

ETUDE DES COEFFICIENTS D'INTERDIFFUSION DANS LES SOLUTIONS SOLIDES Al-Ag PAR LES METHODES ELECTROCHIMIQUES TRANSITOIRES DANS L'EUTECTIQUE TERNAIRE NaCl-KCl-LiCl

YANNIS CHRYSOULAKIS,*† FRÉDÉRIC LANTELME,‡ ATHINA ALEXOPOULOU,†
SOFIA KALOGEROPOULOU† et MARIUS CHEMLA‡

† Laboratoire de Chimie Physique et d'Electrochimie Appliquée, Ecole Polytechnique d'Athènes, 42 rue
Patisson, Athènes 10682, Grèce

‡ Laboratoire d'Electrochimie U.A. 430, Université Pierre et Marie Curie 4 place Jussieu, 75252 Paris
Cedex 05, France

(Received 2 June 1986)

Résumé—Nous avons examiné les phénomènes d'interdiffusion dans la solution solide α (riche en argent) du système Al-Ag dans une gamme de températures de 648 K à 793 K en utilisant comme électrolyte l'eutectique fondu NaCl-KCl-LiCl. Le calcul du coefficient d'interdiffusion \tilde{D} a été effectué à partir des lois classiques décrivant les techniques chronopotentiométriques ou chronoampérométriques en tenant compte toutefois des perturbations introduites par les variations du coefficient d'activité et du déplacement de l'interface. Les mesures sont faites soit en régime potentiostatique soit en régime intensiostatique soit enfin en l'absence de courant pendant le retour à l'équilibre après le passage d'une impulsion électrochimique. En effet le rapport entre le coefficient de diffusion D_c déduit des lois classiques et celui calculé en tenant compte du déplacement de frontière \tilde{D} , est $D_c/\tilde{D} = 1,3$ en valeur moyenne. L'évolution du coefficient d'interdiffusion peut être représentée par un développement de la forme suivante en fonction de la composition x en fraction molaire ($0 < x < 0,2$):

$$\begin{aligned}\log \tilde{D}_{Al} &= -13,360 + 7,316x && \text{à } 648 \text{ K} \\ \log \tilde{D}_{Al} &= -10,601 - 1,084x + 11,392x^2 && \text{à } 723 \text{ K} \\ \log \tilde{D}_{Al} &= -10,322 + 1,799x && \text{à } 793 \text{ K}.\end{aligned}$$

D' autre part l'évolution du coefficient d' interdiffusion en fonction de la température obéit à l'équation:

$$\tilde{D}_{Al} = D_{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

avec $D_{\infty} = 16,3 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $\Delta H = 153 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $x = 0,15$.

Abstract—The interdiffusion phenomena in the solid solution α of the Al-Ag system are examined in the temperature range 648–793 K using a molten NaCl-KCl-LiCl electrolyte. The interdiffusion coefficients \tilde{D} are measured by use of transient techniques such as chronopotentiometry and chronoamperometry taking into account the perturbations due to the variations of the activity coefficients and the movement of the electrode/electrolyte interface. The imposed pulses are anodic as well as cathodic under galvanostatic and potentiostatic conditions. The evolution of the surface composition back to the equilibrium situation after the end of the electrolysis is also examined. The ratio between the diffusion coefficient D_c deduced from classical laws and that calculated taking into account the influence of the electrode boundary motion, \tilde{D} is $D_c/\tilde{D} = 1.3$ on an average value. The evolution of the interdiffusion coefficients is determined to be of the following forms as a function of the composition x ($0 < x_{Al} < 0.2$, x_{Al} : mole fraction of aluminium):

$$\begin{aligned}\log \tilde{D}_{Al} &= -13.360 + 7.316x && 648 \text{ K} \\ \log \tilde{D}_{Al} &= -10.601 - 1.084x + 11.392x^2 && 723 \text{ K} \\ \log \tilde{D}_{Al} &= -10.322 + 1.799x && 793 \text{ K}.\end{aligned}$$

Moreover the evolution of the interdiffusion coefficients as a function of the temperature obeys the following equation:

$$\tilde{D}_{Al} = D_{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

with $D_{\infty} = 16.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $\Delta H = 153 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $x = 0.15$.

INTRODUCTION

L'électrode d'argent a été utilisée comme électrode de travail lors de l'étude du comportement électrochi-

mique de l'ion aluminium dans les bains fondus[1-3]. Certains résultats obtenus au cours de ces travaux indiquent l'existence d'une diffusion importante de l'aluminium déposé dans l'électrode.

Ce phénomène explique d'ailleurs l'usage de cette électrode car la formation d'une solution solide Al-Ag

* Author to whom correspondence should be addressed.

évite la formation de dendrites ou de composés définis qui perturbent gravement l'état de surface de l'électrode lorsque des matériaux plus inertes sont utilisés comme le carbone vitreux ou le platine[1, 2].

Ces observations nous ont encouragés à étudier le mécanisme de formation des alliages Al-Ag en utilisant précisément les méthodes électrochimiques transitoires[4-6]. En effet la réaction Al/Al^{3+} étant rapide la mesure du potentiel de l'électrode Al-Ag permet de connaître directement l'activité de l'aluminium à la surface de l'électrode pendant le passage d'une impulsion électrochimique. La connaissance des propriétés thermodynamiques des alliages Al-Ag est ensuite utilisée pour calculer la concentration en aluminium de l'alliage. L'évolution de cette concentration en fonction du temps est essentiellement liée aux phénomènes de diffusion.

L'analyse de l'évolution du potentiel ou du courant suivant les conditions expérimentales permet d'accéder au coefficient d'interdiffusion[6, 7]. Ce calcul s'effectue à partir des lois classiques décrivant les techniques chronopotentiométriques ou chronoampérométriques en tenant compte toutefois des perturbations introduites par les variations du coefficient d'activité et par le déplacement de l'interface sous l'action du dépôt ou de la dissolution électrochimique[6]. En effet ces mesures peuvent être effectuées soit en régime cathodique (dépôt de l'aluminium), soit en régime anodique (dissolution de l'aluminium d'un alliage déjà formé), soit enfin en l'absence de courant (retour à l'équilibre après le passage d'une perturbation électrochimique).

Nous nous proposons dans le présent travail d'examiner les phénomènes d'interdiffusion dans la solution solide α (riche en argent) du système Ag-Al dans une gamme de température de 375-520°C en utilisant comme électrolyte l'eutectique fondu NaCl-KCl-LiCl.

