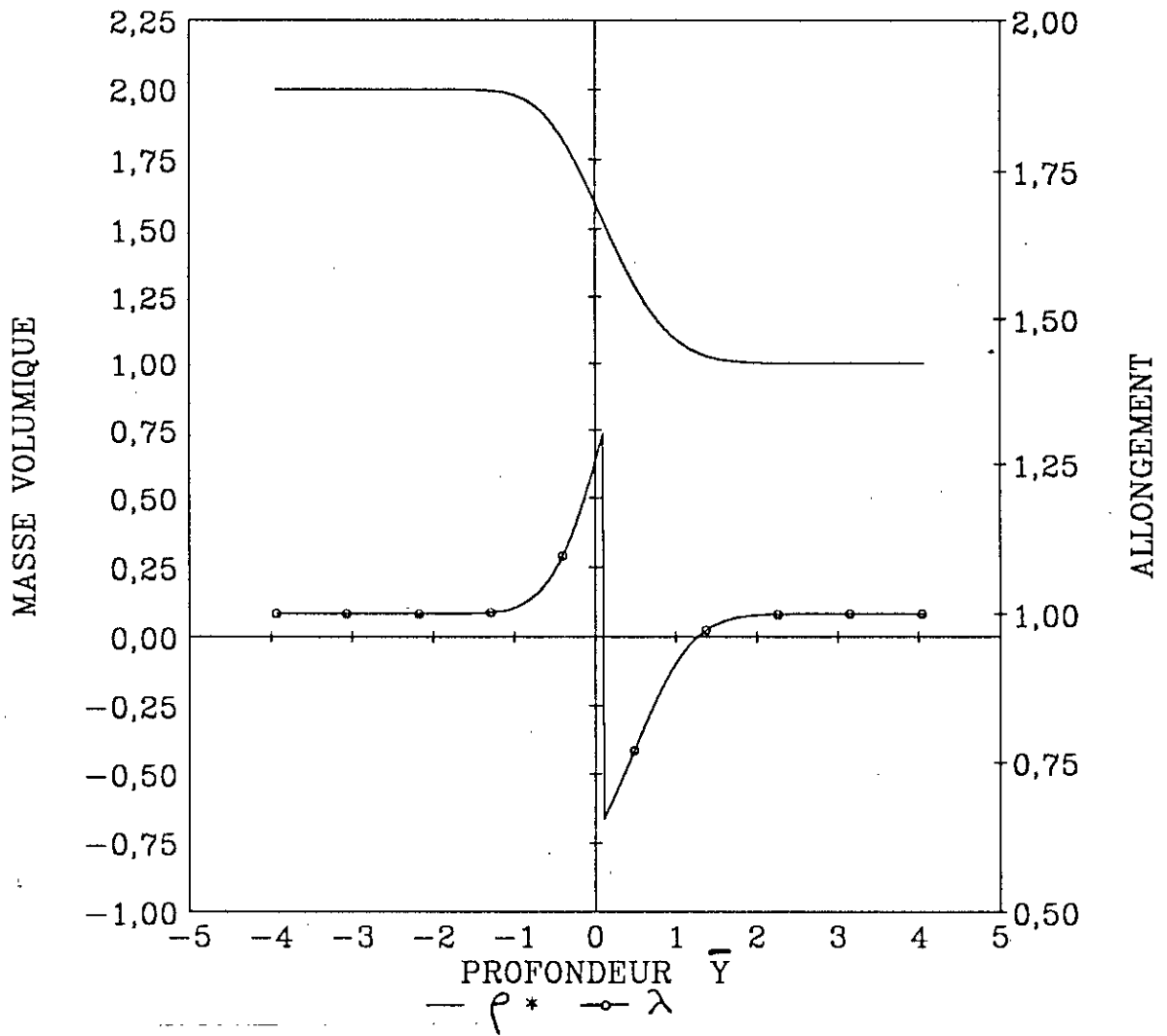
Figure(4-14): Profils de concentration et de vitesse en fonction de la profondeur (  $S1 = 2$  ,  $S2 = 0,5$  )



Figure(4-15): Profils de concentration et de déplacement en fonction de la profondeur (  $S1 = 2$  ,  $S2 = 0,5$  )

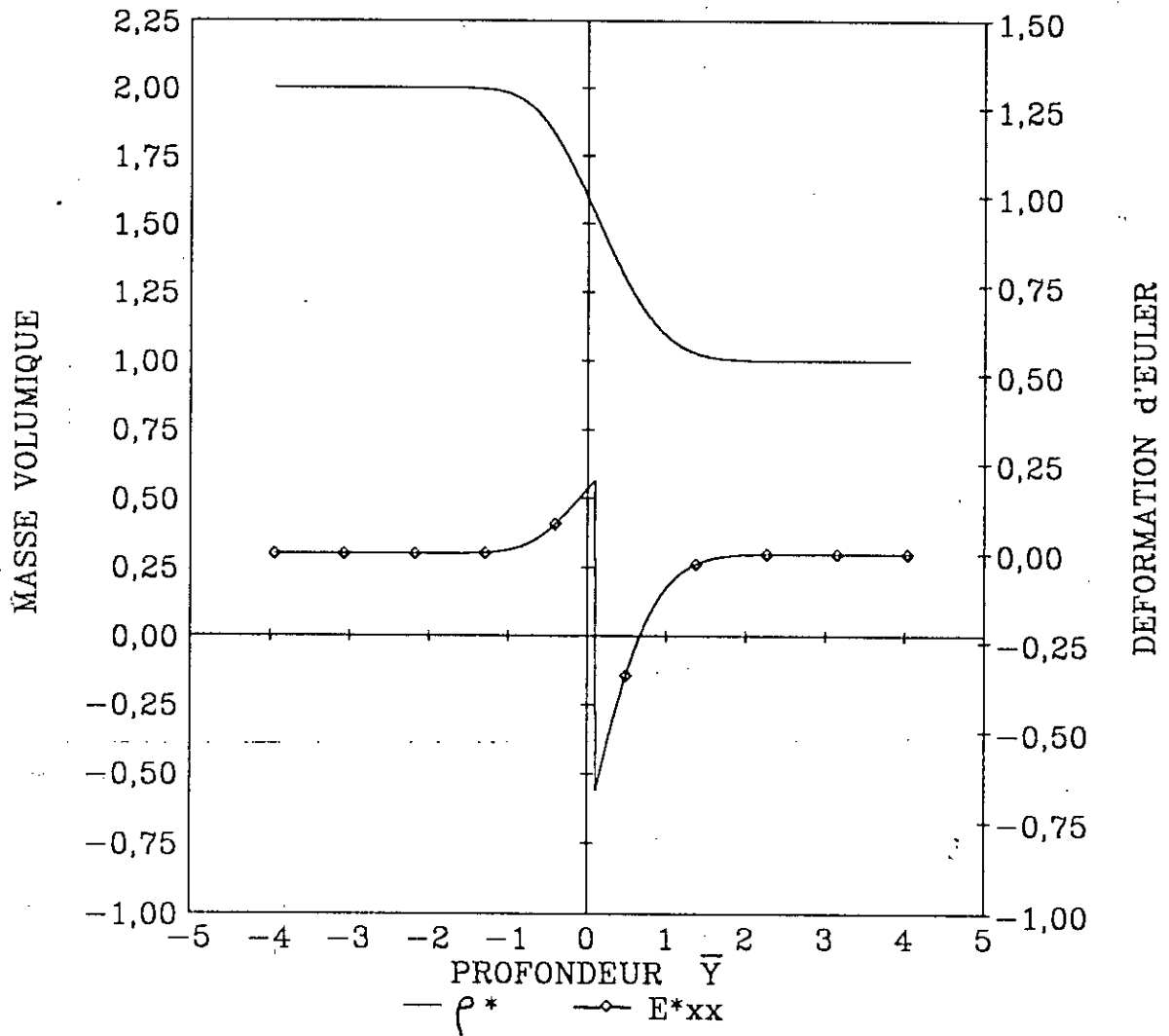


PARAMETRES ( S1 = 2 , S2 = 0,5 )



Figure(4-16): Profils d'allongement et de masse volumique en fonction de la profondeur (S1 = 2, S2 = 0,5)

PARAMETRES ( S1 = 2 , S2 = 0,5 )



Figure(4-17): Profils de la déformation d'Euler et de la masse volumique en fonction de la profondeur ( S1 = 2, S2 = 0,5 )

La position des repères,  $\bar{y}_m$  est portée sur la figure (4-20) pour différentes valeurs de S1 et S2. On peut conclure à partir de cette figure et de la précédente discussion que la direction des repères est gouvernée par le paramètre de la masse volumique S1. Cependant, le paramètre de diffusivité S2, affecte l'ordre de grandeur du déplacement des repères. Dans les figures (4-3), (4-6), (4-10) et (4-13) la position des repères se trouve toujours au point où la vitesse est maximale ou minimale et ceci peut être démontré de la manière suivante:

L'équation qui décrit le gradient de la vitesse (équation (2-25) est:

$$\frac{\partial V_x}{\partial \bar{y}} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_\infty}{t}} D^* g \left\{ \varnothing'' + (f + g) \varnothing'^2 \right\} \quad (4-27)$$

Le point où la vitesse est maximale ou minimale est le point où on a:

$$\frac{\partial V_x}{\partial \bar{y}} = 0 \quad (4-28)$$

d'où

$$\varnothing'' + (f + g) \varnothing'^2 = 0 \quad (4-29)$$

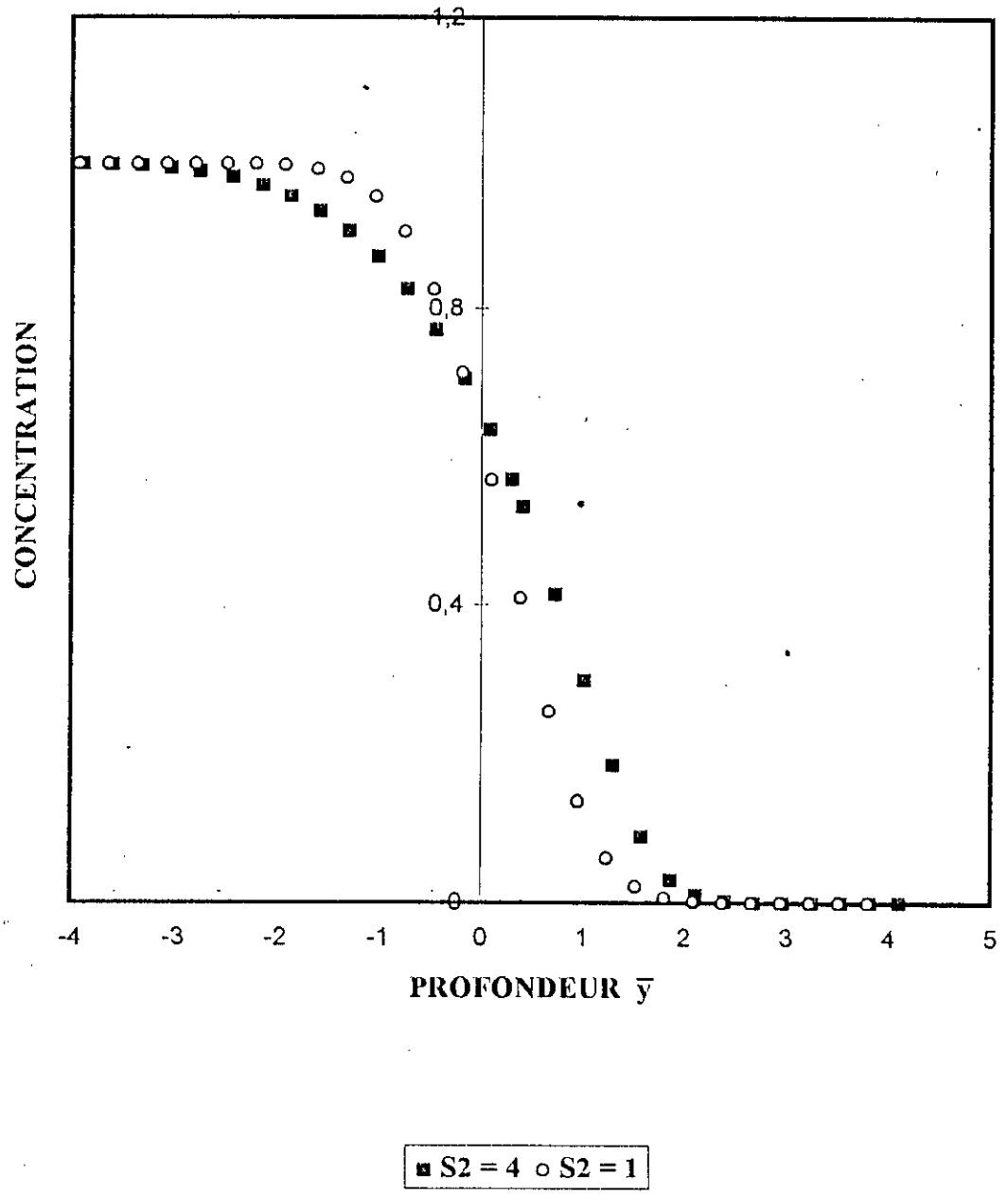
En introduisant (4-29) dans (4-1) on obtient:

$$2 \bar{y} + H(\bar{y}) = 0 \quad (4-30)$$

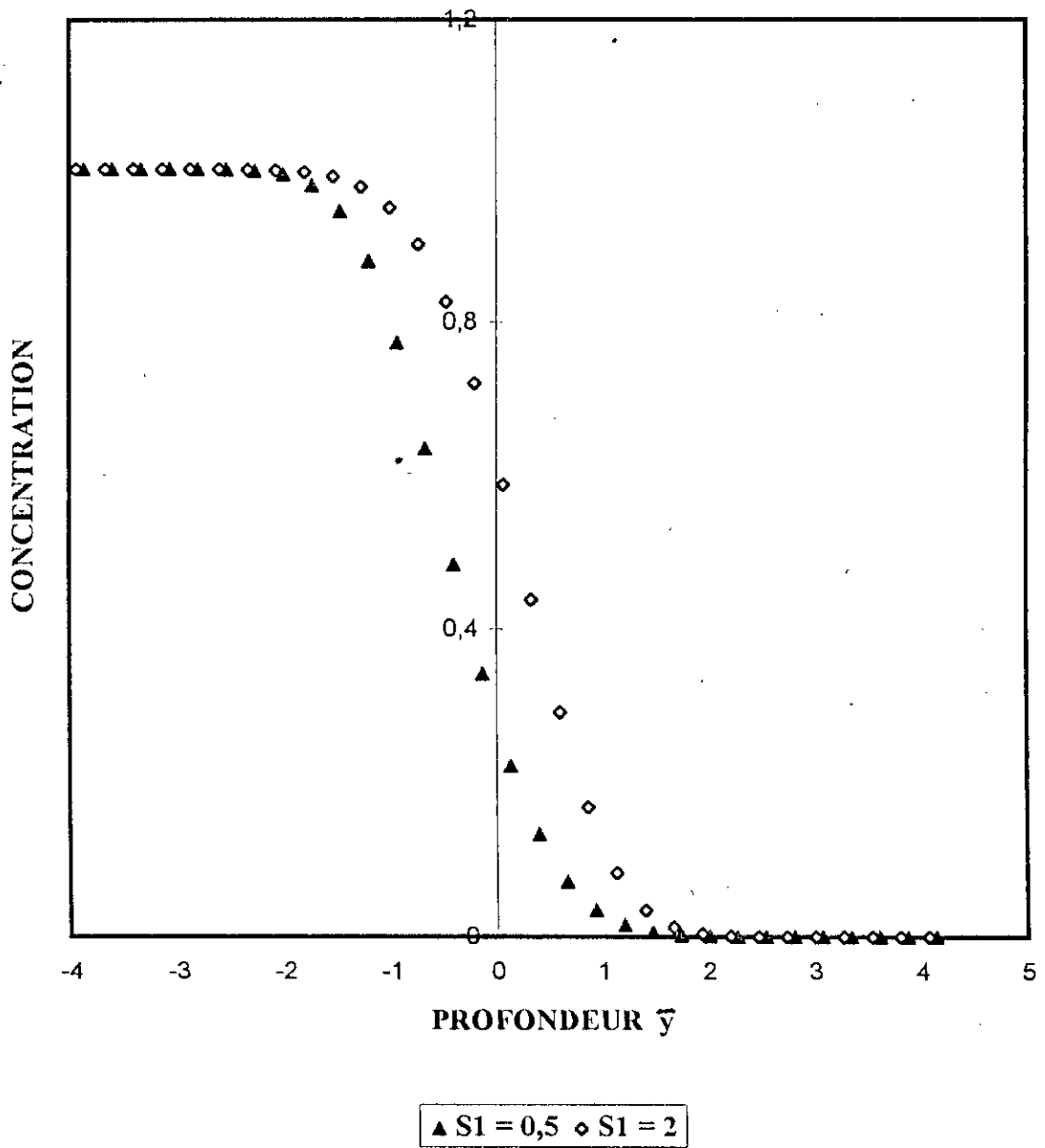
qui est exactement identique à l'expression qui définit la position des repères.

On peut donc conclure que les repères se déplacent à la vitesse relative maximale ou minimale.

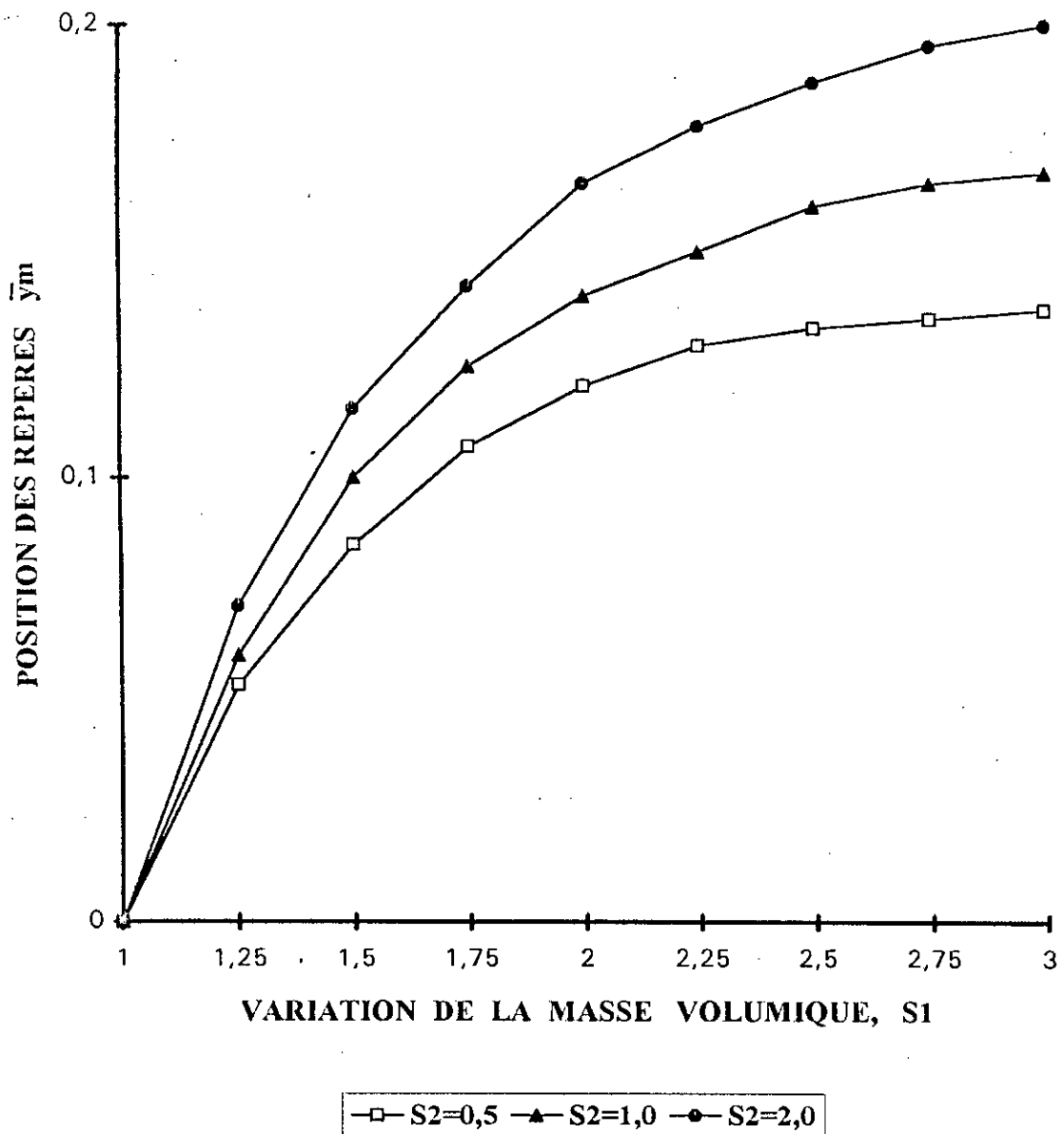
Fig(4-18): Effet de la variation de la diffusivité sur la concentration



Figure(4-19): Effet de la variation masse volumique sur la concentration (  $S2 = 1$  )



Figure(4-20): Effet de la masse volumique et de la diffusivité sur le déplacement des repères





La contrainte dans la direction de la diffusion est obtenue à partir du bilan de quantité de mouvement et se calcule à l'aide de l'équation (4-15). Les figures (4-21) à (4-25) représentent la composante  $x$  de la contrainte pour les cas de diffusion discutés précédemment. Dans tous les cas, la contrainte est égale à zéro aux deux extrémités de l'échantillon. Ces extrémités sont libres voulant dire par là qu'il n'existe aucune force appliquée en ces endroits. Les variations de la contrainte reflètent les variations de la vitesse. L'ordre de grandeur de la contrainte dépend de la variation de la masse volumique (voir figures (4-22) et (4-23)), mais aussi de la variation de la diffusivité comme le montre les figures (4-24) et (4-25).

A cause de l'influence de  $D_{\infty}$  dans l'équation (4-15), la contrainte est faible. La quantité représentée dans les figures (4-21) à (4-25) est  $T_{xx} (t/\rho_{\infty} D_{\infty})$ , qui est de l'ordre de un, doit être multipliée par  $\rho_{\infty} D_{\infty}$  et divisée par le temps de diffusion  $t$ . Pour des valeurs typiques de  $\rho_{\infty} = 10 \text{ gmole/cm}^3$ ,  $D_{\infty} = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $t = 10^4$  secondes, la valeur de la contrainte dans la direction de la diffusion est de l'ordre de  $10^{-13} \text{ Pa}$ . Physiquement, ces faibles valeurs de la contrainte indiquent que le matériau est en accélération tellement faible qu'une faible contrainte suffit en tant que force requise pour accélérer la masse.

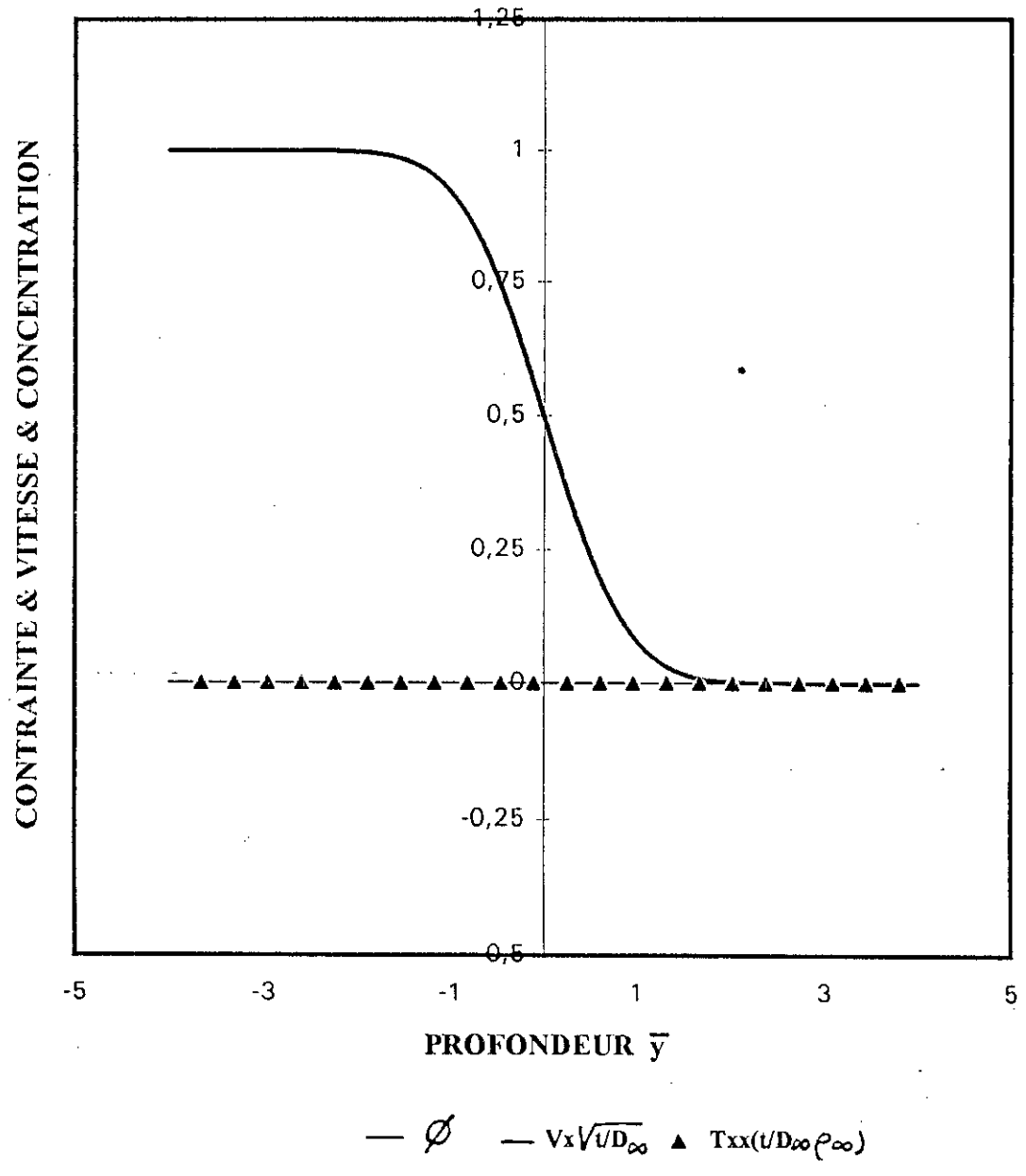
Tous les résultats de la simulation numérique de la diffusion binaire obtenus jusqu'à présent l'ont été en supposant des variations linéaires de la masse volumique et de la diffusivité avec la composition. Etant donné que la variation de la masse volumique gouverne la direction du déplacement des repères, il est nécessaire d'étudier l'influence de la nature de la variation de la masse volumique avec la concentration. Dans le tableau (4-2), on voit que entre une variation linéaire et une variation quadratique de la masse volumique avec la composition, l'erreur qui en résulte est de 39 %.

On peut donc conclure que la variation de la masse volumique avec la concentration doit être obtenue expérimentalement car elle constitue un paramètre important du modèle de diffusion.

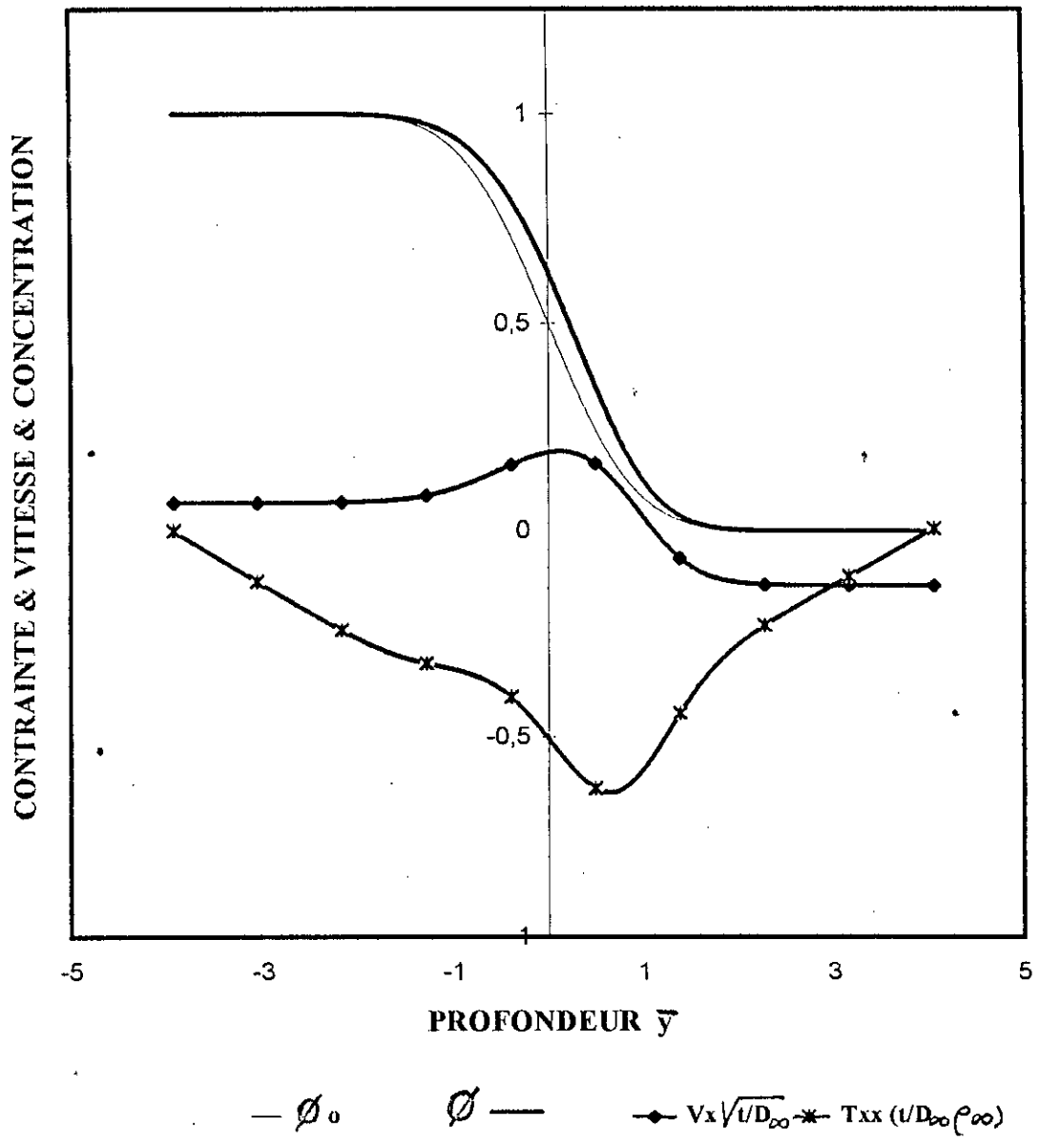
Les résultats qui sont présentés ici pour les couples de diffusion binaire seront résumés au chapitre suivant, où on dressera aussi les conclusions.

Dans la section suivante, on présentera les résultats de l'application de la méthode d'Inversion pour le calcul des coefficients de diffusion.

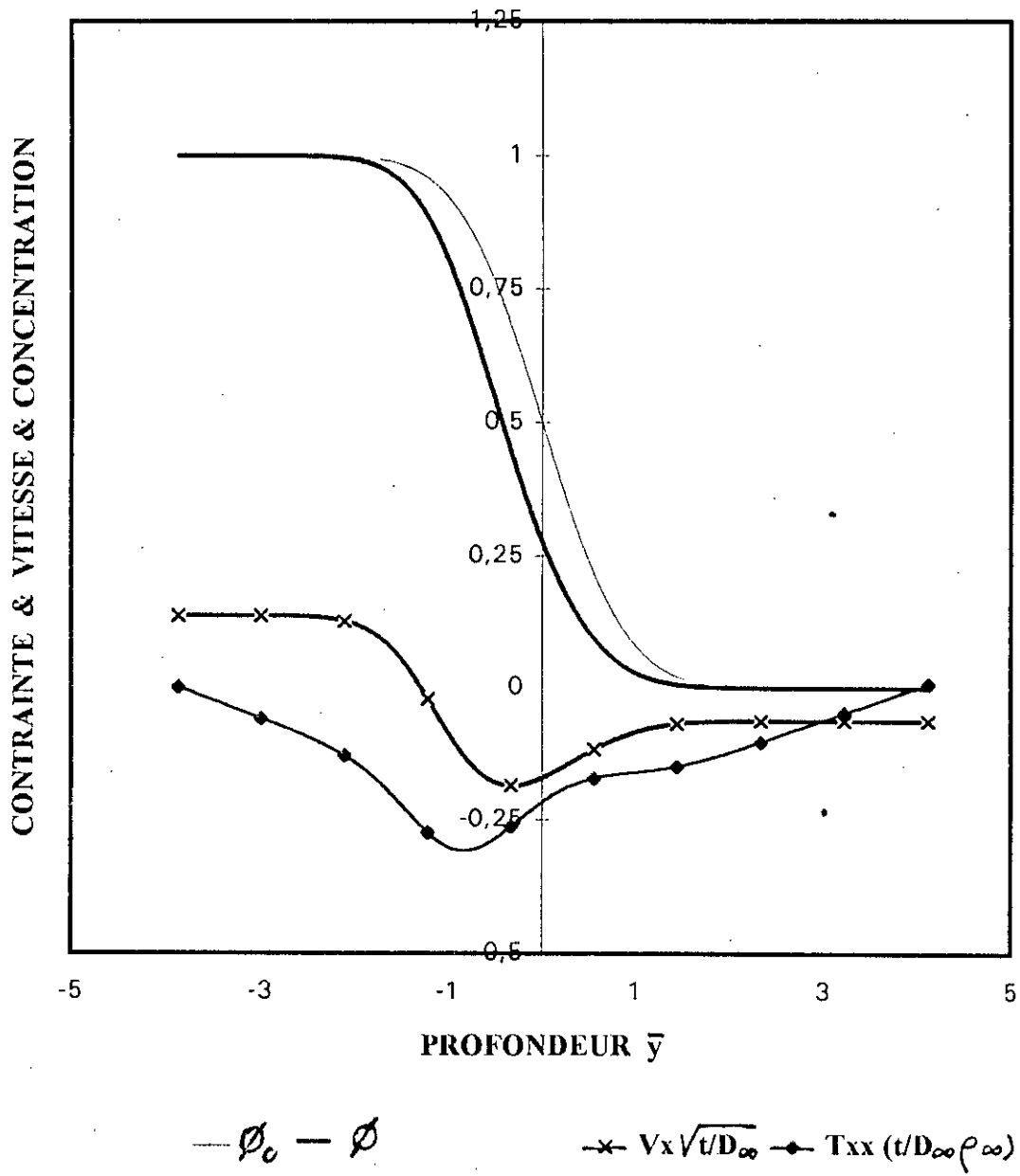
Figure(4-21): Profils de contrainte, de vitesse et de concentration en fonction de la profondeur ( S1= 1 S2 = 1)



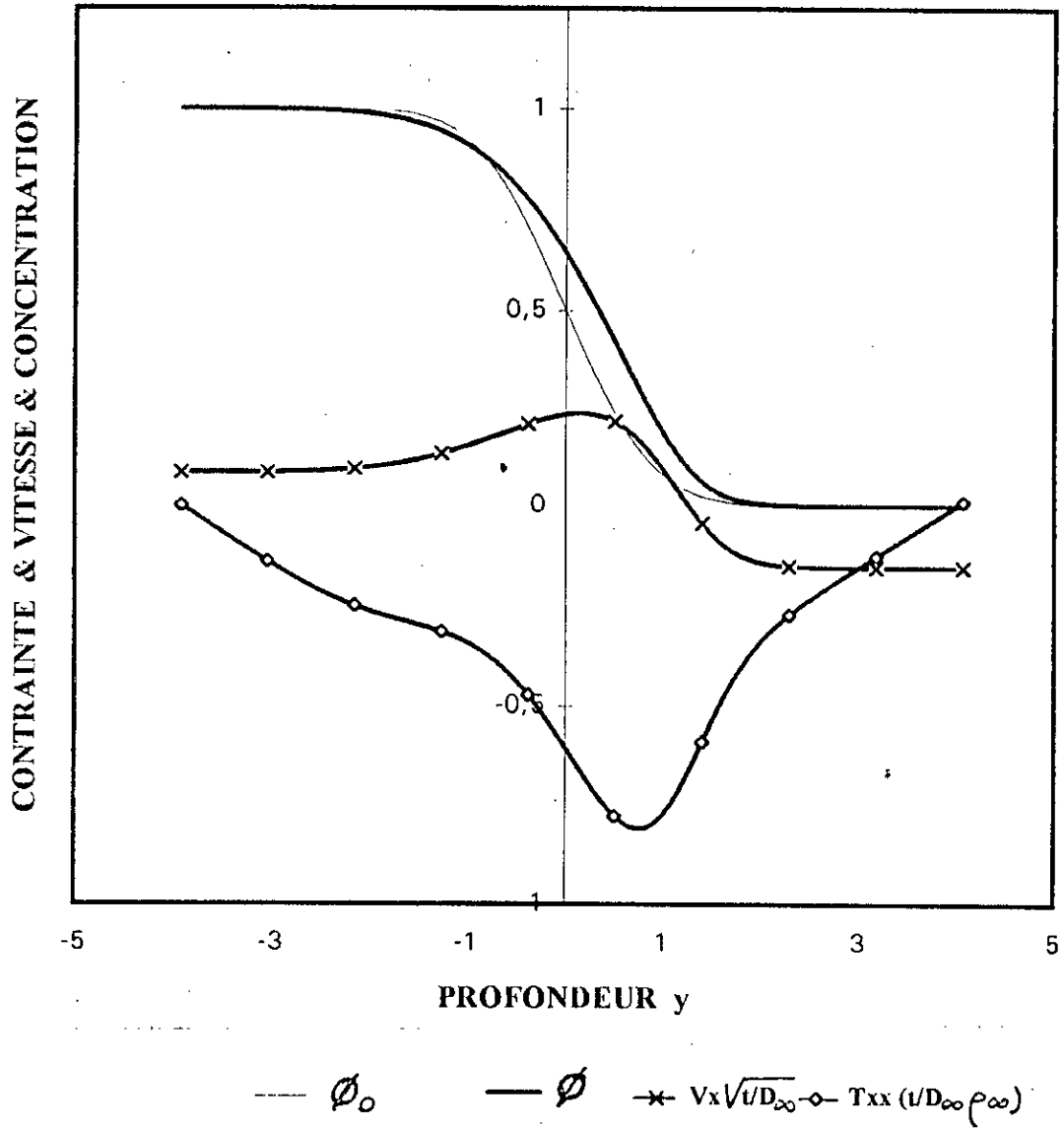
Figure(4-22): Profils de contrainte, de vitesse et de concentration en fonction de la profondeur(  $S1 = 2, S2 = 1$  )



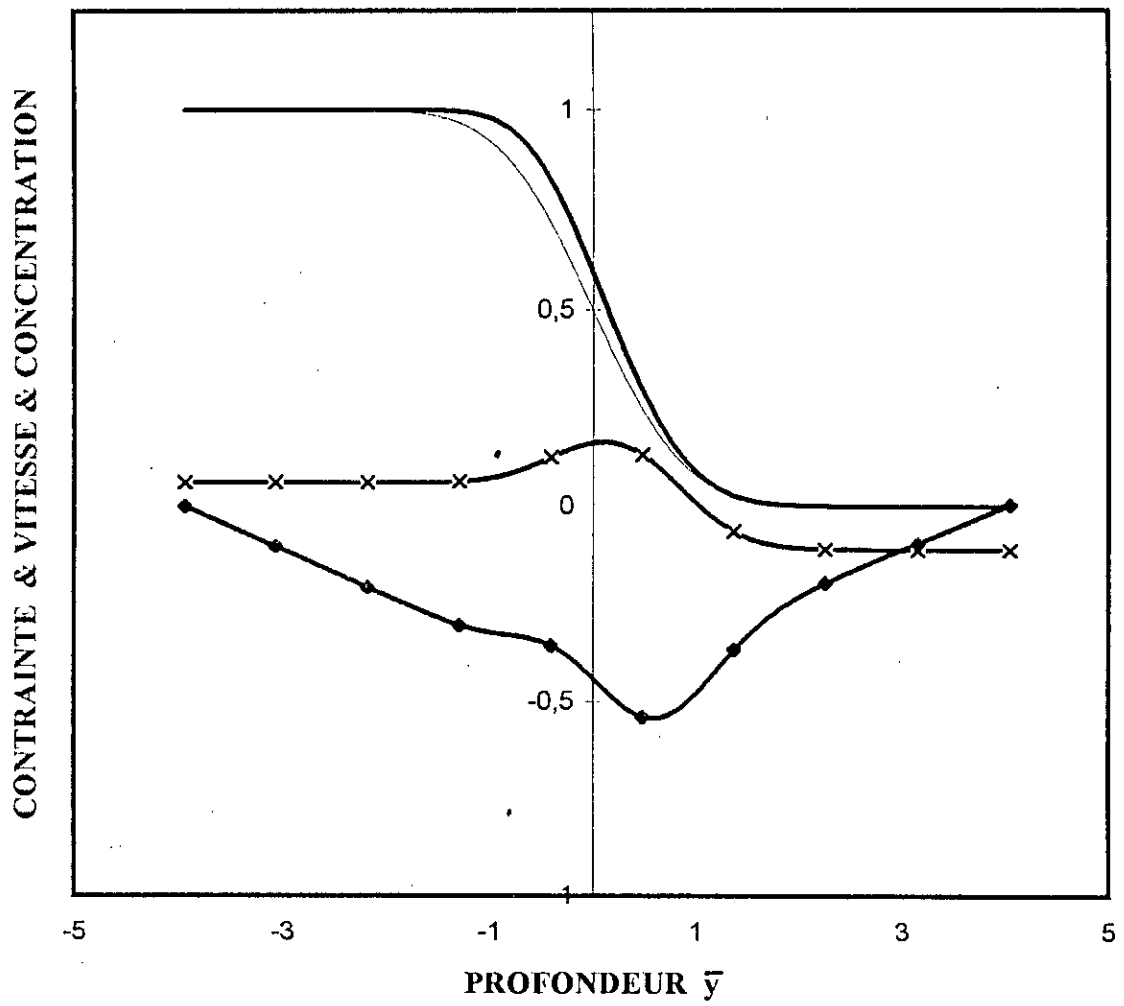
Figure(4-23): Profils de concentration, de vitesse et de contrainte en fonction de la profondeur (  $S1 = 0,5$  ,  $S2 = 1$  )



Figure(4-24): Profils de contrainte, de vitesse et de concentration en fonction de la profondeur (S1 = 2 , S2 = 2 )



Figure(4-25): Profils de contrainte, de vitesse et de concentration en fonction de la profondeur (  $S1 = 2$  ,  $S2 = 0,5$  )



—  $\phi_0$       —  $\phi$       —x—  $V_x \sqrt{U D_{\infty}}$  —•—  $T_{xx} (U D_{\infty} f_{\infty})$

## 2. Confrontation du modèle aux données expérimentales.

### 2-1. Détermination des coefficients de Diffusion.

Les données expérimentales de la concentration en fonction de la profondeur pour les systèmes Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti sont analysées pour déterminer les coefficients de diffusion binaire en utilisant la méthode de Boltzmann-Matano et la méthode d'Inversion présentée dans ce travail. Ces deux méthodes ont été décrites en détail dans le chapitre III et dans l'Appendice E.

Le profil de concentration de Au-Ag a été publié par Dallwitz [41], ceux de Au-Pt, Au-Pd et Au-Ni par Jedele [42]), celui de Cu-Ni par Jedele et Grube [48] et enfin celui de Zr-Ti par Raghunathan [21]. Ces systèmes sont intéressants à étudier expérimentalement car ils forment une phase stable sur tout le domaine de la concentration [43-45].

Les conditions expérimentales utilisées pour produire les couples de diffusion ainsi que les propriétés des constituants sont reportées dans les tableaux (4-4) à (4-9).

La concentration molaire totale est presque constante pour le système Au-Ag, moins de un (1) pourcent sur tout le domaine de concentration. Cependant, le système Au-Ni possède une variation de concentration molaire de 35 % sur le domaine de concentration étudié.

Généralement, on ne dispose pas de la variation de la masse volumique avec la composition aux températures élevées des expériences de diffusion. On peut dans ce cas utiliser les données de la masse volumique à la température ambiante que l'on ajuste à la température de diffusion du couple à l'aide des coefficients d'expansion thermique qui sont disponibles pour les corps purs afin de calculer  $\rho^*$  et  $g$ .

Bien que les coefficients d'expansion thermique sont disponibles pour les corps purs, ils ne sont généralement pas donnés en fonction de la concentration.



Lorsque les données de masse volumique en fonction de la composition ne sont pas disponibles on peut supposer une certaine forme de dépendance sur la concentration.

Ceci a été fait pour les systèmes Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti en supposant par exemple une dépendance linéaire de la masse volumique sur la fraction molaire comme le montre les figures (H-1) à (H-6) de l'Appendice H.

Dans le but de comparer la méthode d'Inversion à celle de Boltzmann-Matano, les diffusivités en fonction de la concentration sont présentées dans les figures (4-26) à (4-31).

Dans la figure (4-26) relatif au système Au-Ag, les méthodes de Boltzmann-Matano et d'Inversion donnent comme prévu des résultats similaires car le système possède une concentration molaire presque constante, et la méthode de Boltzmann-Matano est dans ce cas particulier exacte.

Dans les figures (4-27) à (4-31) relatives aux systèmes Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti, la méthode de Boltzmann-Matano donnent des diffusivités inférieures à celles de la méthode d'Inversion. L'erreur relative (voir tableau (4-3)) entre les diffusivités calculées par les deux méthodes passe de 10 % pour le système Au-Ag dans lequel la variation de la concentration molaire est de l'ordre de 1 %, à 45 % pour le système Au-Ni où la variation de la concentration molaire est de 35 %.

L'erreur est systématique car elle est le résultat d'un terme de convection manquant dans la méthode de Boltzmann-Matano.

Ceci peut être montré en examinant l'équation (3-26) qui représente l'extension de la méthode de Boltzmann-Matano qui renferme le terme de convection et qui est réécrite ci-dessous.

$$D^*(\chi_A) = - \frac{2}{C} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \chi_A} \right) \left\{ \int_{C_{A-\infty}}^{C_A} \bar{y} \cdot dC_A + 1/2 C_A H^*(\bar{y}) \right\} \quad (4-31)$$

Etant donné que la concentration molaire de Au est inférieure à celle de Pt ou de Pd ou de Ni et que celle de Cu est inférieure à celle de Ni ou encore celle de Zr est aussi inférieure à celle de Ti, on s'attend à ce que la vitesse molaire moyenne soit négative (voir cas similaire figure (2-7), ainsi  $H^*(\bar{y})$  devient positive.

Il est donc évident que étant donné que la méthode conventionnelle de Boltzmann-Matano ignore ce terme de convection elle donnera de faibles diffusivités. Il faut remarquer toutefois que ce terme de convection tend vers zéro à proximité de la limite numérique négative et ne peut donc être la source des larges déviations quand la concentration tend vers un, et où la diffusivité calculée devient négative comme c'est le cas pour les systèmes Au-Pt, Au-Ni et Zr-Ti (voir figures (4-27), (4-29) et (4-31)).

La diffusivité négative est le résultat d'une erreur d'intégration dans l'équation utilisée pour calculer la diffusivité avec la méthode de Boltzmann-Matano,

$$D^*(\chi_A) = - 2 \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial \chi_A} \right) \int_{-\infty}^{\bar{y}} \zeta \left( \frac{d\chi_A}{d\zeta} \right) d\zeta \quad (4-32)$$

qui est équivalente à l'Eq.(3-26) car les coordonnées de Matano sont localisées à l'aide de la définition,

$$\int_{\chi_{A-\infty}}^{\chi_{A\infty}} \bar{y} d\chi_A = 0 \quad (4-33)$$

ou alternativement,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{y} \left( \frac{d\chi_A}{d\bar{y}} \right) d\bar{y} = 0 \quad (4-34)$$

On voit que quand la concentration tend vers un, aussi bien le gradient de la composition que l'intégrale de l'Eq. (4-32) tendent vers zéro. Etant donné que la diffusivité est calculée par un rapport de ces deux quantités, sa valeur est donc très sensible aux déviations de chacune d'elles. La raison pour laquelle la diffusivité devient négative quand la concentration tend vers un est que l'intégrale de l'Eq (4-32) ne retourne pas précisément à zéro, mais elle surpasse et devient légèrement positive. Cette petite erreur peut être causée par des erreurs de mesure du profil de concentration, ou une erreur d'intégration numérique par la méthode des trapèzes ou encore une légère erreur sur la position du plan de Matano. Mais quelque soit la source de l'erreur, la petite valeur non nulle de l'intégrale de l'Eq. (4-32) sera divisée par une quantité qui tend rapidement vers zéro ce qui entraîne de très larges erreurs dans le calcul de la diffusivité. Ceci est la raison essentielle pour laquelle les chercheurs n'utilisent jamais la méthode de Boltzmann-Matano dans les régions où le gradient de concentration devient très faible.

Ceci fait ressortir, l'avantage de la méthode d'Inversion qui ne nécessite pas de division par le gradient de la concentration.

Les coefficients de diffusion des traceurs  $D_A$  et  $D_B$  calculés par la méthode d'Inversion ont été comparés à ceux mesurés expérimentalement par la technique du traceur. Les résultats présentés dans le tableau (4-3) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux .

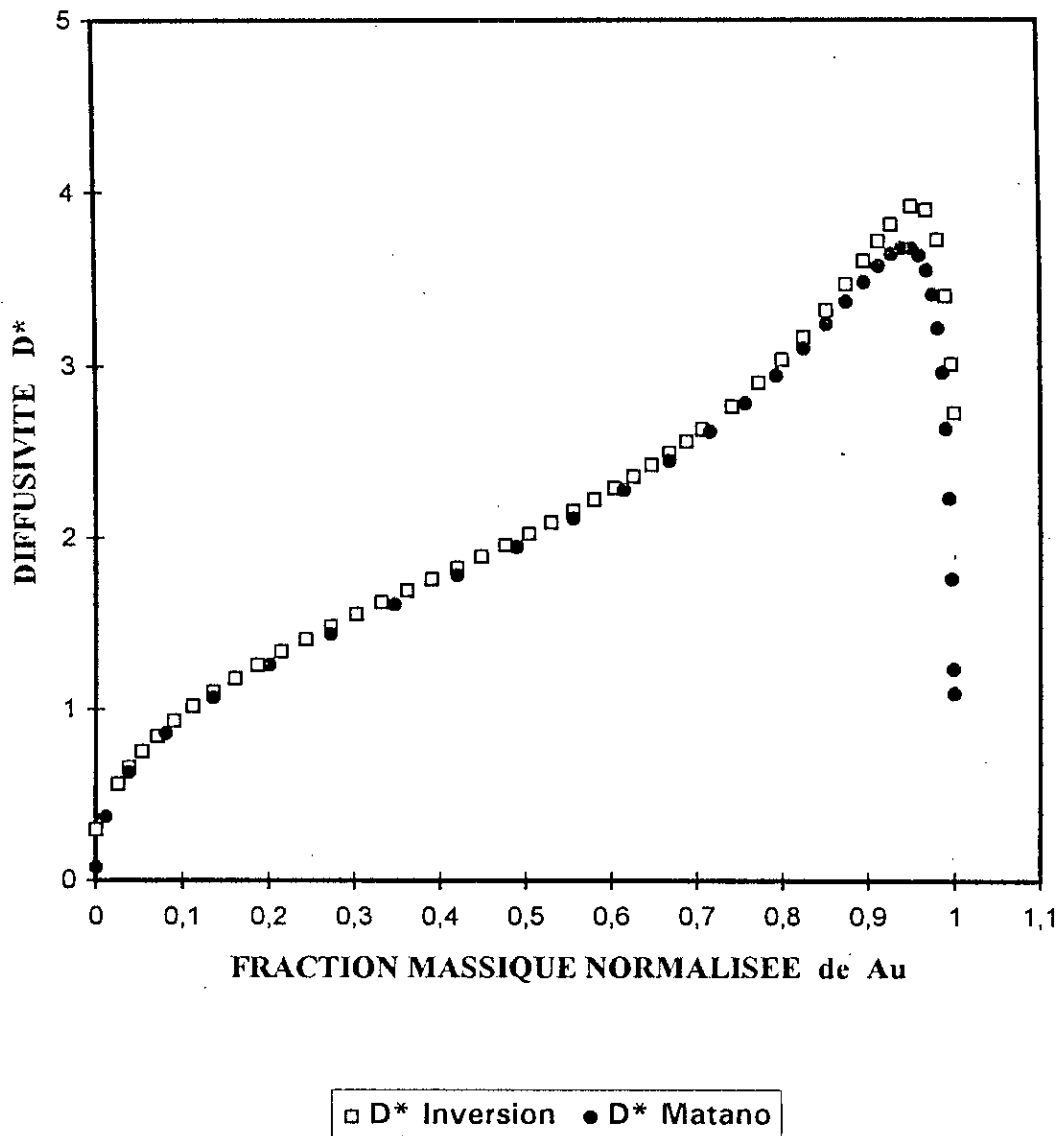
En résumé, les résultats de cette section sont :

1) La méthode d'Inversion qui prend en considération le transport par convection donne de meilleurs résultats que la méthode de Boltzmann-Matano pour le calcul du coefficient de diffusion en fonction de la concentration.

