

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار ثليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUCAT  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



*Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : Chimie**

**Option : chimie inorganique appliquée**

**Par :**

**ATTIA Hocine**

**BOUTARFAYA Alla Eddine**

**THÈME**

---

**Etude du Comportement électrochimique du titane dans  
différents milieux corrosifs**

---

*Soutenu le 27/09/2020 devant :*

**Mr. Saidat Boubakeur**

*Prof.*

*Président*

**Mr. Sebiane Soufiane**

*MAA*

*Examineur*

**Mr. Doulache Merzak**

*MCA*

*Encadreur*

*Année universitaire : 2019 – 2020*

## Remerciement

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche à l'université de Ammar Telidji de Laghouat.

En préambule de ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mr. **M. Doulache**, pour ses précieux conseils et son aide durant toute la période du travail.

Je tiens aussi à remercier fortement **Mr. A. Hamdi** pour ses conseils et ses orientations.

Nous remercions également les membres du jury **Mr. B. Saidat et Mr. S. Sebiane** d'avoir rapporté ce travail, et de l'avoir examiné.

A tous les enseignants qui nous ont accompagné tout au long de nos cursus scolaires et universitaires jusqu'au jour d'aujourd'hui.

J'adresse nous adressons mes sincères remerciements à nos collègue **CHENGUITI Fatima Zahra** et **BOUAKKAZ Hicham** qui nous ont encouragée et soutenue dès les débuts de ce travail.

Nos remerciements les plus vifs à toutes les personnes qui auront contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire, et qui ne trouvent pas leurs noms sur cette page

## Table des matières

<b>Introduction générale :</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Recherche bibliographique</b>	
<b>Recherche bibliographique</b> .....	<b>2</b>
<b>I.1. Passivation des métaux</b> .....	<b>2</b>
I .1.1. Définition .....	2
I .1.2. Importance de la passivité.....	2
I .1.3. Etude potentiodynamique de la passivation.....	2
I.1. 4. Passivité imposée et passivité spontané.....	3
I .1. 5. Dépassivation anodique .....	4
I .1. 6. Croissance des films passifs.....	4
<b>I.2. Propriétés physico-chimiques du titane</b> .....	<b>5</b>
<b>I.3. Nature de la surface du titane</b> .....	<b>6</b>
<b>I.4. Passivité du titane en milieu acide</b> .....	<b>6</b>
<b>I.5. Comportement électrochimique du titane en milieu aqueux</b> .....	<b>6</b>
<b>I.6. Diagramme de Pourbaix du système titane-eau</b> .....	<b>7</b>
<b>CHAPITRE II :Techniques et conditions expérimentales</b>	
<b>Procédure expérimentale.....</b>	<b>9</b>
<b>II.1. Matériel utilisé.....</b>	<b>9</b>
II.1.1. Chaînes électrochimiques de mesure.....	9
II.1.2. Cellule de mesure .....	9
II.1.3. Montage à trois électrodes .....	9
II.1.3. 1. Electrode de référence.....	10
II.1.3. 2. Electrode auxiliaire .....	10
II.1.3. 3. Electrode de travail .....	11
<b>II.2. Solutions des milieux corrosifs.....</b>	<b>12</b>

<b>II. 3. Conditions expérimentales</b> .....	<b>12</b>
II.3.1. Mesure du potentiel libre $E_{\ell}$ .....	12
II.3.2. Conditions de la polarisation .....	12
<b>II.4.Méthodes d'études électrochimiques</b> .....	<b>12</b>
II.4.1. Polarisation potentiodynamique .....	12
II.4.2. Mesure du potentiel libre .....	13
<b>CHAPITRE III :Résultats et discussion</b>	
<b>Introduction :</b> .....	<b>15</b>
<b>III.1.Comportement électrochimique du titane dans différents milieux :</b> .....	<b>15</b>
III.1. 1. Évolution du potentiel libre :.....	15
III.1.2. Polarisation potentiodynamique .....	16
<b>III.2. Comportement cathodique du titane:</b> .....	<b>17</b>
<b>III.3. Comportement anodique du titane est composé de quatre parties:</b> .....	<b>18</b>
<b>III.4. Détermination des paramètres thermodynamiques :</b> .....	<b>18</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>20</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>22</b>

## Table des Figures

Figure (1) : Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable .....	3
Figure (2) : influence de la réaction partielle cathodique sur le potentiel de corrosion : (a) environnement peu oxydant, $E_{cor} < E_p$ ; (b) environnement oxydant, $E_{cor} > E_p$ .....	3
Figure (3) : représentation schématique de la croissance du film passif .....	5
Figure (4) : Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25 °C ; les oxydes Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et TiO <sub>2</sub> à l'état anhydre [12].....	7
Figure (5) : Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25 °C ; les oxydes Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et TiO <sub>2</sub> à l'état hydraté [12].....	7
Figure (6) : Domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du titane, à 25 °C. (Passivation par l'oxyde anhydre TiO <sub>2</sub> ) [12].....	8
Figure (7) : Domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du titane, à 25 °C. (Passivation par l'oxyde hydraté TiO <sub>2</sub> ..H <sub>2</sub> O) [12]. .....	8
Figure (8) : Photographie des chaînes électrochimiques potentiostatradiometr- copenhgen PGP201 .....	9
Figure (9) : principe du montage à trois électrodes.....	10
Figure (10): Schéma de l'électrode de travail.....	11
Figure (11) Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte.....	13
Figure (12): Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion .....	14
Figure (13) : évolution du potentiel libre du titane immergé dans différents milieux corrosifs.....	16
Figure (14) : Courbes de polarisation potentiodynamique du titane immergé dans différents milieux corrosifs.....	17

## Liste des tableaux

<b>Tableau (1) : caractéristiques du titane. ....</b>	<b>5</b>
<b>Tableau (2) : Caractéristiques des produits chimiques utilisés. ....</b>	<b>12</b>
<b>Tableau (3): Potentiel libre du titane immergé dans différents milieux corrosifs .....</b>	<b>16</b>
<b>Tableau(4) : Paramètres électrochimiques du titane immergé dans différents milieux corrosifs.....</b>	<b>19</b>

## Liste d'Abréviations

***Ep*** : potentiel de passivation

***ip*** : Courant de passivation

***Etr*** : potentiel thermodynamique

***icor*** : Courant de corrosion

***Ecor*** : potentiel de corrosion

**ET** : électrodes de travail

**ER** : électrodes référence

**CE** : électrodes auxiliaire

**ECS** : électrode au calomel saturée

**Rs** : Résistance de l'électrolyte

**EL** : potentiel libre

**V** : vitesse de balayage en  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

**$\alpha_a$**  : coefficients de transfert de charges anodique

**$\alpha_c$**  : coefficients de transfert de charges cathodique

**$\beta_a$**  : Pente anodique de Tafel

**$\beta_c$**  : Pente cathodique de Tafel

**R** : Constante des gaz parfaits

**T** : Température absolue en  $\text{K}^\circ$

**F** : Constant de faraday

**n** : Nombre de mole

**Introduction**

**Générale**

## Introduction générale :

Les métaux valves, habituellement protégés contre le milieu corrosif par le développement spontané d'une mince couche d'oxyde superficielle, peuvent former des films anodiques par différents procédés[1]. Ces films qui sont semi-conducteur ou isolant peuvent atteindre une épaisseur nanométrique considérable (20-400nm) quand ils sont formés par traitement anodique[2]. Le titane et ses alliages sont utilisés dans les industries aérospatiales, aéronautiques et navales[3]. D'autre part, les oxydes de titane peuvent être employés dans l'industrie électronique (condensateurs, résistances, diodes), dans la protection contre la corrosion, dans l'industrie cosmétique, dans le domaine médical et dentaire[4].

