



HAL
open science

Élaboration d'un modèle réactionnel de dissolution et de passivation du titane dans les solutions sulfuriques fluorées

Adrien Caprani

► **To cite this version:**

Adrien Caprani. Élaboration d'un modèle réactionnel de dissolution et de passivation du titane dans les solutions sulfuriques fluorées. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1974. Français. NNT: . tel-04652278

HAL Id: tel-04652278

<https://theses.hal.science/tel-04652278>

Submitted on 18 Jul 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 10.144

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

ADRIEN CAPRANI

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : *Elaboration d'un modèle réactionnel de dissolution et de passivation du titane dans les solutions sulfuriques fluorées.*

Soutenue le 24 juin 1974 devant la Commission d'Examen

Composée de

MM	G. CHARLOT	Président
	J. TALBOT	Examineur
	I. EPELBOIN	"
	F. DABOSI	"
	M. KEDDAM	"

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n° 4 "Physique des Liquides et Electrochimie" du C.N.R.S. associé à l'Université de Paris VI.

Monsieur I.EPELBOIN, directeur du Groupe, qui m'a proposé ce sujet a constamment dirigé ma recherche et encouragé avec bienveillance mes initiatives. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs R.CASTRO et J.M.DEFRANOUX de la Société Ugine Aciers du Groupe P.U.K. qui ont suivi mon travail, m'ont prodigué leurs conseils et grâce auxquels la Société Ugine Kuhlmann m'a obtenu la possibilité matérielle de débiter mes recherches.

Je remercie très vivement Monsieur M.FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour sa contribution tant pratique que théorique aux problèmes relatifs à l'état de surface du titane.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur J.C.LESTRADE, Maître de Recherche au C.N.R.S. et à Mademoiselle F.HAUBERT, Ingénieur au C.N.R.S., pour leur contribution à la résolution de problèmes numériques d'optimisation et de simulation de résultats.

Je remercie chaleureusement Monsieur M.KEDDAM, Maître de Recherche au C.N.R.S., et Monsieur C.GABRIELLI, Attaché de Recherche au C.N.R.S. pour les discussions fructueuses que nous avons eues concernant le mécanisme et l'interprétation de l'impédance faradique et pour leurs conseils judicieux et amicaux.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Ph.MOREL, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a appris mon métier de chercheur et a constamment participé à mon travail.

Je remercie enfin toutes les personnes du laboratoire qui à des titres divers ont facilité mon travail et m'ont entouré de leur sympathie.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
MISE EN EVIDENCE ET ETUDE DES PARAMETRES INFLUANT SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION	2
I.1. Position du problème	2
I.2. Influence de la nuance de titane, des traitements thermiques et des traitements de surface	5
I.3. Faciès et profil d'attaque	7
I.4. Influence de la concentration des espèces en solution	8
I.5. Etude de l'influence des conditions hydrodynamiques et de la température	9
I.6. Interprétation de la relation courant-vitesse de rotation	11
I.6.A. Considérations théoriques	12
I.6.A.1. Surface uniformément réactive	12
I.6.A.2. Surface non uniformément réactive	15
I.6.A.2.a. Transport seul	15
I.6.A.2.b. Cinétique mixte	17
I.6.B. Choix de l'interprétation	19
I.6.B.1. Utilisation d'un critère basé sur la considération de la taille des sites	19
I.6.B.2. Utilisation d'un critère basé sur la dépendance de la composante diffusionnelle μ du rayon du disque	21
I.6.B.3. Utilisation d'un critère basé sur l'énergie d'activation et la variation avec le potentiel de λ et μ .	21

CHAPITRE II

METHODES D'ELABORATION	23
II.1. Rappels de quelques notions fondamentales de cinétique électrochimique	24
II.2. Présentation des méthodes utilisées	28
II.3. Valence de dissolution	29
II.4. Conséquences de la variation de valence sur le mécanisme	32
II.5. Analyse de la relation courant-potentiel en régime stationnaire	35
II.6. Analyse de l'impédance faradique	39
II.7. Etude des produits finaux	48

CHAPITRE III

EXPOSE ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES METHODES STATIONNAIRES	50
III.1. Analyse de la courbe courant-potentiel stationnaire	50
III.1.A. Influence de la nuance de titane sur la valeur des paramètres de (II-24). Mise en évidence de l'hydrure de titane.	51

III.1.B.	Influence de la concentration des espèces en solution sur la valeur des paramètres cinétiques	53
III.1.B.1.	Exposants de Tafel	54
III.1.B.2.	Etude du paramètre A	58
III.B.B.3.	Etude du paramètre B	59
III.1.B.4.	Etude du paramètre D_a	60
III.1.B.5.	Etude du paramètre D_p	60
III.1.C.	Discussion	61
III.2.	Etude des espèces finales	68
III.2.A.	Analyse de la composante diffusionnelle du courant : μ	68
III.2.A.1.	Influence du potentiel et de la concentration des réactifs sur la valeur de la composante diffusionnelle	68
III.2.A.2.	Identification de l'espèce diffusante	69
III.2.A.3.	Influence sur la valeur de μ de la variation de pH induite par la variation de la concentration de l'espèce diffusante à l'interface.	69
III.2.A.4.	Exploitation de la composante diffusionnelle.	71
III.2.B.	Etude des espèces formées à l'interface par dosage du fluor par réaction nucléaire	74

CHAPITRE IV

MESURE D'IMPEDANCE ET PRESENTATION DU MODELE REACTIONNEL	77	
IV.1.	Etude de l'impédance faradique	77
IV.1.A.	Résultats expérimentaux	77
IV.1.B.	Exploitation des résultats expérimentaux	79
IV.1.B.1.	Produit $R_t \cdot I$	79
IV.1.B.2.	Etude des constantes de temps pouvant être associées aux relaxations des recouvrements	83
IV.2.	Présentation du modèle réactionnel	89
CONCLUSION	94	
BIBLIOGRAPHIE	97	

INTRODUCTION

L'intérêt motivé par le développement très rapide des applications industrielles du titane a suscité dans divers milieux des études nombreuses dont les résultats sont quelquefois contradictoires et souvent obtenus dans des conditions mal précisées.

Le but du travail qui va être exposé est l'élaboration d'un modèle de dissolution et de passivation du titane en milieu acide. Dans la première partie, après avoir rappelé les principales données bibliographiques concernant ce problème, nous montrerons comment nous avons été conduits à choisir un milieu acide particulier : les solutions sulfuriques fluorées, puis à reprendre l'étude dans son ensemble. Nous mettrons tout d'abord en évidence les paramètres influant sur le comportement anodique du titane en étudiant l'évolution de la courbe de polarisation anodique avec les différents facteurs susceptibles de la modifier. Puis, nous montrerons comment séparer, par l'utilisation d'une électrode à disque tournant, les processus hétérogènes se déroulant à l'interface métal-électrolyte du transport de matière en solution.

Dans la seconde partie, nous décrirons les différentes méthodes, liées au courant stationnaire ou à l'impédance faradique, que nous avons choisies pour l'élaboration du modèle. La troisième partie sera consacrée à l'exposé et à la discussion des résultats obtenus par les diverses méthodes stationnaires : valence de dissolution, analyse de la courbe de polarisation, analyse de la composante diffusionnelle du courant. La cohérence des résultats obtenus par ces méthodes permettra de proposer un modèle réactionnel. Enfin, dans la dernière partie, le relevé des diagrammes d'impédance de l'anode de titane permettra de vérifier le modèle établi par les seules méthodes stationnaires ou éventuellement de le compléter.

CHAPITRE I

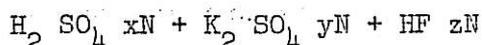
MISE EN EVIDENCE ET ETUDE DES PARAMETRES INFLUANT SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION

I - 1 POSITION DU PROBLEME

Le comportement anodique du titane a été étudié dans de très nombreux milieux acides, notamment dans les solutions chlorhydriques et sulfuriques et dans une moindre mesure dans les milieux fluorés. Ces études ont porté sur des aspects très divers du comportement anodique : valence de dissolution, influence du pH, énergie d'activation, influence des concentrations en solution des ions Ti (IV) et Ti (III), films formés en activité et en passivité, type d'attaque localisée ou généralisée, influence de la pureté du métal et de l'orientation cristalline, mesures d'impédance, ... Outre un désaccord sur la valeur de la valence de dissolution, problème qui sera repris en détail au Chapitre II, il existe une divergence concernant la formation éventuelle de couches à la surface du métal. Cette divergence est fondamentale puisque l'élaboration du modèle nécessitera selon les cas la connaissance des phénomènes aux deux interfaces (métal-couche et couche-électrolyte) ainsi que les phénomènes de transport dans la couche, ou bien la connaissance des seuls phénomènes se déroulant à l'interface métal électrolyte. Alors qu'en passivité on s'accorde généralement sur l'existence d'une couche passive constituée d'oxyde TiO_2 sous différentes formes cristallographiques, il n'en est pas de même pour l'activité. En activité, toute une série de composés : oxydes (TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , ...), hydrure, sels insolubles, peuvent être prévus par la thermodynamique [I-5] et on a même pu en identifier un certain nombre ex situ par diffraction des électrons ou des RX [6-10]. Par ailleurs, les tentatives pour les mettre en évidence in situ de manière indirecte ne nous paraissent pas suffisamment convaincantes pour prouver leur présence [3] ou leur absence [11].

Les mécanismes proposés, qui, même lorsqu'ils admettent l'existence d'une couche en activité, ne précisent ni le mode de formation ni les phénomènes de transport dans cette dernière [12], tentent surtout de rendre compte de l'effet activant du proton. Des modèles très schématiques en rendent compte par un effet catalytique du proton [12, 13, 14] tandis que E.J. Kelly [11] propose un modèle beaucoup plus élaboré. Ce dernier modèle comporte en effet dix étapes, ne mettant en jeu que les espèces chimiques H_2O et H^+ , dont six sont électrochimiques ; il lie par ailleurs la passivation à un changement de valence de dissolution. Le modèle de Kelly, qui rejette l'existence d'une couche en activité, est extrêmement difficile à vérifier puisqu'il ne comporte que deux paramètres déterminants : potentiel et pH, alors qu'il faut montrer l'existence de dix étapes. En réalité, Kelly ne vérifie que la compatibilité de son modèle avec l'allure de la courbe de polarisation et avec l'ordre du courant critique de passivation par rapport au proton.

Aussi, malgré l'intérêt de ce modèle, nous avons préféré choisir pour l'élaboration du mécanisme de dissolution et de passivation un milieu assez différent dont la composition est la suivante :



$$0 \leq x + y \leq 1$$

$$2,5 \cdot 10^{-3} \leq z \leq 10^{-1}$$

(I-1).

Notre choix a été motivé par trois raisons principales, en plus de l'existence d'un certain nombre de travaux relatifs à ce milieu [15,16,17,18,19].

- La valeur relativement élevée du courant en passivité, par rapport à celui observé en milieu sulfurique seul, en rendant possible une détermination expérimentale de la valence en passivité par pertes de poids, doit permettre de vérifier si la passivation s'accompagne ou non d'un changement de valence de dissolution.

- L'obtention de courbes de polarisation bien reproductibles et relativement peu dépendantes de la nuance de titane utilisée, ce qui n'est pas le cas des solutions sulfuriques peu ou moyennement concentrées.

.../...

L'existence peu probable dans ce milieu fluoré d'une couche d'oxyde en activité. Les tenants de l'existence d'une couche d'oxyde en activité admettent en effet que l'activation de la dissolution résultant de l'addition aux milieux acides classiques de faibles quantités d'acide fluorhydrique s'explique par une dissolution de la couche d'oxyde par formation de complexes fluorés [3,15,17]. Signalons par ailleurs que l'épaisseur de la couche d'oxyde, que nous avons déterminé ex situ, après dissolution en activité ou en passivité proche, par dosage de l'oxygène superficiel par la réaction nucléaire $O^{16} (d, p) O^{17}$ [20] ne variait pas de manière significative avec le potentiel imposé au cours de la dissolution. Cette épaisseur restait du même ordre de grandeur que la couche d'oxyde naturel, présent sur l'échantillon avant traitement, c'est-à-dire quelques dizaines d'Å. Ce résultat peut s'interpréter par la non formation in situ d'une couche d'oxyde.

Enfin, l'existence signalée dans la littérature [18] d'une influence sur le courant du transport de matière en solution doit, si on peut l'interpréter par une consommation d'acide fluorhydrique au cours de la formation de complexes fluorés à l'interface, apporter des indications sur le mécanisme.

Signalons cependant que le milieu choisi présente l'inconvénient, de par la présence d'acide fluorhydrique, de favoriser la pénétration d'hydrogène et la formation d'hydrure [21,22].

Avant d'aborder l'élaboration du mécanisme, qui doit rendre compte du comportement anodique du titane dans le milieu choisi, il est indispensable de connaître ce comportement. Aussi avons-nous tenté de mettre en évidence, puis étudié l'influence de divers paramètres intervenant dans la cinétique réactionnelle. La valeur du courant traduisant la vitesse globale résultant du mécanisme, c'est par l'étude de celui-ci en fonction des différents facteurs susceptibles de le modifier que nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de paramètres. Par ailleurs, une étude du faciès de l'échantillon nous a permis de rendre compte de l'influence sur le courant de certains facteurs liés à la nature de l'échantillon et de renseigner sur le genre de dissolution : homogène ou localisée.