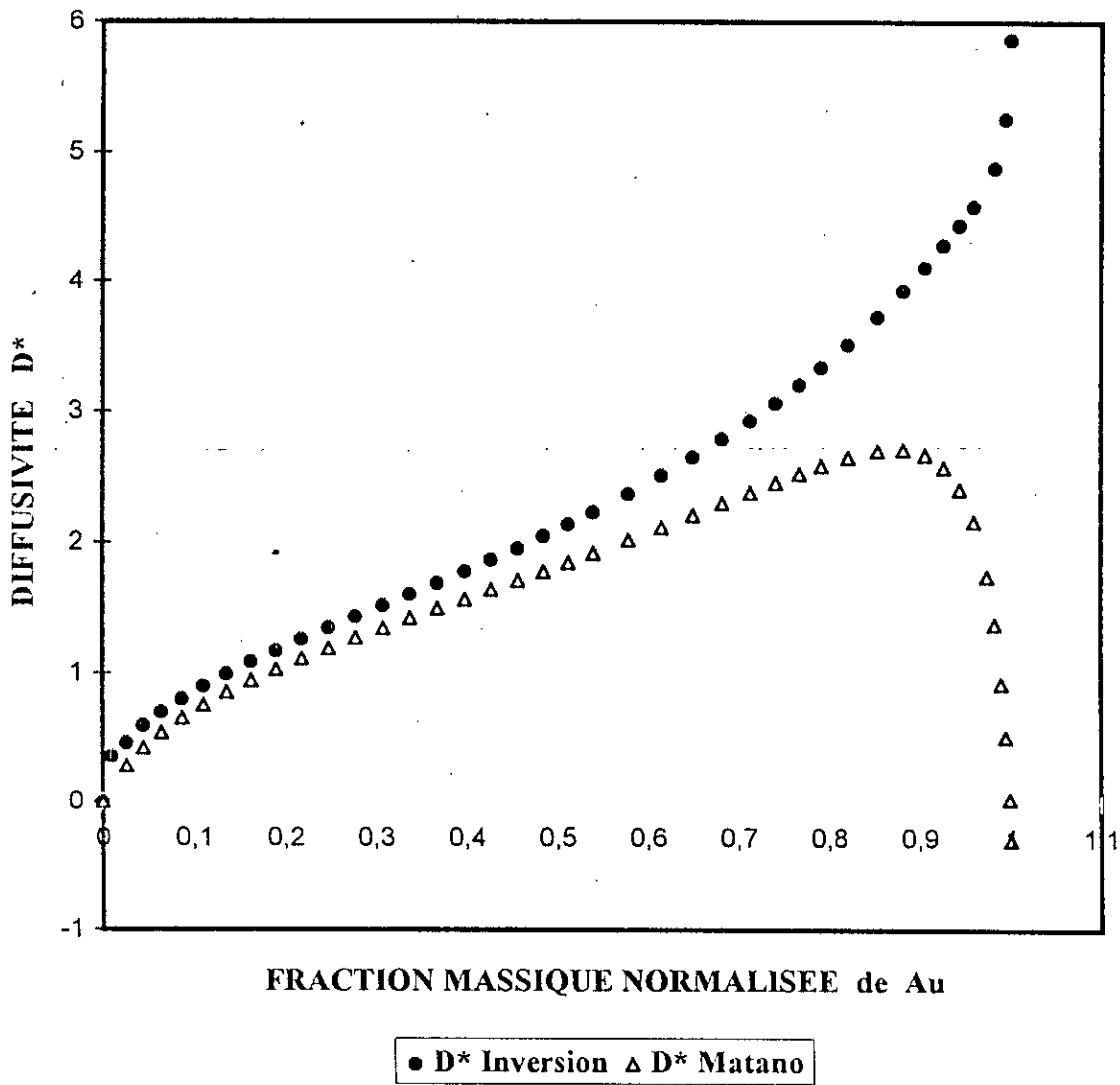
2) Les deux méthodes d'Inversion et de Boltzmann-Matano donnent des résultats similaires uniquement dans le cas particulier d'un système où la variation de la concentration molaire est presque constante ( par exemple le système Au-Ag ). Par contre, lorsque le couple de diffusion possède une variation importante de la concentration molaire, la méthode d'Inversion donne de meilleurs résultats car elle est plus générale que celle de Boltzmann-Matano.

3) Les erreurs les plus importantes dans la méthode de Boltzmann-Matano se situent au niveau des extrémités du profil de concentration.

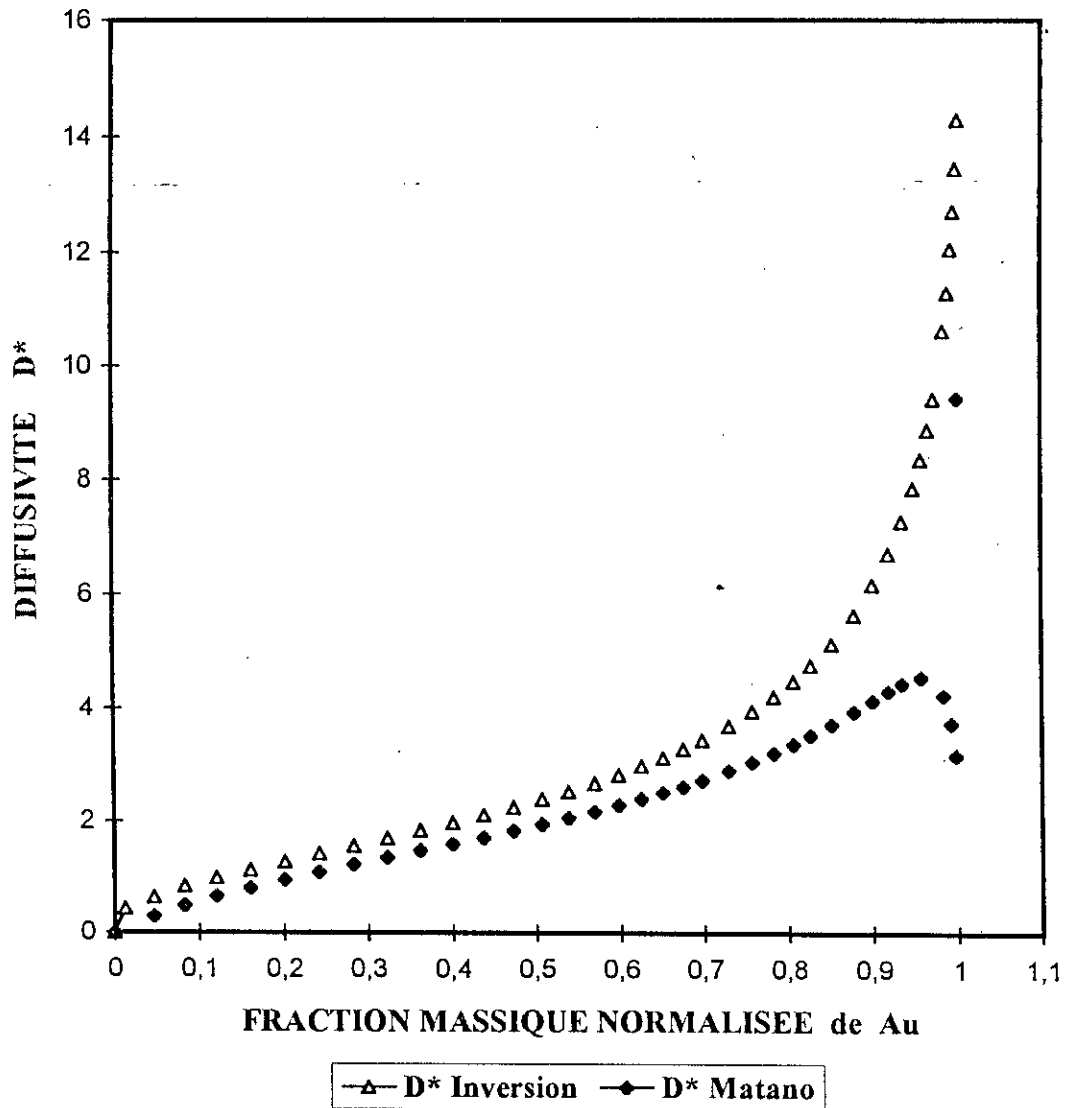
Figure(4-26): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la concentration pour le couple Au-Ag, évalués par les méthodes d'Inversion et de Boltzmann-Matano :  $T= 905\text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $t= 48\text{ heures}$



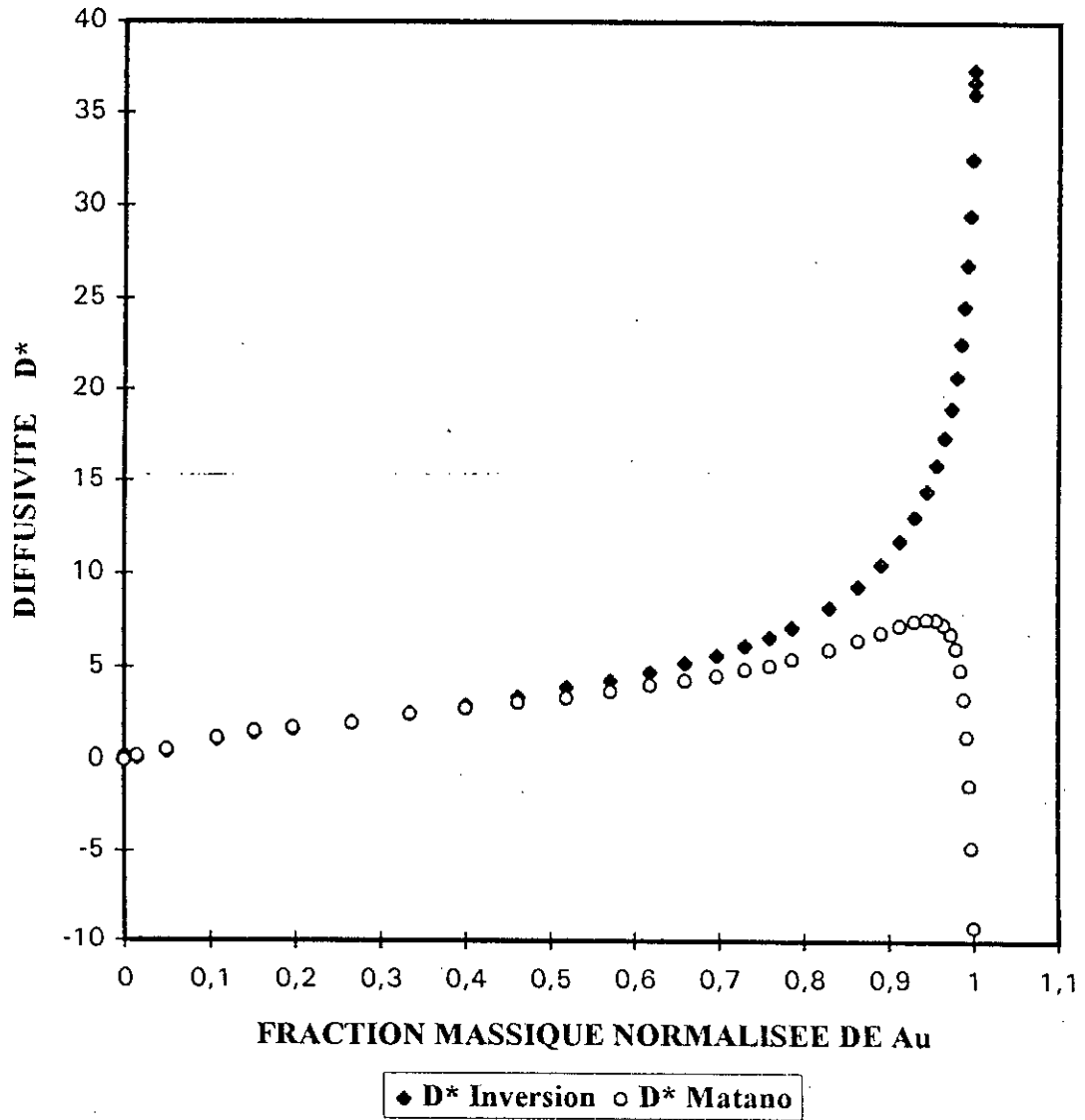
Figure(4-27): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la concentration pour le couple Au-Pt, évalués par les méthodes d'Inversion et de Boltzmann-Matano :  $T= 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $t= 120\text{ heures}$



Figure(4-28): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la concentration pour le couple Au-Pd, évalués par les méthodes d'Inversion et de Boltzmann-Matano:  $T= 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t= 120\text{ heures}$

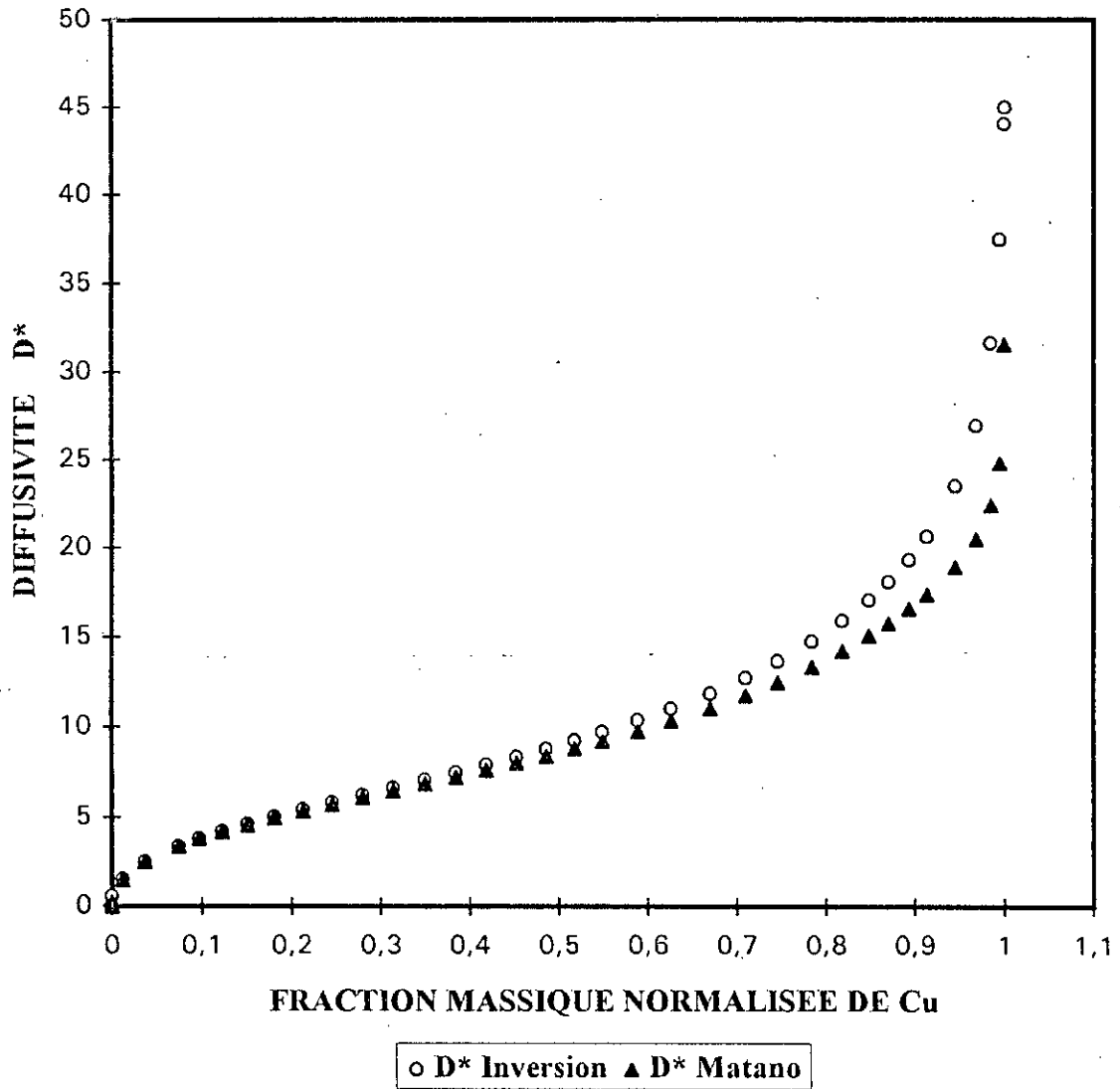


**Figure(4-29): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la concentration pour le couple Au-Ni, évalués par les méthodes d'Inversion et de Boltzmann-Matano: T= 900 °C , t= 120 heures**





**Figure(4-30): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la concentration pour le couple Cu-Ni, évalués par les méthodes d'Inversion et de Boltzman-Matano : T= 1025 °C , t= 120 heures**



Figure(4-31): Coefficients de diffusion binaire en fonction de la concentration pour le couple Zr-Ti, évalués par les méthodes d'Inversion et de Boltzmann-Matano:  $T= 1030\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t= 6\text{ h }10\text{ mn}$

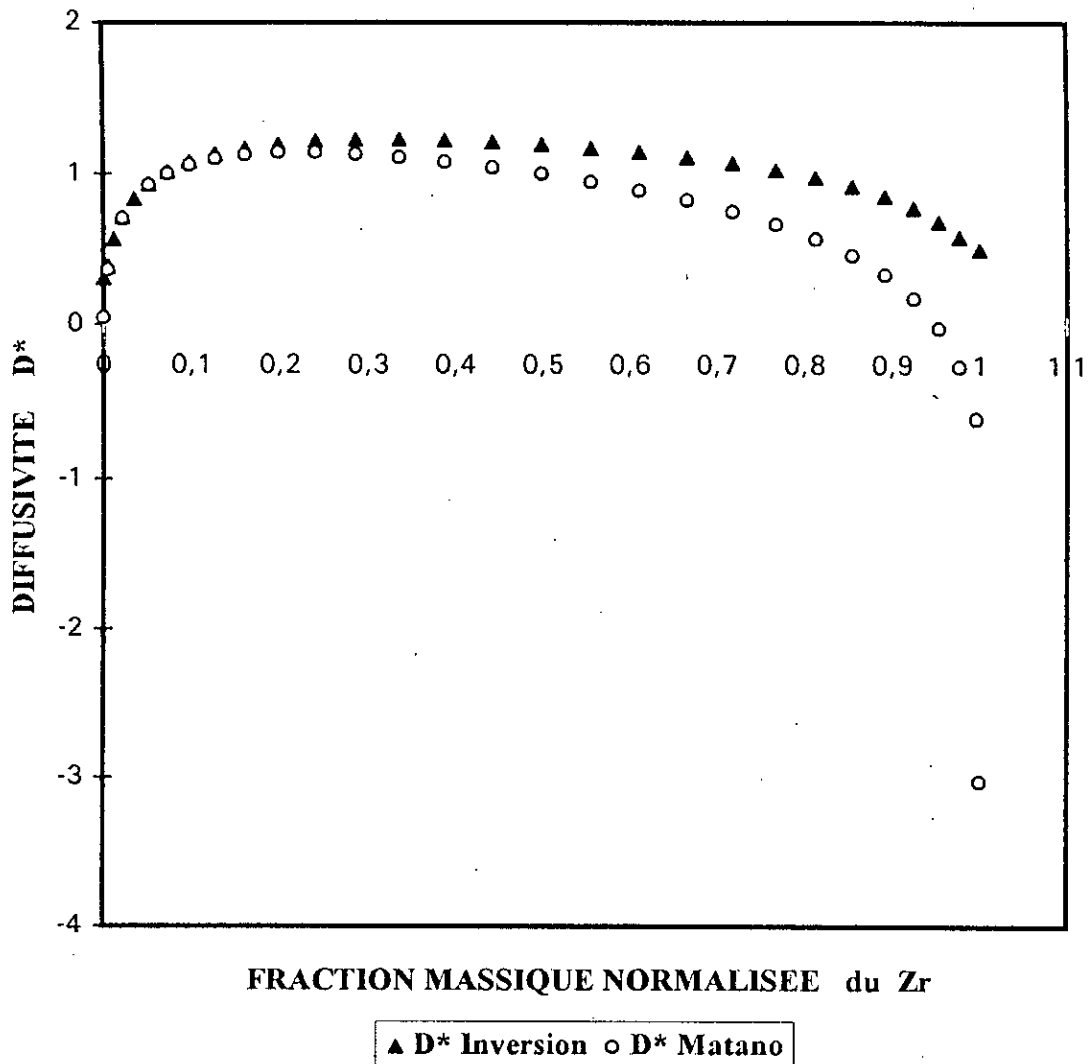


Tableau (4-3) : Comparaison des diffusivités calculées par la méthode de Boltzmann-Matano et la méthode d'Inversion

Couple A - B	$D^*_B/D^*_A$ Modèle	$D^*_B/D^*_A$ Expérimental	$\Delta C$ %	Erreur relative %
AU-AG	2,72	2,71	0,9	10,0
AU-PT	5,86	5,36	11	36,9
AU-PD	14,30	14,50	13	37,3
AU-Ni	37,40	37,50	35	45,1
CU-Ni	44,96	44,85	7	12,1
ZR-Ti	0,49	0,39	20	39,0

Erreur relative =  $(D^*_{\text{Matano}} - D^*_{\text{Modele}}) / D^*_{\text{Modele}}$

$D^*_A$  : Diffusivité du traceur de A dans B

$D^*_B$  : Diffusivité du traceur de B dans A

$\Delta C$  : Variation de la concentration molaire totale

Tableau (4-4) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Au-Ag

1. Auteur (référence)	Dallwitz (30)
2. Composition initiale -∞ ∞	100 % Au 100 % Ag
3. Température	904,7 °C
4. Temps de diffusion	48 heures
5. Position des repères dans les coordonnées de Matano	
6. $D_{\infty}$ (Diffusivité du traceur Au dans Ag ,référence 35)	$8,66 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$
7. $D_{-\infty}$ (Diffusivité du traceur Ag dans Au ,référence 35)	$2,35 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$
8. Position des repères dans les coordonnées $\bar{y}$	—
9. Masse volumique a (300 K ) Au Ag	19,3 g/cm <sup>3</sup> 10,5 g/cm <sup>3</sup>
10. Concentration molaire Au Ag	0,0980 mole/cm <sup>3</sup> 0,0971 mole/cm <sup>3</sup>

Tableau (4-5) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Au-Pt

1. Auteur (référence)	Jedele (31)
2. Composition initiale -∞ ∞	100 % Au 100 % Pt
3. Température	900 °C
4. Temps de diffusion	120 heures
5. Position des repères dans les coordonnées de Matano	—
6. $D_{\infty}$ (Diffusivité du traceur Au dans Pt ,référence 36)	$1,62 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
7. $D_{-\infty}$ (Diffusivité du traceur Pt dans Au ,référence 36)	$8,68 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
8. Position des repères dans les coordonnées $\bar{y}$	—
9. Masse volumique a (300 K ) Au Pt	19,3 g/cm <sup>3</sup> 21,45 g/cm <sup>3</sup>
10. Concentration molaire Au Pt	0,0980 mole/cm <sup>3</sup> 0,1099 mole/cm <sup>3</sup>

Tableau (4-6) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Au-Pd

1. Auteur (référence)	Jedele (31)
2. Composition initiale $-\infty$ $\infty$	100 % Au 100 % Pd
3. Température	900 °C
4. Temps de diffusion	120 heures
5. Position des repères dans les coordonnées de Matano	—
6. $D_{\infty}$ (Diffusivité du traceur Au dans Pd ,référence 36)	$2,314 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
7. $D^{-\infty}$ (Diffusivité du traceur Pd dans Au ,référence 36)	$3,356 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$
8. Position des repères dans les coordonnées $\bar{y}$	—
9. Masse volumique a (300 K ) Au Pd	19,3 g/cm <sup>3</sup> 12,0 g/cm <sup>3</sup>
10. Concentration molaire Au Pd	0,0980 mole/cm <sup>3</sup> 0,1128 mole/cm <sup>3</sup>

Tableau (4-7) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Au-Ni

1. Auteur (référence)	Jedele (31)
2. Composition initiale -∞ ∞	100 % Au 100 % Ni
3. Température	900 °C
4. Temps de diffusion	120 heures
5. Position des repères dans les coordonnées de Matano	—
6. $D_{\infty}$ (Diffusivité du traceur Au dans Ni ,référence 36)	$2,314 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
7. $D_{-\infty}$ (Diffusivité du traceur Ni dans Au ,référence 36)	$8,68 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$
8. Position des repères dans les coordonnées $\bar{y}$	—
9. Masse volumique a (300 K ) Au Ni	19,3 g/cm <sup>3</sup> 8,9 g/cm <sup>3</sup>
10. Concentration molaire Au Ni	0,0980 mole/cm <sup>3</sup> 0,1516 mole/cm <sup>3</sup>

Tableau (4-8) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Cu-Ni

1. Auteur (référence)	Grube et Jedele (37)
2. Composition initiale $-\infty$ $\infty$	100 % Cu 100 % Ni
3. Température	1025 °C
4. Temps de diffusion	120 heures
5. Position des repères dans les coordonnées de Matano	—
6. $D_{\infty}$ (Diffusivité du traceur Cu dans Ni ,référence 28)	$2,136 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
7. $D_{-\infty}$ (Diffusivité du traceur Ni dans Cu ,référence 28)	$9,58 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$
8. Position des repères dans les coordonnées $\bar{y}$	—
9. Masse volumique a (300 K ) Cu Ni	8,93 g/cm <sup>3</sup> 8,90 g/cm <sup>3</sup>
10. Concentration molaire Cu Ni	0,1405 mole/cm <sup>3</sup> 0,1516 mole/cm <sup>3</sup>



Tableau (4-9) : Conditions expérimentales et propriétés des constituants pour le couple de diffusion binaire Zr-Ti

1. Auteur (référence)	Raghunathan (10)
2. Composition initiale -∞ ∞	100 % Zr 20 % Zr - 80 % Ti
3. Température	1030 °C
4. Temps de diffusion	6 hr 10 mn
5. Position des repères dans les coordonnées de Matano	pas de repères
6. $D_{\infty}$ (Diffusivité du traceur Zr dans Ti ,référence 10)	$3,50 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$
7. $D_{-\infty}$ (Diffusivité du traceur Ti dans Zr ,référence 10)	$1,38 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$
8. Position des repères dans les coordonnées $\bar{y}$	—
9. Masse volumique a (300 K ) Zr Ti	6,49 g/cm <sup>3</sup> 4,50 g/cm <sup>3</sup>
10. Concentration molaire Zr Ti	0,0709 mole/cm <sup>3</sup> 0,0940 mole/cm <sup>3</sup>

## 2-2 Comparaison de la prédiction du déplacement des repères aux résultats expérimentaux.

La comparaison de la prédiction de la position des repères,  $\bar{y}_m$ , à celle mesurée expérimentalement est présentée dans le tableau (4-10). Les résultats obtenus pour les couples de diffusion binaire Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti montrent que les repères se déplacent toujours vers la région du matériau le moins dense. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux. Il est à noter toutefois, que le modèle de diffusion présenté dans ce travail à l'avantage de quantifier le déplacement des repères dans les couples de diffusion.

TABLEAU (4-10) : Comparaison du déplacement des repères

Modèle vs Expérimental

COUPLE A - B	DEPLACEMENT DES REPERES $\bar{y}_m$	
	Modèle	Expérimental
Au-Ag	0,365	vers Ag
Au-Pt	-0,05	vers Au
Au-Pd	0,24	vers Pd
Au-Ni	0,64	vers Ni
Cu-Ni	0,05	vers Ni
Zr-Ti	0,11	vers Ti

$\bar{y}_m$ POSITIF	—————>	DEPLACEMENT vers B
$\bar{y}_m$ NEGATIF	—————>	DEPLACEMENT vers A

## 2-3 Prédiction de la déformation dans les couples de diffusion.

( Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti )

Les figures(4-32) à (4-37) présentent les profils de déformation d'Euler et de l'allongement et les figures (4-38) à (4-43) donnent les profils de vitesse et de contrainte dans la direction de la diffusion pour les couples de diffusion Au-Ag, Pt-Au, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti .

A l'exception du couple Cu-Ni, tous les autres couples présentent un allongement supérieur à un (1) dans la région du matériau le plus dense et inférieur à un (1) dans la région du matériau le moins dense, ce qui explique l'expansion de la région la plus dense et la contraction de la région la moins dense. De même, et à l'exception du couple Cu-Ni , la déformation d'Euler est positive dans la région du matériau le plus dense et négative dans la région du matériau le moins dense. Les valeurs élevées de la déformation Eulerienne obtenues expliquent la formation des cavités qui se manifeste au cours du processus de diffusion.

Dans les figures (4-38) à (4-43), on constate que les vitesses dans les couples de diffusion sont de l'ordre de l'Angström par seconde, ce qui explique les très faibles contraintes obtenues dans la direction de la diffusion dont l'ordre de grandeur est de  $10^{-15}$  Pa .

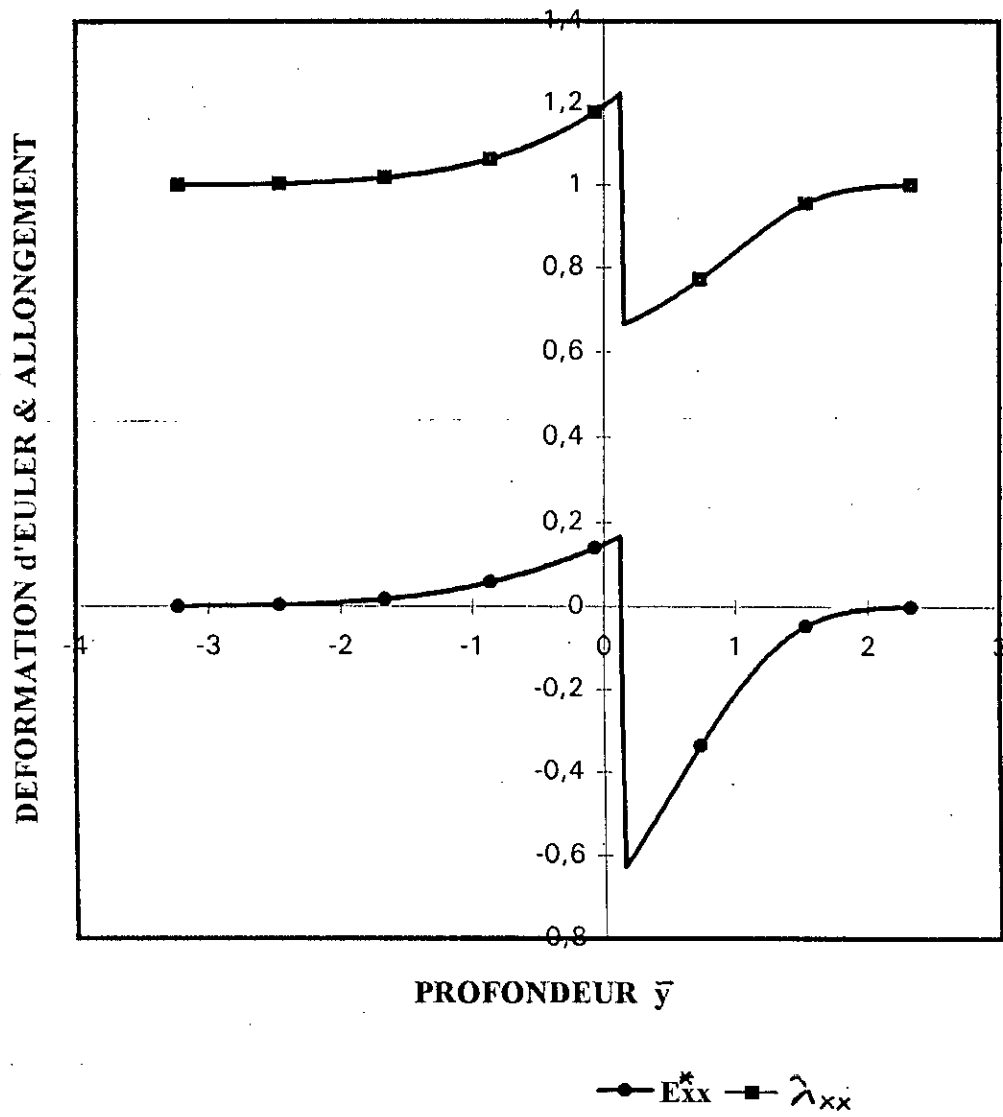
Etant donné que la contrainte dans la direction de la diffusion est faible et que la première différence des contraintes normales est proportionnelle au module de Young qui est de l'ordre de  $10^5$  MPa (voir tableau (4 - 11)), il existe donc de grandes contraintes

perpendiculaires à la direction de la diffusion expliquant le fléchissement ou la distorsion des couples de diffusion.

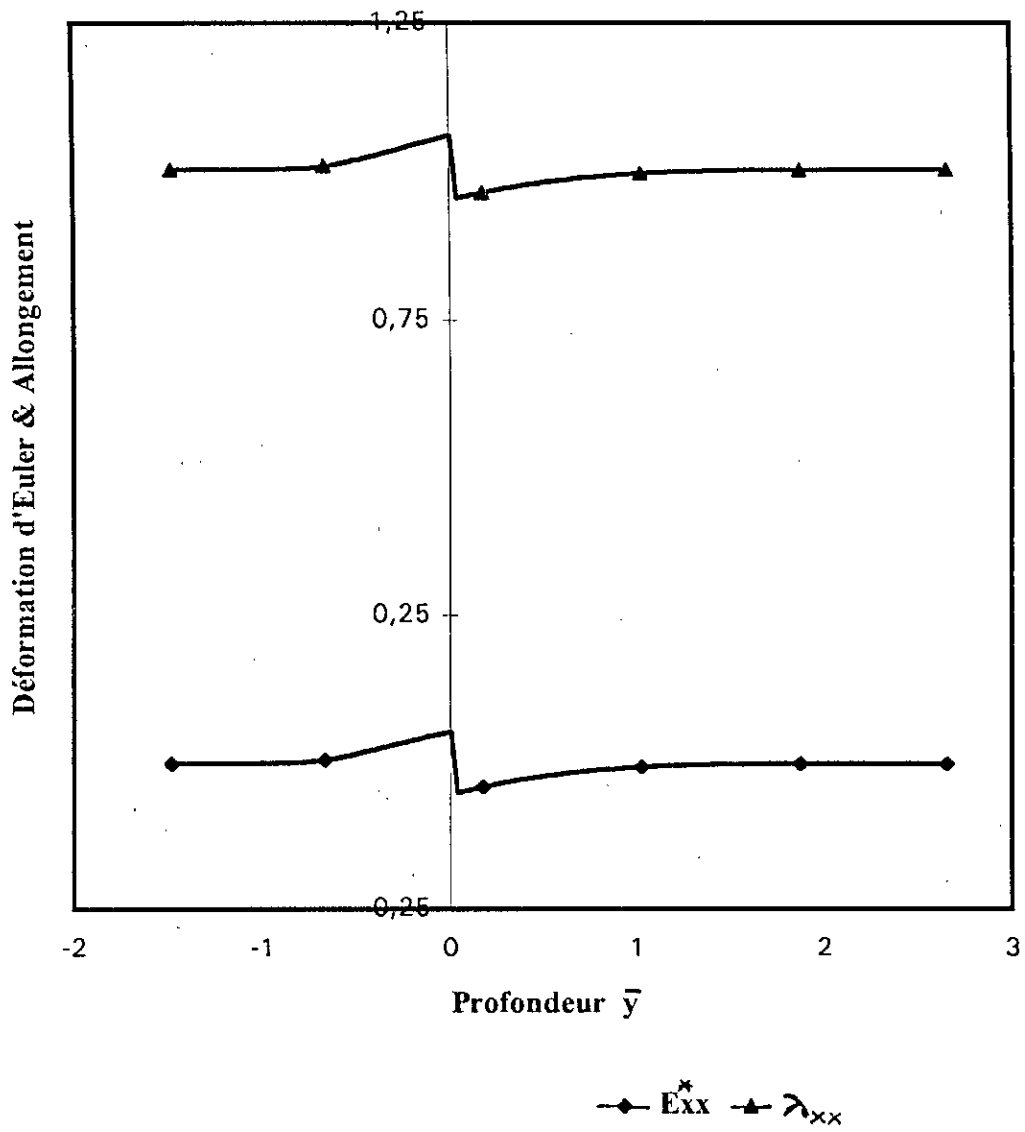
Tableau (4-11) : Module d'élasticité de Young et rapport de Poisson des constituants du couple de diffusion

Couple A - B	Module de Young ( $10^3$ MPa )		Rapport de Poisson	
	$E_A$	$E_B$	$\sigma_A$	$\sigma_B$
Au-Ag	77	83	0,42	0,37
Pt-Au	171	77	0,39	0,42
Au-Pd	77	115	0,42	0,39
Au-Ni	77	200	0,42	0,3
Cu-Ni	128	200	0,34	0,3
Zr-Ti	89	113	0,39	0,32

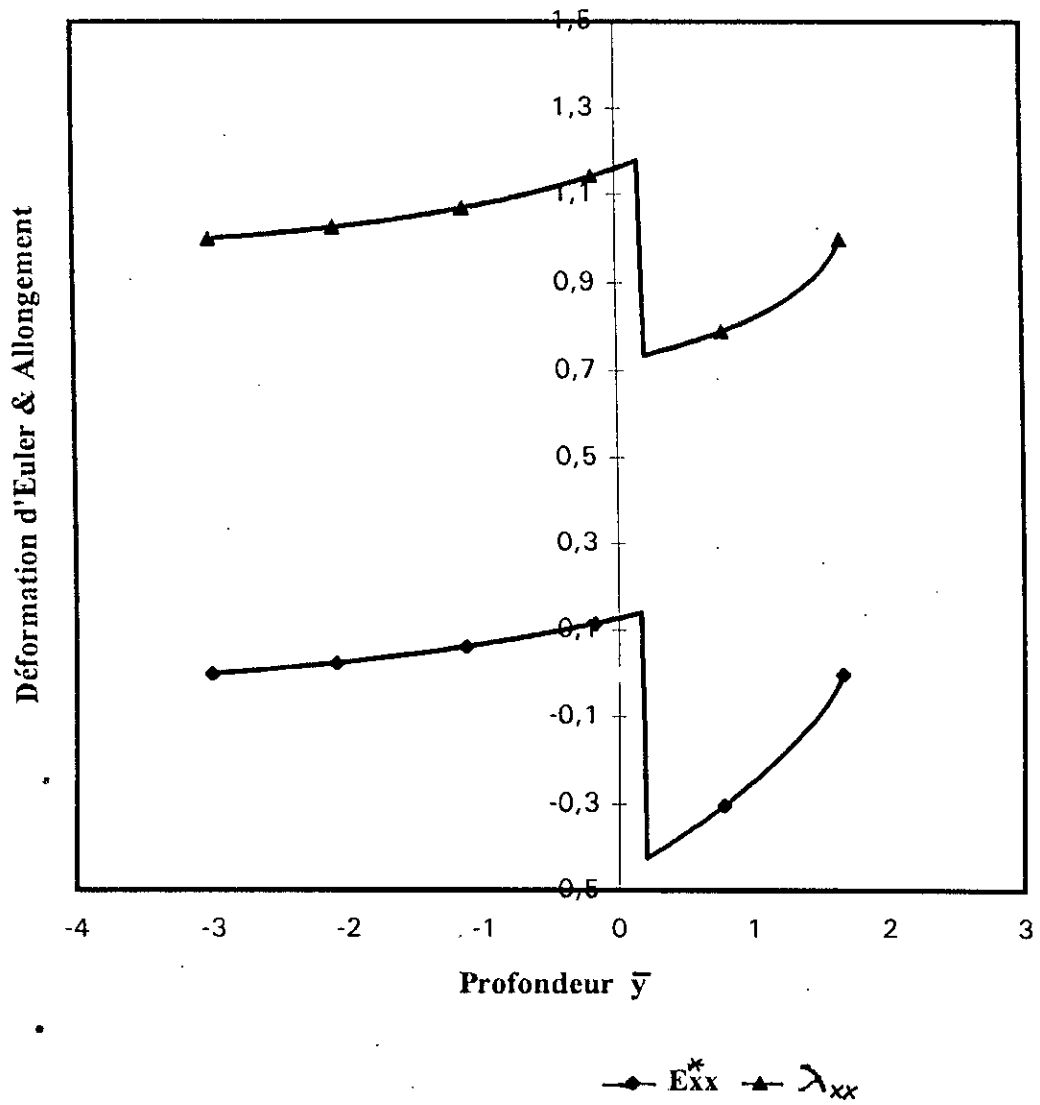
Figure(4-32): Profils de déformation d'Euler et d'allongement dans le couple Au-Ag



Figure(4-33): Profils de la déformation d'Euler et d'allongement dans le couple Pt-Au

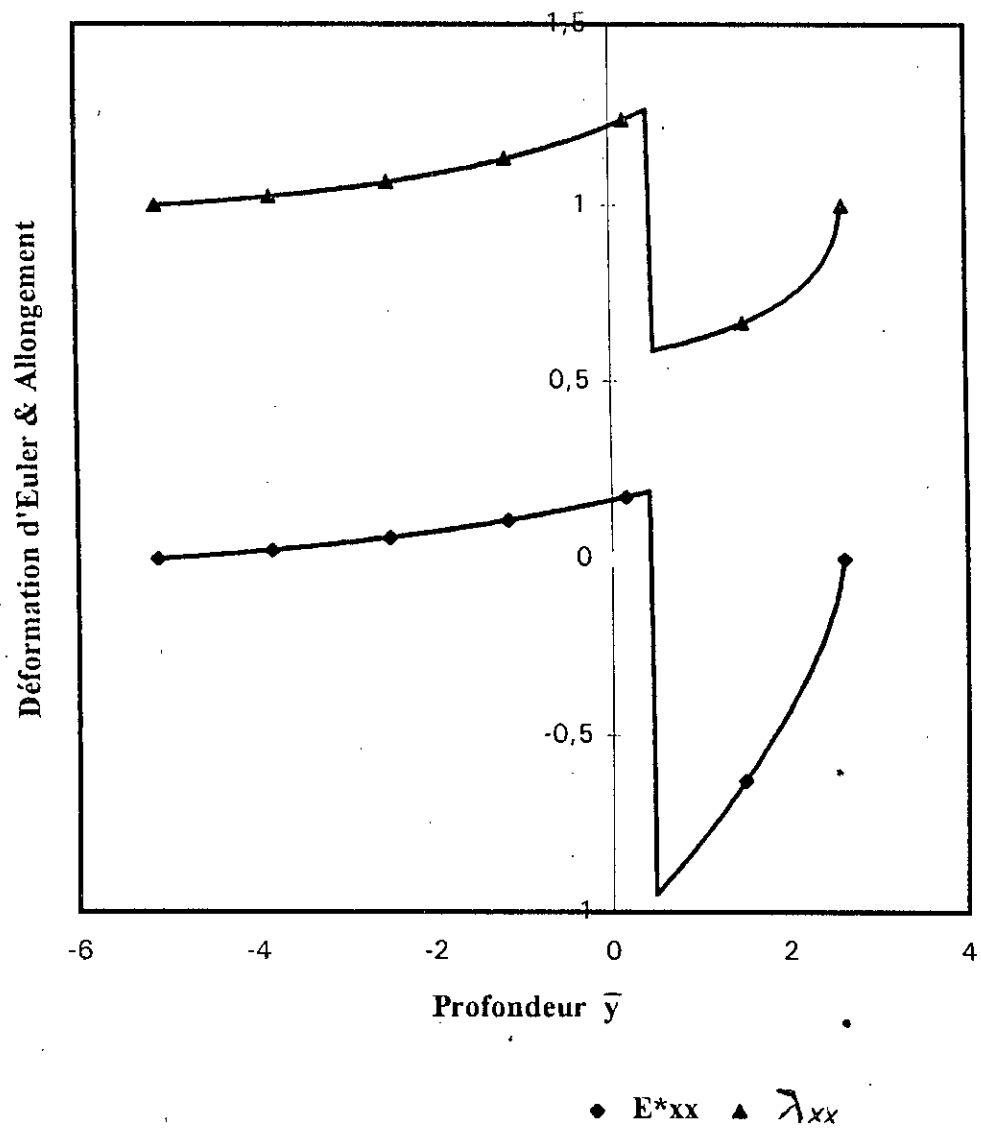


Figure(4-34): Profils de déformation d'Euler et d'Allongement dans le couple Au-Pd

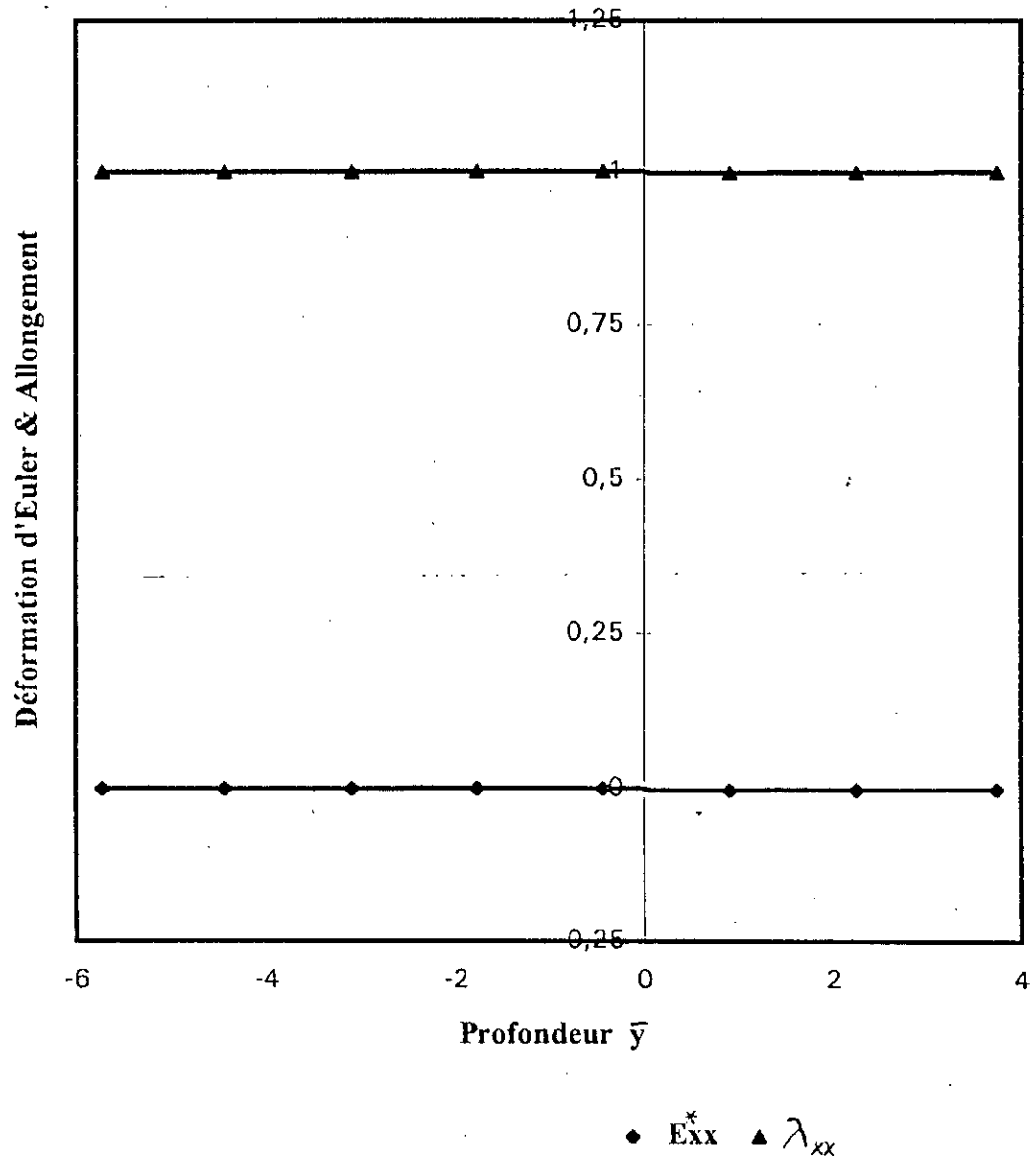




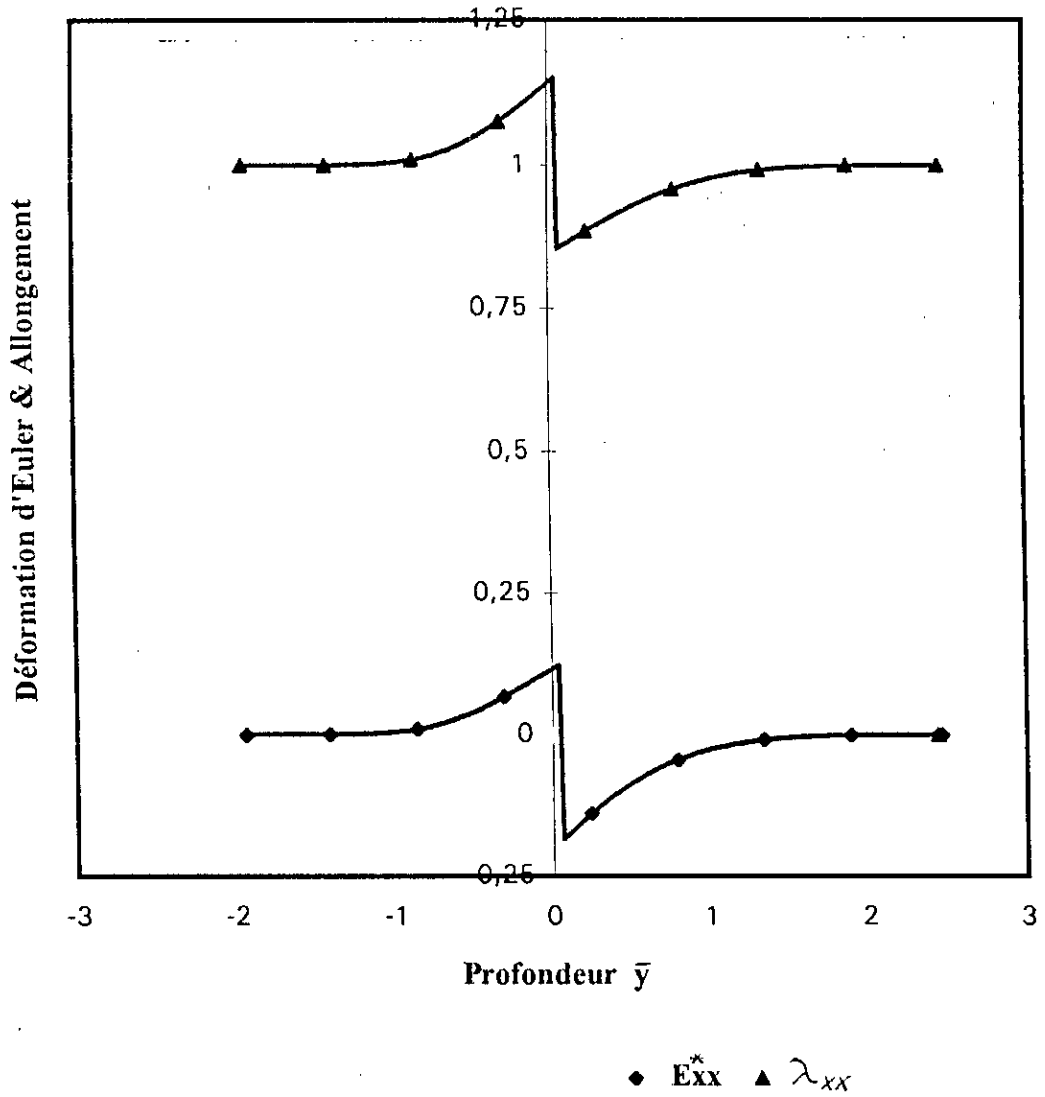
Figure(4-35): Profils de déformation d'Euler et d'allongement dans le couple Au-Ni



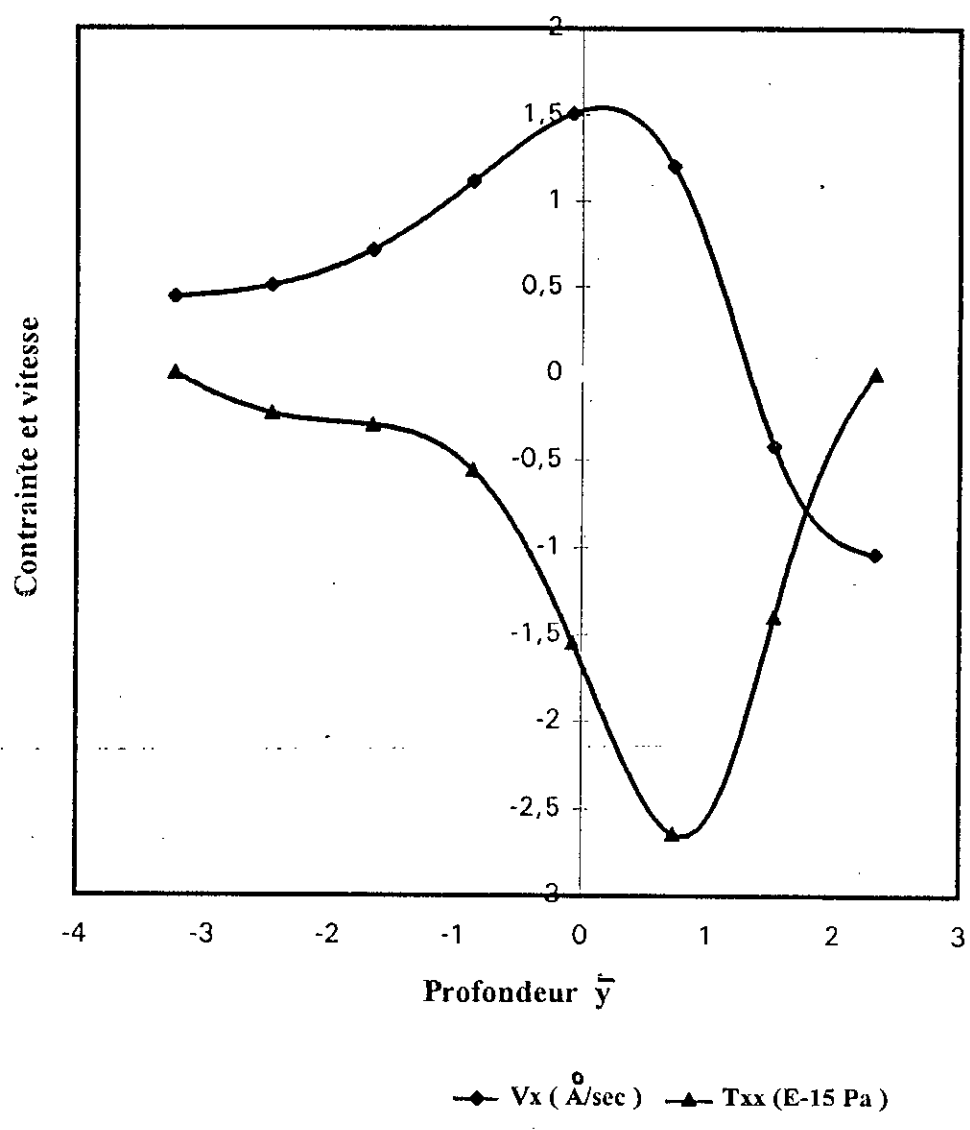
Figure(4-36): Profils de déformation d'Euler et d'allongement dans le couple Cu-Ni



