

**Piles de mesure à électrolyte solide utilisant une ou deux électrodes ponctuelles en régime transitoire.**  
**II. Application a la détermination de l'activité de l'élément le plus oxydable d'un alliage. Cas des alliages binaires Cu-Ni**

M. NOTIN, G. LEFEBVRE ET J. HERTZ

*Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de l'Université de Nancy I, Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 159, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France*

Received May 16, 1978

L'électrode ponctuelle peut être utilisée pour l'étude électrochimique des alliages métalliques solides à oxyde non protecteur. Les mesures doivent être effectuées en atmosphère gazeuse réductrice; les courbes tension-temps de dépolarisation, après oxydation très ménagée de l'électrode ponctuelle, servent à la détermination de l'activité du constituant le plus oxydable de l'alliage. Les résultats sont au moins de même qualité que ceux obtenus à l'aide des piles de mesure classiques; la réponse de la pile est beaucoup plus rapide.

Une étude complète des propriétés thermodynamiques des alliages Cu-Ni, menée à l'aide de cette méthode, est présentée. Les résultats font apparaître une divergence sensible avec les valeurs les plus récemment tabulées; ils sont toutefois en excellent accord avec les mesures galvaniques de Katayama, Shimatani et Kozuka, publiées postérieurement à ces tables. La lacune de démixtion calculée est située vers des températures plus élevées que celles précédemment admises.

The point electrode can be used for electrochemical study of solid metal alloys characterised by non protective oxide. Measurements must be made in reducing gaseous atmosphere; the potential-time curves of depolarization, after highly-controlled oxidation of the point electrode, help determine the activity of the most oxidizable component of the alloy. The results are, at least, of the same quality as those obtained by means of ordinary measuring cells; the cell response is however much faster.

A thorough study of the thermodynamic properties of Cu-Ni alloys, made by this method, follows. The results reveal noticeable divergence from the most recently tabulated values; they are however in perfect agreement with Katayama, Shimatani and Kozuka's galvanic measurements published after those tables. The miscibility gap which is calculated is situated at temperatures higher than those previously recognized.

Nous avons voulu démontrer expérimentalement que la méthode de l'électrode ponctuelle (première partie de ce mémoire) était applicable à la détermination de l'activité dans un alliage de l'élément le plus oxydable. Nous avons choisi d'établir quantitativement les propriétés thermodynamiques complètes des alliages binaires

Cu-Ni entre 700 et 1000°C, qui, par ailleurs, ont déjà fait l'objet de plusieurs études (1), (2), (3), (4), (5), (6) dont les résultats peuvent servir de grandeurs de référence. Les alliages cupro-nickel ne sont pas autoprotecteurs dans une atmosphère oxydante et s'appauvrissent progressivement en nickel dans un tel système ouvert. Pour

cette raison, il s'avère nécessaire de travailler dans une atmosphère réductrice. Les photographies de la Fig. 1 illustrent bien cette propriété: une électrode ponctuelle d'alliage  $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$  a été placée pendant plusieurs heures à  $1000^\circ\text{C}$  dans le dispositif de mesure sous une atmosphère oxydante ( $10^{-7}$  atm  $\text{O}_2$ ). Les images microsonde Cu et Ni montrent la précipitation in situ au voisinage de la pointe d'une phase riche en nickel. Il s'agit d'îlots d'oxyde  $\text{NiO}$ . Un dosage microsonde quantitatif de la teneur en nickel de la phase métallique révèle un important gradient de concentration sous la peau jusqu'à une profondeur de  $80\ \mu\text{m}$ . Une réduction par polarisation est incapable d'éliminer en profondeur les îlots  $\text{NiO}$  ainsi formés. La technique que nous décrivons ici est généralisable à l'étude d'un grand

nombre d'alliages qui ne se recouvrent pas d'un oxyde protecteur.

### Caractéristiques de la réponse d'une électrode ponctuelle

Notre pile est constituée d'une électrode ponctuelle en métal allié (Cu, Ni) et d'une électrode de référence à grande surface tamponnée par un mélange intime de poudres Ni et  $\text{NiO}$ .

Mise en évidence de deux paliers d'oxydation de l'électrode ponctuelle

Par oxydation sous tension élevée (plus de  $400\ \text{mV}$  par rapport à l'électrode massive Ni- $\text{NiO}$ ), la courbe de dépolarisation dans une atmosphère réductrice montre deux paliers (Fig. 2). Le premier palier, nettement