CONDITIONS OPERATOIRES

Les techniques électrochimiques ainsi que la cellule expérimentale utilisées pour l'étude des phénomènes de diffusion dans les alliages ont été précédemment décrites[8]. L'ensemble du montage permet d'opérer à haute température dans un appareillage entièrement étanche, la pression résiduelle se limitant à 0,1 mmHg.

L'électrolyte est un mélange eutectique NaCl (7,5 mol. %)-KCl(37,5 mol. %)-LiCl(55 mol. %) préparé à partir des sels Merck pour analyse qui fond à 346°C. Avant toute expérience le mélange salin est introduit dans la cellule et séché sous vide in situ pendant 4 h à 120°C. On élève ensuite lentement la température jusqu'au point fixé sous atmosphère de chlorure d'hydrogène anhydre (Air liquide); ensuite un courant d'argon U (Air liquide) est maintenu pendant plusieurs heures afin d'éliminer toute trace de chlorure d'hydrogène. Les ions aluminium sont introduits dans l'électrolyte par dissolution anodique d'un barreau d'aluminium pur (specpure Johnson Matthey). Pendant cette opération une cathode à barbotage de gaz chlorhydrique est utilisée pour éviter le dépôt de métaux alcalins dont la dissolution dans le bain pourrait en altérer les propriétés. La concentration initiale en Al^{3+} qui varie de $1,08 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$

à $1,038 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ selon les conditions opératoires est donc connue avec précision.

L'électrode de travail est un fil en argent pur (ϕ : 1 mm) immergé dans l'électrolyte d'une longueur connue ($0,35 \text{ cm}^2 \leq S \leq 0,45 \text{ cm}^2$). L'électrode de référence est une tige d'aluminium pur (Johnson Matthey Gd1 10 ppm), (ϕ : 5 mm) dont le potentiel reste stable et reproductible et environ égal à $-2,2 \text{ V}$ par rapport à une électrode à chlore, dans la gamme des concentrations en ions Al^{3+} utilisées à la température des expériences. Une électrode identique est utilisée comme contre-électrode.

Les impulsions sont fournies par un ensemble Tacussel constitué par un potentiostat PRT 20-10X à réponse rapide (10 μs) piloté par un générateur de fonction GSTP 3.

La réponse de l'électrode (courant ou potentiel) est enregistrée directement sur un oscilloscope à mémoire digitale Nicolet 3091 puis transférée sur papier à l'aide d'un enregistreur X-Y.

PRINCIPES DE BASE

Traitement théorique des méthodes impulsives

Le potentiel d'équilibre E_{ref} d'une électrode d'aluminium pur immergée dans un électrolyte contenant des ions Al^{3+} est donné par l'équation de Nernst selon laquelle:

$$E_{\text{ref}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^*}{a_{\text{red.pur}}^*} \quad (1)$$

où a_{ox}^* et $a_{\text{red.pur}}^*$ sont, respectivement, les activités des ions Al^{3+} dans l'électrolyte et de l'aluminium métallique pur que l'on prend par convention égale à l'unité.

Si une électrode de travail en argent se trouve hors d'équilibre, son potentiel par rapport à l'électrode d'aluminium pur est donné par la relation suivante:

$$E - E_{\text{ref}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{ox}}^*} \cdot \frac{a_{\text{red.pur}}^*}{a_{\text{red}}} \quad (2)$$

où a_{ox} et a_{red} sont les activités des ions Al^{3+} dans le bain et de l'aluminium dissous dans la matrice d'argent. Pour une électrode d'alliage Al-Ag dont l'activité de l'aluminium dans cet alliage est a_{red}^* le potentiel d'équilibre est:

$$E^* - E_{\text{ref}} = - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{red}}^*$$

Méthode Intentiostatique

Quand on impose une impulsion de courant I pendant une durée de temps t la variation du potentiel de l'électrode de travail est suivie en fonction de temps.

Nous admettons que:

(a) le système obéit à la seconde loi de Fick

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (3)$$

(b) la diffusion est semi-infinie.

La solution de la seconde loi de Fick a été donnée par Sand[9] et Karaoglanoff[10]:

$$C_{\text{ox}}(0, t) = C_{\text{ox}}^* + 2i\sqrt{t/nF} \sqrt{\pi D_{\text{ox}}} \quad (4)$$

$$C_{\text{red}}(0, t) = C_{\text{red}}^* - 2i\sqrt{t/nF} \sqrt{\pi D_{\text{red}}} \quad (5)$$

avec les conditions initiales et les conditions aux limites suivantes:

$$C_{\text{ox}}(x, 0) = C_{\text{ox}}^* \quad \forall x$$

$$C_{\text{ox}}(\infty, t) = C_{\text{ox}}^* \quad \forall t$$

$$C_{\text{red}}(x, 0) = C_{\text{red}}^* \quad \forall x$$

$$C_{\text{red}}(\infty, t) = C_{\text{red}}^* \quad \forall t$$

$$\text{et} \quad -D_{\text{ox}} \cdot \frac{dC_{\text{ox}}}{dx} = D_{\text{red}} \cdot \frac{dC_{\text{red}}}{dx} = \frac{i}{nF}$$

la densité de courant i étant positive pour un courant d'oxydation. C_{ox}^* étant connue, D_{ox} peut être facilement calculé lorsque l'on opère dans des conditions convenables pour obtenir l'appauvrissement complet en espèces ox à l'interface et donc lorsque l'on observe un temps de transition au temps $t = \tau$.

D_{red} peut être également déduit de l'équation (5). Le calcul de C_{red} s'effectue à partir de la mesure du potentiel $E - E_{\text{ref}}$ qui permet de connaître l'activité a_{red} d'après l'équation (2):

$$a_{\text{red}} = \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{ox}}^*} \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E - E_{\text{ref}}) \right] = \frac{f_{\text{ox}}}{f_{\text{ox}}^*} \cdot \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^*} \times \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E - E_{\text{ref}}) \right] \quad (6)$$

ou f représentent des coefficients qui permettent de relier l'activité aux concentrations volumiques:

$$a_i = f_i C_i \quad (7)$$

En admettant que $f_{\text{ox}} = f_{\text{ox}}^*$ la relation (6) devient:

$$a_{\text{red}} = \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^*} \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E - E_{\text{ref}}) \right] \quad (8)$$

a_{red} peut être calculé puisque nous connaissons déjà la variation de C_{ox} en fonction du temps, D_{ox} étant déjà calculé précédemment [voir relation (4)]. Les coefficients f_{red} nécessaires au calcul de C_{red} à partir de l'équation (7) sont déduits de propriétés thermodynamiques des alliages Al-Ag [11]. Il est commode d'exprimer la variation des coefficients d'activité γ en fonction de la composition de l'alliage à partir d'un développement en série:

$$\ln \gamma = a_0 + a_1(1-x) + a_2(1-x)^2 + a_3(1-x)^3 + \dots \quad (9)$$

avec $a = \gamma x$, x étant la fraction molaire de l'aluminium dans l'alliage. Cette grandeur est reliée à la concentration par l'expression:

$$C = \frac{x \cdot \rho_{\text{Al-Ag}}}{x \cdot M_{\text{Al}} + (1-x)M_{\text{Ag}}} \quad (10)$$

où $\rho_{\text{Al-Ag}}$ représente la masse spécifique de l'alliage Al-Ag et M_{Al} et M_{Ag} les masses atomiques de l'aluminium et de l'argent. Les valeurs des constantes a_0 , a_1 , a_2 et a_3 ont été évaluées à partir des mesures expérimentales de γ [11] par un programme de moindres carrés et pour différentes températures dans la phase α .