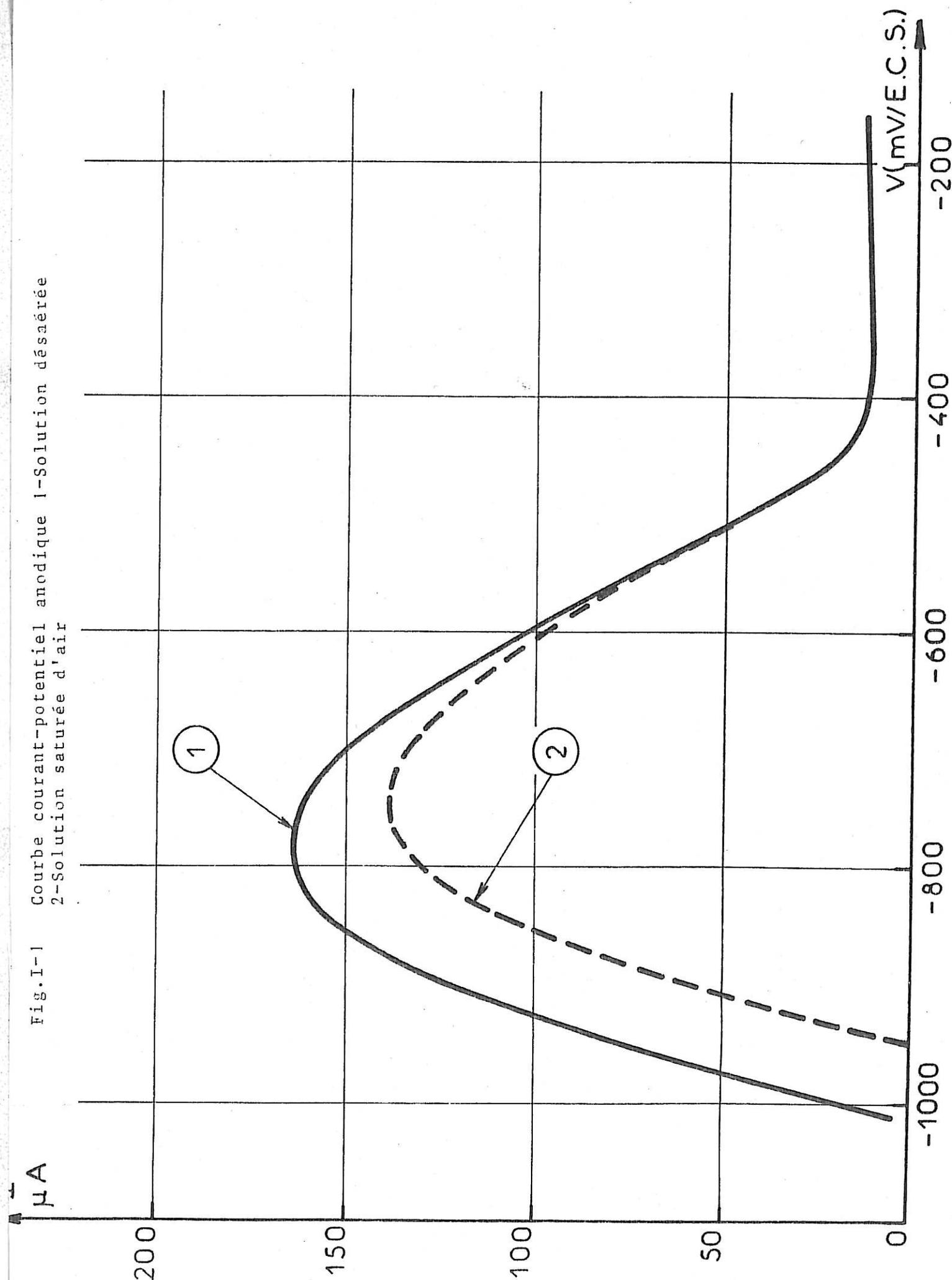
Dans le milieu (I-1), la courbe courant potentiel (repérée par rapport à une électrode de référence, qui sera toujours l'électrode au calomel saturée en KCl), corrigée de la chute ohmique, déterminée par une méthode de coupure [23,24], présente une allure en forme de cloche caractéristique des métaux passivables. Signalons qu'en milieu fluorhydrique seul ($x + y = 0$) la courbe non corrigée de la chute ohmique est en forme de Z (caractéristique des systèmes électrochimiques à états stationnaires multiples), jamais signalée dans la littérature et nécessite pour son relevé un dispositif particulier de régulation dont la résistance interne est négative ; ce dernier a été mis au point dans notre laboratoire par C. Gabrielli [24].

Pour des conditions expérimentales bien déterminées, la courbe courant potentiel relevée point par point est reproductible, stationnaire et réversible en activité (à l'exception du voisinage du potentiel de corrosion) et en passivité proche. En passivité lointaine ($V > + 500$ m V/ECS.), nous avons observé une courbe courant potentiel irreproductible, fortement irréversible et n'avons par ailleurs pu mettre en évidence une transpassivité. En passivité pendant plusieurs dizaines de volts, le courant s'élève extrêmement lentement lorsque le potentiel croît ; ainsi à $+ 40$ V/ECS, il ne diffère que d'un ordre de grandeur de celui mesuré en passivité proche. Nous nous sommes limités dans le cadre de ce travail au domaine de potentiel couvrant l'activité et la proche passivité. Dans ce domaine de potentiel, la courbe courant-potentiel dépend de très nombreux paramètres que nous analyserons successivement : nuance de titane, traitements thermiques, concentrations des espèces en solution, conditions hydrodynamiques, température. A titre d'exemple, nous donnons sur la figure I-1 deux courbes courant-potentiel extraites d'une publication [25] et qui sont relatives à un disque de titane de diamètre 3 mm, d'origine Johnson Matthey, tournant à $2\ 000$ t. mn^{-1} dans une solution sulfurique fluorée ($x = 0,1$; $y = 0,9$; $z = 10^{-2}$) maintenue à 28° C desaérée par barbotage d'argon (courbe 1) et saturée d'air (courbe 2).

I - 2 INFLUENCE DE LA NUANCE DE TITANE, DES TRAITEMENTS THERMIQUES ET DES TRAITEMENTS DE SURFACE

Des échantillons d'origines diverses correspondant à des puretés et des tailles de grain différentes ont été utilisés (Cf Tableau I-1). Les courbes courant-potentiel de quelques-unes de ces nuances relevées dans les mêmes

Fig. I-1 Courbe courant-potentiel anodique 1-Solution désaérée
2-Solution saturée d'air



N° d'échantillon	Provenance	Pureté globale indiquée	Principales impuretés	Taille de grain
1	Johnson Matthey	> 99,9	Gaz (O ₂ , H ₂ , N ₂) 99.100 ppm.	} 99.10 μm
2	Johnson Matthey *	> 99,9	Gaz (O ₂ , H ₂ , N ₂) 99.100 ppm.	
3	Alfa Inorganics	> 99,9	O ₂ : 63 ppm.	
4	Ugine Kuhlmann T40	> 99,8	Fe : 800 ppm, O ₂ : 600 ppm, C : 230 ppm.	} 99.100 μm
5	Ugine Kuhlmann T50	> 99,7	O ₂ : 1400 ppm, Fe : 900 ppm, C : 250 ppm.	
6	Ugine Kuhlmann T500	> 99,9	Zr : 500 ppm, O ₂ : 170 ppm.	

* coulée différente de 1

Tabl. I - 1

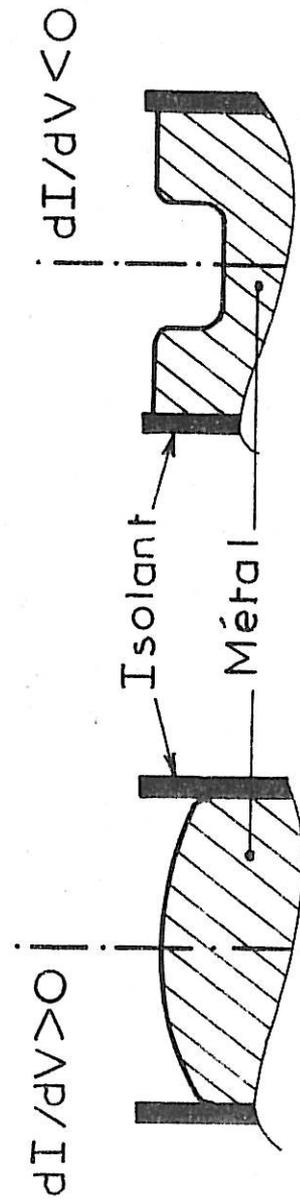


Fig. I-4 Profil d'attaque pour la solution $x + y = 0$

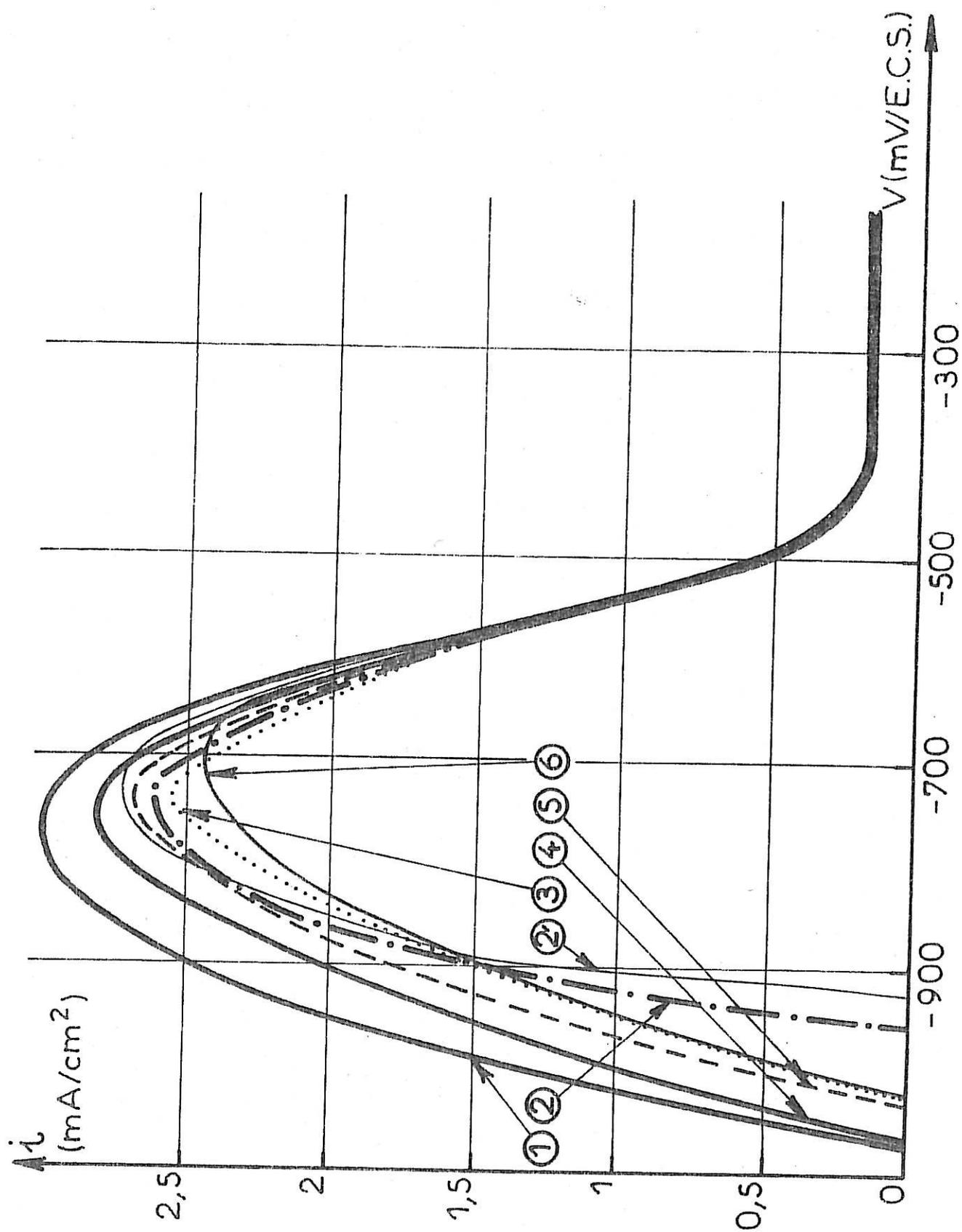


Fig. I-2 Influence de la nuance de titane sur la courbe $I(V)$

conditions expérimentales que celles relatives à la courbe 1 de la figure I-1 sont reportées sur la figure I-2. On remarque des comportements très différents pour la partie ascendante de la courbe, les potentiels de corrosion pouvant différer de plus de 150 mV d'un échantillon à l'autre. Par contre, en fin de passivation et en passivité, la courbe est pratiquement indépendante de l'échantillon. Nous signalons par ailleurs que les différences de comportement sont encore plus accentuées dans le milieu sulfurique seul, ce qui a constitué l'une des raisons décisives du rejet de ce milieu pour l'étude approfondie du mécanisme. Nous avons, par exemple, observé que l'échantillon 2 ne présentait pas d'activité en milieu sulfurique 4 N à la température ambiante alors que l'échantillon 1 en présentait une.

Le fait fondamental qui ressort de la comparaison du Tableau I-1 et de la figure I-2 est l'absence d'une influence déterminante de la pureté et de la taille du grain de l'échantillon. Aussi avons-nous pensé que le facteur déterminant pouvait être la perfection structurale de l'échantillon que nous avons tenté de modifier par des traitements thermiques. A titre d'exemple, la courbe 2' de la figure (I-2) est relative à l'échantillon 2 après recuit sous vide à 750° C (température inférieure à la température de transformation allotropique) pendant deux heures. On peut noter une influence très sensible du traitement, ce qui révèle l'importance des défauts structuraux.

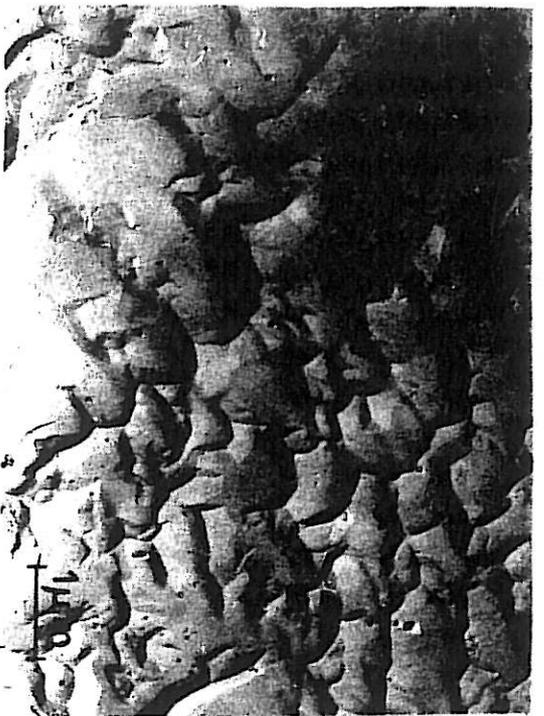
On sait que certains traitements de surface peuvent perturber sur une courte distance l'ordre cristallin. Aussi nous sommes-nous intéressés à l'influence éventuelle du polissage de la surface sur la courbe courant-potentiel. Différents types de polissage : mécanique (papier abrasif, diamant), chimique (mélange sulfofluoronitrique), électrochimique (perchlorate + alcool éthylique, acide perchlorique + butylcellosolve) ont été utilisés et ont tous fourni la même courbe. Nous avons trouvé que le type de polissage n'influe que sur le temps d'établissement du courant stationnaire lors de la première immersion de l'échantillon après polissage, à potentiel imposé, comme cela a déjà été signalé dans la littérature [4]. Nous avons également trouvé que ce temps d'établissement du courant stationnaire était fortement corrélé à l'épaisseur d'oxyde présent sur l'échantillon après polissage et mesuré par dosage de l'oxygène superficiel par réaction nucléaire [20,26]. Cette épaisseur varie entre 40 et 200 Å selon le type de polissage, le polissage chimique fournissant les couches les plus minces alors que les polissages électrochimiques fournissent les couches les plus épaisses.