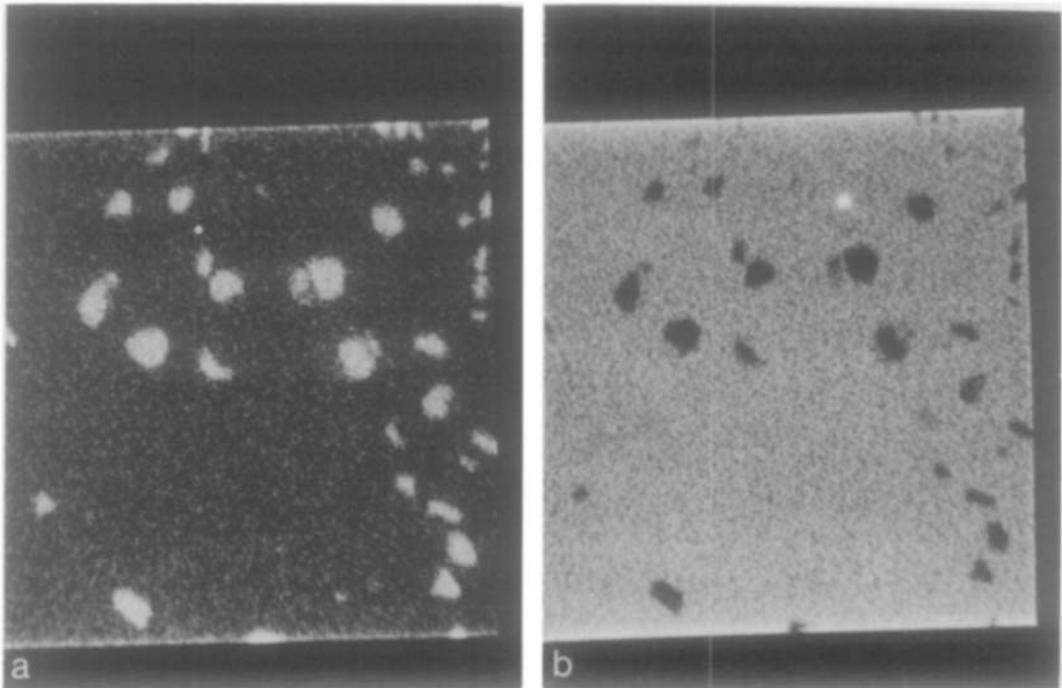


FIG. 1. Images X microsonde prises au voisinage immédiat de la pointe d'une électrode  $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$  ayant travaillé en atmosphère oxydante; (a) image Ni; (b) image Cu.

On remarque la présence d'inclusions d'oxyde  $\text{NiO}$  au voisinage immédiat de la surface. Champ:  $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ .

L'analyse quantitative révèle un gradient de concentration décelable jusqu'à  $80\ \mu\text{m}$  sous la peau.

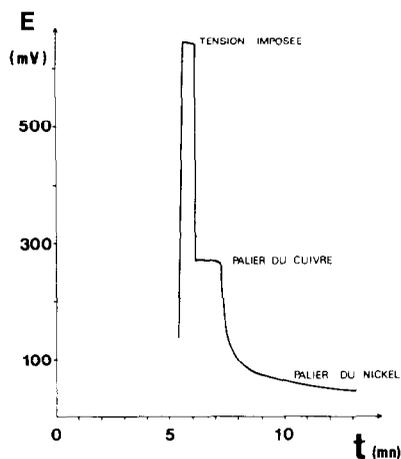


FIG. 2. Courbe de dépolarisation en atmosphère réductrice d'une électrode ponctuelle  $\text{Cu}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}$  après polarisation électrique oxydante. La première vague correspond toujours au cuivre pratiquement pur. La seconde vague, palier du nickel allié, évolue rapidement avec l'apport de nickel par diffusion. Température:  $1280^\circ\text{K}$ . Référence: électrode Ni-NiO. Atmosphère réductrice:  $P_{\text{O}_2} = 10^{-15}$  atm.

marqué, bien horizontal, et se terminant de façon abrupte, correspond très exactement au palier d'oxydation du cuivre pur, selon l'équilibre  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ . Il faut donc imaginer que, lors de l'oxydation brutale de l'alliage, à l'extrémité de la pointe, tout le nickel a été oxydé. Ainsi après une forte polarisation oxydante, l'électrode réagit localement comme un mélange  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  tandis que l'oxyde de nickel présent reste entièrement inerte.

A la fin du palier d'équilibre  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ , la tension de l'électrode subit une chute assez brutale, puis tend lentement vers sa valeur d'équilibre (+20 mV par rapport à NiO/Ni pur). En effet, la partie métallique de la pointe de l'électrode est alors constituée de cuivre contenant très peu de nickel: la trop faible vitesse de diffusion du nickel dans la phase métallique n'assure pas l'homogénéisation, alors que le nickel initialement présent se trouve bloqué à l'état d'oxyde NiO. Le potentiel observé NiO/(Ni, Cu) est celui d'un alliage d'abord très pauvre en

nickel, puis de plus en plus riche, jusqu'à atteindre, par le jeu de la diffusion, le potentiel représentatif de l'alliage à la teneur initiale.

Ces conditions brutales de fonctionnement sont intéressantes pour illustrer le comportement de l'électrode vis-à-vis du phénomène d'oxydoréduction. Toutefois elles ne permettent pas d'envisager l'étude quantitative des propriétés thermodynamiques de l'alliage: le premier palier est représentatif du métal le moins oxydable à l'état pur (et non à l'état allié); au niveau du second palier, l'électrode a été tellement perturbée que l'on n'est pas assuré que l'équilibre redox établi localement correspond bien à la composition réelle de la grande masse de l'alliage.

Nécessité d'une oxydation préalable très ménagée

Ainsi la source principale d'erreur de justesse dans l'étude d'un alliage au moyen d'une électrode ponctuelle réside dans cette possibilité de création d'un gradient de concentration au voisinage de la pointe. Toute oxydation un peu prolongée consomme localement le nickel, tend à manifester les propriétés d'un alliage moins riche en cet élément. La diffusion tend à rétablir l'homogénéité de composition de la phase allié; elle ne peut remplir son rôle de façon satisfaisante que si la zone oxydée est peu épaisse, surtout à basse température. Une oxydation par polarisation trop poussée de l'électrode conduirait à des mesures d'activité systématiquement trop faibles, représentant les caractéristiques d'un alliage plus pauvre en nickel.

L'étude expérimentale illustre bien ce danger d'erreur systématique. Un alliage  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  est oxydé de plus en plus énergiquement et l'on étudie à la dépolarisation le palier NiO/Ni de l'électrode ponctuelle (Fig. 3). La technique non stationnaire (voir la première partie de ce mémoire) est utilisée.

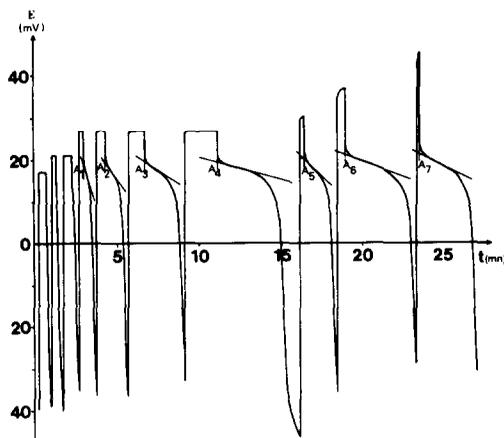


FIG. 3. Evolution du palier nickel après les surpolarisations d'oxydation d'une pointe d'alliage  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$  à  $1279^\circ\text{K}$ . En méthode non stationnaire, le point A représente le potentiel d'équilibre. Sa tension augmente sensiblement avec la surpolarisation par suite de l'appauvrissement local en nickel:  $A_5, A_6, A_7$ . Seules les oxydations très ménagées (de l'ordre de  $10 \mu\text{A}$ ) permettent de mesurer l'activité de l'élément oxydable sans erreur systématique:  $A_1, A_2, A_3, A_4$ .