Différents oxydes ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ) peuvent rentrer dans la composition du film anodique,  $\text{TiO}_2$  étant le plus stable [5]. Les films natifs formés sur le titane et ses alliages sont d'épaisseur nanométrique (typiquement  $<5\text{nm}$ ); ils sont qualifiés de passifs lorsqu'ils assurent une diminution significative de la vitesse de corrosion[6]. Ces films natifs étant très minces, leur résistance naturelle à la corrosion peut diminuer si des défauts apparaissent accidentellement en leur surface.

Le but de ce mémoire de Master est d'étudier le comportement électrochimique du titane dans différents milieux corrosifs. Pour mieux interpréter les courbes de polarisation potentiodynamique du titane immergé dans les milieux corrosifs, nous les avons superposées au diagramme E-pH du système  $\text{Ti-H}_2\text{O}$  à température ambiante.

Ce mémoire est rédigé en trois chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique ; il est réservé aux notions théoriques des phénomènes de passivation et les mécanismes de formation des films passifs.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du montage électrochimique des différentes techniques utilisées et les conditions expérimentales.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et à leur discussion

Une conclusion générale et les références bibliographiques closent le mémoire.

# **Chapitre I**

## **Recherche bibliographique**

## I.1. Passivation des métaux

### I.1.1. Définition

Un des moyens de lutte contre la corrosion est la passivation ; la passivation peut être réalisée par voie chimique ou par voie électrochimique ; elle peut être provoquée ou spontanée. La réaction de passivation confère au métal un état passif [7].

### I.1.2. Importance de la passivité

Le film passif sépare le matériau du milieu corrosif.

On distingue deux types de passivité :

- La passivité de type "tantale" qui correspond en général, aux métaux des groupes 3A, 4B et 5B de la classification de Mendeleïev. Dans ce type de passivité on rencontre, en particulier, l'aluminium, le titane, le zirconium, le niobium et naturellement le tantale.
- La passivité de type "Fer" concerne les métaux des groupes 6B, 7B et 8B comme le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel ainsi que leurs nombreux alliages (aciers inoxydables).

### I.1.3. Etude potentiel dynamique de la passivation

La figure (1) rassemble schématiquement les caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable. La courbe de polarisation d'un métal passivable comporte trois domaines de potentiel [8] :

- **Domaine actif** : Dans ce domaine, le métal se trouve dans un état actif et se corrode sous forme d'ions  $M^{n+}$  ; au cours du processus de corrosion, l'intensité du courant croît avec le potentiel jusqu'à atteindre une valeur maximale appelée courant critique ; le potentiel correspondant au courant critique est appelé potentiel de passivation ( $E_p$ ). Au-delà de  $E_p$ , un film passif se forme rapidement et l'intensité du courant subit une brutale diminution jusqu'à  $i_p$ .
- **Domaine passif ( $E > E_p$ )** : le métal est recouvert d'une couche protectrice et l'intensité du courant conserve la valeur  $i_p$ .

- **Domaine transpassif** : l'état passif cesse à partir du potentiel  $E_{tr}$  et l'intensité du courant croît de nouveau. Dans certains cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation.

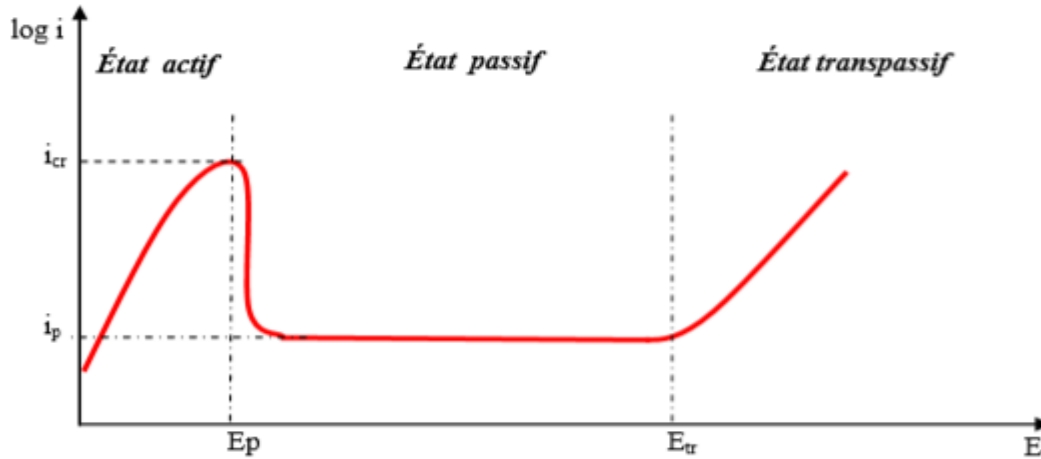


Figure (1) : Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable [8].

#### I.1. 4. Passivité imposée et passivité spontanée

La théorie des électrodes mixtes permet de comprendre que ces deux modes de passivation ne diffèrent pas fondamentalement. La figure (2) présente le diagramme d'Evans d'un métal passivable, exposé à un environnement peu oxydant (a) et un environnement oxydant (b).

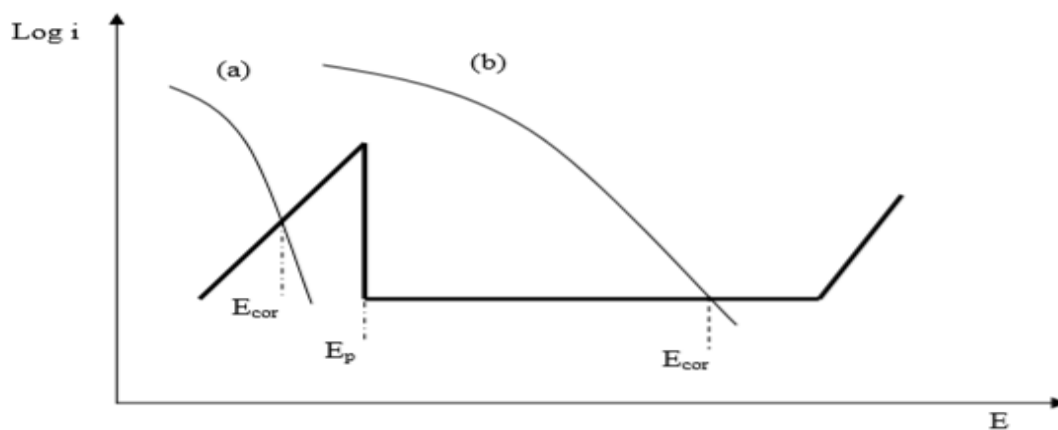


Figure (2) : influence de la réaction partielle cathodique sur le potentiel de corrosion : (a) environnement peu oxydant,  $E_{cor} < E_p$  ; (b) environnement oxydant,  $E_{cor} > E_p$ .

Dans un milieu peu oxydant (a), le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif, ( $E_{cor} < E_p$ ). Pour passer le métal, il faut lui imposer un potentiel anodique  $E > E_p$ , ce mode de passivation est appelé passivation imposée ou passivation anodique.