I - 3 FACIES ET PROFIL D'ATTAQUE

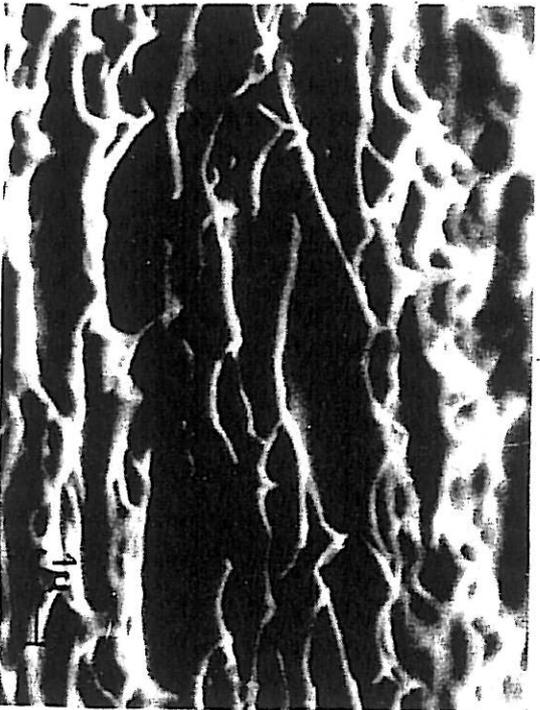
Nous avons observé une influence déterminante du potentiel sur le faciès. A une dissolution inhomogène et structurale du grain pour les potentiels correspondant à la partie ascendante, ainsi qu'au début de la partie descendante de la courbe courant-potentiel, succède pour les potentiels plus anodiques une attaque pratiquement homogène. Nous donnons sur les clichés de la figure I-3, pour l'échantillon 4, les faciès d'attaque dans la solution ($x = 0,1$; $y = 0,9$; $z = 10^{-2}$),

obtenus à partir de répliques, en microscopie électronique classique, correspondant à une même épaisseur de titane dissous ($3 \mu\text{m}$), pour trois potentiels représentatifs respectivement de l'activité : cliché 1 ($dI/dV > 0$), cliché 2 ($dI/dV < 0$) et de la proche passivité : cliché 3. Afin de bien montrer le type de relief, nous donnons également pour le premier faciès le cliché (n° 1') obtenu directement sur l'échantillon au microscope électronique à balayage. On observe une surface alvéolée, les alvéoles étant alignées selon des directions propres à chaque grain. Nous signalons par ailleurs que la régularité de la disposition et de la taille des alvéoles peut varier avec la nuance de titane utilisée. On peut noter (cliché 1') l'extrême finesse des parois séparant les alvéoles qui s'abaissent progressivement lorsque le potentiel anodique croît, pour ne laisser subsister sur la surface que quelques rares cuvettes. De plus, une étude du faciès en fonction de la quantité de métal dissous a montré que ces parois deviennent de plus en plus élevées et fines que l'alvéole se creuse ; ce fait montre leur absence de fragilité. Signalons enfin, pour l'ensemble des potentiels, la quasi inexistence de piqûres.

Nous nous sommes également intéressés au profil du disque après attaque afin de déterminer s'il existait, à l'échelle macroscopique, une dissolution localisée du disque. Le profil a été déterminé à l'aide d'un microscope optique dont la profondeur de champ est suffisamment faible pour pouvoir déterminer avec une précision de l'ordre du micron les dénivellations de la surface. Nous avons effectué les observations après dissolution, à divers potentiels d'activité et de passivité, dans deux types de solution correspondant respectivement à $x + y = 1$ et $x + y = 0$. Alors que la première ($x + y = 1$) fournit une attaque homogène, c'est-à-dire que le disque plan initial reste un disque plan parallèle après dissolution, ce qui implique l'uniformité de la densité de courant en



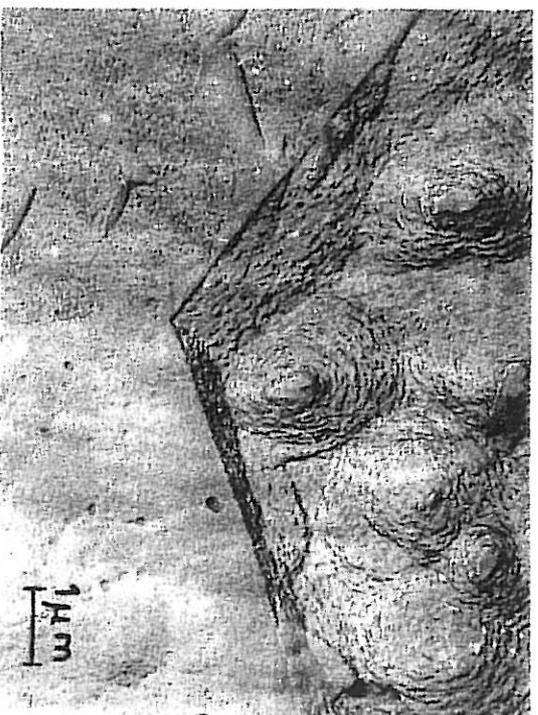
Cliché 1: Activité DI/DV>0



Cliché 1': Activité DI/DV>0



Cliché 2 : Activité DI/DV<0



Cliché 3 : Passivité

Fig. I_3

tout point du disque, il n'en est pas de même pour la seconde ($x + y = 0$). On observe en effet (cf. figure I-4), pour celle-ci, un centre moins attaqué que le pourtour du disque pour les potentiels de la partie ascendante de la courbe courant-potentiel, alors que pour la partie descendante de cette dernière on obtient un disque central attaqué et un anneau peu attaqué dont les bords sont abrupts, les faciès du disque et de l'anneau étant respectivement ceux déjà observés lorsque $x + y = 1$, pour la partie ascendante de la courbe $I(V)$ et en passivité. Nous pensons que les différences de profil observées dans les deux solutions peuvent être associées à l'existence d'une chute ohmique importante dans la solution $x + y = 0$. Le couplage de la chute ohmique avec les processus se déroulant à l'interface (et éventuellement en solution) peut, en effet, se traduire par de tels effets, comme cela a déjà été montré dans un certain nombre de travaux [24,27,28].

4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES ESPECES EN SOLUTION

Nous avons été amenés à déterminer l'influence de la concentration des espèces en solution sur la valeur du courant en faisant varier les valeurs x , y et z du milieu d'étude. Les seules données de la littérature concernent, en effet, l'influence de la concentration en acide fluorhydrique ou en ion fluorure par rapport auxquels il a été observé un ordre positif du courant en général voisin de 1 [17,18, 9].

Nous avons traduit l'influence sur le courant des concentrations des différentes espèces par la valeur de la dérivée partielle du courant par rapport aux concentrations de ces dernières en solution, soit :

$$\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log C_i} \right)_{V_o, C_j, \Omega_o, T_o}$$

où C_i est la concentration en solution de l'espèce i et C_j la concentration en solution de l'une quelconque des autres espèces du milieu ; V_o , T_o , Ω_o sont respectivement le potentiel, la température et la vitesse de rotation de l'électrode auxquels sont effectuées les mesures.

La détermination des ordres des réactions élémentaires impliquées dans le mécanisme de dissolution, d'où l'on peut recalculer les dérivées précédentes, faisant l'objet après élimination du transport, d'une étude détaillée au chapitre III, nous ne donnons, à titre d'exemple, que les valeurs de ces dérivées pour la solution ($x = 0,1$; $y = 0,9$; $z = 10^{-2}$). Pour cette solution de $\text{pH} \approx 2,20$, l'espèce fluorée prédominante est la molécule HF. Sur la figure I-5 nous donnons en fonction du potentiel les valeurs de :

$$\frac{\partial \log I}{\partial \log z} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \log I}{\partial \log (\text{OH}^-)}$$

On remarque que ces deux fonctions varient en grandeur et en signe (pour $\frac{\partial \log I}{\partial \log (\text{OH}^-)}$) avec le potentiel.

Nous avons, par ailleurs, trouvé que l'influence de la concentration des ions sulfate, pour la solution $z = 10^{-2}$, au voisinage de $x + y = 1$, était quasi négligeable bien que décelable, pour des valeurs de pH de 1 et 3 où prédominent respectivement les ions HSO_4^- et SO_4^{2-} .

L'étude de l'influence de l'oxygène dissous ayant fait l'objet d'un article il y a trois ans [29], nous n'en rappellerons que les résultats essentiels, d'autant plus que nous avons montré que la présence d'oxygène dissous ne modifiait pas le mécanisme de dissolution. En effet, l'analyse du courant global anodique (cf. figure I-1 - courbe 2) a montré que ce dernier résultait d'un courant de dissolution indépendant de la concentration en oxygène dissous, d'un courant de réduction de l'oxygène et d'un courant de réduction des ions H^+ dont la valeur est accrue par la présence d'oxygène.

I - 5 ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES ET DE LA TEMPERATURE

L'influence du transport de matière a pu être étudiée grâce à l'emploi d'une électrode à disque [30,31], tournant dans une gamme de vitesses de rotation aussi étendue que possible ($0 - 36\,000 \text{ t. mn}^{-1}$) afin de tenter d'éliminer cette influence. Cette gamme de vitesses a été couverte par l'utilisation de divers

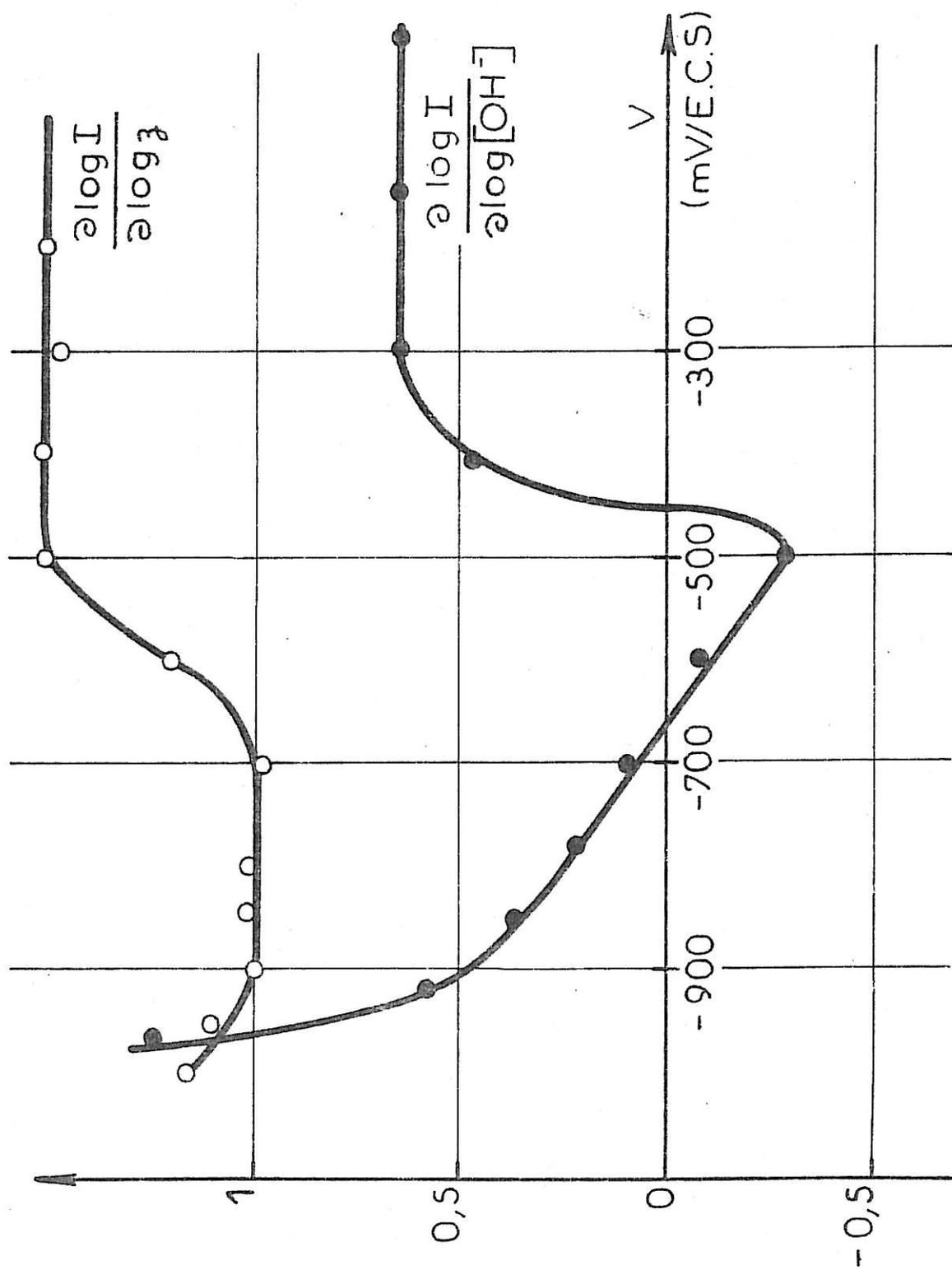


Fig. I-5

moteurs électriques pour les vitesses inférieures à $15\ 000\ \text{t. mm}^{-1}$ et d'une turbine à air comprimé pour les vitesses supérieures [32].

Nous avons observé et signalé dès 1969 [25,33], que le courant relevé sur le disque obéit, quelque soit le potentiel et les valeurs x , y , z , des concentrations des réactifs dans la solution désaérée, à une relation de la forme :

$$I^{-1} = (\lambda^{-1} + \mu^{-1} \cdot \Omega^{-1/2}) S^{-1} \quad (\text{I-2})$$

où λ et μ sont des fonctions du potentiel, des concentrations x , y , z , et de la température, Ω la vitesse de rotation du disque, S la surface géométrique du disque.