— Pour une très faible oxydation (polarisation de  $+21 \text{ mV}$  par rapport à l'équilibre  $\text{NiO}/\text{Ni}$  pur), le palier  $\text{NiO}/\text{Ni}$  allié est pratiquement absent.

— Pour une polarisation modérée ( $+27 \text{ mV}$ ), le coude rédox est net et le palier est d'autant plus marqué que la polarisation est prolongée plus longtemps. On trouve correctement une valeur invariante d'extrapolation du palier, quelle que soit la durée de polarisation.

— Pour des polarisations effectuées avec des tensions de plus en plus élevées (de  $31$  à  $45 \text{ mV}$ ), la position du coude rédox évolue et présente une erreur systématique par excès qui peut atteindre  $3 \text{ mV}$ .

Ces remarques ont conduit à l'utilisation exclusive de la méthode non stationnaire pour l'étude des alliages, en utilisant des polarisations aussi faibles que possible, de quelques  $\text{mV}$  à  $1000^\circ\text{C}$  (intensités de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{A}$ ) à quelques dizaines de  $\text{mV}$  à  $700^\circ\text{C}$  (intensités d'une fraction de  $\mu\text{A}$  à quelques  $\mu\text{A}$  selon les pointes).

## Propriétés thermodynamiques des alliages cupro-nickels (Cu, Ni)

### Elaboration et contrôle des alliages

Les alliages sont élaborés sous vide ou sous argon U par fusion de cuivre et de nickel de pureté  $99,999\%$ . Trois méthodes de fusion sont utilisées:

- chauffage par induction à l'aide d'un transformateur d'inducteur, dans un creuset alumineux de petit volume;
- fusion en ampoule de silice scellée sous vide, dans un four à moufle sans gradient;
- fusion sous argon dans un four à résistance de molybdène en creuset d'alumine avec couvercle.

L'homogénéisation des alliages est pratiquée à  $750^\circ\text{C}$  environ pendant  $10$  à  $15$  heures. L'homogénéité des alliages est contrôlée, sur poudre recristallisée sous vide en ampoule scellée, par diffraction des rayons X à la chambre de Debye-Scherrer avec la radiation  $\text{CuK}\alpha$ , filtrée au nickel.

La Fig. 4 donne les variations du paramètre de maille de nos alliages mesurés aux grands angles sur la raie  $(331) \text{CuK}\alpha_1$ . Nous retrouvons au millième d'angström

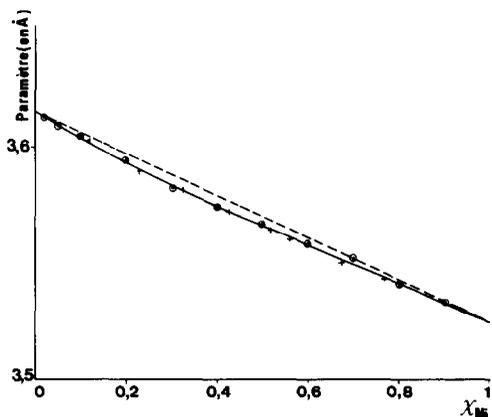


FIG. 4. Contrôle de la concentration et de l'homogénéité de nos alliages par la mesure du paramètre cristallin. Méthode Debye-Scherrer en retour. Réflexion  $(331) \text{CuK}\alpha_1$ . Paramètres de Coles tirés du Pearson (+) (7). Nos mesures (·). En pointillés: loi de Vegard.

près les variations de paramètres connues dans la littérature (7).

#### Résultats bruts, méthode de dépouillement

La Fig. 5 résume l'ensemble de nos mesures expérimentales qui portent sur onze nuances d'alliages étudiés dans un domaine de température qui s'étend sensiblement de 650°C à 1050°C.

Pour chaque nuance d'alliage, nous procédons d'abord à un lissage en température qui ne tient aucun compte des informations recueillies sur les autres nuances. Dans la plupart des cas, sur un intervalle de 300 à

400°C, il est très difficile de définir le sens de la concavité des courbes  $\Delta E = f(x_{Ni})$ , qui disparaît derrière l'erreur de dispersion expérimentale. Nous adoptons donc, pour les mesures brutes, un lissage linéaire suivant la relation:

$$\Delta E = \frac{-\overline{\Delta G}_{Ni}}{2\mathcal{F}} = \frac{-\overline{\Delta H}_{Ni}}{2\mathcal{F}} + \frac{T\overline{\Delta S}_{Ni}}{2\mathcal{F}}$$

où  $\overline{\Delta H}_{Ni}$  et  $\overline{\Delta S}_{Ni}$  sont considérées comme des constantes représentant l'enthalpie et l'entropie partielles molaires du nickel dans l'alliage. Riegert, Petot-Ervas, Petot et Desré (8) ont montré qu'une telle relation