Dans un milieu oxydant (b), l'oxydant provoque une passivation spontanée, ou passivation chimique du métal, dès que ce dernier est immergé dans l'électrolyte. Le potentiel de corrosion se situe alors dans le domaine passif :  $E_p < E_{cor} < E_{tr}$  [7]

### I.1.5. Dépassivation anodique

Au potentiel de transpassivation, les propriétés du film passif changent et la vitesse de dissolution augmente. Ce comportement, appelé dépassivation anodique, résulte d'une oxydation du film passif ou d'interactions spécifiques avec certains anions. Dans le domaine de potentiel transpassif, le métal peut se dissoudre selon trois types de réaction [8]:

- Dissolution uniforme par oxydation du film passif,
- Dissolution par piqûres en présence d'anions agressifs,
- Dissolution à grande vitesse au-delà du potentiel de dégagement d'oxygène

### I.1.6. Croissance des films passifs

La figure (3) résume les réactions qui contribuent à la croissance des films passifs :

A l'interface métal / oxyde, les atomes métalliques s'oxydent en cations  $M^{n+}$  et libèrent  $n$  électrons selon la réaction anodique :



A l'interface oxyde/ solution, l'oxygène se réduit en  $O_2^-$  en acceptant deux électrons selon la réaction suivante :



Ces électrons doivent donc traverser l'oxyde pour réagir avec l'oxygène. De plus, les cations  $M^{n+}$  se déplacent vers la surface extérieure du film, tandis que les anions  $O_2^-$  migrent vers l'intérieur. Le plus lent de ces processus détermine la vitesse de croissance.

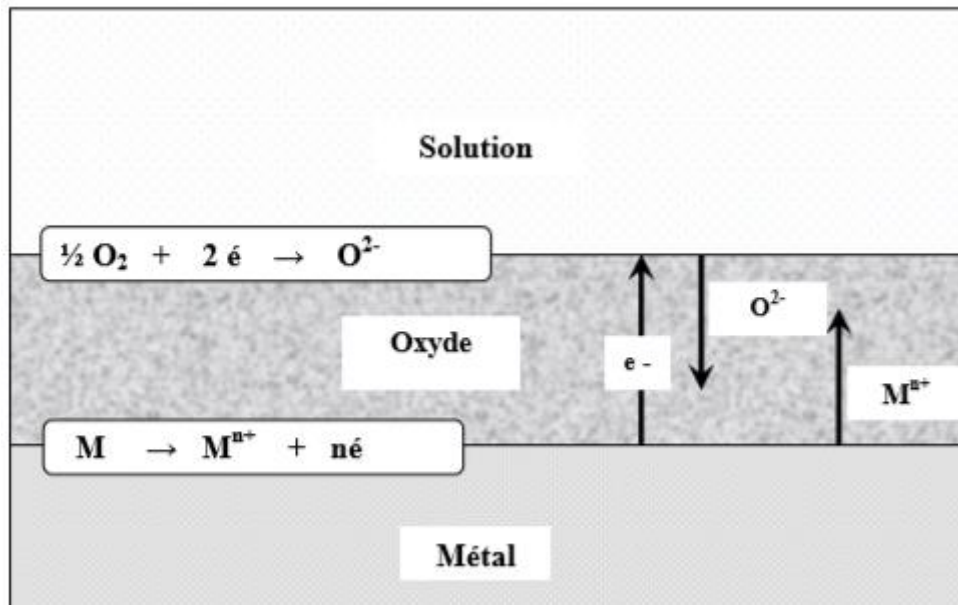


Figure (3) : représentation schématique de la croissance du film passif

## I.2. Propriétés physico-chimiques du titane

Le titane est découvert en 1791 par W. Gregor. Le tableau (1) regroupe les caractéristiques importantes du titane.

Tableau (1) : caractéristiques du titane. [9].

Caractéristiques	Valeurs
Couleur	Argentée
Masse atomique	47.867
Gravité spécifique	4.54 à 20°C
Point de fusion	1668°C
Point d'ébullition	3287°C
Valence	0.2.3.4.6
Nombre atomique	22
Forme (T<882°C)	Hexagonal compact ( $\alpha$ )
Forme (T>882°C)	cube centré ( $\beta$ )
Résistivité électrique	39.10-8 $\Omega.m$ à 20°C
Masse volumique	4.51 gcm-3 à 25°C

### I.3. Nature de la surface du titane

Le titane est un métal extrêmement réactif ( $E^\circ \text{Ti}^{2+} / \text{Ti} = -1,630 \text{ V}$ ). Dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium ( $E^\circ \text{Al}^{3+} / \text{Al} = -1,662 \text{ V}$ ), entre le magnésium ( $E^\circ \text{Mg}^{2+} / \text{Mg} = -2,372 \text{ V}$ ) et le zinc ( $E^\circ \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = -0,7618 \text{ V}$ ). Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement en dessous de ce dernier. Sa grande réactivité lui confère l'aptitude à se passiver facilement, par formation d'un film protecteur de dioxyde de titane **TiO<sub>2</sub>**. Cette passivation donne au titane des propriétés mécaniques remarquables et une résistance exceptionnelle à la corrosion dans de nombreux environnements agressifs et dans les fluides biologiques [10]

### I.4. Passivité du titane en milieu acide

Le titane se passive rapidement dans des solutions aqueuses aérées telles que les acides dilués. Sa passivation anodique se manifeste également dans **HCl**, **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** et certains autres acides. Si l'on expose pendant une ou plusieurs heures, sous tension ou à l'abandon dans **HNO<sub>3</sub>** fumant contenant 2.5 à 28% de **NO<sub>2</sub>** (agent passivant) et moins de 1.25% d'eau, il se forme à la surface du métal une substance noire (contenant 97.5% de titane) [11]

### I.5. Comportement électrochimique du titane en milieu aqueux

Le comportement électrochimique du titane dans les solutions aqueuses se situe entre celui des véritables métaux valves (par exemple, Zr, Nb, Ta) et celui des métaux actif-passifs (par exemple, Fe, Co, Ni, Cr). En particulier, la formation de son film d'oxyde ressemble à celle des métaux valves, tandis que sa corrosion ressemble à la corrosion des métaux actifs passifs. Kelly a noté que, dans les solutions aqueuses, le titane montre quatre types différents de comportement [3]:

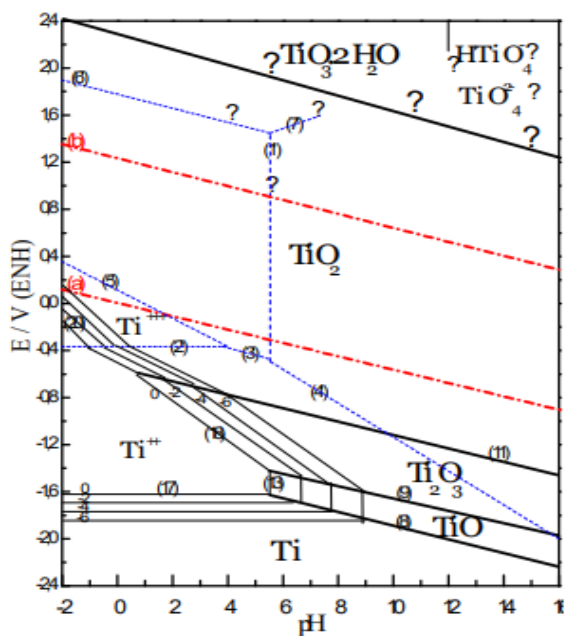
- 1) comportement actif : un état dans lequel le métal peut être oxydé à un taux relativement élevé, formant des ions de Ti (III) en solution.
- 2) comportement passif : un état dans lequel le métal est couvert par un film d'oxyde de titane et peut être oxydé seulement très lentement, ayant comme résultat la production des ions de Ti(IV) en solution ou l'épaississement du film.
- 3) comportement actif-passif : un état transitoire entre les états actif et passif dans lequel l'oxydation du métal est légèrement empêchée par l'état incomplet de passivation du surface.