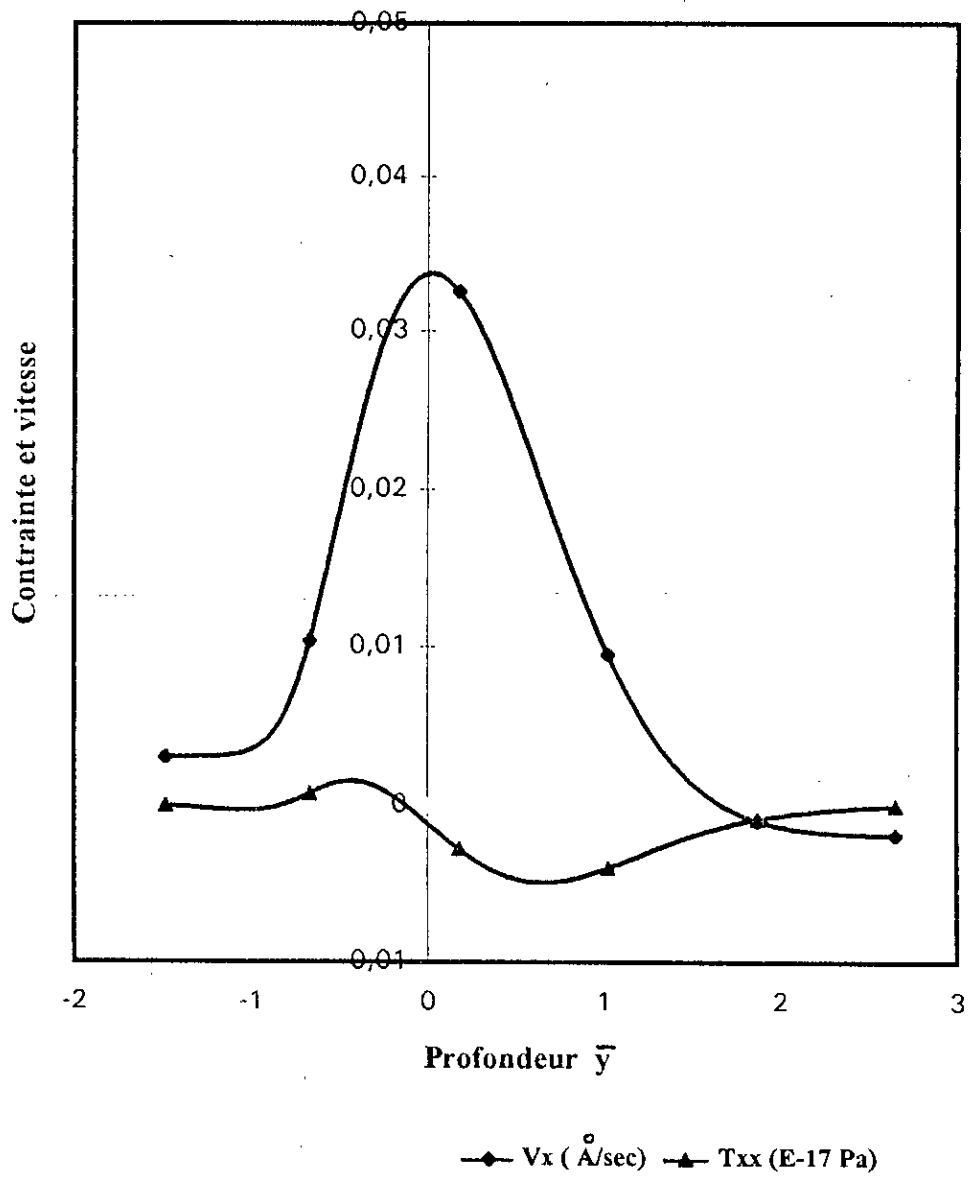
Figure(4-37): Profils de déformation d'Euler et d'allongement dans le couple Zr- ( 20 % Zr 80 % Ti )



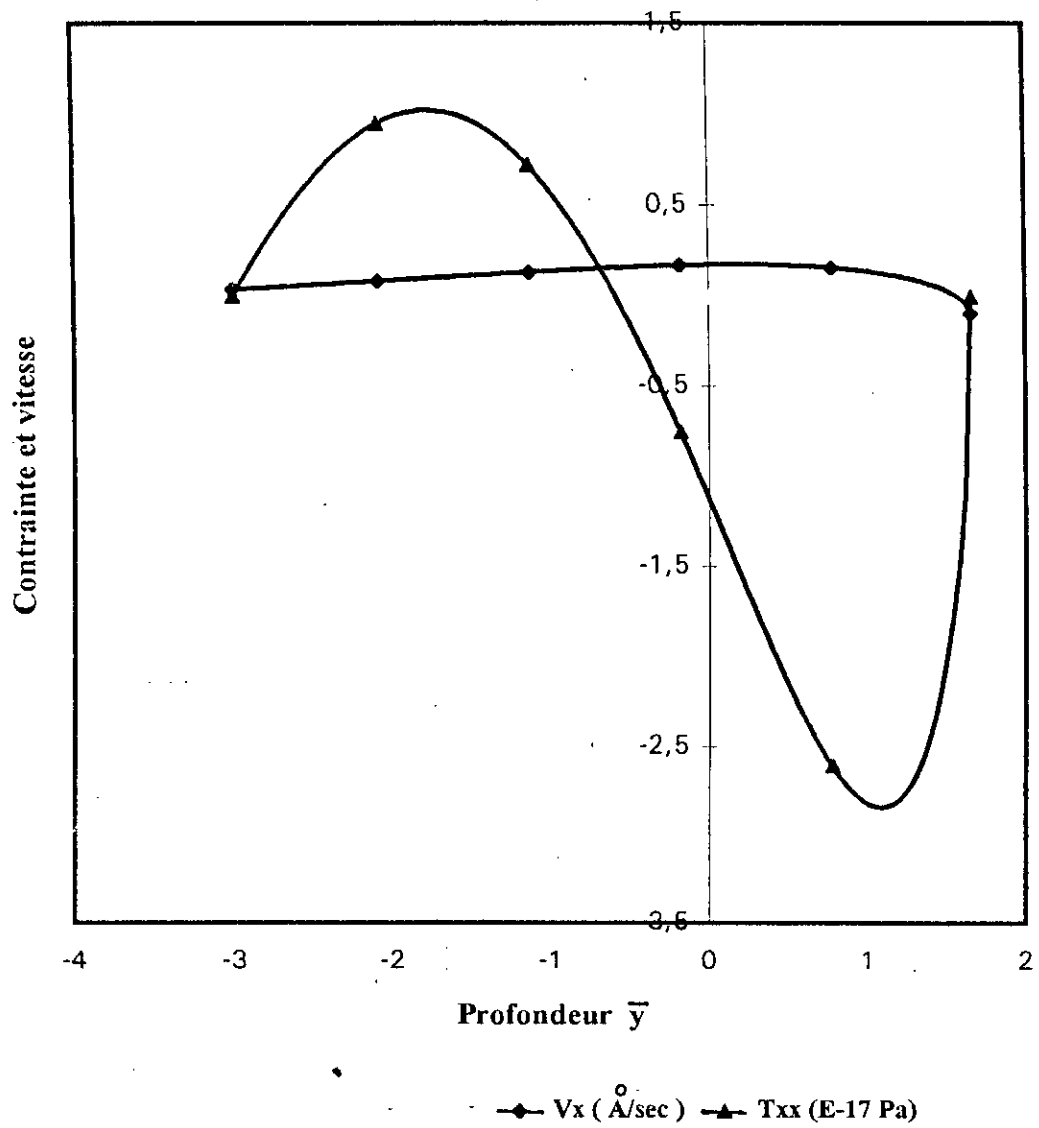
Figure(4-38): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Au-Ag



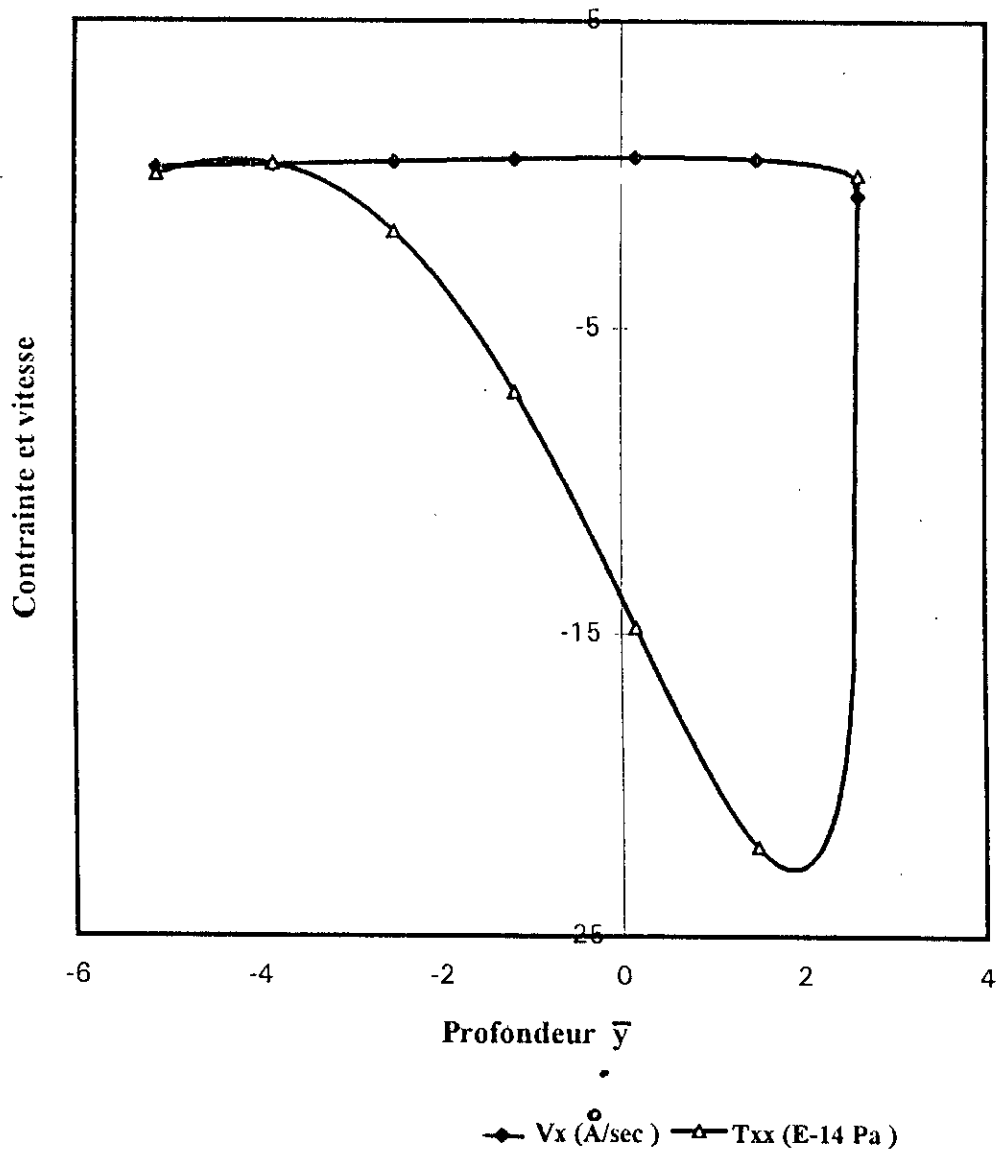
Figure(4-39): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Pt-Au



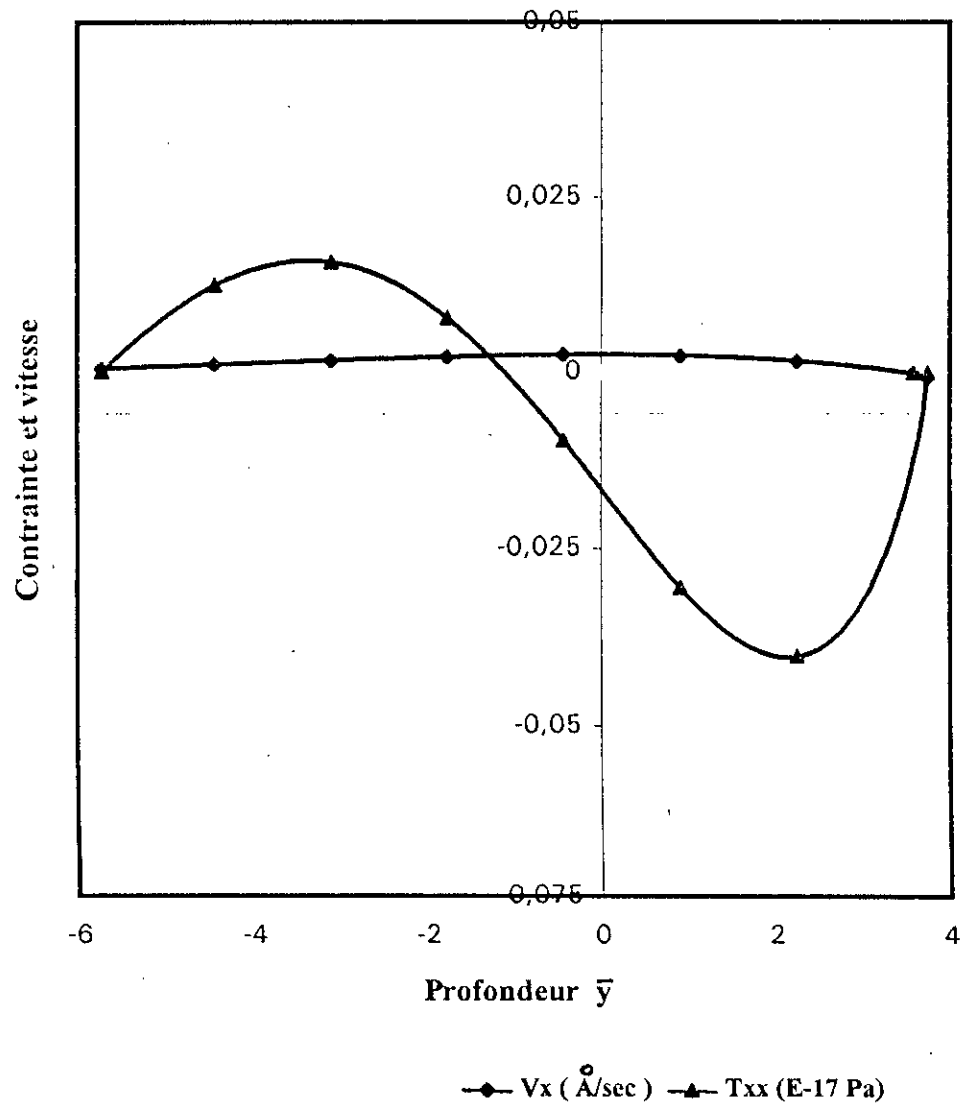
Figure(4-40): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Au-Pd



Figure(4-41): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Au-Ni

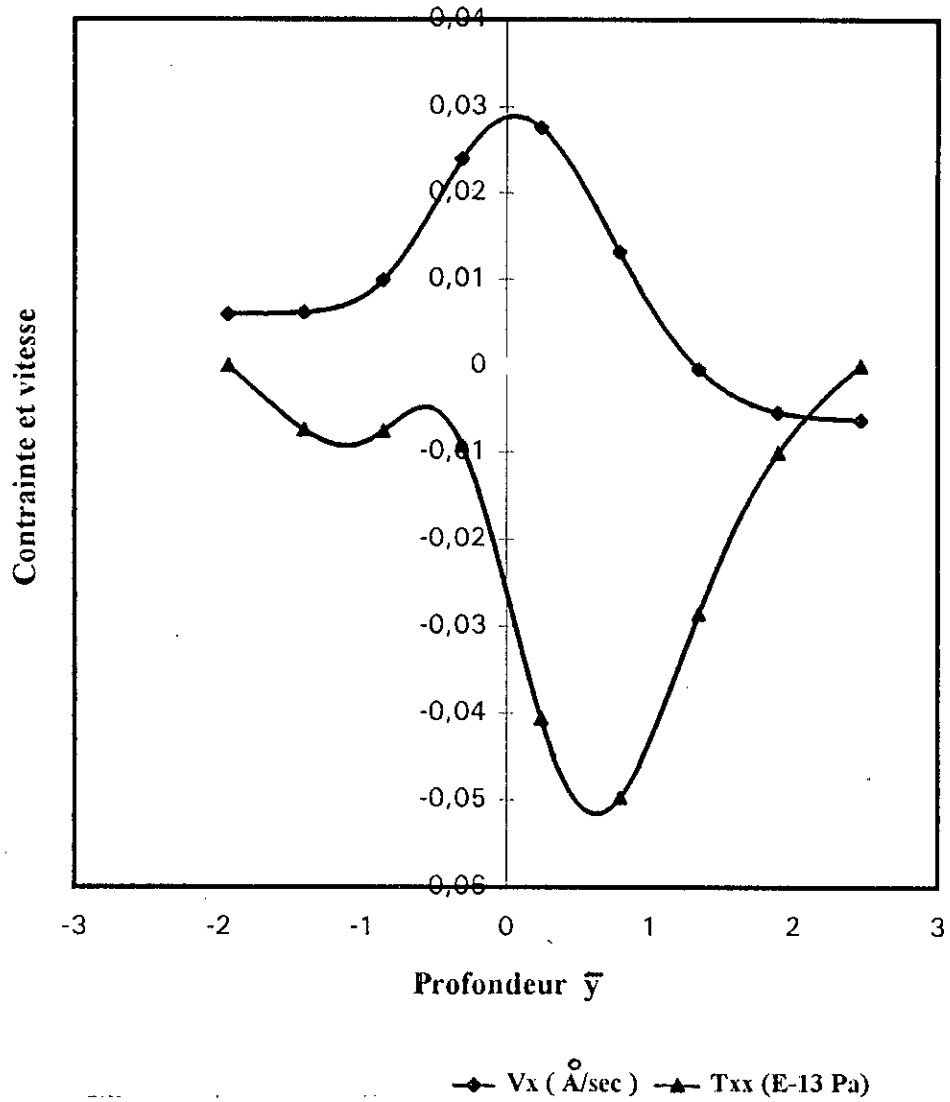


Figure(4-42): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Cu-Ni





Figure(4-43): Profils de contrainte et de vitesse dans le couple Zr - ( 20 % Zr 80 % Ti )



---

---

## CHAPITRE V

---

---

### RESUME ET DISCUSSIONS

---

---

## V RESUME ET CONCLUSIONS

Ce travail présente une nouvelle formulation du problème de diffusion binaire à l'état solide d'un système à une dimension basé sur les équations de continuité globale, de l'espèce et l'équation de la quantité de mouvement. En transformant simultanément chaque équation avec la transformée de variable  $\bar{y}$ , et en combinant les équations résultantes, l'équation de continuité du constituant A est transformée en une équation 'intégral-différentielle' qui gouverne la concentration.

$$\varnothing'' + (f + g) \varnothing'^2 + 1/D^* (2\bar{y} + H(\bar{y})) \varnothing' = 0 \quad (5-1)$$

avec

$$H(\bar{y}) = \int_{\infty}^{\bar{y}} D^* g \left\{ \varnothing'' + (f + g) \varnothing'^2 \right\} d\bar{y} \quad (5-2)$$

L'équation de continuité globale est intégrée dans le domaine  $\bar{y}$  pour donner moyennant des conditions aux limites sur la contrainte dans la direction de la diffusion (aucune force appliquée aux deux extrémités de l'échantillon), une expression pour la vitesse massique moyenne dans la direction de la diffusion.

$$V_x(\bar{y}, t) = - 1/2 \sqrt{D_{\infty}^*} / t \left[ H(\bar{y}) - I/J \right] \quad (5-3)$$

où I et J sont donnés par :

$$I = \rho_{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho^*(\bar{y}) \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \bar{y} H(\bar{y}) + 1/4 H(\bar{y}) \right\} d\bar{y} \quad (5-4)$$

$$J = \rho_{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho^*(\bar{y}) d\bar{y} \quad (5-5)$$

Les Eqs (5-1) et (5-2) sont résolues numériquement par itération moyennant la connaissance de  $f$  et  $g$  qui représentent les variations de la diffusivité et de la masse volumique avec la concentration. L'introduction de la transformée de variable  $\bar{y}$ , a conduit vers une simplification significative de la technique de résolution numérique ainsi que la présentation des résultats. Ceci est dû au fait qu'une seule équation avec une variable indépendante doit être résolue, au lieu de deux équations différentielles partielles couplées avec deux variables indépendantes.

Les équations (5-1) à (5-5) sont formulées sur une base massique. Néanmoins, il existe une formulation analogue sur une base molaire conduisant à une équation qui gouverne la fraction molaire et une équation qui gouverne la vitesse molaire moyenne. En général, les vitesses moyennes massique et molaire ne sont pas égales, et peuvent même avoir des signes opposés. Dans ce cas, la convection des moles se fera dans une direction et celle de la masse se fera dans la direction opposée et cela pour le même système. Ceci est discuté en détail à la fin du chapitre II. Etant donné, que les données expérimentales suggèrent que les déplacements des repères sont influencés par les variations de la masse volumique plutôt que par les variations de la concentration, la formulation massique est développée dans ce travail.

Les composantes  $x$  du déplacement et de la déformation Eulerienne sont exprimées en fonction de la variation de la masse volumique et des fonctions  $H(\bar{y})$ ,  $I$  et  $J$ . Les repères sont supposés se déplacer avec

la vitesse massique moyenne. La prédiction de la position les repères est obtenue à partir de l'équation du déplacement,

$$\bar{x}_m = \bar{y}_m / \sqrt{4D_\infty t} \quad (5-6)$$

où  $\bar{y}_m$  est une constante. Quelles que soient les variations de la diffusivité et de la masse volumique, l'Eq (5-6) prédit que les repères se déplaceront toujours avec la racine carrée du temps. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux.

La comparaison de la prédiction de la position des repères avec les observations expérimentales pour les six couples de diffusion étudiés (Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-(20 % Zr 80 % Ti) a montré que le modèle de diffusion présenté dans ce travail non seulement prédit correctement le déplacement des repères mais il permet aussi de quantifier le déplacement de ces derniers.

Le profil de déformation Eulerienne est positif dans la région la plus dense, discontinu au point singulier  $\bar{y}_s$ , et négatif dans la région la moins dense. La valeur positive de la déformation Eulerienne indique l'expansion ou le gonflement, tandis que la valeur négative, indique la contraction. Ceci est en accord avec les observations expérimentales faites par Ruth [18] et Stevens et Powell [15]. La discontinuité dans le profil de la déformation est le résultat direct de la discontinuité initiale des masses volumiques.

Etant donné que le problème est à une dimension et que la masse volumique et la diffusivité sont supposées être indépendantes de la contrainte, l'équation de quantité de mouvement est découplée des équations de continuité. L'équation de quantité de mouvement peut ainsi être résolue indépendamment pour obtenir la composante x de la contrainte une fois qu'on connaît le profil de vitesse.

la contrainte dans la direction de la diffusion indique qu'elle est

négligeable. Ceci est le résultat de la faible vitesse dans la direction de la diffusion qui fait qu'une très petite contrainte suffit pour ramener la force requise pour accélérer la masse. Bien que la contrainte dans la direction de la diffusion est essentiellement nulle, les contraintes normales ou perpendiculaires ont été estimées de l'ordre du module de Young dont les valeurs typiques varient entre  $10^5$  et  $10^6$  MPa. Ces larges contraintes normales peuvent induire des déformations tels que la distorsion ou le fluage d'échantillons minces observés par Stevens et Powell [15].

Les principaux résultats et prédictions du modèle de diffusion binaire présenté dans ce travail sont :

1) La direction du mouvement des repères est gouvernée par les masses volumiques des espèces diffusantes avec un déplacement des repères vers la région la moins dense.

2) les repères se déplaceront toujours avec la racine carrée du temps quelles que soient les variations de la masse volumique et de la diffusivité avec la concentration.

3) N'importe quel point matériel se déplacera avec la racine carrée du temps ce qui explique que le processus est contrôlé par la diffusion.

4) La prédiction de la position des repères coïncide avec la position du point singulier  $\bar{y}_s$ , rencontré dans le profil du déplacement et de la déformation Eulerienne.

5) La prédiction du déplacement des repères est en concordance avec les résultats expérimentaux.

6) Les profils de vitesse, de déplacement, de déformation Eulerienne et d'allongement sont fonction des variations de la masse volumique qui sont induites par la variation de la concentration lorsque la diffusion progresse.

7) Une déformation Eulerienne positive indique une expansion de la

région la plus dense et une déformation négative indique une contraction de la région la moins dense.

8) La déformation Eulerienne calculée est large pour les couples Au-Ag, Pt-Au, Au-Pd, Au-Ni et Zr-Ti ; jouant probablement un rôle dans la formation des cavités.

9) L'allongement calculé pour les couples de diffusion Au-Ag, Pt-Au, Au-Pd, Au-Ni et Zr-Ti est supérieur à un (1) dans la région du matériau le plus dense et inférieur à un (1) dans la région du matériau le moins dense ; ce qui explique l'expansion du matériau le plus dense et la contraction du matériau le moins dense.

10) La contrainte dans la direction de la diffusion est approximativement nulle pour les couples de diffusion Au-Ag, Pt-Au, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti.

11) La contrainte estimée dans la direction normale à la diffusion est grande. Ces grandes contraintes normales induisent la distorsion et le fluage dans les couples de diffusion minces.

12) Le problème de la diffusion binaire peut être formulé aussi bien sur une base molaire que sur une base massique. Bien que les deux formulations sont valables, la formulation massique permet d'avoir plus d'éclaircissement sur le déplacement des repères, la déformation et la contrainte.

Une fois que le modèle du processus de diffusion binaire est mis en place, une méthode d'Inversion pour calculer les coefficients de diffusion à partir de profils de concentration a été développée. La méthode d'Inversion est obtenue en intégrant formellement deux fois l'équation (5-1) qui gouverne la concentration.

La méthode d'Inversion a été appliquée avec succès pour la détermination des coefficients de diffusion binaire en fonction de la composition pour les systèmes Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni et Zr-Ti.

La méthode d'Inversion donne des résultats similaires à la méthode de Boltzmann-Matano pour le couple Au-Ag car ce système possède une concentration molaire presque constante (indépendante de la composition). Ce résultat est attendu car la méthode de Boltzmann-Matano n'est exacte que pour des systèmes où la concentration molaire est constante.

Par contre, pour les systèmes Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni ou Zr-Ti, où la concentration molaire varie de 7 à 35 %, l'erreur relative entre les deux méthodes varie entre 12 et 45 % .

L'erreur est systématique car elle est le résultat d'un terme de transport par convection manquant dans la méthode de Boltzmann-Matano.

La méthode d'Inversion est plus générale car elle prend en considération la variation de la concentration molaire et donne ainsi de meilleurs résultats car elle prédit des valeurs de  $D^*$  très proches de celles publiées dans la littérature concernant la diffusivité des traceurs.

Le modèle de diffusion binaire développé ici représente un cas de base, sans réaction . Dans la deuxième partie de ce travail, on fera une extension de cette formulation pour étudier des systèmes avec réaction chimique.



EXTENSION DU MODÈLE DE

DIFFUSION AU

CAS RÉACTIONNEL

---

---

DEUXIEME PARTIE

---

---

\*\*\* CAS REACTIONNEL \*\*\*

---

---

---

---

## CHAPITRE VI

---

---

### FORMULATION DU MODELE REACTIONNEL

---

---

## VI FORMULATION DU MODELE REACTIONNEL

L'objectif de cette deuxième partie consiste en une extension du modèle de diffusion au cas réactionnel. En effet, dans le domaine de la technologie des couches minces, les études sur les réactions de métallisation (métal - métal) ou sur les siliciures ( métal de transition - silicium ) utilisées dans la fabrication des circuits électroniques n'ont pas cessé de progresser depuis les années 1970 [3], sans doute à cause des impératifs technologiques mais aussi de l'avènement des techniques d'analyses microscopiques.

Etant donné que la majorité de ces réactions sont contrôlées par la diffusion à travers la couche de produit, cinétiquement elles sont décrites par une loi parabolique,

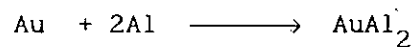
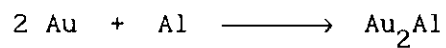
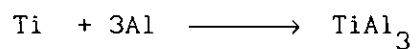
$$X_p^2 = k(T) t$$

$X_p$  étant l'épaisseur de la couche de produit,  $t$  est le temps de croissance de la couche et  $k(T)$  est une constante de vitesse souvent assimilée à un coefficient de diffusion que nous allons d'ailleurs tenter d'élucider.

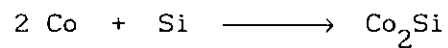
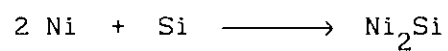
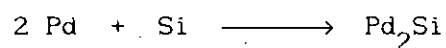
Notre objectif ne consiste pas uniquement à déterminer les profils de concentration, de vitesse, de déplacement, de déformation et de distribution des contraintes mais aussi de d'étudier les paramètres qui décrivent la croissance de la couche de produit.

L'interface ou plan réactionnel sera étudié en utilisant les bilans matière de saut développés par Slattery [23]. De même, l'étude du déplacement des repères nous donnera des informations sur l'espèce diffusante primaire et permettra d'élucider le mécanisme réactionnel.

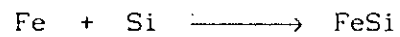
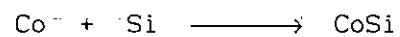
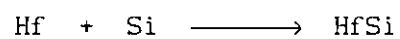
Le modèle de diffusion avec réaction sera appliqué aux réactions de métallisation suivantes,



aux siliciures riches en métal,



aux monosiliciures,



ainsi qu'aux disiliciures,



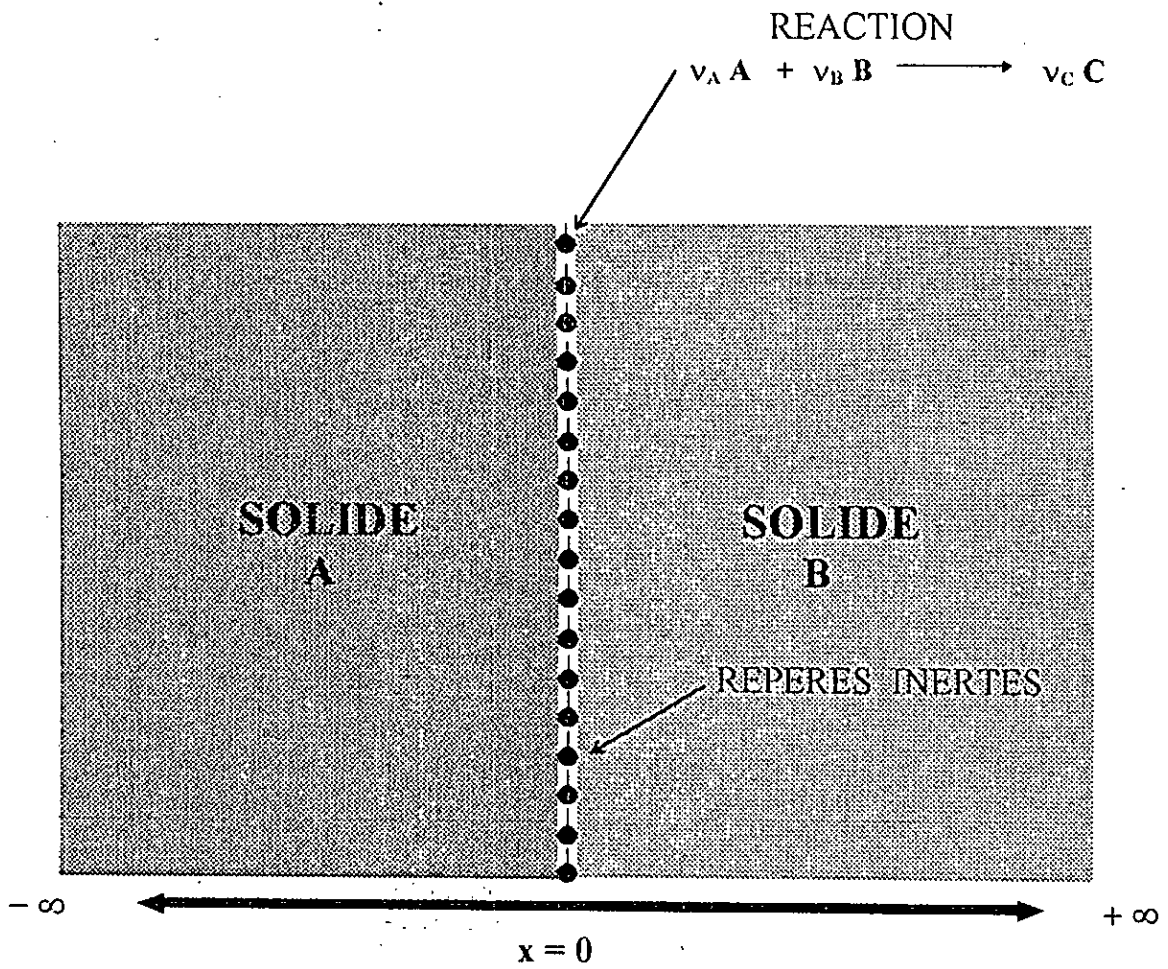
## 6-1 Définition du problème.

Nous approchons le problème de la réaction chimique et de la diffusion qui l'accompagne en analysant un système solide infini et à une dimension formé par deux échantillons de forme plane avec un système de référence où  $x$  est fixe dans l'espace avec zéro comme étant la position initiale de l'interface comme le montre la figure (6-1).

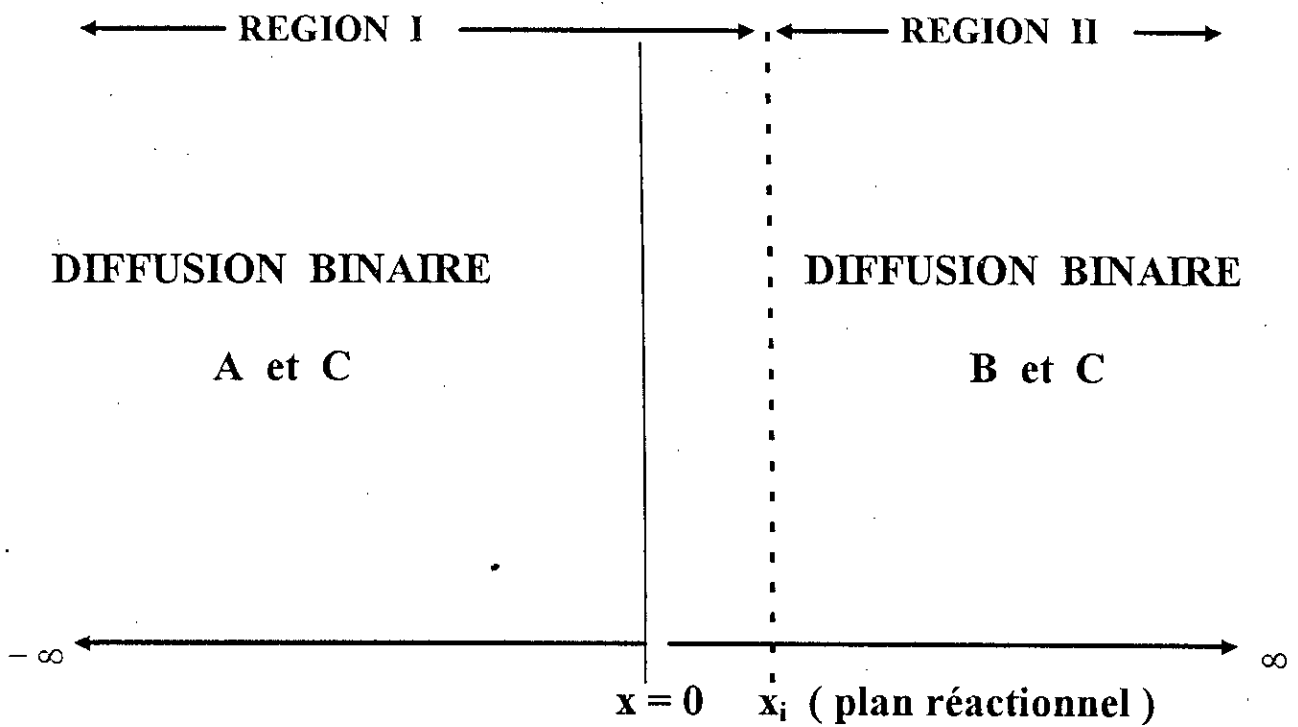
Les deux matériaux solides réagissent rapidement en donnant lieu à une fine couche de produit. L'interface ou plan réactionnel peut être considéré comme un plan singulier où la seule espèce présente est le produit C. Il s'ensuit que tout autre formation du produit C nécessite au préalable le transport de l'un ou des deux réactants à travers la couche de produit vers la zone de réaction, permettant ainsi la croissance de la couche du produit C au fur et à mesure de la consommation des réactants.

En général, le plan réactionnel  $x_1$  se déplace à cause des différences des masses volumiques et des diffusivités entre les réactants et le produit. La position du plan est donc fonction du temps; de sorte que  $x_1(0) = 0$ , constitue la position initiale de l'interface, comme le montre la figure (6-2).

On peut donc définir deux régions de diffusion binaire par la présence de deux paires miscibles A-C et B-C. De plus, si la réaction est instantanée et que le produit C diffuse à travers les réactants A et B on peut s'attendre à ce que les profils de concentration des réactants et du produit ressemblent à ceux de la figure (6-3). Dans cette figure  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3$  représentent les fractions massiques des constituants A, B et C respectivement.

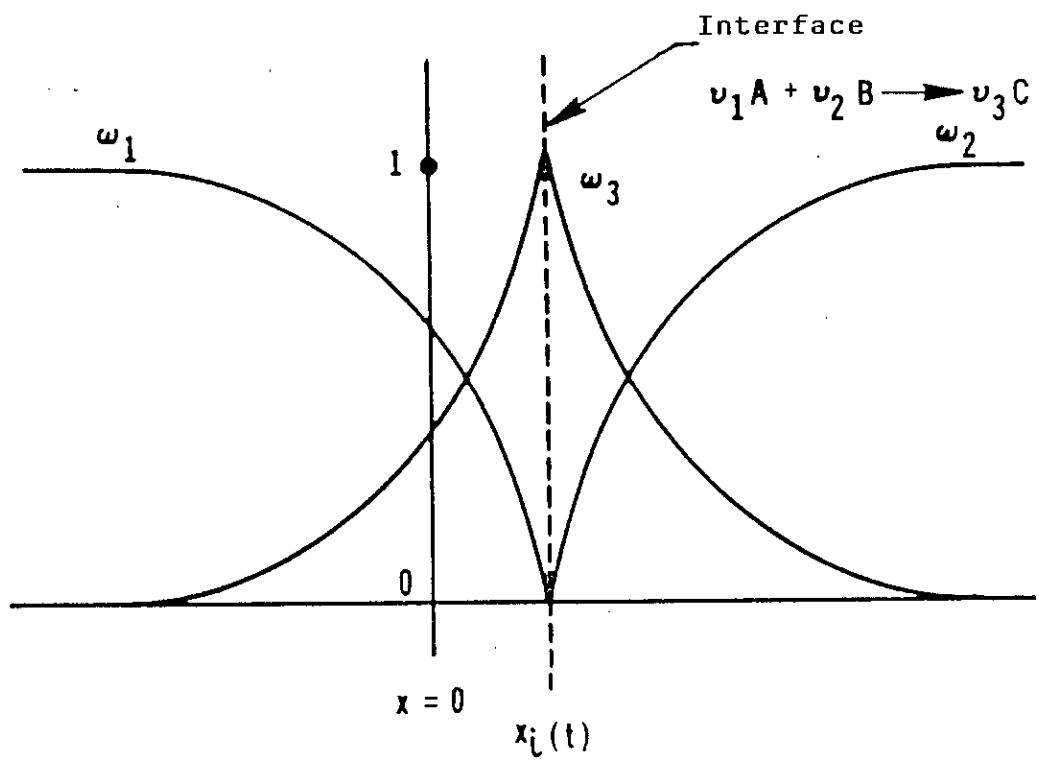


Figure(6-1): Configuration initiale des réactants et système de référence



Figure(6-2): Définition des régions de diffusion binaire et du plan réactionnel





Figure(6-3): Représentation schématique des profils de concentration et déplacement de l'interface.

## 6-2. Equations gouvernantes du processus réactionnel.

### 6-2-1. Concentration et vitesse.

En traitant le problème de diffusion et de réaction à une dimension, en appliquant la loi de Fick [24] pour le flux de diffusion pour les deux paires miscibles A-C et B-C formant les deux régions de la diffusion binaire de la figure (6-2) et en considérant que la masse volumique et la diffusivité sont des fonctions de la concentration uniquement, nous obtenons les équations gouvernantes suivantes analogues à celles développées au chapitre II pour le cas du processus de diffusion.

#### REGION I

( Diffusion binaire du réactant A et du produit C )

Fraction massique  $\omega$  du produit C :

$$\omega'' + (f_I + g_I) \omega'^2 + \frac{1}{D_I^*} (2\eta + H_I(\eta)) \omega' = 0 \quad (6-1)$$

Conditions aux limites :

$$\left. \begin{array}{l} \omega(-\infty) = 0 \\ \omega(\eta_i) = 1 \end{array} \right\} \quad (6-2)$$

où

$$\eta = \bar{x} / \sqrt{4 D_{-\infty}^I t} \quad (6-3)$$

$$D_I^* = \frac{D_I}{D_{-\infty}^I} \quad (6-4)$$

$$f_I = - \frac{1}{D_I} \frac{\partial D_I}{\partial \omega} \quad (6-5)$$

$$g_I = - \frac{1}{\rho_I} \frac{\partial \rho_I}{\partial \omega} \quad (6-6)$$

$$H_I(\eta) = \int_{-\infty}^{\eta} D_I^* g_I \left\{ \omega'' + (f_I + g_I) \omega'^2 \right\} d\xi \quad (6-7)$$

Vitesse massique moyenne :

$$V_I(\eta, t) = - 1/2 \sqrt{D_{-\infty}^I / t} \left\{ H_I(\eta) - I/J \right\} \quad (6-8)$$

Conditions aux limites :

$$- V_I(-\infty, t) = 1/2 \sqrt{D_{-\infty}^I / t} \quad I/J \quad (6-9)$$

- La vitesse est continue à l'interface

$$V_I(\eta_i, t) = V_{II}(\eta_i, t) \quad (6-10)$$

REGION II

( Diffusion binaire du réactant B et du produit C )

Fraction massique  $\omega$  du produit C :

$$\omega'' + (f_{II} + g_{II}) \omega'^2 + \frac{1}{D_{II}^*} (2\eta + H_{II}(\eta)) \omega' = 0 \quad (6-11)$$

Conditions aux limites :

$$\left. \begin{aligned} \omega(\eta_i) &= 1 \\ \omega(\infty) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-12)$$

où

$$D_{II}^* = \frac{D_{II}}{D_{-II}^I} \quad (6-13)$$

$$f_{II} = \frac{1}{D_{II}} \frac{\partial D_{II}}{\partial \omega} \quad (6-14)$$

$$g_{II} = \frac{1}{\rho_{II}} \frac{\partial \rho_{II}}{\partial \omega} \quad (6-15)$$

$$H_{II}(\eta) = H_I(\eta_i) + \int_{\eta_i}^{\eta} D_{II}^* g_{II} \left\{ \omega'' + (f_{II} + g_{II}) \omega'^2 \right\} d\xi \quad (6-16)$$

Vitesse massique moyenne :

$$V_{II}(\eta, t) = - 1/2 \sqrt{D_{-\infty}^I / t} \left\{ H_{II}(\eta) - I/J \right\} \quad (6-17)$$

où

$$I = \rho_{-\infty}^I \int_{-\infty}^{\infty} \rho^* \frac{d}{d\eta} \left\{ \eta + H(\eta) + 1/4 H^2(\eta) \right\} d\eta \quad (6-18)$$

$$J = \rho_{-\infty}^I \int_{-\infty}^{\infty} \rho^* d\eta \quad (6-19)$$

Dans les équations (6-18) et (6-19), les expressions à utiliser pour  $\rho^*$  en passant d'une région à une autre sont :

$$\rho_{II}^* = \frac{\rho^I(\eta)}{\rho_{-\infty}^I} \quad (6-20)$$

$$\rho_{II}^* = \frac{\rho^{II}(\eta)}{\rho_{-\infty}^I} \quad (6-21)$$

Ayant déterminé les équations qui gouvernent les profils de la fraction massique  $\omega$  du produit C et celui de la vitesse dans chaque région de diffusion binaire, et afin de pouvoir les résoudre numériquement nous devons déterminer une équation qui gouverne le mouvement de l'interface ou du front réactionnel.

## 6-2-2. Déplacement de l'interface ou du front réactionnel.

Généralement, l'interface ou front réactionnel peut se déplacer à cause des différences des masses volumiques et des diffusivités entre les réactants et le produit. Pour qu'une réaction instantanée puisse se dérouler entre les deux espèces réagissantes, il doit y avoir un plan, le front réactionnel ou interface, où les flux de matière sont déterminés par la stoechiométrie de la réaction chimique et les coefficients de diffusion dans chaque phase.

Afin de décrire le déplacement du front réactionnel en fonction du temps, nous devons le localiser à un instant particulier relativement à une position de référence, telle que  $x_1(0) = 0$  comme le montre la figure (6-3).

Pour dériver l'équation qui gouverne la position du front réactionnel, nous utilisons les bilans matière de saut à l'interface entre les phases séparant la région I de la région II. Nous traitons l'interface ou front réactionnel comme un plan singulier.

Slattery [23] donne une équation générale pour le transport à l'interface entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . L'application de cette équation au transport du réactant A au voisinage de l'interface s'écrit (voir Appendice G):

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = R_A - \nabla_{\sigma} \cdot \tilde{J}_{A\sigma} + \left[ \rho_A (\tilde{V}_A - U) \cdot \tilde{n}_{\alpha\beta} + \tilde{J}_A \cdot \tilde{n}_{\alpha\beta} \right] \quad (6-22)$$

avec

$$\tilde{J}_{A\sigma} = - D_{A\sigma} \nabla_{\sigma} \rho_A \quad (D_{A\sigma} \text{ est le coefficient de diffusion de surface})$$

et

$$\tilde{J}_A = - D_{AB} \tilde{\nabla} \rho_A \quad ( D_{AB} \text{ est le coefficient de diffusion binaire } )$$

En négligeant les effets de tension interfaciale, l'équation de bilan massique de saut du réactant A (6-22) se réduit à:

$$\left[ \rho_A (\tilde{V}_A - \tilde{U}) \cdot \tilde{n}_{\alpha\beta} + \tilde{J}_A \cdot \tilde{n}_{\alpha\beta} \right] + R_A = 0 \quad (6-23)$$

Le terme entre crochets est le flux de matière entrant à l'interface par convection et par diffusion et  $R_A$  étant la vitesse de la réaction qui se déroule à l'interface.

En appliquant ceci à notre système (figure (6-3)) avec les phases  $\alpha$  et  $\beta$  représentant les régions I et II, l'équation (6-23) prend la forme suivante :

$$\rho_I^A (\tilde{V}_I - \tilde{U}) \cdot \tilde{n}^I + \tilde{J}_{IX}^A \cdot \tilde{n}^I = -R_A \quad (6-24)$$

$\tilde{V}$  : Vitesse massique moyenne

$\tilde{U}$  : Vitesse arbitraire de l'interface

$\tilde{J}_{IX}^A$  : Composante x du flux de diffusion massique

$R_A$  : Vitesse de réaction à l'interface

D'une manière similaire le bilan matière de saut du réactant B s'écrit

$$\rho_{II}^B (\tilde{V}_{II} - \tilde{U}) \cdot \tilde{n}^{II} + \tilde{J}_{IIX}^B \cdot \tilde{n}^{II} = -R_B \quad (6-25)$$

On peut choisir un vecteur de base  $\tilde{i}$  le long de la direction  $x$  tel que

$$\tilde{n}^I = -\tilde{i}$$

$$\tilde{n}^{II} = \tilde{i}$$

de sorte que les bilans matière de saut pour les réactants A et B s'écrivent :

$$-\rho_I^A (V_I - U) - J_{IX}^A = -R_A \quad (6-26)$$

$$\rho_{II}^B (V_{II} - U) + J_{IIX}^B = -R_B \quad (6-27)$$

En divisant (6-26) par (6-27) et en définissant :

$$\frac{R_A}{R_B} = \mathcal{A} = \frac{\nu_1 M_1}{\nu_2 M_2} \quad (6-28)$$

on obtient :

$$-\rho_I^A (V_I - U) - J_{IX}^A = \mathcal{A} \rho_{II}^B (V_{II} - U) + \mathcal{A} J_{IIX}^B \quad (6-29)$$

Pour une réaction instantanée il y'a une déplétion des réactants A et B au niveau du front réactionnel de sorte que :

$$\rho_I^A = \rho_{II}^B = 0 \quad (6-30)$$

Il s'ensuit que l'équation (6-29) se réduit à :



$$J_{IX}^A = - \mathcal{A} J_{IIX}^B \quad \text{à } x = x_i \quad (6-31)$$

Ce qui montre que les flux massiques de diffusion à l'interface sont directement liés au rapport  $\mathcal{A}$  des masses réagissantes et donc à la stoechiométrie de la réaction chimique.

Pour un système binaire la somme des flux massiques de diffusion est égale à zéro ; d'où.

$$J_{IX}^A = - J_{IX}^C \quad \text{dans la région I} \quad (6-32)$$

$$J_{IIX}^B = - J_{IIX}^C \quad \text{dans la région II} \quad (6-33)$$

et l'équation (6-31) devient :

$$J_{IX}^C = - \mathcal{A} J_{IIX}^C \quad (6-34)$$

En utilisant la loi de Fick [32], l'équation (6-34) prend la forme suivante :

$$\rho_I^C D_1^i \left. \frac{\partial \omega}{\partial x} \right|_I = - \mathcal{A} \rho_{II}^C D_{II}^i \left. \frac{\partial \omega}{\partial x} \right|_{II} \quad \text{à } x = x_i \quad (6-35)$$

En utilisant la transformée de variable ,

$$\eta = \bar{x} / \sqrt{4 D_{-\infty}^I t} \quad (6-3)$$

on obtient :

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \frac{1}{\sqrt{4 D_{-\infty}^I t}} \quad (6-36)$$

et en notant aussi que :

$$\rho_I^C = \rho_{II}^C$$

à cause de la déplétion de A et de B au front réactionnel.

Dans ces conditions, nous obtenons l'équation qui gouverne la position de l'interface,

$$\left. \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right|_I = -A \frac{D_{II}^i}{D_I^i} \left. \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right|_{II} \quad \text{à } \eta = \eta_i \quad (6-37)$$

où  $D_{II}^i$  et  $D_I^i$  représentent les coefficients de diffusion binaire du produit évalués au front réactionnel et  $A$  représente la stoechiométrie de la réaction chimique.

Cette équation qui gouverne la position de l'interface montre que le rapport des gradients de concentration est déterminé par les coefficients de diffusion à proximité de l'interface et la stoechiométrie des réactants.

Il est à noter que l'équation qui gouverne le mouvement de l'interface a été dérivé en utilisant uniquement les bilans matière de saut des réactants A et B. Le bilan matière de saut du produit C peut

maintenant être utilisé pour démontrer la consistance des résultats obtenus, et peut être écrit de la façon suivante :

$$\rho_I^C (V_I - U) \cdot n^I + J_{IX}^C \cdot n^I - \rho_{II}^C (V_{II} - U) \cdot n^I - J_{IIX}^C \cdot n^I + R_C = 0 \quad (6-37)$$

En utilisant

$$n^I = -1$$

de sorte que :

$$\rho_I^C (V_I - U) + J_{IX}^C - \rho_{II}^C (V_{II} - U) - J_{IIX}^C = R_C \quad (6-38)$$

En considérant que la vitesse est continue à l'interface,

$$V_I = V_{II} \quad (6-39)$$

et en notant que ,

$$\rho_I^C = \rho_{II}^C$$

pour une réaction chimique instantanée; dans ces conditions l'équation (6-38) se réduit à :

$$J_{IX}^C - J_{IIX}^C = R_C \quad \text{à } x = x_i \quad (6-40)$$

En substituant les équations (6-32) et (6-33) dans (6-40) il vient :

$$- J_{IX}^A + J_{IIX}^B = R_C \quad (6-41)$$

et à partir des équations (6-26) et (6-27) on obtient :

$$R_A + R_B = R_C \quad (6-42)$$

On peut donc conclure que le bilan matière de saut du produit C est en conformité avec les bilans matière de saut des réactants A et B.

