
Kurze Mitteilungen

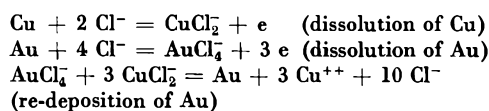
Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Comportement anodique d'alliages or-cuivre en solution aqueuse de NaCl*

Summary

The anodical behaviors of 50% Cu-Au alloys, having an ordered or disordered structure, were studied in aqueous solutions of chloride by means of different electrochemical methods.

The corrosion products were examined by electron microprobe analyser. The anodic corrosion of the alloys seems to proceed with a dissolution of gold and copper followed by re-deposition of gold on the surface of the electrode. The following mechanism is proposed:



* Communication présentée à l'Assemblée de la Société Suisse de Chimie du 14 octobre 1972 à Lucerne.

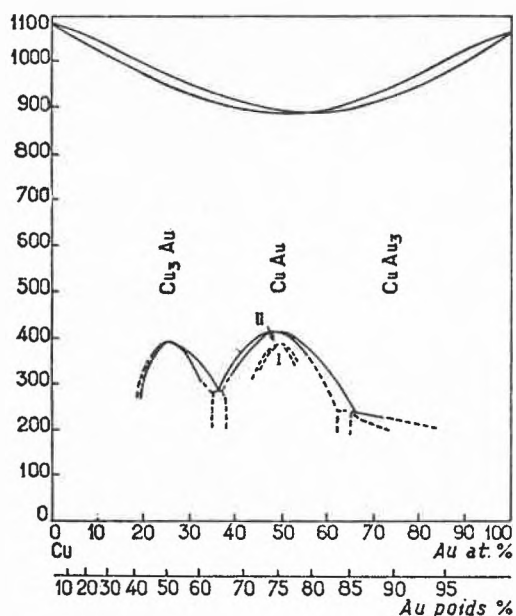
Introduction

Le système or-cuivre (figure 1) présente une solution solide continue au-dessus de 400°C. Au-dessous de cette température, on observe diverses phases ordonnées.

Les résultats exposés dans ce travail ne concernent que l'alliage à 50% atomique de chaque élément, soit AuCu, qui peut exister sous formes ordonnées I, ordonnée II et désordonnée.

Nous avons tenté de mettre en évidence une différence de comportement électrochimique entre les phases ordonnée I et désordonnée.

D'autre part, au moyen d'analyses à la microsonde électronique de la surface des alliages après traitement anodique, nous avons proposé un mécanisme de

Figure 1. Diagramme or-cuivre (selon¹)

dissolution rendant compte des phénomènes observés.

Partie expérimentale

Les alliages obtenus par fusion des éléments en atmosphère d'argon² ont subi les traitements thermiques suivants:

AuCu ordonné I: refroidi à $0,6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ après fusion, puis recuit à 100°C pendant 30 jours.

AuCu désordonné: trempé à l'eau glacée après recuit à 700°C pendant 5 heures.

Ces deux structures ont été vérifiées par diffraction des rayons X.

Les barreaux d'alliages d'un diamètre de 4 mm ont été ensuite enrobés dans une résine époxyde, puis polis.

Toutes les mesures électrochimiques ont été faites par rapport à une électrode de référence au calomel saturé, dans une solution aqueuse 0,6 M de NaCl thermostatée à 25°C . La contre électrode était en platine.

L'appareillage était constitué par un potentiostat Wenking 68 FR 0.5, un dispositif de balayage Wenking SMP 69 et un voltmètre Wenking PPT 70.

Les variations des tensions au repos au cours du temps ont été enregistrées sur un compensateur Servorac.

L'étude de la surface des alliages a été faite au moyen d'une microsonde électronique ARL, à angle d'émergence de $52,5^{\circ}$.

Résultats

La figure 2 représente l'évolution en fonction du temps de la tension au repos de divers échantillons.

Comme prévu, le cuivre a une tension d'électrode plus négative que l'or pur et que ses alliages. AuCu ordonné se comporte comme l'or pur. L'évolution de la tension au repos de AuCu désordonné est assez difficile à expliquer. Cet alliage se trouve dans un état métastable à 25°C ; il ne présente une tension constante qu'au bout de deux jours environ. Cette évolution ne correspond pas, comme on pouvait le penser tout d'abord, à une