4) évolution d'hydrogène : un comportement cathodique qui se produit en même temps que la corrosion du titane ou quand le titane est polarisé aux potentiels suffisamment bas, soit par un courant extérieur ou par le contact électrique avec un autre métal activement corrodable (couplage galvanique)

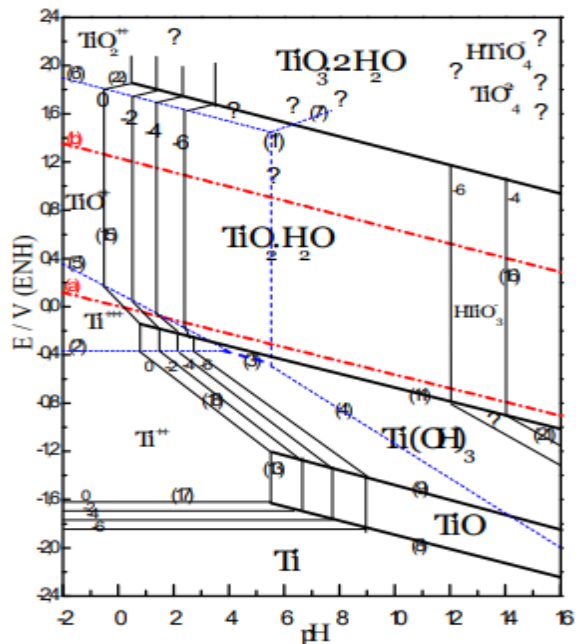
### I.6. Diagramme de Pourbaix du système titane-eau

M. Pourbaix a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal **M** dans l'eau peut être prévu à l'aide du tracé des droites d'équilibre thermodynamique des couples oxydant/réducteur et acide/base du système **M/H<sub>2</sub>O**. L'ensemble de ces droites constitue le diagramme de Pourbaix E-pH [12]. Les diagrammes E-pH permettent d'établir, du point de vue thermodynamique, les domaines les plus probables de pH, de potentiel et de concentration en ions métalliques, correspondant aux différents comportements électrochimiques du métal considéré.

Deux diagrammes d'équilibres potentiel-pH du système titane-eau ont été tracés. A la figure (7), on a considéré notamment les oxydes Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> à l'état anhydre ; à la figure (8) on a considéré ces oxydes à l'état hydraté.



**Figure (4) :** Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25 °C ; les oxydes Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> à l'état anhydre [12].



**Figure (5) :** Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25 °C ; les oxydes Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> à l'état hydraté [12].

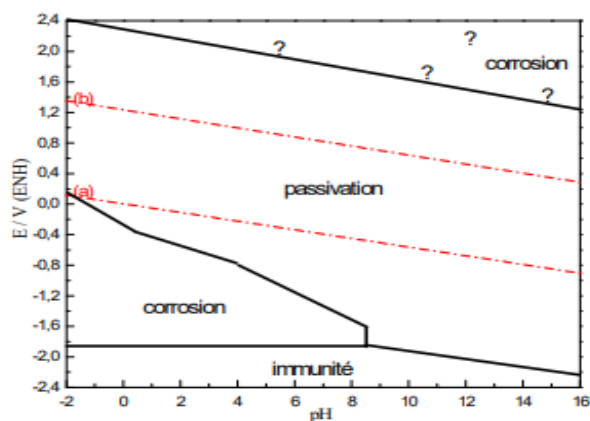
Ces diagrammes montrent que :

- Le titane est un métal réactif car son domaine de stabilité thermodynamique est situé au-dessous de celui de l'eau.
- Le titane se recouvre, au contact de l'air, d'une couche d'oxyde protectrice : le titane est passivable. Cependant, cette passivation dépend de l'état anhydre ou hydraté de l'oxyde formé sur le titane. Comme le montre la figure (8), le  $TiO_2.H_2O$  est sensiblement soluble dans les solutions fortement acides et dans les solutions fortement alcalines; par contre, comme l'exprime la figure (7), le  $TiO_2$  anhydre, est pratiquement insoluble dans les milieux acides et alcalins.

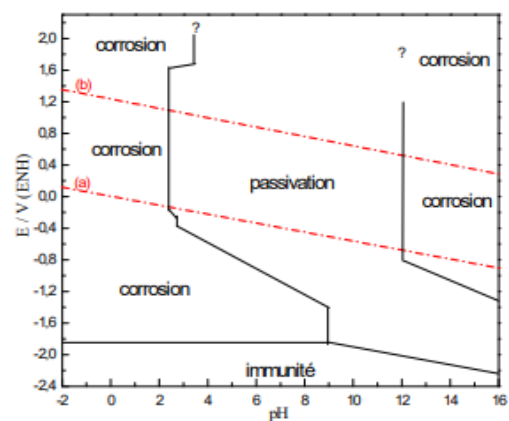
Les figures (9) et (10) représentent les circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du titane, à 25 ° C. Ces figures diffèrent notamment par le fait que l'oxyde de titane tétravalent considéré à la figure (10) est l'oxyde hydraté  $TiO_2.H_2O$ , alors que à la figure (9) on a considéré l'oxyde anhydre  $TiO_2$ . Il ressort de ces diagrammes que ;

Pour la figure (9) : Le titane, est très résistant à la corrosion grâce à la couche d'oxyde anhydre  $TiO_2$  dont le domaine de stabilité thermodynamique est beaucoup plus étendu.

Pour la figure (10) : le titane, est très sensible à la corrosion dans les milieux fortement acides et alcalins.



**Figure (6) :** Domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du titane, à 25 °C. (Passivation par l'oxyde anhydre  $TiO_2$ ) [12].



**Figure (7) :** Domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du titane, à 25 °C. (Passivation par l'oxyde hydraté  $TiO_2.H_2O$ ) [12].

**Chapitre II**  
**Procédure**  
**expérimentale**

## II.1. Matériel utilisé

### II.1.1. Chaînes électrochimiques de mesure

Les mesures électrochimiques ont été effectuées au moyen d'un ensemble Voltalab Radiometer Analytical, constitué d'un potentiostat PGP201 piloté par le logiciel Volta Master4.0 (figure 8).



**Figure (8) :** Photographie des chaînes électrochimiques potentiostat radiometer copenhagen PGP201

### II.1.2. Cellule de mesure

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule en verre, de forme cylindrique, d'une contenance de 250 mL; elle est surmontée d'un couvercle rodé, lui assurant une bonne étanchéité ; ce dernier est percé de trois orifices rodés permettant le passage, en position fixe et reproductible, des électrodes de travail ET, de référence ER et auxiliaire ou contre électrode CE .

### II.1.3. Montage à trois électrodes

Il est constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une électrode auxiliaire. Ces trois électrodes sont raccordées au reste du circuit électrique par deux boucles électriques :

- Une première boucle, constituée par l'électrode de travail, l'électrode de référence, la solution qui les sépare et un millivoltmètre de grande impédance d'entrée, permettant de mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à celui de l'électrode de

référence. En effet, la grande impédance d'entrée du millivoltmètre minimise l'intensité du courant circulant dans cette maille; de surcroît, l'extrémité inférieure de l'électrode de référence peut être munie d'un capillaire dit de Haber-Luggin de manière à minimiser la distance entre les deux électrodes et rendre ainsi la résistance  $R_s$

- de la solution négligeable. Avec ces deux précautions, la chute ohmique  $R_s I$  est réduite à sa plus faible valeur.
- Une deuxième boucle, constituée de l'électrode de travail, de la contre électrode, de la solution qui les sépare et d'un milliampèremètre à faible résistance interne, permet de mesurer l'intensité du courant traversant l'électrode de travail.