Nous avons effectué deux types d'expériences:

Réduction des ions aluminium. Dans ce cas la concentration en aluminium à la surface de l'électrode

d'argent augmente; la densité de courant i est négative. La valeur du coefficient de diffusion de l'aluminium a été calculée selon la méthode présentée ci-dessus pour différentes conditions expérimentales (intensité du courant imposé, température, concentration initiale de Al^{3+}).

Oxydation des atomes aluminium à la surface d'un alliage Al-Ag. Lors du passage d'une impulsion galvanostatique anodique sur une électrode d'alliage Al-Ag l'évolution des concentration des espèces ox et red est décrite par les équations (4) et (5). L'alliage Al-Ag peut être formé précédemment par électrolyse à potentiel constant. C_{red} est donc calculée à l'aide de l'équation (8). La densité du courant imposé est maintenant positive. La concentration en aluminium diminue à la surface de l'électrode. Pour $t = \tau$ on atteint $C_{\text{red}}(0, \tau) = 0$ ce qui se traduit par une variation brusque du potentiel. On retrouve ainsi la notion de temps de transition qui peut être utilisé pour calculer D_{red} à partir de la loi de Sand:

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_{\text{red}}^*} = nF(\pi D_{\text{red}})^{1/2}/2. \quad (11)$$

La détermination exacte du temps τ devient parfois délicate ce qui est dû à l'influence du courant capacitif et de réactions parasites. D_{red} est donc calculé d'une manière plus précise en exploitant toute la courbe qui décrit l'évolution du potentiel en fonction du temps suivant la méthode présentée précédemment.

Expression de la concentration pendant le retour à l'équilibre. Il est possible d'exploiter la méthode potentiostatique lors du retour du potentiel à l'équilibre, ce qui permet d'étudier le processus de diffusion en l'absence du courant. L'évolution des concentrations à l'interface se produira alors sous l'action de la seule diffusion de ces espèces à l'intérieur de l'électrolyte et de l'électrode pour rétablir le profil d'équilibre. Le profil de la concentration à la fin de l'impulsion galvanostatique est donné par l'équation de Sand-Karaoglanoff [9, 10]. Le profil de la concentration en fonction du temps dans le cas de l'application d'une impulsion inverse est donné par Berzins et Delahay [12]. Dans le cas présent la densité du courant après le passage de l'impulsion est nulle. L'évolution de la concentration de l'aluminium à la surface de l'électrode au temps t lors du retour à l'équilibre est donnée par la relation suivante:

$$C_{\text{red}}(0, t) = C_{\text{red}}^* - \frac{2i[(\theta + t)^{1/2} - t^{1/2}]}{nF(\pi D_{\text{red}})^{1/2}} \quad (12)$$

où θ représente la durée de l'impulsion du courant i et t l'intervalle de temps entre l'arrêt de l'impulsion et l'instant de la mesure. D_{red} peut-être ainsi déduit à l'aide de l'équation (12).

Méthode potentiostatique

Selon cette méthode une impulsion $\eta = E - E^*$ connue est appliquée à l'électrode au repos et on examine la réponse en courant du système en fonction du temps. Le rapport des activités des espèces ox et red est donc fixé automatiquement à la surface de l'électrode conformément à l'équation (2). La seconde

loi de Fick est appliquée avec les mêmes conditions initiales en tenant compte des valeurs fixes de C_{ox} et C_{red} à l'interface. La densité du courant évolue en fonction du temps suivant la loi de Cottrell:

$$i = nF(C_{ox} - C_{ox}^*)(D_{ox}/\pi t)^{1/2} \quad (13)$$

$$i = nF(C_{red}^* - C_{red})(D_{red}/\pi t)^{1/2}. \quad (14)$$

D_{red} est facilement déduit de l'équation (14) et de celle de Nernst (8), qu'il s'agisse d'une impulsion potentiostatique positive (processus d'oxydation, $\eta > 0$, $i > 0$) ou d'une impulsion potentiostatique négative (processus de réduction, $\eta < 0$, $i < 0$).

Influence du déplacement de l'interface

Il faut remarquer que lors du passage du courant au cours d'une impulsion le flux de matière électroactive correspondant au dépôt ou à la dissolution de l'aluminium provoque un déplacement de l'interface. Lorsque la concentration des espèces électroactives devient importante ce déplacement modifie profondément l'analyse du profil de concentration à l'intérieur de l'électrode métallique. Dans le cas des méthodes intentiostatiques et potentiostatiques il est possible d'obtenir une solution analytique représentant l'évolution du profil de concentration en fonction du temps.

Ces calculs ont été développés par ailleurs[6] en supposant que le volume molaire partiel \bar{V}_A du métal électroactif dans l'alliage restait constant dans le domaine des concentrations étudié. Dans ce cas pour une impulsion intentiostatique l'évolution de la concentration à la surface de l'électrode est donnée par l'expression:

$$C_{red}(0, t) = C_{red}^* + \left(C_{red}^* - \frac{1}{\bar{V}_A} \right) \left[\frac{t}{2t_c} + \left(\frac{t}{2t_c} + 1 \right) \times \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{t}{t_c}} \right) + \sqrt{\frac{t}{\pi t_c}} \exp \left(-\frac{t}{4t_c} \right) \right] \quad (15)$$

t_c représentant le temps caractéristique de l'interdiffusion,

$$t_c = \bar{D}_{red} \left(\frac{nF}{i\bar{V}_A} \right)^2. \quad (16)$$

L'expression précédente doit être utilisée à la place de la relation de Sand qui apparaît comme un cas limite lorsque $C_{red}^* \rightarrow 0$ et $t < t_c$.

