

## Relations Adsorption-Diffusion dans le Systeme Soufre-Cuivre

P. PETRINO, F. MOYA, ET F. CABANÉ-BROUTY

*Laboratoire de Métallurgie, Faculté des Sciences,  
Centre de Saint-Jérôme, Marseille—13ème, France*

Received May 12, 1970

La diffusion du soufre dans des monocristaux de cuivre est étudiée dans des conditions où le dépôt est constitué par une monocouche d'atomes adsorbés chimiquement. En présence d'un mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, un équilibre dynamique s'établit au voisinage de la surface entre le soufre adsorbé et le soufre dissous, et la solubilité est mesurée en fonction de la composition du mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S. Sous atmosphère inerte, les courbes de pénétration sont complexes; elles nous renseignent sur la concentration en soufre dissous en équilibre avec un taux de recouvrement de la surface. Les résultats obtenus sur des orientations (100) et (110) nous conduisent à tracer des isothermes d'adsorption chimique du soufre à 800°C.

Sulphur diffusion in copper single crystals is studied with a deposit made of a monolayer of chemically adsorbed atoms. In a H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture, a dynamic equilibrium is established near the surface between adsorbed and dissolved sulphur, and the solubility is measured as a function of the mixture composition. In an inert gas, the penetration curves are complex; they inform one about the content of dissolved sulphur in equilibrium with a surface coverage. The results obtained on (100) and (110) faces led to the chemical adsorption isotherms of sulphur on copper at 800°C.

### I. Introduction

Les premières études d'adsorption chimique réversible du soufre sur le cuivre ont été faites par Oudar (1). Il a montré qu'à haute température, l'action du soufre sur le métal se manifeste simultanément par la fixation de soufre en surface et par la dissolution de cet élément dans le réseau. Les équilibres à envisager sont alors les suivants:



qui entraînent l'équilibre:



Dans la mesure où ce dernier équilibre peut être atteint, il est possible de faire correspondre à une concentration en soufre dissous C<sub>s</sub>, un taux de recouvrement.

### II. Conditions de Diffusion

#### II.1. Pénétration du Soufre dans le Cuivre, en Présence de Mélanges H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S

Les résultats acquis au cours des différentes études concernant le comportement du cuivre en

présence de mélanges H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S (2, 3, 4) montrent que

(1°) Un équilibre s'établit très rapidement entre la phase gazeuse et la surface;

(2°) Le taux de recouvrement de la surface varie avec la concentration en soufre dans le mélange gazeux.

Ainsi lorsque le rapport p<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> est constant pendant la durée de l'expérience, la diffusion du soufre dans le cuivre s'effectue à partir d'une activité superficielle constante: l'équation différentielle exprimant la 2<sup>e</sup> loi de Fick admet alors une solution de la forme

$$C/C_s = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}},$$

avec C = concentration à la profondeur x;

t = le temps de diffusion;

D = le coefficient de diffusion;

C<sub>s</sub> = la concentration à l'origine.

Si le soufre superficiel est en équilibre avec le soufre dissous au voisinage de la surface, C<sub>s</sub> mesure la solubilité dans les conditions choisies.

L'activité du soufre est la même à la surface, dans le réseau et dans la phase gazeuse.

## II.2. Pénétration du Soufre dans le Cuivre à Partir d'une Couche Très Mince

Considérons un échantillon de cuivre pur, recouvert initialement d'une couche complète d'atomes de soufre, et porté à haute température en atmosphère inerte. Pour satisfaire aux équilibres (1) et (2), une partie du soufre pénètre dans le réseau du métal et une autre partie passe dans la phase gazeuse.

Connaissant l'ordre de grandeur des pressions de soufre en équilibre avec les composés d'adsorption (1), on peut vérifier que la quantité de soufre qui passe dans la phase gazeuse est tout à fait négligeable.

Pour tenter d'étudier la diffusion du soufre dans ces conditions, il faut tenir compte des deux faits suivants:

La diffusion s'effectue à partir d'un dépôt très mince;

L'activité du soufre superficiel diminue au fur et à mesure que le taux de recouvrement décroît.

L'autodiffusion d'un élément à partir d'un dépôt mince est régie par l'équation

$$C = \frac{C_0 h}{\sqrt{\pi D t}} \exp \frac{-x^2}{4 D t},$$

où  $h$  est l'épaisseur du dépôt

$C_0$  est la concentration pour  $0 < x < h$  au temps  $t = 0$ . Cette équation est valable si  $h$  est du second ordre par rapport à  $\sqrt{D t}$ .