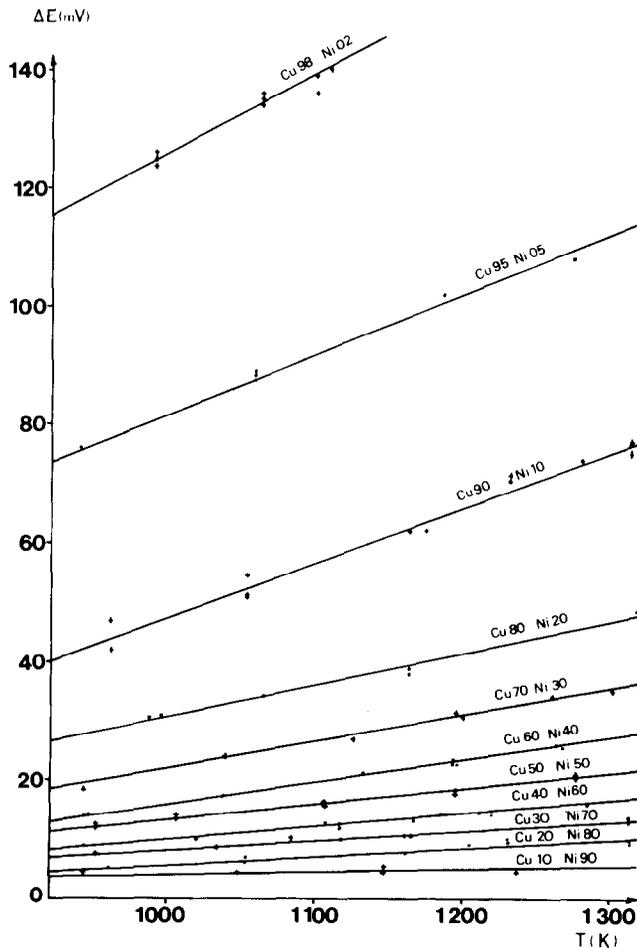


FIG. 5. Lissage linéaire en température des mesures brutes obtenues pour 11 nuances d'alliages cupro-nickel étudiés par la méthode non stationnaire. Electrode de référence: électrode massive Ni-NiO.

reste applicable tant que la stoechiométrie de l'oxyde (ici NiO) n'est pas susceptible d'une variation relative importante en fonction de l'activité de métal.

La correction des erreurs aléatoires nécessite en outre un lissage léger des résultats en concentration. Ce lissage pourrait s'effectuer sur les courbes isothermes  $a_{Ni} = f(x_{Ni})$ ; mais la fonction de Darken:

$$\alpha_{Ni} = \frac{\ln \gamma_{Ni}}{(x_{Cu})^2} \quad \text{avec} \quad \gamma_{Ni} = \frac{a_{Ni}}{x_{Ni}}$$

nous est apparue plus sensible aux erreurs aléatoires liées aux variations de la concentration que l'activité dont elle est déduite. Nous avons pris le parti d'effectuer le lissage sur les fonctions isothermes de Darken à 1000°K et à 1300°K (Fig. 6).

#### Activités, enthalpies libres

L'activité cuivre est calculée selon la méthode de Darken (9) par la relation:

$$\ln \gamma_{Cu} = -\alpha_{Ni} x_{Ni} x_{Cu} - \int_{x_{Cu}=1}^{x_{Cu}} \alpha_{Ni} dx_{Cu}$$

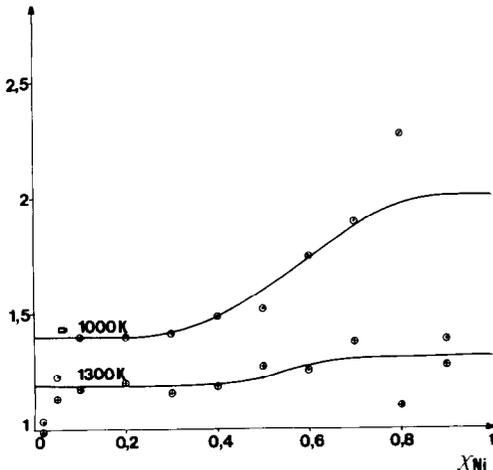


FIG. 6. Lissage des fonctions de Darken  $\alpha_{Ni} = \ln \gamma_{Ni} / x_{Cu}^2$  sur les deux isothermes 1000 et 1300°K. Au voisinage de  $x_{Ni} = 1$ , la fonction  $\alpha_{Ni}$  qui prend la forme indéterminée O/O est très mal définie expérimentalement. On note également une erreur systématique aux fortes dilutions, liée à l'appauvrissement local en élément oxydable (Ni) des électrodes ponctuelles.

L'intégrale est évaluée par la méthode du trapèze en exploitant les valeurs lissées de  $\alpha_{Ni}$ .

La Fig. 7 représente les courbes isothermes d'activité nickel lissées en concentration et les courbes isothermes d'activité cuivre calculées par la méthode de Darken à 1000°K et à 1300°K respectivement. Sur cette même figure, nous avons reporté les *mesures brutes* d'activité nickel à 1000°K et à 1300°K non lissées en concentration. Les valeurs mesurées sont toutes placées sur les courbes lissées à mieux que 0,01 point d'activité près.

Les enthalpies libres partielles molaires et l'enthalpie libre intégrale de formation de l'alliage sont calculées à partir des activités lissées à 1000°K et à 1300°K et reportées dans les Tableaux I et II. La Fig. 8 représente les enthalpies libres intégrales de formation des alliages aux mêmes températures.

Nos résultats relatifs aux grandeurs de Gibbs peuvent être comparés avec les valeurs tirées de la littérature.

La méthode galvanique stationnaire à l'aide de pastilles frittées, placées de part et

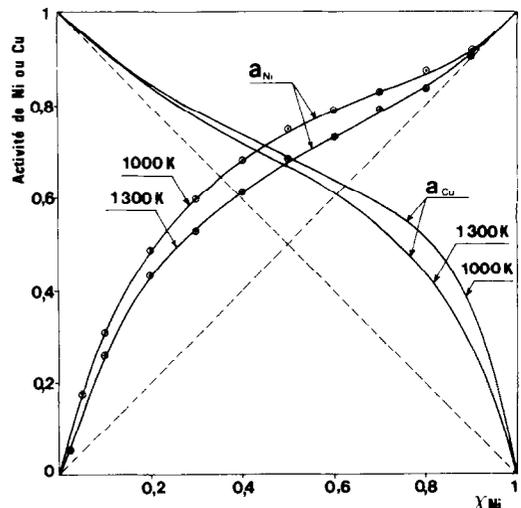


FIG. 7. Activités isothermes à 1000°K et 1300°K obtenues après lissage de la fonction de Darken  $\alpha_{Ni}$  et intégration de Gibbs-Duhem. Les points et les croix représentent les valeurs expérimentales brutes.