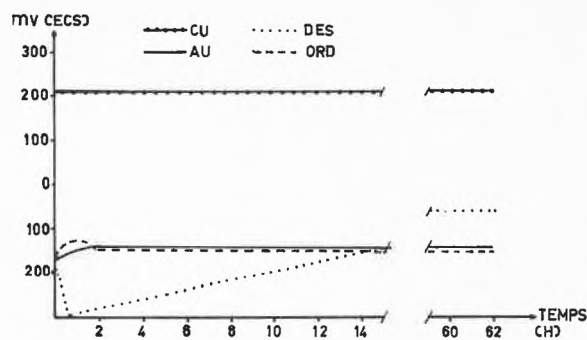


Figure 2. Tensions au repos en fonction du temps

tendance à s'ordonner pour atteindre la structure la plus stable thermodynamiquement; en effet, une étude par diffraction des rayons X a montré qu'un tel alliage conserve pendant un laps de temps bien supérieur à 60 heures sa structure désordonnée à la température ordinaire³. La tension au repos se stabilise à 60 mV, c'est-à-dire à une valeur de 80 mV plus négative que celle de l'alliage ordonné, ce qui est logique et en accord avec les résultats de KLOCHKO et coll.⁴

La figure 3 représente les courbes potentiostatiques de polarisation anodique obtenues en imposant des sauts de 50 mV par min.

D'une manière générale, les courbes des alliages AuCu ont la même allure que celle de l'or pur. Vers 0,8 V, on

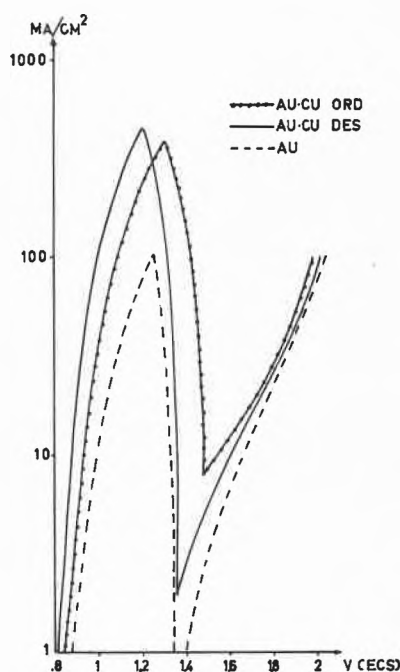


Figure 3. Courbes potentiostatiques de polarisation anodique

¹ P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome XX, p. 823, Masson, 1963.

² H. LÜTHY, C. ISLER et P. TISSOT, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2194.

³ H. LÜTHY, thèse, Faculté des Sciences, Genève 1972.

⁴ M. A. KLOCHKO et V. K. NIKITA, *J. Inorg. Chem. (URSS)* II (1957) 2598.

observe une forte augmentation de la densité de courant, ce qui correspond au début de la dissolution anodique. Les courbes passent par un maximum, puis redescendent rapidement à une densité de courant plus faible. Puis la densité de courant croît de nouveau avec l'augmentation de la tension, en formant approximativement deux segments de droite séparés par une inflexion. Le premier segment correspond au dégagement de Cl_2 le second au dégagement simultané de O_2 et Cl_2 . Dans ce domaine de potentiel, la dissolution des alliages est presque nulle⁵.

Les tensions de rupture données dans le tableau I correspondent à un courant de corrosion de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, l'extrapolation des courbes de polarisation pour $I = 0$ étant assez imprécise.

Tableau I. Tension de rupture (en mV [ECS])

Au	836 ± 5
AuCu ordonné I	767 ± 5
AuCu désordonné	780 ± 5

La valeur la plus positive est celle de l'or, puis celle de l'alliage désordonné et enfin celle de l'alliage ordonné. Cette suite est en accord avec les résultats de HASHIMOTO⁵, mais en contradiction avec la thermodynamique, la structure stable étant à 25°C AuCu ordonné I (fig. 1).

Au cours de la dissolution des alliages, la solution se colore en jaune à cause de la formation de complexes d'or avec les ions Cl^- . De plus, la surface de l'échantillon se recouvre d'un dépôt d'or, particulièrement visible dans le cas de la dissolution de l'or pur.

Après un traitement anodique de 30 minutes à une densité de courant constante de 100 mA cm^{-2} , nous avons analysé au moyen de la microsonde électronique une coupe de l'alliage perpendiculaire à sa surface, sur une profondeur d'une vingtaine de microns. De l'intérieur vers l'extérieur, nous distinguons trois zones :

- l'alliage non attaqué
- une couche interne compacte
- une couche externe poreuse

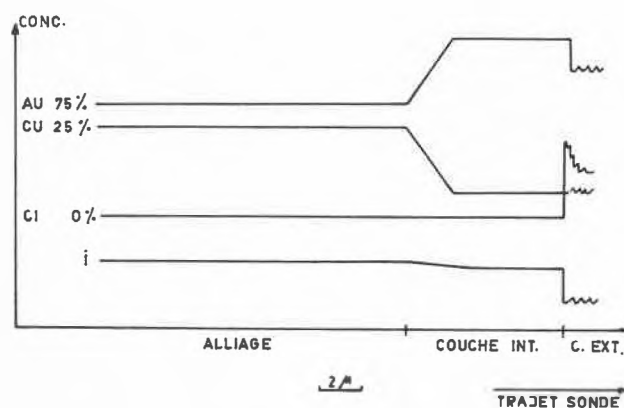


Figure 4. Profil de concentration et courant d'échantillon (i)

La figure 4 donne le profil de concentration des éléments, ainsi que le courant d'échantillon mesuré lors du balayage du faisceau d'électrons.