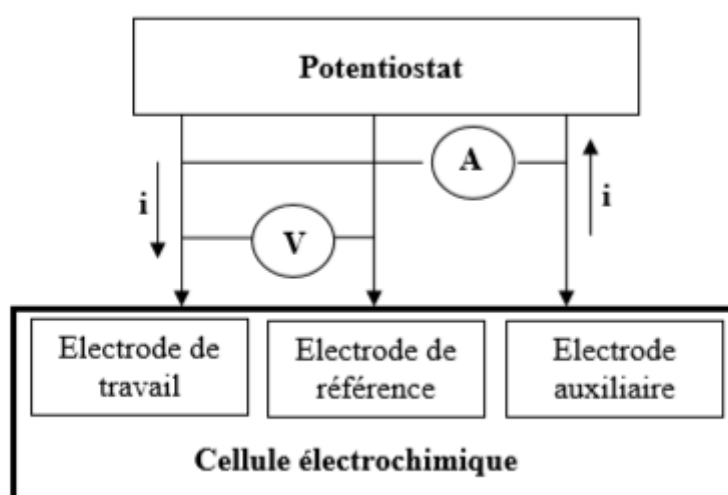


Figure : (9) : principe du montage à trois électrodes

### II.1.3. 1. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS),  $\text{Hg (l) /Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s) /Cl}^- \text{(aq)}$  de type XR110, de marque Radiometer

### II.1.3. 2. Electrode auxiliaire

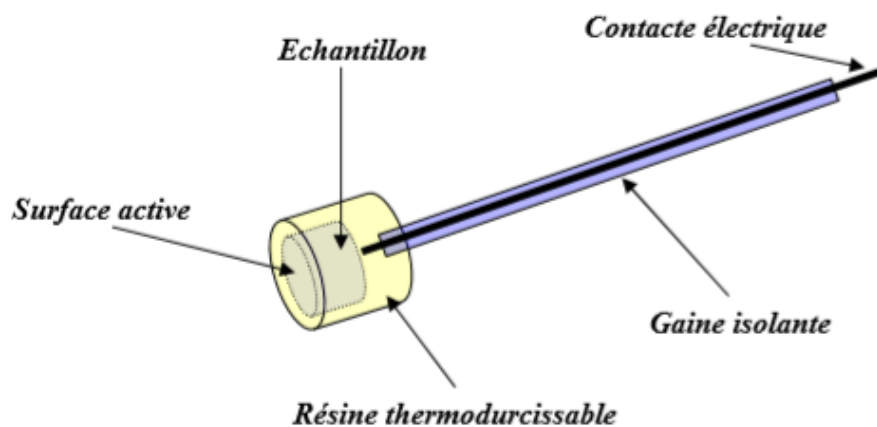
L'électrode auxiliaire ou la contre électrode utilisée est une plaque en platine de forme carrée de 8mm de côté, type XM 120, de marque Radiometer Analytical

### II.1.3. 3. Electrode de travail

Le matériau étudié est le titane pur ( $0.28\text{cm}^2$ ) d'une pureté de 99.99% (Aldrich)

#### a) Mise en forme de l'électrode de travail

Le contact électrique entre l'interface métal/solution et le potentiostat est assuré par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre, recouvert d'une gaine isolante, à la face arrière de l'échantillon ; ce dernier est ensuite enrobé dans une résine à froid, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. (Fig.10)



**Figure (10):** Schéma de l'électrode de travail.

#### b) Préparation de l'état de surface des échantillons

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un polissage mécanique de sa surface à l'aide d'une polisseuse de marque Presi de type Mecapol 2B, avec du papier abrasif de granulométrie 1200 sous un filet d'eau. Après polissage, l'échantillon est rincé à l'eau distillée avant chaque essai

## II.2. Solutions des milieux corrosifs

Le matériau (Ti) est polarisé potentiodynamiquement dans des solutions aqueuses de HCl, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N (Tableau 2).

**Tableau (2) :** Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produits	Masse molaire g/mol	Densité	Pureté (%)
NaOH	40.00	/	99% (Fluka)
HCl	36.46	1.18	37% (Fluka)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	1.84	98% (Sigma)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	/	100% (Sigma)

## II. 3. Conditions expérimentales

### II.3.1. Mesure du potentiel libre E<sub>l</sub>

Le tracé des courbes de voltampérométrie nécessite la connaissance du potentiel libre; ce dernier permet de fixer le domaine de balayage de potentiel. Le temps d'immersion de l'électrode dans le milieu corrosif a été fixé à une demi-heure, temps suffisant pour atteindre l'état stationnaire, dans la plupart des cas.

### II.3.2. Conditions de la polarisation

Après une immersion de 30 mn, l'électrode est polarisée potentiodynamiquement, à une vitesse de 5 mV/s, dans l'intervalle de potentiel allant de -500 mV à 2000mV. Pour chaque polarisation, trois essais au moins ont été effectués. Une courbe moyenne a été tracée pour chaque expérience. Tous les essais ont été effectués à une température ambiante °C.

## II.4.Méthodes d'études électrochimiques

### II.4.1. Polarisation potentiodynamique

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution se trouvant dans un état stationnaire une rampe de potentiel et d'enregistrer la caractéristique  $\log(i)=f(E)$  ; cette dernière renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif.

La réaction électrochimique d'une interface métal /solution est régie par la polarisation  $\pi$  qui lui est appliquée. La densité du courant faradique généré à l'interface électrode/électrolyte est représentée par une courbe  $i = f(\eta)$ , ou  $\log i = f(\eta)$ . Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par une cinétique d'activation suivent la loi de Bütler-Völmer.

$$i = i_{cor} \left[ e^{\frac{\alpha_a n_a F \eta}{RT}} - e^{\frac{-\beta_c n_c F \eta}{RT}} \right] \quad (3)$$

Où  $i_{cor}$  est la densité du courant de corrosion,  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$ , les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique,  $\pi$ , la polarisation de l'électrode.

Le tracé en coordonnées semi-logarithmique laisse apparaître, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel (figure 11). Les pentes de ces deux droites, ou coefficients de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , et la densité du courant de corrosion sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal, à l'état stationnaire [13].