TABLEAU I  
ACTIVITÉS ET ENTHALPIES LIBRES LISSEES EN CONCENTRATION A 1000° K

$x_{Ni}$	$\alpha_{Ni}$	$a_{Ni}$	$x_{Cu}$	$a_{Cu}$	A $RT \ln a_{Ni}$ $\Delta G_{Ni}$	B $RT \ln a_{Cu}$ $\Delta G_{Cu}$	$\Delta G =$ $x_{Ni}A + x_{Cu}B$
0,02	1,40	0,065	0,98	0,980	-5432	-40	-148
0,05	1,40	0,177	0,95	0,953	-3441	-96	-263
0,10	1,40	0,312	0,90	0,913	-2314	-181	-394
0,20	1,40	0,490	0,80	0,846	-1418	-332	-549
0,30	1,41	0,600	0,70	0,793	-1015	-461	-627
0,40	1,49	0,685	0,60	0,738	-752	-604	-663
0,50	1,60	0,746	0,50	0,689	-582	-740	-661
0,60	1,74	0,793	0,40	0,640	-461	-887	-631
0,70	1,88	0,830	0,30	0,588	-370	-1055	-576
0,80	1,98	0,866	0,20	0,514	-286	-1322	-493
0,90	2,05	0,912	0,10	0,359	-183	-2036	-368
0,95	2,17	0,953	0,05	0,216	-96	-3041	-243

d'autre d'un électrolyte en zircone, a été utilisée par Rapp et Maak (2), par Barbi (6) et par Katamaya, Shimatani et Kozuka (4). Nos activités nickel obtenues en méthode non stationnaire avec électrode ponctuelle concordent presque exactement avec celles de ces derniers auteurs au voisinage de 1300°K; elles présentent un assez bon accord avec celles de Rapp et Maak au-dessus de

$x_{Ni} = 0,4$ , à toutes températures; elles s'écartent sensiblement des résultats de Barbi entre 0,1 et 0,7 à Ni.

Vechter et Gerasimov (3) ont mesuré l'activité cuivre au moyen d'une pile galvanique à électrolyte salin liquide dopé à l'iodure cuivreux. Leurs activités cuivre présentent un assez bon accord avec nos valeurs obtenues par l'intégration de Gibbs-

TABLEAU II  
ACTIVITÉS ET ENTHALPIES LIBRES LISSEES EN CONCENTRATION A 1300° K

$x_{Ni}$	$\alpha_{Ni}$	$a_{Ni}$	$x_{Cu}$	$a_{Cu}$	A $RT \ln a_{Ni}$ $\Delta G_{Ni}$	B $RT \ln a_{Cu}$ $\Delta G_{Cu}$	$\Delta G =$ $x_{Ni}A + x_{Cu}B$
0,02	1,19	0,055	0,98	0,98	-7493	-52	-201
0,05	1,19	0,130	0,95	0,953	-5271	-125	-382
0,10	1,19	0,262	0,90	0,911	-3460	-241	-563
0,20	1,19	0,428	0,80	0,839	-2192	-453	-801
0,30	1,19	0,537	0,70	0,779	-1606	-645	-933
0,40	1,195	0,615	0,60	0,726	-1256	-827	-999
0,50	1,22	0,678	0,50	0,770	-1004	-1036	-1026
0,60	1,28	0,735	0,40	0,614	-795	-1258	-981
0,70	1,31	0,788	0,30	0,534	-615	-1622	-917
0,80	1,32	0,843	0,20	0,433	-441	-2164	-786
0,90	1,32	0,912	0,10	0,271	-238	-3375	-552
0,95	1,32	0,950	0,05	0,155	-132	-4816	-367

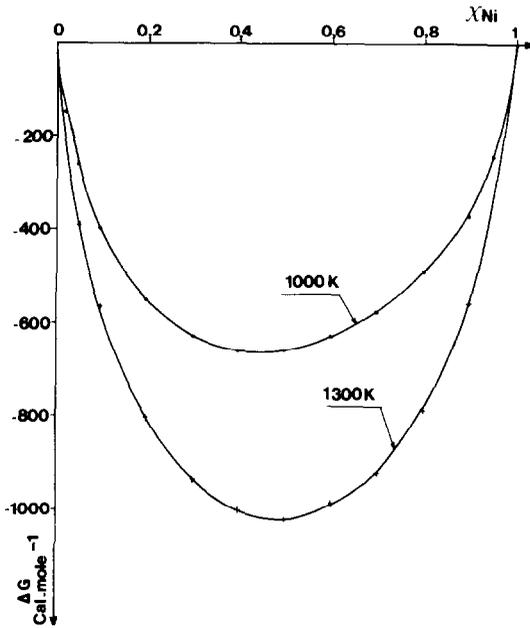


FIG. 8. Enthalpies libres intégrales de formation des alliages cupro-nickel à 1000 et à 1300°K selon nos mesures. (grandeurs calculées à partir des fonctions de Darken isothermes lissées en concentration).

Duhem pour  $0,3 \leq x_{Ni} \leq 0,7$  mais elles s'écartent sensiblement de nos résultats en dehors de ce domaine de concentration, particulièrement au voisinage de la droite de Henry du cuivre.

Vrestal et Stransky (5) ont utilisé une méthode effusiométrique en condensant la vapeur métallique en équilibre avec le métal à 1400°K sur des films minces de carbone analysés en microscopie électronique. Leurs mesures simultanées des activités cuivre et nickel nous apparaissent entachées d'une erreur systématique. A 1400°K, elles présentent en effet un écart à l'idéalité supérieur à celui décelé par les autres auteurs ou par nous-mêmes à 1000°K.

La Fig. 9 résume cette comparaison entre les résultats obtenus par les divers auteurs.

Enthalpies et entropies de formation des alliages.

