

INTERDIFFUSION DANS LES ALLIAGES Al-Ag PAR LES METHODES ELECTROCHIMIQUES DANS L'EUTECTIQUE NaCl-KCl-LiCl-LiF

YANNIS CHRYSOULAKIS,* FRÉDÉRIC LANTELME,† ATHINA ALEXOPOULOU*
and SOFIA KALOGEROPOULOU*

*Laboratoire de Chimie Physique et d'Electrochimie Appliquée, Ecole Polytechnique d'Athènes,
42 rue Patission, Athènes 10682, Greece.

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

(Received 19 June 1986; in revised form 28 October 1986)

Résumé—Le calcul du coefficient d'interdiffusion métallique \bar{D}_{Al} dans la solution solide α (riche en argent) du système Al-Ag, 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 à l'électrode. L'évolution du coefficient d'interdiffusion peut être représentée par un développement de la forme suivante, en fonction de la composition x ($0 < x < 0.2$; x : fraction molaire de l'aluminium):

$$\log \bar{D}_{Al} = -13,742 + 9,119x \quad \text{à } 651 \text{ K}$$

et

$$\log \bar{D}_{Al} = -11,421 + 3,486x + 10,484x^2 \quad \text{à } 723 \text{ K.}$$

D'autre part l'évolution du coefficient d'interdiffusion en fonction de la température peut être représentée par une équation du type: $\bar{D}_{Al} = D_{\infty} \exp(-\Delta H/RT)$ avec $D_{\infty} = 9,5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $\Delta H = 152 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $x_{Al} = 0,15$.

Abstract—The interdiffusion phenomena in the solid solution α of the Al-Ag system are examined by use of perturbation 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 change of the surface composition after the end of the electrolysis is also examined. The evolution of the interdiffusion coefficient is determined to be of the following forms as a function of the composition x ($0 < x < 0.2$; x : mole fraction of aluminium).

$$\log \bar{D}_{Al} = -13.742 + 9.119x \quad \text{at } 651 \text{ K}$$

and

$$\log \bar{D}_{Al} = -11.421 + 3.486x + 10.484x^2 \quad \text{at } 723 \text{ K.}$$

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

$$\bar{D}_{Al} = D_{\infty} \exp(-\Delta H/RT)$$

with $D_{\infty} = 9.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $\Delta H = 152 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $x = 0.15$.

INTRODUCTION

Dans un précédent travail[1] nous avons présenté une étude approfondie des coefficients d'interdiffusion \bar{D}_{Al} dans les solutions solides Al-Ag par les méthodes électrochimiques transitoires dans l'eutectique ternaire NaCl-KCl-LiCl contenant des ions aluminium. Nous nous proposons dans le présent travail de compléter les résultats acquis précédemment en y ajoutant ceux provenant de l'utilisation d'un bain d'électrolyse de composition légèrement différente, contenant des ions fluorures.

En effet il a été déjà observé[2] que la nature de l'électrolyte influence le comportement des ions aluminium. Le potentiel d'une électrode de travail en aluminium pur par rapport à l'électrode de chlore est

nettement plus négatif dans les bains contenant des fluorures ce qui résulte de la forte tendance des ions fluorures à complexer les ions Al^{3+} [3-5].

Les bains contenant des ions fluorures sont très souvent utilisés pour l'étude électrochimique de divers métaux car la présence de ces ions favorise la dissolution des couches d'oxydes éventuellement présentes à la surface du métal. Le calcul du coefficient d'interdiffusion \bar{D}_{Al} 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 frontière comme il a été décrit précédemment[6].

Dans le présent travail nous nous proposons d'étudier les phénomènes d'interdiffusion en se limi-

tant à la solution solide α , riche en argent, du système Al-Ag, pour trois températures différentes, 651 K, 723 K et 810 K.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les conditions expérimentales sont identiques à celles précédemment décrites[1]. Le fluorure de lithium, LiF (Merck p.a), est ajouté afin que le pourcentage du mélange eutectique soit respecté: NaCl(7,8 mol. %), KCl (36,8 mol. %), LiCl (51,6 mol. %), LiF (3,8 mol. %).

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans le cas présent nous avons utilisé deux méthodes impulsives, la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie cathodiques et anodiques. Les principes de base et le traitement théorique de ces méthodes ont déjà été présentés[1, 6]. Nous regroupons ici l'ensemble des résultats obtenus relatifs à l'étude du comportement électrochimique de l'alliage Al-Ag dans la phase α de l'argent ($0 < x_{Al} < 0,2$)[7]. Les alliages utilisés dans ce travail ont été préparés par dépôt d'aluminium à potentiel contrôlé.