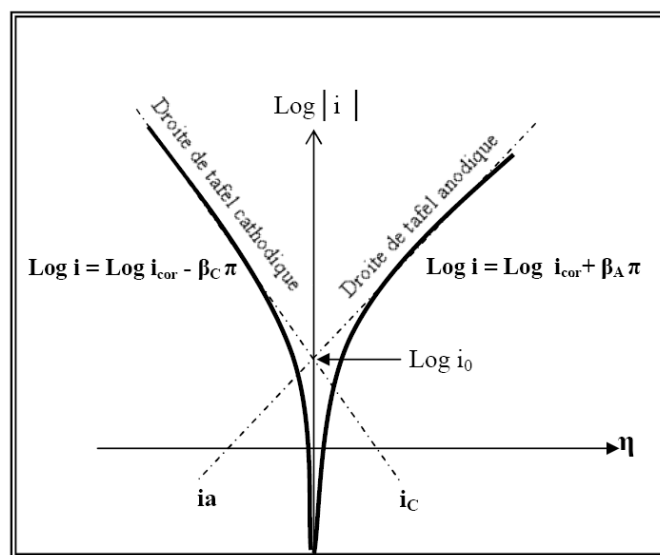
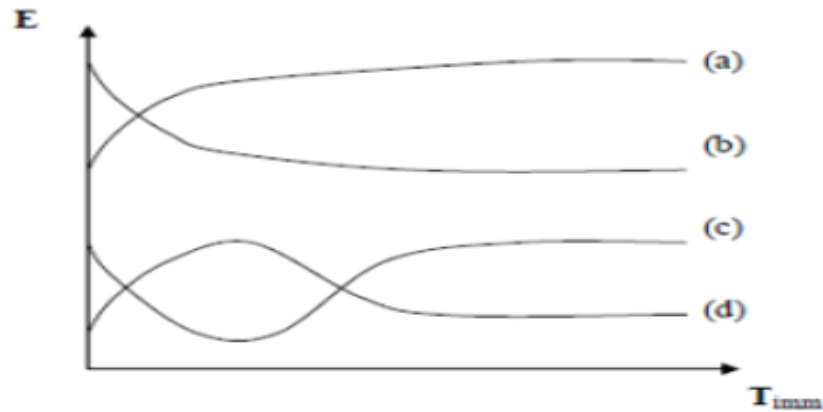


Figure (11) : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte.

#### II.4.2. Mesure du potentiel libre

Le potentiel libre d'une interface mixte métal/solution est la limite du potentiel en fonction du temps  $E=f(t)$ , mesuré en circuit ouvert. Ce potentiel est également nommé potentiel au repos, potentiel en circuit ouvert, potentiel stationnaire, potentiel à l'abandon.

La détermination du potentiel libre est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode [14].



**Figure (12):** Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation,

(b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble,

(c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque,

(d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

**Introduction :**

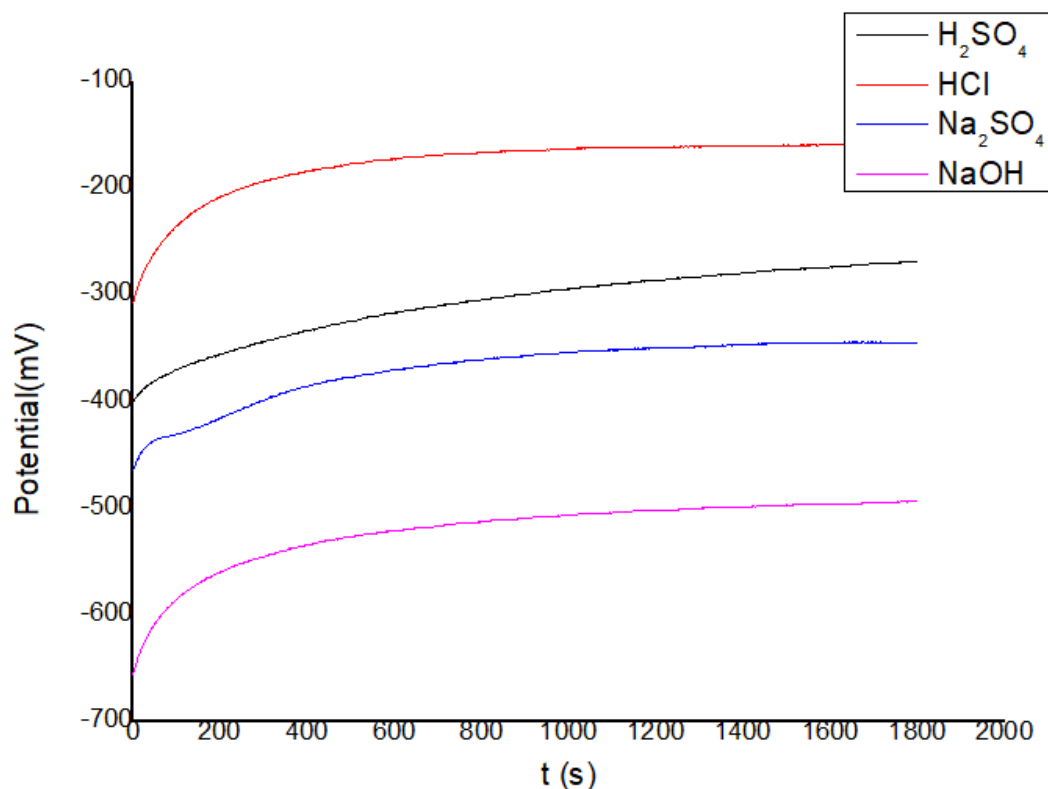
Après avoir vu le phénomène de la corrosion dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques d'investigation utilisées pour cette étude dans le chapitre II, cette partie sera donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations. Le présent travail est consacré à l'étude du comportement électrochimique d'une électrode de titane vis à vis la corrosion dans différents milieux corrosifs ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $Na_2SO_4$  et  $NaOH$ ). Cette étude est réalisée par différentes méthodes électrochimiques à savoir : l'évolution du potentiel à l'abandon ( $E_{ocp}$ ), la polarisation potentiodynamique

**III.1. Comportement électrochimique du titane dans différents milieux :****III.1. 1. Évolution du potentiel libre :**

Avant les mesures de polarisation nous avons enregistré le potentiel en circuit ouvert, dans les milieux corrosifs jusqu'à ce qu'il se stabilise. La Figure (13) montre l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'électrode de titane dans les quatre milieux corrosifs.

Le potentiel libre de l'interface  $Ti/$  solution évolue au cours du temps d'immersion vers des potentiels de plus en plus positifs. Très rapide au début de l'immersion, cet anoblissement du potentiel ralentit peu à peu jusqu'à atteindre une valeur quasi stationnaire. Le profil des courbes  $E = f(t)$  de la figure précédente est caractéristique de celui d'une électrode à la surface de laquelle se forme un film passif qui s'épaissit au cours du temps d'immersion.

L'évolution des courbes  $E(t)$  montre que l'électrode du titane résiste bien dans les milieux acides et surtout dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M : le potentiel se stabilise à une valeur plus positive que dans les autres milieux (Tableau3) et par conséquent le film formé au potentiel libre est plus épais en milieu acide chlorhydrique.