Les grandeurs partielles molaires des entropies et des enthalpies de formation sont

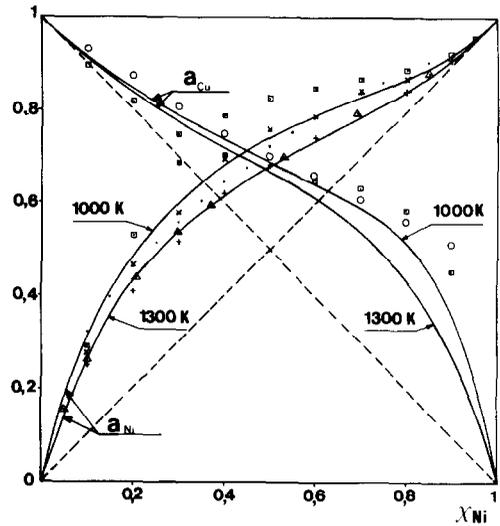


FIG. 9. Comparaison des activités cuivre et nickel déduites de nos expériences avec les résultats des autres auteurs. Les courbes représentent nos valeurs expérimentales lissées à 1000 et à 1300°K.

Mesures galvaniques de l'activité nickel en méthode stationnaire avec électrolyte zircon

$$973^{\circ}\text{K} \left\{ \begin{array}{l} \times \text{ Rapp et Maak (2)} \\ \cdot \text{ Barbi (6)} \\ \square \text{ Katayama, Shimatani, Kozuka (4)} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} + \\ \Delta \end{array} \right\} 1273^{\circ}\text{K}$$

Mesure galvanique de l'activité cuivre à 1000°K avec électrolyte liquide: Vechter et Gerasimov (3),  $\circ$

Mesure simultanée par effusion-condensation des activités cuivre et nickel à 1400°K: Vrestal et Stransky (5)  $\square$

déduites des grandeurs de Gibbs lissées:

$$\langle \Delta \bar{S}_i \rangle_{1000}^{1300^{\circ}\text{K}} = \frac{\Delta \bar{G}_{i1000^{\circ}\text{K}} - \Delta \bar{G}_{i1300^{\circ}\text{K}}}{300}$$

et

$$\langle \Delta \bar{H}_i \rangle_{1000}^{1300^{\circ}\text{K}} = \Delta \bar{G}_{i1000^{\circ}\text{K}} + 1000 \langle \Delta \bar{S}_i \rangle_{1000}^{1300^{\circ}\text{K}}$$

L'entropie et l'enthalpie intégrales de formation des alliages considérées en valeurs moyennes dans l'intervalle de température (1000, 1300°K) sont calculées à partir des grandeurs partielles molaires correspondantes. Le Tableau III résume l'ensemble de ces calculs. La Fig. 10 représente l'entropie et l'enthalpie intégrales de formation des alliages. Les courbes en trait continu, traduisant

TABLEAU III

CALCUL DES ENTROPIES ET DES ENTHALPIES DE FORMATIONS MOYENNÉES ENTRE 1000 ET 1300°K

$x_{Ni}$	$\frac{\Delta\bar{S}_{Ni}}{(\Delta\bar{G}_{Ni})_{1000} - (\Delta\bar{G}_{Ni})_{1300}}$	$\frac{\Delta\bar{S}_{Cu}}{(\Delta\bar{G}_{Cu})_{1000} - (\Delta\bar{G}_{Cu})_{1300}}$	$\Delta S$	$\Delta S^E$	$\Delta\bar{H}_{Ni} = \Delta G_{Ni}$	$\Delta\bar{H}_{Cu} = \Delta G_{Cu}$	$\Delta H$
	300	300	cal mole <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup>	+1000 $\Delta\bar{S}_{Ni}$	+1000 $\Delta\bar{S}_{Cu}$	
	cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	K <sup>-1</sup>	K <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup>	
0,05	6,100	0,0966	0,3968	+0,003	2659	0	133
0,10	3,820	0,2000	0,5633	-0,0867	1506	31	178
0,20	2,580	0,4030	0,8386	-0,1634	1162	70	288
0,30	1,970	0,6130	1,0203	-0,1997	955	152	393
0,40	1,680	0,743	1,1180	-0,2880	928	140	455
0,50	1,406	0,986	1,1966	-0,1894	824	246	535
0,60	1,1133	1,236	1,1626	-0,1834	652	349	531
0,70	0,8166	1,890	1,1386	-0,0814	477	835	563
0,80	0,5166	2,806	0,9746	-0,0274	231	1484	482
0,90	0,1833	4,463	0,6113	-0,0387	0	2427	243
0,95	0,1200	5,916	0,4098	+0,0158	0	2875	120

nos résultats, sont guidées par les grandeurs partielles. Sur la même figure sont portées, à titre de comparaison, les résultats de Barbi (6), de Katayama, Shimatani et Kozuka (4) et les valeurs compilées par Hultgren *et al.*

(10). Cette figure laisse apparaître la concordance presque parfaite de nos résultats avec les mesures de Katayama, Shimatani et Kozuka. D'autre part, selon nos résultats, les enthalpies *partielles* de mélange présen-

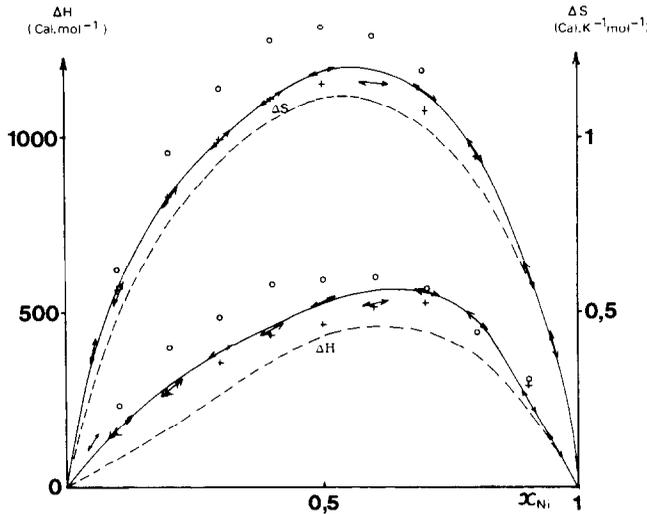


FIG. 10. Enthalpie et entropie molaires de formation des alliages Cu-Ni. Les courbes en trait plein représentent nos mesures. Elles sont guidées par les éléments de tangentes centrées sur les valeurs intégrales et orientées par les valeurs partielles (mesures directes).