### 6-2-3 Définition des paramètres

Pour résoudre numériquement les équations qui gouvernent la fraction massique (6-1) et (6-11), celles de la vitesse massique moyenne (6-9) et (6-17), ainsi que celle qui gouverne la position ou le mouvement du front réactionnel (6-37), les fonctions  $f(\omega)$ ,  $g(\omega)$ ,  $\rho^*(\omega)$  et  $D^*(\omega)$  doivent être connues. On supposera une variation linéaire de la masse volumique et de la diffusivité avec la concentration.

$$\rho^I(\omega) = (\rho_i^I - \rho_{-\infty}^I) \omega + \rho_{-\infty}^I \quad (6-43)$$

$$\rho^{II}(\omega) = (\rho_i^{II} - \rho_{\infty}^{II}) \omega + \rho_{\infty}^{II} \quad (6-44)$$

$$D^I(\omega) = (D_i^I - D_{-\infty}^I) \omega + D_{-\infty}^I \quad (6-45)$$

$$D^{II}(\omega) = (D_i^{II} - D_{\infty}^{II}) \omega + D_{\infty}^{II} \quad (6-46)$$

Le tableau (6-1) résume les différentes fonctions  $f(\omega)$ ,  $g(\omega)$ ,  $\rho^*(\omega)$  et  $D^*(\omega)$  dans chaque région. Les différents paramètres du modèle sont :

$$S1 = \rho_i^I / \rho_{-\infty}^I \quad (6-47)$$

$$S2 = D_i^I / D_{-\infty}^I \quad (6-48)$$

$$S3 = \rho_i^{II} / \rho_{-\infty}^I \quad (6-49)$$

$$S4 = \rho_{\infty}^{II} / \rho_{-\infty}^I \quad (6-50)$$

$$S5 = D_i^{II} / D_{-\infty}^I \quad (6-51)$$

$$S6 = D_{\infty}^{II} / D_{-\infty}^I \quad (6-52)$$

$$A = \frac{\nu_1 M_1}{\nu_2 M_2} \quad (6-28)$$

Les indices  $i$  et  $\pm \infty$  signifient que la propriété en question est évaluée à l'interface et aux deux extrémités de l'échantillon. Les exposants I et II représentent les régions I et II. Il est à remarquer que  $S1 = S3$ , et de ce fait, il existe donc six paramètres pour ce modèle réactionnel.

Tableau(6-1): Définition des fonctions  $f$ ,  $g$ ,  $\rho^*$  et  $D^*$  en fonction de la concentration

Région I	Région II
$g_I(\omega) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} = \frac{(S1 - 1)}{(S1 - 1)\omega + 1}$	$g_{II}(\omega) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \omega} = \frac{(S3 - S4)}{(S3 - S4)\omega + S4}$
$f_I(\omega) = \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \omega} = \frac{(S2 - 1)}{(S2 - 1)\omega + 1}$	$f_{II}(\omega) = \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \omega} = \frac{(S5 - S6)}{(S5 - S6)\omega + S6}$
$\rho_I^*(\omega) = \frac{\rho^I(\omega)}{\rho_{-\infty}^I} = (S1 - 1)\omega + 1$	$\rho_{II}^*(\omega) = \frac{\rho^{II}(\omega)}{\rho_{-\infty}^I} = (S3 - S4)\omega + S4$
$D_I^*(\omega) = \frac{D^I(\omega)}{D_{-\infty}^I} = (S2 - 1)\omega + 1$	$D_{II}^*(\omega) = \frac{D^{II}(\omega)}{D_{-\infty}^I} = (S5 - S6)\omega + S6$

#### 6-2-4. Déplacement des repères.

D'une manière similaire à celle du processus de diffusion, et à partir de la composante  $x$  du vecteur de déplacement nous obtenons l'équation qui gouverne le transport du déplacement d'un point matériel,

$$\left\{ \eta + \frac{H(\eta)}{2} \right\} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_t - 2 t \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_\eta = \sqrt{D_{-\infty}^I} t \left\{ H(\eta) - \frac{1}{J} \right\} \quad (6-53)$$

et l'équation qui définit le point singulier,

$$2 \eta_s + H(\eta_s) = 0 \quad (6-54)$$

ainsi que les conditions aux limites suivantes :

$$U(-\infty, t) = \sqrt{D_{-\infty}^I} t \quad 1/J \quad (6-55)$$

$$U(\infty, t) = -\sqrt{D_{-\infty}^I} t \left\{ H(\infty) - 1/J \right\} \quad (6-56)$$

La résolution de l'équation (6-53) à l'aide de la méthode des caractéristiques de Hildebrand [27] donne le déplacement de part et d'autre du point singulier,

$\eta < \eta_s$  :

$$U_-(\eta, t) = -\sqrt{D_{-\infty}^I} t \left\{ H(\eta) - 1/J - \left\{ 2\eta + H(\eta) \right\} \left( 1 - \frac{\rho(\eta)}{\rho_{-\infty}^I} \right) \right\} \quad (6-57)$$

$\eta > \eta_S :$

$$U_+(\eta, t) = -\sqrt{D_{-\infty}^I} t \left\{ H(\eta) - 1/J + \left\{ 2\eta + H(\eta) \right\} \left( \frac{\rho(\eta)}{\rho_{\infty}^{II}} - 1 \right) \right\} \quad (6-58)$$

Au point singulier les deux expressions pour le déplacement tendent vers une même valeur, il s'ensuit que le déplacement est continu mais les gradients du déplacement sont discontinus au point singulier comme le montrent les expressions suivantes :

$$\left( \frac{\partial U_-}{\partial \eta} \right)_t = \sqrt{4 D_{-\infty}^I} t \left\{ 1 - \frac{\rho(\eta)}{\rho_{-\infty}^I} \right\} \quad (6-59)$$

$$\left( \frac{\partial U_+}{\partial \eta} \right)_t = \sqrt{4 D_{-\infty}^I} t \left\{ 1 - \frac{\rho(\eta)}{\rho_{\infty}^{II}} \right\} \quad (6-60)$$

A partir de l'une des expressions du déplacement (6-57) ou (6-58), de la définition du déplacement d'un point matériel et sachant que les repères sont initialement placés à l'interface d'origine, on obtient aisément l'équation suivante qui gouverne le déplacement des repères

$$2 \eta_m + H(\eta_m) = 0 \quad (6-61)$$



qui est identique à l'équation qui définit le point singulier,

$$2 \eta_s + H(\eta_s) = 0 \quad (6-54)$$

On peut donc conclure que la position des repères coïncident avec la position du point singulier .

L'équation (6-61) peut être réécrite de la façon suivante :

$$\eta_m = - 1/2 H(\eta_m) \quad (6-62)$$

ou

$$\bar{x}_m = - H(\eta_m) \sqrt{D_{-\infty}^I t} \quad (6-63)$$

Ceci explique que les repères se déplacent avec la racine carrée du temps. L'équation (6-63) montre aussi que la réaction chimique est contrôlée par la diffusion des deux réactants dans le produit.

6-2-5. Simulation des résultats du processus réactionnel  
 ( concentration - vitesse - déplacement - repères )

Les équations (6-1) et (6-11) réécrivent ci dessous,

$$\omega'' + (f_I + g_I) \omega'^2 + \frac{1}{D_I^*} (2\eta + H_I(\eta)) \omega' = 0 \quad (6-1)$$

$$\omega'' + (f_{II} + g_{II}) \omega'^2 + \frac{1}{D_{II}^*} (2\eta + H_{II}(\eta)) \omega' = 0 \quad (6-11)$$

avec les conditions aux limites,

$$\omega(-\infty) = 0$$

$$\omega(\eta_i) = 1$$

$$\omega(\infty) = 0$$

sont résolues numériquement à l'aide de la méthode des différences finies dont le schéma numérique est exposé dans l'Appendice D.

L'équation qui gouverne le mouvement de l'interface est résolue numériquement à l'aide de la méthode de Newton - Raphson [53].

$$\frac{(\partial\omega/\partial\eta)_I}{(\partial\omega/\partial\eta)_{II}} + \frac{\nu_1 M_1}{\nu_2 M_2} \frac{D_i^{II}}{D_i^I} = 0 \quad (6-64)$$

Les résultats de la simulation avec les paramètres suivants :

$$S1 = \rho_i^I / \rho_{-\infty}^I = 0,75$$

$$S2 = D_i^I / D_{-\infty}^I = 1$$

$$S3 = \rho_i^{II} / \rho_{-\infty}^I = 0,75$$

$$S4 = \rho_{\infty}^{II} / \rho_{-\infty}^I = 0,5$$

$$S5 = D_i^{II} / D_{-\infty}^I = 1$$

$$S6 = D_{\infty}^{II} / D_{-\infty}^I = 1$$

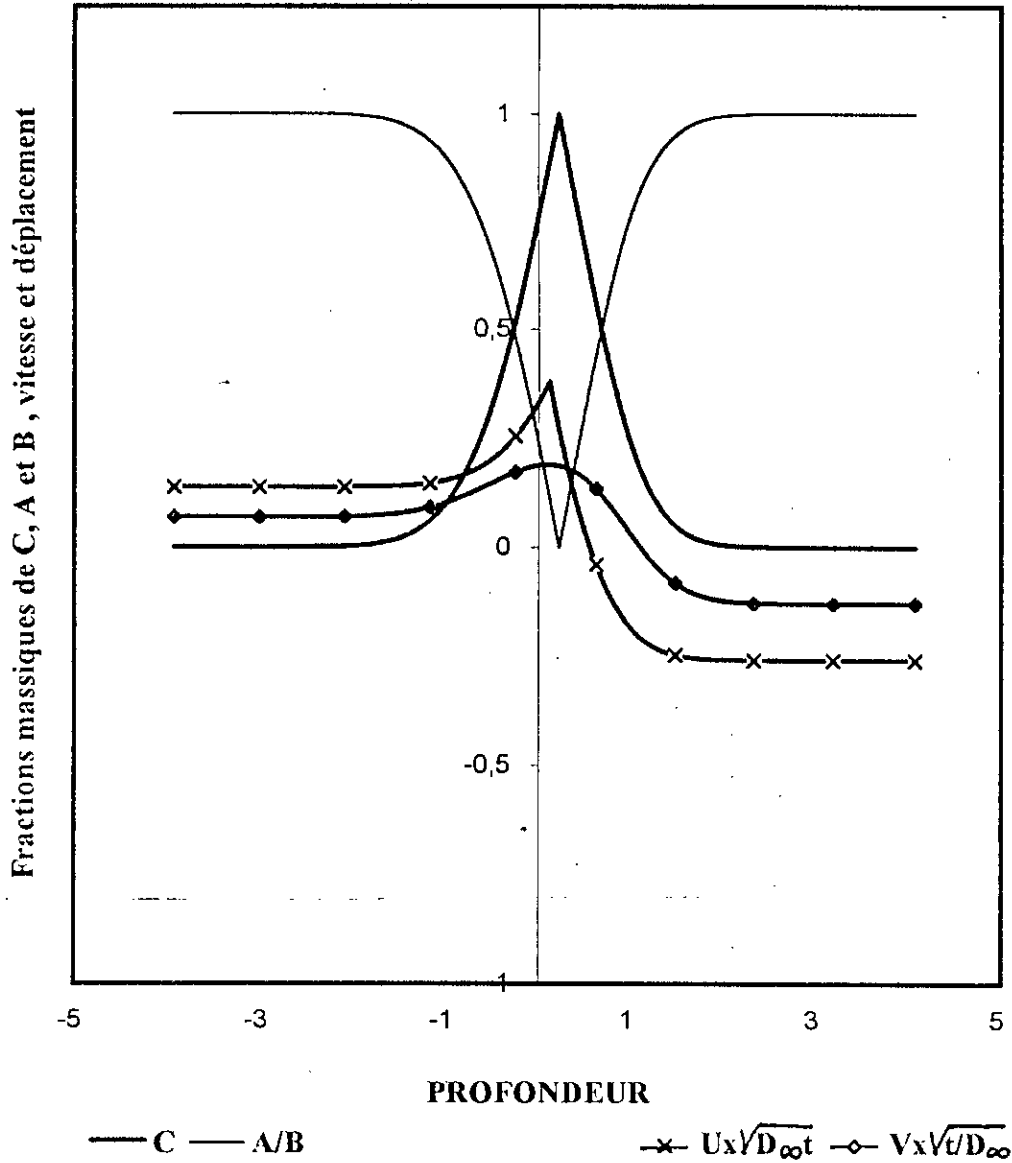
$$A = \frac{\nu_1 M_1}{\nu_2 M_2} = 1$$

sont montrés dans la figure (6-4). Les résultats concernent les profils des fractions massiques du produit et des réactants; de la vitesse et du déplacement. Les profils de la vitesse et du déplacement sont similaires à ceux obtenus pour le processus de diffusion, quant au profil de concentration il montre la déplétion des réactants au niveau du front réactionnel là où la fraction massique du produit est égale à 1 . L'interface ou front réactionnel se trouve au niveau de la région la moins dense à cause des différences de masse volumique entre les deux réactants A et B.

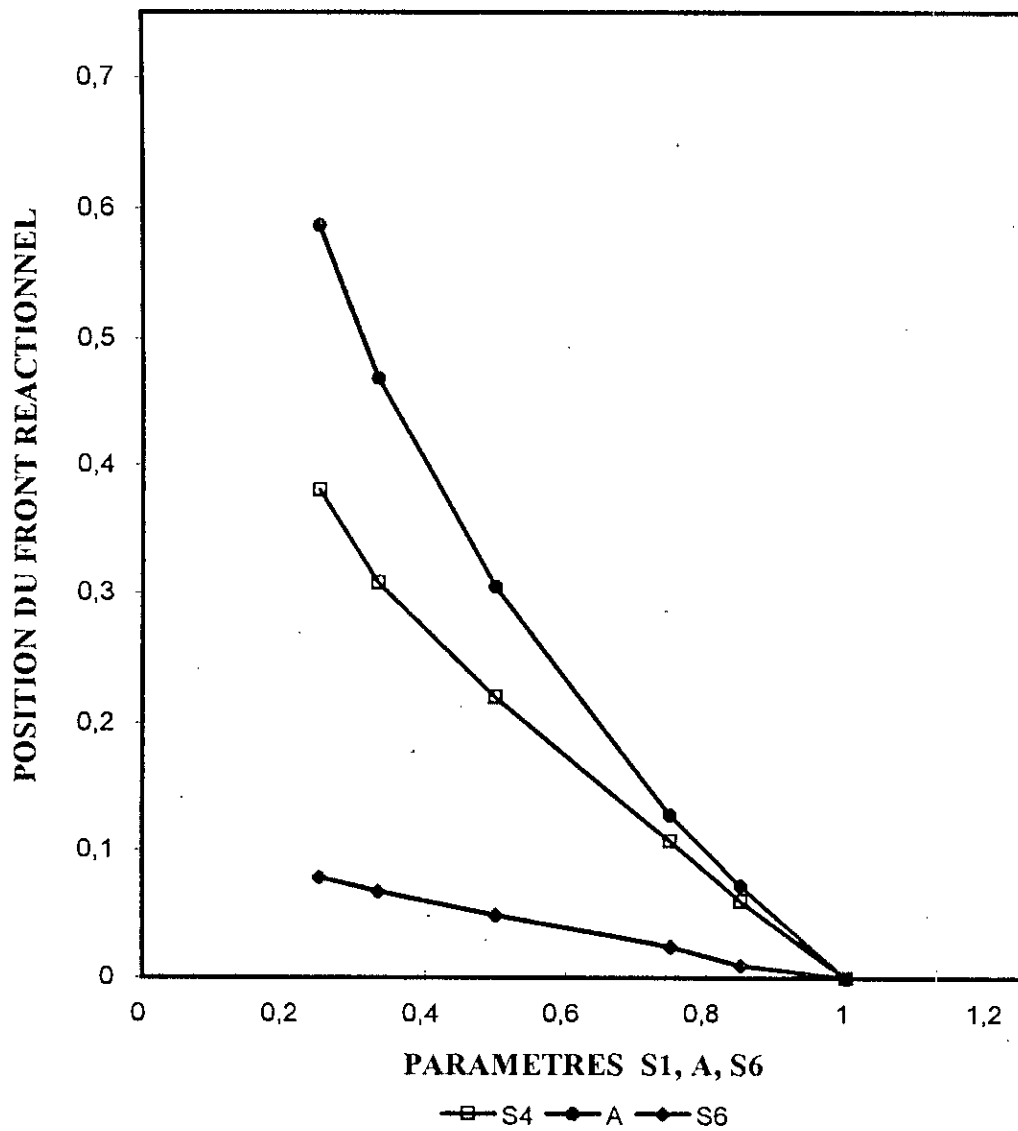
Les figures (6-5) et (6-6) représentent les effets de la masse volumique, de la diffusivité et de la stoechiométrie sur les déplacements de l'interface et des repères.

On peut donc conclure que la stoechiométrie de la réaction chimique et la variation de la masse volumique gouvernent respectivement le déplacement de l'interface et celui des repères. La diffusivité quant à elle à une faible influence.

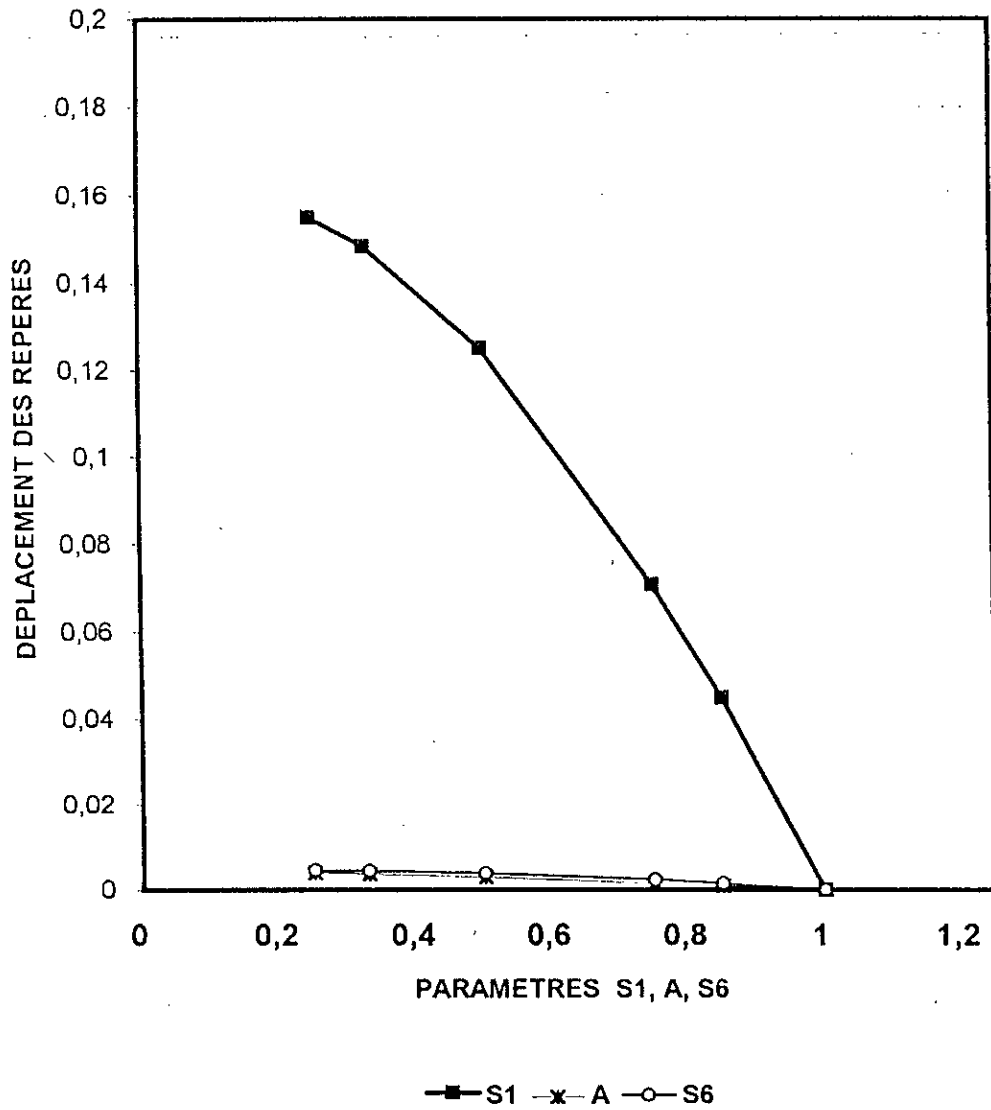
**Figure(6-4): Profils des fractions massiques du produit et des réactants, de la vitesse et du déplacement**  
 $S_1=S_3=0,75$  ,  $S_4=0,5$  ,  $S_2=S_5=S_6=1$  ,  $A=1$



Figure(6-5): Effet des paramètres de masse volumique, de diffusivité et de stoechiométrie sur le mouvement du front réactionnel



Figure(6-6): Effet des paramètres de masse volumique, de diffusivité et de stoechiométrie sur le déplacement des repères



## 6-2-6 Déformation et distribution des contraintes

Les expressions qui gouvernent la déformation Eulerienne, l'allongement et la contrainte dans la direction de la diffusion sont:

### Déformation Eulerienne

$\eta < \eta_S$  :

$$E_{-}^{*}(\eta) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left[ \frac{\rho(\eta)}{\rho_{-\infty}^I} \right]^2 \right\} \quad (6-65)$$

$\eta > \eta_S$  :

$$E_{+}^{*}(\eta) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left[ \frac{\rho(\eta)}{\rho_{\infty}^{II}} \right]^2 \right\} \quad (6-66)$$

### Allongement

$\eta < \eta_S$  :

$$\lambda_{-}(\eta) = \frac{\rho_{-\infty}^I}{\rho(\eta)} \quad (6-67)$$

$\eta > \eta_S$  :

$$\lambda_+(\eta) = \frac{\rho_{\infty}^{II}}{\rho(\eta)} \quad (6-68)$$

Contrainte dans la direction de la diffusion

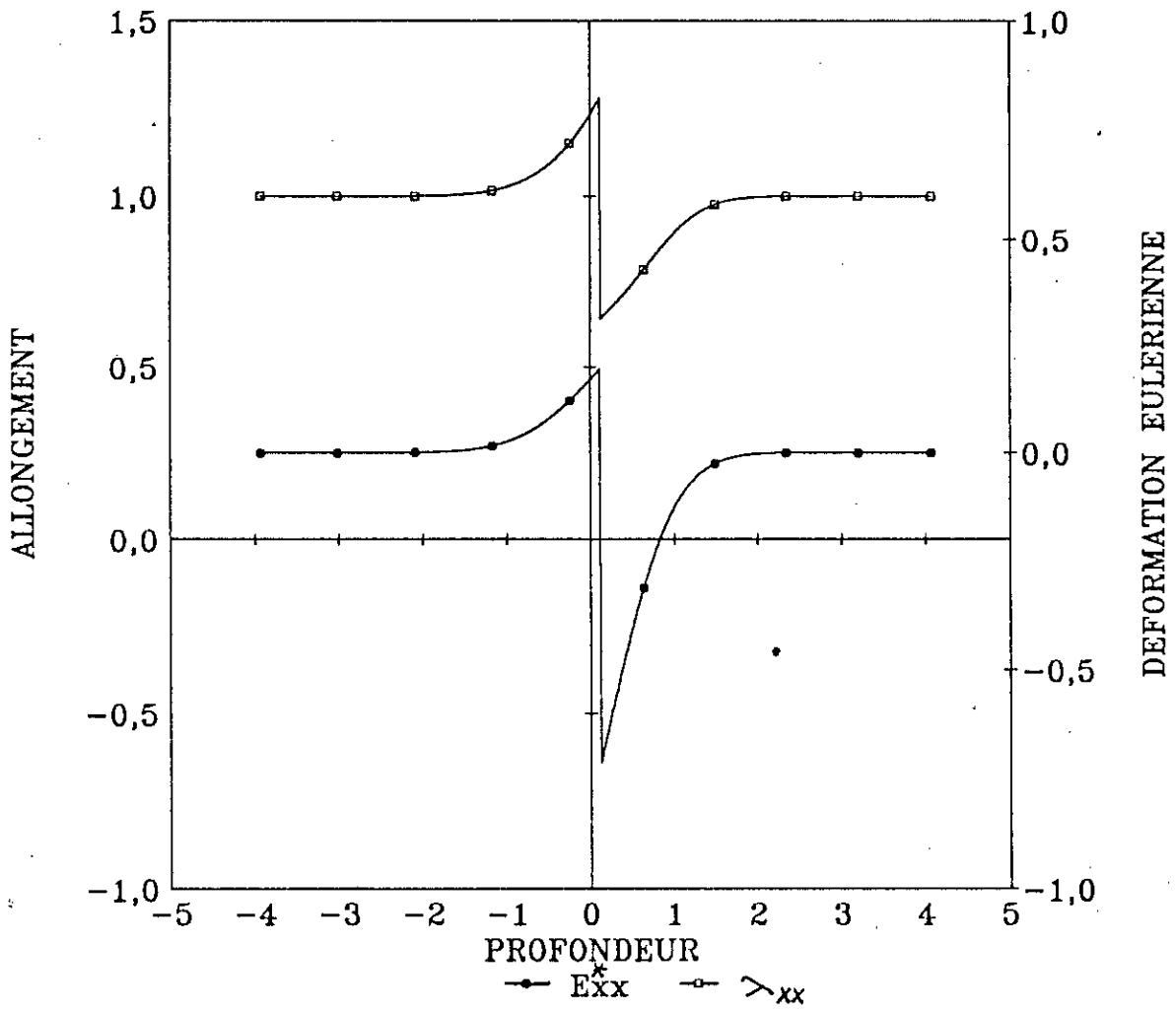
$$T_{xx}(\eta, t) = \frac{\rho_{-\infty}^I D_{-\infty}^I}{2 t} \left\{ \int_{-\infty}^{\eta} \rho^* \frac{d}{d\eta} \left\{ \eta + H(\eta) + 1/4 H^2(\eta) \right\} d\xi - \right. \\ \left. \frac{I}{J} \int_{-\infty}^{\eta} \rho^* d\xi \right\} \quad (6-69)$$

La simulation des résultats est montrée dans les figures (6-7) et (6-8). Dans la figure (6-7), les profils de déformation Eulerienne et de l'allongement indiquent que la région I est en expansion et la région II est en contraction. L'ordre de grandeur de la déformation Eulerienne indique qu'au cours de la réaction, la déformation qui se manifeste peut être le siège de contraintes internes non négligeables pouvant expliquer la formation des cavités observées expérimentalement.

Dans la figure (6-8), la contrainte dans la direction de la diffusion est faible et ce à cause de la vitesse qui est très faible. Cette contrainte constitue la force nécessaire permettant l'accélération de la masse au cours du processus de diffusion.

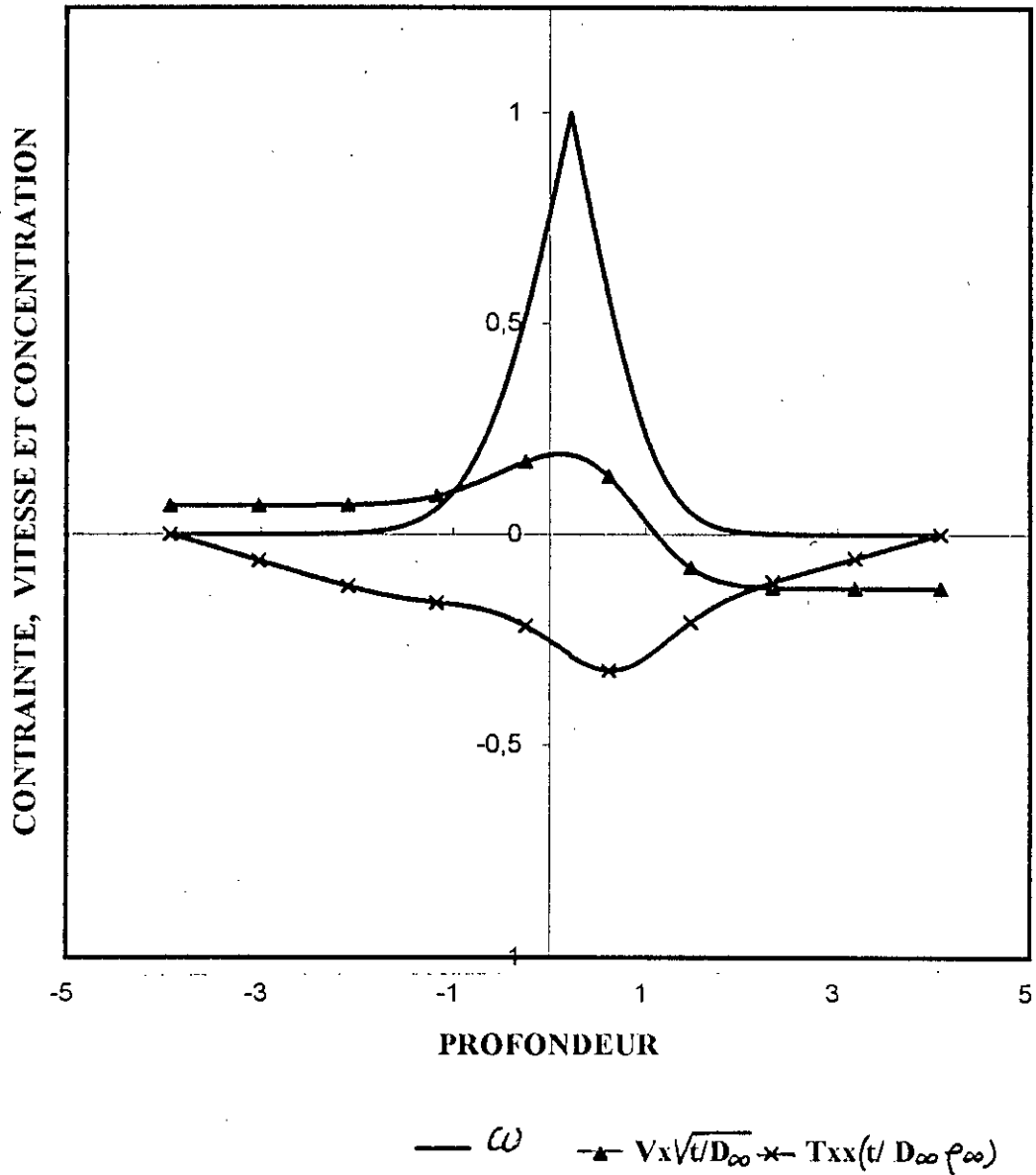


PARAMETRES  
 $S1=S3=0,75$  ,  $S4=0,5$  ,  $S2=S5=S6=A=1$



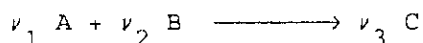
Figure(6-7): Profils de déformation Eulerienne et d'allongement

Figure(6-8): Profils de la contrainte, de la vitesse et de la concentration en fonction de la profondeur  
 $S_1=S_3=0,75$  , $S_4=0,5$  , $S_2=S_5=S_6=A=1$



### 6-3. Investigation de la Cinétique de croissance de la couche de produit dans les réactions à l'état solide.

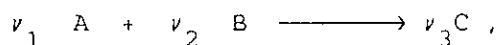
La caractéristique générale des réactions solide - solide du type,



est la fine couche de produit qui se forme initialement dès la mise en contact des deux réactants et la continuation de l'interaction va dépendre de la vitesse de diffusion par laquelle les réactants peuvent traverser cette couche de produit. Le déplacement des réactants à travers la couche de produit permet à la réaction de progresser et à la couche de produit de croître au fur et à mesure de la consommation des réactants.

Le mode de croissance de la couche du produit C dépend de la diffusion des réactants A et B à travers cette couche; ainsi les gradients de concentration constituent la force motrice du système. Dans le cas particulier, où A peut diffuser à travers C et B ne peut pas, A pénètre la couche C à l'interface A/C, diffuse à travers C, et se combine avec B à l'interface C/B. Ainsi, la croissance de la couche prendra place du côté de B où la réaction s'effectue. Maintenant, si A et B peuvent diffuser tous les deux à travers la couche C, la combinaison ou l'interaction à l'intérieur de la couche elle même et la croissance de cette dernière s'effectuera par la consommation progressive des deux masses réagissantes adjacentes.

Pour les interactions solide - solide du type:

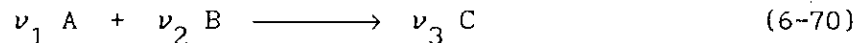


la diminution de la vitesse de la réaction est une conséquence de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de produit au cours de la progression de la réaction. La loi cinétique obéit par ce type de réaction est une loi parabolique [3].

Notre but est d'une part de dériver cette loi parabolique pour des variations arbitraires de la masse volumique, de la diffusivité et de la stoechiométrie et d'autre part d'étudier les paramètres qui décrivent la croissance de la couche de produit afin de comprendre le mécanisme.

### 6-3-1 Dérivation de la loi parabolique

Considérons la réaction solide - solide suivante :



qui est instantanée de sorte que la réaction entre A et B donne le produit C.

Nous définissons l'avancement de la réaction  $\alpha$  comme le rapport entre la quantité du produit C formé  $m_p$  et la quantité totale possible  $m_0$ .

$$\alpha = \frac{m_p}{m_0} \quad (6-71)$$

où la quantité totale théoriquement possible est la somme des masses initiales de A et de B,

$$m_0 = m_A + m_B \quad (6-72)$$

A partir de l'avancement de la réaction qui évolue selon la relation :

$$\frac{n_A}{\nu_1} = \frac{n_B}{\nu_2} = \frac{n_C}{\nu_3} \quad (6-73)$$

où  $n_A$ ,  $n_B$ , et  $n_C$  sont les nombres de moles de A, B et C à chaque instant  $t$ , et de la relation de conservation de masse du système réactionnel décrite par :

$$\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \nu_3 M_3 = 0 \quad (6-74)$$

on obtient l'expression suivante pour  $m_0$ ,

$$m_0 = - \frac{\nu_3 M_3}{\nu_1 M_1} m_A \quad (6-75)$$

En définissant :

$$\beta = - \frac{\nu_3 M_3}{\nu_1 M_1} = \left\{ 1 + \frac{\nu_2 M_2}{\nu_1 M_1} \right\} = \left\{ 1 + \frac{1}{A} \right\} = \left\{ \frac{A + 1}{A} \right\} \quad (6-76)$$

et :

$$m_A = \rho_A l_A A_i \quad (6-77)$$

avec

- $\rho_A$  : masse volumique du réactant A
- $l_A$  : l'épaisseur initiale du réactant A
- $A_i$  : l'aire interfaciale

l'expression de  $m_0$  devient :

$$m_0 = \left( \rho_A l_A A_i \right) \beta \quad (6-78)$$

La quantité du produit formé peut être définie de la manière suivante:

$$m_p = A_i \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) \omega(x) dx \quad (6-79)$$

$A_i$  est l'aire interfaciale

$\rho$  est la masse volumique du produit

$\omega$  est la fraction massique du produit

En utilisant la transformée de variable  $\eta$  donnée par l'équation (6-2), on obtient:

$$m_p = A_i \sqrt{4 D_{-\infty}^I t} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\eta) \omega(\eta) d\eta \quad (6-80)$$

En utilisant maintenant la masse volumique adimensionnelle du tableau (6-1),

$$\rho^*(\eta) = \frac{\rho(\eta)}{\rho_{-\infty}^I} = \frac{\rho(\eta)}{\rho_A} \quad (6-81)$$

et en définissant,

$$C = \int_{-\infty}^{\infty} \rho^*(\eta) \omega(\eta) d\eta \quad (6-82)$$

on obtient,

$$m_p = A_i \rho_{-\infty}^I C \sqrt{4 D_{-\infty}^I t} \quad (6-83)$$

qui montre que la quantité de produit formé est une fonction de la racine carrée du temps.

La vitesse de formation du produit C est obtenue en prenant la dérivée par rapport au temps de l'équation (6-83),

$$\frac{d m_p}{d t} = \frac{2 A_i \rho_{-\infty}^I D_{-\infty}^I C}{\sqrt{4 D_{-\infty}^I t}} \quad (6-84)$$

qui peut être réarrangée en éliminant le terme contenant la racine carrée à l'aide de l'équation (6-83),

$$\frac{d m_p}{d t} = \frac{2 (A_i \rho_{-\infty}^I)^2 D_{-\infty}^I C}{m_p} \quad (6-85)$$

Ce résultat montre bien que la vitesse de formation du produit diminue avec la quantité de produit formé.

De part la définition de l'avancement de la réaction, on peut écrire :

$$\alpha = \frac{m_p}{m_0} = \frac{m_p}{(\rho_A l_A A_i) \beta} \quad (6-86)$$

En substituant  $m_p$  de l'expression ci-dessus dans l'équation (6-85), il vient :

$$\alpha \frac{d \alpha}{d t} = \frac{2 D_{-\infty}^I}{(l_A)^2} \left( \frac{C}{\beta} \right)^2 \quad (6-87)$$

Etant donné que le terme  $(C/\beta)$  est sans dimensions, le terme de droite de l'équation (6-87) possède les unités de l'inverse du temps. Il s'ensuit que ce terme représente une constante de vitesse "apparente" de la réaction ; et qui s'écrit :

$$k_A = \frac{2 D_{-\infty}^I}{(l_A)^2} \left( \frac{C}{\beta} \right)^2 \quad (6-88)$$

L'équation (6-87) s'écrit donc :

$$\frac{d \alpha}{d t} = \frac{k_A}{\alpha} \quad (6-89)$$

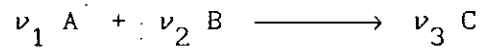
Ce qui montre que la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction est une fonction inversement proportionnelle à l'avancement de la réaction  $\alpha$ .

L'intégration de l'équation (6-89) permet d'obtenir la loi parabolique basée sur l'avancement de la réaction.

$$\alpha^2 = 2 k_A t \quad (6-90)$$



Cette loi parabolique décrivant la cinétique de la réaction ,



a été dérivée ici pour le cas général prenant en considération les variations de la masse volumique, de la diffusivité et la stoechiométrie de la réaction chimique.

Il est utile d'exprimer l'équation (6-87) sous forme adimensionnelle,

$$\alpha \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d\alpha^2}{dt} = \frac{2 D_{-\infty}^I}{(l_A)^2} \begin{pmatrix} C \\ - \\ \beta \end{pmatrix}^2$$

de sorte que,

$$\frac{d\alpha^2}{dt} = \frac{4 D_{-\infty}^I}{(l_A)^2} \begin{pmatrix} C \\ - \\ \beta \end{pmatrix}^2 = 2 k_A \quad (6-92)$$

En définissant un temps adimensionnel  $\theta$ ,

$$\theta = \frac{4 D_{-\infty}^I t}{(l_A)^2} \quad (6-93)$$

l'équation (6-92) devient :

$$\frac{d \alpha^2}{d \theta} = \left( \begin{array}{c} C \\ - \\ \beta \end{array} \right)^2 \quad (6-94)$$

où  $C$  et  $\beta$  sont donnés respectivement par les équations (6-82) et (6-76),

### 6-3-2 Etude des paramètres décrivant la croissance de la couche de produit.

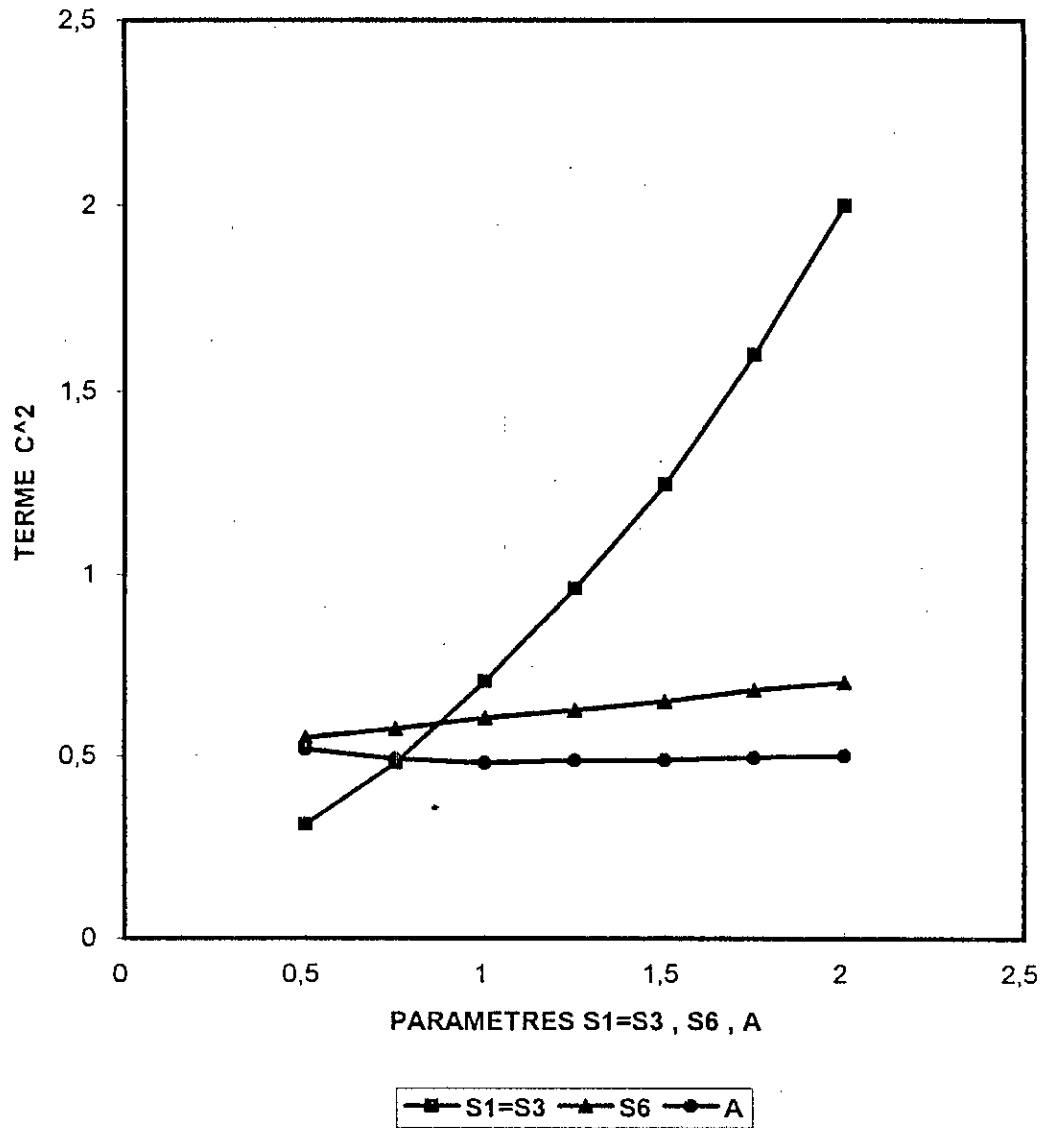
La constante de vitesse "apparente",

$$k_A = \frac{2 D_{-\infty}^I}{(l_A)^2} \left( \begin{array}{c} C \\ - \\ \beta \end{array} \right)^2 \quad (6-88)$$

montre que les effets de la diffusion et de la stoechiométrie de la réaction sont contenus respectivement dans les termes  $D_{-\infty}^I$  et  $\beta$ . Il demeure le terme  $C$  élevé au carré, défini par l'équation (6-82) et qui est fonction des paramètres de masse volumique  $S_1$ ,  $S_3$  et  $S_4$ , de diffusivité  $S_2$ ,  $S_5$  et  $S_6$  et de la stoechiométrie  $\mathcal{A}$ .

L'analyse du terme  $C^2$  est conduite en faisant varier un paramètre à la fois tout en gardant les autres paramètres constants. Les résultats sont portés sur la figure (6-9), à partir de laquelle on peut déduire que le terme  $C^2$  est surtout fonction des variations de la masse volumique du système.

Figure(6-9): Effet de la masse volumique, de la diffusivité et de la stoechiométrie sur le terme  $C^2$



#### 6.4 Application du modèle aux siliciures et aux réactions de métallisation.

A ce stade de développement du modèle, nous avons dérivé la loi parabolique basée sur l'avancement de la réaction  $\alpha$ ,

$$\alpha^2 = 2 k_A t \quad (6-90)$$

où  $k_A$  est la constante de vitesse "apparente"

$$k_A = \frac{2 D_{-\infty}^I}{(l_A)^2} \left( \frac{C}{\beta} \right)^2 \quad (6-88)$$

Nous avons trouvé que le terme  $C^2$  est fonction des variations de la masse volumique ; cependant, les contributions de la diffusivité et de la stoechiométrie au sein de la constante de vitesse "apparente" sont respectivement contenues dans les termes  $D_{-\infty}^I$  et  $\beta$ . Malheureusement, l'avancement de la réaction n'est pas une grandeur facile à mesurer expérimentalement, par contre la constante de vitesse  $k(T)$  est utilisée couramment à partir des mesures de l'épaisseur de la couche de produit et du temps de croissance de la couche.

Cette loi parabolique [3,54,55] basée sur la constante de vitesse  $k(T)$  s'écrit :

$$X_p^2 = k(T) t \quad (6-95)$$

où  $X_p$  et  $t$  sont respectivement l'épaisseur de la couche de produit et le temps de croissance.

Généralement, cette constante de vitesse  $k(T)$  est assimilée à un coefficient de diffusion  $D$ , c'est ainsi que des coefficients de diffusion pour les formations de phase sont déduites expérimentalement à partir d'un simple graphique du type Arrhénius [3] basé sur l'épaisseur de la couche de produit et le temps de croissance. Afin d'obtenir une expression analogue à l'équation (6-95) on procède de la manière suivante :

Soit :

$$X_p = x_2 - x_1 \quad (6-96)$$

l'épaisseur de la couche de produit, de sorte que :

$$(x_2 - x_1)^2 = k(T) t \quad (6-97)$$

En utilisant la transformée de variable  $\eta$  dans l'équation (6-97) on obtient:

$$k(T) = 4 ( \eta_2 - \eta_1 )^2 D_{-\infty}^I \quad (6-98)$$

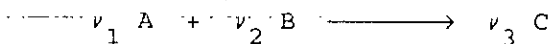
où le terme  $( \eta_2 - \eta_1 )$  représente l'épaisseur adimensionnelle de la couche de produit.

Une tentative d'appliquer rigoureusement notre modèle aux données expérimentales pour les réactions de métallisation et aux siliciures n'a pas été rendue possible par manque de données sur les coefficients de diffusion des phases produites que ce soit pour les composés

bimétalliques ou pour les siliciures. De ce fait, nous nous sommes proposés de déterminer les coefficients de diffusion des phases produites à partir des constantes de vitesse expérimentales  $k(T)$  à différentes températures en utilisant l'équation (6-98), vu que l'épaisseur adimensionnelle  $(\eta_2 - \eta_1)$  peut être générée numériquement.

Dans les tableaux (6-2) à (6-14) nous avons dressé les résultats obtenus pour les siliciures et les réactions de métallisation où l'on remarque que le terme  $(\eta_2 - \eta_1)$  de l'équation (6-98) ne dépend pas beaucoup de la température. Nous pouvons donc conclure que la dépendance de la constante de vitesse  $k(T)$  sur la masse volumique et sur la stoechiométrie est contenue dans le terme  $(\eta_2 - \eta_1)$  qui représente l'épaisseur adimensionnelle de la couche de produit. De plus, les graphiques du type Arrhénius portés sur les figures (6-10) à (6-22) montrent que le coefficient de diffusion de la phase produite est inférieur à la constante de vitesse  $k(T)$  par un facteur de 100 et cela pour toutes les réactions étudiées.

Nous pouvons donc conclure que le coefficient de diffusion seul, n'est pas représentatif de la croissance de la couche du produit formé que ce soit pour les siliciures ou les réactions de métallisation. Il s'ensuit que la distinction entre la constante de vitesse et le coefficient de diffusion ne doit pas être ignorée lorsqu'on analyse la croissance de la couche de produit pour les interactions solide - solide du type,



Les données relatives à l'évaluation des paramètres du modèle S1, S2, S3, S4, S5, S6 et  $d$  figurent dans l'Appendice F.

Dans les réactions de métallisation ou dans les siliciures, il est important d'identifier l'espèce diffusante primaire durant la croissance de la couche de produit, dans le but d'obtenir des informations sur la direction de la diffusion ( quel est le réactant

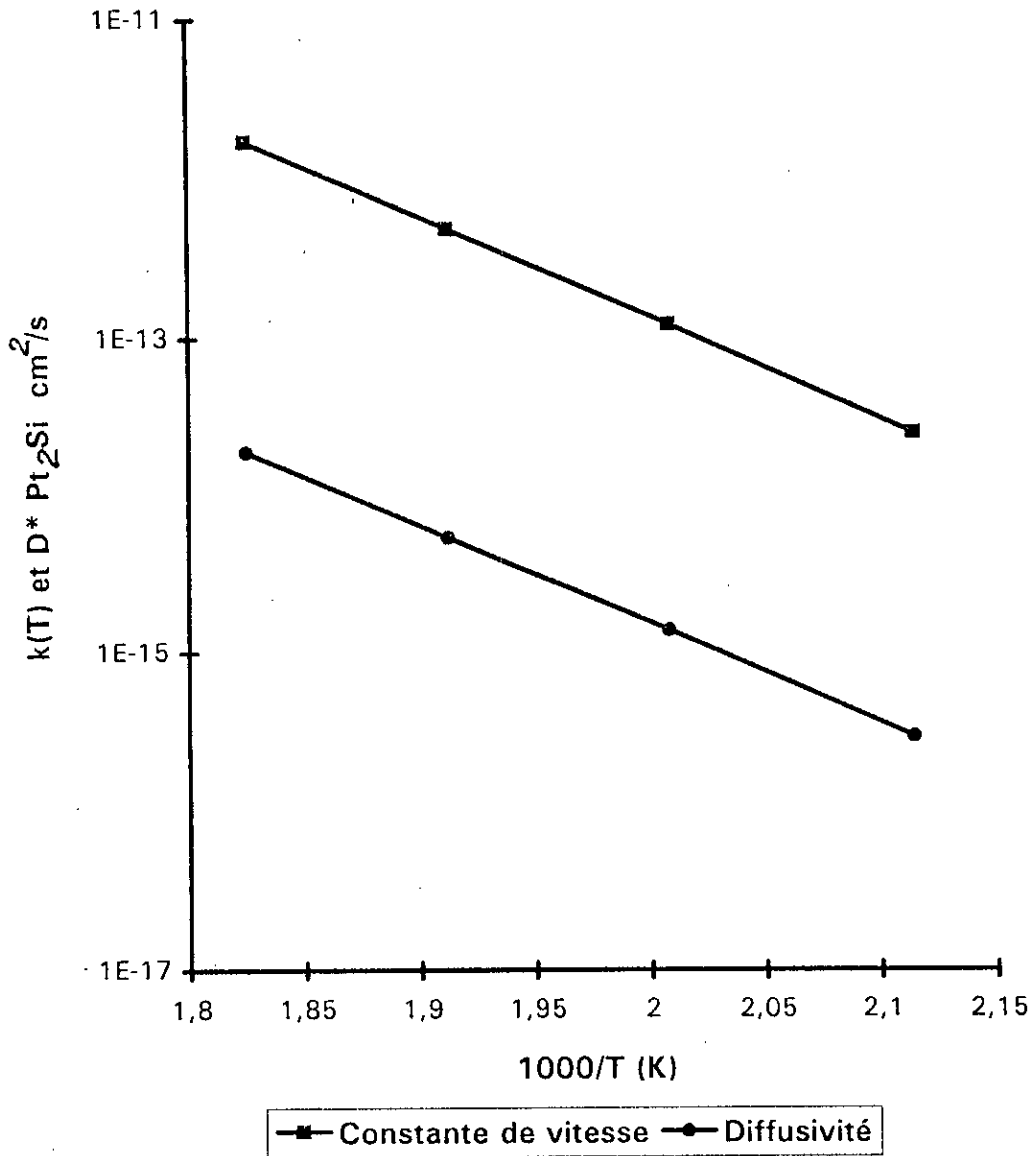
qui diffuse plus rapidement ? ) et d'élucider le mécanisme réactionnel.

Ces informations sont obtenues en insérant des repères inertes à l'interface d'origine dans les expériences relatives aux réactions solide - solide. Il s'ensuit que à partir de la direction du déplacement des repères, l'identification de l'espèce diffusante primaire peut être déterminée. L'équation qui gouverne le déplacement des repères inertes est donnée par l'équation (6-61).