De même pour une impulsion potentiostatique l'expression donnée par la loi de Cottrell doit être modifiée; la formule rigoureuse tenant compte du déplacement de l'interface est:

$$i = -\frac{nF\sigma}{\bar{V}_A} (\bar{D}_{red}/t)^{1/2}. \quad (17)$$

La constante σ satisfait l'équation fonctionnelle:

$$\sigma \sqrt{\pi} \exp(\sigma^2) \operatorname{erfc}(-\sigma) = \frac{C_{red}^s - C_{red}^*}{1/\bar{V}_A - C_{red}^s} \quad (18)$$

où C_{red}^s représente la concentration à l'interface fixée par le potentiel de l'impulsion.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous regroupons ici les résultats expérimentaux obtenus à partir des différentes méthodes utilisées pour examiner le comportement électrochimique de l'alliage Al-Ag et calculer le coefficient de diffusion de l'aluminium à l'état solide. Les valeurs des coefficients a_0 , a_1 , a_2 et a_3 utilisées pour le calcul du coefficient d'activité γ (9) sont regroupées dans le Tableau 1 pour des températures variant de 648 K à 820 K dans la phase α du système Al-Ag ($0 < x < 20$ mol. % Al). Sur la Fig. 1 nous présentons également la fonction $\log D_{Al^{3+}} = f(1/T)$ qui est linéaire. Ces valeurs de $D_{Al^{3+}}$ seront ensuite utilisées pour le calcul de D_{red} .

Nous nous proposons maintenant de présenter l'ensemble des résultats obtenus par les méthodes transitoires électrochimiques et d'en déduire les coefficients d'interdiffusion dans la solution solide α , Al-Ag. Les calculs sont effectués suivant les méthodes précédemment décrites en tenant compte des variations des coefficients d'activité (9) et de l'influence du déplacement de l'interface.

Conformément aux résultats obtenus dans un travail précédent[13] le nombre n d'électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction est pris égal à 3.

Calcul de \bar{D}_{Al} à l'aide d'une impulsion intentiostatique de réduction des ions aluminium

A titre d'exemple nous présentons sur la Fig. 2 trois chronopotentiogrammes caractéristiques $E = f(t)$, relatifs au processus de réduction intentiostatique. Les

Tableau 1. Valeurs des coefficients du développement (9) pour différentes températures dans la phase α du système Al-Ag ($0 < x < 0,2$). $\ln \gamma = a_0 + a_1(1-x) + a_2(1-x)^2 + a_3(1-x)^3$

T(K)	a_0	a_1	a_2	a_3
648	-301,7717	1069,9360	-1264,1060	491,8673
673	-273,3672	971,7770	-1150,9370	448,5683
723	-191,6940	687,5792	-821,5153	321,7189
793	-182,4137	657,6190	-788,9001	310,1165
813	-170,1154	616,1103	-739,8750	291,3547

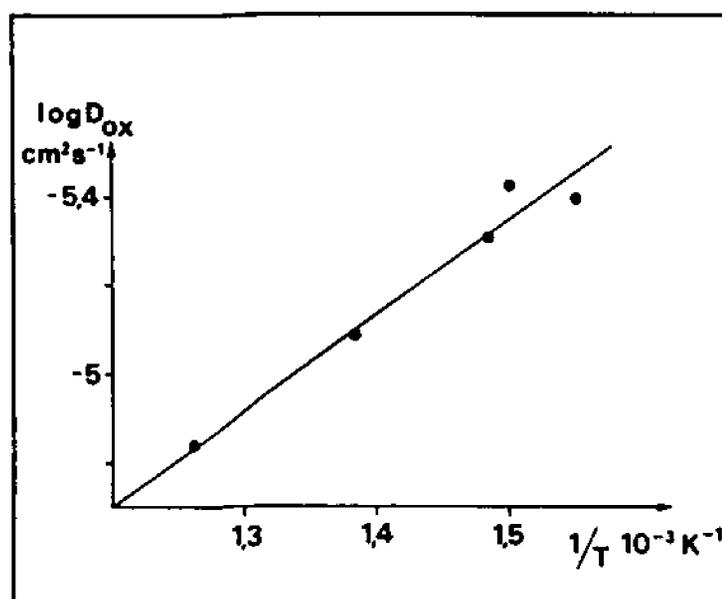


Fig. 1. Courbe représentant la fonction $\log D_{Al^{3+}} = f(1/T)$. D en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

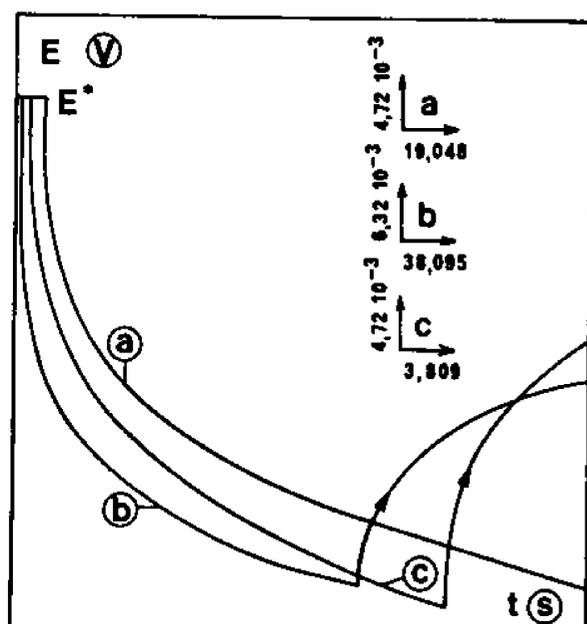


Fig. 2. Chronopotentiogrammes cathodiques $E = f(t)$ à différentes températures. Courbe a: $T = 648 \text{ K}$, $C_{\text{ox}}^* = 3,53 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $I = -5,7 \times 10^{-5} \text{ A}$, $S = 0,353 \text{ cm}^2$, $E^* = 0,14 \text{ V}$. Courbe b: $T = 723 \text{ K}$, $C_{\text{ox}}^* = 9,96 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $I = -0,4 \times 10^{-3} \text{ A}$, $S = 0,353 \text{ cm}^2$, $E^* = 0,162 \text{ V}$. Courbe c: $T = 793 \text{ K}$, $C_{\text{ox}}^* = 9,43 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $I = -2,5 \times 10^{-3} \text{ A}$, $S = 0,353 \text{ cm}^2$, $E^* = 0,130 \text{ V}$.

valeurs de \bar{D}_{red} calculées suivant cette technique sont regroupées dans le Tableau 2 pour des conditions expérimentales différentes (température, fraction molaire x_{Al} , $C_{\text{Al}^{3+}}$).