Il ressort d'abord de ces profils que l'alliage est bien homogène (a). Dans la couche interne (b) la concentration du Cu passe de 25% à $< 2\%$ en poids et celle de l'or s'approche de 100%.

La couche externe (c) donne des spectres flous à cause de sa porosité. Elle est formée principalement d'or, de traces de cuivre et de chlore, celui-ci pouvant être lié aux deux autres éléments ou à l'un des deux.

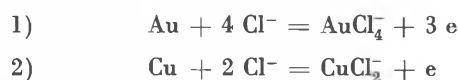
Discussion

Le comportement anodique des alliages ordonné et désordonné est assez semblable. Cependant, nous observons immédiatement une tension au repos stable dans le cas de l'alliage ordonné, mais pas dans celui de l'alliage désordonné (fig. 2). Nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante à ce phénomène.

En ce qui concerne les tensions de rupture des deux formes de AuCu étudiés, le facteur temps semble jouer le rôle primordial dans ce phénomène; en effet, HASHIMOTO a mesuré une différence de 90 mV entre les tensions de rupture des alliages ordonnés et désordonnés pour une vitesse de balayage de $0,666 \text{ V min}^{-1}$, et nous de 10 mV pour une vitesse de balayage de 50 mV min^{-1} . Il semble donc qu'il serait possible avec un balayage plus lent d'obtenir une valeur de tension de rupture plus négative pour l'alliage désordonné que pour l'alliage ordonné, conformément aux prévisions de la thermodynamique. L'évolution des tensions au repos (fig. 2) semble également justifier cette hypothèse.

L'étude de la dissolution anodique d'alliages d'or a fait l'objet de quelques travaux, principalement en milieu sulfurique dans lequel on n'observe pas de dissolution de l'or. Dans notre cas, il faut tenir compte de la présence des ions Cl^- qui forment avec ce métal des complexes solubles. Lors du traitement anodique de Au dans NaCl 0,6 M sous une tension de 1 V environ, nous observons la précipitation d'or pur au voisinage immédiat de l'anode. Cet or forme en général une pellicule compacte qui adhère à la surface de l'alliage, comme cela apparaît dans la fig. 4; dans certaines conditions, il se dépose sous forme de poudre au fond de la cuve d'électrolyse. Nous observons de plus une coloration jaune de la solution, due à la présence de complexes d'or. Dans le cas des alliages AuCu, nous observons une dissolution des deux éléments.

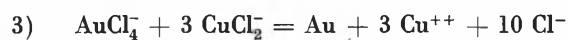
Nous proposons le mécanisme de dissolution de l'alliage suivant: l'or et le cuivre sont oxydés simultanément selon



⁵ K. HASHIMOTO, T. GOTO, W. SNETAKI et S. SHIMODAIRA, *Trans. J.I.M.* 6 (1965) 107.

Le potentiel de ces deux réactions est de 0,75 V (v ECS) et - 0,05 V (v ECS) respectivement, alors que la tension de dissolution mesurée est de 0,8 V environ.

L'or redéposé au voisinage immédiat de la surface de l'alliage pourrait provenir de la réaction 3) qui est la plus probable dans ces conditions :



Nous ne pensons pas que la couche d'or ainsi formée puisse constituer une barrière de diffusion gênant la dissolution du cuivre, étant donné que lors d'électrolyse à potentiel constant, il s'établit une densité de courant de dissolution constante, indépendante de l'épaisseur de cette pellicule. L'électrolyte est donc en contact direct avec la surface de l'alliage, au sein duquel il pourrait se former une couche de quelques angströms très pauvre

en cuivre, de telle sorte que la tension de la réaction 2) atteigne une valeur plus positive, voisine de 0,8 V.

L'étape déterminante de vitesse de la dissolution serait la diffusion du cuivre à travers cette couche superficielle riche en or.

En ce qui concerne la couche externe, qui contient de l'or, un peu de cuivre et de chlore et des traces d'oxygène (fig. 4; l'oxygène ne figure pas sur les spectrogrammes), tout laisse à penser que l'or se trouve sous forme métallique, et le cuivre sans forme de chlorure et d'oxyde. En effet, la tension très positive de la dissolution anodique exclut la possibilité d'avoir du cuivre métallique dans la couche externe.

P. TISSOT, H. LÜTHY et R. MONNIER

Laboratoire de Chimie
et Electrochimie Appliquées de l'Université de Genève,
CH-1211 Genève 4