**Figure (13)** : évolution du potentiel libre du titane immergé dans différents milieux corrosifs.

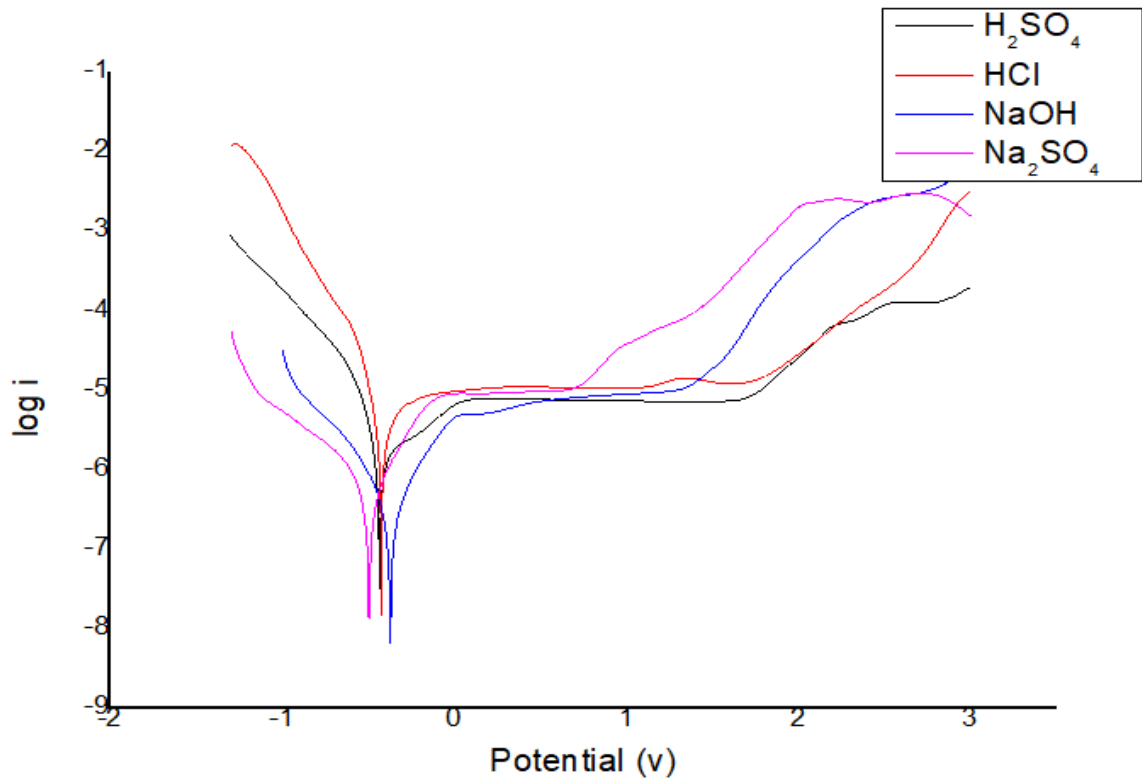
**Tableau (3)**:Potentiel libre du titane immergé dans différents milieux corrosifs

Milieu corrosif	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH
Potentiel libre (mV)	-140	-269	-345	-504

### III.1.2. Polarisation potentiodynamique :

Par ce que les valeurs du potentiel à circuit ouvert ne sont pas suffisantes pour conclure dans quel électrolyte l'électrode présente la meilleure résistance à la corrosion, nous avons effectué aussi des mesures de polarisation dans les mêmes solutions corrosives pour déterminer les paramètres cinétiques du processus de corrosion en utilisant la méthode de Tafel.

La figure (14) regroupe les courbes de polarisation potentiodynamique du titane dans les quatre milieux étudiées . Cette figure montre que les courbes de polarisation potentiodynamique de titane dans les quatre milieux corrosifs présentent la même allure générale.

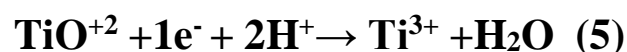
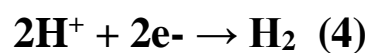


**Figure (14)** : Courbes de polarisation potentiodynamique du titane immergé dans différents milieux corrosifs.

En effet, on distingue quatre comportements électrochimiques du titane dans l'intervalle de potentiel étudié.

### III.2. Comportement cathodique du titane:

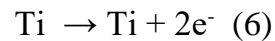
D'après le diagramme de Pourbaix (diagramme E-pH) la branche cathodique du voltampérogramme se situe dans le domaine de stabilité du dihydrogène  $H_2$  et de  $Ti^{3+}$ . Etant donné que le dépôt préalablement formé sur le titane contient les ions  $TiO^{2+}$ , les deux réactions cathodiques suivantes peuvent être envisagées:



Vu la concentration élevée en ions hydronium, la réduction du proton semble être prépondérante, mais l'important décalage entre le potentiel libre et le potentiel de corrosion du titane permet d'affirmer que la réduction de  $TiO^{+2}$  n'est pas négligeable.

### III.3. Comportement anodique du titane est composé de quatre parties:

**Partie A:** cette partie de la courbe est caractérisée par une augmentation rapide du courant en fonction du potentiel ; elle est limitée par le palier de passivation. Cette activité de l'électrode peut être attribuée à l'oxydation anodique de Ti en  $Ti^{2+}$ , selon l'équation :

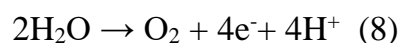


**Partie B:** cette partie est caractérisée par une diminution rapide de la densité du courant et se termine par un plateau de passivation de faible étendue. On peut expliquer cette évolution du courant comme suit : au-delà du pic actif passif, l'interface se recouvre d'une couche d'oxyde protectrice de  $TiO_2$ , selon l'équation :



restreint de plus en plus la surface active de l'électrode, ce qui entraîne une diminution du courant; lorsque la surface est complètement recouverte, un courant limite de passivation s'installe.

**Partie C :** dans cette partie, la densité de courant croit de nouveau avec le potentiel. Deux réactions d'oxydation anodique correspondent à cette partie de la courbe : l'oxydation de l'eau se produisant au-dessus de la ligne (b) et l'oxydation de  $TiO^{2+}$ , conformément aux équations :



**Partie D :** deux paliers y sont observés; le premier palier peut être attribué à la diffusion de  $TiO^{2+}$  et le deuxième à  $TiO_2^{2+}$ , en admettant que l'oxydation de  $TiO^{2+}$  se fait selon un mécanisme à deux équations mono électroniques.

### III.4. Détermination des paramètres thermodynamiques :

A partir des courbes de polarisation linéaire (figure13), l'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel au voisinage du potentiel de corrosion permet d'obtenir les paramètres cinétiques du processus de corrosion (tableau4)

**Tableau(4) :** Paramètres électrochimiques du titane immergé dans différents milieux corrosifs

Milieu	$E_{cor}(mV)$	$I_{cor}(mA/cm^2)$	$I_p (\mu A/cm^2)$	$E_{tr}(mV)$	$\Delta E (mV)$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-434.5	3.6568	7.24	1515	1414
HCl	-424.5	15.0233	10.71	1126	1226
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-372.1	0.3446	5.01	1296	1219
NaOH	-495.5	0.4107	9.12	661.7	643.7

Du tableau (4) nous retirons les résultats suivants :

**Potentiel de corrosion :** le tableau(4) montre que le potentiel de corrosion est presque le même en milieux acides. Ces courbes montrent aussi que l'anoblissement du potentiel est beaucoup plus important dans le milieu neutre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que dans les milieux acides (HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou le milieu basique (NaOH).

**Courant de corrosion ( $i_{cor}$ ):** La valeur du courant de corrosion la plus faible est observée en milieu neutre indiquant une diminution du taux de corrosion avec un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles par rapport aux autres milieux étudiés. Par contre les vitesses de corrosion calculées dans les milieux acides sont relativement importantes comparativement à la vitesse de corrosion du titane dans le milieu neutre et basique.

**Courant de passivation ( $i_p$ ) :** Les résultats de tableau (4) montrent que le courant de passivation varie légèrement avec une valeur minimale dans le cas de la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, du fait que cette électrode est très passif dans ce milieu à cause du film plus stable qui recouvre la surface.

#### **Étendu de palier de passivation ( $\Delta E$ ) :**

Le domaine de passivation du titane est beaucoup plus étendu dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que dans HCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Par contre, le film passif formé au cours de la polarisation potentiodynamique du titane préalablement anodisé en milieu basique (NaOH) assure une protection anodique dans un petit intervalle de potentiel que ceux formés sur titane immergé dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

# Conclusion Générale

### Conclusion générale

L'objectif principal de ce projet est l'étude du comportement électrochimique d'une électrode de titane dans différents milieux corrosifs ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaOH}$ ). Cette étude est réalisée à l'aide de différentes techniques électrochimiques à savoir ; l'évolution du potentiel à circuit ouvert, et la polarisation potentiodynamique.