Les valeurs du coefficient d'interdiffusion à l'état solide ont été calculées en tenant compte des variations des coefficients d'activité γ_{red} et de l'influence du déplacement de l'interface à l'électrode[8].

L'évolution de γ_{red} en fonction de la fraction molaire x_{Al} a été calculée à l'aide des valeurs de f_{em} données par Massart, Desré et Bonnier[9] dans la phase α pour un mélange de chlorures.

Un chronopotentiogramme, $E = f(t)$, utilisé pour le calcul du coefficient $D_{Al^{3+}}$ est présenté sur la Fig. 1. Cette valeur est ensuite utilisée pour le calcul de \bar{D}_{Al} . Conformément aux résultats obtenus lors dans un autre travail[10], le nombre n d'électrons échangés au

cours de la réaction d'oxydo-réduction est pris égal à 3.

A titre d'exemple deux chronopotentiogrammes caractéristiques, $E = f(t)$, relatifs au processus de réduction intensostatique sont représentés sur la Fig. 2. Les valeurs de \bar{D}_{Al} déduites de ces expériences sont portées dans le Tableau 1. Dans le cas d'un processus d'oxydation on observe une variation plus rapide du potentiel en fin d'impulsion (Fig. 3); cette variation est liée à l'appauvrissement en aluminium de la surface de l'électrode et correspond à un temps de transition contrôlé par l'interdiffusion métallique. Les valeurs de \bar{D}_{Al} déduites de cette expérience sont portées dans le Tableau 2. D'autre part en ce qui concerne les expériences à potentiel constant conformément à la loi de Cottrell, la fonction $I = f(1/t^{1/2})$ est linéaire pour différentes valeurs du saut de potentiel η (Fig. 4). Les valeurs des coefficients d'interdiffusion ainsi déduites sont portées dans le Tableau 3. Remarquons que comme précédemment[1] on observe l'existence d'un léger courant résiduel principalement pour les impulsions cathodiques. A la suite de ces expériences il apparaît que les valeurs du coefficient d'interdiffusion \bar{D}_{Al} obtenues dans l'eutectique quaternaire NaCl-KCl-LiCl-LiF sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans l'électrolyte exempt des ions fluorures. Signalons cependant que lors d'expériences de dépôt d'aluminium pendant une longue durée l'analyse après sectionnement indique une pénétration de l'aluminium plus importante lorsque le bain électrolytique contient des ions fluorures. Pour un dépôt à potentiel constant à 450°C le parcours moyen de l'aluminium après 30 heures est de 80 μm [2], ce qui correspond à un coefficient d'interdiffusion $\bar{D}_{Al} \approx 30 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, en l'absence de fluorures l'analyse de la pénétration conduit à une valeur $\bar{D}_{Al} \approx 7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dans le présent travail la valeur moyenne obtenue à 450°C est $\bar{D}_{Al} = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour $x_{Al} = 0,2$ (Tableau 4).

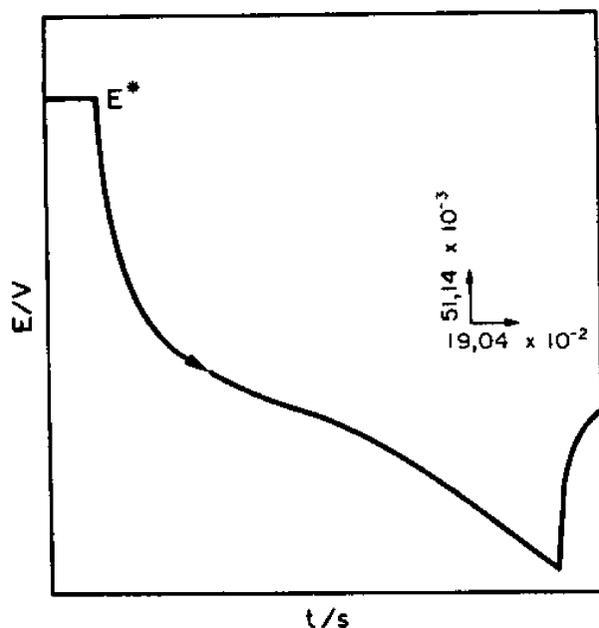


Fig. 1. Chronopotentiogramme cathodique, $E = f(t)$, correspondant à la réduction des ions aluminium à 723 K. $C_{Al^{3+}}^* = 9,38 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $I = -0,014 \text{ A}$, $S = 0,353 \text{ cm}^2$. Potentiel d'équilibre de l'électrode de travail par rapport à l'aluminium pur: $E^* = 0,2 \text{ V/Al}$.