Cette relation se traduit graphiquement par une droite dans le repère $(\Omega^{-1/2}, I^{-1})$. A titre d'exemple, nous donnons pour quelques valeurs de potentiel d'activité et de passivité, sur la figure (I-6) les variations du courant avec la vitesse de rotation du disque pour l'échantillon (1) de diamètre 3 mm, dans la solution désaérée relative à $x = 0,1$; $y = 0,9$; $z = 10^{-2}$ maintenue à 28°C . Nous avons volontairement limité la représentation des courbes 1 et 2 à la gamme de vitesse $100 - 15\ 000\ \text{t. mm}^{-1}$. En effet, pour les vitesses supérieures, compte tenu du dispositif de rotation employé, la permanence de traces d'oxygène dans un domaine de potentiel, où son influence sur le courant n'est pas négligeable (cf. figure I-1) modifie notablement l'allure de la variation $I(\Omega)$ [29]. Pour le potentiel de passivité (courbe 4), on peut noter que les points ne sont pas parfaitement alignés. Cela s'explique par les difficultés qu'il y a à mesurer les variations $I(\Omega)$ dans un domaine de potentiel où, entre les bornes extrêmes du domaine de vitesse utilisé $100 - 3\ 600\ \text{t. mm}^{-1}$, le courant (qui n'est stable dans le temps autour d'une valeur moyenne qu'à environ 0,5 %) ne varie que de quelques %. Aux vitesses de rotation inférieures à $100\ \text{t. mm}^{-1}$ où la relation (I-2) laisse prévoir une variation importante du courant, on est gêné par la convection naturelle. Comme complément à la figure (I-6), nous donnons, dans les mêmes conditions sur la figure (I-7), les variations avec le potentiel des deux composantes λ et μ .

Par ailleurs, nous avons déterminé l'énergie d'activation des deux composantes λ et μ que nous notons respectivement E_λ et E_μ et qui sont définies par :

$$E_\lambda = -R \frac{d \text{Log}_e \lambda}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$$

$$E_\mu = -R \frac{d \text{Log}_e \mu}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$$

R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue.

Sur la figure (I-8), nous donnons les variations des deux composantes λ et μ en fonction de l'inverse de la température, dans les mêmes conditions que celles définies pour la courbe 2 de la figure (I-6). Ces variations se révèlent satisfaire toutes deux à la loi d'Arrhenius.

Nous donnons de plus sur la figure (I-9) toujours pour le même échantillon dans la même solution, la variation avec le potentiel de l'énergie d'activation de chacune des composantes.

Signalons que les valeurs de E_λ sont très sensiblement inférieures à celles relatives à la solution sulfurique seule, fournies dans la littérature et qui sont de l'ordre de 15 kcal. Mol⁻¹ en activité et de 10 kcal. Mol⁻¹ en passivité proche [11,34,35]. On peut par ailleurs noter que E_μ est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation d'un courant de diffusion [36].

I - 6 INTERPRETATION DE LA RELATION COURANT-VITESSE DE ROTATION

La mesure du courant ne peut apporter d'informations sur le mécanisme réactionnel que s'il est possible de séparer la part du transport de matière de celle de la cinétique hétérogène à l'interface. Il est donc indispensable, avant d'aborder l'étude du mécanisme, d'interpréter la relation I (Ω) afin d'effectuer cette séparation. La relation (I-2) pouvant traduire divers types

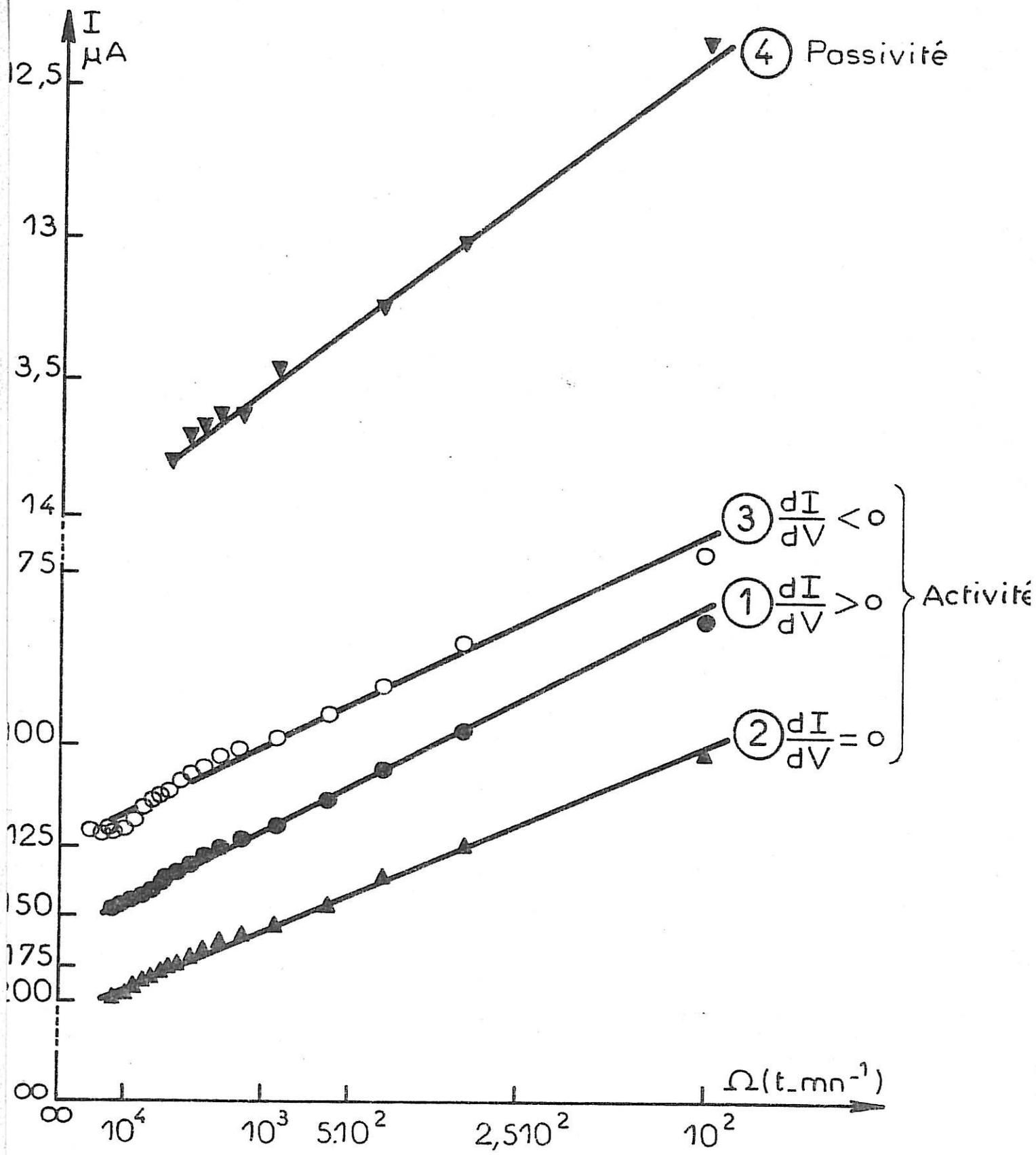


Fig.I-6 Influence de la vitesse de rotation du disque sur le courant (régime laminaire).
 1 : -900 mV/ECS, 2 : -780 mV/ECS, 3 : -600 mV/ECS,
 4 : -200 mV/ECS