Dans le cas de l'hétérodiffusion, la condition de validité de cette équation est plus complexe. Elle doit faire intervenir la solubilité de l'élément diffusant. Lorsque cette solubilité est faible, cette équation est difficilement utilisable (5).

La solubilité du soufre dans le cuivre étant de l'ordre de quelques ppm (6) nous nous trouvons dans ce dernier cas, même si le dépôt est constitué par une monocouche. De plus, l'activité du soufre superficiel diminue quand le taux de recouvrement décroît; ce qui entraîne des variations de la solubilité. Dans ces conditions, nous pouvons prévoir que les courbes de pénétration auront une forme analytique complexe ne permettant pas une détermination précise du coefficient de diffusion; cependant si un équilibre dynamique s'établit au voisinage de la surface, les courbes obtenues nous renseigneront sur la valeur de la solubilité  $C_s$  correspondant au taux de recouvrement mesuré en fin d'expérience.

## III. Technique Experimentale

Nous avons utilisé des monocristaux de cuivre préparés à partir de cuivre ASARCO de pureté nominale 99.999%. Des échantillons de dimensions  $10 \times 10 \times 2$  mm sont découpés à l'aide d'une scie chimique. Leur surface subit un léger polissage mécanique puis un polissage électrolytique de longue durée.

La pénétration du soufre dans le réseau est étudiée à l'aide de soufre radioactif de haute activité spécifique, dans différentes conditions.

D'une part, la diffusion peut s'effectuer dans les conditions définies au paragraphe II.1: le mélange  $H_2-H_2S$ , de composition telle qu'une couche complète de soufre adsorbé se forme à la surface des échantillons, est constamment renouvelé pendant toute la durée de l'expérience (4).

D'autre part, la diffusion peut s'effectuer à partir d'une couche complète d'atomes de soufre adsorbée chimiquement mais non renouvelée au cours du traitement de diffusion (conditions définies au paragraphe II.2). Dans ce cas, deux échantillons sont traités simultanément; ils sont d'abord soumis, à  $600^\circ C$ , à l'action d'un mélange  $H_2-H_2S$  radioactif tel que la surface se recouvre d'une couche d'atomes adsorbés; le temps de réaction est suffisamment court pour que la quantité de soufre qui pénètre dans le réseau soit négligeable: elle est de  $2 \times 10^{-9}$  g/cm<sup>2</sup> environ. Le traitement de diffusion s'effectue ensuite à  $800^\circ C$  en atmosphère d'argon purifié par passage sur du magnésium chauffé à  $300^\circ C$ .

Afin de limiter le départ de soufre dans la phase vapeur, nous avons placé les faces polies et actives en regard l'une de l'autre, tout en séparant les échantillons par une mince feuille de mica. Dans ces conditions, la perte de soufre est toujours inférieure à 15%.

Après le recuit de diffusion l'activité superficielle  $A$  des échantillons est mesurée; le soufre fixé en surface est éliminé par immersion dans une solution de KCN concentrée, puis l'activité  $A_0$  est de nouveau mesurée; la différence ( $A - A_0$ ) correspond à la masse du soufre  $m$  restant en surface à la fin du traitement de diffusion. Elle est déterminée avec une précision de  $\pm 10\%$  à l'aide d'un étalonnage préalable. Les courbes de pénétration du radio-traceur sont ensuite tracées en alternant des mesures d'activité et des dissolutions chimiques ou électrolytiques du métal (7, 8).

## IV. Resultats

### IV.1. Diffusion dans des Mélanges $H_2-H_2S$

#### IV.1.1. Concentration en Soufre au Voisinage

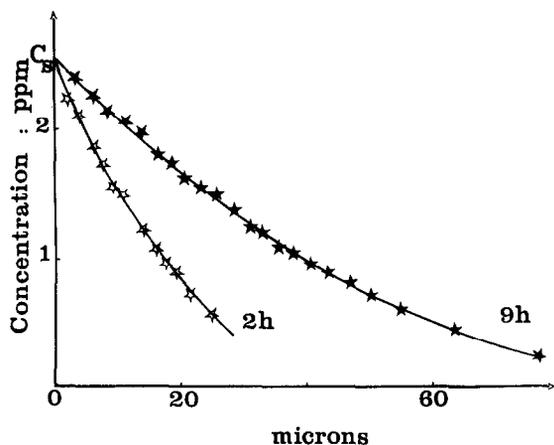


FIG. 1. Diffusion du soufre dans le cuivre en présence d'un mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S: courbes de pénétration du radiotracteur pour différentes expériences de 2 et 9 h à 700°C (pH<sub>2</sub>S/pH<sub>2</sub> = 6 × 10<sup>-4</sup>).