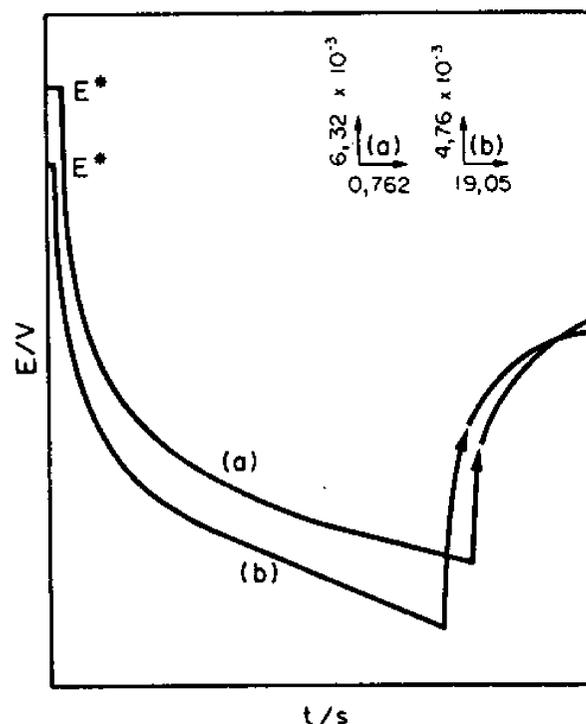


Fig. 2. Chronopotentiogrammes cathodiques, $E = f(t)$, à 651 K (courbe a) et à 723 K (courbe b). Courbe a: $C_{Al^{3+}}^* = 9,38 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $I = -0,5 \times 10^{-3} \text{ A}$, $S = 0,353 \text{ cm}^2$, $E^* = 0,150 \text{ V/Al}$. Courbe b: $C_{Al^{3+}}^* = 9,38 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $I = -8,6 \times 10^{-4} \text{ A}$, $S = 0,353 \text{ cm}^2$, $E^* = 0,12 \text{ V/Al}$.

Tableau 1. Valeurs de \bar{D}_{Al} obtenues par la méthode intentiostatique cathodique à 651 K et à 723 K, pour différents temps d'électrolyse dans la phase α (Fig. 2a et b)

	t (s)	$E(t)$ (mV)	$C_{Al}(0, t)$ (10^{-3} mol cm^{-3})	$x_{Al}(0, t)$	D_{Al}^{Sand} ($cm^2 s^{-1}$)	\bar{D}_{Al} ($cm^2 s^{-1}$)
$T = 651$ K $I = -0,5 \times 10^{-3}$ A $S = 0,353$ cm^2 $C_{Al^{3+}}^* = 9,387 \times 10^{-5}$ mol cm^{-3}	équilibre	150,0	2,53	0,026		
	1,600	104,8	13,51	0,141	$4,03 \times 10^{-13}$	$3,42 \times 10^{-13}$
	2,362	101,3	14,37	0,150	5,12	4,38
	3,124	98,5	15,14	0,158	5,97	5,08
	3,505	97,2	15,43	0,161	6,41	5,43
	3,886	96,2	15,72	0,164	6,80	5,74
	4,267	95,3	15,91	0,166	7,25	6,12
	5,028	93,4	16,31	0,170	7,80	6,53
	5,790	91,8	16,72	0,174	8,40	7,11
	$T = 723$ K $I = -8,6 \times 10^{-4}$ A $S = 0,353$ cm^2 $C_{Al^{3+}}^* = 9,387 \times 10^{-5}$ mol cm^{-3}	équilibre	120,0	10,89	0,114	
5,714		100,9	15,18	0,159	$2,80 \times 10^{-11}$	$2,13 \times 10^{-11}$
15,238		93,8	17,08	0,179	3,58	2,66
24,762		91,9	17,56	0,184	5,01	3,78
34,286		90,2	18,04	0,189	6,05	4,43
43,810		88,6	18,61	0,195	6,62	4,83
53,334		87,1	19,09	0,200	7,15	5,21
62,858		85,9	19,47	0,204	7,10	5,58