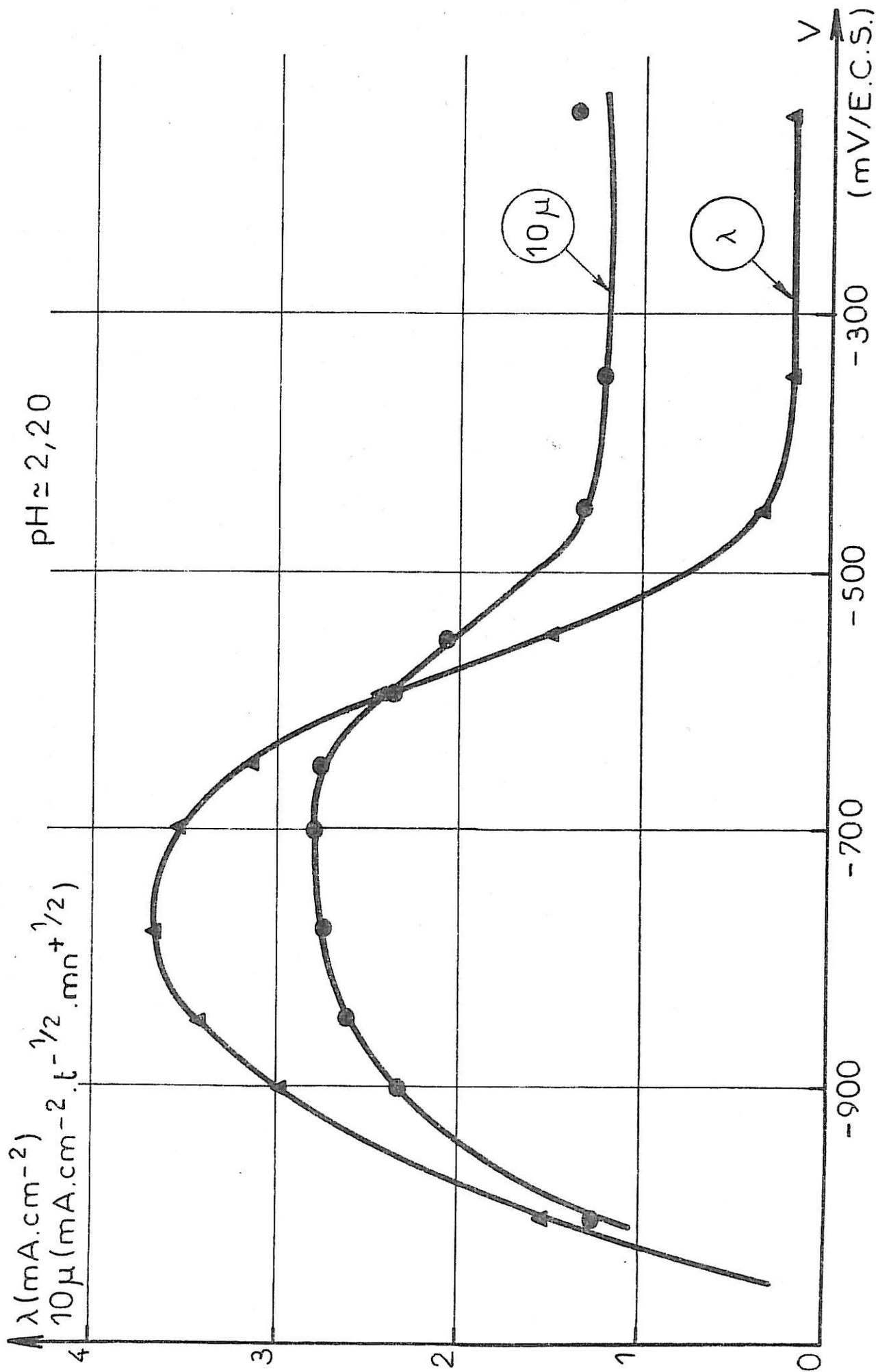


Fig. I-7 Variation avec le potentiel des deux composantes du courant : λ et μ

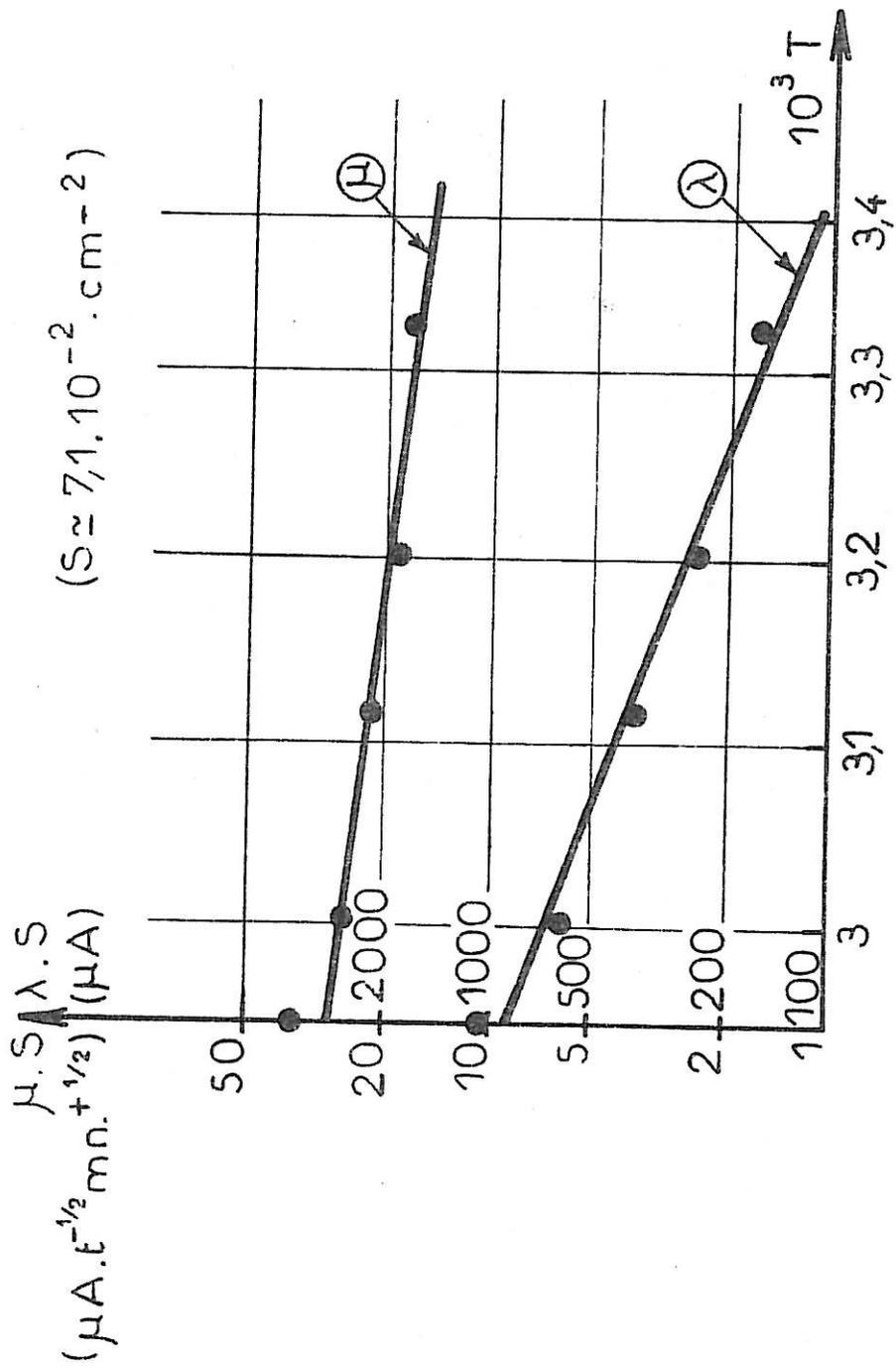


Fig. I-8

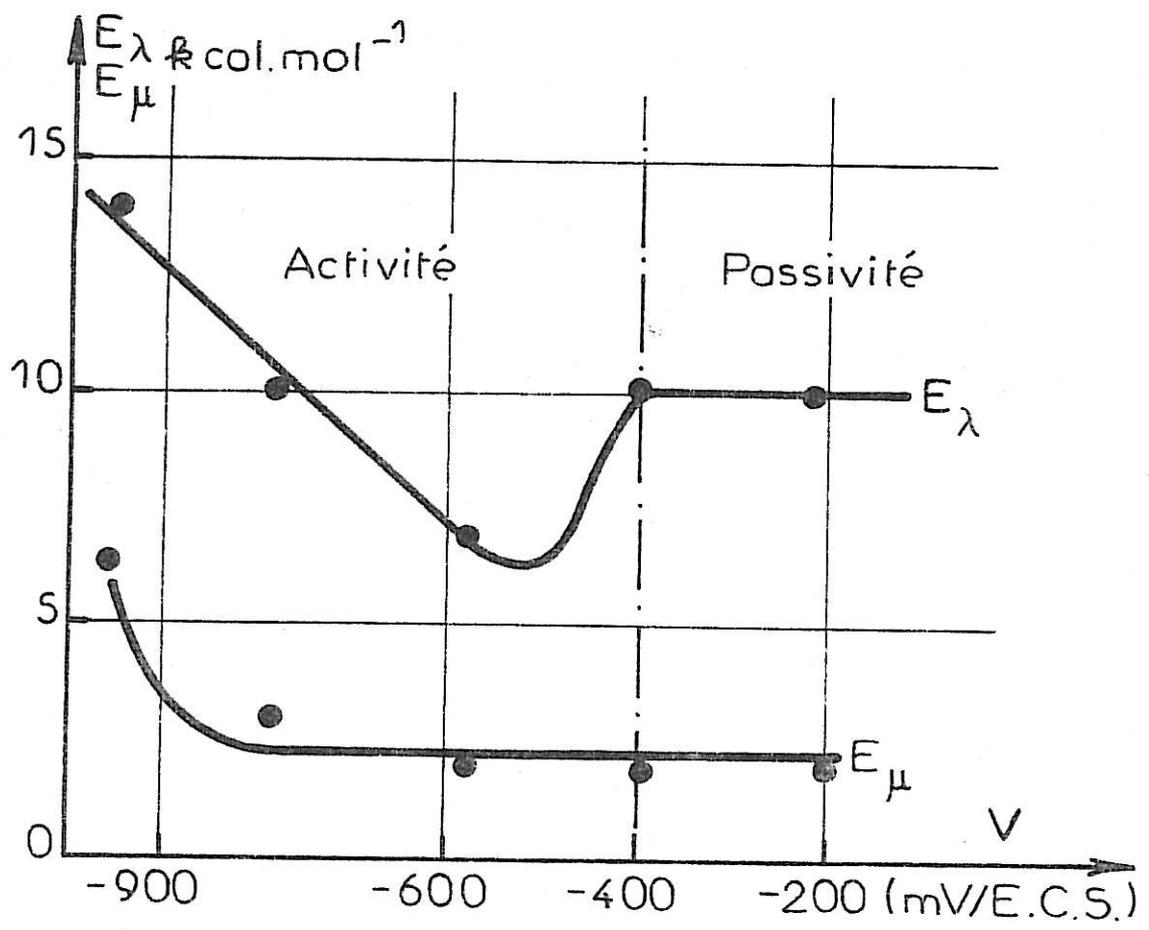


Fig.1-9 Variation avec le potentiel des énergies d'activation associées à λ et μ

de cinétique, il convient de les préciser, puis de les discuter, afin de dégager le choix qui s'impose. La relation (I-2) peut, en effet, s'interpréter par une cinétique mixte sur une surface uniformément réactive ou partiellement bloquée vis-à-vis de la diffusion, mais aussi par une cinétique purement diffusionnelle sur une surface partiellement bloquée, constituée de sites actifs dont la distance est faible devant l'épaisseur de la couche de diffusion.

Avant de préciser ces différentes interprétations, nous allons, brièvement, tenter de donner une signification physique du blocage de la surface vis-à-vis de la diffusion.

Sites distants - Ce genre de blocage peut être illustré par une attaque localisée : piqûres, joints de grain. De même, lorsqu'il existe une inhomogénéité macroscopique de la densité de courant, liée à des phénomènes de couplage entre les processus se déroulant à l'interface, la diffusion et la chute ohmique, la surface n'est pas uniformément réactive.

Sites proches - Cet autre cas peut être illustré par l'attaque homogène d'une surface sur laquelle s'effectuent plusieurs réactions dont seules certaines consomment l'espèce diffusante. On admet, en effet, que l'existence de différentes réactions impose un partage de la surface en divers types de sites, sur lesquels elles ont lieu. Une ségrégation à l'échelle macroscopique des divers types de sites étant difficilement concevable, on peut penser à une distribution statistiquement homogène à l'échelle atomique de ces derniers. Avec ce genre de répartition, les sites d'un même type sont toujours proches. Si seuls certains types de sites consomment l'espèce diffusante, les autres se comporteront comme inactifs ou bloqués vis-à-vis de la diffusion. Signalons que ce cas perd toute signification physique si la durée de vie d'un site est faible devant le temps de traversée de la couche de diffusion par l'espèce consommée.

A - Considérations théoriques

A - 1 Surface uniformément réactive

Dans le cas d'une surface uniformément réactive, la relation (I-2) s'interprète par une cinétique mixte relative à une réaction du premier

(ou pseudo premier) ordre par rapport à l'espèce diffusante [30]. En écrivant que le flux de matière apporté à l'interface est consommé par la réaction de premier ordre, il vient :

$$k C = D \frac{C_0 - C}{\delta} \quad (I-3)$$

où C et C_0 sont les concentrations à l'interface et en solution respectivement de l'espèce diffusante, k la constante de vitesse de la réaction à l'interface, D le coefficient de diffusion, δ l'épaisseur de la couche de diffusion dont la valeur est fournie d'après [37] par : $\delta = 1,61 D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \Omega^{-1/2}$ (où ν est la viscosité spécifique). La résolution de (I-3) fournit la concentration à l'interface de l'espèce diffusante C , d'où l'on établit pour la densité de courant i l'expression :

$$i^{-1} = \left(\frac{n}{q} F \right)^{-1} \left| \left(k C_0 \right)^{-1} + \left(\frac{D C_0}{\delta} \right)^{-1} \right| \quad (I-4)$$

où n et q sont respectivement le nombre d'électrons échangés et le nombre de particules diffusantes impliquées dans la réaction.

On reconnaît dans le second terme de (I-4) l'inverse de la densité du courant de diffusion limite sur un disque uniformément réactif, soit :

$$i_d = \frac{n}{q} F \frac{D C_0}{\delta}$$

En identifiant (I-4) et (I-2), il vient :

$$\begin{cases} \lambda \equiv \frac{n}{q} F k C_0 \\ \mu \equiv i_d \cdot \Omega^{-1/2} \end{cases} \quad (I-5)$$

Lorsque l'ordre de la réaction par rapport à l'espèce consommée est différent de 1, soit p cet ordre, la détermination de la concentration à l'interface se fait par la résolution de l'équation :

$$k C^p = D \frac{C_0 - C}{\delta} \quad (I-3')$$

.../...

La résolution de (I-3') que l'on peut obtenir graphiquement par une abaque [38.] ne conduit plus pour le courant à une expression ayant une représentation simple dans les systèmes de coordonnées classiques. Toutefois, si on se limite aux solutions de (I-3') voisines de C_0 , nous allons montrer que l'on peut, en première approximation, retrouver pour le courant une représentation linéaire en coordonnées $(\Omega^{-1/2}, I^{-1})$. En effet :

$$C^D = [(C - C_0) + C_0]^P \quad (I-6)$$

$$C^D = C_0^P + P C_0^{P-1} (C - C_0)$$

En portant dans (I-3') cette valeur de C^D , il vient :

$$C_0 - C = \frac{1}{\frac{D}{\delta k C_0^P} + P \frac{1}{C_0}}$$

d'où :

$$i^{-1} = \left(\frac{n}{q} F k C_0^P \right)^{-1} + \left(\frac{i_d}{P} \right)^{-1} \quad (I-7)$$

Par identification avec I-2 :

$$\begin{cases} \lambda = \frac{n}{q} F k C_0^P \\ \mu = \frac{i_d}{P} \cdot \Omega^{-1/2} \end{cases} \quad (I-8)$$

Afin de concrétiser le domaine de validité de l'approximation (I-6), nous donnons à titre d'exemple sur la figure (I-10), pour $p = 3/2$, la valeur du nombre sans dimensions $\left(\frac{C_0}{C}\right)^{3/2}$ proportionnel à i^{-1} en fonction du nombre sans dimensions $\frac{k C_0^{3/2}}{D \frac{C_0}{\delta}}$ qui est proportionnel à $\Omega^{-1/2}$.

A - 2 Surface non uniformément réactive

a) Transport seul

La théorie du transport de matière sur une électrode à disque non uniformément réactive a été établie dans le cas de sites circulaires actifs supposés immobiles et distribués au hasard sur la surface [39-42].

Dans ce cas, si l'on néglige la contribution au transport de matière des composantes radiale et tangentielle de la vitesse de l'écoulement, il a été établi pour la densité du courant de diffusion limite i la relation suivante :

$$i^{-1} = i_d^{-1} \left[1 + \left| \sum (A_n / \delta) \tanh(\chi_n \delta / r_2) \right| \right] \quad (I-9)$$

où i_d est la densité du courant de diffusion limite sur le même disque uniformément réactif, δ l'épaisseur de la couche de diffusion, r_2 le rayon du cylindre de diffusion [39] défini par $N \pi r_2^2 = 1$ où N le nombre de sites actifs par unité de surface, χ_n le zéro d'ordre n de la fonction de Bessel de 1er ordre et

$$A_n = \frac{r_2}{\chi_n^2 J_0^2(\chi_n)} \left\{ \left[\frac{r_2}{r_1} - \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{2,5} \right] \sin \left(\frac{\chi_n r_1}{r_2} \right) + 2 \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{2,5} J \left(\frac{\chi_n r_1}{r_2} \right) \right\}$$

où r_1 est le rayon du site actif. On définit le taux de blocage ψ de la surface par la relation : $\psi = 1 - (r_1 / r_2)^2$

Selon l'ordre de grandeur du rapport δ / r_2 la relation (I-9) peut se mettre sous une forme simplifiée dans les deux cas suivants :

1°) Cas $\delta \gg r_2$ on a :

$$i^{-1} = \frac{\left| \sum A_n \right|}{\frac{n}{q} F D C_o} + i_d^{-1} \quad (I-10)$$

Cette relation est analogue en ce qui concerne la dépendance du courant de la vitesse de rotation à celle établie pour la cinétique mixte relative à une réaction du 1er ordre sur un disque uniformément réactif (cf. I-4).

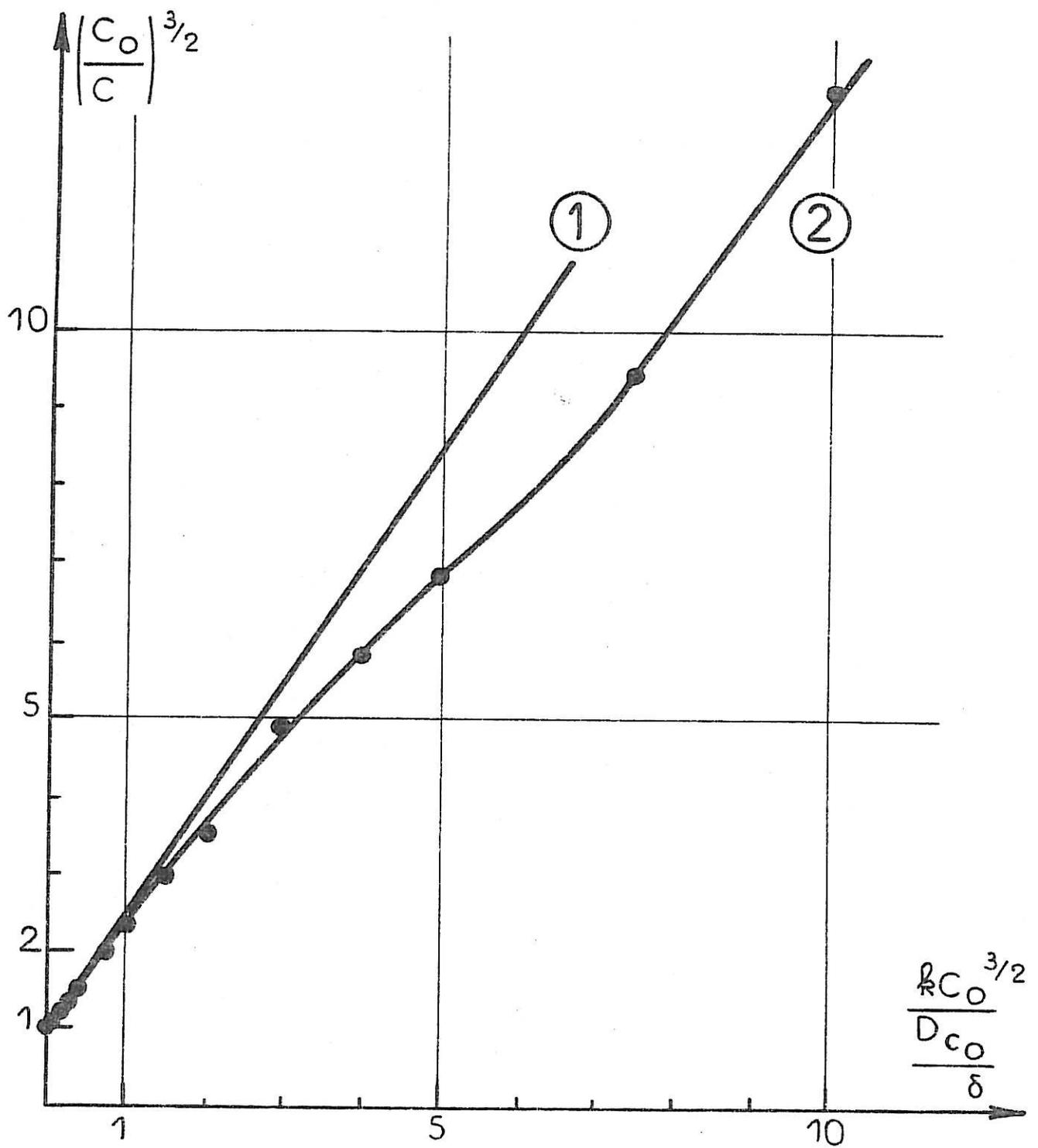


Fig. I-10 1 Approximation, 2 Courbe calculée

On a en effet :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \equiv \frac{n}{q} \frac{F D C_o}{|\Sigma A_n|} \\ \mu \equiv i_d \cdot \Omega^{-1/2} \end{array} \right. \quad (I-11)$$

2°) Cas $\delta \ll r_2$ on a :

$$i^{-1} = i_d^{-1} [1 + |\Sigma A_n \chi_n| / r_2]$$

Cette relation est analogue à celle obtenue pour le courant de diffusion limite sur le disque uniformément réactif.