Calcul de \bar{D}_{Al} à l'aide d'une impulsion intentiostatique d'oxydation des atomes d'aluminium à la surface d'un alliage Al-Ag

On opère de la même manière que précédemment. L'électrode de travail est dans ce cas une électrode

d'alliage Al-Ag formé par dépôt d'aluminium à potentiel contrôlé sur une électrode d'argent pur pendant un temps t nettement supérieur au temps de l'impulsion.

Il est possible, au cours de ces expériences d'oxydation de l'aluminium dans l'alliage, d'obtenir l'appauvrissement total en aluminium à l'interface, ce qui provoque une brusque variation du potentiel correspondant donc à un temps de transition. Remarquons que ce temps de transition est régi par une diffusion à l'état solide et n'est donc pas perturbé par des phénomènes de convection, contrairement aux cas de la diffusion dans les liquides. Ce temps de transition peut donc être observé pour des temps très longs qui peuvent atteindre dans nos expériences plusieurs dizaines de minutes. A titre d'exemple nous présentons sur la Fig. 3 un chronopotentiogramme caractéristique $E = f(t)$, relatif au processus d'oxydation des atomes d'aluminium à la surface de l'électrode de travail.

Nous regroupons dans le Tableau 3 les valeurs de \bar{D}_{Al} ainsi obtenues.

Retour à l'équilibre

La Fig. 4 illustre l'évolution du potentiel $E = f(t)$ en l'absence du courant à 648 K (courbe a) et à 723 K (courbe b). En tenant compte de l'équation (12) nous calculons les valeurs de \bar{D}_{Al} à ces températures (Tableau 4).

Calcul de \bar{D}_{Al} à l'aide de la méthode potentiostatique

Nous avons tout d'abord vérifié la validité de la relation de Cottrell. En effet la fonction $I = f(1/t^{1/2})$ est linéaire pour chaque valeur du potentiel η imposé

Tableau 2. Valeurs de \bar{D}_{red} obtenues par la méthode intentiostatique pour différentes valeurs du courant I imposé dans la phase α à 648 K, 723 K et 793 K

	t (s)	$E(t)$ (mV)	$C_{\text{Al}}(0, t)$ ($10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$)	$x_{\text{Al}}(0, t)$	$D_{\text{Al}}^{\text{Sand}}$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	\bar{D}_{Al} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
$T = 648 \text{ K}$ $I = -5,7 \times 10^{-5} \text{ A}$ $S = 0,353 \text{ cm}^2$ $C_{\text{Al}^{3+}} = 3,53 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ $D_{\text{Al}^{3+}} = 3,91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	équilibre	140,0	4,53	0,0475		
	11,42	122,0	8,83	0,0925	$2,44 \times 10^{-13}$	$2,10 \times 10^{-13}$
	20,95	117,8	9,98	0,1045	2,79	2,42
	30,47	115,4	10,55	0,1105	3,32	2,86
	40,00	113,1	11,13	0,1165	3,63	3,11
	49,52	111,2	11,61	0,1215	3,91	3,34
	59,04	110,0	11,89	0,1245	4,31	3,68
	68,57	108,6	12,27	0,1285	4,52	3,85
	78,09	107,2	12,66	0,1325	4,68	3,96
	$T = 723 \text{ K}$ $I = -0,4 \times 10^{-3} \text{ A}$ $S = 0,353 \text{ cm}^2$ $C_{\text{Al}^{3+}}^* = 9,96 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ $D_{\text{Al}^{3+}} = 8,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	équilibre	162,0	2,23	0,0235	
11,42		128,5	8,61	0,0905	$5,47 \times 10^{-12}$	$4,94 \times 10^{-12}$
30,47		121,8	10,13	0,1065	9,51	8,48
49,52		117,4	11,18	0,1175	12,05	10,63
68,57		114,6	11,85	0,1245	14,45	12,69
87,61		112,0	12,51	0,1315	16,15	14,00
106,66		110,5	12,89	0,1355	18,25	15,90
125,71		108,9	13,27	0,1395	20,00	17,10
182,85		107,0	13,75	0,1445	26,85	23,20
$T = 793 \text{ K}$ $I = -2,5 \times 10^{-3} \text{ A}$ $S = 0,353 \text{ cm}^2$ $C_{\text{Al}^{3+}}^* = 9,43 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ $D_{\text{Al}^{3+}} = 1,45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$		équilibre	130,0	9,90	0,1045	
	2,66	106,6	14,17	0,1495	$11,15 \times 10^{-11}$	$8,66 \times 10^{-11}$
	4,57	102,4	15,12	0,1595	12,80	10,10
	6,47	99,5	15,78	0,1665	14,20	10,80
	8,37	96,9	16,45	0,1735	14,90	11,20
	10,28	95,0	16,92	0,1785	15,90	11,80
	12,18	93,6	17,30	0,1825	16,93	12,70
	14,09	92,0	17,78	0,1875	17,30	13,00
	15,99	90,8	18,06	0,1905	18,20	14,00

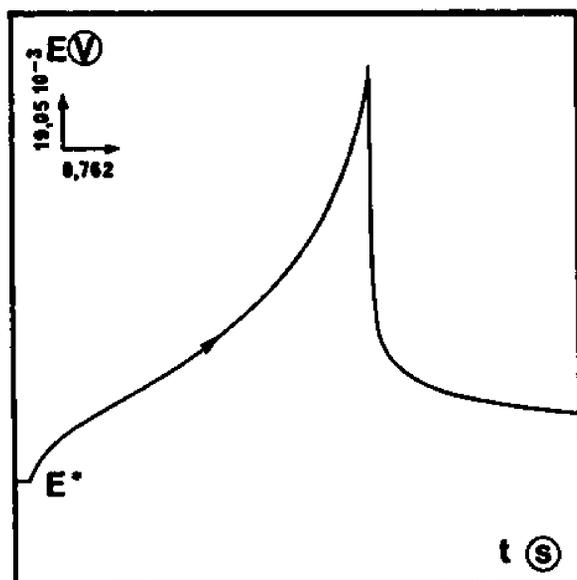


Fig. 3. Chronopotentiogramme anodique $E = f(t)$ à 723 K. $C_{\text{ox}}^* = 9,96 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $I = 2,34 \times 10^{-3} \text{ A}$, $S = 0,353 \text{ cm}^2$, $E^* = 0,12 \text{ V}$.