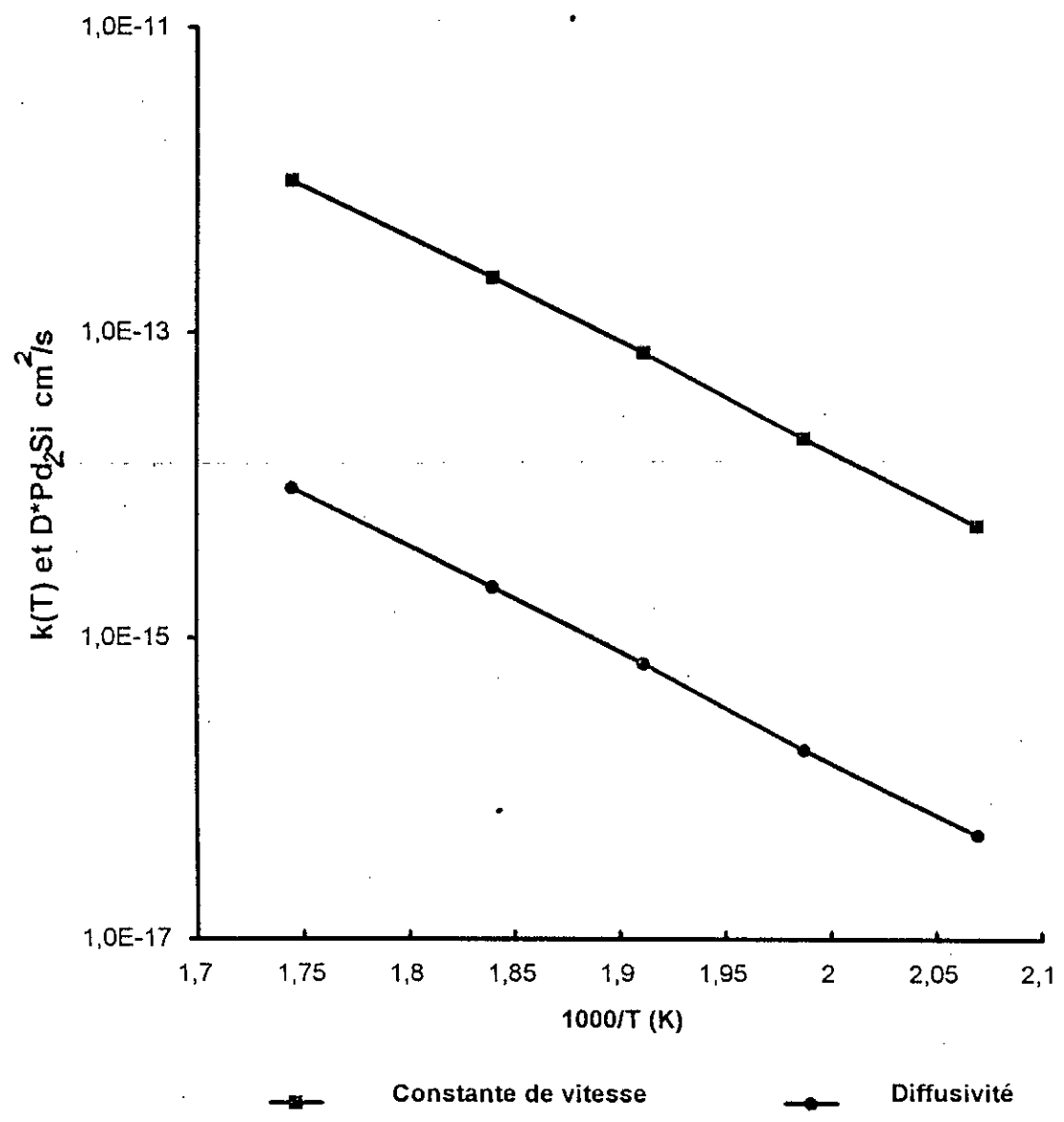
Les résultats numériques concernant le déplacement des repères pour les siliciures et les réactions de métallisation sont portés sur les tableaux (6-2) à (6-14). Dans les tableaux (6-15) et (6-16) nous dressons une comparaison des résultats obtenus par le modèle aux résultats expérimentaux pour le cas des siliciures et des réactions de métallisation. A partir de ces tableaux nous pouvons conclure que la prédiction du déplacement des repères par le modèle est en excellent accord avec les résultats expérimentaux.



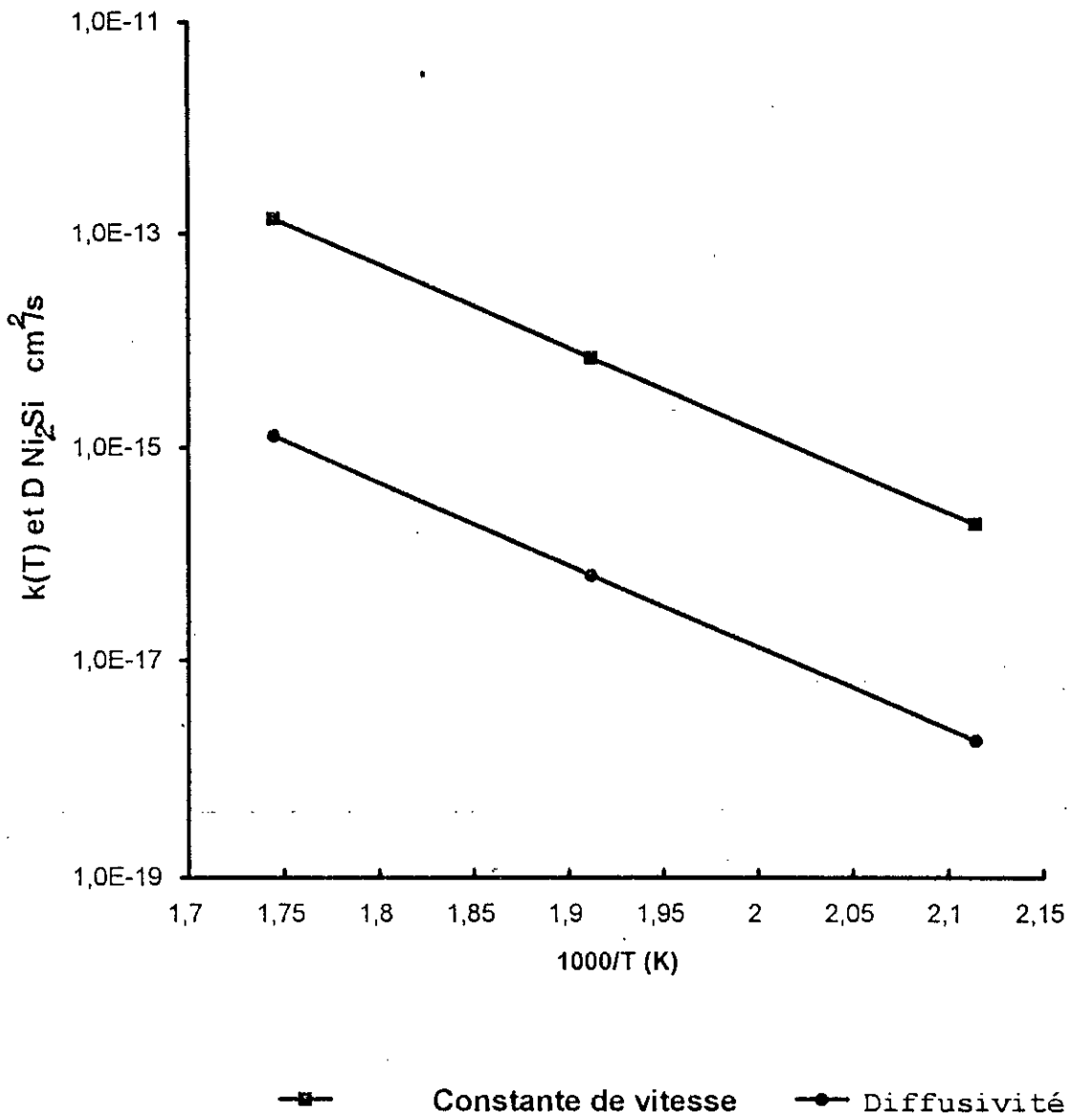
Figure(6-10): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction:  $2 \text{ Pt} + \text{ Si} \rightleftharpoons \text{ Pt}_2\text{Si}$



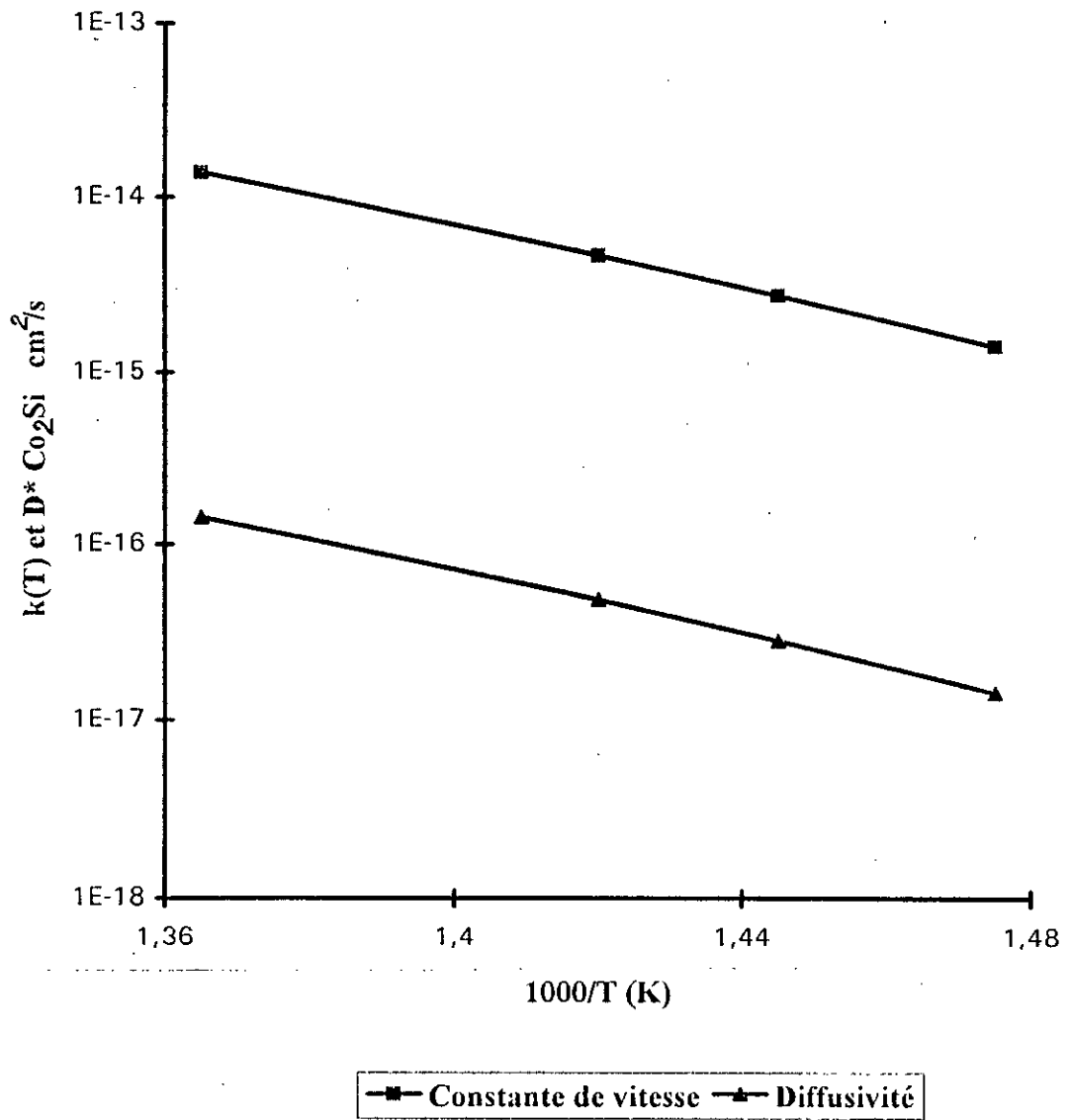
Figure(6-11): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction:  $2 \text{ Pd} + \text{ Si} \text{ ----> Pd}_2\text{Si}$



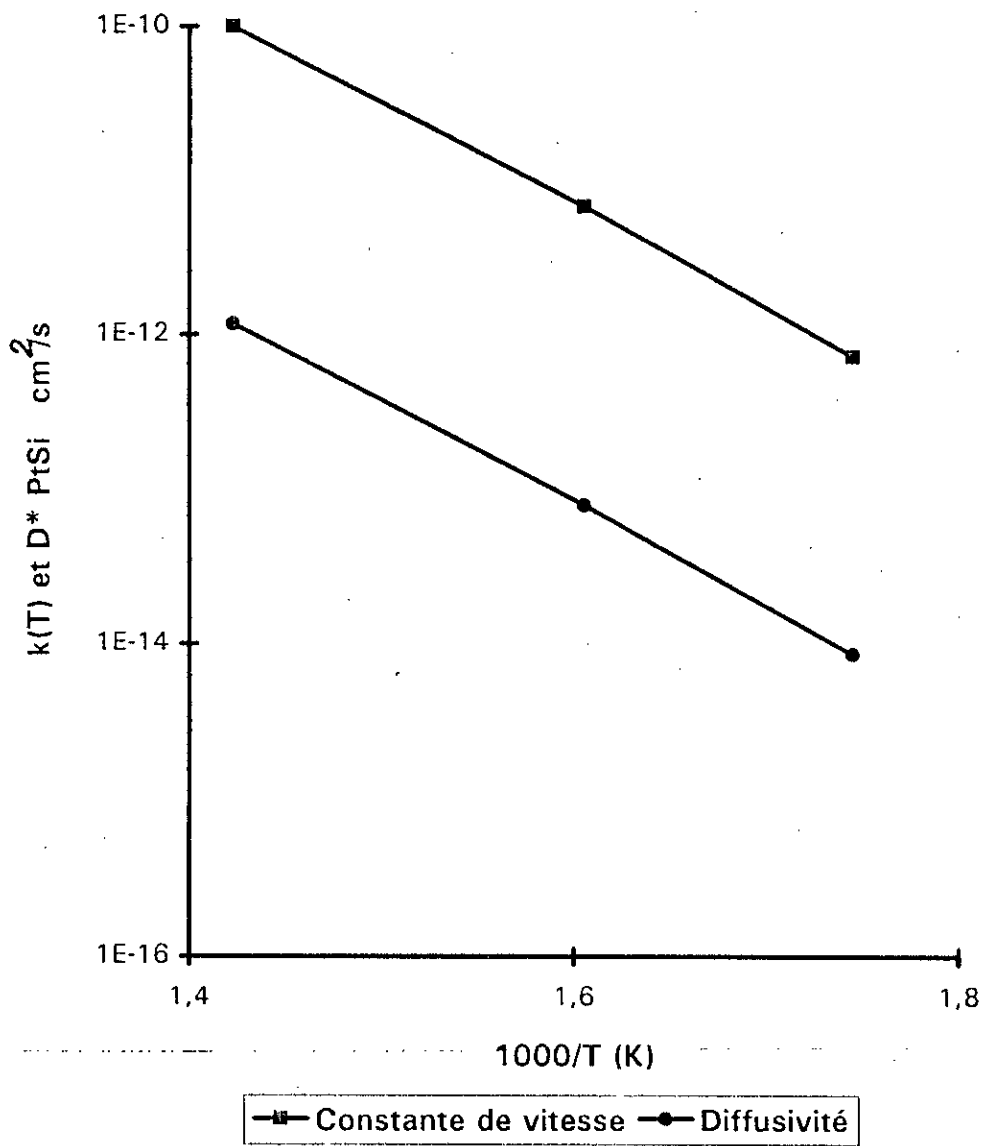
Figure(6-12): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction :  $2 \text{ Ni} + \text{ Si} \text{ ----} \rightarrow \text{ Ni}_2\text{Si}$



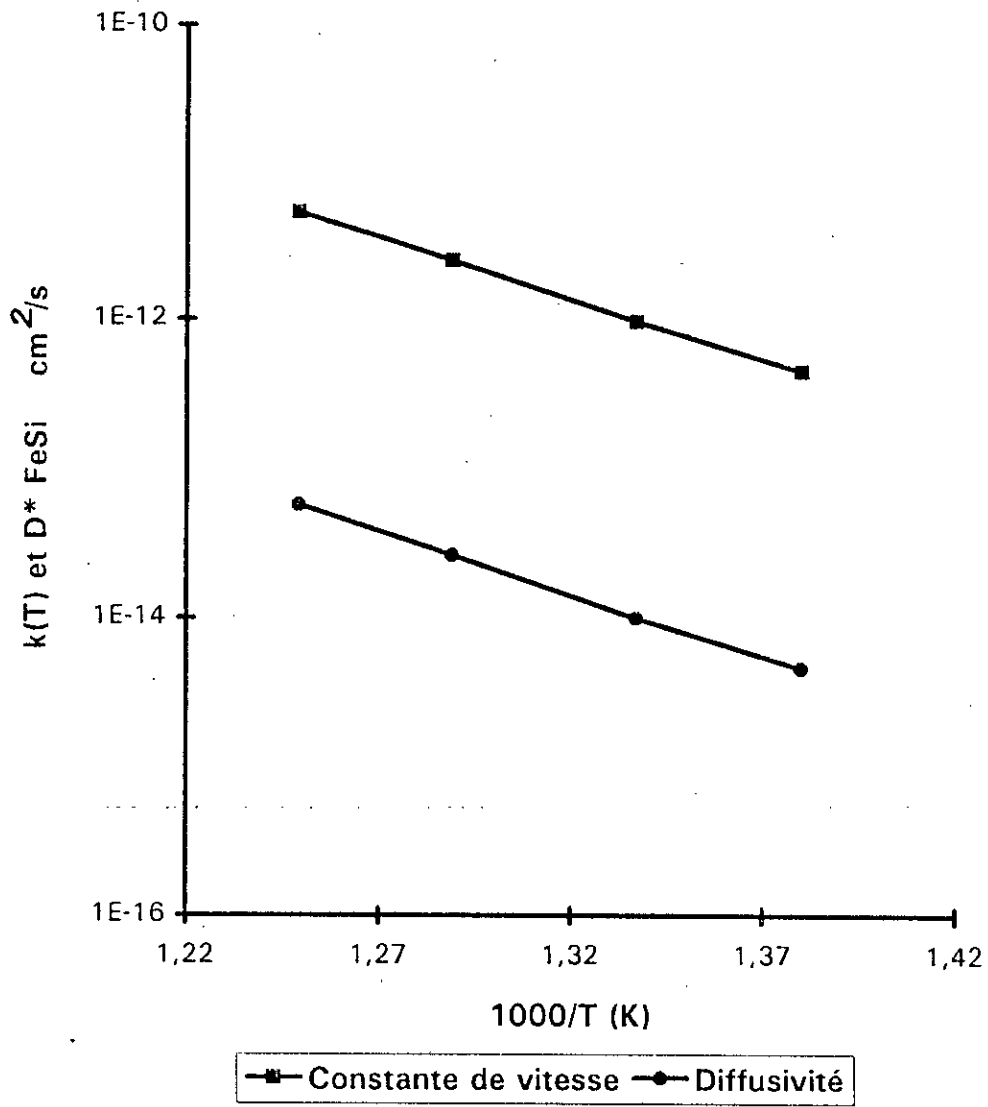
Figure(6-13): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction :  $2 \text{ Co} + \text{ Si} \rightarrow \text{ Co}_2\text{ Si}$



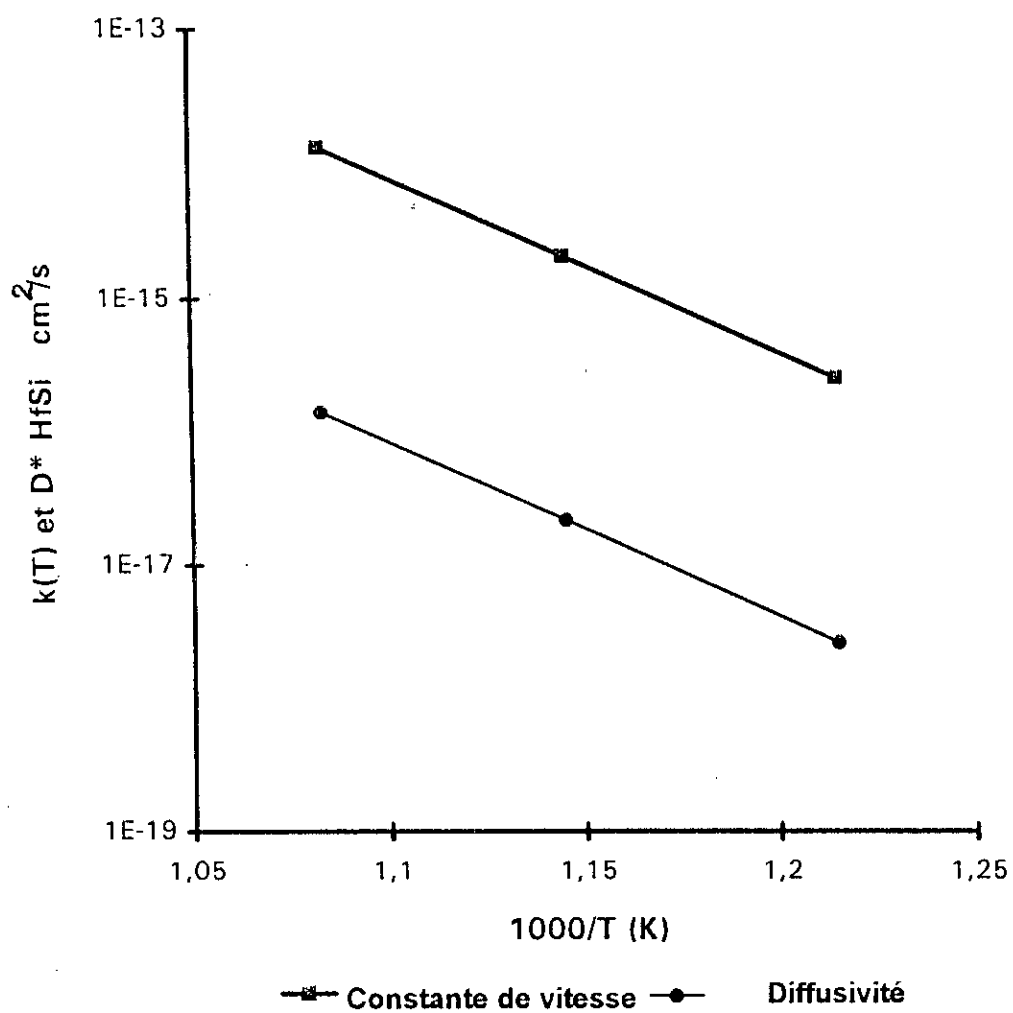
Figure(6-14): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction:  $\text{Pt} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{PtSi}$



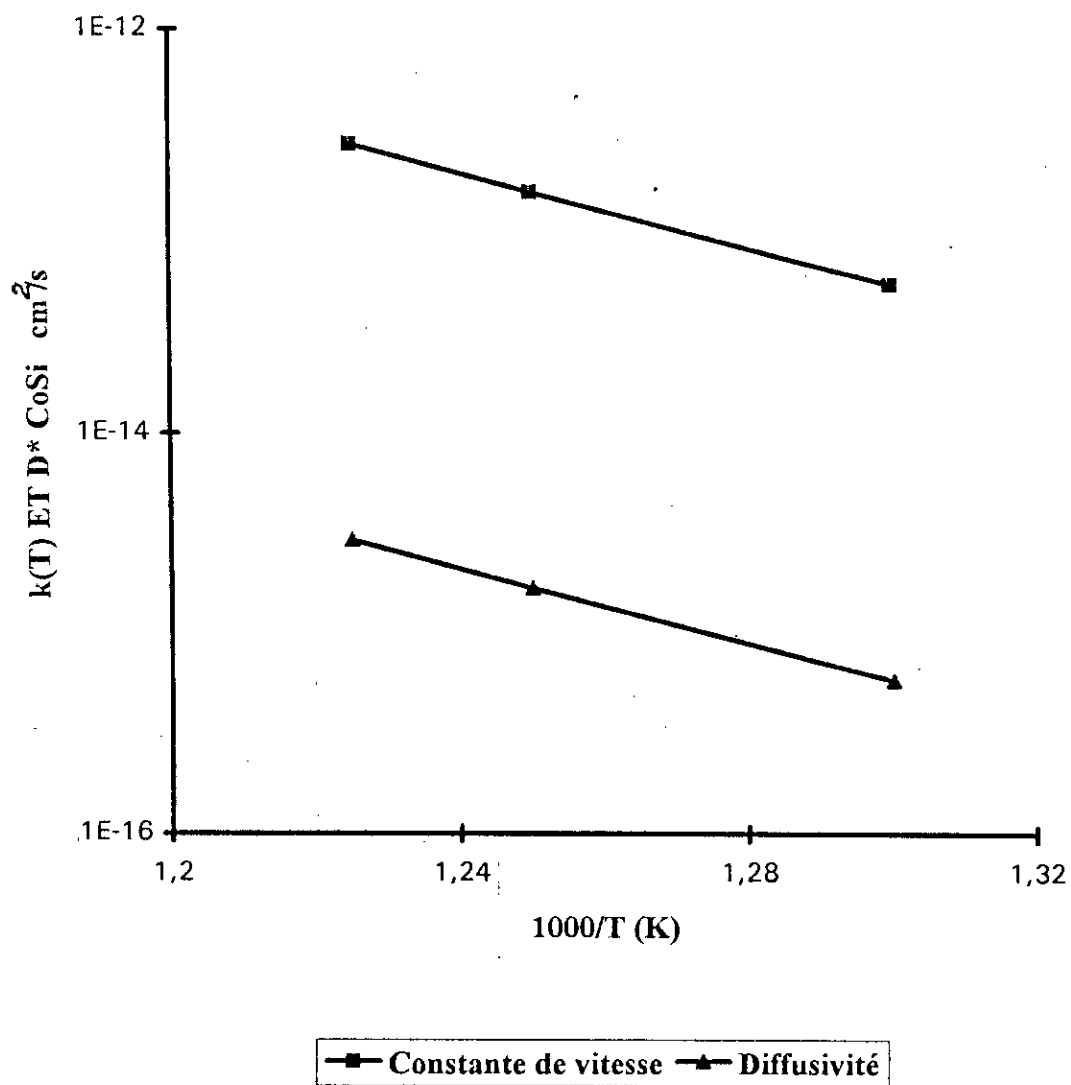
Figure(6-15): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction :  $\text{Fe} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{FeSi}$



Figure(6-16): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction :  $\text{Hf} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{HfSi}$

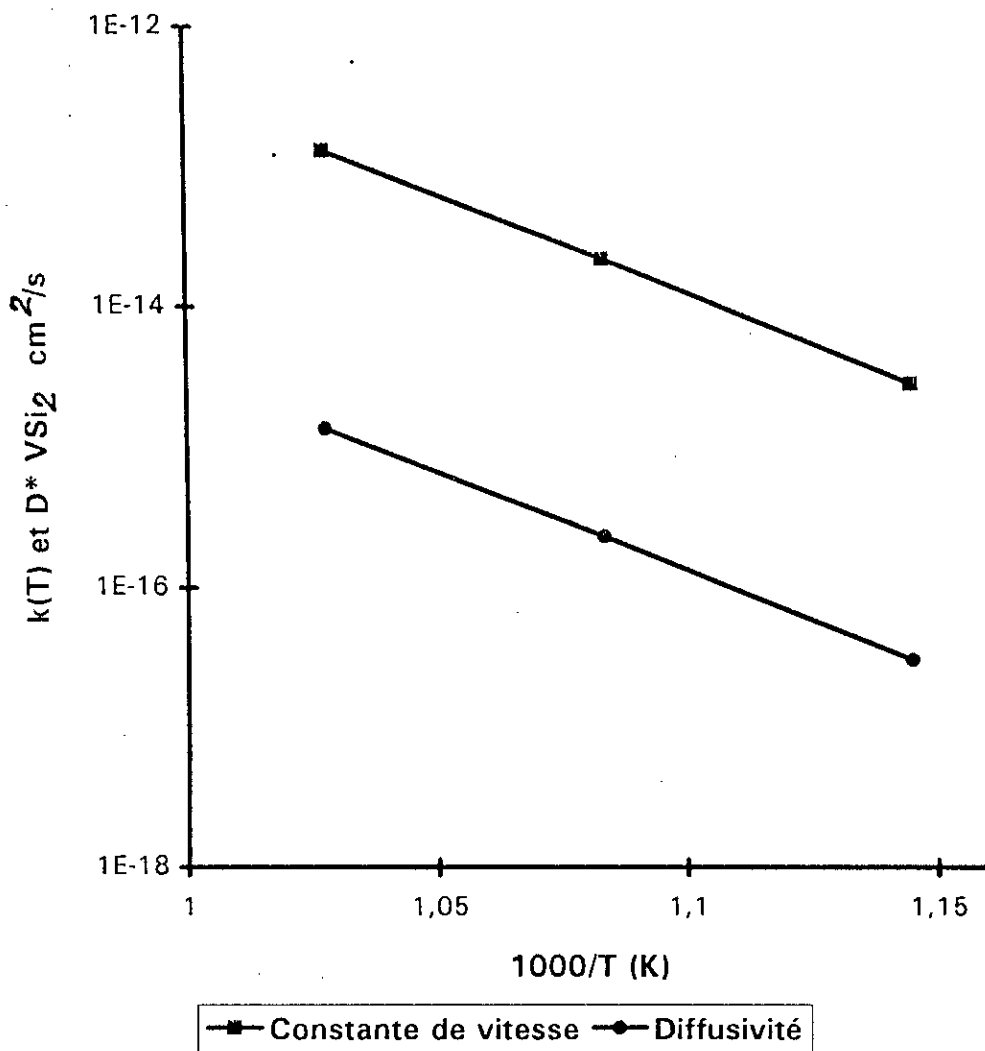


Figure(6-17): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction  $\text{Co} + \text{Si} \rightarrow \text{CoSi}$

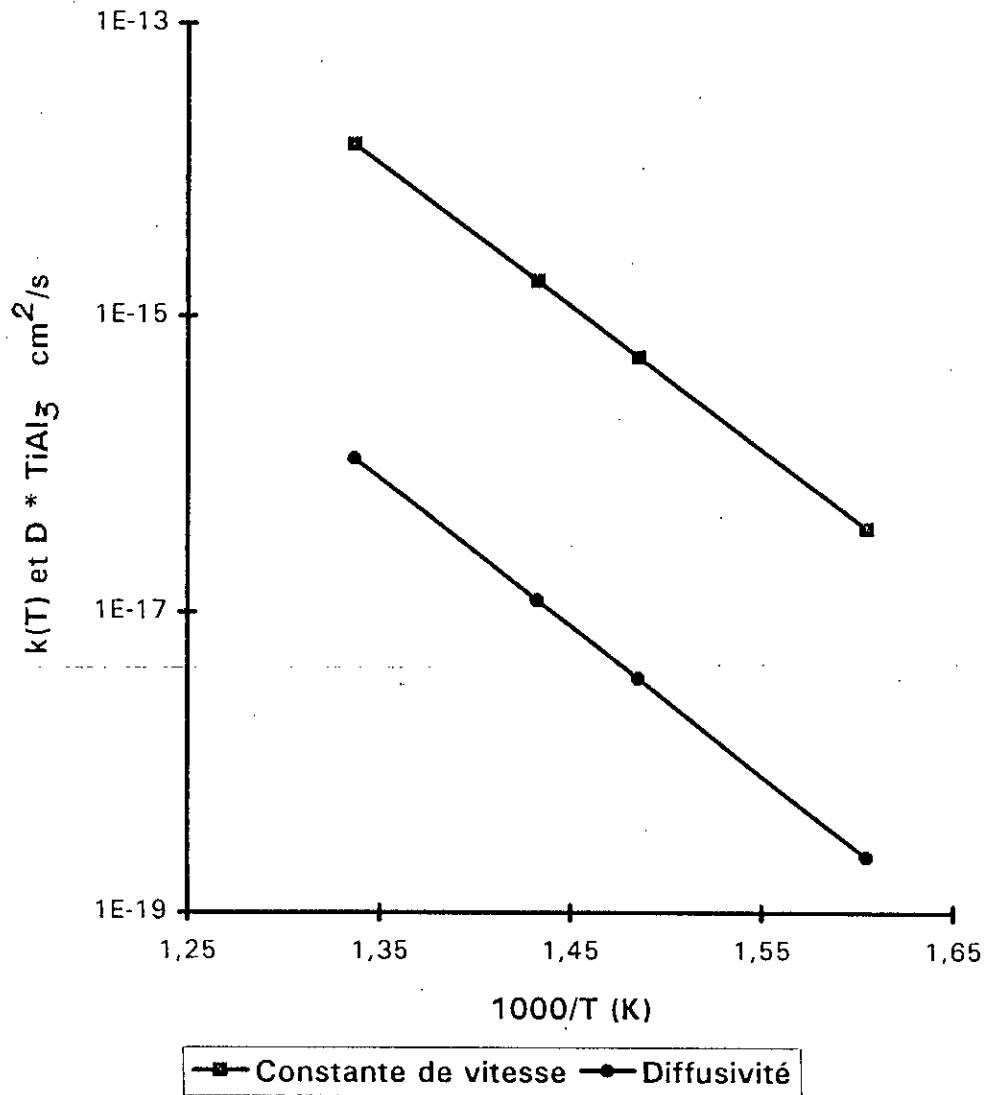




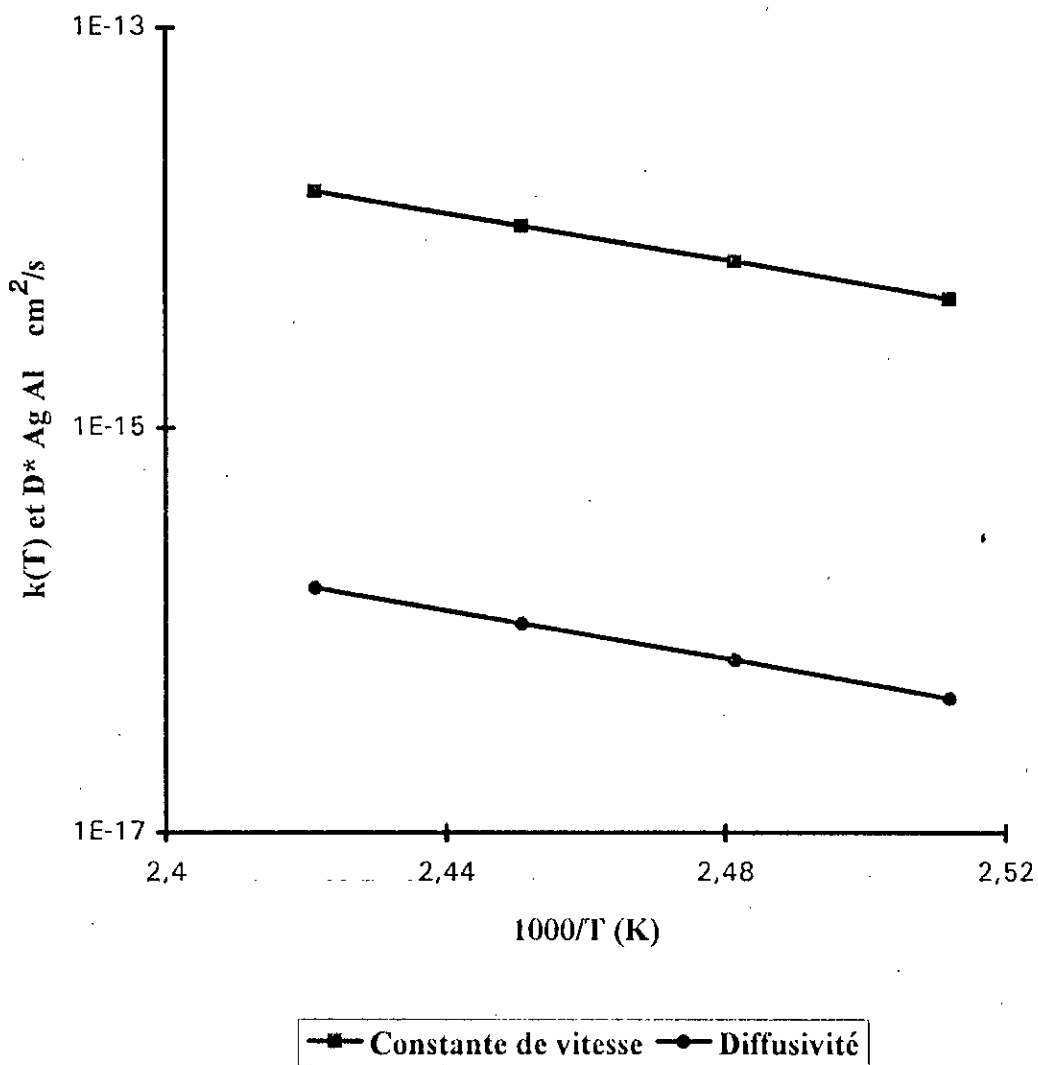
Figure(6-18): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction :  $V + 2Si \rightleftharpoons VSi_2$



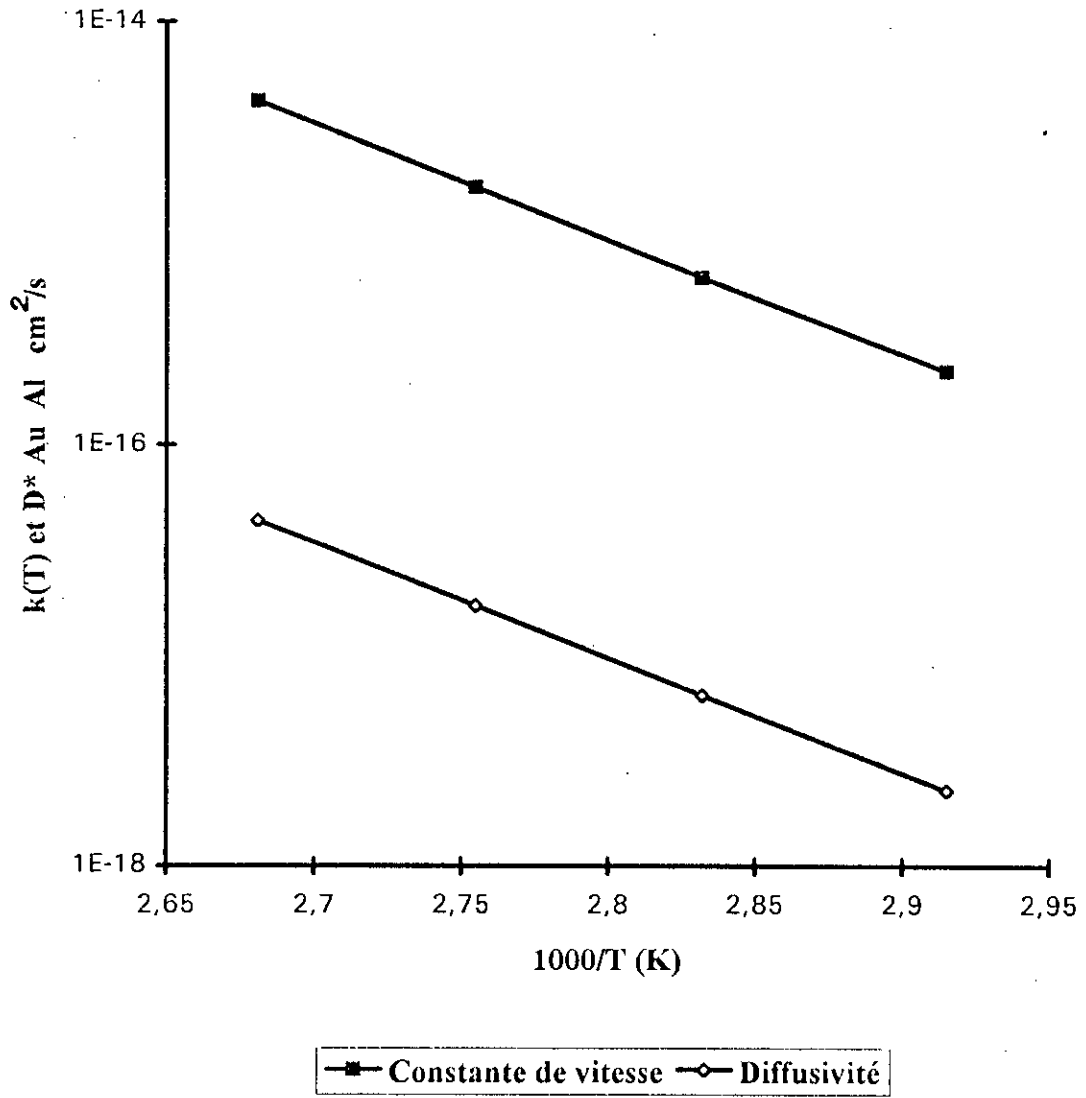
Figure(6-19): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction :  $\text{Ti} + 3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3$



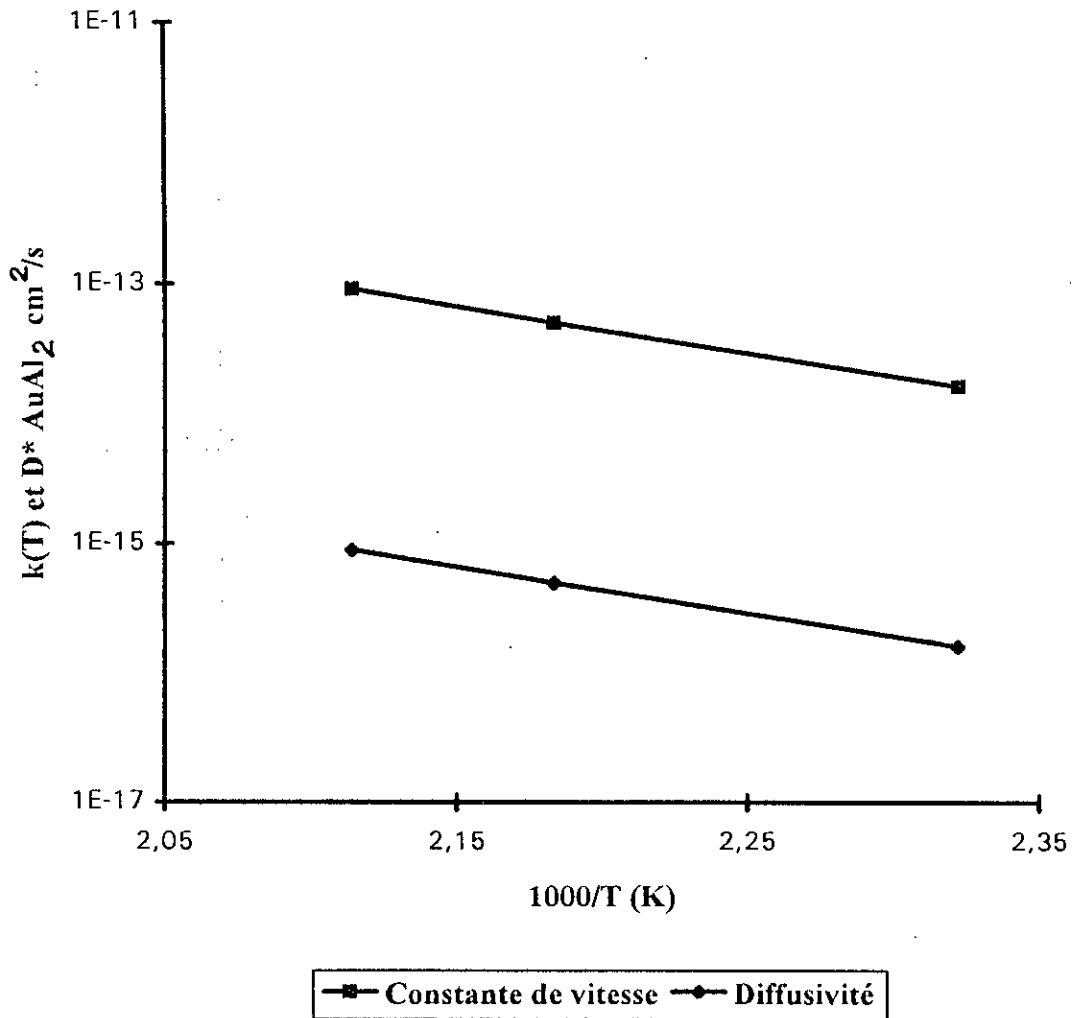
Figure(6-20): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction  $2 \text{ Ag} + \text{ Al} \rightarrow \text{ Ag}_2\text{ Al}$



Figure(6-21): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction  $2 \text{ Au} + \text{ Al} \rightarrow \text{ Au}_2\text{ Al}$



Figure(6-22): Comparaison du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction  $\text{Au} + 2 \text{Al} \rightarrow \text{AuAl}_2$



Tableau(6-2): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $2 \text{ Pt} + \text{ Si} \longrightarrow \text{ Pt}_2\text{ Si}$

	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C
Constante de vitesse				
$k(T) \text{ cm}^2/\text{s}$ [56]	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
Coefficient de diffusion				
$D_{\text{Pt}_2\text{Si}}^* \text{ cm}^2/\text{s}$	$2,9 \cdot 10^{-16}$	$1,39 \cdot 10^{-15}$	$5,58 \cdot 10^{-15}$	$1,94 \cdot 10^{-14}$
Epaisseur de la couche de produit				
$(\eta_2 - \eta_1)$	4,643	4,643	4,635	4,625
Position des repères				
$\eta_m$	0,0464	0,0482	0,0485	0,0490
Position du front réactionnel				
$\eta_i$	-0,437	-0,445	-0,468	-0,480
$\eta_1$	-2,507	-2,510	-2,516	-2,525
$\eta_2$	2,136	2,133	2,119	2,100
$\eta_1 / \eta_2$	1,173	1,176	1,187	1,202

Tableau(6-3): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $2\text{Pd} + \text{Si} \longrightarrow \text{Pd}_2\text{Si}$

	210 °C	230 °C	250 °C	270 °C	300 °C
<b>Constante de vitesse</b>					
$k(T) \text{ cm}^2/\text{s} [57]$	$5,42 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$7,33 \cdot 10^{-14}$	$2,310^{-13}$	$10^{-12}$
<b>Coefficient de diffusion</b>					
$D_{\text{Pd}_2\text{Si}}^* \text{ cm}^2/\text{s}$	$5,1 \cdot 10^{-17}$	$1,9 \cdot 10^{-16}$	$6,9 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$9,4 \cdot 10^{-15}$
<b>Epaisseur de la couche de produit</b>					
$\eta_2 - \eta_1$	5,156	5,156	5,156	5,156	5,156
<b>Position des repères</b>					
$\eta_m$	0,0395	0,0390	0,0384	0,0377	0,0365
<b>Position du front réactionnel</b>					
$\eta_i$	0,692	0,691	0,690	0,689	0,688
$\eta_1$	-2,334	-2,334	-2,335	-2,335	-2,336
$\eta_2$	2,822	2,822	2,821	2,821	2,820
$\eta_1 / \eta_2$	0,827	0,827	0,828	0,828	0,828

Tableau(6-4): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $2 \text{ Ni} + \text{ Si} \longrightarrow \text{ Ni}_2\text{ Si}$

	200 °C	250 °C	300 °C
Constante de vitesse $k(T) \text{ cm}^2/\text{s}$ [58]	$1,9 \cdot 10^{-16}$	$6,7 \cdot 10^{-15}$	$1,37 \cdot 10^{-13}$
Coefficient de diffusion $D_{\text{Ni}_2\text{Si}}^* \text{ cm}^2/\text{s}$	$1,78 \cdot 10^{-18}$	$6,29 \cdot 10^{-17}$	$1,29 \cdot 10^{-15}$
Épaisseur de la couche de produit $\eta_2 - \eta_1$	5,156	5,156	5,156
Position des repères $\eta_m$	0,0406	0,0405	0,0404
Position du front réactionnel $\eta_i$	0,693	0,692	0,692
$\eta_1$	-2,334	-2,334	-2,334
$\eta_2$	2,822	2,822	2,822
$\eta_1 / \eta_2$	0,827	0,827	0,827



Tableau (6-5) : Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $2 \text{ Co} + \text{ Si} \longrightarrow \text{ Co}_2\text{ Si}$

	405 °C	419 °C	431 °C	460 °C
Constante de vitesse $k(T) \text{ cm}^2/\text{s}$ [59]	$1,42 \cdot 10^{-15}$	$2,73 \cdot 10^{-15}$	$4,7 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
Coefficient de diffusion $D_{\text{Co}_2\text{Si}}^*$ $\text{cm}^2/\text{s}$	$1,44 \cdot 10^{-17}$	$2,8 \cdot 10^{-17}$	$4,8 \cdot 10^{-17}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$
Épaisseur de la couche de produit $(\eta_2 - \eta_1)$	4,964	4,956	4,940	4,924
Position des repères $\eta_m$	0,0424	0,0425	0,0426	0,045
Position du front réactionnel $\eta_i$	0,328	0,305	0,281	0,245
$\eta_1$	-2,360	-2,364	-2,365	-2,370
$\eta_2$	2,604	2,592	2,575	2,554
$\eta_1 / \eta_2$	0,906	0,912	0,918	0,928

Tableau (6-6) : Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction:  $\text{Pt} + \text{Si} \longrightarrow \text{Pt Si}$

	300 °C	350 °C	430 °C
Constante de vitesse $k(T) \text{ cm}^2/\text{s}$ [56]	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	$10^{-10}$
Coefficient de diffusion $D^* \text{ PtSi}$ $\text{cm}^2/\text{s}$	$8,5 \cdot 10^{-15}$	$8,05 \cdot 10^{-14}$	$1,18 \cdot 10^{-12}$
Épaisseur de la couche de produit $(\eta_2 - \eta_1)$	4,603	4,595	4,595
Position des repères $\eta_m$	-0,1713	-0,1775	-0,1776
Position du front réactionnel $\eta_i$	-0,534	-0,540	-0,546
$\eta_1$	-2,518	-2,529	-2,535
$\eta_2$	2,085	2,066	2,060
$\eta_1 / \eta_2$	1,21	1,22	1,23

Tableau (6-7) : Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction: Fe + Si  $\longrightarrow$  Fe Si

	452 °C	475 °C	503 °C	528 °C
Constante de vitesse $k(T)$ cm <sup>2</sup> /s [60]	$4,4 \cdot 10^{-13}$	$9,6 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$
Coefficient de diffusion cm <sup>2</sup> /s $D_{FeSi}^*$	$4,6 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$2,6 \cdot 10^{-14}$	$5,64 \cdot 10^{-14}$
Epaisseur de la couche de produit ( $\eta_2 - \eta_1$ )	4,883	4,891	4,892	4,892
Position des repères $\eta_m$	-0,0145	-0,0120	-0,0101	-0,0101
Position du front réactionnel $\eta_i$	-0,401	-0,403	-0,405	-0,405
$\eta_1$	-2,600	-2,604	-2,605	-2,605
$\eta_2$	2,283	2,287	2,287	2,287
$\eta_1/\eta_2$	1,138	1,138	1,139	1,139

Tableau(6-8): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $\text{Hf} + \text{Si} \longrightarrow \text{HfSi}$

	550 °C	600 °C	650 °C
<b>Constante de vitesse</b>			
$k(T) \text{ cm}^2/\text{s} \text{ [61]}$	$2,56 \cdot 10^{-16}$	$2,11 \cdot 10^{-15}$	$1,38 \cdot 10^{-14}$
<b>Coefficient de diffusion</b>			
$D_{\text{HfSi}}^* \text{ cm}^2/\text{s}$	$2,66 \cdot 10^{-18}$	$2,18 \cdot 10^{-17}$	$1,41 \cdot 10^{-16}$
<b>Epaisseur de la couche de produit</b>			
$(\eta_2 - \eta_1)$	4,907	4,915	4,939
<b>Position des repères</b>			
$\eta_m$	-0,044	-0,049	-0,056
<b>Position du front réactionnel</b>			
$\eta_i$	-0,846	-0,860	-0,893
$\eta_1$	-2,782	-2,790	-2,813
$\eta$	2,124	2,125	2,126
$\eta_1 / \eta_2$	1,310	1,313	1,323

Tableau(6-9): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $\text{Co} + \text{Si} \longrightarrow \text{Co Si}$

	496 °C	527 °C	543 °C
Constante de vitesse $k(T) \text{ cm}^2/\text{s}$ [59]	$5,66 \cdot 10^{-14}$	$1,60 \cdot 10^{-13}$	$2,78 \cdot 10^{-13}$
Coefficient de diffusion $D_{\text{CoSi}}^* \text{ cm}^2/\text{s}$	$6,03 \cdot 10^{-16}$	$1,72 \cdot 10^{-15}$	$2,99 \cdot 10^{-15}$
Épaisseur de la couche de produit $(\eta_2 - \eta_1)$	4,795	4,812	4,820
Position des repères $\eta_m$	-0,042	-0,044	-0,045
Position du front réactionnel $\eta_i$	-0,368	-0,390	-0,398
$\eta_1$	-2,547	-2,563	-2,569
$\eta_2$	2,248	2,249	2,251
$\eta_1 / \eta_2$	1,133	1,139	1,141

Tableau(6-10): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $V + 2 Si \longrightarrow V Si_2$

	600 °C	650 °C	700°C
Constante de vitesse $k(T) \text{ cm}^2/\text{s}$ [62]	$2,9 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$
Coefficient de diffusion $D_{VSi_2}^* \text{ cm}^2/\text{s}$	$3,03 \cdot 10^{-17}$	$2,31 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
Épaisseur de la couche de produit $(\eta_2 - \eta_1)$	4,892	4,876	4,828
Position des repères $\eta_m$	-0,0436	-0,0317	-0,0332
Position du front réactionnel $\eta_i$	-0,265	-0,223	-0,152
$\eta_1$	-2,551	-2,527	-2,476
$\eta_2$	2,341	2,349	2,352
$\eta_1 / \eta_2$	1,089	1,076	2,352

Tableau(6-11): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $\text{Ti} + 3 \text{Al} \longrightarrow \text{TiAl}_3$

	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C
<b>Constante de vitesse</b>				
$k(T) \text{ cm}^2/\text{s}$ [63]	$3,65 \cdot 10^{-17}$	$5,28 \cdot 10^{-16}$	$1,74 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
<b>Coefficient de diffusion</b>				
$D_{\text{TiAl}_3}^* \text{ cm}^2/\text{s}$	$2,41 \cdot 10^{-19}$	$3,62 \cdot 10^{-18}$	$1,21 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$
<b>Epaisseur de la couche de produit</b>				
$\eta_2 - \eta_1$	6,154	6,034	5,986	5,810
<b>Position des repères</b>				
$\eta_m$	-0,0076	0,0012	0,0045	0,0117
<b>Position du front réactionnel</b>				
$\eta_i$	-2,271	-1,962	-1,829	-1,433
$\eta_1$	-3,610	-3,508	-3,462	-3,305
$\eta_2$	2,544	2,526	2,524	2,505
$\eta_1 / \eta_2$	1,419	1,388	1,372	1,319

Tableau(6-12): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $2 \text{ Ag} + \text{ Al} \longrightarrow \text{ Ag}_2\text{ Al}$

	125 °C	130 °C	135 °C	140 °C
<b>Constante de vitesse</b>				
$k(T) \text{ cm}^2/\text{s} \quad [64]$	$4,36 \cdot 10^{-15}$	$6,7 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
<b>Coefficient de diffusion</b>				
$D_{\text{Ag}_2\text{Al}}^* \text{ cm}^2/\text{s}$	$4,6 \cdot 10^{-17}$	$7,1 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$
<b>Epaisseur de la couche de produit</b> ( $\eta_2 - \eta_1$ )				
	4,860	4,852	4,844	4,836
<b>Position des repères</b>				
$\eta_m$	0,136	0,140	0,143	0,145
<b>Position du front réactionnel</b>				
$\eta_i$	0,259	0,246	0,232	0,217
$\eta_1$	-2,330	-2,331	-2,332	-2,334
$\eta_2$	2,530	2,521	2,512	2,502
$\eta_1 / \eta_2$	0,921	0,925	0,928	0,933



Tableau(6-13): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $2 \text{ Au} + \text{ Al} \longrightarrow \text{ Au}_2\text{ Al}$

	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
Constante de vitesse $k(T) \text{ cm}^2/\text{s}$ [65]	$2,3 \cdot 10^{-16}$	$6,4 \cdot 10^{-16}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$
Coefficient de diffusion $D_{\text{Au}_2\text{Al}}^* \text{ cm}^2/\text{s}$	$2,3 \cdot 10^{-18}$	$6,5 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$	$4,4 \cdot 10^{-17}$
Épaisseur de la couche de produit $(\eta_2 - \eta_1)$	4,972	4,956	4,948	4,924
Position des repères $\eta_m$	0,106	0,109	0,110	0,114
Position du front réactionnel $\eta_i$	0,488	0,461	0,433	0,400
$\eta_1$	-2,303	-2,304	-2,311	-2,314
$\eta_2$	2,669	2,652	2,637	2,610
$\eta_1 / \eta_2$	0,863	0,869	0,876	0,884

Tableau(6-14): Coefficient de diffusion, épaisseur et position des repères pour la réaction :  $\text{Au} + 2 \text{Al} \longrightarrow \text{AuAl}_2$

	175 °C	185 °C	200 °C
Constante de vitesse			
$k(T) \text{ cm}^2/\text{s}$ [65]	$1,65 \cdot 10^{-14}$	$5,10 \cdot 10^{-14}$	$9,16 \cdot 10^{-14}$
Coefficient de diffusion			
$D_{\text{Au, Al}_2}^*$	$1,60 \cdot 10^{-16}$	$4,95 \cdot 10^{-16}$	$8,91 \cdot 10^{-16}$
Epaisseur de la couche de produit			
$\eta_1 - \eta_2$	5,074	5,076	5,068
Position des repères			
$\eta_m$	0,040	0,041	0,042
Position du front réactionnel			
$\eta_i$	0,560	0,551	0,537
$\eta_1$	-2,335	-2,3	-2,339
$\eta_2$	2,740	2,738	2,729
$\eta_1 / \eta_2$	0,852	0,854	0,857

Tableau(6-15): Comparaison de la prédiction du déplacement des repères aux résultats expérimentaux pour les siliciures

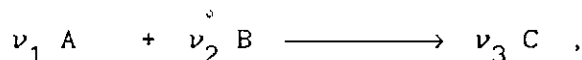
Siliciures	Espèce diffusante primaire		
	Modèle	Expérimental	Référence
$Ni_2Si$	Ni	Ni	[70, 71, 72]
$Co_2Si$	Co	Co	[74]
$Pd_2Si$	Pd	Pd, Si	[71]
$Pt_2Si$	Pt	Pt, Si	[75, 76, 77]
$PtSi$	Si	Si	[77]
$HfSi$	Si	Si	[73]
$FeSi$	Si	Si	[60, 71]
$CoSi$	Si	-	
$VSi_2$	Si	Si	[70, 71]

Tableau(6-16): Comparaison de la prédiction du déplacement des repères aux résultats expérimentaux pour les réactions de métallisation

Phase produite	Espèce diffusante primaire		
	Modèle	Expérimental	Référence
$TiAl_3$	Al	Al	[63]
$Ag_2Al$	Ag	Ag	[64]
$Au_2Al$	Au	Au	[65]
$AuAl_2$	Au	Au	[65]

## 6-5 Conclusion et suggestions.

Dans les processus de diffusion et de réaction à l'état solide du type :



les différences des *masses volumiques* entre les réactants et le produit induisent un *mouvement de convection* du plan réactionnel et de n'importe quel repère inerte placé initialement à l'interface d'origine. Aussi bien pour les repères que pour le plan réactionnel le déplacement est proportionnel à la *racine carrée du temps* expliquant ainsi que le processus réactionnel est *contrôlé* par la diffusion.