de la Surface. Des expériences de diffusion ont été effectuées à 700°C dans des mélanges H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S de composition déterminée (pH<sub>2</sub>S/pH<sub>2</sub> = 6 × 10<sup>-4</sup>). La Fig. 1 montre les courbes de pénétration obtenues pour des durées de diffusion de 2 et 9 h.

Ces courbes passent par la même ordonnée à l'origine qui mesure la solubilité C<sub>S</sub> du soufre dans le cuivre à 700°C pour un rapport pH<sub>2</sub>S/pH<sub>2</sub> égal à 6 × 10<sup>-4</sup>. Ce fait montre qu'au voisinage de la

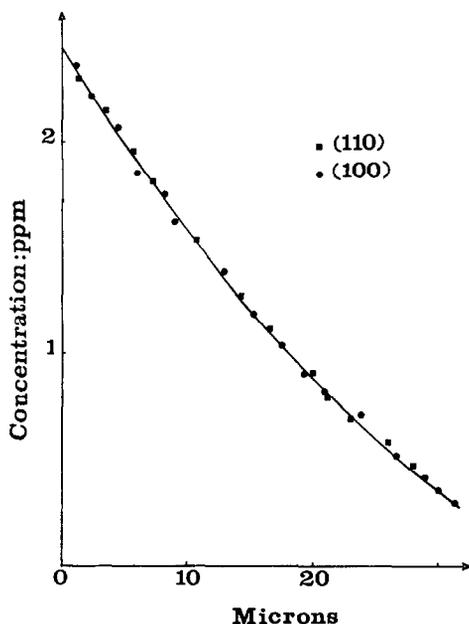


FIG. 2. Diffusion du soufre dans le cuivre en présence d'un mélange H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S: courbes de pénétration obtenues à 700°C sur des cristaux d'orientation (100) et (110).

surface un équilibre dynamique s'établit vite; pratiquement, la solubilité C<sub>S</sub> peut toujours être déduite des courbes de diffusion, lorsque la température est suffisamment élevée. Des essais comparatifs effectués sur des cristaux d'orientation (100) et (110) ne révèlent aucune différence appréciable: les courbes de pénétration sont rigoureusement identiques (Fig. 2).

IV.1.2. Influence du Rapport pH<sub>2</sub>S/pH<sub>2</sub> sur la Solubilité du Soufre dans le Cuivre. Des mesures de C<sub>S</sub> ont été faites à différentes températures pour des valeurs du rapport pH<sub>2</sub>S/pH<sub>2</sub> variant entre 2 × 10<sup>-4</sup> et 2 × 10<sup>-3</sup> environ. Les résultats sont réunis sur la Fig. 3 qui représente la solubilité exprimée en partie par million, en fonction des valeurs pH<sub>2</sub>S/pH<sub>2</sub> à 750°C, 800°C, 850°C. Les valeurs trouvées (9) sont en bon accord avec les résultats précédemment obtenus par Oudar (2). Dans le domaine de température étudié, la solubilité est proportionnelle au rapport pH<sub>2</sub>S/pH<sub>2</sub>; ce qui permet de faire correspondre à toute solubilité mesurée, un rapport pH<sub>2</sub>S/pH<sub>2</sub> même si celui-ci est inférieur à 2 × 10<sup>-4</sup>.