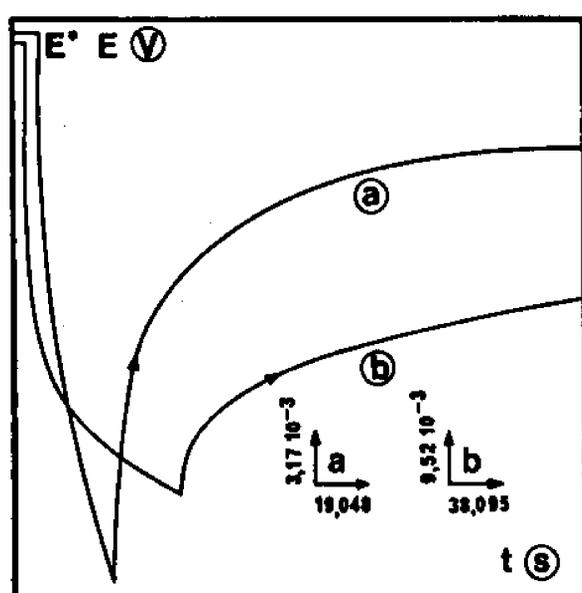


Fig. 4. Evolution du potentiel $E = f(t)$ pendant et après le passage d'une impulsion de courant dans la phase α . $S = 0,353 \text{ cm}^2$. Courbe a: $T = 648 \text{ K}$, $C_{\text{ox}}^* = 3,53 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $I = -0,11 \times 10^{-3} \text{ A}$, $E^* = 0,1215 \text{ V}$, $\theta = 22,86 \text{ s}$. Courbe b: $T = 723 \text{ K}$, $C_{\text{ox}}^* = 9,96 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $I = -0,5 \times 10^{-3} \text{ A}$, $E^* = 0,200 \text{ V}$, $\theta = 106,66 \text{ s}$.

(Fig. 5) tant pour des impulsions d'oxydation que pour des impulsions de réduction. A partir de la pente des droites ainsi obtenues il est possible de calculer les valeurs du coefficient d'interdiffusion en utilisant la relation de Cottrell conformément à la méthode de calcul indiquée précédemment (influence des coefficients d'activité). Les valeurs du coefficient d'interdiffusion ainsi obtenues sont portées dans le Tableau 5. Il faut remarquer que les droites de la Fig. 5 ne passent pas par l'origine, ce qui correspond à l'existence d'un courant résiduel particulièrement marqué dans le cas des impulsions cathodiques par suite probablement de la réoxydation de l'aluminium.

DISCUSSION

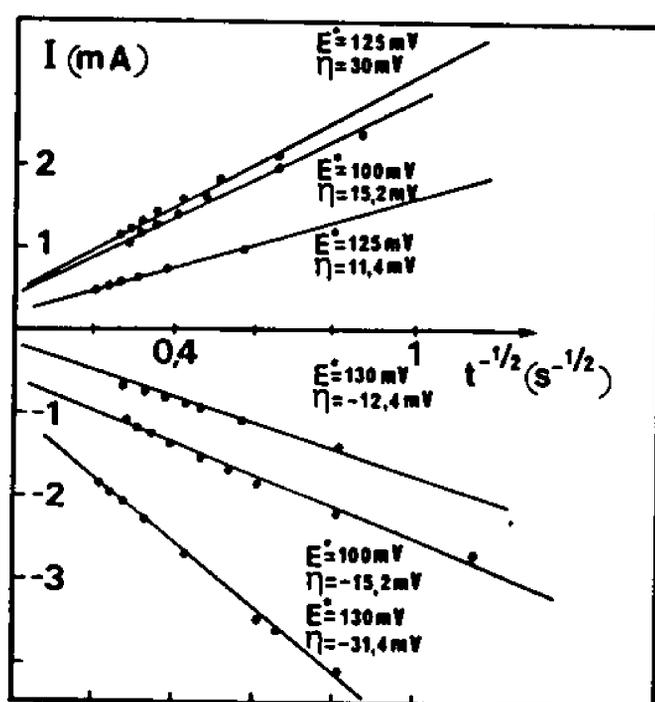
L'analyse des phénomènes d'interdiffusion a été effectuée à partir des résultats des méthodes électrochimiques, en tenant compte des particularités introduites par la diffusion à l'état solide. En effet dans ces milieux, il importe tout d'abord de tenir compte des

Tableau 3. Valeurs de \bar{D}_{red} obtenues par chronopotentiométrie anodique dans la phase α à 723 K

	t (s)	$E(t)$ (mV)	$C_{\text{Al}}(0,t)$ ($10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$)	$x_{\text{Al}}(0,t)$	$D_{\text{Al}}^{\text{Sand}}$ ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	\bar{D}_{Al} ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
$T = 723 \text{ K}$	équilibre	120,0	10,89	0,1145		
$I = -2,34 \times 10^{-3} \text{ A}$	0,495	136,2	6,71	0,0705	1,88	1,55
$S = 0,353 \text{ cm}^2$	0,876	142,9	5,09	0,0535	1,73	1,44
$C_{\text{Al}^{3+}} = 9,96 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	1,257	148,6	3,85	0,0405	1,69	1,42
$D_{\text{Al}^{3+}} = 8,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	1,638	153,3	2,90	0,0305	1,70	1,44

Tableau 4. Valeurs de \tilde{D}_{red} relatives aux résultats expérimentaux présentés sur la Fig. 4, à 648 K et à 723 K. Retour à l'équilibre après l'arrêt d'une impulsion potentiostatique de durée θ

	$t + \theta$ (s)	$E(t)$ (mV)	$C_{Al(0,t)}$ (10^{-3} mol cm $^{-3}$)	$x_{Al}(0,t)$	\tilde{D}_{Al} (cm 2 s $^{-1}$)
$T = 648$ K	équilibre	121,5	9,31	0,0975	
$I = -1,1 \times 10^{-4}$ A	22,86	89,2	17,15	0,1795	$5,48 \times 10^{-13}$
$S = 0,353$ cm 2	45,71	106,8	12,37	0,1295	6,17
$\theta = 22,86$ s	53,33	108,2	12,08	0,1265	6,09
$C_{Al^{3+}}^* = 3,53 \times 10^{-5}$ mol cm $^{-3}$	60,95	109,1	11,80	0,1235	6,38
$D_{Al^{3+}} = 3,91 \times 10^{-6}$ cm 2 s $^{-1}$	72,38	110,4	11,51	0,1205	6,59
	81,91	111,2	11,32	0,1185	6,82
	100,95	112,3	11,03	0,1155	7,29
$T = 723$ K	équilibre	200,0	0,33	0,0035	
$I = -0,5 \times 10^{-3}$ A	106,66	120,0	10,51	0,1105	$3,13 \times 10^{-11}$
$S = 0,353$ cm 2	140,95	136,2	6,71	0,0705	2,71
$\theta = 106,66$ s	156,18	139,1	6,04	0,0635	2,79
$C_{Al^{3+}}^* = 9,96 \times 10^{-5}$ mol cm $^{-3}$	171,42	140,9	5,66	0,0595	2,73
$D_{Al^{3+}} = 8,08 \times 10^{-6}$ cm 2 s $^{-1}$	186,66	142,8	5,18	0,0545	2,88
	232,38	146,2	4,52	0,0475	2,82
	247,62	147,1	4,33	0,0455	2,84
	262,86	148,1	4,14	0,0435	2,90