Ce mouvement de convection couplé à la diffusion induit de *petites contraintes* dans la direction de la diffusion, mais aussi de *grandes contraintes normales* responsables de la *distorsion* et du *fléchissement* des échantillons minces.

Les valeurs *élevées* de la *déformation Eulerienne* et de *l'allongement* expliquent la formation de *cavités* qui se manifestent lors de progression de la diffusion. Ce type de déformation peut stopper l'évolution de la réaction.

Le développement d'une *théorie phénoménologique* du processus réactionnel a permis de dériver la *loi parabolique* qui gouverne la croissance de la couche de produit et cela pour des *variations arbitraires* de la masse volumique, de la diffusivité et de la stoechiométrie. De plus, l'investigation des paramètres qui interviennent dans la constante de vitesse " *apparente* " a permis d'élucider la constante de vitesse mesurée expérimentalement.

L'étude que nous avons menée montre que *contrairement* à ce qui est généralement admis, la *constante de vitesse* de la croissance de la couche de produit *ne peut être assimilée* à un *coefficient de*

diffusion. En effet, la diffusion à elle seule n'est pas représentative de la croissance de la couche de produit, car la masse volumique et la stoechiométrie de la réaction ont une influence sur la constante de vitesse mesurée expérimentalement.

Dans le but de confirmer ceci, les coefficients de diffusion obtenus à partir des données expérimentales sur la croissance des couches; que ce soit pour les siliciures ou pour les réactions de métallisation sont cent fois plus faibles que les constantes de vitesse.

L'identification de l'espèce diffusante primaire est d'une importance capitale pour la connaissance du mécanisme des siliciures ou des réactions de métallisation lors de la fabrication des circuits intégrés électroniques.

La prédiction par le modèle de l'espèce diffusante primaire a montré que le métal est l'espèce diffusante pour les siliciures riches en métal, par contre le silicium est l'élément le plus rapide dans le cas des mono et des disiliciures. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux que ce soit pour les siliciures ou pour les réactions de métallisation.

Pour clôre, nous suggérons que ce travail soit placé en perspective et en direction d'un travail futur. Le modèle développé dans ce travail, peut probablement être généralisé davantage pour tenir compte des limitations de la solubilité que l'on rencontre dans certains processus de diffusion et de réaction.

Il est aussi possible d'étendre le modèle à des systèmes ternaires où trois constituants interdiffusent, mais ceci va compliquer énormément le modèle.

Ce modèle de diffusion et de réaction à l'état solide peut trouver d'autres applications surtout dans le domaine des semiconducteurs. Par exemple, en développant des corrélations entre les paramètres du modèle et les propriétés électriques. Le modèle peut être utilisé pour

prédire les caractéristiques électriques des jonctions entre le métal et le semiconducteur. Là, on peut à titre d'exemple évaluer ces quantités comme des jonctions d'impédance qui limitent la fréquence de réponse des jonctions des semiconducteurs. Dans la *catalyse de contact*, il est possible de prédire la *sélectivité* des couples de diffusion par un *choix judicieux* de la composition.

La diffusion et la réaction à l'état solide sont des *processus fondamentaux* qui sont importants dans plusieurs *procédés industriels*, mais aussi en *recherche fondamentale*. A ce jour, le *transport par convection* de même que la *déformation* qui se manifeste au cours de la diffusion *n'ont pas été correctement pris en compte*; ce qui n'a pas permis *d'expliquer* ou de comprendre les *phénomènes observés expérimentalement*. Il en résulte que le *modèle proposé* dans ce travail *peut être utilisé* dans plusieurs *domaines d'application* sus-cités; car il est beaucoup *plus général* et donne de *bons résultats* dans sa confrontation aux résultats expérimentaux que ce soit pour les *couples de diffusion binaire*, pour les *siliciures* ou pour les *réactions de métallisation*.

---

---

## NOMENCLATURE

---

---



## NOMENCLATURE

A	constituant A, ou réactant A
$A_i$	Aire interfaciale
$A_{\alpha\beta}(t)$	Surface de l'interface
$\mathcal{A}$	Rapport des masses réagissantes
a	Constante
B	Constituant B, ou réactant B
b	Force de pesanteur
$\sim$	
C	concentration molaire totale ou produit de la réaction
$C_A, C_B$	concentration molaires des constituants A et B
C	constante
$c_1$	constante
$c_2$	constante
$c_3$	constante
$D_i, D_{AB}$	coefficients de diffusion binaire
$D_I^i, D_{II}^i$	coefficients de diffusion du produit à l'interface
$D_A, D_B$	coefficients de diffusion intrinsèques
$D_{A\sigma}$	coefficient de diffusion de surface
$D^*$	diffusivité adimensionnelle
$D_{-\infty}$	coefficient de diffusion de corps A pur
$D_{\infty}$	coefficient de diffusion du corps B pur
$\hat{D}$	coefficient d'interdiffusion
$D_I$	coefficient de diffusion région I
$D_{II}$	coefficient de diffusion région II
ds	élément différentiel de longueur
dS	élément différentiel de longueur d'origine
dr	différentiel du vecteur de déplacement
$\sim$	
$E^*$	déformation d'Euler
$E_{xx}^*$	composante x de la déformation d'Euler
$E_{yy}^*$	composante y de la déformation d'Euler
$E_{xx}$	composante x de la déformation Lagrangienne

$E_{YY}$	composante y de la déformation Lagrangienne
$E_{ZZ}$	composante z de la déformation lagrangienne
$E_{-}^{*}(\bar{y})$	déformation Eulerienne à gauche du point singulier
$E_{+}^{*}(\bar{y})$	déformation Eulerienne à droite du point singulier
$E$	module d'élasticité de Young
erf	fonction de Gauss
e	energie interne
f	fonction représentant la variation du coefficient de diffusion avec la fraction massique
$f^{*}$	fonction représentant la variation du coefficient de diffusion avec la fraction molaire
$f_I$	fonction représentant la variation du coefficient de diffusion avec la fraction massique dans la région I
$f_{II}$	fonction représentant la variation du coefficient de diffusion avec la fraction massique dans la région II
g	fonction représentant la variation de la masse volumique avec la fraction massique
$g^{*}$	fonction représentant la variation de la concentration molaire avec la composition molaire.
$g_I$	fonction représentant la variation de la masse volumique avec la fraction massique dans la région I
$g_{II}$	fonction représentant la variation de la masse volumique avec la fraction massique dans la région II
$H(\bar{y})$	intégrale apparaissant dans l'équation de vitesse
$H_I(\eta)$	intégrale apparaissant dans l'équation de vitesse région I
$H_{II}(\eta)$	intégrale apparaissant dans l'équation de vitesse région II
h	pas d'intégration
I	constante apparaissant dans l'équation de vitesse
Ic	constante (Eq.(1-6))
$\hat{i}$	vecteur de base dans la direction de la diffusion
$\sim$	
J	constante apparaissant dans l'équation de vitesse
$J_{AX}$	flux massique de diffusion de A
$J_{AX}^{*}$	flux molaire de diffusion de A
$J_{A\sigma}$	flux massique de diffusion de surface
$J_{IX}$	flux massique de diffusion region I

$\sim$	
$J_{IIX}$	flux massique de diffusion région II
$k(T)$	constante de vitesse
$k_A$	constante de vitesse apparente
L	limite numérique
$l_A$	épaisseur initiale du réactant A
$M_A, M_B$	masses moléculaires des constituants A et B
$M_1, M_2$	masses moléculaires des réactants A et B
$M_3$	masse moléculaire du produit C
m	masse d'un système à multicomposants
$m_p$	quantité de produit formé
$m_0$	quantité totale de produit théoriquement possible
$m_A$	masse initiale du réactant A
$m_B$	masse initiale du réactant B
N	fraction molaire normalisée
N1	première différence des contraintes normales
$n_{\alpha\beta}$	vecteur perpendiculaire à l'interface pointé vers $\beta$
$n_I$	vecteur perpendiculaire à l'interface pointé vers région II
$n_{II}$	vecteur perpendiculaire à l'interface pointé vers région I
$n_A$	nombre de moles du réactant A
$n_B$	nombre de moles du réactant B
$n_C$	nombre de moles du produit C
$R_A$	vitesse de réaction par rapport à A
$R_B$	vitesse de réaction par rapport à B
$R_C$	vitesse de réaction par rapport à C
S1	paramètre du modèle de diffusion et de réaction
S2	paramètre du modèle de diffusion et de réaction
S3	paramètre du modèle réactionnel
S4	paramètre du modèle réactionnel
S5	paramètre du modèle réactionnel
S6	paramètre du modèle réactionnel
Sc	paramètre du modèle de diffusion base molaire
SMW	paramètre du modèle de diffusion base molaire
T	température
$T_f$	température de fusion
$T_{xx}$	contrainte dans la direction de la diffusion
$T_{yy}$	contrainte normale à la direction de la diffusion
$T_{xx}$	contrainte dans la direction de la diffusion dans

	la formulation Lagrangienne
$T_{YY}$	contrainte normale à la direction de la diffusion dans la formulation Lagrangienne
$T(-L)$	contrainte à l'extrémité gauche (libre) de l'échantillon
$T(L)$	contrainte à l'extrémité droite (libre) de l'échantillon
$T(\bar{y}, t)$	contrainte dans les coordonnées $\bar{y}$ et $t$
$t$	temps
$U$	déplacement d'un point matériel
$U(x, t)$	composante $x$ du vecteur de déplacement
$U(-\infty, t)$	déplacement à l'extrémité gauche de l'échantillon
$U(\infty, t)$	déplacement à l'extrémité droite de l'échantillon
$U_-(\bar{y}, t)$	déplacement à gauche du point singulier
$U_+(\bar{y}, t)$	déplacement à droite du point singulier
$U_m$	déplacement des repères
$U$	vitesse du plan réactionnel
$\sim$	
$V, V_x$	vitesse massique moyenne
$V^*$	vitesse molaire moyenne
$V_{AX}, V_{BX}$	vitesse moléculaire des constituants A et B
$V_{mx}$	vitesse des repères (Darken)
$V(-\infty, t)$	vitesse massique moyenne à l'extrémité gauche de l'échantillon
$V(\infty, t)$	vitesse molaire moyenne à l'extrémité droite de l'échantillon
$V_\alpha(t)$	volume de la phase $\alpha$
$V_\beta(t)$	volume de la phase $\beta$
$V_m(t)$	volume englobant les phases $\alpha$ et $\beta$
$V(\bar{y}, t)$	vitesse massique moyenne dans les coordonnées $\bar{y}$ et $t$
$V_I, V_{II}$	vitesse massiques moyennes dans les régions I et II
$X$	position initiale d'un point matériel
$X_p$	épaisseur de la couche de produit
$X_M(t)$	position du plan de Matano
$X_m$	position initiale des repères
$x$	composante $x$
$\bar{x}_m$	position des repères
$\bar{x}$	coordonnées de Matano
$\bar{y}$	transformée de variable
$\bar{y}_A, \bar{y}_B$	limites numériques adimensionnelles

$\bar{y}_s$	position du point singulier
$\bar{y}_m$	position des repères

### Lettres grèques

$\rho$	masse volumique du couple
$\rho_I, \rho_{II}$	masses volumiques région I et II
$\rho_A, \rho_B$	masses volumiques des constituants A et B
$\rho_i$	masse volumique du constituant i
$\rho^*$	masse volumique adimensionnelle
$\chi_A, \chi_B$	fractions molaires des constituants A et B
$\nu$	coefficient stoechiométrique
$\omega$	fraction massique du produit de la réaction
$\omega_A, \omega_B$	fractions massiques des constituants A et B
$\omega_{-\infty}$	fraction massique du corps A pur
$\omega_{\infty}$	fraction massique du corps B pur
$\eta$	transformée de variable adimensionnelle
$\eta_m$	position des repères
$\eta_i$	position de l'interface
$\varnothing$	fraction massique normalisée
$\lambda$	allongement
$\lambda_-(\bar{y})$	allongement à gauche du point singulier
$\lambda_+(\bar{y})$	allongement à droite du point singulier
$\sigma$	rapport ou ratio de Poisson
$\mu$	constante de Lamé
$\Gamma$	constante de Lamé
$\zeta_h$	contrainte hydrostatique
$\hat{\rho}_A$	masse par unité de surface
$\alpha$	avancement de la réaction
$\beta$	rapport stoechiométrique
$\theta$	temps adimensionnel
$\xi$	variable muette
$\psi$	quantité par unité de volume

$\Psi$	quantité par unité de masse
$\Pi$	3,1416
$\Pi_{\alpha}$	flux entrant à l'interface à partir de la phase $\alpha$
$\Pi_{\beta}$	flux entrant à l'interface à partir de la phase $\beta$
$\Pi_{\sigma}$	flux quittant l'interface
$\sigma_{\alpha}$	source générée dans la phase $\alpha$
$\sigma_{\beta}$	source générée dans la phase $\beta$
$\Sigma$	quantité de $\Psi$ générée par les sources par unité de temps

---

---

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

---

## Références bibliographiques.

1. R.S. Muller, T.I. Kamis. *Device Electronics for Integrated Circuits*, John Wiley, (1977).
2. B.G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall, (1980).
3. J.M. Poate, K.N. Tu, T.W. Mayer, *Thin Films-Interdiffusion and Reactions*, John Wiley, (1978)
4. J.C. Irvin, D.J. Coleman, W.A. Johnson, I. Tatsuguchi, D.R. Kecker, and C.N. Dunn. *Proc. I.E.E.E.*, 59, (1971) 212.
5. G.E. Mahoney, *Appl. Phys. Lett.*, 27, (1975) 613.
6. Kuhn and Lawley, *Powder Metallurgy Processing - New Techniques and Analyses*, Academic Press, (1978).
7. B. Jakowlew, A. Szymanski, W. Wlosinski, *Synthetic Materials for Electronics*, Elsevier Scientific, (1981).
8. J.J. Burton et R.L. Garten, *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press (1977).
9. P. Haasen, *Physical Metallurgy*, Cambridge University Press, (1978).
10. V.Z. Bugakov, *Diffusion in Metals and Alloys*, Program for Scientific Translations, (1971).
11. P.G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, Mc Graw Hill, (1963).
12. L.C. Correa da Silva and R.F. Mehl, *Trans. AIME*, 191, (1951) 155.
13. L.S. Darken, *Trans. AIME*, 175, (1948) 184.
14. P.M. Hall, J.M. Morabito and J.M. Poate, *Thin Solid Films*, 33, (1976) 107.
15. D.W. Stevens and G.W. Powell, *Met. Trans.*, 8A, (1977) 1531.
16. A.D. Smigelskas and E.O. Kirkendall, *Trans. AIME*, 171, (1947) 130.
17. R.O. Meyer, *Phys. Rev.*, 181, (1969) 1086.
18. V. Ruth, *Z. Phys. Chem.*, 20, (1959) 313.
19. J.R. Manning, *Acta. Met.*, 15, (1967) 817.
20. A. Bulk, *Acta. Met.*, 9, (1961) 632.
21. V.S. Raghunathan, G.P.T. Wari, B.D. Sharma, *Met. Trans.*, 3, (1972)



22. H. Kahkonen and E. Syrjanen, *J. Mater. Sci.*, 5, (1970) 710.
23. J.C. Slattery, *Invited Review on Interfacial Phenomena, Chem. Eng. Commun.*, 4, (1979) 149.
24. R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, (1960).
25. S. Prager, *J. Chem. Physics*, 21, (1953) 1347.
26. L.E. Malvern, *Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium*, Prentice-Hall, (1969).
27. F.B. Hildebrand, *Advanced Calculus for applications* 2nd, Prentice-Hall (1976).
28. A. Kohn, J. Levasseur, J. Philibert and M. Wanin, *Acta. Met.*, 48, (1970) 163.
29. R.S. Barnes, *Proc. Phys. Soc.*, 65B, (1952) 152.
30. A. Nacer, *M.S. Thesis*, University of California, Davis, (1983).
31. R.S. Rivlin, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A240 (1948) 150.
32. A Fick, *Ann. Physik Chemie.*, 94, (1855) 59.
33. J.C. Kikwood, R.L. Balandin., *J. Chem. Phys*, 33, (1960) 1505.
34. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, (1956).
35. M. Herman, G. Norman, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol 5, Interscience Publishers, (1966).
36. C. Matano, *Jap. Jnl. Physics*. 8, (1933) 109.
37. A.J. Kennedy, *Process of Creep and Fatigue in Metals*, Wiley, (1963).
38. R.C. Reid. J.M. Prausnitz and T.K Sherwood. *The Properties of Gases and liquids*, 3rd, Mc Graw-Hill, (1977)
39. J. Askill, *Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys and simple Oxides*, IFI/Plenum, (1970).
40. L. Boltzmann, *Wien. Ann.*, 53, (1894) 959.
41. M.J. Dallwitz, *Acta. Met.*, 20, (1972) 1229.
42. V.A. Jedele. *Z. Electrochem*, 39, (1933) 691.
43. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 62, (1935) 935.
44. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1, (1980) 45.
45. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2, (1981) 197.
46. W.C. Mallard, A.B. Gardner, R.F. Bass and L.M. Slifkin, *Phys. Rev.*, 120, (1963) 617.
47. C. Matano. *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 15, (1933) 406.
48. A. Jedele, G. Grube, *Z. Electrochem*, 38, (1932) 799.

49. D.D. Fitts, *Non-equilibrium thermodynamics*, Mc-Graw Hill (1962).
50. H. Kahkonen et E. Syrjanen, *J. Mat.Sci.*, 5, (1970) 710.
51. T.C. Reuther, *Novel Res. Lab. Report "AD 609870"*, Washington D.C., (1964).
52. G.E. Mase, *Theory and Problems of Continuum Mechanics*, Mc-Graw Hill, (1970)
53. B. Carnahan, H.A. Luther, and J.O. Wilkes, *Applied Numerical Methods*, John Wiley & sons, New York, (1969).
54. H. Shmalzried, *Solid State Reaction*, 2nd. Ed., Verlag Chemie (1981).
55. N.B. Hannay, *Treatise on Solid State Chemistry*, Plenum Press New York, 4 (1976).
56. C.A. Crider and J.M. Poate, *Appl. Phys. Lett*, 36 (1990) 417.
57. N.W. Cheung and M.A. Nicolet, *Thin Solid Films*, 79 (1991) 51
58. K.N. Tu, W.K. Chu and J.W. Mayer, *Thin Solid Films*, 25 (1975) 403.
59. G.A.J. Van Gorp and C. Langereis, *J. Appl. Phys*, 46(1975) 4301.
60. S.S. Lau, J.S.Y. Feng, J.O. Olowolafe and M.A. Nicolet, *Thin Solid Films*, 25 (1975) 415.
61. J.F. Ziegler, J.W. Mayer, C.J. Kircher and K.N. Tu, *J. Appl. Phys*; 44 (1973) 3851.
62. K.N. Tu, J.F. Ziegler and C.J. Kircher, *Appl. Phys. Lett*, 23 (1973) 493.
63. R.W. Bower, *Appl. Phys. Lett*, 23 (1973) 99.
64. S.T. Picraux, *Proc. VI. International. Vac. Congress, Jap. J. Appl. Phys*, Suppl 2 (1974) 657.
65. S.U. Campisano, G. Foti and E. Rimini, *Phil. Mag*, 31 (1975) 903.
66. R.C. Weast. *C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press (1979)
67. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Fundamentals of Chemical Engineering*, 1 (1990).
68. C. Tomizuka and E. Sonder, *Phys. Rev.*, 103 (1956) 1182.
69. S. Makin, A. Rowe and A. Leclaire, *Proc. Phys. Soc.*, 70B (1957) 545.
70. W.K. Chu, H. Krautle, J.W. Mayer, H. Muller, M.A. Nicolet and K.N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, 25, 8 (1974) 454.
71. W.K. Chu, S.S. Lau, J.W. Mayer, H. Muller and K.N. Tu, *Thin Solid Films*, 25 (1975) 393.
72. K.N. Tu, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 3379.

73. C.J. Kircher, J.W. Mayer, K.N.Tu and Z.F. Ziegler, *Appl. Phys. Lett*, 22 (1973) 81.
74. G.D. Van Gorp, D. Sigurd and W.F. Vander Weg. *Appl. Phys. Lett*, 29 (1976) 159.
75. K.N.Tu, *Appl. Phys. Lett.*, 27 (1975) 221.
76. J.M. Poate and T.C. Tisome, *Appl. Phys. Lett.*, 24 (1974) 391.
77. J.E. McLeod, M.A.E Wandt, R. Pretorius and C.M. Comrie, *J. Appl.Phys*,72,6 (1992) 2232.
78. I.Grimberg, B.Z. Weiss and S.R. Herd, *Acta. Metal*, 37,9 (1989) 2475.
79. J.P.Ponpon and A.Saulnier, *Appl.Surf.Science*, 40 (1990) 315.
80. A.Travlos and P.Aloupogiannis, *J. Appl.Phys*, 70,12,(1991) 7620.

**APPENDICES**

---

---

## APPENDICES

---

---

- APPENDICE A : Démonstration de la solution analytique de  $\varphi_0$
- APPENDICE B : - Solution détaillée de l'équation partielle différentielle qui gouverne le profil de déplacement
- Démonstration des relations (B-17) et (B-54)
  - Vérification des solutions du profil de déplacement
- APPENDICE C : Solution détaillée du profil de déformation
- APPENDICE D : Solution numérique de  $\varphi(\bar{y})$  et  $\omega(\eta)$
- APPENDICE E : - Expression de  $H(\bar{y})$  sans  $\varphi$ "
- Analyse de la méthode de Boltzmann-Matano
  - Définition des paramètres du modèle de diffusion
- APPENDICE F : Données utilisées pour générer les coefficients de diffusion des siliciures et des réactions de métallisation
- APPENDICE G : Conditions de bilan de saut à l'interface entre deux phases
- APPENDICE H : Variation de la masse volumique adimensionnelle en fonction de la composition pour les couples : Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd, Au-Ni, Cu-Ni, Zr-Ti

## APPENDICE A

Dans cette appendice on démontre que :

$$\varphi_0 = 1/2 \left[ 1 - \operatorname{erf}(\bar{y}) \right] \quad (\text{A-1})$$

avec

$$\operatorname{erf}(\bar{y}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\bar{y}} e^{-\xi^2} d\xi \quad (\text{A-2})$$

est la solution de l'équation différentielle

$$\varphi'' + 2\bar{y}\varphi' = 0 \quad (\text{A-3})$$

avec les conditions aux limites suivantes

$$\begin{aligned} \varphi &= 1 & \bar{y} &\longrightarrow -\infty \\ \varphi &= 0 & \bar{y} &\longrightarrow \infty \end{aligned}$$

En prenant la dérivée première de l'équation (A-1) il vient :

$$\varphi'_0 = -1/2 \frac{d}{d\bar{y}} \left\{ \operatorname{erf}(\bar{y}) \right\} \quad (\text{A-4})$$

et en différenciant une seconde fois on obtient

$$\varphi''_0 = -1/2 \frac{d^2}{d\bar{y}^2} \left\{ \operatorname{erf}(\bar{y}) \right\} \quad (\text{A-5})$$

Afin d'évaluer ces deux expressions, on doit prendre la dérivée de la définition de la fonction de Gauss, Eq. (A-2)

$$\frac{d}{dy} \left\{ \operatorname{erf}(\bar{y}) \right\} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\bar{y}^2} \quad (\text{A-6})$$

et

$$\frac{d^2}{dy^2} \left\{ \operatorname{erf}(\bar{y}) \right\} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} (2\bar{y}) e^{-\bar{y}^2} \quad (\text{A-7})$$

Ces expressions sont substituées dans les équations (A-4) et (A-5) pour donner

$$\varphi_0' = -\frac{e^{-\bar{y}^2}}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{A-8})$$

$$\varphi_0'' = \frac{2\bar{y}}{\sqrt{\pi}} e^{-\bar{y}^2} \quad (\text{A-9})$$

La substitution de ces expressions dans l'équation différentielle (A-3) donne l'identité  $0 = 0$ , ce qui prouve que l'équation (A-1) satisfait l'équation (A-3).

Etant donné que la valeur de la fonction de Gauss aux limites est:

$$\operatorname{erf}(-\infty) = -1$$

$$\operatorname{erf}(\infty) = 1$$

Ce qui prouve que l'équation (A-1) satisfait aussi les conditions aux limites.

## APPENDICE B

Cette appendice présente la solution détaillée de l'équation (2-66) qui est l'équation différentielle partielle qui gouverne le profil de déplacement

$$\left(\bar{y} + \frac{H(\bar{y})}{2}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{y}}\right)_t - 2t \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{\bar{y}} = \sqrt{D_{\infty}} t \left[ H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right] \quad (B-1)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$U(-\infty, t) = \sqrt{D_{\infty}} t \quad I/J \quad (B-2)$$

$$U(\infty, t) = -\sqrt{D_{\infty}} t \left[ H(\infty) - I/J \right] \quad (B-3)$$

Le point,  $\bar{y} = \bar{y}_s$ , est un point singulier définit comme suit:

$$2\bar{y}_s + H(\bar{y}_s) = 0 \quad (B-4)$$

A cause de ce point singulier  $\bar{y}_s$ , l'équation (B-1) doit être résolue dans chaque région séparée par  $\bar{y}_s$ . Cela veut dire que nous avons deux solutions pour le déplacement, la première  $U_{-}(\bar{y}, t)$  est valable dans l'intervalle  $(-\infty, \bar{y}_s)$  et la deuxième  $U_{+}(\bar{y}, t)$  est valable dans l'intervalle  $(\bar{y}_s, +\infty)$ .

L'équation gouvernante du déplacement (B-1) est résolue par la même technique pour les deux régions séparées par  $\bar{y}_s$ , la seule différence réside dans l'utilisation des conditions aux limites spécifique à chaque région.



1. Solution de l'équation gouvernante du déplacement par la " méthode des Caractéristiques "

La première étape de la méthode des caractéristiques est une relation entre les différentielles des variables indépendantes divisées par leurs coefficients respectifs, et la différentielle de la variable dépendante U, divisée par le membre de droite de l'équation (B-1).

$$\frac{2 \bar{d}y}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = - \frac{dt}{2t} = \frac{dU}{(H(\bar{y}) - I/J) \sqrt{D_{\infty}} t} \quad (B-5)$$

Deux équations peuvent être extraites de l'équation (B-5) et doivent être résolues.

On commence par la première :

$$\frac{2 \bar{d}y}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = - \frac{dt}{2t} \quad (B-6)$$

Après intégration on obtient :

$$\int_{\infty}^{\bar{y}} \frac{2 d\xi}{2\xi + H(\xi)} = - 1/2 \ln(t) + \ln(C1) = \ln \frac{C1}{\sqrt{t}} \quad (B-7)$$

Pour simplifier la notation, on définit la fonction  $F(\bar{y})$

$$F(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} \frac{2 d\xi}{2\xi + H(\xi)} \quad (B-8)$$

ainsi l'équation (B-7) est réécrite comme suit:

$$F(\bar{y}) = \ln \frac{C1}{\sqrt{t}} \quad \text{où } C1 = \sqrt{t} e^{F(\bar{y})} \quad (B-9)$$

On laisse ceci pour le moment, et on prend la deuxième relation de l'équation (B-5).

$$\frac{2 d\bar{y}}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = \frac{dU}{(H(\bar{y}) - 1/J) \sqrt{D_{\infty} t}} \quad (B-10)$$

La dépendance explicite par rapport au temps dans l'équation (B-10) peut être éliminée en insérant l'équation (B-9),

$$dU = \frac{2 C1 e^{-F(\bar{y})} \sqrt{D_{\infty}} (H(\bar{y}) - 1/J) d\bar{y}}{(2\bar{y} + H(\bar{y}))} \quad (B-11)$$

L'intégration de l'équation (B-11), donne une expression pour le déplacement U dans l'intervalle  $(-\infty, \bar{y}_s)$

$$U_-(\bar{y}, t) = 2 C1 \sqrt{D_{\infty}} \left[ \int_{-\infty}^{\bar{y}} \frac{e^{-F(\xi)} H(\xi)}{2\xi + H(\xi)} d\xi - \int_{-\infty}^{\bar{y}} \frac{e^{-F(\xi)} 1/J}{2\xi + H(\xi)} d\xi \right] + F_-(C1)$$

En remplaçant C1 par l'équation (B-9) il vient:

$$U_-(\bar{y}, t) = 2 \sqrt{D_\infty t} e^{F(\bar{y})} \left[ \int_{-\infty}^{\bar{y}} \frac{e^{-F(\xi)} H(\xi)}{2\xi + H(\xi)} d\xi - \int_{-\infty}^{\bar{y}} \frac{e^{-F(\xi)} I/J}{2\xi + H(\xi)} d\xi \right] + F_-(\sqrt{t} e^{F(\bar{y})}) \quad (B-12)$$

Pour intégrer cette équation on utilise :

$$F(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} \frac{2 d\xi}{2\xi + H(\xi)} \quad (B-8)$$

afin de démontrer que :

$$\frac{dF(\bar{y})}{d\bar{y}} = \frac{2}{2\bar{y} + H(\bar{y})}$$

d'où

$$\frac{d}{d\bar{y}} \left\{ e^{-F(\bar{y})} \right\} = e^{-F(\bar{y})} \left\{ -\frac{dF(\bar{y})}{d\bar{y}} \right\} = \frac{-2 e^{-F(\bar{y})}}{2\bar{y} + H(\bar{y})} \quad (B-13)$$

En substituant l'équation (B-13) dans l'équation (B-12), il vient:

$$U_-(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty t} e^{F(\bar{y})} \left[ \int_{-\infty}^{\bar{y}} H(\xi) \frac{d}{d\xi} \left\{ e^{-F(\xi)} \right\} d\xi - \int_{-\infty}^{\bar{y}} I/J \frac{d}{d\xi} \left\{ e^{-F(\xi)} \right\} d\xi \right] + F_-(\sqrt{t} e^{F(\bar{y})})$$

et l'intégration par partie donne:

$$U_-(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t e^{F(\bar{y})} \left[ \left\{ H(\xi) e^{-F(\xi)} \Big|_{-\infty}^{\bar{y}} - \int_{-\infty}^{\bar{y}} H'(\xi) e^{-F(\xi)} d\xi \right\} - \left\{ I/J e^{-F(\xi)} \Big|_{-\infty}^{\bar{y}} - \int_{-\infty}^{\bar{y}} (I/J)' e^{-F(\xi)} d\xi \right\} \right] + F_-(\sqrt{t} e^{F(\bar{y})}) \quad (B-14)$$

où

$$U_-(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t \left[ H(\bar{y}) e^{-F(\bar{y})} e^{F(\bar{y})} - e^{-F(-\infty)} H(-\infty) e^{F(\bar{y})} - I/J e^{-F(\bar{y})} e^{F(\bar{y})} + I/J e^{-F(-\infty)} e^{F(\bar{y})} \right] + \sqrt{D_\infty} t e^{F(\bar{y})} \left[ \int_{-\infty}^{\bar{y}} H'(\xi) e^{-F(\xi)} d\xi - \int_{-\infty}^{\bar{y}} (I/J)' e^{-F(\xi)} d\xi \right] + F_-(\sqrt{t} e^{F(\bar{y})})$$

Cette équation a été obtenue en utilisant  $H(-\infty) = 0$  (voir section 2), ainsi que le fait qu'une fonction de  $\bar{y}$  peut être utilisée à l'intérieur ou à l'extérieur d'une intégrale par rapport à  $\xi$ , pour obtenir :

$$U_-(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ H(\bar{y}) - I/J + I/J e^{(F(\bar{y}) - F(-\infty))} - \int_{-\infty}^{\bar{y}} H'(\xi) e^{(F(\bar{y}) - F(\xi))} d\xi \right. \\ \left. + \int_{-\infty}^{\bar{y}} (I/J)' e^{(F(\bar{y}) - F(\xi))} d\xi \right\} + F_-(\sqrt{t}) e^{F(\bar{y})} \quad (B-15)$$

On a besoin à ce stade d'évaluer  $F(\bar{y}) - F(\xi)$ , d'où il convient de rappeler que :

$$F(\bar{y}) - F(\xi) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)} - \int_{-\infty}^{\xi} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)}$$

Si  $\bar{y} > \xi$  on peut écrire :

$$F(\bar{y}) - F(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)} + \int_{\xi}^{\bar{y}} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)} - \int_{-\infty}^{\xi} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)}$$

$$F(\bar{y}) - F(\xi) = \int_{\xi}^{\bar{y}} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)}$$

où

$$F(\bar{y}) - F(\xi) = \int_{\xi}^{\bar{y}} \frac{2 + H'}{2\gamma + H(\gamma)} d\gamma - \int_{\xi}^{\bar{y}} \frac{H'}{2\gamma + H(\gamma)} d\gamma \quad (B-16)$$

On peut facilement démontrer (voir la seconde partie de cet appendice)

$$\frac{H'(\bar{y})}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = -g \vartheta' \quad (\text{B-17})$$

et l'équation (B-16) prend donc la forme suivante:

$$F(\bar{y}) - F(\xi) = \int_{\xi}^{\bar{y}} \frac{2 + H'}{2\gamma + H(\gamma)} d\gamma + \int_{\xi}^{\bar{y}} g \vartheta' d\gamma$$

$$F(\bar{y}) - F(\xi) = \ln \left| \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \right| + \int_{\xi}^{\bar{y}} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial \vartheta} \vartheta' d\gamma$$

$$F(\bar{y}) - F(\xi) = \ln \left| \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \right| + \int_{\rho(\xi)}^{\rho(\bar{y})} \frac{d\rho}{\rho} \quad (\text{B-18})$$

Les valeurs absolues sont nécessaires car la solution est valable uniquement dans la région où  $\bar{y}$  et  $\xi$  sont inférieurs à  $\bar{y}_s$ , là où le terme entre les barres est toujours négatif. Il est à noter aussi qu'on a changé la variable d'intégration dans le deuxième membre de droite de l'équation (B-18) de sorte que celle-ci devienne:

$$F(\bar{y}) - F(\xi) = \ln \left| \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \right| + \ln \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(\xi)} \right)$$

en combinant tous les logarithmes et en prenant l'exponentiel, il vient :

$$e^{(F(\bar{y}) - F(\xi))} = \left| \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \right| \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(\xi)} \right) \quad (\text{B-19})$$

Tant que  $\bar{y} < \bar{y}_s$  et  $\xi < \bar{y}_s$ , les termes  $(2\bar{y} + H(\bar{y}))$  et  $(2\xi + H(\xi))$  sont négatifs et leur rapport est toujours positif ou nul. Il s'ensuit que les barres indiquant la valeur absolue de ces deux termes de l'équation (B-19) peuvent être éliminées, d'où

$$\left| \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \right| = \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)}$$

et l'équation (B-19) devient:

$$e^{(F(\bar{y}) - F(\xi))} = \left( \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \right) \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(\xi)} \right) \quad (\text{B-20})$$

En substituant, maintenant (B-20) dans (B-15) il vient:

$$U_-(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ H(\bar{y}) - I/J + I/J e^{(F(\bar{y}) - F(-\infty))} - \rho(\bar{y}) \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \right.$$

$$\left. \int_{\xi}^{\bar{y}} \frac{H'(\xi)}{2\xi + H(\xi)} \left( \frac{1}{\rho(\xi)} \right) d\xi + \rho(\bar{y}) \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \int_{-\infty}^{\bar{y}} \left( \frac{I}{J} \right) \left( \frac{1}{2\xi + H(\xi)} \right) \frac{d\xi}{\rho(\xi)} \right\}$$

$$+ F_-(\sqrt{t}) e^{F(\bar{y})} \quad (\text{B-21})$$

Maintenant, si on utilise:

$$\frac{H'(\xi)}{2\xi + H(\xi)} = -g \vartheta' \quad (B-17)$$

sachant que,

$$g \vartheta' = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \xi}$$

et en notant que  $F(-\infty)$  est égal à zéro, l'expression du déplacement devient.

$$U_-(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ H(\bar{y}) - I/J + I/J e^{F(\bar{y})} + \rho(\bar{y}) \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \int_{\rho(-\infty)}^{\rho(\bar{y})} \frac{d\rho}{\rho^2(\xi)} \right. \\ \left. + \rho(\bar{y}) \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \int_{-\infty}^{\bar{y}} \left( \frac{1}{J} \right) \left( \frac{1}{2\xi + H(\xi)} \right) \frac{d\xi}{\rho(\xi)} \right\} + F_-(\sqrt{t}) e^{F(\bar{y})}$$

On peut démontrer que  $(I/J)'$  est égal à zéro (voir la troisième partie de cette appendice) et après intégration de l'unique intégrale restante de l'équation ci-dessus, on obtient:

$$U_-(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ H(\bar{y}) - I/J + I/J e^{F(\bar{y})} + \rho(\bar{y}) \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \left\{ -\frac{1}{\rho(\bar{y})} - \frac{1}{\rho(-\infty)} \right\} \right. \\ \left. + F_-(\sqrt{t}) e^{F(\bar{y})} \right\} \quad (B-22)$$



En utilisant, la condition aux limites dans la région qui se trouve à gauche du point singulier.

$$U_{-}(-\infty, t) = \sqrt{D_{\infty} t} \quad I/J$$

on obtient:

$$\begin{aligned} \sqrt{D_{\infty} t} \quad I/J = & -\sqrt{D_{\infty} t} \left\{ H(-\infty) - I/J + I/J e^{F(-\infty)} - \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \left[ 1 - \frac{\rho(-\infty)}{\rho(-\infty)} \right] \right\} \\ & + F_{-}(\sqrt{t} e^{F(-\infty)}) \end{aligned}$$

de sorte que:

$$F_{-}(\sqrt{t}) = \sqrt{D_{\infty} t} \quad I/J \quad (B-23)$$

d'où

$$F_{-}(\sqrt{t} e^{F(\bar{y})}) = \sqrt{D_{\infty} t} \quad I/J e^{F(\bar{y})} \quad (B-24)$$

En substituant l'expression (B-24) dans l'équation (B-22), on obtient l'expression du déplacement dans la région située à gauche du point singulier

$$U_{-}(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_{\infty} t} \left\{ H(\bar{y}) - I/J - \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \left[ 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(-\infty)} \right] \right\} \quad (B-25)$$

Cette expression du déplacement est valable pour  $\bar{y} < \bar{y}_s$ , et ne peut

être utilisée dans la région où  $\bar{y} > \bar{y}_s$  car cela nécessite une intégration sur le point singulier  $(2\bar{y}_s + H(\bar{y}_s)) = 0$  dans  $F(\bar{y})$ .

Dans le but d'éviter une intégration sur un point singulier, l'équation gouvernante du déplacement (B-1) doit être résolue aussi dans la région où  $\bar{y} > \bar{y}_s$ , c'est à dire à droite du point singulier.

Comme précédemment, l'équation gouvernante du déplacement est réécrite ci-dessous :

$$\left(\bar{y} + \frac{H(\bar{y})}{2}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{y}}\right)_t - 2t \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{\bar{y}} = \sqrt{D_\infty} t \left[ H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right] \quad (B-1)$$

à laquelle on applique la méthode des caractéristiques:

$$\frac{2 d\bar{y}}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = - \frac{dt}{2t} = \frac{dU}{(H(\bar{y}) - I/J) \sqrt{D_\infty} t} \quad (B-5)$$

On démarre avec la première égalité,

$$\frac{2 d\bar{y}}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = - \frac{dt}{2t} \quad (B-6)$$

et on intègre maintenant de  $+\infty$  jusqu'au point singulier

$$\int_{\infty}^{\bar{y}} \frac{2 d\xi}{2\xi + H(\xi)} = - 1/2 \ln(t) + \ln(C2) = \ln \frac{C2}{\sqrt{t}} \quad (B-26)$$

Soit :

$$G(\bar{y}) = \int_{\bar{y}}^{\infty} \frac{2 d\xi}{2\xi + H(\xi)} \quad ; \quad \frac{dG(\bar{y})}{d\bar{y}} = \frac{-2}{2\bar{y} + H(\bar{y})} \quad (\text{B-27})$$

de sorte que:

$$C2 = \sqrt{t} e^{-G(\bar{y})} \quad (\text{B-28})$$

A partir de l'équation (B-5), il vient :

$$\frac{2 d\bar{y}}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = \frac{dU}{(H(\bar{y}) - 1/J) \sqrt{D_{\infty}} t} \quad (\text{B-29})$$

La dépendance explicite par rapport au temps dans l'équation (B-29) peut être éliminée en insérant l'équation (B-28) dans (B-29)

$$dU = \frac{2 C2 e^{G(\bar{y})} \sqrt{D_{\infty}} (H(\bar{y}) - 1/J) d\bar{y}}{(2\bar{y} + H(\bar{y}))} \quad (\text{B-30})$$

L'intégration de l'équation (B-30), donne une expression pour le déplacement U dans l'intervalle  $(+\infty, \bar{y}_s)$

$$U_+(\bar{y}, t) = 2 C2 \sqrt{D_{\infty}} \left[ \int_{\infty}^{\bar{y}} \frac{e^{G(\xi)} H(\xi)}{2\xi + H(\xi)} d\xi - \int_{\infty}^{\bar{y}} \frac{e^{G(\xi)} 1/J}{2\xi + H(\xi)} d\xi \right]$$

$$+ F_+(C2)$$

En remplaçant C2 par l'équation (B-28) il vient:

$$U_+(\bar{y}, t) = \sqrt{D_\infty} t e^{-G(\bar{y})} \left[ \int_{\bar{y}}^{\infty} \frac{-2e^{G(\xi)} H(\xi)}{2\xi + H(\xi)} d\xi - \int_{\bar{y}}^{\infty} \frac{-2e^{G(\xi)} I/J}{2\xi + H(\xi)} d\xi \right] + F_+(C2)$$

(B-31)

ou

$$U_+(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t e^{-G(\bar{y})} \left[ \int_{\bar{y}}^{\infty} H(\xi) \frac{dG(\xi)}{d\xi} e^{G(\xi)} d\xi - \int_{\bar{y}}^{\infty} I/J \frac{dG(\xi)}{d\xi} e^{G(\xi)} d\xi \right] + F_+(C2)$$

(B-32)

Deux intégrations sont requises à ce stade pour obtenir :

$$U_+(\bar{y}, t) = \sqrt{D_\infty} t e^{-G(\bar{y})} \left\{ \left[ H(\xi) e^{G(\xi)} \right]_{\bar{y}}^{\infty} - \int_{\bar{y}}^{\infty} H'(\xi) e^{G(\xi)} d\xi \right\} \\ - \left\{ \left[ I/J e^{G(\xi)} \right]_{\bar{y}}^{\infty} - \int_{\bar{y}}^{\infty} (I/J)' e^{G(\xi)} d\xi \right\} + F_+(\sqrt{t} e^{-G(\bar{y})})$$

(B-33)

ou

$$U_+(\bar{y}, t) = \sqrt{D_\infty} t e^{-G(\bar{y})} \left[ H(\infty) e^{G(\infty)} - H(\bar{y}) e^{G(\bar{y})} + I/J e^{G(\bar{y})} - I/J e^{G(\infty)} \right] \\ - \sqrt{D_\infty} t e^{-G(\bar{y})} \left[ \int_{\bar{y}}^{\infty} H'(\xi) e^{G(\xi)} d\xi - \int_{\bar{y}}^{\infty} (I/J)' e^{G(\xi)} d\xi \right]$$

$$+ F(\sqrt{t} e^{-G(\bar{y})}) \quad (B-34)$$

En notant que  $G(\bar{y}) \rightarrow 0$ , quand  $\bar{y} \rightarrow \infty$ , et que  $(I/J)' = 0$ , il s'ensuit que :

$$U_+(\bar{y}, t) = \sqrt{D_\infty} t \left\{ H(\infty) e^{-G(\bar{y})} e^{G(\infty)} - e^{G(\bar{y}) - G(\bar{y})} [H(\bar{y}) - I/J] - I/J e^{-G(\bar{y})} \right\} \\ - \sqrt{D_\infty} t \left\{ \int_{\bar{y}}^{\infty} H'(\xi) e^{(G(\xi) - G(\bar{y}))} d\xi \right\} + F_+(\sqrt{t} e^{-G(\bar{y})}) \quad (B-35)$$

On a besoin à ce stade d'évaluer  $G(\xi) - G(\bar{y})$ , d'où il convient de rappeler que :

$$G(\xi) - G(\bar{y}) = \int_{\xi}^{\infty} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)} - \int_{\bar{y}}^{\infty} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)}$$

$$G(\xi) - G(\bar{y}) = \int_{\xi}^{\infty} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)} - \int_{\bar{y}}^{\xi} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)} - \int_{\xi}^{\infty} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)}$$

$$G(\xi) - G(\bar{y}) = - \int_{\bar{y}}^{\xi} \frac{2 d\gamma}{2\gamma + H(\gamma)}$$

ou

$$G(\xi) - G(\bar{y}) = - \int_{\bar{y}}^{\xi} \frac{2 + H'}{2\gamma + H(\gamma)} d\gamma + \int_{\bar{y}}^{\xi} \frac{H'}{2\gamma + H(\gamma)} d\gamma \quad (\text{B-37})$$

On peut dans ce cas substituer le deuxième membre de droite pour avoir:

$$G(\xi) - G(\bar{y}) = \int_{\xi}^{\bar{y}} \frac{2 + H'}{2\gamma + H(\gamma)} d\gamma + \int_{\bar{y}}^{\xi} g \vartheta' d\gamma \quad (\text{B-38})$$

En utilisant l'équation (B-17) réécrite ci-dessous.

$$g \vartheta' = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \xi}$$

$$G(\xi) - G(\bar{y}) = \ln \left| \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \right| + \int_{\xi}^{(\bar{y})} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} d\xi$$

$$G(\xi) - G(\bar{y}) = \ln \left| \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \right| + \ln \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(\xi)} \right) \quad (\text{B-39})$$

en combinant tous les logarithmes et en prenant l'exponentiel, il vient:

$$e^{(G(\bar{y}) - G(\bar{y}))} = \frac{2\bar{y} + H(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(\xi)} \right) \quad (\text{B-40})$$

et l'équation (B-36) devient:

$$U_+(\bar{y}, t) = \sqrt{D_\infty t} \left\{ (H(\infty) - I/J) e^{-G(\bar{y})} - (H(\bar{y}) - I/J) - \int_{\bar{y}}^{\infty} \frac{(2\bar{y} + H(\bar{y})) H'(\xi)}{2\xi + H(\xi)} \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(\xi)} \right) d\xi \right\} + F_+(\sqrt{t} e^{-G(\bar{y})}) \quad (B-41)$$

ou

$$U_+(\bar{y}, t) = \sqrt{D_\infty t} \left\{ (H(\infty) - I/J) e^{-G(\bar{y})} - (H(\bar{y}) - I/J) - \rho(\bar{y})(2\bar{y} + H(\bar{y})) \int_{\bar{y}}^{\infty} \frac{H'(\bar{y})}{2\xi + H(\xi)} \frac{d\xi}{\rho(\xi)} \right\} + F_+(\sqrt{t} e^{-G(\bar{y})}) \quad (B-42)$$

En utilisant l'équation (B-17) dans (B-42), il vient :

$$U_+(\bar{y}, t) = \sqrt{D_\infty t} \left\{ (H(\infty) - I/J) e^{-G(\bar{y})} - (H(\bar{y}) - I/J) + \rho(\bar{y})(2\bar{y} + H(\bar{y})) \int_{\rho(\bar{y})}^{\rho(\infty)} \frac{d\rho}{\rho^2} \right\} + F_+(\sqrt{t} e^{-G(\bar{y})}) \quad (B-43)$$

L'intégration de cette équation donne:

$$U_+(\bar{y}, t) = \sqrt{D_\infty} t \left\{ (H(\infty) - I/J) e^{-G(\bar{y})} - (H(\bar{y}) - I/J) - (2\bar{y} + H(\bar{y})) \left[ \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(\infty)} - 1 \right] \right\}$$

$$F_+(\sqrt{t} e^{-G(\bar{y})}) \quad (B-44)$$

Pour évaluer  $F_+$ , on a besoin d'une autre condition aux limites, pour ce faire, on raisonne comme suit :

Quand  $\bar{y}$  devient grand (tends vers  $\infty$ ), on a une accélération uniforme (voir profil de vitesse de la section 2, et le profil de déplacement de la section 3 du chapitre II)

$$\frac{\partial U}{\partial t} + V \frac{\partial U}{\partial y} = V$$

où

$$V = -1/2 \sqrt{D_\infty} / t \left[ H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right]$$

$H(\infty)$  et  $I(\infty)/J(\infty)$  sont constants et la vitesse devient fonction du temps uniquement. Ainsi, pour déterminer le déplacement de n'importe quelle particule dans la région où  $\bar{y}$  tends vers  $\infty$ , on a besoin uniquement d'intégrer la vitesse par rapport au temps.

$$U_+(\infty, t) = \left[ -1/2 \sqrt{D_\infty} \left\{ H(\infty) - I(\infty)/J(\infty) \right\} \int_0^t t^{-1/2} dt \right] + U_+(\infty, 0) \quad (B-45)$$

Si on suppose que

$$U_+(\infty, 0) = 0$$

on obtient :



$$U_+(\omega, t) = -\sqrt{D_\omega t} \left\{ H(\omega) - I(\omega)/J(\omega) \right\} \quad (B-46)$$

Cette expression est exactement la même que l'équation(2-69) du chapitre II et constitue la condition aux limites dans la région située à droite du point singulier. En utilisant donc l'équation (B-46) dans (B-44) on obtient:

$$-\sqrt{D_\omega t} [H(\omega) - I/J] = \sqrt{D_\omega t} \left\{ H(\omega) - I/J e^{-G(\omega)} - [H(\omega) - I/J] - (2\bar{y} + H(\bar{y})) \right.$$

$$\left. \left( \frac{\rho(\omega)}{\rho(\omega)} - 1 \right) \right\} + F_+(\sqrt{t} e^{-G(\omega)})$$

d'où

$$F_+(\sqrt{t}) = -\sqrt{D_\omega t} [H(\omega) - I/J] \quad (B-47)$$

de sorte que:

$$F_+(\sqrt{t} e^{-G(\bar{y})}) = -\sqrt{D_\omega t} [H(\omega) - I/J] e^{-G(\bar{y})} \quad (B-48)$$

L'utilisation de (B-48) dans (B-44) donne l'expression finale du profil de déplacement dans la région située à droite du point singulier ( $\bar{y} > \bar{y}_s$ )

$$U_+(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\omega t} \left\{ H(\bar{y}) - I/J - [2\bar{y} + H(\bar{y})] \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(\omega)} \right) \right\} \quad (B-49)$$

On note que aussi bien  $U_-(\bar{y}, t)$  que  $U_+(\bar{y}, t)$  tendent vers

l'expression suivante :

$$Us(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_{\infty} t} \left\{ H(\bar{y}_s) - I(\bar{y}_s)/J(\bar{y}_s) \right\} \quad (B-50)$$

quand  $\bar{y}$  tends vers  $\bar{y}_s$ . Il s'ensuit que le profil de déplacement est continu, mais le gradient du déplacement (voir chapitre II) est discontinu à cause du point singulier.