IV.2. Diffusion sous Atmosphère d'Argon Purifié

Dans la plupart des expériences que nous avons

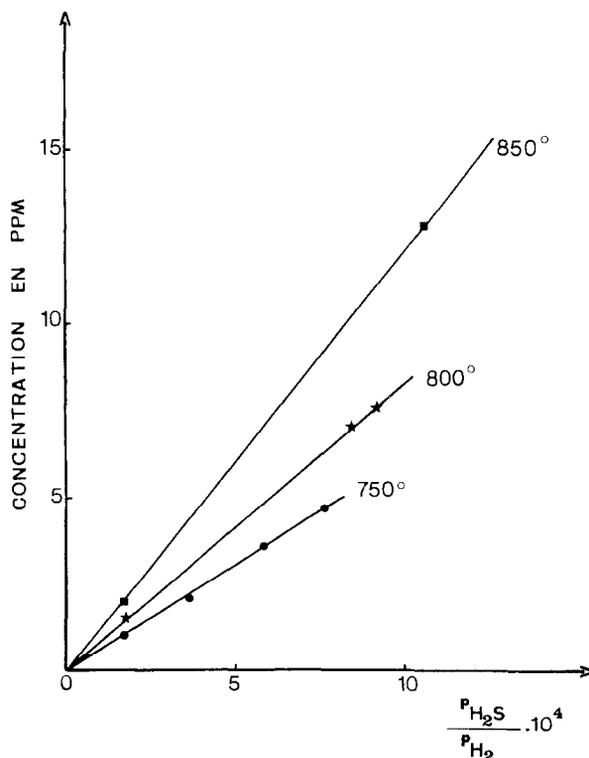


FIG. 3. Solubilité du soufre dans le cuivre: influence du rapport pH<sub>2</sub>S/pH<sub>2</sub> à 750, 800, et 850°C.

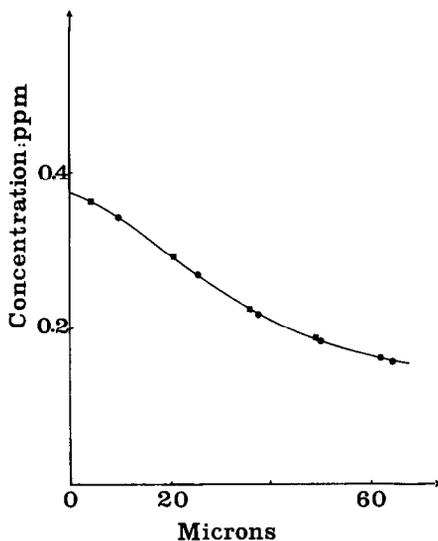


FIG. 4. Diffusion du soufre dans le cuivre en présence d'argon purifié: courbes de pénétration obtenues sur deux échantillons de même orientation ( $800^{\circ}\text{C}$ , 2 h). —■— échantillon I; —●— échantillon II.

effectuées, la quantité de soufre résiduel  $m$ , représente entre 10 et 90% de la quantité initiale; dans ces conditions les courbes de pénétration nous renseignent seulement sur la valeur de la concentration  $C_s$  en équilibre avec la concentration superficielle en soufre.

Lorsque les deux monocristaux, traités simultanément présentent la même orientation cristallo-

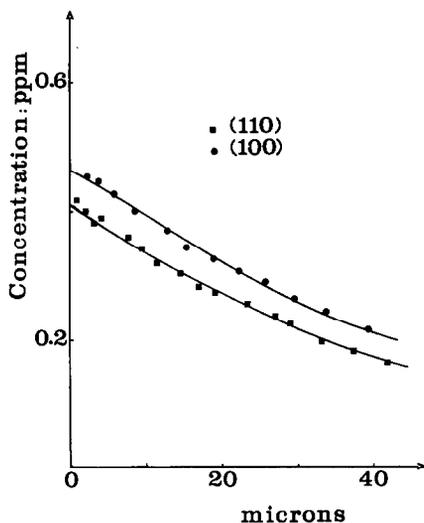


FIG. 5. Diffusion du soufre dans le cuivre en présence d'argon purifié: courbes de pénétrations obtenues sur deux échantillons d'orientation différente (100) et (110), traités simultanément.

graphique, les courbes de pénétration sont rigoureusement identiques (Fig. 4); il n'en est pas de même lorsque les deux plaquettes présentent des orientations différentes (Fig. 5).

Des essais systématiques effectués à  $800^{\circ}\text{C}$  sur des plaquettes d'orientation (100) et (110), ont montré que:

Pour une orientation donnée, la solubilité au voisinage de la surface diminue quand la durée de la diffusion augmente;

Pour une durée de diffusion, la masse résiduelle par unité de surface  $m$ , et la solubilité  $C_s$  varient avec l'orientation.