 Fig. 5. Evolution de l'intensité en fonction de $(1/t^{1/2})$ dans la phase α . $C_{ox}^* = 9,43 \times 10^{-5}$ mol cm $^{-3}$, $S = 0,353$ cm 2 , $T = 793$ K. Les valeurs de l'impulsion du potentiel η sont indiquées sur la figure.

variations du coefficient d'activité correspondant à l'espèce réduite dans l'alliage.

D'autre part, lorsque la concentration en métal électroactif n'est pas négligeable il est nécessaire de tenir compte du déplacement de l'interface provoqué par la réaction électrochimique. En effet l'application

des lois classiques, conduit à surestimer les valeurs du coefficient d'interdiffusion. Pour indiquer l'ordre de grandeur des corrections ainsi apportées, nous avons rassemblé dans les Tableaux 2, 3 et 5 les valeurs des coefficients de diffusion déduites de l'application des lois classiques (Sand ou Cottrell) telle qu'elle est décrite au Principes de Base. Nous indiquons les valeurs calculées après la prise en compte du déplacement de frontière [équations (15) et (17)], telle qu'elle a été effectuée pour calculer les résultats indiqués précédents. On constate par exemple, que pour des concentrations correspondant à la limite riche en aluminium de la solution solide α , Al-Ag ($x = 0,198$) le rapport entre le coefficient de diffusion déduit des lois classiques D_c et celui calculé en tenant compte du déplacement de frontière \tilde{D} , est $D_c/\tilde{D} \approx 1,3$ en valeur moyenne. Les valeurs des coefficients d'interdiffusion ont été obtenues par les méthodes électrochimiques dans différentes conditions expérimentales.

Les résultats indiquent que les valeurs obtenues ne dépendent pas du signe du courant employé; ainsi les valeurs du coefficient d'interdiffusion qui régissent la corrosion de l'alliage lors d'une oxydation anodique sont identiques à celles mesurées lors de la formation par dépôt cathodique. Il en est de même lors du retour de l'alliage vers sa composition d'équilibre. Aucune différence notable n'apparaît entre les résultats des méthodes potentiostatiques et potentiostatiques.

Par contre le coefficient d'interdiffusion dépend de la composition de l'alliage. Cet effet nous a conduit à

 Tableau 5. Valeurs moyennes de \tilde{D}_{red} correspondant aux résultats expérimentaux de la Fig. 5 pour différentes valeurs de l'impulsion de potentiel η imposé à 793 K

η (mV)	x_{Al}^*	x_{Al}	$D_{Al}^{Cott.}$ (10^{-10} cm 2 s $^{-1}$)	\tilde{D}_{Al} (10^{-10} cm 2 s $^{-1}$)
-31,4	0,1045	0,1815	2,68	2,01
-15,2	0,1776	0,2265	1,65	1,07
-12,4	0,1045	0,1350	1,69	1,32
15,0	0,1776	0,1400	2,85	2,00
30,0	0,1164	0,0500	1,12	0,93

effectuer des expériences pendant lesquelles la composition de l'alliage variait dans des limites assez étroites. Il faut en effet noter que l'analyse que nous avons effectuée suppose que \bar{D} est indépendant de la concentration. En première approximation on considère que les équations de la diffusion qui régissent la concentration en surface concernent seulement quelques couches atomiques au voisinage de la surface dans laquelle la variation de \bar{D}_{red} reste faible[4,5]. En conséquence on suppose que les valeurs de D_{red} obtenues pendant une impulsion sont relatives à la concentration superficielle C_{red} . Cette conclusion qualitative est en accord avec les résultats obtenus par calculs numériques de Vallet et Braunstein[14].

L'évolution du coefficient d'interdiffusion peut-être représentée par un développement de la forme (Fig. 6):

$$\log \bar{D} = \log D_0 + Ax \quad (\text{Fig. 6 courbes a et c}) \quad (19)$$

et

$$\log \bar{D} = \log D_0 + Ax + Bx^2 \quad (\text{Fig. 6 courbe b})$$

D_0 étant le coefficient intrinsèque de diffusion de l'aluminium dans l'argent pur. Les valeurs des constantes A , B et D_0 sont portées dans le Tableau 6. Les valeurs de D_0 ainsi obtenues sont nettement supérieures à celles indiquées par Hirvonen[17] à partir des techniques d'implantation et d'analyse par résonance (p , γ), cependant dans ce cas une légère évaporation de l'aluminium peut se produire pendant le recuit sous

Tableau 6. Valeurs des coefficients D_0 , A et B du développement $\log \bar{D} = \log D_0 + Ax + Bx^2$ pour trois températures différentes ($0 < x < 0,2$)

T (K)	D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	A	B
643	$0,463 \times 10^{-13}$	7,3160	—
723	$2,506 \times 10^{-11}$	-1,0840	11,392
793	$4,765 \times 10^{-11}$	1,7997	—

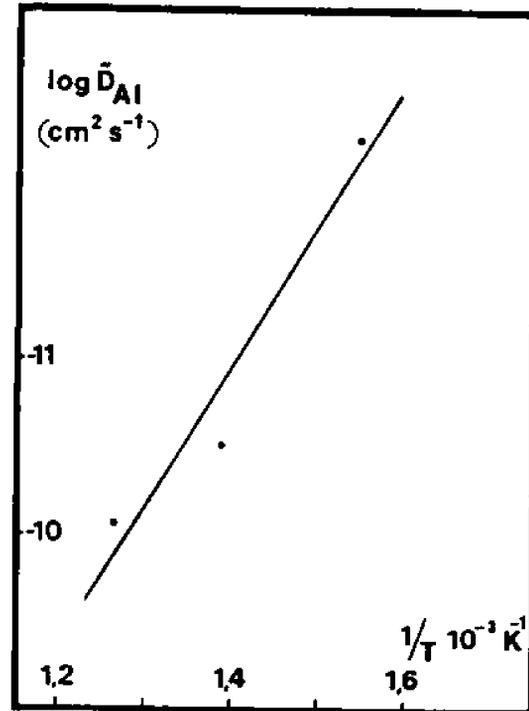


Fig. 7. Variation de \bar{D}_{red} en fonction de la température dans la phase α . La droite obtenue correspond à l'équation: $D_{\text{Al}} = D_{\infty} \exp(-\Delta H/RT)$ avec $D_{\infty} = 16,3 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ et $\Delta H = 153 \text{kJ mol}^{-1}$ pour $x_{\text{Al}} = 0,15$.