3. Démontrons la relation suivante.

$$\frac{H'(\bar{y})}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = -g \vartheta' \quad (B-17)$$

On démarre avec l'équation gouvernante du profil de concentration (chapitre II

$$\vartheta'' + (f + g) \vartheta'^2 + 1/D^* (2\bar{y} + H(\bar{y})) \vartheta' = 0 \quad (B-51)$$

avec

$$H(\bar{y}) = \int_{\infty}^{\bar{y}} D^* g \left\{ \vartheta'' + (f + g) \vartheta'^2 \right\} d\xi \quad (B-52)$$

En prenant la dérivée de (B-52)

$$\frac{H'(\bar{y})}{D^* g} = \vartheta'' + (f + g) \vartheta'^2 \quad (B-53)$$

et en introduisant (B-53) dans (B-51) , il vient :

$$\frac{H'(\bar{y})}{D^* g} + 1/D^* (2 \bar{y} + H(\bar{y})) \vartheta' = 0 \quad (\text{B-54})$$

Cette expression une fois réarrangée donne la relation recherchée

$$\frac{H'(\bar{y})}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = -g \vartheta'$$

Etant donné que:

$$g = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \bar{y}} \frac{\partial \bar{y}}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \bar{y}} \frac{1}{\vartheta'} = \frac{1}{\rho} \frac{\rho'(\bar{y})}{\vartheta'}$$

on obtient une autre relation utile

$$H'(\bar{y}) \rho(\bar{y}) = -\rho'(\bar{y}) \left[ 2 \bar{y} + H(\bar{y}) \right]$$

3. Démontrons la relation suivante

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{I}{J} \right) = \left( \frac{I}{J} \right)' = 0 \quad (\text{B-55})$$

L'expression de vitesse est:

$$V(\bar{y}, t) = - 1/2 \sqrt{D_{\omega}/t} \left[ H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right] \quad (\text{2-53})$$

où

$$\frac{\partial V}{\partial y} = - 1/2 \sqrt{D_{\omega}/t} \left[ H'(\bar{y}) - \left( \frac{I}{J} \right)' \right] \quad (\text{B-56})$$

En utilisant l'expression du gradient de vitesse développée au chapitre II.

$$\frac{\partial V}{\partial y} = - 1/2 \sqrt{D_{\omega}/t} H'(\bar{y}) \quad (\text{2-29})$$

Dans l'équation (B-56), il vient:

$$H'(\bar{y}) = H'(\bar{y}) - \left( \frac{I}{J} \right)'$$

D'où la relation recherchée:

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{I}{J} \right) = \left( \frac{I}{J} \right)' = 0$$

4. Démontrons que l'expression  $U_-(\bar{y}, t)$  satisfait l'équation gouvernante du déplacement (B-1)

L'équation de  $U_-(\bar{y}, t)$  est:

$$U_-(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ H(\bar{y}) - I/J - \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho(-\infty)} \right) \right\} \quad (B-25)$$

L'équation différentielle gouvernante du déplacement est:

$$\left( \bar{y} + \frac{H(\bar{y})}{2} \right) \left( \frac{\partial U}{\partial \bar{y}} \right)_t - 2t \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_{\bar{y}} = \sqrt{D_\infty} t \left[ H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right] \quad (B-1)$$

En utilisant les expressions suivantes dans (B-1).

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \bar{y}} \right)_t = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ (2\bar{y} + H(\bar{y})) \left( \frac{\rho'(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right) - 2 \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right) + H'(\bar{y}) \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} + \left( \frac{I}{J} \right) \right\} \quad (B-57)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_{\bar{y}} = -1/2 \sqrt{D_\infty} / t \left\{ H(\bar{y}) - I/J - (2\bar{y} + H(\bar{y})) \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right) \right\} \quad (B-58)$$

et en notant que,

$$\left( \frac{I}{J} \right) = 0$$

Il vient:

$$\frac{H'(\bar{y})}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \bar{y}} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial \bar{y}} = -g \vartheta'$$

On obtient la même expression que l'équation (B-17), on peut donc conclure que dans la région située à gauche du point singulier ( $\bar{y} < \bar{y}_s$ ), l'expression du déplacement satisfait l'équation gouvernante du profil de déplacement.

5. Démontrons que  $U_+(\bar{y}, t)$  satisfait l'équation différentielle gouvernante du profil de déplacement.

Déplacement:

$$U_+(\bar{y}, t) = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ H(\bar{y}) - I/J - \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_\infty} \right) \right\} \quad (B-49)$$

Equation gouvernante:

$$\left( \bar{y} + \frac{H(\bar{y})}{2} \right) \left( \frac{\partial U}{\partial \bar{y}} \right)_t - 2t \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_{\bar{y}} = \sqrt{D_\infty} t \left[ H(\bar{y}) - \frac{I}{J} \right] \quad (B-1)$$

En utilisant les expressions suivantes dans (B-1)

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \bar{y}} \right)_t = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ (2\bar{y} + H(\bar{y})) \left( \frac{\rho'(\bar{y})}{\rho_\infty} \right) + (2+H'(\bar{y})) \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_\infty} - 1 \right) + H'(\bar{y}) - \left( \frac{I}{J} \right)' \right\} \quad (B-59)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_{\bar{y}} = -1/2 \sqrt{D_\infty} / t \left\{ H(\bar{y}) - I/J - (2\bar{y} + H(\bar{y})) \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_\infty} \right) \right\} \quad (B-60)$$

avec

$$\left( \frac{I}{J} \right)' = 0$$

on obtient.

$$\frac{H'(\bar{y})}{2\bar{y} + H(\bar{y})} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \bar{y}} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \bar{y}} = -g \theta'$$

qui est exactement la même que l'équation (B-17), on peut donc conclure que dans la région située à droite du point singulier, ( $\bar{y} > \bar{y}_s$ ), l'expression du déplacement satisfait l'équation différentielle qui gouverne le profil de déplacement.



APPENDICE C

SOLUTION DU PROFIL DE DEFORMATION

Cette appendice présente l'algèbre associée à la solution du profil de déformation d'Euler. Les expressions finales (2-88) et (2-89) de la déformation d'Euler seront dérivées. L'équation différentielle et partielle qui gouverne de la déformation d'Euler, (2-91), sera dérivée à partir d'une équation générale tensorielle cinématique donnée par Malvern [26]. On démontrera que les expressions de la déformation d'Euler satisfont l'équation différentielle et partielle qui gouverne la déformation.

La composante de la déformation d'Euler dans la direction de la diffusion  $E^*$ , est reliée aux gradients du déplacement par l'équation (5-4) réécrite ci-dessous.

$$E^* = \frac{1}{\sqrt{4D_\infty t}} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_t - 1/(8D_\infty t) \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_t^2 \right] \quad (C-1)$$

Etant donné que la solution du déplacement est donnée par deux équations, l'une pour l'intervalle  $(-\infty, \bar{y}_s)$ , et l'autre pour l'intervalle  $(\infty, \bar{y}_s)$ , la déformation d'Euler doit aussi être calculée séparément dans chaque région.

Les expressions des gradients du déplacement sont données en appendice B et reprises ici.

A gauche du point singulier ( $\bar{y} < \bar{y}_s$ ).

$$\left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_t = -\sqrt{D_\infty t} \left\{ (2\bar{y} + H(\bar{y})) \left( \frac{\rho'(\bar{y})}{\rho_\infty} \right) - 2 \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_\infty} \right) + H'(\bar{y}) \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_\infty} + \begin{pmatrix} I \\ J \end{pmatrix} \right\} \quad (C-2)$$

et à droite du point singulier ( $\bar{y} > \bar{y}_s$ )

$$\left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_t = -\sqrt{D_\infty} t \left\{ (2\bar{y} + H(\bar{y})) \left( \frac{\rho'(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right) + (2 + H'(\bar{y})) \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} - 1 \right) + H'(\bar{y}) - \begin{pmatrix} I \\ J \end{pmatrix} \right\} \quad (C-3)$$

En appendice B, on démontre que:

$$H'(\bar{y}) \rho(\bar{y}) = -\rho'(\bar{y}) \left[ 2\bar{y} + H(\bar{y}) \right] \quad (C-4)$$

En introduisant cette équation dans (C-2) et (C-3) on obtient:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_t = \sqrt{4D_\infty} t \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right) \quad (C-5)$$

et

$$\left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_t = \sqrt{4D_\infty} t \left( 1 - \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right) \quad (C-6)$$

L'insertion de (C-5) dans (C-1) donne l'expression de la déformation d'Euler dans la région située à gauche du point singulier ( $\bar{y} < \bar{y}_s$ ).

$$E_-^*(\bar{y}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_{-\infty}} \right)^2 \right\} \quad (C-7)$$

et l'insertion de (C-6) dans (C-1) donne l'expression de la déformation d'Euler dans la région située à droite du point singulier ( $\bar{y} > \bar{y}_s$ ).

$$E_+^*(\bar{y}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left( \frac{\rho(\bar{y})}{\rho_\infty} \right)^2 \right\} \quad (C-8)$$

Malvern [26] donne également l'équation cinématique suivante pour la déformation d'Euler.

$$\dot{E}^* = D - (E^* \cdot L + L^T \cdot E^*) \quad (C-9)$$

$\sim \quad \sim \quad \quad \sim \quad \sim \quad \quad \sim \quad \sim$

où

$$D = \frac{1}{2} \left\{ L + L^T \right\} \quad (C-10)$$

$\sim \quad \quad \sim \quad \quad \sim$

et

$$L = \nabla V \quad (C-11)$$

$\sim \quad \sim \quad \sim$

Pour le cas à une dimension, l'équation (C-9) se réduit à :

$$\frac{\partial E^*}{\partial t} + V \frac{\partial E^*}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial x} - \left\{ E^* \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x} E^* \right\} \quad (C-12)$$

ou

$$\frac{\partial E^*}{\partial t} + V \frac{\partial E^*}{\partial x} = (1 - 2 E^*) \frac{\partial V}{\partial x} \quad (C-13)$$

En transformant l'équation ci-dessus dans les coordonnées du système  $\bar{x}, t$ , il vient :

$$\left( \frac{\partial E^*}{\partial t} \right)_{\bar{x}} + (V - V(-L)) \left( \frac{\partial E^*}{\partial x} \right)_{\bar{t}} = (1 - 2 E^*) \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{\bar{t}} \quad (C-14)$$

et la transformation dans les coordonnées du système  $\bar{y}, t$  nécessite les relations suivantes :

$$\left( \frac{\partial E^*}{\partial t} \right)_{\bar{x}} = \left( \frac{\partial E^*}{\partial y} \right)_{\bar{t}} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial t} \right)_{\bar{x}} + \left( \frac{\partial E^*}{\partial t} \right)_{\bar{y}} \left( \frac{\partial t}{\partial t} \right)_{\bar{x}} = \left( \frac{\partial E^*}{\partial t} \right)_{\bar{y}} - \frac{\bar{y}}{2t} \left( \frac{\partial E^*}{\partial y} \right)_{\bar{t}} \quad (C-15)$$

$$\left( \frac{\partial E^*}{\partial x} \right)_{\bar{t}} = \left( \frac{\partial E^*}{\partial y} \right)_{\bar{t}} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial x} \right)_{\bar{t}} + \left( \frac{\partial E^*}{\partial t} \right)_{\bar{y}} \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_{\bar{t}} = 1/\sqrt{4D_{\infty} t} \left( \frac{\partial E^*}{\partial y} \right)_{\bar{t}} \quad (C-16)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{\bar{t}} = \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_{\bar{t}} \left( \frac{\partial \bar{y}}{\partial x} \right)_{\bar{t}} + \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_{\bar{y}} \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_{\bar{t}} = 1/\sqrt{4D_{\infty} t} \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_{\bar{t}} \quad (C-17)$$

ou

$$\left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_t = - 1/2 \sqrt{D_\infty/t} H'(\bar{y}) \quad (C-18)$$

et

$$(V - V(-L)) = - 1/2 \sqrt{D_\infty/t} H(\bar{y}) \quad (C-19)$$

L'introduction des équations (C-15), (C-16) et (C-17) dans l'équation (C-14), on obtient une expression reliant la déformation d'Euler  $E^*$  à la vitesse massique moyenne  $V$  ( la composante de la vitesse dans la direction  $x$  ).

$$\left( \frac{\partial E^*}{\partial t} \right)_{\bar{y}} + \left( \frac{\partial E^*}{\partial \bar{y}} \right)_t \left\{ \frac{(V - V(-L))}{\sqrt{4D_\infty t}} - \frac{\bar{y}}{2t} \right\} = (1 - 2E^*) \frac{1}{\sqrt{4D_\infty t}} \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_t \quad (C-20)$$

Finalement, en insérant (C-18) et (C-19) dans (C-20) on obtient

$$(2 \bar{y} + \bar{H}(\bar{y})) \left( \frac{\partial E^*}{\partial \bar{y}} \right)_t - 4t \left( \frac{\partial E^*}{\partial t} \right)_{\bar{y}} = (1 - 2E^*) H'(\bar{y}) \quad (C-21)$$

qui n'est autre que l'équation (2-91) du texte.

## APPENDICE D

### 1.) Solution numérique pour $\varnothing(\bar{y})$

La simulation du phénomène de diffusion binaire nécessite une solution numérique de l'équation gouvernante pour  $\varnothing(\bar{y})$  donnée par l'équation (2-33).

$$\varnothing'' + (f + g) \varnothing'^2 + 1/D^* (2\bar{y} + H(\bar{y})) \varnothing' = 0 \quad (E-1)$$

où

$$H(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} D^* g \left\{ \varnothing'' + (f + g) \varnothing'^2 \right\} d\xi \quad (E-2)$$

Un nombre fini de points,  $N$ , à égale intervalle est défini le long des coordonnées  $\bar{y}$  avec les limites numériques  $\bar{y}_A$  et  $\bar{y}_B$ . Les points sont numérotés individuellement de 1 à  $N$  avec l'indice  $i$ . Un paramètre important dans la résolution numérique est le pas,  $h$ .

$$h = \bar{y}_B - \bar{y}_A / (N-1) \quad (E-3)$$

La solution de l'équation (E-1) est approximée par la valeur de  $\varnothing$  à chaque point,  $\varnothing_i$ .

Les dérivés de  $\varnothing$  par rapport à  $\bar{y}$  sont calculées par l'approximation des différences finies utilisant les différences centrales suivantes:

$$\varphi'_i = (\varphi_{i+1} - \varphi_{i-1}) / 2 h \quad (E-4)$$

et

$$\varphi''_i = (\varphi_{i+1} - 2 \varphi_i + \varphi_{i-1}) / h^2 \quad (E-5)$$

L'intégrale  $H(\bar{y})$  est calculée avec la méthode des trapèzes [53] pour obtenir la valeur  $H_i$  à chaque point. De cette façon, la formulation du schéma numérique conduit à une matrice tridiagonale qui une fois inversée donnera les nouvelles valeurs de  $\varphi_i$ .

La solution de l'algorithme est principalement une procédure itérative pour trouver  $\varphi_i$  et est décrite ci-dessous:

1. On suppose un profil de concentration  $\varphi_i$  (une dépendance linéaire de  $\varphi_i$  en fonction de la position  $y_i$ )
2. On calcule  $H_i$ ,  $g_i$ ,  $f_i$ ,  $D_i^*$  et  $\rho_i^*$  qui sont les valeurs de ces fonctions en chaque point  $i$ .
3. On procède à l'inversion de la matrice tridiagonale avec les éléments calculés dans l'étape 2. Le résultat obtenu constitue un nouveau profil de  $\varphi_i$  en fonction de la position  $y_i$ .
4. On compare les nouvelles valeurs de  $\varphi_i$  aux valeurs précédentes. Si les valeurs de  $\varphi_i$  sont très proches, ces nouvelles valeurs sont acceptées comme solution. Si elles sont différentes, on retourne à l'étape 2 mais avec ces nouvelles valeurs.

Les paramètres importants dans la solution numérique sont le pas,  $h$ , et les limites  $\bar{y}_A$  et  $\bar{y}_B$ . La solution correcte de  $\varphi_i$  doit être indépendante de  $h$ , de  $\bar{y}_A$  et de  $\bar{y}_B$ . Bien entendu, il existe bien un compromis entre la précision et le coût (temps d'exécution), mais les valeurs suivantes donnent des résultats correctes avec une convergence

rapide dans la majorité des cas étudiés;  $\bar{y}_A = -4$ ,  $\bar{y}_B = +4$  et  $h = 0,01$ . Les résultats du programme ont été testés avec l'équation (2-57) qui constitue la solution analytique quand il n'y a pas de variation de densité ou de coefficient de diffusion avec la composition.

Dans la section 2 nous développerons les équations algébriques obtenus par l'utilisation des différences centrales données par les équations (E-4) et (E-5), ainsi que les équations de la matrice tridiagonale et son inversion.

## 2. Solution numérique pour $\omega(\eta)$

La simulation du phénomène de diffusion binaire avec réaction nécessite une solution numérique des équations gouvernantes de  $\omega(\eta)$  figurant au tableau(6-1)

Ces équations pour  $\omega(\eta)$  ont la même forme que celles de  $\phi(\bar{y})$

$$\omega'' + (f + g) \omega'^2 + 1/D^* (2\eta + H(\eta)) \omega' = 0$$

Quand  $\eta$  varie de  $-\infty$  à  $+\infty$ , les équations appropriées pour  $f, g, D^*, \rho^*$  et  $H(\eta)$  sont celles du tableau (6-1)

Afin d'obtenir la fraction massique  $\omega$  en fonction de  $\eta$ , on recherchera la solution numérique pour les deux régions I et II séparément car chaque région constitue une paire de miscibilité formée par un réactant et le produit de la réaction.

Un nombre fini de points,  $N$ , à égale intervalle est défini dans les coordonnées  $\eta$  avec les limites  $\eta_A, \eta_B$  pour la région I et  $\eta_B, \eta_C$  pour la région II.

Les points sont numérotés individuellement de 1 à  $N$  avec un indice



i, dans chaque région.

Le pas est défini pour chaque région :

$$h = \eta_B - \eta_A / (N-1) \quad \text{région I}$$

$$h = \eta_C - \eta_B / (N-1) \quad \text{région II}$$

La même formulation du schéma numérique que celle pour  $\bar{\varphi}(\bar{y})$  sera utilisée sauf qu'ici la position de l'interface où du plan réactionnel,  $\bar{\eta}_i$ , sera obtenue par la résolution de l'équation suivante:

$$\omega' \Big|_I + \frac{v_1 M_1 D_{II}^I}{v_2 M_2 D_I^I} \omega' \Big|_{II} = 0$$

en utilisant la méthode de Newton Raphson. Une fois que le profil de concentration converge dans la région I et II, la méthode de Newton Raphson sera utilisée pour rechercher la position correcte de l'interface.

Afin de développer une solution numérique à l'aide des différences finies, on remplace l'équation différentielle qui s'applique partout dans le domaine  $-\infty$ ,  $\eta_i$  où  $\eta_i$ ,  $+\infty$  ( $\eta_i$  étant la position de l'interface) par une série d'équations algébriques qui peuvent être obtenues en utilisant les séries de Taylor pour  $\omega$ ,

$$\omega(\eta + \Delta\eta) = \omega(\eta) + \Delta\eta \frac{\partial \omega}{\partial \eta} + \frac{\Delta\eta^2}{2!} \frac{\partial^2 \omega}{\partial \eta^2} + \frac{\Delta\eta^3}{3!} \frac{\partial^3 \omega}{\partial \eta^3} + \frac{\Delta\eta^4}{4!} \frac{\partial^4 \omega}{\partial \eta^4} + \dots \quad (\text{E-7})$$

$$\omega(\eta - \Delta\eta) = \omega(\eta) - \Delta\eta \frac{\partial \omega}{\partial \eta} + \frac{\Delta\eta^2}{2!} \frac{\partial^2 \omega}{\partial \eta^2} - \frac{\Delta\eta^3}{3!} \frac{\partial^3 \omega}{\partial \eta^3} + \frac{\Delta\eta^4}{4!} \frac{\partial^4 \omega}{\partial \eta^4} + \dots \quad (\text{E-8})$$

Après addition de ces deux expressions:

$$\omega(\eta + \Delta\eta) + \omega(\eta - \Delta\eta) = 2 \omega(\eta) + \Delta\eta^2 \frac{\partial^2 \omega}{\partial \eta^2} + \frac{\Delta\eta^4}{12} \frac{\partial^4 \omega}{\partial \eta^4}$$

et division par  $\Delta\eta^2$ , on obtient :

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial \eta^2} = \frac{\omega(\eta + \Delta\eta) - 2 \omega(\eta) + \omega(\eta - \Delta\eta)}{\Delta\eta^2} + O(\Delta\eta^2) \quad (\text{E-9})$$

Générallement, l'équation (E-9) est réécrite comme suit:

$$\omega'' = \frac{\partial^2 \omega}{\partial \eta^2} = \frac{\omega(\eta + \Delta\eta) - 2 \omega(\eta) + \omega(\eta - \Delta\eta)}{\Delta\eta^2} + O(\Delta\eta^2) \quad (\text{E-10})$$

Celle-ci étant l'écriture de la dérivée seconde utilisant les différences finies, plus  $\Delta\eta$  est petit, plus le résultat devient une bonne approximation pour la dérivée seconde.

Faisant, maintenant la soustraction des équations (E-7) et (E-8)

$$\omega(\eta + \Delta\eta) - \omega(\eta - \Delta\eta) = 2 \Delta\eta \frac{\partial \omega}{\partial \eta} + \frac{\Delta\eta^3}{3!} \frac{\partial^3 \omega}{\partial \eta^3} \quad (\text{E-11})$$

et divisant par  $2 \Delta\eta$  on obtient après réarrangement.

$$\omega' = \frac{\partial \omega}{\partial \eta} = \frac{\omega(\eta + \Delta\eta) - \omega(\eta - \Delta\eta)}{2 \Delta\eta} + O(\Delta\eta^2) \quad (\text{E-12})$$

Soit  $\eta_i = i \Delta\eta$ , les équations (E-10) et (E-12) deviennent:

$$\omega''_i = \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial \eta^2} \right)_i = \frac{\omega(i+1) - 2\omega(i) + \omega(i-1)}{\Delta\eta^2} + O(\Delta\eta^2) \quad (\text{E-13})$$

$$\omega'_i = \left( \frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right)_i = \frac{\omega(i+1) - \omega(i-1)}{2 \Delta\eta} + O(\Delta\eta^2) \quad (\text{E-14})$$

Maintenant, notre équation différentielle,

$$\omega'' + (f + g) \omega'^2 + 1/D^* (2\eta + H(\eta)) \omega' = 0$$

s'écrit:

$$\frac{\omega(i+1) - 2\omega(i) + \omega(i-1)}{\Delta\eta^2} + \left\{ (f+g) \omega'(i) \right\} \frac{\omega(i+1) - \omega(i-1)}{2 \Delta\eta}$$

$$+ 1/D^* \left\{ 2 \eta_i + H(\eta_i) \right\} \frac{\omega(i+1) - \omega(i-1)}{2 \Delta \eta} = 0$$

ou

$$\omega(i+1) - 2 \omega(i) + \omega(i-1) + \frac{\Delta \eta}{2} \left\{ (f+g) \omega'(i) \right\} (\omega(i+1) - \omega(i-1))$$

$$\frac{\Delta \eta}{2} \left[ 1/D^* \left\{ 2 \eta_i + H(\eta_i) \right\} \right] (\omega(i+1) - \omega(i-1)) = 0 \quad (E-15)$$

Soient:

$$\alpha_1 = (f+g) \omega'(i) \quad (E-16)$$

$$\alpha_2 = 1/D^* (2 \eta_i + H(\eta_i)) \quad (E-17)$$

L'équation(E-15) devient:

$$\omega(i+1) - 2 \omega(i) + \omega(i-1) + \frac{\Delta \eta}{2} \alpha_1 (\omega(i+1) - \omega(i-1))$$

$$+ \frac{\Delta \eta}{2} \alpha_2 (\omega(i+1) - \omega(i-1)) = 0$$

Une fois développée et réarrangée, cette équation s'écrit:

$$\omega(i-1) \left\{ 1 - \frac{\Delta \eta}{2} (\alpha_1 + \alpha_2) \right\} - 2 \omega(i) + \omega(i+1) \left\{ 1 + \frac{\Delta \eta}{2} (\alpha_1 + \alpha_2) \right\} = 0 \quad (E-18)$$

Soit :

$$\beta_i = \frac{\Delta\eta}{2} (\alpha_1 + \alpha_2) \quad (E-19)$$

L'équation algébrique finale est la suivante:

$$(1 - \beta_i) \omega(i - 1) - 2 \omega(i) + (1 + \beta_i) \omega(i + 1) = 0 \quad (E-20)$$

Celle ci est l'équation aux différences finies qui doit être résolue numériquement dans chaque région avec les valeurs appropriées de f, g, D\* et  $\rho^*$ , ainsi que les conditions aux limites pour la concentration.

$$\left. \begin{array}{l} \omega(i-1), i = 2 \longrightarrow \omega_1 \\ \omega(i+1), i = N-1 \longrightarrow \omega_N \end{array} \right\} \begin{array}{l} \omega_1 \text{ et } \omega_N \text{ sont connus à partir} \\ \text{des conditions aux limites} \end{array}$$

L'équation. (E-20) est de la forme:

$$A_i \omega_{i-1} + B_i \omega_i + C_i \omega_{i+1} = D_i \quad i=2,3,\dots,N-1 \quad (E-21)$$

où

$$A_i = 1 - \beta_i \quad (E-22)$$

$$B_i = -2 \quad (E-23)$$

$$C_i = 1 + \beta_i \quad (E-24)$$

$$D_i = 0 \quad (E-25)$$

$$\beta_i = \Delta\eta/2 (\alpha_1 + \alpha_2) \quad (E-19)$$

$$\alpha_1 = (f + g) \omega'_i \quad (E-16)$$

$$\alpha_2 = 1/D^* [2\eta_i + H(\eta_i)] \quad (E-17)$$

L'équation (E-21) s'écrit donc:

$$\begin{aligned} A_2 \omega_1 + B_2 \omega_2 + C_2 \omega_3 &= D_2 \\ A_3 \omega_2 + B_3 \omega_3 + C_3 \omega_4 &= D_3 \\ &\vdots \\ A_{N-2} \omega_{N-3} + B_{N-2} \omega_{N-2} + C_{N-2} \omega_{N-1} &= D_{N-2} \\ A_{N-1} \omega_{N-2} + B_{N-1} \omega_{N-1} + C_{N-1} \omega_N &= D_{N-1} \end{aligned} \quad (E-26)$$

Etant donné que  $\omega_1$  et  $\omega_N$  sont connus à partir des conditions aux limites, l'équation (E-26) s'écrit:

$$\begin{aligned} B_2 \omega_2 + C_2 \omega_3 &= D_2 - A_2 \omega_1 \\ A_3 \omega_2 + B_3 \omega_3 + C_3 \omega_4 &= D_3 \\ A_4 \omega_3 + B_4 \omega_4 + C_4 \omega_5 &= D_4 \\ &\vdots \\ A_{N-2} \omega_{N-3} + B_{N-2} \omega_{N-2} + C_{N-2} \omega_{N-1} &= D_{N-2} \\ A_{N-1} \omega_{N-2} + B_{N-1} \omega_{N-1} &= D_{N-1} - C_{N-1} \omega_N \end{aligned} \quad (E-27)$$

Dans notre cas:  $D_2 = D_3 = \dots = D_{N-1} = 0$ , et l'Eq. (E-27) donne une matrice tridiagonale.

Région I :

Les conditions aux limites sont:

$$\omega_1 = 0 \quad \text{à} \quad -\infty$$

$$\omega_N = 1 \quad \text{à} \quad \eta_i \quad (\text{au plan réactionnel})$$

et puisque  $D_i = 0$

La première ligne de l'Eq.(E-27) donne

$$\omega_2 = - \frac{C_2}{B_2} \omega_3 \quad (\text{E-28})$$

soit

$$\omega_2^* = (B_2)^{-1} \quad , \quad b_2 = \omega_2^* C_2 \quad (\text{E-29})$$

Ainsi l'Eq (E-28) devient :

$$\omega_2 = - b_2 \omega_3 \quad (\text{E-30})$$

L'utilisation de ce résultat dans la seconde ligne de l'Eq (E-27) donne

$$\omega_3 = \frac{-C_3 \omega_4}{B_3 - b_2 A_3} \quad (\text{E-31})$$

soit :

$$\omega_3^* = (B_3 - b_2 A_3)^{-1}, \quad b_3 = \omega_3 C_3$$

on obtient :

$$\omega_3 = -b_3 \omega_4 \quad (E-32)$$

Substituant ce résultat dans la troisième ligne de l'Eq. (E-27), il vient :

$$\omega_4 = \frac{-C_4 \omega_5}{B_4 - b_3 A_4} \quad (E-33)$$

De même nous définissons:

$$\omega_4^* = (B_4 - b_3 A_4)^{-1}, \quad b_4 = C_4 \omega_4^*$$

Afin d'obtenir,

$$\omega_4 = -b_4 \omega_5 \quad (E-34)$$

Il est clair à ce stade que l'on se doit de calculer les quantités suivantes:

$$\omega_2^* = (B_2)^{-1}, \quad b_2 = \omega_2^* C_2$$

$$\omega_i^* = (B_i - b_{i-1} A_i)^{-1}, \quad i=3,4,\dots,N-1 \quad (E-35)$$

$$b_i = C_i \omega_i^*, \quad i=3,4,\dots,N-1$$



et les concentrations sont en relation à partir de l'équation suivante:

$$\omega_i = -b_i \omega_{i+1}, \quad i = 2, 3, 4, \dots, N-2 \quad (\text{E-36})$$

Une fois que  $b_i$ ,  $\omega_i^*$  sont calculés, l'utilisation de l'équation (E-36) donne :

$$\omega_{N-2} = -b_{N-2} \omega_{N-1} \quad (\text{E-37})$$

Substituant ce résultat dans la dernière ligne de l'Eq. (E-27)

$$\omega_{N-1} = \frac{-C_{N-1} \omega_N}{B_{N-1} - b_{N-2} \frac{A_{N-1}}{A_{N-1}}}$$

$$\omega_{N-1} = -\omega_{N-1}^* C_{N-1} \omega_N$$

Puisque;  $\omega_N = 1$ , et  $\omega_{N-1}^* C_{N-1} = b_{N-1}$ , on obtient :

$$\omega_{N-1} = -b_{N-1} \quad (\text{E-38})$$

$$\omega_1 = 0$$

$$\omega_N = 1$$

Région II:

Les conditions aux limites sont:

$$\omega_1 = 1 \quad \text{à} \quad \eta = \eta_i \quad (\text{Plan réactionnel})$$

$$\omega_N = 0 \quad \text{à} \quad +\infty$$

et

$$D_i = 0$$

L'utilisation de l'équation (E-39) dans la 2eme ligne de l'équation (E.27) permet de résoudre pour  $\omega_2$ .

$$\omega_2 = -\frac{A_2}{B_2} \omega_1 - \frac{C_2}{B_2} \omega_3$$

$$\omega_1 = 1$$

soit

$$\omega_2^* = 1/B_2 = (B_2)^{-1}, \quad b_2 = \omega_2^* C_2, \quad g_2 = -\omega_2^* A_2$$

$$\omega_2 = g_2 - b_2 \omega_3 \tag{E-39}$$

L'utilisation - de l'équation(E-39) dans la deuxième ligne de l'équation(E-27) permet de résoudre pour  $\omega_3$

$$\omega_3 = \frac{-A_3 g_2}{B_3 - A_3 b_2} - \frac{C_3 \omega_4}{B_3 - A_3 b_2}$$

Soient :

$$\omega_3^* = (B_3 - A_3 b_2)^{-1}, \quad b_3 = \omega_3^* C_3, \quad g_3 = -A_3 g_2 \omega_3^*$$

d'où

$$\omega_3 = g_3 - b_3 \omega_4 \tag{E-40}$$

Substituant (E-40) dans la troisième ligne de l'Eq.(E-27), il vient:

$$\omega_4 = \frac{-A_4 g_3}{B_4 - A_4 b_3} - \frac{C_4 \omega_5}{B_4 - A_4 b_3}$$

et

$$\omega_4^* = (B_4 - A_4 b_3)^{-1}, \quad b_4 = \omega_4^* C_4, \quad g_4 = -A_4 g_3 \omega_4^*$$

d'où

$$\omega_4 = g_4 - b_4 \omega_5 \quad (E-41)$$

Il est clair à ce stade que nous devons calculer les quantités suivantes :

$$\begin{aligned} \omega_2^* &= (B_2)^{-1}, \quad b_2 = \omega_2^* C_2, \quad g_2 = -A_2 \omega_2^* \\ \omega_i^* &= (B_i - b_{i-1} A_i)^{-1}, \quad i=3,4,\dots,N-1 \end{aligned} \quad (E-42)$$

$$b_i = C_i \omega_i^*, \quad i=3,4,\dots,N-1$$

$$g_i = -A_i - g_{i-1} \omega_i^*, \quad i=3,4,\dots,N-1$$

et les concentrations sont:

$$\omega_i = g_i - b_i \omega_{i+1}, \quad i=2,3,4,\dots,N-1 \quad (E-43)$$

Une fois  $b_i$ ,  $\omega_i^*$  et  $g_i$  sont connus, l'utilisation de la dernière ligne de l'équation (E-43) donne :

$$\omega_{N-2} = g_{N-2} - b_{N-2} \omega_{N+1} \quad (E-44)$$

Substituant ce résultat dans la dernière ligne de l'équation (E-27)

$$\omega_{N-1} = \frac{-A_{N-1} g_{N-2}}{B_{N-1} - A_{N-1} b_{N-2}} = g_{N-1}$$

Etant donné que  $\omega_1$  et  $\omega_N$  sont connus à partir des conditions aux limites, on recalcule toutes les valeurs de  $\omega_i$  à partir de l'équation (E-43).

### RECAPITULATIF DE L'ELIMINATION GAUSSIENNE

Région I :

$$A_i \omega_{i-1} + B_i \omega_i + C_i \omega_{i+1} = D_i \quad i=2,3,\dots,N-1$$

Etant donné que :

$$\begin{aligned} B_2 \omega_2 + C_2 \omega_3 &= D_2 - A_2 \omega_1 \\ A_3 \omega_2 + B_3 \omega_3 + C_3 \omega_4 &= D_3 \\ A_4 \omega_3 + B_4 \omega_4 + C_4 \omega_5 &= D_4 \\ &\vdots \\ A_{N-2} \omega_{N-3} + B_{N-2} \omega_{N-2} + C_{N-2} \omega_{N-1} &= D_{N-2} \\ A_{N-1} \omega_{N-2} + B_{N-1} \omega_{N-1} &= D_{N-1} - C_{N-1} \omega_N \end{aligned}$$

où

$$D_i = 0 \text{ et } \left. \begin{array}{l} \omega_1 = 0 \\ \omega_N = 1 \end{array} \right\} \text{ sont les conditions aux limites}$$

On calcule:

$$\omega_2^* = (B_2)^{-1}, \quad b_2 = \omega_2^* C_2$$

$$b_i = C_i \omega_i^*, \quad i=3,4,\dots,N-1$$

$$\omega_i^* = (B_i - b_{i-1} A_i)^{-1}, \quad i=3,4,\dots,N-1$$

$$\omega_{N-1} = -b_{N-1}$$

$$\omega_i = -b_i \omega_{i+1}, \quad i=2,3,4,\dots,N-2$$

Région II :

$$\omega_1 = 1 \text{ et } \omega_N = 0 : \quad \text{sont les conditions aux limites}$$

$$\omega_2^* = (B_2)^{-1}, \quad b_2 = \omega_2^* C_2, \quad g_2 = \omega_2^* D_2$$

$$b_i = C_i \omega_i^*, \quad i = 3,4,\dots,N-1$$

$$\omega_i^* = (B_i - b_{i-1} A_i)^{-1}, \quad i = 3,4,\dots,N-1$$

$$\omega_{N-1} = g_{N-1}$$

$$\omega_i = g_i - b_i \omega_{i+1}, \quad i = N-2, N-3, N-4, \dots, 3, 2$$

1.) Expression de  $H(\bar{y})$  sans  $\varnothing''$

$$H(\bar{y}) = \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g \left\{ \varnothing'' + (f + g) \varnothing',^2 \right\} d\xi \quad (F-1)$$

$$H(\bar{y}) = \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g \varnothing'' d\xi + \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g f \varnothing',^2 d\xi + \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g^2 \varnothing',^2 d\xi \quad (F-2)$$

$$= \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g \frac{d(\varnothing')}{d\xi} d\xi + \int_{-L}^{\bar{y}} \varnothing' g \frac{d(D^*)}{dy} d\xi + \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g^2 \varnothing',^2 d\xi \quad (F-3)$$

$$H(\bar{y}) = D^* g \varnothing' \Big|_{-L}^{\bar{y}} - \int_{-L}^{\bar{y}} (D^* g)' \varnothing' d\xi + \int_{-L}^{\bar{y}} \varnothing' g \frac{d(D^*)}{dy} d\xi + \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g^2 \varnothing',^2 d\xi \quad (F-4)$$

$$H(\bar{y}) = D^* g \varnothing'(\bar{y}) - D^*(-L)g(-L) \varnothing'(-L) - \int_{-L}^{\bar{y}} (D^* g)' \varnothing' d\xi + \int_{-L}^{\bar{y}} \varnothing' g \frac{d(D^*)}{dy} d\xi + \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g^2 \varnothing',^2 d\xi \quad (F-5)$$

Considérons les 3eme et 5eme membres de droite de (F-5)

$$\begin{aligned}
\int_{-L}^{\bar{y}} \vartheta' g \frac{d(D^*)}{dy} d\xi - \int_{-L}^{\bar{y}} (D^* g)' \vartheta' d\xi &= \int_{-L}^{\bar{y}} (D^*)' g \vartheta' d\xi - \int_{-L}^{\bar{y}} \vartheta' (D^* g + D^* g') d\xi \\
&= \int_{-L}^{\bar{y}} \left[ D^* g \vartheta' - (D^*)' g \vartheta' - \vartheta' D^* g' \right] d\xi \\
&= - \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g' \vartheta' d\xi \tag{F-6}
\end{aligned}$$

La substitution de (F-6) dans (F-5).

$$H(\bar{y}) = D^* g \vartheta'(\bar{y}) - D^* (-L) g(-L) \vartheta'(-L) + \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g^2 \vartheta'^2 d\xi - \int_{-L}^{\bar{y}} D^* g' \vartheta' d\xi$$

ou

$$H(\bar{y}) = D^* g \vartheta'(\bar{y}) - D^* (-L) g(-L) \vartheta'(-L) + \int_{-L}^{\bar{y}} D^* \vartheta' \left\{ g^2 \vartheta' - g' \right\} d\xi \tag{F-7}$$

## 2.) Analyse de la méthode de Boltzmann-Matano

L'analyse de Boltzmann-Matano est une méthode couramment utilisée pour déterminer les coefficients d'interdiffusion à partir des profils expérimentaux de concentration. Principalement, c'est une procédure à deux étapes, d'abord les coordonnées du système sont établies dans l'échantillon ce qui permet de reporter le profil de fraction molaire, ensuite le coefficient d'interdiffusion est calculé.

La méthode est formulée sur une base molaire mais elle est exacte uniquement lorsque la concentration molaire est constante car le transport par convection est négligé.

Dans cet appendice, on présente les dérivations suivantes:

- 1) L'équation de continuité de l'espèce sous forme molaire est présentée sous sa forme générale et réécrite pour le cas d'une concentration molaire constante.
- 2) La dérivation de la méthode de Boltzmann-Matano en utilisant la transformée de variable  $\eta = x / \sqrt{t}$
- 3) La présentation des résultats de la méthode à l'aide de la transformée de variable utilisée dans cette thèse.

L'équation de continuité du constituant A sous la forme molaire s'écrit:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial (C_A V_x^*)}{\partial x} = - \frac{\partial J_{AX}^*}{\partial x} \quad (\text{F-8})$$

où  $V_x^*$  est la composante x de la vitesse molaire moyenne et le flux de diffusion molaire  $J_{AX}^*$  est donné par l'équation.



$$J_{Ax}^* = - C D_{AB} \frac{\partial \chi_A}{\partial x} = - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (F-9)$$

Quand la concentration molaire est constante et que les coordonnées du système sont fixés dans l'échantillon,  $Vx^* = 0$ , et en substituant (F-9) dans (F-8) on obtient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right\} \quad (F-10)$$

Cette expression est l'équation de départ de l'analyse de Boltzmann-Matano.

En 1893, Boltzmann[40] à montré que lorsque le transport par convection est négligé et que la transformée de variable  $\eta = x / \sqrt{t}$ , est introduite, l'équation de continuité

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right\} \quad (F-11)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left. \begin{array}{ll} C_A = C_{A-\infty} & x < 0 \\ C_A = C_{A\infty} & x > 0 \end{array} \right\} t = 0$$

se transforme en :

$$-\frac{\eta}{2} \frac{dC_A}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left\{ \tilde{D} \frac{dC_A}{d\eta} \right\} \quad (F-12)$$

avec les conditions limites:

$$\left. \begin{array}{l} C_A = C_{A-\infty} \quad \eta \longrightarrow -\infty \\ C_A = C_{A\infty} \quad \eta \longrightarrow \infty \end{array} \right\} \quad (F-13)$$

L'intégration de (F-12) donne une expression explicite du coefficient d'interdiffusion en fonction d'une intégrale.

$$\tilde{D}(C_A) = -\frac{1}{2} \frac{d\eta}{dC_A} \int_{C_{A-\infty}}^{C_A} \eta dC_A = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC_A} \int_{C_{A-\infty}}^{C_A} x dC_A \quad (F-14)$$

Etant donné que  $\tilde{D}(C_A)$  à une valeur finie et que  $dC_A/d\eta$  tends vers 0 à + ou  $-\infty$ , l'équation suivante s'impose,

$$\int_{C_{A\infty}}^{C_{A-\infty}} \eta dC_A = \int_{C_{A\infty}}^{C_{A-\infty}} x dC_A = 0 \quad (F-15)$$

Cette équation est utilisée pour localiser le "plan de Matano" qui est l'origine des coordonnées du système utilisé pour reporter les données expérimentales. En 1933, Matano [36] employa l'analyse de Boltzmann pour déterminer le coefficient d'interdiffusion du système nickel-cuivre. Cette technique qui localise les coordonnées du système dans l'échantillon et qui détermine le coefficient d'interdiffusion en fonction de la concentration est maintenant appelée méthode de Boltzmann-Matano.

Du fait que Boltzmann à ignoré le terme de convection dans l'équation de continuité de l'espèce, la méthode est donc exacte seulement quand la concentration molaire est constante. Mais lorsque C est constant, l'équation (F-15) localise l'interface d'origine.

Dans ce travail, la transformée de variable  $y = x / \sqrt{4D_{\infty} t}$ , est utilisée à la place de  $\eta = x / \sqrt{t}$ . La méthode de Boltzmann -Matano est formulée très facilement en fonction de  $y$  où l'équation (F-12) s'écrit:

$$- 2 y \frac{dC_A}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left\{ \tilde{D}^* \frac{dC_A}{d\eta} \right\} \quad (F-16)$$

où

$$\tilde{D}^* = \tilde{D} / D_{\infty} \quad (F-17)$$

et

$$y = x / \sqrt{4D_{\infty} t} \quad (F-18)$$

Avec les conditions aux limites de (F-16)

$$\left. \begin{array}{l} C_A = C_{A-\infty} \quad y \longrightarrow -\infty \\ C_A = C_{A\infty} \quad y \longrightarrow \infty \end{array} \right\}$$

On obtient ainsi les équations analogues à (F-14) et (F-15) en fonction de  $y$ .

$$\tilde{D}^*(C_A) = - 2 \frac{dy}{dC_A} \int_{C_{A-\infty}}^{C_A} y dC_A \quad (F-19)$$

$$\int_{C_{A\infty}}^{C_{A-\infty}} y dC_A = 0 \quad (F-20)$$

Il est évident que ces équations (F-19) et (F-20) sont valables uniquement lorsque  $C$  est constant car (F-12) ne contient pas le terme de transport par convection.

### 3.) Définition des paramètres du modèle de diffusion

La résolution du modèle de diffusion binaire nécessite la connaissance des fonctions  $f$ ,  $g$ ,  $D^*$  et  $\rho^*$ . Plusieurs formes de dépendance de la masse volumique et de la diffusivité sur la composition sont données ci-dessous.

1er cas : forme linéaire

$$\rho = \rho_0 (1 + a \varnothing)$$

$$D = D_0 (1 + a' \varnothing)$$

$$\rho = (\rho_{-\infty} - \rho_{\infty}) \varnothing + \rho_{\infty}$$

$$D = (D_{-\infty} - D_{\infty}) \varnothing + D_{\infty}$$

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_{\infty}} = (S1 - 1) \varnothing + 1$$

$$D^* = \frac{D}{D_{\infty}} = (S2 - 1) \varnothing + 1$$

$$g = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varnothing} = \frac{(S1 - 1)}{(S1 - 1) \varnothing + 1}$$

$$f = \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \varnothing} = \frac{(S2 - 1)}{(S2 - 1) \varnothing + 1}$$

Il ya donc deux paramètres à fixer et qui sont:

$$S1 = \rho_{-\infty} / \rho_{\infty}$$

$$S2 = D_{-\infty} / D_{\infty}$$

2eme Cas : forme inversement linéaire

$$\rho = \rho_0 / (1 - b \varnothing)$$

$$D = D_0 / (1 - b' \varnothing)$$

$$\rho = \rho_{-\infty} / (S1 - (S1-1) \varnothing)$$

$$D = D_{-\infty} / (S2 - (S2-1) \varnothing)$$

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{S1}{S1 - (S1 - 1)\emptyset}$$

$$D^* = \frac{D}{D_\infty} = \frac{S2}{S2 - (S2 - 1)\emptyset}$$

$$g = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \emptyset} = \frac{(S1 - 1)}{S1 - (S1 - 1)\emptyset}$$

$$f = -\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \emptyset} = \frac{(S2 - 1)}{S2 - (S2 - 1)\emptyset}$$

Il ya donc deux paramètres à fixer et qui sont:

$$S1 = \rho_{-\infty} / \rho_\infty$$

$$S2 = D_{-\infty} / D_\infty$$

3eme Cas :

$$\rho = \rho_0 / (1 - b\emptyset)^2$$

$$D = D_0 / (1 - b'\emptyset)^2$$

$$\rho = \rho_{-\infty} / (\sqrt{S1} - (\sqrt{S1} - 1)\emptyset)^2$$

$$D = D_{-\infty} / (\sqrt{S2} - (\sqrt{S2} - 1)\emptyset)^2$$

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{S1}{(\sqrt{S1} - (\sqrt{S1} - 1)\emptyset)^2}$$

$$D^* = \frac{D}{D_\infty} = \frac{S2}{(\sqrt{S2} - (\sqrt{S2} - 1)\emptyset)^2}$$

$$g = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \emptyset} = \frac{2(\sqrt{S1} - 1)}{(\sqrt{S1} - (\sqrt{S1} - 1)\emptyset)^2}$$

$$f = -\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \emptyset} = \frac{2(\sqrt{S2} - 1)}{(\sqrt{S2} - (\sqrt{S2} - 1)\emptyset)^2}$$

Il ya donc deux paramètres à fixer et qui sont:

$$S1 = \rho_{-\infty} / \rho_\infty$$

$$S2 = D_{-\infty} / D_\infty$$

4eme Cas : forme quadratique

$$\rho = \rho_0 (1 + b \varnothing + c \varnothing^2)$$

$$D = D_0 (1 + b' \varnothing + c' \varnothing^2)$$

$$\rho = \rho_\infty + (\rho_{-\infty} - \rho_\infty) \varnothing + c' \varnothing (\varnothing - 1)$$

$$D = D_\infty + (D_{-\infty} - D_\infty) \varnothing + c'' \varnothing (\varnothing - 1)$$

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_\infty} = 1 + (S1 - 1) \varnothing + S1B \varnothing (\varnothing - 1)$$

$$D^* = \frac{D}{D_\infty} = 1 + (S2 - 1) \varnothing + S2B \varnothing (\varnothing - 1)$$

$$g = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varnothing} = \frac{(S1 - 1) + S1B(2\varnothing - 1)}{1 + (S1 - 1) \varnothing + S1B \varnothing (\varnothing - 1)}$$

$$f = - \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \varnothing} = \frac{(S2 - 1) + S2B(2\varnothing - 1)}{1 + (S2 - 1) \varnothing + S2B \varnothing (\varnothing - 1)}$$

Il ya donc quatres paramètres à fixer et qui sont:

$$S1 = \rho_{-\infty} / \rho_\infty$$

$$S2 = D_{-\infty} / D_\infty$$

$$S1B = c' / \rho_\infty$$

$$S2B = c'' / D_\infty$$

4eme Cas : forme inversement quadratique

$$\rho = \rho_0 / (1 + 2a \varnothing + b \varnothing^2)$$

$$D = D_0 / (1 + 2a' \varnothing + b' \varnothing^2)$$

$$\rho = \rho_\infty / (S1 + (1 - S1 - S1B) \varnothing + S1B \varnothing^2)$$

$$D = D_\infty / (S2 + (1 - S2 - S2B) \varnothing + S2B \varnothing^2)$$

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{S1}{(S1 + (1 - S1 - S1B) \varnothing + S1B \varnothing^2)}$$

$$D^* = \frac{D}{D_\infty} = \frac{S2}{(S2 + (1 - S2 - S2B) \varnothing + S2B \varnothing^2)}$$

$$g = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varnothing} = \frac{(S1 - 1) - S1B(2\varnothing - 1)}{(S1 + (1 - S1 - S1B) \varnothing + S1B \varnothing^2)}$$

$$f = - \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \varnothing} = \frac{(S2 - 1) - S2B(2\varnothing - 1)}{(S2 + (1 - S2 - S2B) \varnothing + S2B \varnothing^2)}$$

Il ya donc quatres paramètres à fixer et qui sont :

$$S1 = \rho_{-\infty} / \rho_\infty$$

$$S2 = D_{-\infty} / D_\infty$$

$$S1B = b S1$$

$$S2B = b' S2$$

APPENDICE F

Tableau(F-1): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase : Pt<sub>2</sub>Si



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> ( °C )	a (Å)	Structure
Pt	195,09	21,45	1773	3,9231	F.C.C
Si	28,086	2,33	1410	5,4282	Diamant
Pt <sub>2</sub> Si	418,266	15,2	1100	3,933	Tetragonal

Paramètres :  $S1 = S3 = \frac{\rho_{Pt_2Si}}{\rho_{Pt}} = 0,7086$  ,  $S4 = \frac{\rho_{Si}}{\rho_{Pt}} = 0,1086$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 13,89$

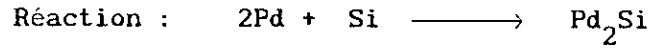
Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C
D <sub>Pt</sub> <sup>*</sup> cm <sup>2</sup> /s	1,28 10 <sup>-32</sup>	5,12 10 <sup>-31</sup>	1,44 10 <sup>-29</sup>	3,00 10 <sup>-28</sup>
D <sub>Si</sub> <sup>*</sup> cm <sup>2</sup> /s	7,59 10 <sup>-33</sup>	3,23 10 <sup>-31</sup>	9,61 10 <sup>-30</sup>	9,78 10 <sup>-29</sup>
k cm <sup>2</sup> /s	2,5 10 <sup>-14</sup>	1,2 10 <sup>-13</sup>	4,8 10 <sup>-13</sup>	1,7 10 <sup>-12</sup>

$D_{Pt}^* = 1,102 \exp( -34782/T )$  [39]

$D_{Si}^* = 2,144 \exp( -35343/T )$  [39]

Tableau(F-2): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase : Pd<sub>2</sub> Si



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> ( °C )	a (Å)	Structure
Pd	106,4	12,02	1554	3,8898	F.C.C
Si	28,086	2,33	1410	5,4282	Diamant
Pd <sub>2</sub> Si	240,886	9,68	1330	6,48	Hexagonal

Paramètres :  $S_1 = S_3 = \frac{\rho_{\text{Pd}_2\text{Si}}}{\rho_{\text{Pd}}} = 0,805$  ,  $S_4 = \frac{\rho_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Pd}}} = 0,194$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 7,57$

Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

	210 °C	230 °C	250 °C	270 °C	300 °C
$D_{\text{Pd}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$1,14 \cdot 10^{-28}$	$1,47 \cdot 10^{-27}$	$1,56 \cdot 10^{-26}$	$1,40 \cdot 10^{-25}$	$2,78 \cdot 10^{-24}$
$D_{\text{Si}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$3,56 \cdot 10^{-32}$	$6,54 \cdot 10^{-31}$	$9,61 \cdot 10^{-30}$	$1,16 \cdot 10^{-28}$	$3,50 \cdot 10^{-27}$
k cm <sup>2</sup> /s	$5,42 \cdot 10^{-15}$	$2,00 \cdot 10^{-14}$	$7,33 \cdot 10^{-14}$	$2,30 \cdot 10^{-13}$	$10^{-12}$

$D_{\text{Pd}}^* = 0,967 \exp( -31059/T )$  [39]

$D_{\text{Si}}^* = 2,144 \exp( -35343/T )$  [39]



Tableau(F-3): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase : Ni<sub>2</sub>Si



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	a (Å)	Structure
Ni	58,71	8,9	1455	3,5316	F.C.C.
Si	28,086	2,33	1410	5,4282	Diamant
Ni <sub>2</sub> Si	145,51	7,23	1318	3,75	Orthorhombique

$$\text{Paramètres : } S1 = S3 = \frac{\rho_{\text{Ni}_2\text{Si}}}{\rho_{\text{Ni}}} = 0,812 \quad , \quad S4 = \frac{\rho_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Ni}}} = 0,262$$

$$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 4,18$$

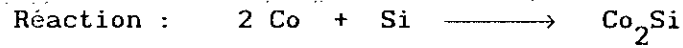
Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

	200 °C	250 °C	300 °C
D* <sub>Ni</sub> cm <sup>2</sup> /s	8,04 10 <sup>-28</sup>	3,04 10 <sup>-25</sup>	4,40 10 <sup>-23</sup>
D* <sub>Si</sub> cm <sup>2</sup> /s	7,59 10 <sup>-33</sup>	9,61 10 <sup>-30</sup>	3,49 10 <sup>-27</sup>
k cm <sup>2</sup> /s	1,9 10 <sup>-16</sup>	6,7 10 <sup>-15</sup>	1,37 10 <sup>-13</sup>

$$D^*_{\text{Ni}} = 0,754 \exp(-29376 / T) \quad [39]$$

$$D^*_{\text{Si}} = 2,144 \exp(-35343/T) \quad [39]$$

Tableau(F-4): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase :  $\text{Co}_2\text{Si}$



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	a (Å)	Structure
Co	58,93	8,8	1490	3,544	F.C.C
Si	28,086	2,33	1410	5,4282	Diamant
$\text{Co}_2\text{Si}$	145,946	7,28	1332	7,109	Orthorhombique

$$\text{Paramètres : } S1 = S3 = \frac{\rho_{\text{Co}_2\text{Si}}}{\rho_{\text{Co}}} = 0,827 \quad , \quad S4 = \frac{\rho_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Co}}} = 0,265$$

$$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 4,196$$

Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en \*  
fonction de la température

		405 °C	419 °C	431 °C	460 °C
$D_{\text{Co}}^*$	cm <sup>2</sup> /s	$2,10 \cdot 10^{-22}$	$8,22 \cdot 10^{-22}$	$1,87 \cdot 10^{-21}$	$1,23 \cdot 10^{-20}$
$D_{\text{Si}}^*$	cm <sup>2</sup> /s	$3,34 \cdot 10^{-23}$	$1,41 \cdot 10^{-22}$	$3,37 \cdot 10^{-22}$	$2,46 \cdot 10^{-21}$
k	cm <sup>2</sup> /s	$1,42 \cdot 10^{-15}$	$2,78 \cdot 10^{-15}$	$4,7 \cdot 10^{-15}$	$1,39 \cdot 10^{-14}$

$$D_{\text{Co}}^* = 0,866 \exp( -33497/T ) \quad [39]$$

$$D_{\text{Si}}^* = 2,144 \exp( -35343/T ) \quad [39]$$

Tableau(F-5): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase : PtSi



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> ( °C )	a (Å)	Structure
Pt	195,09	21,45	1773	3,9231	F.C.C
Si	28,086	2,33	1410	5,4282	Diamant
PtSi	223,176	12,4	1229	5,93	-

Paramètres :  $S_1 = S_3 = \frac{\rho_{\text{PtSi}}}{\rho_{\text{Pt}}} = 0,578$  ,  $S_4 = \frac{\rho_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Pt}}} = 0,109$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 6,946$

Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

		300 °C	250 °C	430 °C
D* <sub>Pt</sub>	cm <sup>2</sup> /s	4,80 10 <sup>-27</sup>	6,24 10 <sup>-25</sup>	3,60 10 <sup>-22</sup>
D* <sub>Si</sub>	cm <sup>2</sup> /s	3,49 10 <sup>-27</sup>	4,94 10 <sup>-25</sup>	3,14 10 <sup>-22</sup>
k	cm <sup>2</sup> /s	7,2 10 <sup>-13</sup>	6,8 10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-10</sup>

$D_{\text{Pt}}^* = 1,102 \exp( -34782/T )$  [39]

$D_{\text{Si}}^* = 2,144 \exp( -35343/T )$  [39]

Tableau(F-6): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase : FeSi



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> ( °C )	a (Å)	Structure
Fe	55,85	7,86	1530	2,8664	F.C.C
Si	28,086	2,33	1410	5,4282	Diamant
FeSi	83,933	6,1	1460	4,489	Cubique centré

Paramètres :  $S1 = S3 = \frac{\rho_{\text{FeSi}}}{\rho_{\text{Fe}}} = 0,776$  ,  $S4 = \frac{\rho_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Fe}}} = 0,296$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 1,988$

Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

		452 °C	475 °C	503 °C	528 °C
D* <sub>Fe</sub>	cm <sup>2</sup> /s	5,03 10 <sup>-22</sup>	2,30 10 <sup>-21</sup>	1,24 10 <sup>-20</sup>	5,04 10 <sup>-20</sup>
D* <sub>Si</sub>	cm <sup>2</sup> /s	1,40 10 <sup>-21</sup>	6,47 10 <sup>-21</sup>	3,52 10 <sup>-20</sup>	1,44 10 <sup>-19</sup>
k	cm <sup>2</sup> /s	4,4 10 <sup>-13</sup>	9,6 10 <sup>-13</sup>	2,5 10 <sup>-12</sup>	5,4 10 <sup>-12</sup>

$D_{\text{Fe}}^* = 0,595 \exp( -35158/T )$  [39]

$D_{\text{Si}}^* = 2,144 \exp( -35343/T )$  [39]

Tableau(F-7): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase : HfSi



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> ( °C )	a (Å)	Structure
Hf	178,49	13,31	2227	3,1946	Hexagonal
Si	28,086	2,33	1410	5,4282	Diamant
HfSi	206,576	11,82	-	6,85	Orthorhombique

Paramètres :  $S1 = S3 = \frac{\rho_{HfSi}}{\rho_{Hf}} = 0,888$  ,  $S4 = \frac{\rho_{Si}}{\rho_{Hf}} = 0,175$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 6,355$

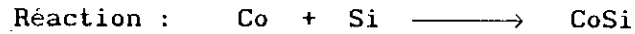
Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

	550 °C	600 °C	650 °C
$D_{Hf}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$2,93 \cdot 10^{-21}$	$4,34 \cdot 10^{-20}$	$4,81 \cdot 10^{-19}$
$D_{Si}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$4,79 \cdot 10^{-19}$	$5,61 \cdot 10^{-18}$	$5,03 \cdot 10^{-17}$
k cm <sup>2</sup> /s	$2,56 \cdot 10^{-16}$	$2,11 \cdot 10^{-15}$	$1,38 \cdot 10^{-14}$

$D_{Hf}^* = 0,822 \exp( - 38750/T )$  [39]

$D_{Si}^* = 2,144 \exp( -35343/T )$  [39]

Tableau(F-8): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase : CoSi



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	a (Å)	Structure
Co	58,93	8,9	1495	3,544	Hexagonal
Si	28,086	2,33	1410	5,4282	Diamant
Co Si	87,016	6,5	1460	4,445	Rhomboédrique

Paramètres :  $S1 = S3 = \frac{\rho_{\text{CoSi}}}{\rho_{\text{Co}}} = 0,738$  ,  $S4 = \frac{\rho_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Co}}} = 0,265$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 2,1$

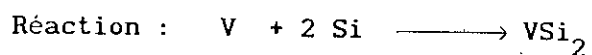
Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

	496 °C	527 °C	543 °C
$D_{\text{Co}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$1,05 \cdot 10^{-19}$	$5,66 \cdot 10^{-19}$	$1,29 \cdot 10^{-18}$
$D_{\text{Si}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$2,35 \cdot 10^{-19}$	$1,39 \cdot 10^{-18}$	$3,32 \cdot 10^{-18}$
k cm <sup>2</sup> /s	$5,55 \cdot 10^{-14}$	$1,60 \cdot 10^{-13}$	$2,78 \cdot 10^{-13}$

$D_{\text{Co}}^* = 0,866 \exp(-33497/T,)$  [39]

$D_{\text{Si}}^* = 0,214 \exp(-35343/T)$  [39]

Tableau(F-9): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase :  $\text{VSi}_2$



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	a (Å)	Structure
V	50,942	5,96	1890	3,023	Cubique centré
Si	28,086	2,33	1410	5,4282	Diamant
$\text{VSi}_2$	107,11	4,42	1750	4,562	Héxagonal

$$\text{Paramètres : } S1 = S3 = \frac{\rho_{\text{VSi}_2}}{\rho_{\text{V}}} = 0,742 \quad , \quad S4 = \frac{\rho_{\text{Si}}}{\rho_{\text{V}}} = 0,39$$

$$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 0,907$$

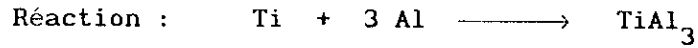
Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

	600 °C	650 °C	700 °C
$D_{\text{V}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$3,53 \cdot 10^{-19}$	$3,45 \cdot 10^{-18}$	$2,67 \cdot 10^{-17}$
$D_{\text{Si}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$5,61 \cdot 10^{-18}$	$5,03 \cdot 10^{-17}$	$3,60 \cdot 10^{-16}$
k cm <sup>2</sup> /s	$2,9 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$

$$D_{\text{V}}^* = 0,692 \exp(-36771/T) \quad [39]$$

$$D_{\text{Si}}^* = 2,144 \exp(-35343/T) \quad [39]$$

Tableau(F-10): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase :  $TiAl_3$



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	a (Å)	Structure
Ti	47,90	4,53	1800	2,9511	Hexagonal
Al	26,97	2,7	658	4,0496	F.C.C
$TiAl_3$	128,81	3,31	-	3,85	Tétragonal

Paramètres :  $S1 = S3 = \frac{\rho_{Al_3Ti}}{\rho_{Ti}} = 0,816$  ,  $S4 = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{Ti}} = 0,596$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 0,592$

Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

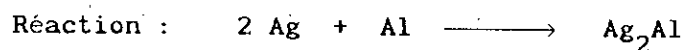
	350 °C	400 °C	425 °C	475 °C
$D_{Ti}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$2,30 \cdot 10^{-23}$	$1,06 \cdot 10^{-21}$	$5,87 \cdot 10^{-21}$	$1,27 \cdot 10^{-19}$
$D_{Al}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$4,14 \cdot 10^{-19}$	$5,62 \cdot 10^{-18}$	$1,80 \cdot 10^{-17}$	$1,43 \cdot 10^{-16}$
k cm <sup>2</sup> /s	$3,65 \cdot 10^{-17}$	$5,28 \cdot 10^{-16}$	$1,74 \cdot 10^{-15}$	$1,48 \cdot 10^{-14}$

$D_{Al}^* = 0,739 \exp(-21878/T)$  [39]

$D_{Ti}^* = 0,576 \exp(-32131/T)$  [39]



Tableau(F-11): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase :  $\text{Ag}_2\text{Al}$



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	a (Å)	Structure
Ag	107,88	10,50	960,5	4,0862	F.C.C
Al	26,97	2,70	658	4,0496	F.C.C
$\text{Ag}_2\text{Al}$	242,73	4,966	-	-	-

Paramètres :  $S1 = S3 = \frac{\rho_{\text{Ag}_2\text{Al}}}{\rho_{\text{Ag}}} = 0,47$  ,  $S4 = \frac{\rho_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Ag}}} = 0,26$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 8$

Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

	125 °C	130 °C	135 °C	140 °C
$D_{\text{Ag}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$9,49 \cdot 10^{-24}$	$1,82 \cdot 10^{-23}$	$3,45 \cdot 10^{-23}$	$6,43 \cdot 10^{-23}$
$D_{\text{Al}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$9,90 \cdot 10^{-25}$	$1,95 \cdot 10^{-24}$	$3,80 \cdot 10^{-24}$	$7,28 \cdot 10^{-24}$
k cm <sup>2</sup> /s	$4,36 \cdot 10^{-15}$	$6,70 \cdot 10^{-15}$	$1,02 \cdot 10^{-14}$	$1,53 \cdot 10^{-14}$

$D_{\text{Ag}}^* = 0,722 \exp(-20969/T)$  [39]

$D_{\text{Al}}^* = 0,739 \exp(-21878/T)$  [39]

Tableau(F-12): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase :  $Au_2Al$



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> ( °C )	a (Å)	Structure
Au	197,2	19,29	1063	4,0785	F.C.C
Al	26,97	2,7	658	4,0496	F.C.C
$Au_2Al$	421,37	9,2	-	-	-

Paramètres :  $S1 = S3 = \frac{\rho_{Au_2Al}}{\rho_{Au}} = 0,48$  ,  $S4 = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{Au}} = 0,14$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 14,62$

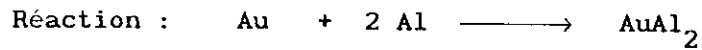
Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
$D_{Au}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$4,28 \cdot 10^{-27}$	$2,36 \cdot 10^{-26}$	$1,20 \cdot 10^{-25}$	$5,50 \cdot 10^{-25}$
$D_{Al}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$1,47 \cdot 10^{-28}$	$8,94 \cdot 10^{-28}$	$4,93 \cdot 10^{-27}$	$2,48 \cdot 10^{-26}$
k cm <sup>2</sup> /s	$2,28 \cdot 10^{-16}$	$6,38 \cdot 10^{-16}$	$1,69 \cdot 10^{-15}$	$4,24 \cdot 10^{-15}$

$D_{Au}^* = 0,710 \exp(-41002/RT)$  [39]

$D_{Al}^* = 0,739 \exp(-21878/T)$  [39]

Tableau(F-13): Données utilisées pour générer le coefficient de diffusion de la formation de la phase :  $\text{AuAl}_2$



	M	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	a (Å)	Structure
Au	197,2	19,29	1063	4,0785	F.C.C
Al	26,97	2,7	658	4,0496	F.C.C
$\text{AuAl}_2$	251,14	15,436	-	5,9989	F.C.C

Paramètres :  $S1 = S3 = \frac{\rho_{\text{AuAl}_2}}{\rho_{\text{Au}}} = 0,8$  ,  $S4 = \frac{\rho_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Au}}} = 0,14$

$A = \nu_1 M_1 / \nu_2 M_2 = 3,656$

Coefficients de diffusion des traceurs et constante de vitesse en fonction de la température

	175 °C	185 °C	200 °C
$D_{\text{Au}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$3,48 \cdot 10^{-20}$	$9,74 \cdot 10^{-20}$	$4,19 \cdot 10^{-19}$
$D_{\text{Al}}^*$ cm <sup>2</sup> /s	$7,35 \cdot 10^{-20}$	$1,91 \cdot 10^{-19}$	$7,38 \cdot 10^{-19}$
k cm <sup>2</sup> /s	$1,65 \cdot 10^{-14}$	$5,1 \cdot 10^{-14}$	$9,16 \cdot 10^{-14}$

$D_{\text{Au}}^* = 0,710 \exp(-41002/RT)$  [39]

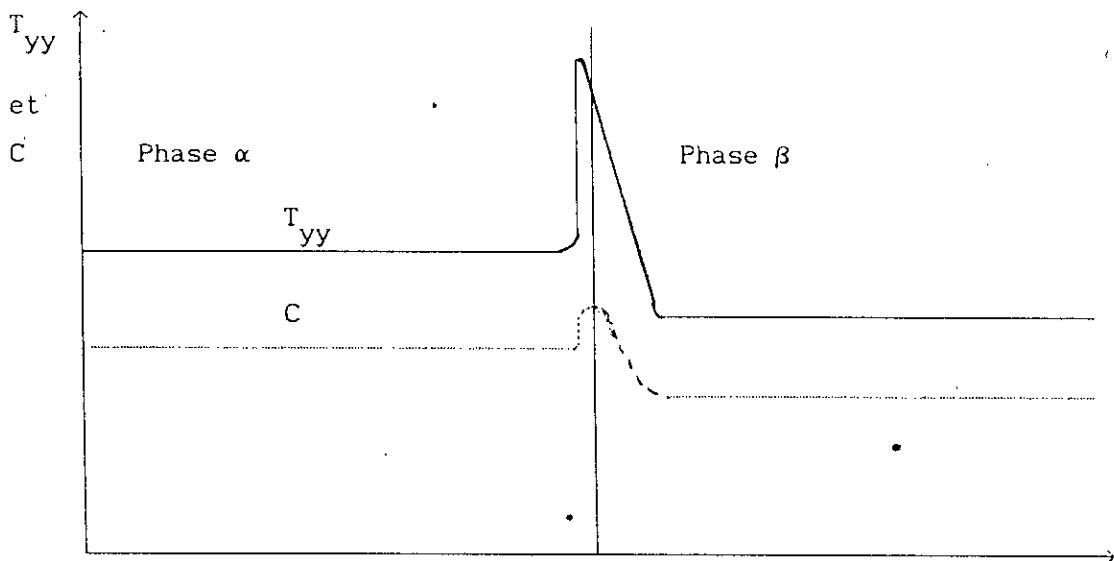
$D_{\text{Al}}^* = 0,739 \exp(-21878/T)$  [39]

## APPENDICE G

Dans cet appendice on se propose de développer les conditions de saut à l'interface séparant deux phases. Par conditions de saut nous voulons dire les variations de flux massique, de quantité de mouvement ou d'énergie au voisinage de l'interface.

### Conditions de saut à l'interface entre deux phases :

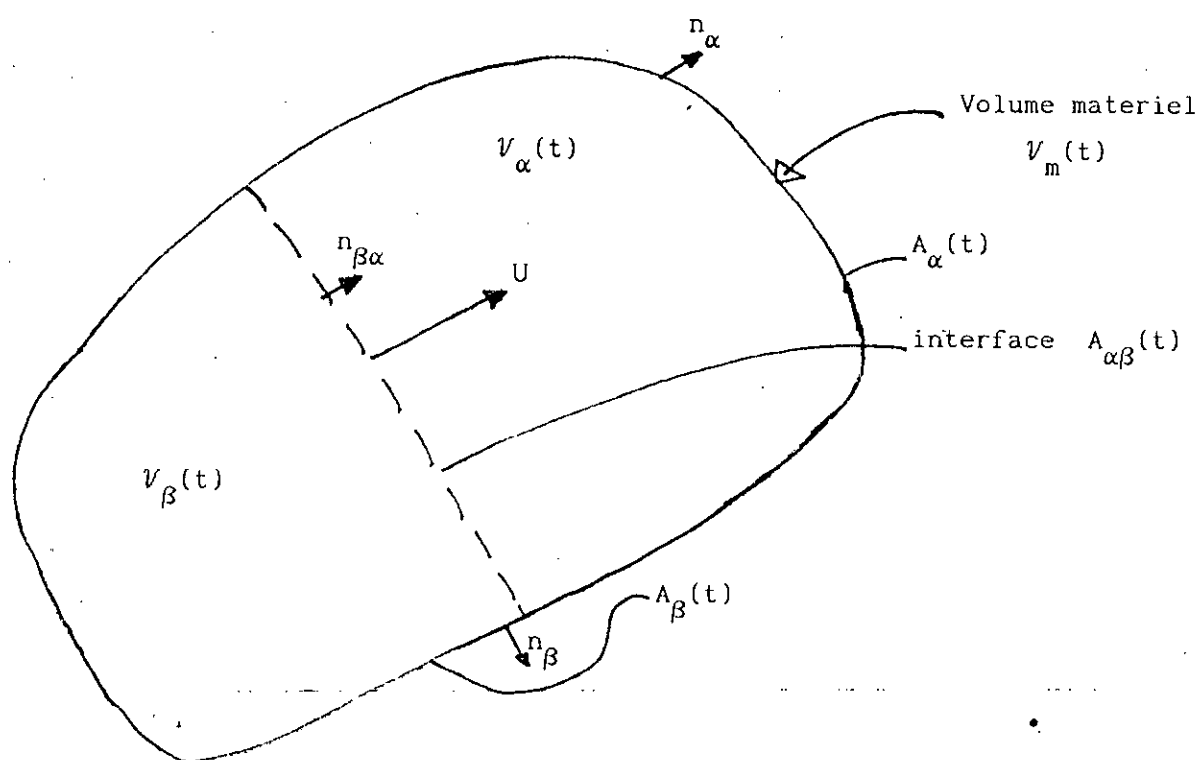
L'interface entre deux phases possède souvent des caractéristiques qui sont drastiquement différentes des phases qui la compose. A titre d'exemple si quelqu'un essaye de mesurer la contrainte à travers l'interface, il notera une grande variation de la contrainte locale due à la tension de surface. Si il considère l'adsorption d'un soluté, d'une phase vers une autre, il n'est pas surprenant qu'il y'ait une accumulation à l'interface, par exemple, les tensio-actifs s'accumulent aux interfaces fluide-fluide, et à la surface des catalyseurs poreux, les réactants et les produits tendent à rester longtemps adsorbés.



Figure(G-1): Interface entre deux phases montrant les variations de la contrainte et de la concentration

Nous nous intéressons au transfert de matière de n'importe qu'elle espèce, de la quantité de mouvement et de l'énergie à travers une interface. Nous considérons l'interface comme étant constituée d'un plan singulier ou d'une surface qui sépare un volume matériel en deux phases de volumes  $V_\alpha(t)$  et  $V_\beta(t)$ ,

$$V_m(t) = V_\alpha(t) + V_\beta(t) \quad (G-1)$$



Figure(G-2) : Volume matériel avec une interface

Bien que les interfaces sont en réalité finies et non infiniment minces comme le suggère la figure précédente. Ces épaisseurs sont de l'ordre de l'angstroûm  $\text{\AA}$  ( $\sim 100 \text{\AA}$ ) de sorte que pour la plupart des cas on représente l'interface comme un plan singulier.

Si nous considérons la forme des équations de transport pour les systèmes à multi-composants:

$$\text{Continuité: } \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_A \tilde{V} = - \nabla \cdot \tilde{j}_A + r_A \quad (\text{G-2})$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \tilde{V} = 0 \quad (\text{G-3})$$

Quantité de mouvement :

$$\frac{\partial (\rho V)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V \tilde{V}) = \nabla \cdot \tilde{T} + \rho b \quad (\text{G-4})$$

Energie:

$$\frac{\partial (\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho e \tilde{V}) = - \nabla \cdot \tilde{q} + \sum_{A=1}^N \rho_A \tilde{b}_A \cdot \tilde{u}_A + \phi \quad (\text{G-5})$$

Comme on le voit, nous pouvons les écrire sous la forme générale suivante:

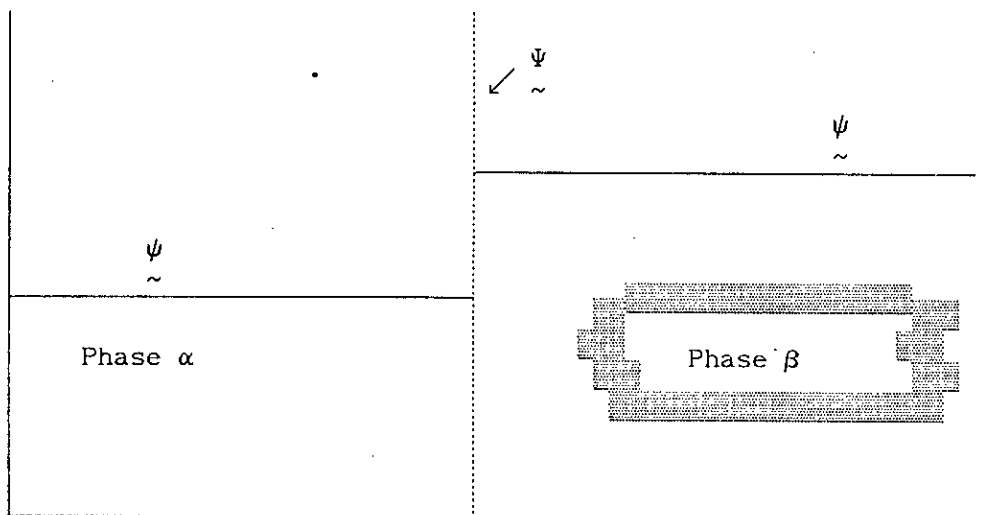
$$\frac{\partial (\psi_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi_\alpha \tilde{V}_\alpha) = \nabla \cdot \tilde{\Pi}_\alpha + \sigma_\alpha \quad (\text{G-6})$$

où  $\psi_\alpha$  est n'importe quelle propriété associée à la phase  $\alpha$ ,  $\tilde{V}_\alpha$  est la vitesse massique moyenne de la phase  $\alpha$ ,  $\tilde{\Pi}_\alpha$  est le flux de  $\psi_\alpha$  et  $\sigma_\alpha$  est un terme représentant la source générée dans le volume renfermant les deux phases.

Si la quantité  $\psi$  tends à s'accumuler à l'interface, appelons l'excès de  $\psi$  à l'interface  $\Psi$ , et définissons le comme suit:

$$\int_{V_m(t)} \psi \, dV = \int_{V_\alpha(t)} \psi_\alpha \, dV + \int_{V_\beta(t)} \psi_\beta \, dV + \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \Psi_\alpha \, dA \quad (G-7)$$

Il est à noter que  $\Psi(=) \psi / \text{surface}$  alors que  $\psi(=) \psi / \text{volume}$ . Ceci est conforme avec l'interface définie dans la figure ci-dessous.



Figure(G-3): Définition d'une interface avec une quantité  $\Psi$  en excès

IL est clair que nous savons comment  $\psi_\alpha$  et  $\psi_\beta$  varie avec la position et le temps à l'intérieur de  $V_\alpha$  et  $V_\beta$ . Ce que nous souhaitons dériver est une équation qui montre comment  $\Psi$  varie la position et le temps à la surface  $A_{\alpha\beta}(t)$ , en d'autres termes, nous avons besoin d'une équation de transport à la surface.

Considérons l'équation de transport suivante,

$$\frac{\partial(\psi_{\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi_{\alpha} \tilde{V}_{\alpha}) = \nabla \cdot \Pi_{\alpha} + \sigma_{\alpha} \quad (G-8)$$

et intégrons cette équation sur  $V_{\alpha}(t)$

$$\int_{V_{\alpha}(t)} \left\{ \frac{\partial(\psi_{\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi_{\alpha} \tilde{V}_{\alpha}) \right\} dV = \int_{V_{\alpha}(t)} \nabla \cdot \Pi_{\alpha} dV + \int_{V_{\alpha}(t)} \sigma_{\alpha} dV \quad (G-9)$$

Utilisant le théorème de transport général et le théorème du divergent,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V_{\alpha}(t)} \psi_{\alpha} dV &= \int_{A_{\alpha}(t)} n_{\alpha} \cdot \Pi_{\alpha} dA + \int_{A_{\alpha\beta}(t)} n_{\alpha\beta} \cdot \Pi_{\alpha} dA + \int_{V_{\alpha}(t)} \sigma_{\alpha} dV \\ &\quad - \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \psi_{\alpha} (\tilde{V}_{\alpha} - U) \cdot n_{\alpha\beta} dA \end{aligned} \quad (G-10)$$

où  $n_{\alpha\beta}$ ,  $n_{\alpha}$ ,  $U$  et  $A_{\alpha\beta}(t)$  sont définies dans la figure(G-2). D'une façon similaire, si nous faisons l'opération analogue pour le cas de la phase  $\beta$ , nous obtenons,

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{\beta}(t)} \psi_{\beta} dV = \int_{A_{\beta}(t)} n_{\beta} \cdot \Pi_{\beta} dA + \int_{A_{\alpha\beta}(t)} n_{\beta\alpha} \cdot \Pi_{\beta} dA + \int_{V_{\beta}(t)} \sigma_{\beta} dV$$



$$- \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \psi_{\beta} (V_{\beta} - U) \cdot n_{\alpha\beta} dA \quad (G-11)$$

$$\frac{D}{Dt} \int_{V_m(t)} \psi dV = \frac{d}{dt} \int_{V_{\alpha}(t)} \psi_{\alpha} dV + \frac{d}{dt} \int_{V_{\beta}(t)} \psi_{\beta} dV + \frac{d}{dt} \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \psi_{\alpha} dA \quad (G-12)$$

Nous pouvons aussi définir le flux de surface de sorte que

$$\int_{A_m(t)} n \cdot \Pi dA = \int_{A_{\alpha}(t)} n_{\alpha} \cdot \Pi_{\alpha} dA + \int_{A_{\beta}(t)} n_{\beta} \cdot \Pi_{\beta} dA + \int_{\mathcal{C}} \Omega ds \quad (G-13)$$

et la source à la surface telle que,

$$\int_{V_m(t)} \sigma dV = \int_{V_{\alpha}(t)} \sigma_{\alpha} dV + \int_{V_{\beta}(t)} \sigma_{\beta} dV + \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \Sigma dA \quad (G-14)$$

L'équation de transport de  $\psi$  dans  $V_m(t)$  s'écrit donc:

$$\frac{D}{Dt} \int_{V_m(t)} \psi dV = \int_{A_m(t)} n \cdot \Pi dA + \int_{V_m(t)} \sigma dV \quad (G-15)$$

qui est donc conforme avec,

$$\frac{\partial(\psi_{\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi_{\alpha} \underline{V}_{\alpha}) = \nabla \cdot \underline{\Pi}_{\alpha} + \underline{\sigma}_{\alpha} \quad (G-16)$$

En faisant la somme des équations (10) et (11) et du fait que  $n_{\alpha\beta} = -n_{\beta\alpha}$ , on obtient:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V_{\alpha}(t)} \psi_{\alpha} dV + \frac{d}{dt} \int_{V_{\beta}(t)} \psi_{\beta} dV &= \int_{A_{\alpha}(t)} n_{\alpha} \cdot \underline{\Pi}_{\alpha} dA + \int_{A_{\beta}(t)} n_{\beta} \cdot \underline{\Pi}_{\beta} dA + \\ &\int_{A_{\alpha\beta}(t)} n_{\alpha\beta} \cdot \left\{ \underline{\Pi}_{\alpha} - \underline{\Pi}_{\beta} + \psi_{\beta} (\underline{V}_{\beta} - \underline{U}) - \psi_{\alpha} (\underline{V}_{\alpha} - \underline{U}) \right\} dA + \\ &\int_{V_{\alpha}(t)} \underline{\sigma}_{\alpha} dV + \int_{V_{\beta}(t)} \underline{\sigma}_{\beta} dV \end{aligned} \quad (G-17)$$

En utilisant les équations (12), (13), (14) et (15), l'équation (17) se réduit à,

$$\frac{d}{dt} \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \Psi dA = \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \Sigma dA + \int_C \Omega ds +$$

$$\int_{A_{\alpha\beta}(t)} \left\{ \psi_{\alpha} ( \underset{\sim}{V}_{\alpha} - \underset{\sim}{U} ) - \psi_{\beta} ( \underset{\sim}{V}_{\beta} - \underset{\sim}{U} ) - \left[ \underset{\sim}{\Pi}_{\alpha} - \underset{\sim}{\Pi}_{\beta} \right] \right\} \cdot \underset{\sim}{n}_{\alpha\beta} dA \quad (G-18)$$

Cette expression représente l'équation de transport de surface pour la quantité d'excès  $\Psi$ .

Cette équation exprime la variation en fonction du temps de la quantité  $\Psi$  au niveau de l'interface  $A_{\alpha\beta}(t)$ . Elle renferme plusieurs contributions :

$$\frac{d}{dt} \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \Psi dA = \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \sum dA + \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \nabla_{\sigma} \cdot \underset{\sim}{\Pi}_{\sigma} dA$$

Variation par rapport au temps de  $\Psi$  sur  $A_{\alpha\beta}(t)$

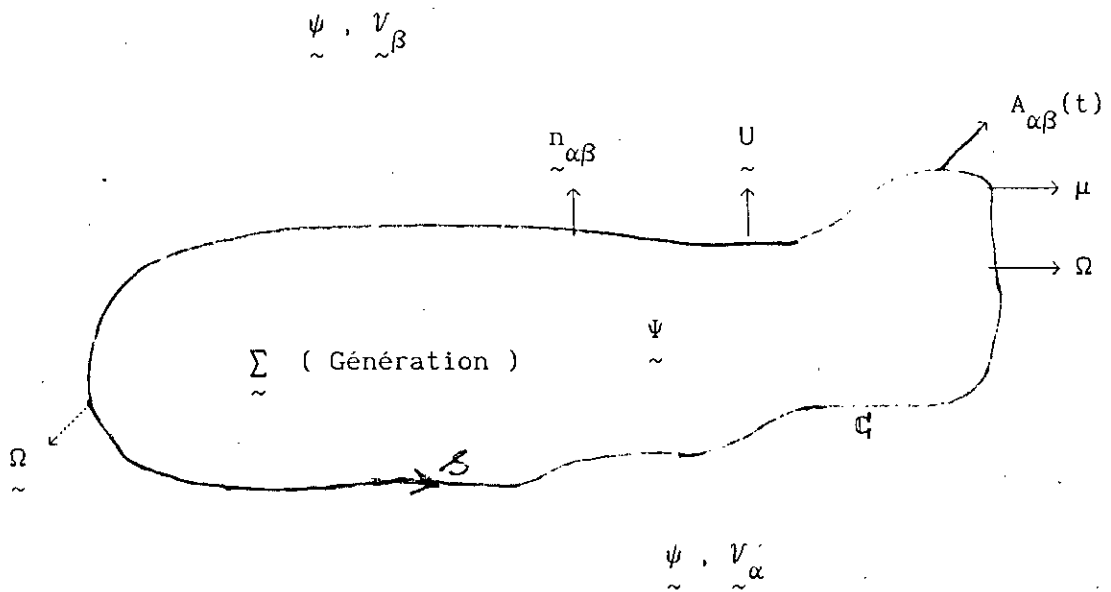
Quantité de  $\Psi$  générée par les sources par unité de temps

Quantité de  $\Psi$  sortante par unité de temps à travers les limites de  $A_{\alpha\beta}(t)$

$$\int_{A_{\alpha\beta}(t)} \left\{ \psi_{\alpha} ( \underset{\sim}{V}_{\alpha} - \underset{\sim}{U} ) - \psi_{\beta} ( \underset{\sim}{V}_{\beta} - \underset{\sim}{U} ) - \left[ \underset{\sim}{\Pi}_{\alpha} - \underset{\sim}{\Pi}_{\beta} \right] \right\} \cdot \underset{\sim}{n}_{\alpha\beta} dA \quad (G-19)$$

Quantité de  $\psi$  entrant par convection à partir des phases  $\alpha$  et  $\beta$

Quantité de  $\psi$  entrant par les flux à partir des phases  $\alpha$  et  $\beta$



Figure(G-4): Schéma du plan de l'interface

Il est à noter que nous avons utilisé l'expression suivante [23]

$$\tilde{\Omega} = \tilde{\mu} \cdot \tilde{\Pi}_{\sigma} \quad (G-20)$$

où  $\mu$  est défini dans la figure (G-4) et  $\Pi_{\sigma}$  est le flux quittant l'interface, et si en plus la surface est fixe dans l'espace, nous avons:

$$\frac{d}{dt} \int_{A_{\alpha\beta}(t)} \tilde{\Psi} dA = \int_{A_{\alpha\beta}} \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} dA \quad (G-21)$$

Ainsi, en substituant (G-21) dans (G-19), et en notant que  $A_{\alpha\beta}$  est arbitraire, on obtient l'équation de transport pour la quantité

d'excès à l'interface  $\Psi$ ,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_{\sim} + \nabla_{\sim\sigma} \cdot \Pi_{\sim\sigma} + \left\{ \psi_{\sim\alpha} (V_{\sim\alpha} - U) - \psi_{\sim\beta} (V_{\sim\beta} - U) - \left[ \Pi_{\sim\alpha} - \Pi_{\sim\beta} \right] \right\} \cdot n_{\sim\alpha\beta} \quad (G-22)$$

En adoptant la notation de Slattery [23], l'équation (G-22) s'écrit :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_{\sim} + \nabla_{\sim\sigma} \cdot \Pi_{\sim\sigma} + \left[ \psi_{\sim} (V_{\sim} - U) \cdot n_{\sim\alpha\beta} - \Pi_{\sim} \cdot n_{\sim\alpha\beta} \right] \quad (G-23)$$

L'application de cette équation au transport à l'interface de l'espèce A, avec les identifications suivantes :

$$\Psi_{\sim} = \hat{\rho}_A \quad (\text{masse par unité de surface})$$

$$\psi_{\sim} = \rho_A \quad (\text{masse par unité de volume})$$

$$\sum_{\sim} = R_A \quad (\text{vitesse de réaction hétérogène})$$

$$\Pi_{\sim} = - J_{\sim A} \quad (\text{flux massique de diffusion})$$

$$\Pi_{\sim\sigma} = - J_{\sim A\sigma} \quad (\text{flux massique de diffusion de surface})$$

on obtient :

$$\frac{\partial \hat{\rho}_A}{\partial t} = R_A - \nabla_{\sim\sigma} \cdot J_{\sim A\sigma} + \left[ \rho_A (V_{\sim A} - U) \cdot n_{\sim\alpha\beta} + J_{\sim A} \cdot n_{\sim\alpha\beta} \right] \quad (G-24)$$

avec

$$\underline{J}_{A\sigma} = - D_{A\sigma} \nabla_{\sigma} \rho_A \quad ( D_{A\sigma} \text{ est le coefficient de diffusion de surface } )$$

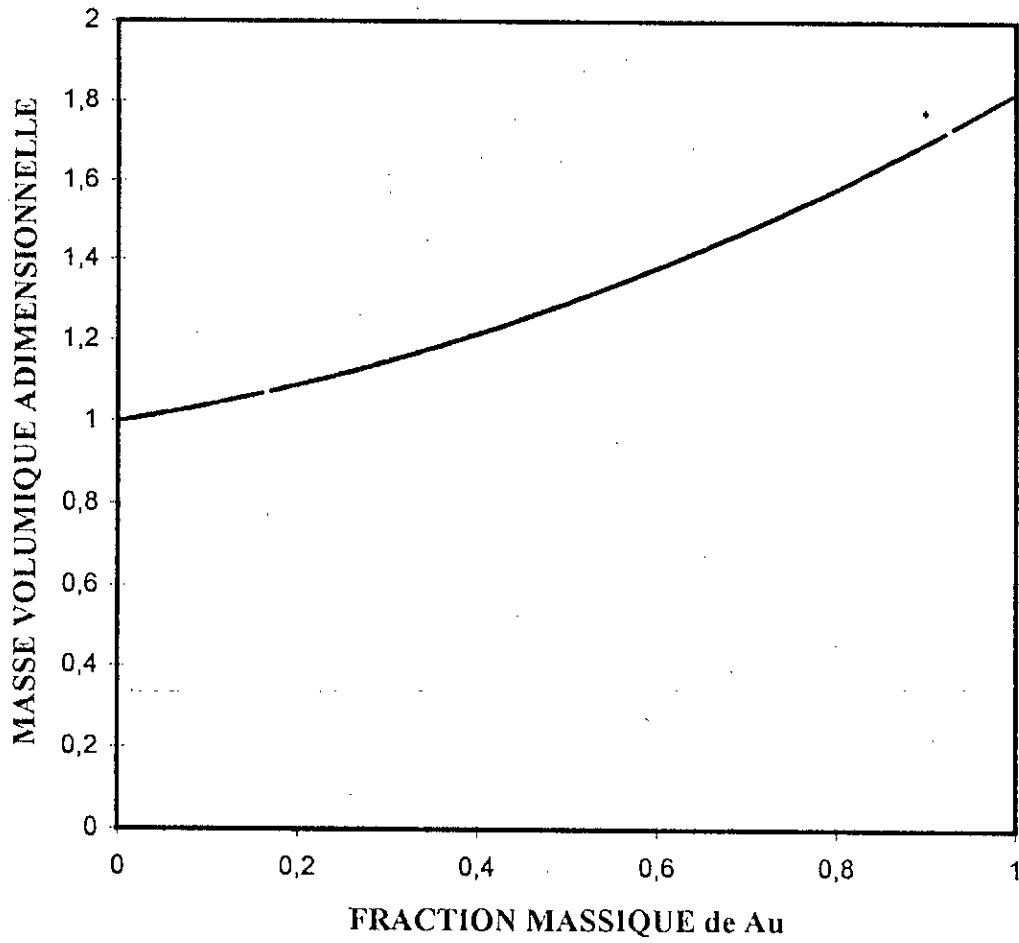
et

$$\underline{J}_A = - D_{AB} \nabla \rho_A \quad ( D_{AB} \text{ est le coefficient de diffusion binaire } )$$

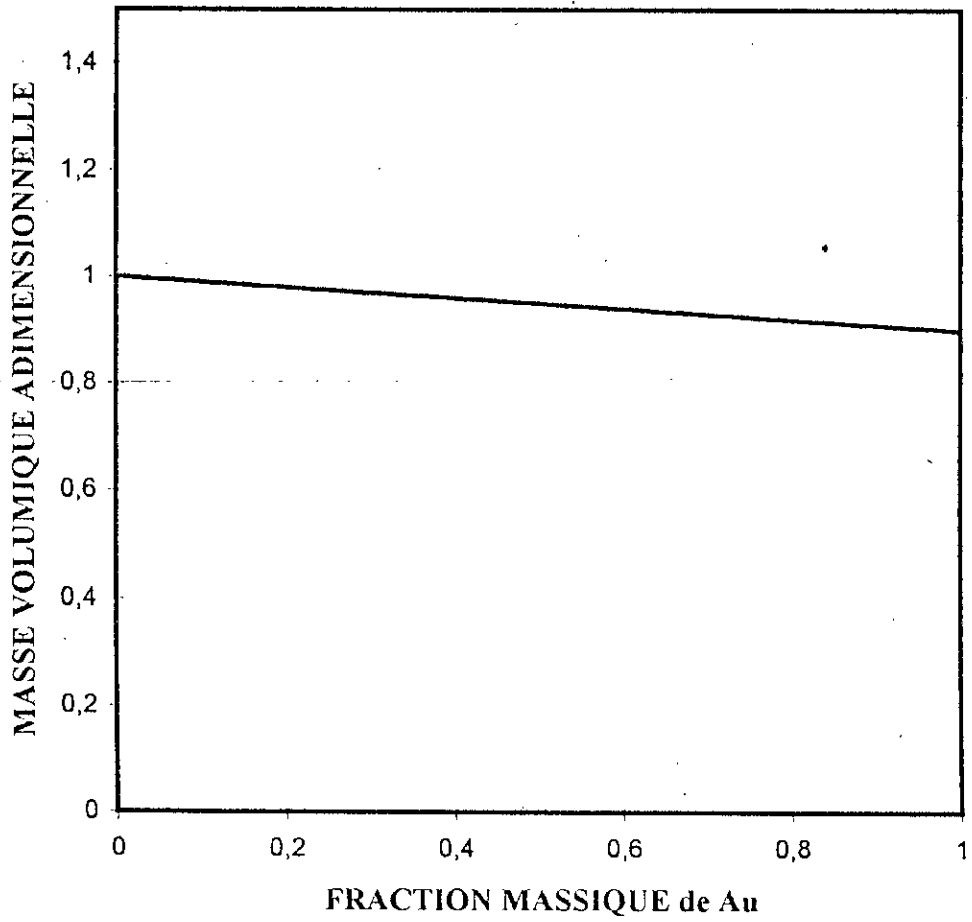
En négligeant les effets de tension interfaciale, l'équation de bilan massique de saut de l'espèce A (G-24) s'écrit:

$$\left[ \rho_A (\underline{V}_A - \underline{U}) \cdot \underline{n}_{\alpha\beta} + \underline{J}_A \cdot \underline{n}_{\alpha\beta} \right] + R_A = 0 \quad (G-25)$$

Figure(H-1): Profil de la masse volumique adimensionnelle pour le couple Au-Ag

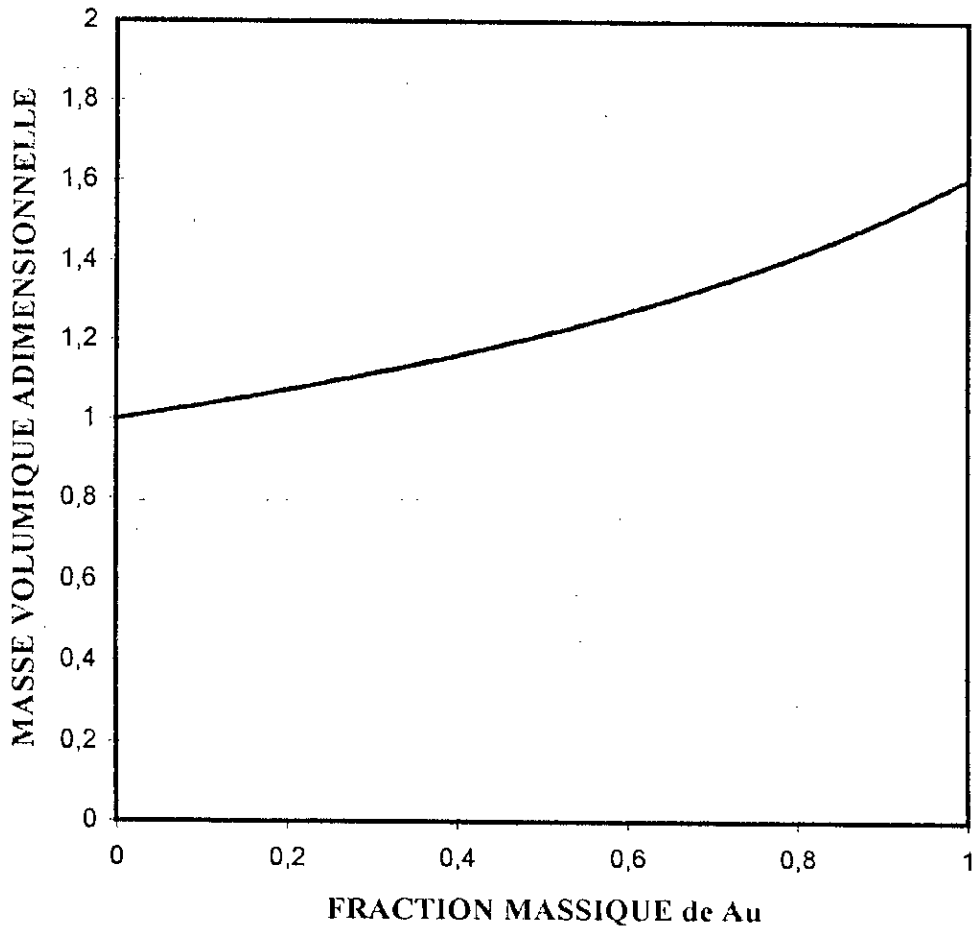


Figure(H-2): Profil de la masse volumique adimensionnelle pour le couple Au-Pt

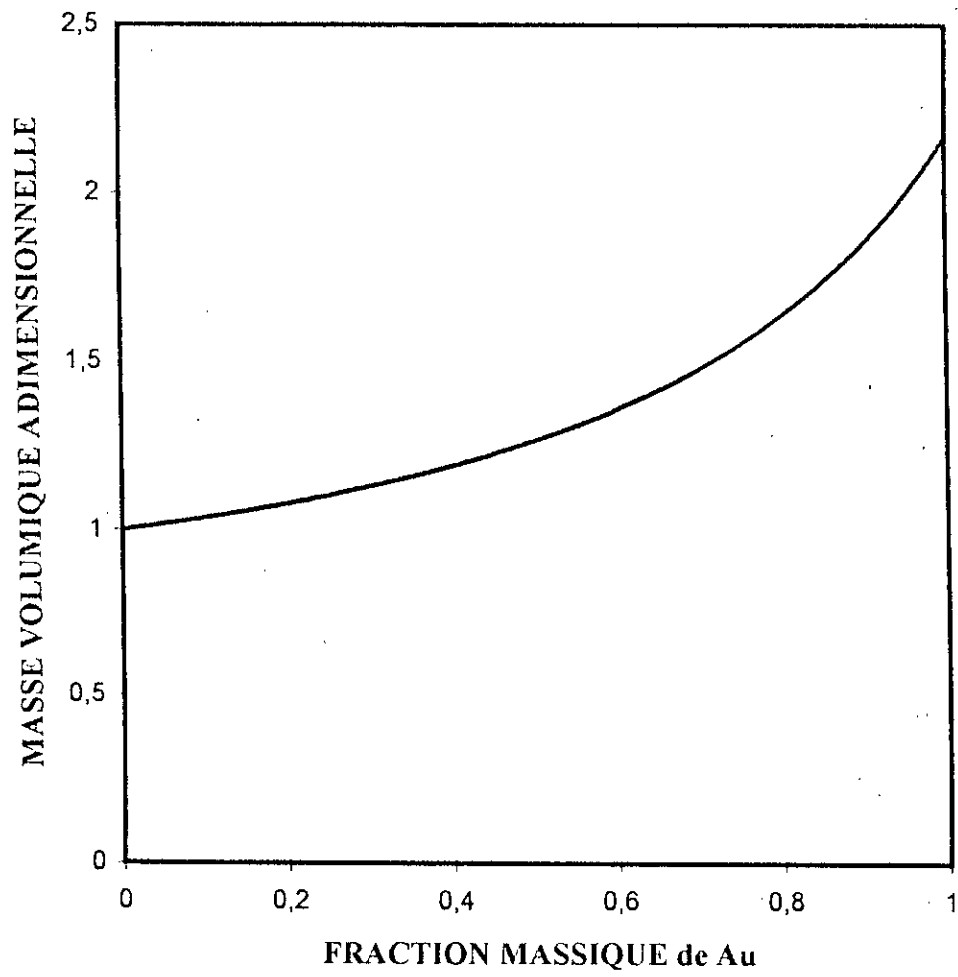




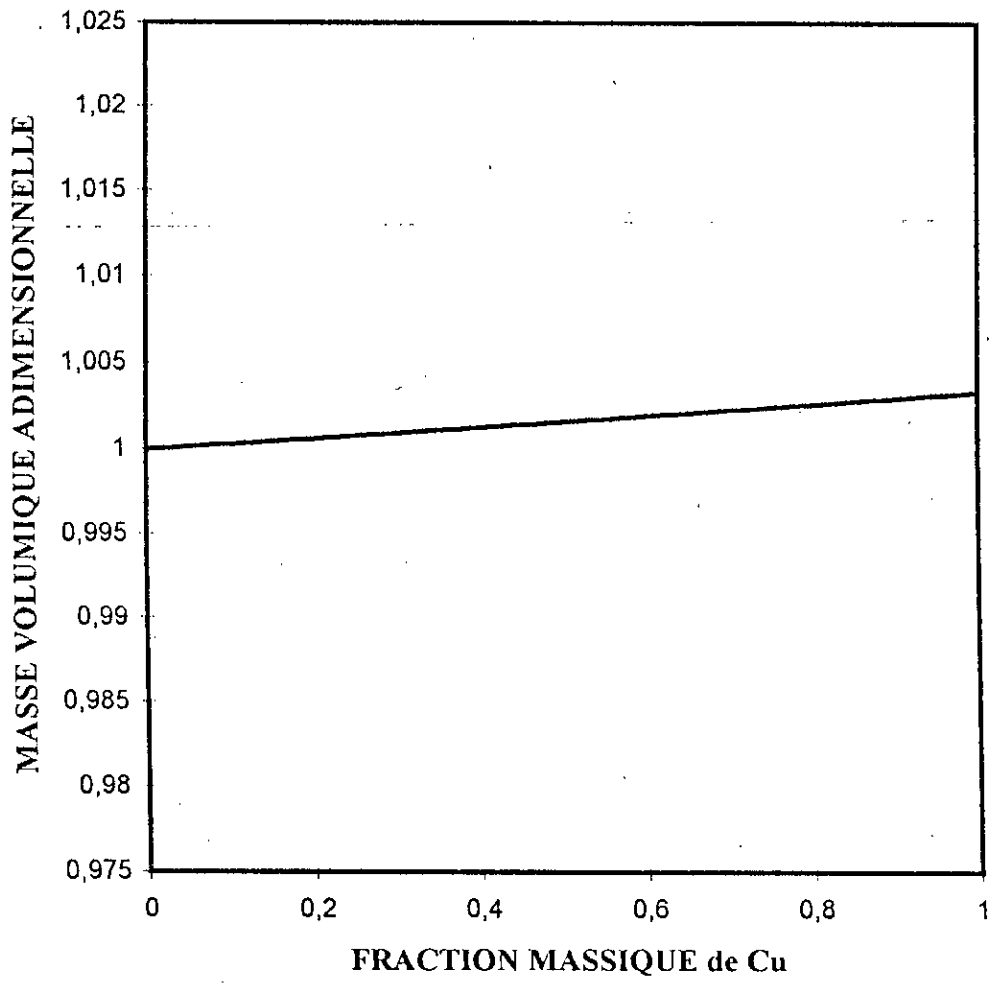
Figure(H-3): Profil de la masse volumique adimensionnelle pour le couple Au-Pd



Figure(H-4): Profil de la masse volumique adimensionnelle pour le couple Au-Ni



**Figure(H-5): Profil de la masse volumique adimensionnelle pour le couple Cu-Ni**



Figure(H-6): Profil de masse volumique adimensionnelle pour le couple Zr-(20% Zr-80% Ti)