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \equiv 0 \\ \mu \equiv \frac{i_d \cdot \Omega^{-1/2}}{1 + |\Sigma A_n \chi_n| / r_2} \end{array} \right. \quad (I-12)$$

Alors que (I-11) est en bon accord avec l'expérience [40], Scheller, Landsberg et Müller [41] ont montré que (I-12) ne pouvait être vérifié expérimentalement de manière précise, surtout pour les taux de blocage élevés, par suite d'une contribution non négligeable au transport de matière des composantes radiale et tangentielle de la vitesse de l'écoulement. Aussi proposent-ils, pour rendre compte de cette contribution, une correction basée sur une analogie entre un site excentré et un anneau. Celle-ci implique en particulier une augmentation de la densité de courant avec le rayon du disque.

Sur la figure (I-11), nous donnons en fonction du taux de blocage ψ le rapport

$$\frac{1}{1 + |\Sigma A_n \chi_n| / r_2}$$

que nous avons calculé en ne considérant que les 20 premiers zéro de la fonction de Bessel du 1er ordre. Nous signalons que, par suite de la convergence lente de la série $|\Sigma A_n \chi_n|$, les valeurs trouvées sont très sensiblement différentes des quelques valeurs fournies par Scheller, Landsberg et Müller [41], qui ont

effectué le calcul avec les 80 premiers zéro. La figure (I-11) montre que le courant sur le disque partiellement bloqué (avec $\delta \ll r_2$) ne s'écarte nettement du courant sur le disque uniformément accessible que pour les taux de blocage élevés. Ainsi, par exemple, pour un taux de blocage de 80 %, le courant vaut encore 50 % de sa valeur sur le disque uniformément réactif.

b) Cinétique mixte

L'expression du courant pour une cinétique mixte relative à une réaction du premier ordre sur une surface partiellement bloquée n'étant pas fournie dans la littérature, nous avons été amenés à l'établir [29]. A cet effet, nous déterminons la concentration à l'interface, en écrivant que le flux de matière arrivant à l'électrode est consommé au cours de la réaction de premier ordre, soit :

$$\frac{D (C_o - C) S}{\delta + \left| \sum A_n \tanh \chi_n \delta / r_2 \right|} = k C s \quad (I-14)$$

où k est la constante de vitesse de la réaction, S la surface géométrique de l'électrode, et s la surface active. La résolution de (I-14) donne :

$$C = D C_o S / \{ k s \left[\delta + \left| \sum A_n \tanh (\chi_n \delta / r_2) \right| \right] + D S \} \quad (I-15)$$

et fournit pour la densité de courant, l'expression :

$$i = \frac{n}{q} F k D C_o s / \{ D S + k s \left[\delta + \left| \sum A_n \tanh (\chi_n \delta / r_2) \right| \right] \} \quad (I-16)$$

Si nous faisons apparaître dans (I-16) i_d et le taux de blocage $\psi = (1 - s/S)$, il vient :

$$i^{-1} = \left(\frac{n F k C_o}{q (1 - \psi)} \right)^{-1} + i_d^{-1} \left[1 + \frac{\left| \sum A_n \tanh (\chi_n \delta / r_2) \right|}{\delta} \right] \quad (I-17)$$

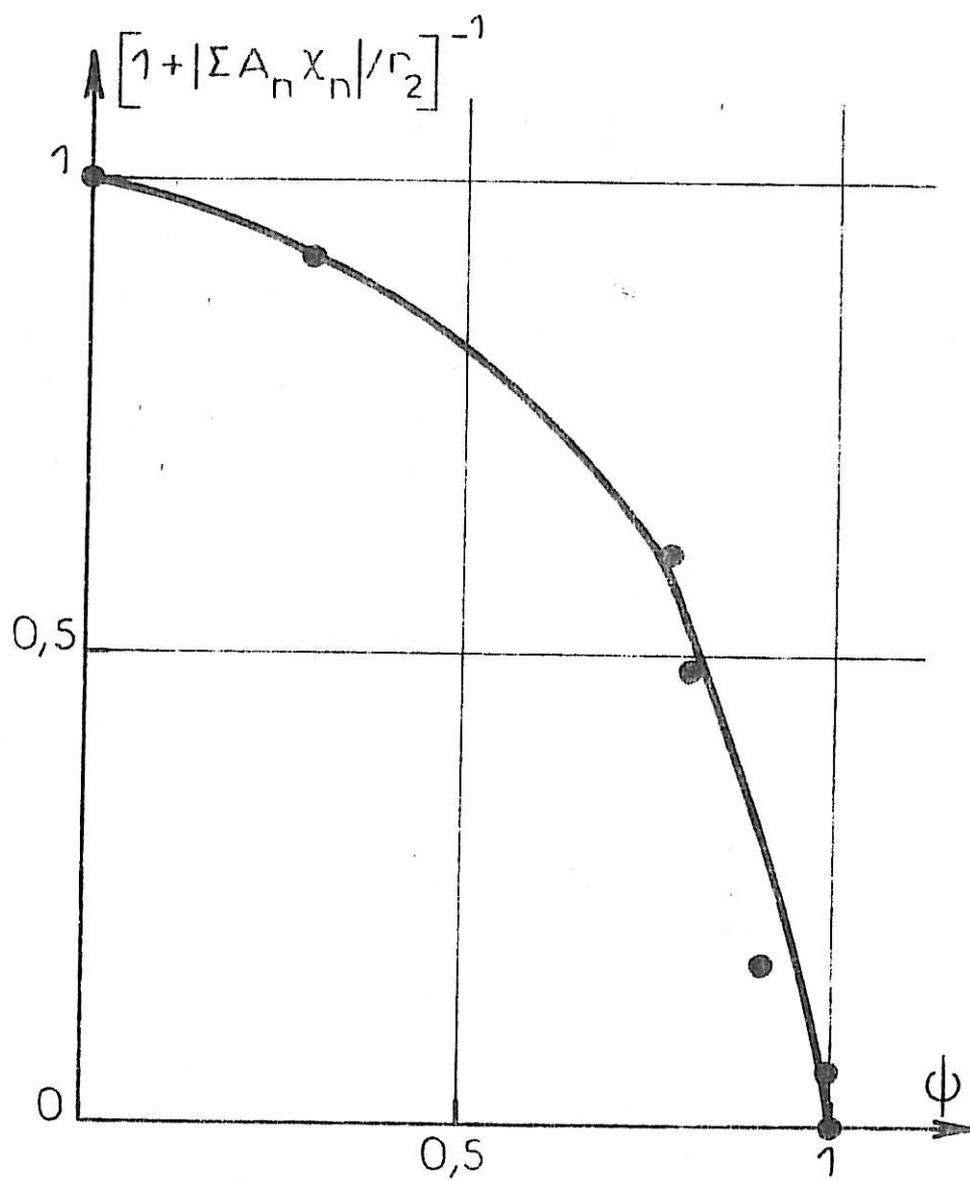


Fig. I-11

Comme pour le transport seul, (I-17) se simplifie dans les deux cas suivants :

$\delta \gg r_2$ on a :

$$i^{-1} = \frac{\left(\frac{n}{q} F k C_o\right)^{-1}}{1 - \psi} + \frac{|\Sigma A_n|}{\frac{n}{q} F D C_o} + i_d^{-1} \quad (I-18)$$

d'où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \equiv \frac{1}{\frac{1}{(1 - \psi) \frac{n}{q} F k C_o} + \frac{|\Sigma A_n|}{\frac{n}{q} F D C_o}} \\ \mu \equiv i_d \cdot \Omega^{-1/2} \end{array} \right. \quad (I-19)$$

$\delta \ll r_2$ on a :

$$i^{-1} = \frac{\left(\frac{n}{q} F k C_o\right)^{-1}}{1 - \psi} + i_d^{-1} \left[1 + \frac{|\Sigma A_n \chi_n|}{r_2} \right] \quad (I-20)$$

d'où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \equiv (1 - \psi) \frac{n}{q} F k C_o \\ \mu \equiv \frac{i_d \Omega^{-1/2}}{1 + \frac{|\Sigma A_n \chi_n|}{r_2}} \end{array} \right. \quad (I-21)$$

Signalons que les relations (I-19) et (I-21) peuvent en première approximation, être étendues à des réactions d'ordre quelconque par rapport à l'espèce diffusante, comme cela a été établi pour le disque uniformément réactif.

B - Choix de l'interprétation

Compte tenu du fait que le profil montre une attaque macroscopiquement uniforme (pour $x + y \neq 0$) et que le faciès correspond à une dissolution quasi homogène, la distance des alvéoles de l'ordre du μm étant inférieure à l'épaisseur de la couche de diffusion (cf. figure I-3), il semblerait que (I-2) traduise une cinétique mixte sur une surface partiellement bloquée. Nous allons toutefois tenter de le montrer de manière plus rigoureuse. Nous avons à priori le choix, compte tenu du fait que $\lambda \neq 0$, entre trois interprétations possibles pour (I-2) qui correspondent aux identifications suivantes : I-11 ; I-19 (I-5 en étant un cas particulier lorsque $\psi = 0$) et (I-21).

B - 1 Utilisation d'un critère basé sur la considération de la taille des sites

Nous avons comparé l'ordre de grandeur des sommes expérimentales $|\Sigma A_n|$ c'est-à-dire $\frac{n}{q} F D C_0 \lambda^{-1}$ relatives à l'activité et à la passivité, aux valeurs théoriques et en avons déduit des indications concernant la taille des sites. D'autre part, la comparaison de la taille des sites ainsi évaluée, à l'épaisseur de la couche de diffusion, nous a permis de contrôler si l'hypothèse $\delta \gg r_2$ nécessaire à l'identification (I-11) était ou non justifiée. Nous donnons sur le Tableau (I-2), pour différentes valeurs du taux de blocage de la surface, les valeurs approximatives de $\frac{n}{q} F D C_0 \lambda^{-1}$ (cf. chapitre III pour signification de C_0 qui s'identifie à z) relatives respectivement au premier et second palier de μ de la courbe 2 de la figure (I-7), ainsi que les valeurs de r_2 qui en découlent.

Les valeurs théoriques des sommes $|\Sigma A_n|$ sont celles fournies dans la littérature [40], mais, à titre de vérification, nous les avons recalculées pour quelques valeurs de taux de blocage de la surface et nous les confirmons.

$\psi = 1 - \frac{r_1}{r_2}^2$	$ \Sigma A_n $ théori.	$\frac{n}{q} F D C_o \lambda^{-1}$ (μm)activité	r_2 μm activité	$\frac{n}{q} F D C_o \lambda^{-1}$ (μm)passivité	r_2 μm passivité
0,9975	14,5 r_2	"	3,4		69
0,990	6,85 r_2	"	7,3		146
0,96	2,80 r_2	50	18		357
0,86	0,90 r_2	"	55	10^3	$1,1110^3$
0,75	0,53 r_2	"	94		$1,8310^3$
0,44	0,11 r_2	"	450		$9,110^3$
0			∞		∞

TABLEAU I - 2

Compte tenu du fait que l'épaisseur δ de la couche de diffusion pour la gamme de vitesse de rotation utilisée varie entre 3 et 50 μm , le Tableau I-2 montre que la condition $\delta/r_2 \gg 1$ n'est jamais réalisée pour la passivité.

Par contre, en activité pour les blocages élevés, r_2 est du même ordre de grandeur que δ , aussi n'est-il pas possible de rejeter catégoriquement l'identification (I-11) par la seule considération de la taille des sites.

B - 2 Utilisation d'un critère basé sur la dépendance de la
composante diffusionnelle μ du rayon du disque

La théorie laissant prévoir que la composante diffusionnelle μ doit dépendre du rayon du disque dans le cas des sites distants ($\delta/r_2 \ll 1$), nous avons effectué des mesures de μ pour diverses valeurs du rayon et nous donnons, à titre d'exemple, sur la figure I-12, celles relatives à un potentiel d'activité relatif au palier de μ (cf. figure I-7) pour l'échantillon 4 dans la solution désaérée $x = 0,1$; $y = 0,9$; $z = 10^{-2}$ maintenue à 28° C. Cette figure montrant l'invariance de μ avec le rayon R du disque, il s'ensuit qu'en activité $\delta/r_2 \gg 1$. Les identifications possibles pour (I-2) en activité sont donc (I-11) et (I-19). Nous avons de même effectué des mesures en passivité qui semblent conduire à la même conclusion. Ces dernières sont cependant trop imprécises pour être significatives.

B - 3 Utilisation d'un critère basé sur l'énergie d'activation
et la variation avec le potentiel de λ et μ

L'énergie d'activation d'un courant limité par la diffusion étant très différente de celle associée à une réaction chimique ou électrochimique, l'étude de l'énergie d'activation des deux composantes λ et μ doit apporter un élément supplémentaire pour le choix entre les différentes interprétations restantes (à savoir (I-11) et (I-19) pour l'activité, (I-19) et (I-21 pour la passivité).

En activité, les deux identifications (I-11) et (I-19) fournissent la même valeur pour μ à savoir $i_d \cdot \Omega^{1/2}$. Nous avons déjà vérifié (cf. § I-5) que l'énergie d'activation de μ était compatible avec une diffusion. Par contre, l'énergie d'activation de λ est plus difficile à prévoir. En effet, le terme $\frac{n}{4} F D C_0$ présent dans (I-11) et (I-19) dépend à la fois de D qui possède une énergie d'activation faible et de $|\Sigma A_n|$ qui croît avec le taux de blocage de la surface et décroît avec la densité des sites actifs. Or, nous ignorons a priori l'influence de la température sur ces deux grandeurs. Aussi, par le seul critère de l'énergie d'activation, il n'est pas possible de trancher entre (I-11) et (I-19). Aussi allons-nous étudier l'influence du potentiel sur les deux composantes λ et μ et sur leur énergie d'activation.