○ Déterminations de Barbi.

+ Déterminations de Katayama, Shimatani et Kozuka.

---- Valeurs tabulées par Hultgren *et al.* reprenant principalement les données originales de Rapp et Maak.

tent un quasi palier pour  $0,3 \leq x_{Ni} \leq 0,4$ . Cette propriété est sans doute liée à la saturation de la bande 3d dans le même domaine de concentration. Cette constatation montre que la méthode dynamique de l'électrode ponctuelle permet peut-être une définition plus fine des grandeurs partielles.

Détermination des grandeurs de mélange à 298°K de l'alliage Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>

Un calcul, dérivé du test dit "de troisième loi" (11), permet de déterminer la valeur des grandeurs de mélange de cet alliage à 298°K, tout en vérifiant la compatibilité des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures. La méthode est appliquée à l'alliage équiatomique pour lequel nous disposons des valeurs des capacités calorifiques

obtenues par Pawel et Stansbury (12) jusqu'à des températures élevées.

En écrivant  $\Delta C_{p(T)} = C_{p_{Ni_{50}Cu_{50}}}(T) - \frac{1}{2}C_{p_{Ni}}(T) - \frac{1}{2}C_{p_{Cu}}(T)$  l'enthalpie libre de formation de l'alliage vérifie la relation

$$\Delta G(\text{Réf}) = \Delta G(T) - \int_{T_0}^T \Delta C_p dT + T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta H(T_0) - T\Delta S(T_0)$$

La Fig. 11 montre que la grandeur  $\Delta G(\text{Réf})$  varie bien linéairement en fonction de la température dans le domaine exploré expérimentalement. L'écart à la linéarité n'apparaît que pour une température inférieure à 600°K. Nous en déduisons que

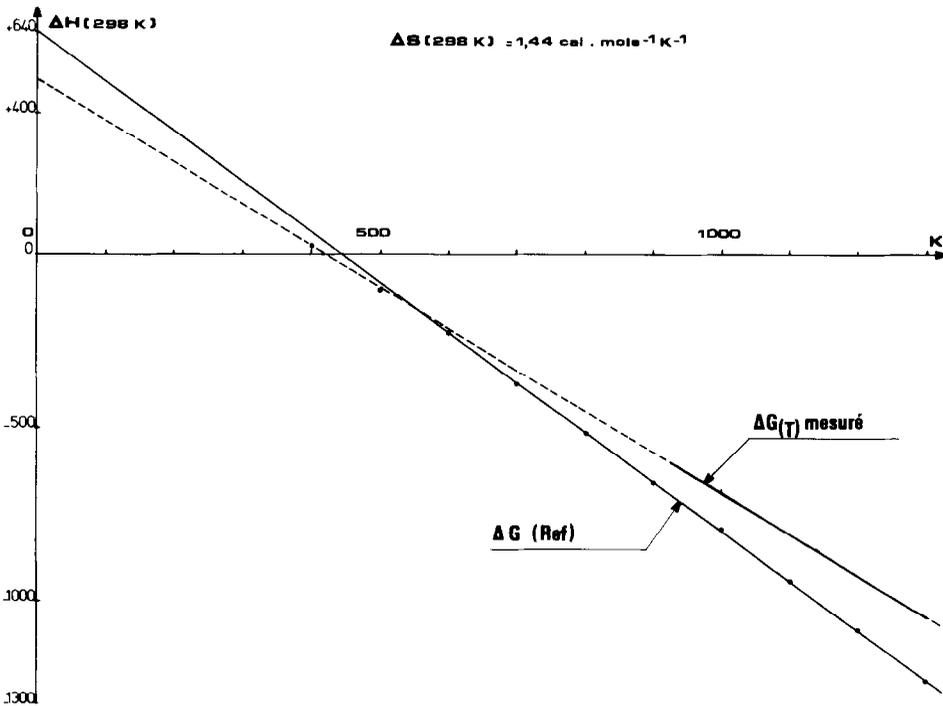


FIG. 11. Représentation de la relation

$$\Delta G(\text{Réf}) = \Delta G(T) - \int_{T_0}^T \Delta C_p dT + T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta H(T_0) - T\Delta S(T_0)$$

pour l'alliage Cu<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>. Nos mesures de  $\Delta G(T)$  peuvent être extrapolées linéairement jusqu'à 600°K.

nos déterminations de  $\Delta G(T)$  peuvent être extrapolées linéairement jusqu'au point de Curie du nickel. En outre, ce test permet d'atteindre les grandeurs de formation de l'alliage équiatomique à 298°K

$$\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{298} = 640 \text{ cal/mol} \\ \quad \text{ou } 2678 \text{ J/mol} \\ \Delta S_{298} = 1,44 \text{ cal/mol} \\ \quad \text{ou } 6,02 \text{ J/mol} \\ \Delta G_{298} = 212 \text{ cal/mol} \\ \quad \text{ou } 884 \text{ J/mol} \end{array} \right.$$

Lacune de démixtion en phase solide des alliages (Cu, Ni)

Nous venons de montrer que les valeurs numériques des enthalpies et des entropies intégrales de formation des alliages, déterminées en valeur moyenne dans l'intervalle 1000–1300°K, sont encore assez représentatives des propriétés thermodynamiques de l'alliage au voisinage de 600°K.