Tableau 2. Valeurs de \bar{D}_{Al} obtenues par chronopotentiométrie anodique pour différents temps d'électrolyse dans la phase α à 723 K (Fig. 3)

	t (s)	$E(t)$ (mV)	$C_{Al}(0, t)$ (10^{-3} mol cm^{-3})	$x_{Al}(0, t)$	D_{Al}^{Sand} ($cm^2 s^{-1}$)	\bar{D}_{Al} ($cm^2 s^{-1}$)
$T = 723$ K $I = 2,13 \times 10^{-3}$ A $S = 0,353$ cm^2 $C_{Al^{3+}}^* = 9,387 \times 10^{-5}$ mol cm^{-3}	équilibre	100,0	15,85	0,1665		
	1,429	139,0	6,99	0,0735	$1,00 \times 10^{-11}$	$0,76 \times 10^{-11}$
	2,381	151,4	4,42	0,0465	1,00	0,78
	3,333	160,9	2,80	0,0295	1,08	0,85
	4,286	169,5	1,85	0,0195	1,19	0,94

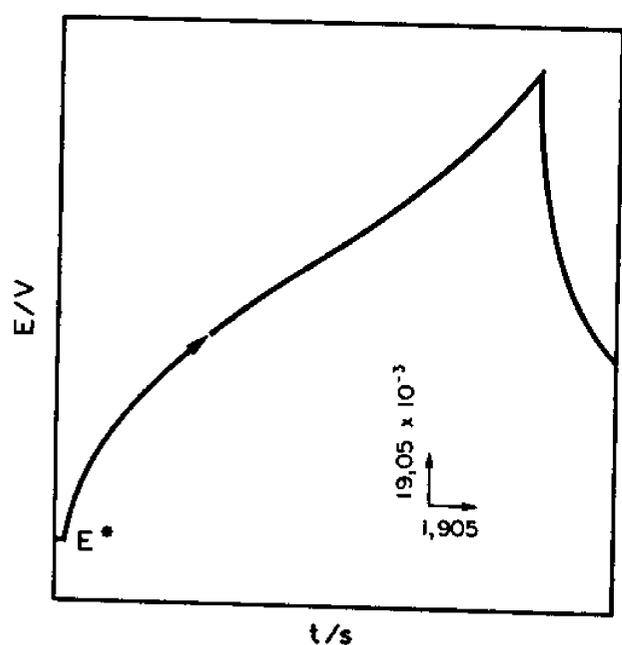


Fig. 3. Chronopotentiogramme anodique, $E = f(t)$, à 723 K. $C_{Al^{3+}}^* = 9,38 \times 10^{-5}$ mol cm^{-3} , $I = 2,13 \times 10^{-3}$ A, $S = 0,353$ cm^2 , $E^* = 0,1$ V/Al.

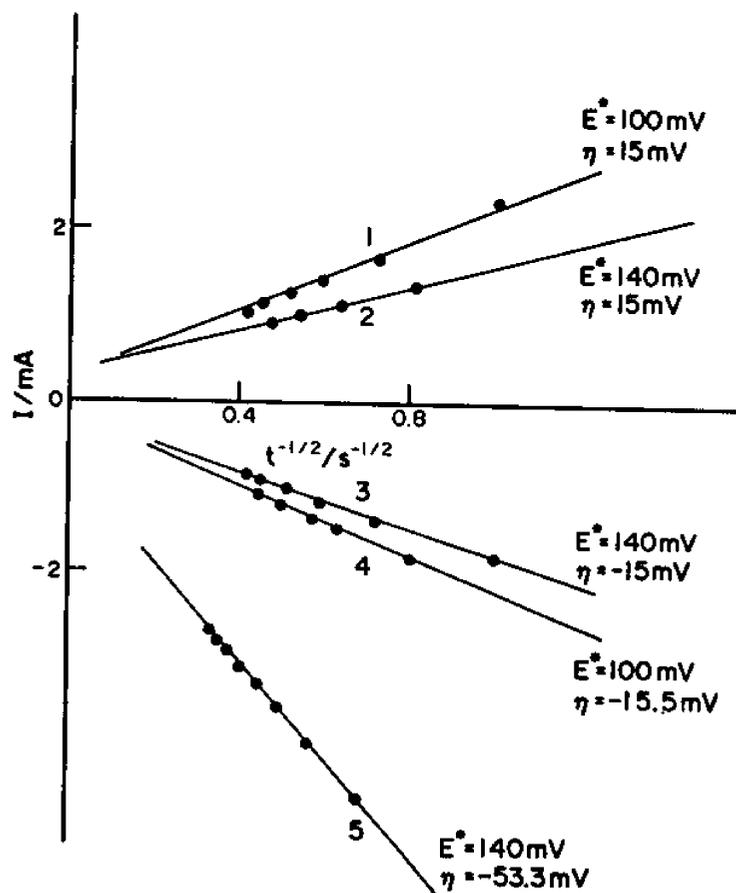


Fig. 4. Evolution du courant en fonction de $1/t^{1/2}$ dans la phase α . $C_{Al^{3+}}^* = 9,38 \times 10^{-5}$ mol cm^{-3} , $S = 0,353$ cm^2 , $T = 810$ K. Les valeurs de l'impulsion du potentiel η sont indiquées sur la figure. Courbes 2, 3 et 5: $E^* = 0,14$ V/Al; courbes 1 et 4: $E^* = 0,1$ V/Al.