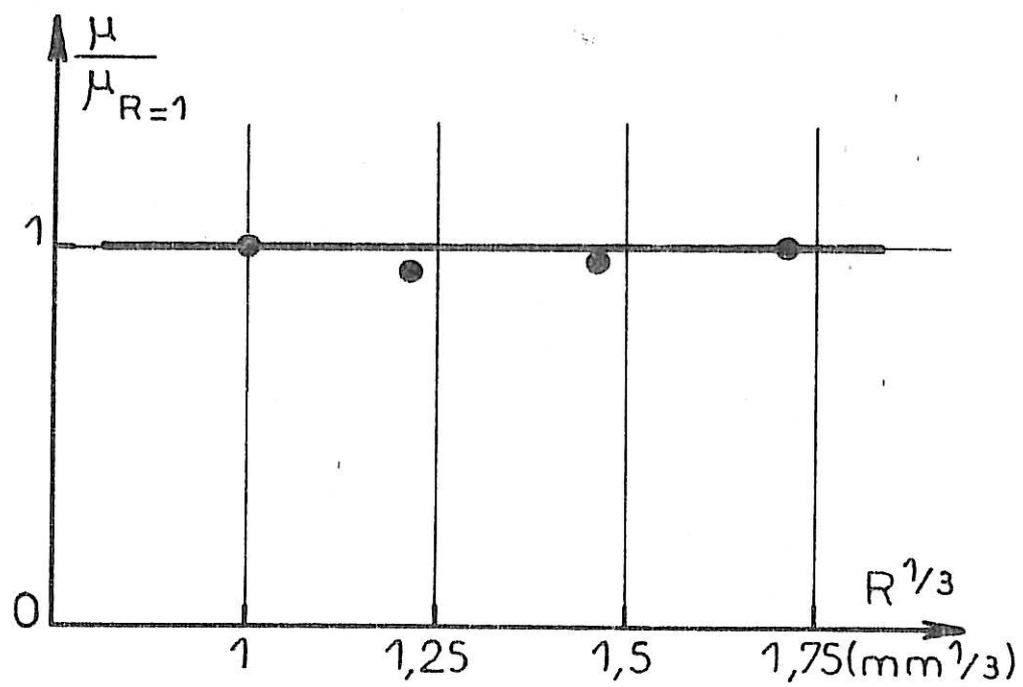


Fig. I-12

Avec l'identification (I-11), la variation de λ avec le potentiel s'expliquerait par une influence de ce dernier sur le taux de blocage et la densité de sites : sur la partie ascendante de $\lambda(V)$ le taux de blocage croîtrait plus vite que la densité de sites, alors que l'inverse se produirait sur la partie descendante. Avec une telle interprétation, l'observation d'une droite d'Arrhenius pour λ ainsi qu'une loi simple de variation de son énergie d'activation avec le potentiel (cf. figure I-6 et I-7) nous paraît peu probable. Avec l'identification (I-19), l'observation d'une droite d'Arrhenius pour λ impose que $(1 - \psi) k$ et $\frac{|\Sigma A_n|}{D}$ aient les mêmes énergies d'activation pour tout potentiel, condition hautement improbable, à moins que $\frac{|\Sigma A_n|}{D}$ soit négligeable devant $(1 - \psi) k$.

En passivité, on a à priori le choix entre (I-19) et (I-21). L'énergie d'activation de μ en passivité étant la même qu'en activité, où nous avons montré qu'elle était celle d'un courant de diffusion, l'identification (I-21) imposerait que le blocage soit indépendant de la température en plus de son invariance avec le potentiel, condition suffisamment improbable pour rejeter (I-21). La considération de (I-19) montre, comme en activité, que $\frac{|\Sigma A_n|}{D}$ doit être négligeable devant $(1 - \psi) k$, c'est-à-dire que les sites doivent être suffisamment proches et nombreux.

En conclusion, l'ensemble des arguments développés précédemment tend à prouver que, pour tout potentiel, la relation $I(\Omega)$ doit être interprétée par une cinétique mixte sur une surface partiellement bloquée vis-à-vis de la diffusion (constituée par des sites proches comparativement à l'épaisseur de la couche de diffusion), le taux de blocage dépendant du potentiel par l'intermédiaire des vitesses des réactions qui se partagent la surface.

CHAPITRE II

METHODES D'ELABORATION DU MECANISME

Le comportement anodique du titane en solution sulfurique fluorée ayant été décrit au chapitre précédent, nous allons tenter de l'interpréter par un modèle réactionnel. Dans ce chapitre, nous développerons les méthodes que nous avons utilisées pour son élaboration.

L'élaboration du mécanisme réactionnel nécessite la connaissance du ou des produits finaux quittant l'interface métal-électrolyte, ainsi que les chemins réactionnels conduisant du titane métallique aux espèces oxydées finales. Nous définissons le chemin réactionnel comme la succession continue et unique d'étapes élémentaires conduisant de l'espèce initiale à une espèce finale. Compte tenu de la diversité des espèces présentes dans le milieu : H^+ , OH^- , HF , F^- , HF_2^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} ... et de leur effet observé sur le courant, il est évident que toute une série de composés du titane incluant certaines de ces espèces peuvent se former à l'interface avec des possibilités de passage d'un composé à l'autre par des réactions chimiques ou électrochimiques. De tels mécanismes à chemins réactionnels multiples ont déjà fait l'objet d'études approfondies dans le cas de la cinétique chimique homogène [43,44]. Par contre, en électrochimie il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude générale de ce genre, mais il est intuitif que dans des conditions judicieusement choisies de concentration et de potentiel, qui affectent différemment les divers chemins, il n'existe qu'un nombre très restreint de chemins probables.

II - 1 RAPPELS DE QUELQUES NOTIONS FONDAMENTALES DE CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

Un processus de dissolution anodique mettant, en général, en jeu un certain nombre d'intermédiaires adsorbés à l'interface métal électrolyte, il est nécessaire de rappeler le mode de description de l'interface que nous avons utilisé. Par ailleurs, nous préciserons la notion d'étape élémentaire qui constitue l'élément de base de construction du mécanisme.

Description de l'interface

Le modèle que nous avons employé emprunte le concept de degré ou taux de recouvrement θ déjà utilisé par Gerischer et Mehl [45] pour le dégagement de l'hydrogène à partir du proton solvaté et utilisé ensuite avec succès dans notre laboratoire par M. Keddam [46] et Ph. Morel [47] pour la dissolution anodique et par R. Wiart [48] pour l'électrocristallisation. Il consiste à traduire le caractère hétérogène des processus électrochimiques en admettant que chaque substance A_i occupe une fraction θ_i de la surface totale de l'électrode. La concentration superficielle $[A_i]$ de cette substance est proportionnelle au recouvrement et s'écrit :

$$[A_i] = \beta_i \theta_i \quad (\text{II-1})$$

où le coefficient de recouvrement β_i représente la quantité totale adsorbée sur l'unité de surface ($\theta_i = 1$).

L'isotherme d'adsorption adoptée, pour des raisons de simplicité mais aussi pour le succès rencontré par l'emploi de cette isotherme dans un certain nombre de processus électrochimiques [46,47,48], sera celle de Langmuir. Elle implique que :

- la répartition de la substance adsorbée se fait sous forme d'une monocouche,
- le nombre total de sites par unité de surface de l'électrode est fini et constant,
- l'énergie d'adsorption est la même sur tous les sites et indépendante du taux de recouvrement.

.../...

Description des réactions à l'interface

Un modèle réactionnel est constitué par un ensemble de processus élémentaires : transfert d'électron, réaction chimique, adsorption, désorption, mettant en jeu divers intermédiaires adsorbés.

On admet généralement qu'une réaction élémentaire de transfert d'électron, que nous considérerons toujours monoélectronique :
 $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + e$, satisfait à la loi de Tafel

$$i = F \cdot k_{\text{ox}} |\text{Red}| e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta} \quad (\text{II-2})$$

k_{ox} est la constante de vitesse de la réaction d'oxydation.

$|\text{Red}|$ est l'activité du réducteur que l'on confond presque toujours avec sa concentration.

α est le coefficient de transfert, il est compris entre 0 et 1. Il est indépendant du potentiel et des concentrations des réactifs si l'on admet que la surtension η s'applique à la seule double couche rigide et en l'absence d'adsorption spécifique [49].

F, R, T, ont leur signification habituelle.

$\frac{\alpha F}{RT}$ est l'exposant de Tafel de la réaction d'oxydation.

η est la différence entre le potentiel imposé à l'interface et le potentiel d'équilibre du couple redox Red / Ox .

De même, pour la réaction inverse $\text{Ox} + e \rightarrow \text{Red}$ on a :

$$i = F \cdot k_{\text{red}} |\text{Ox}| e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta} \quad (\text{II-3})$$

Le courant global mesuré est la somme du courant anodique d'oxydation (II-2) et du courant cathodique de réduction (II-3).

Pour des surtensions suffisamment élevées, le courant associé à la réaction inverse étant négligeable, la réaction directe peut être considérée irréversible.

Par extension, on dit qu'une réaction électrochimique suit une loi de type Tafel si la variation du courant avec le potentiel suit une loi exponentielle.

Considérons maintenant le couple redox constitué par les deux adsorbats $A / A X_p^+$, l'oxydation de A en $A X_p^+$ nécessitant en plus de l'échange d'un électron, p particules X présentes en solution, que nous supposons pour simplifier sans charge suivant la réaction : $A + p X \rightarrow A X_p^+ + e$ et admettons que cette réaction satisfasse à la loi de Tafel

$$i = k |A| |X|^p e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta} \quad (\text{II-4})$$

où $|A|$ et $|X|$ sont les activités de A et X dans la phase adsorbée.

L'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce X , est défini par :

$$\left[\frac{\partial \log i}{\partial \log |X|} \right]_{\eta = C^{te}} = p \quad (\text{II-5})$$

Expérimentalement, on suit la variation de la densité de courant i avec la concentration de l'espèce X en solution, en maintenant constante la différence de potentiel V entre l'interface et une électrode de référence et on détermine ainsi :

$$\left[\frac{\partial \log i}{\partial \log |X|} \right]_{V = C^{te}} \quad (\text{II-6})$$

que l'on assimile presque toujours à l'ordre réactionnel partiel. Cette identification des deux dérivées revient à admettre que le potentiel d'équilibre du système redox, constitué par les deux adsorbats, est indépendant de la

concentration en solution de l'espèce complexante X, et qu'il y a proportionnalité entre les concentrations de X en solution et dans la phase adsorbée, ce qui n'est pas justifiable a priori.

Si l'on suppose que l'on peut appliquer aux adsorbats la relation de [II-4] et considérer le composé $A X_p^+$ comme un complexe dissociable avec une constante de stabilité :

$$K = \frac{|A^+| |X|^p}{|A X_p^+|} \quad , \text{ on établit aisément [50] pour le potentiel d'équilibre } E_{eq}$$

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{F} \log_e K + \frac{RT}{F} \log_e \frac{|A X_p^+|}{|A| |X|^p} \quad (II-7)$$

où E_0 est le potentiel normal du couple redox A / A^+

A partir de (II-4) et (II-7), on peut établir [51]

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log |X|} \right)_{V=C^{te}} = p (1 - \alpha) \quad (II-8)$$

Ce résultat, qui est en contradiction avec l'usage qui est fait de la mesure de cette dérivée, appelle quelques remarques. L'établissement de II-7 implique que les trois composés $A X_p^+$, A , et X coexistent dans la phase adsorbée. On devrait donc considérer que X donne lieu à un adsorbat et lui attribuer un taux de recouvrement. Mais, par suite du couplage des différents recouvrements, il n'y a aucune raison pour que le taux de recouvrement de X soit proportionnel à sa concentration en solution. La difficulté de relier l'activité d'une espèce en solution à celle qu'elle présente dans la phase adsorbée est bien connue en cinétique chimique hétérogène, et a été soulignée par R. Darby [52] pour les réactions électrochimiques. La relation (II-8) est donc inutilisable pratiquement, mais ce n'est pas une raison pour admettre la validité de l'identification de (II-5) et (II-6). Il suffit pour s'en convaincre de consulter, dans la littérature [53], la valeur des ordres

partiels de réaction pris, égaux à $\left[\frac{\partial \log i}{\partial \log |X|} \right]_{V = C^{te}}$ relatifs à des processus

électrochimiques satisfaisant à une loi de type Tafel : ils s'écartent, en effet, très souvent de manière sensible de valeurs entières. Nous pensons que ces écarts peuvent en grande partie être liés au déplacement du potentiel d'équilibre. Toutefois, compte tenu de la grandeur de l'écart, ce déplacement est nettement plus faible que celui prévu par (II-20), si l'on admet la proportionnalité entre les activités de X en solution et dans la phase adsorbée. Aussi suffira-t'il, pour obtenir l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce X, d'arrondir la valeur trouvée à partir des mesures de $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log |X|} \right)_{V = C^{te}}$

à la valeur entière la plus proche, justifiant ainsi ce que font la plupart des auteurs.

Compte tenu des diverses considérations sur les paramètres cinétiques, nous avons adopté un critère d'éléментарité des réactions de transfert d'électron qui découle de l'expression de la loi de Tafel : invariance de l'exposant de Tafel avec le potentiel et les concentrations des espèces en solution et invariance des ordres partiels de réaction avec les concentrations ; cette seconde condition du critère étant celle imposée aux réactions chimiques élémentaires.

II - 2 PRESENTATION DES METHODES UTILISEES

Une première information nécessaire à la détermination du mécanisme est la connaissance du nombre et de la nature des produits finaux. La valence de dissolution, lorsqu'il n'existe pas d'anomalie de valence liée à une désagrégation du métal [54,55], apporte le degré d'oxydation du métal dans les espèces finales et peut révéler, dans le cas d'une valence non entière, la formation de plusieurs produits de degré d'oxydation différents. D'autres renseignements sur la nature des produits finaux peuvent être apportés par le bilan de matière consommé à l'interface, déterminé à partir de la composante diffusionnelle du courant, ainsi que par des dosages des éléments à la surface.

La connaissance du ou des chemins réactionnels peut être apportée par l'analyse de la relation $I(V)$ et de sa dérivée dI/dV qui sont des fonctions compliquées de l'ensemble des vitesses des étapes élémentaires, des taux de recouvrement et, éventuellement, du temps. Dans ce but, nous avons utilisé la variation du courant stationnaire et celle de l'impédance faradique avec la fréquence qui traduit l'évolution temporelle de l'interface, mais toutes deux peuvent s'exprimer en fonction de l'ensemble des vitesses de réaction associées au mécanisme ; nous avons tenté d'en rendre compte par les modèles les plus simples, c'est-à-dire comportant un minimum d'étapes et de chemins réactionnels.