Cette propriété nous permet de calculer les fonctions de Gibbs isothermes  $\Delta G$ , en considérant simplement  $\Delta H$  et  $\Delta S$  comme des fonctions de la seule variable  $x_{\text{Ni}}$ . Le tracé de ces isothermes pour des températures échelonnées de 600 à 1000°K fait apparaître une lacune de démixtion très nette dont le maximum se situerait au voisinage de 770°K pour la concentration  $x_{\text{Ni}} = 0,75$  (Fig. 12).

Ce diagramme de démixtion est à rapprocher du diagramme semblable précédemment calculé par Elford, Muller et Kubaschewski (13) et représenté sur la même figure. On note une assez bonne correspondance en concentration du maximum de la lacune de démixtion présentée par les deux diagrammes. Toutefois, nos enthalpies expérimentales étant plus élevées, notre point critique de démixtion se situe 150°K au-dessus du point critique calculé par ces auteurs.

Vrijen et Radelaar (14, 15) ont procédé récemment à une étude de la ségrégation

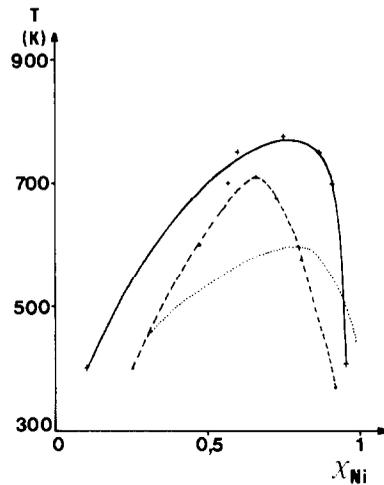


FIG. 12. Lacune de démixtion isomorphe en phases solides des alliages Cu-Ni.

— non résultats.

..... Elford, Muller et Kubaschewski.

----- Vrijen et Radelaar.

dans les alliages cupro-nickel au moyen de la diffusion des neutrons. Leurs résultats, d'origine cristallographique, leur permettent de calculer la lacune de démixtion présentée sur la Fig. 12. Dans la thèse de Vrijen (15), il est noté que cette méthode cristallographique conduit peut-être à une surestimation de la température critique de l'ordre de 10 à 15%. Toutefois, la lacune de démixtion présentée par Vrijen et Radelaar est, sans correction, en assez bon accord avec les données thermodynamiques retenues dans le présent travail.

## Conclusion

Cette étude constitue la première application de la technique de l'électrode ponctuelle à la détermination des grandeurs thermodynamiques des alliages. Lorsque ceux-ci ne présentent pas une autoprotection vis-à-vis de l'oxydation, seule la méthode dynamique convient. L'alliage doit être placé en atmosphère réductrice, la polarisation oxydante doit être pratiquée de façon très ménagée. Si l'on respecte ces conditions, la

méthode de l'électrode ponctuelle se révèle aussi juste et beaucoup plus rapide que les méthodes galvaniques classiques. Il semblerait même que la méthode dynamique permette de mieux définir les grandeurs partielles dans leurs variations avec la concentration.

Les grandeurs thermodynamiques des alliages cupro-nickel ont été déterminées à toutes concentrations dans le domaine de température 1000–1300°K. Nos mesures font apparaître une divergence sensible avec les valeurs les plus récemment tabulées (10). Elles sont, toutefois, en excellent accord quantitatif avec les mesures galvaniques de Katayama, Shimatani et Kozuka publiées postérieurement à l'établissement de ces tables. La lacune de démixtion des alliages Cu–Ni, calculée avec nos données thermodynamiques extrapolées du côté des basses températures, se rapproche sensiblement des résultats obtenus par diffusion des neutrons thermiques.

L'extension de ce travail doit être recherchée de côté des métaux très réducteurs pour lesquels il est difficile d'élaborer des atmosphères non oxydantes. Nous pensons qu'il sera encore possible d'utiliser la méthode de l'électrode ponctuelle, à condition, cependant, que l'oxyde formé sur l'alliage ralentisse suffisamment la cinétique d'appauvrissement de l'alliage en constituant oxydable et de disposer d'un électrolyte solide utilisable aux très basses pressions partielles d'oxygène.

## References

1. I. GERASIMOV, A. A. VECHTER, ET V. A. GEIDERIKH, *Dokl. Akad. Nauk., SSSR, Fiz. Khim. Sek.* **122**, 834 (1958).
2. R. A. RAPP ET F. MAAK, *Acta Met.* **10**, 63 (1962).
3. A. A. VECHTER ET I. GERASIMOV, *SSSR, Zh. Fiz. Khim.* **37**, 490 (1963).
4. I. KATAYAMA, H. SHIMATANI, ET Z. KOZUKA, *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **37**, 509 (1973).
5. J. VRESTAL, K. STRANSKY, *Kovove Mater.* (Tchécoslovaquie), **11**, 203 (1973).
6. G. B. BARBI, *Ann. Chim.* **56**, 992 (1966).
7. W. B. PEARSON, "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys," Pergamon Press (1958).
8. J-P. RIEGERT, G. PETOT-ERVAS, C. PETOT, ET P. DESRE, *High Temperatures-High Pressures*, **2**, 695 (1970).
9. L. S. DARKEN, R. W. GURRY, "Physical Chemistry of Metals," McGraw-Hill, New York, (1953).
10. R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, ET K. K. KELLEY, "Selected Values of the Thermodynamics Properties of Binary Alloys," American Society for Metals, Ohio (1973).
11. JANAF Thermochemical Tables, *Nat. Stand. Ref. Data Serv.*, Nat. Bur. Stand., USA **37** (1971).
12. R. E. PAWEL ET E. E. STANSBURY, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 607 (1975).
13. L. ELFORD, F. MULLER ET O. KUBASCHEWSKI, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **73**, 601 (1969).
14. J. VRIJEN ET S. RADELAAR, Clustering in Cu-Ni alloys: a diffuse neutron scattering study, Communication Privée, Petten (Nederland), July 1977
15. J. VRIJEN, "A Diffuse Neutron Scattering Study of Clustering in Copper Nickel Alloys," Netherlands Energy Research Foundation, Petten, Thèse Université Utrecht (Nederland), Nov. 1977.