En outre aucune différence notable n'apparaît entre les résultats des méthodes intentiostatiques et potentiostatiques. Le rapport moyen entre le coefficient de diffusion déduit des lois classiques D_c et celui calculé en tenant compte du déplacement de frontière \bar{D} est de

Tableau 3. Valeurs du coefficient d'interdiffusion \bar{D}_{Al} correspondant aux résultats expérimentaux de la Fig. 4 pour différentes valeurs de l'impulsion de potentiel imposée à 810 K

η (mV)	x_{Al}^*	x_{Al}	$D_{Al}^{Cott.}$ ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	\bar{D}_{Al} ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
-53,3	0,0875	0,2255	9,11	6,78
-15,5	0,1835	0,2325	7,50	4,82
-15,0	0,0875	0,1225	11,30	9,17
15	0,0875	0,0545	10,70	9,13
15	0,1835	0,1455	14,80	10,30

Tableau 4. Valeurs des coefficients D_0 , A et B du développement $\log \bar{D}_{Al} = \log D_0 + Ax + Bx^2$ représentant l'évolution de \bar{D}_{Al} en fonction de la fraction molaire x de l'aluminium dans l'alliage Al-Ag ($0 < x < 0,2$) à 651 K et 723 K

T (K)	D_0 ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	A	B
651	$1,810 \times 10^{-14}$	9,119	—
723	$3,793 \times 10^{-12}$	3,486	10,484

l'ordre de $D_c/\bar{D} \cong 1,3$ dans nos expériences. Une augmentation du coefficient d'interdiffusion est observée lorsque la phase métallique s'enrichit en aluminium.

L'évolution du coefficient d'interdiffusion en fonction de la fraction molaire x peut-être représentée par un développement de la forme:

$$\log \bar{D} = \log D_0 + Ax + Bx^2$$

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 4. Une très forte augmentation de l'interdiffusion métallique est observée lorsque la température s'élève. L'évolution du coefficient d'interdiffusion \bar{D}_{Al} en fonction de la température peut être représentée par une équation du type: $\bar{D}_{Al} = D_x \exp(-\Delta H/RT)$; pour une valeur moyenne de la concentration $x = 0,15$ on obtient à

partir de l'ensemble de l'expériences les valeurs $D_\infty = 9,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $\Delta H = 152 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues dans un précédent travail[1] effectué dans des bains de chlorures alcalins fondus.

Remerciement—Nous remercions l'Office de la Coopération en Education de la Communauté Economique Européenne pour le soutien qu'il apporte à ce programme de recherche. Contrat JSP-85-358-GR.

REFERENCES

1. Y. Chryssoulakis, F. Lantelme, A. Alexopoulou et S. Kalogeropoulou, *Electrochim. Acta*, sous presse.
2. Y. Chryssoulakis et S. Kalogeropoulou, *J. appl. Electrochem.*, sous presse.
3. V. Ya. Kudryakov et M. V. Smirnov, 5 Ivser. Simpoz. po Khimii Neorg. Floridov, Dnepropetiovsk, 153 (1978)-Ref. Zh. Khim. (1978), Abstr. 17B 979.
4. D. Inman, J. C. Legey et R. Spencer, *J. appl. Electrochem.* 8, 273 (1978).
5. G. Picard, F. Seon, B. Tremillon et Y. Bertaud, *Electrochim. Acta* 25, 1453 (1980).
6. F. Lantelme, Y. Iwadate, Y. Shi et M. Chemla, *J. electroanal. Chem.* 187, 229 (1985).
7. M. Hillert, B. L. Averbach et M. Cohen, *Acta Metall.* 1, 31 (1956).
8. F. Lantelme, *J. electroanal. Chem.* 196, 227 (1985).
9. G. Massart, P. Desré et E. Bonnier, *J. chim. Phys.* 67, 1485 (1970).
10. Y. Chryssoulakis, F. Lantelme, A. Alexopoulou et S. Kalogeropoulou, à publier.