L'ensemble des résultats obtenus sont réunis sur la Fig. 6. Sur ce diagramme, nous avons porté les masses de soufre par unité de surface, en fonction de la solubilité  $C_s$  correspondante, exprimée en partie par million. Nous constatons que pour chaque orientation, la solubilité  $C_s$  diminue quand  $m$  décroît; cependant la variation de  $C_s$  est beaucoup plus brusque pour la face (100) que pour la face (110). La valeur de  $m$  correspondant à une valeur de  $C_s$  donnée, varie avec l'orientation; ceci montre que

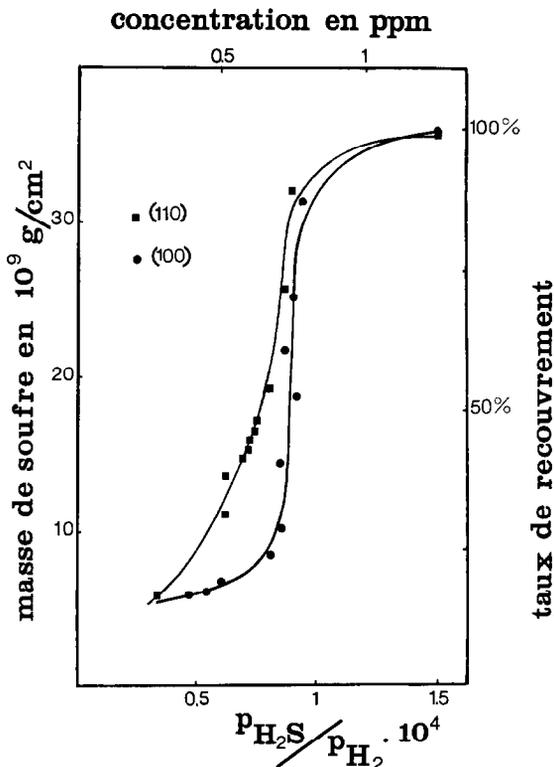


FIG. 6. Isotherme d'absorption chimique du soufre sur les faces (110) et (100) du cuivre ( $800^{\circ}\text{C}$ ).

l'activité superficielle du soufre dépend non seulement de la masse par unité de surface mais également de la structure superficielle du métal.

## V. Interpretation et Discussion

L'étude des courbes expérimentales de diffusion du soufre dans le cuivre montre qu'un équilibre dynamique s'établit au voisinage de la surface entre le soufre adsorbé, le soufre dissous et le soufre gazeux. De plus, nous avons constaté que pour un rapport  $p\text{H}_2\text{S}/p\text{H}_2$ , la solubilité est la même pour les deux types d'échantillons étudiés (100) et (110), mais que le taux de recouvrement en équilibre avec une concentration donnée en soufre dissous  $C_s$ , dépend nettement de l'orientation cristallographique de la face étudiée.

La solubilité du soufre dans le cuivre étant proportionnelle au rapport  $p\text{H}_2\text{S}/p\text{H}_2$ , la méthode que nous avons utilisée, constitue une façon indirecte de mesurer le taux de recouvrement de la surface en fonction des rapports  $p\text{H}_2\text{S}/p\text{H}_2$ . Les courbes de la Fig. 5 représentent donc les isothermes d'adsorption chimique réversible du soufre sur les faces (100) et (110) de cuivre. Leurs caractéristiques sont les suivantes:

La quantité maximale de soufre  $M$  fixé par unité de surface est indépendante de l'orientation aux erreurs expérimentales près; elle correspond à  $38 \pm 4 \times 10^{-9}$  g/cm<sup>2</sup> et permet de définir le taux de recouvrement de la surface par  $(m/M) \times 100 = \tau$ .

L'influence de l'orientation est particulièrement nette pour les recouvrements moyens compris entre 25 et 80 %

Le passage des faibles taux de recouvrement aux taux de recouvrements élevés se produit brusquement sur la face (100) et progressivement sur la face (110).

Ces résultats sont en accord satisfaisant avec ceux précédemment obtenus, pour les systèmes S-Cu et S-Ag, par des mesures directes du taux de recouvrement en fonction de la composition du mélange gazeux réactif ( $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ ) (10, 1).

L'utilisation de la méthode que nous avons décrite ne conduit pas toujours à des résultats très précis.

D'une part, la détermination du rapport  $p\text{H}_2\text{S}/p\text{H}_2$  étant indirecte, les erreurs dues à l'étalonnage peuvent intervenir à la fois sur le calcul de  $C_s$  en équilibre avec le taux de recouvrement envisagé, et sur le tracé des courbes de solubilité; toutefois, toutes les mesures restent comparables entre elles, seules les valeurs absolues du rapport  $p\text{H}_2\text{S}/p\text{H}_2$  peuvent être erronées.