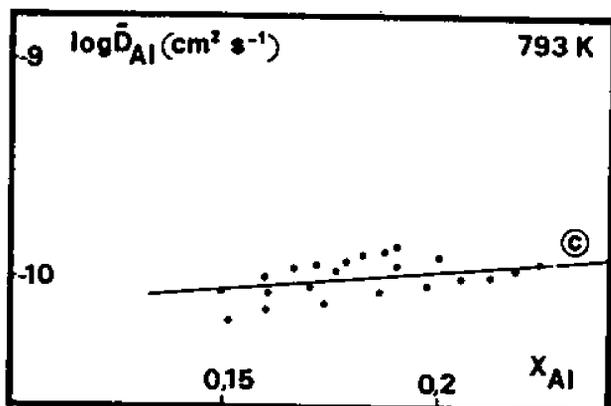
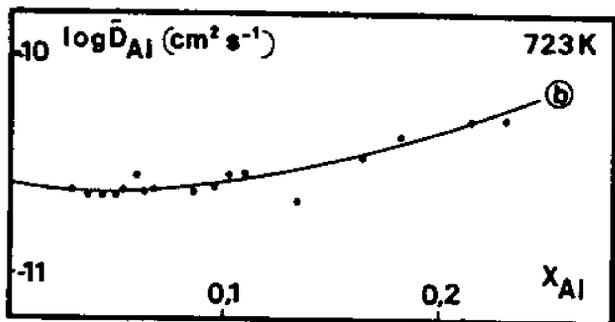
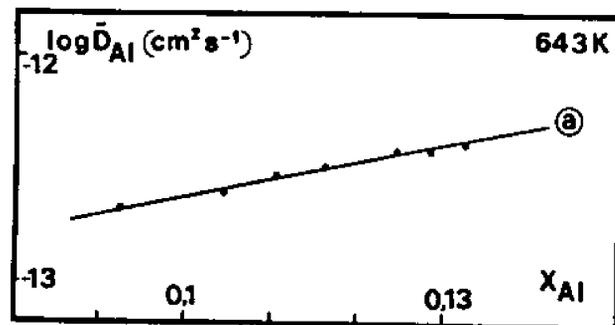


Fig. 6. Variation de \bar{D}_{red} en fonction de la fraction molaire x_{Al} dans la phase α pour trois températures différentes (19); D_{red} en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

vide, d'autre part il faudrait bien connaître l'influence de la diffusion dans les joints de grains. En régime isothermique la composition superficielle de l'alliage varie d'une manière continue; pour des temps suffisamment longs, cette variation de concentration devient importante et se traduit par une évolution du coefficient de diffusion en fonction de temps d'observation (Tableaux 2 et 3). D'autre part, à partir de nos mesures, l'évolution du coefficient d'interdiffusion en fonction de la température a été calculée pour trois températures différentes (Fig. 7). Un ordre de grandeur de l'énergie d'activation du processus d'interdiffusion peut-être déduit de ces mesures; soit $\Delta H = 153 \text{kJ mol}^{-1}$ en valeur moyenne dans la phase α .

Des expériences de pénétration d'aluminium effectuées à potentiel constant pour maintenir en surface une concentration de l'ordre de 20 mol.% de Al indiquent une pénétration moyenne de l'aluminium de $\delta = 40 \mu\text{m}$ après 30 h à 450°C [15], ce qui correspond à un coefficient de diffusion $D_{\text{Al}} = \delta^2/2t$, soit $D_{\text{Al}} \approx 7 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Cette valeur peut-être comparée à la valeur $D \approx 2 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ obtenue à partir de nos mesures. Nos mesures indiquent également une augmentation importante du coefficient \bar{D}_{Al} lorsque la concentration en aluminium augmente. Cette évolution peut-être comparée à celle déduite des mesures indiquées dans la littérature, le coefficient de diffusion de l'aluminium dans l'argent pur à 450°C étant 0,4

$\times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [16] et $0,12 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [17]; d'autre part pour des alliages riches en aluminium (96 mol. %) Abbott et Haworth [18] indiquent des valeurs de l'ordre de $4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

REFERENCES

1. Y. Chrysoulakis et S. Kalogeropoulou, *J. appl. Electrochem.* 15, 267 (1985).
2. Y. Chrysoulakis et A. Alexopoulou, *Métaux, Corrosion, Industrie* 703, 1 (1984).
3. Y. Chrysoulakis et S. Kalogeropoulou, *Métaux, Corrosion, Industrie* 707-708, 1 (1984).
4. F. Lantelme et S. Belaidouni, *Electrochim. Acta* 26, 1225 (1981).
5. F. Lantelme et M. Chemla, *Z. Naturforsch.* 38a, 106 (1983).
6. F. Lantelme, *J. electroanal. Chem.* 196, 227 (1985).
7. M. Lassouani, Thèse, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris (1984).
8. F. Lantelme, J. P. Hanselin et M. Chemla, *Electrochim. Acta* 22, 1113 (1977).
9. H. J. S. Sand, *Z. Phys. Chem.* 35, 641 (1900).
10. Z. Karaoglanoff, *Z. Elektrochem.* 35, 5 (1906).
11. M. Hillert, B. L. Averbach et M. Cohen, *Acta Metall.* 1, 31 (1956).
12. T. Berzins et P. Delahay, *J. Am. chem. Soc.* 75, 4205 (1953).
13. Y. Chrysoulakis, F. Lantelme, A. Alexopoulou et S. Kalogeropoulou, à publier.
14. C. E. Vallet et J. Braunstein, *J. phys. Chem.* 81, 2438 (1977).
15. Y. Chrysoulakis et S. Kalogeropoulou, sous presse dans *J. Appl. Electrochem.*
16. R. L. Fogel'son, Ya. A. Ugai et I. A. Yakimova, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvetn. Metall.* 18, 142 (1975).
17. J. Hirvonen, *J. appl. Phys.* 52, 6143 (1981).
18. K. Abbott et C. W. Haworth, *Acta Metall.* 21, 951 (1973).