Dans un premier temps, nous avons mesuré le potentiel à circuit ouvert de l'électrode en titane dans les quatre milieux corrosifs cités jusqu'à ce qu'il se stabilise. L'enregistrement d' $E_{ocp}$  a montré que sur la surface de titane se forme un film passif qui s'épaissit au cours du temps d'immersion, et que le potentiel libre de l'électrode en Ti dans les milieux acides et surtout dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{M})$  se stabilise à une valeur plus positive que dans les autres milieux et donc une plus noble.

L'enregistrement des courbes de polarisation potentiodynamique du Ti dans les quatre milieux nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

- Le potentiel de corrosion a montré que le comportement du titane est beaucoup plus noble dans le milieu neutre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $E_{cor} = -372.1 \text{ mV}$  que dans les autres milieux corrosifs ( $E_{cor}(\text{HCl}) = -424.5 \text{ mV}$  ;  $E_{cor}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -434.5 \text{ mV}$  et  $E_{cor}(\text{NaOH}) = -495.5\text{mV}$ ).
- Les faibles valeurs du courant de corrosion et de passivation de titane dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol/L confirme la faible corrosivité de ce milieu par rapport à  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaOH}$ .
- Par contre, le palier de passivation de Ti est plus étendue en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ce qui voudrait dire que le film passif formé au cours de la polarisation potentiodynamique du titane dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  assure une protection anodique dans un plus large intervalle de potentiel que ceux formés sur titane anodisé dans  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaOH}$ .

Vue de la situation sanitaire (Covid-19), plusieurs paramètres n'ont pas été étudié tel que; effet de concentration du milieu corrosif, la température, vitesse de balayage ... etc.

Ce travail offre plusieurs perspectives, l'une d'elles serait d'utiliser d'autres méthodes électrochimiques afin d'approfondir l'étude du comportement électrochimique du titane telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Aussi, il sera intéressant de compléter ce travail par des méthodes d'analyse de surfaces pour la caractérisation des films passifs formés sur la surface de l'électrode de titane.

## Références bibliographiques

- [1] L. L. Shreir, R. A. Jarman et G. T. Burstein, Corrosion Metal/Environment Reactions, Vol. 1, Third Edition, p. 118 (1994).
- [2] L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press, New York, p.235 (1962).
- [3] J. R. Myers, H. B. Bomberger, F. H. Froes, Min. Met. Mat. 36 (1984) 50.
- [4] K. Elagli, M. Traisnel, H. F. Hildebrand, Electrochimica Acta 38 (1993) 1769.
- [5] C. E. B. Marino, S. R. Biaggio, corrosion science 43 (2001) 1465.
- [6] Y. Oda, Funasaka, T. Sumi, J. J Dent Mater 9 (1990) 314.
- [7] P. M. Natishan, H.S. Isaacs, M. Janik-Czachor, V.A. Macagno, P. Marcus, M. Seo (Eds.), Passivity and Its Breakdown. The Electrochemical Society, Pennington, (1998).
- [8] C. V. D'Akaine, L. M. M. de Souza, F. C. Nart, Corrosion Science 34 (1993) 117.
- [9] E. J. Kelly, Electrochemical Behavior of Titanium, In Modern Aspects of Electrochemistry, Vol 14, eds. Plenum Pres. New York, p.319 (1982).
- [10] F. Guillemot, J. Debuigne, D. Ansel, Chemistry 4 (2001) 381.
- [11] S. Malinov, W. Sha, J. J. Mckeown, Computational Materials Science 21 (2001) 357-394.
- [12] M. Khadiri, A. Benyaïch, A. Outzourhit, E-L. Ameziane, Ann. Chim. Sci. Mat 25 (2000) 447.
- [13] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Edition Mir, Moscou. (1975).
- [14] M. M. Lohrengel, Electrochimica Acta 39 (1994) 1265.

## RÉSUMÉ

L'objectif principal de ce travail est l'étude du comportement électrochimique d'une électrode de titane vis-à-vis de la corrosion dans quatre milieux corrosifs ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $Na_2SO_4$  et  $NaOH$ ). Cette étude est réalisée à l'aide de différentes techniques électrochimiques à savoir ; l'évolution du potentiel à l'abandon ( $E_{ocp}$ ), et la polarisation potentiodynamique. La mesure de potentiel libre a montré que lorsque le titane est immergé dans des milieux corrosifs, il forme en surface un film passif qui s'épaissit au cours du temps, le titane est très passif dans milieu  $H_2SO_4$  par rapport milieu acide  $HCl$  et le milieu neutre  $Na_2SO_4$  le milieu basique  $NaOH$  à cause du film plus stable qui recouvre sa surface. L'enregistrement des courbes intensité-potentiel a permis la détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques des quatre systèmes considérés. Des taux de corrosion relativement élevés sont apparus dans le milieu acide  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  par rapport aux taux de corrosion du titane dans le milieu neutre  $Na_2SO_4$  et le milieu basique  $NaOH$

Mots clés : Électrochimie, électrode, polarisation potentiodynamique, corrosion, potentiel à l'abandon ( $E_{ocp}$ ), titane

## المخلص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو دراسة السلوك الكهروكيميائي لإلكترود التيتانيوم تجاه التآكل في أربعة وسائط مسببة للتآكل ( $H_2SO_4$  و  $HCl$  و  $Na_2SO_4$  و  $NaOH$ ) أجريت هذه الدراسة باستخدام تقنيات كهروكيميائية مختلفة وهي: جهد الدارة المفتوحة ( $E_{ocp}$ )، والاستقطاب الديناميكي الفعال. عندما يتم غمر التيتانيوم في وسط مسبب للتآكل، فإنه يشكل طبقة خاملة على السطح تزداد سماكتها بمرور الوقت، ويكون التيتانيوم خاملاً جداً في وسط  $H_2SO_4$  مقارنة بوسط  $HCl$  الحمضي والوسط المعتدل  $Na_2SO_4$  والوسط الأساسي  $NaOH$  نظراً للطبقة الأكثر ثباتاً التي تغطي سطحه. سمح تسجيل المنحنيات تيار-جهد بتحديد العوامل الحركية و التيرموديناميكية. ظهرت معدلات تآكل عالية نسبياً في  $H_2SO_4$  الحمضي، و الوسط الحمضي  $HCl$  مقارنة بمعدلات تآكل التيتانيوم في وسط  $Na_2SO_4$  المحايد ووسط  $NaOH$  الأساسي

الكلمات المفتاحية: الكهروكيمياء، الكترود، الاستقطاب الديناميكي الفعال، التآكل،

التيتانيوم جهد الدارة المفتوحة،

## ABSTRACT

The main objective of this study is to study the electrochemical behaviour of a titanium electrode towards corrosion in four corrosive environments ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $Na_2SO_4$  and  $NaOH$ ). This study is carried out using different electrochemical techniques namely; open circuit potential ( $E_{ocp}$ ), and potentiodynamic polarization. When the titanium is immersed in

corrosive environment, it forms a passive film on the surface which thickens over time, the titanium is very passive in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> environment compared to the HCl acid environment, the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutral environment, the NaOH basic environment because of the most stable film covering its surface. Registration of current-potential curves allows the determination of kinetic and thermodynamic parameters. Relatively high corrosion rates occurred in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl acid environments compared to titanium corrosion rates in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH environments.

Keywords: Electrochemistry, Electrode, active dynamic polarization, corrosion, titanium, open circuit potential (EOCP).