D'autre part, l'étude des taux de recouvrement élevés est délicate; en effet, les temps de diffusion sont courts et l'équilibre n'est réalisé que près de la surface; un découpage de l'échantillon en tranches très fines (7), permet de résoudre ce problème à haute température; mais pour les températures inférieures à 800°C, il faut tenir compte d'anomalies de pénétration éventuelles au voisinage de la surface (8).

Malgré ces inconvénients, cette étude indirecte de l'adsorption chimique dans des conditions réversibles présente l'avantage d'être utilisable même si les rapports  $p\text{H}_2\text{S}/p\text{H}_2$  sont trop faibles pour que les mélanges correspondants soient préparés dans de bonnes conditions. Toutefois, un point délicat doit être examiné: il concerne la contamination éventuelle de la surface, par exemple, le remplacement d'atomes de soufre par de l'oxygène. Il est difficile d'élucider complètement cette question; cependant la faible quantité de soufre perdu au cours des expériences et la reproductibilité des résultats semblent montrer que les phénomènes de contamination jouent un rôle peu important.

## V. Conclusion

L'étude de l'action du soufre sur le cuivre, que nous avons effectuée, conduit à des renseignements importants concernant les relations entre la diffusion et l'adsorption chimique.

Nous avons montré en particulier qu'un équilibre dynamique s'établit au voisinage de la surface entre le soufre adsorbé et le soufre dissous dans le réseau et que la composition du mélange  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$  en équilibre avec une concentration en soufre dissous peut toujours être déterminée.

Les essais effectués sur des cristaux d'orientation (100) et (110) ont montré que l'influence de l'orientation sur les courbes de pénétration est liée uniquement à la différence de stabilité des composés d'adsorption.

Ces résultats nous ont permis de tracer à 800°C, les isothermes d'adsorption chimique réversible sur les faces (100) et (110) du cuivre; par des mesures à différentes températures, nous pouvons envisager d'obtenir des données thermodynamiques qu'il est difficile d'atteindre par la méthode directe. Ces renseignements compléteraient les données structurales obtenues par ailleurs à l'aide de la diffraction des électrons de faible énergie (11).

Nous avons montré enfin que les courbes de pénétration du soufre sont complexes lorsque la diffusion s'effectue, sous atmosphère inerte, à partir d'une couche d'atomes adsorbés chimiquement;

l'existence d'un équilibre entre les atomes adsorbés et les atomes dissous ne permet pas de définir des conditions aux limites simples. Il est généralement admis que la loi de pénétration, établie pour l'autodiffusion à partir d'un dépôt mince, est valable pour l'hétérodifusion à dilution infinie; nos résultats montrent que l'on ne peut plus appliquer cette loi lorsque des phénomènes de chimisorption interviennent entre les atomes diffusants et la matrice.

### Bibliographie

1. J. OUDAR, *C.R. Acad. Sci. Paris* **249**, 91 (1959).
2. J. OUDAR, *Métaux Corrosion Industries* **424**, 397 (1960).
3. F. MOYA ET F. CABANE-BROUTY, *C.R. Acad. Sci. Paris* **264**, 1543 (1967).
4. F. MOYA, G. E. MOYA-GONTIER, ET F. CABANE-BROUTY, *Phys. Status Solidi* **35**, 893 (1969).
5. J. BERNARDINI, A. COMBE-BRUN, ET J. CABANE, *Scr. Met* **3**, 591 (1969).
6. J. OUDAR, *C.R. Acad. Sci. Paris* **249**, 259 (1959).
7. T. ANDERSEN ET G. SØRENSEN, *Can. J. Phys.* **46**, 483 (1968).
8. F. MOYA, GE MOYA-GONTIER, ET F. CABANE-BROUTY, *Phys. Status Solidi*, (a) **2**, 101 (1970).
9. F. MOYA, G. E. MOYA-GONTIER, ET J. OUDAR, à paraître.
10. J. BENARD, J. OUDAR, ET F. CABANE-BROUTY, *Surface Sci.* **3**, 359 (1965).
11. J. L. DOMANGE ET J. OUDAR, *S.C.I. Monograph* n° 28, 199 (1968).