Alors que l'expression du courant stationnaire n'est sensible, pratiquement, qu'à un nombre limité d'étapes, qu'il est convenu d'appeler déterminantes : étapes les plus lentes du chemin prédominant et, éventuellement, en l'absence de chemin prédominant, étapes rapides compétitives, l'impédance faradique rend compte de l'ensemble des étapes sans privilégier les divers chemins et étapes les uns par rapport aux autres. Les deux études apparaissent donc complémentaires.

II - 3 VALENCE DE DISSOLUTION

On sait que le titane présente, en solution aqueuse, deux valences stables : 3 et 4 [56]. Mais, à de rares exceptions près [18,19,57,58], la plupart des résultats rapportés dans la littérature, relatifs aussi bien aux milieux fluorés acides [15,17,59,60], qu'à d'autres milieux acides [13,60,61], indiquent une valence de dissolution égale à 3. De plus, à notre connaissance, aucune mesure de rendement faradique conduisant à la valence 4 n'a été signalée dans le domaine de passivité où la présence d'une couche passive d'oxyde du titane tétravalent est admise (3).

Nos mesures de valence ont été obtenues par application de la loi de Faraday, les pertes de masse de l'ordre du milligramme étant mesurées avec une précision de l'ordre du pourcent grâce à une balance électromagnétique. Différentes nuances de titane ont été utilisées pour cette étude et ont montré des comportements analogues. Les résultats rapportés ici à titre

d'exemple sont relatifs à un échantillon de titane commercialement pur (Ugine Kuhlmann T 40) et à la solution sulfurique fluorée désaérée ($x = 0,1$; $y = 0,9$; $z = 5 \cdot 10^{-2}$) maintenue à 28°C . La vitesse de rotation du disque est de $2\ 000 \text{ t. mn}^{-1}$, vitesse pour laquelle le courant s'écarte de moins de 13 % par défaut de la valeur limite du courant extrapolé à vitesse de rotation infinie.

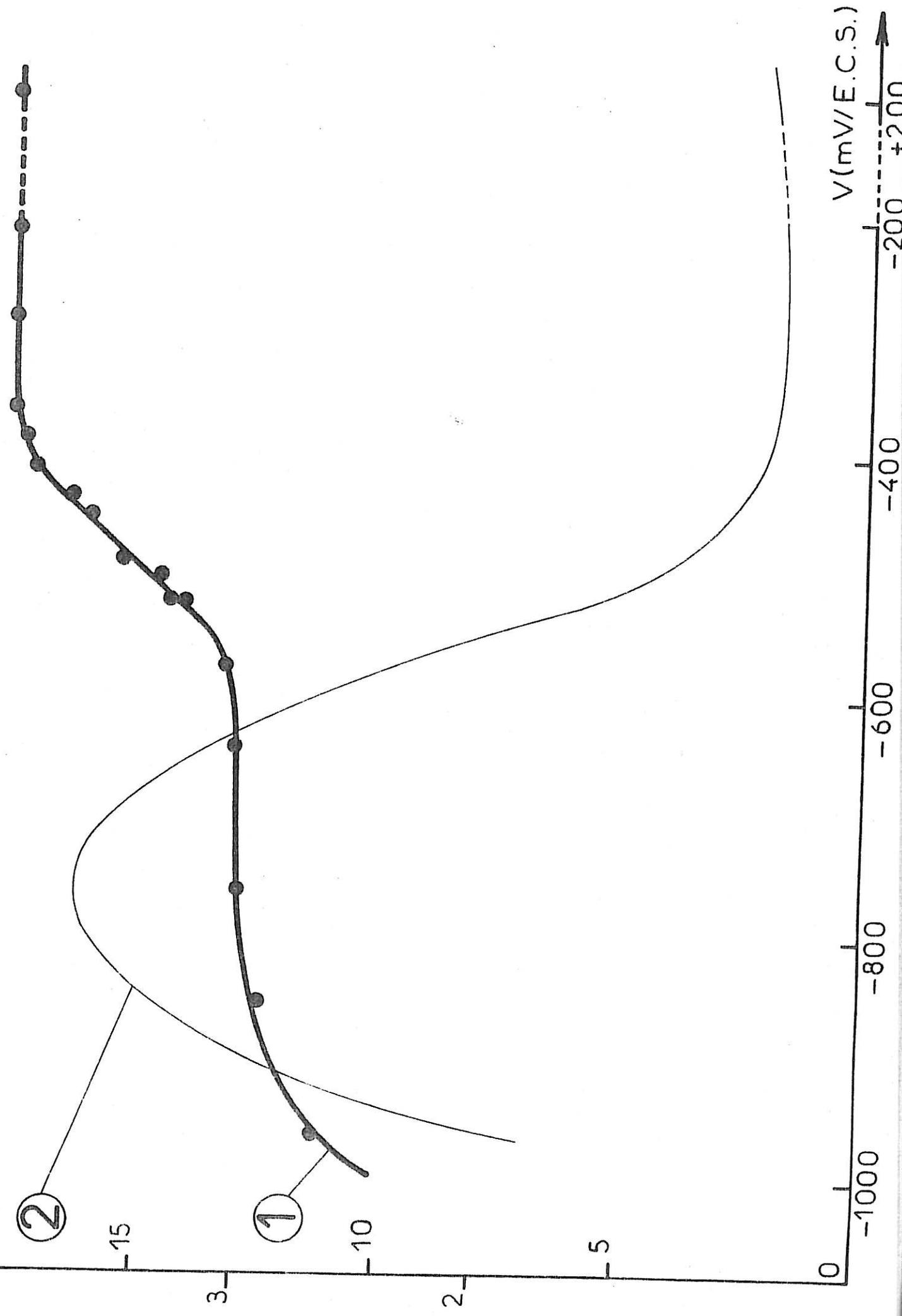
Sur la courbe 1 de la figure 1, nous donnons les valeurs de la valence apparente de dissolution n en fonction du potentiel anodique V , et, pour bien situer les variations de n , la caractéristique courant-potentiel est donnée courbe 2 sur la même figure. Au voisinage du potentiel de corrosion $n < 3$ peut être attribué au processus cathodique. La courbe présente ensuite un palier pour $n = 3$, qui correspond à la majeure partie du domaine d'activité. Ce palier est suivi d'un accroissement continu de la valence apparente, puis d'un second palier très voisin de $n = 4$, mais systématiquement plus bas (pour la figure 1, $n = 3,93$), qui s'étend depuis $V > -400 \text{ mV / E C S}$ sur le domaine de passivité proche.

La valeur de la valence de dissolution voisine de 4 dans le domaine de passivité, peut s'expliquer par la dissolution chimique de l'espèce tétravalente responsable de l'état passif. Le faible écart entre la valence apparente et la valence stable 4 peut s'expliquer par la réduction de quelques traces d'oxygène dissous toujours présentes malgré le barbotage d'argon, ainsi que par les quelques très rares piqûres que le microscope électronique a permis de révéler sur la surface passivée.

De même, en activité, la valeur $n = 3$ résulte de la dissolution électrochimique du titane à l'état trivalent et non d'un effet morceau, qui est une désagrégation du métal consécutive à une attaque localisée [62] ; le faciès d'attaque d'un échantillon dissous dans le domaine d'activité ne montre, en effet, aucune désagrégation du métal (cf. figure I-3). Par ailleurs, le dosage du titane dissous en activité par une solution titrée de cerium (IV) permet de rendre compte de la formation d'un composé trivalent du titane. Nous tenons toutefois à signaler qu'une condition nécessaire pour retrouver en solution l'ensemble du titane dissous à la valence 3 est de séparer les compartiments anodique et cathodique.

mA · cm⁻²

Fig. II-1



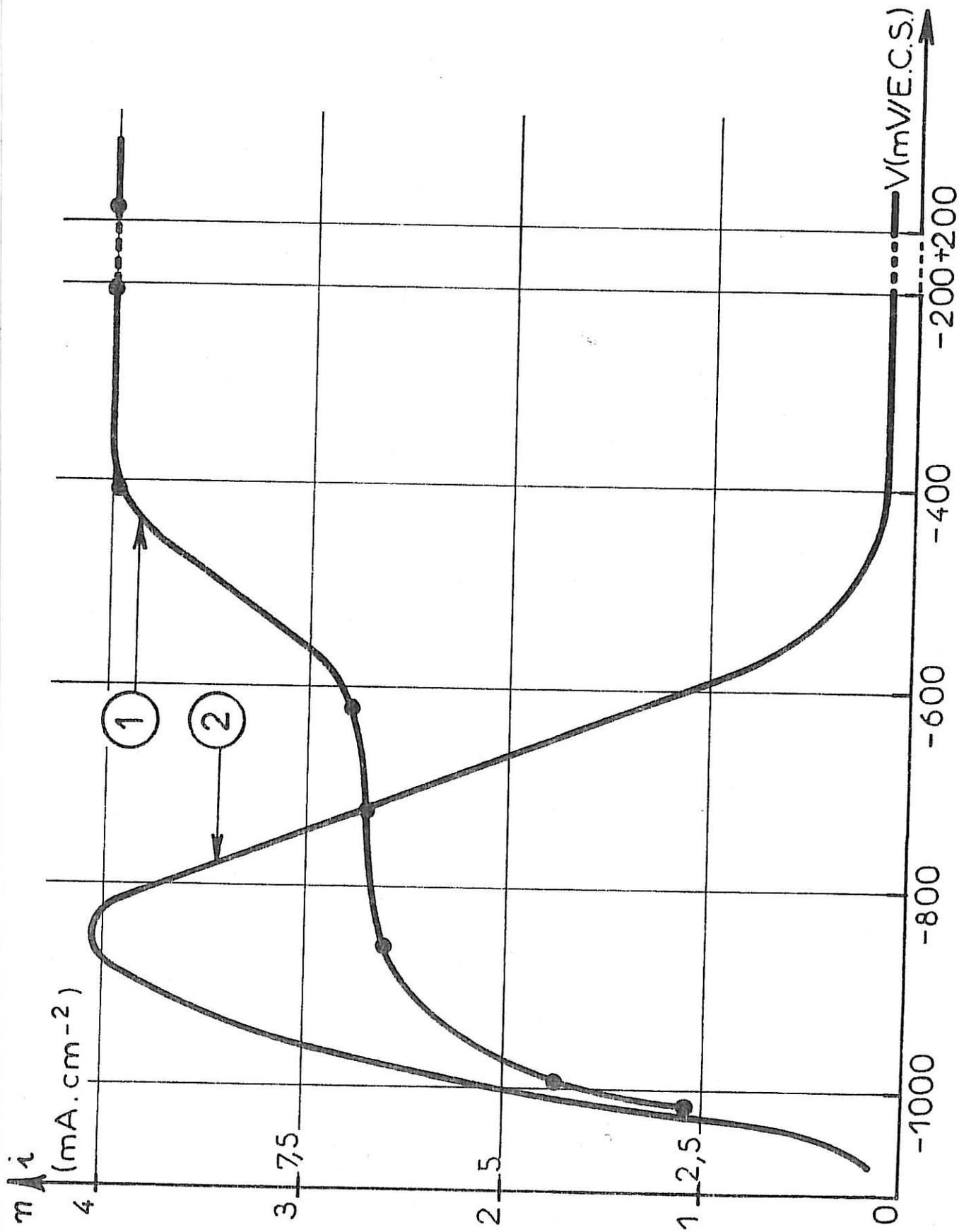


Fig. II-2 Solution : (x = 0 ; y = 0 ; z = 2.10⁻²)
 1: i (v) 2: n (v)

En effet, en l'absence de séparation, la majeure partie du titane trivalent formé s'oxyde à la contre électrode de platine dont le potentiel est nettement plus anodique que celui de l'électrode de titane.

En milieu fluoré seul ($x = 0$; $y = 0$), nous avons vérifié (cf. fig.II.2) que le changement de valence de 3 à 4 lors de la transition activité passivité se conservait, alors que le palier à la valeur 3 était à peine amorcé. Nous pensons que cette différence de comportement est à rattacher à la non uniformité de la densité de courant signalée au chapitre I. En effet, à une non uniformité de la densité de courant correspond une distribution non uniforme de la surtension électrochimique sur le disque [27] permettant la permanence du processus cathodique dans un large domaine de potentiel sur certaines régions du disque.

Ainsi, se trouve confirmée expérimentalement dans le cas du titane, l'idée couramment admise sur la passivation des métaux de transition, selon laquelle cette dernière résulte du recouvrement progressif de la surface par une espèce passivante plus oxydée que l'espèce qui passe en solution dans le domaine d'activité. Afin d'écarter l'objection selon laquelle le changement de valence observé serait lié au milieu étudié, nous avons tenté de le mettre en évidence dans le milieu sulfurique seul, où le modèle de Kelly [11] admet en effet un tel changement. Cependant, des mesures effectuées même à 70°C dans $\text{H}_2 \text{SO}_4$ 4 N désaéré, n'ont pas permis de montrer aussi nettement qu'en milieu sulfurique fluoré le changement de valence ; alors que le palier à la valeur 3 est net, les mesures en passivité sont très dispersées et ne fournissent jamais de valeurs supérieures à 3,5. Nous pensons que l'absence de palier à la valeur 4 s'explique par le fait que le courant de passivité en milieu sulfurique étant extrêmement faible, les phénomènes parasites, type réduction de traces d'oxygène dissous, peuvent devenir notables et entraîner une forte dispersion sur les mesures de valence.

II - 4 CONSEQUENCES DE LA VARIATION DE VALENCE SUR LE MECANISME

Nous allons maintenant rechercher quelles sont les implications sur le mécanisme du changement de valence, c'est-à-dire de l'existence d'au moins deux produits finaux.

Soit j_3 et j_4 les quantités de matière quittant l'interface à la valence 3 et 4 respectivement par unité de surface géométrique, pendant l'unité de temps. Le flux de matière total quittant l'interface à la valence 3 et 4 est donc $j_3 + j_4$, tandis que la densité de courant traversant l'interface est : $F.(3 j_3 + 4 j_4)$.

L'application de la loi de Faraday aux processus se déroulant à l'interface fournit pour la valence n l'expression :

$$n = \frac{3 + 4 \quad j_4/j_3}{1 + j_4/j_3} \quad (\text{II-9})$$

d'où l'on déduit : $j_4/j_3 = \frac{n - 3}{4 - n}$ (II-10)

Si l'on symbolise par θ_1^j et θ_p^k les taux de recouvrement des derniers intermédiaires adsorbés quittant l'interface à l'état tri et tétravalent avec des vitesses K_1^j et K_p^k respectivement les flux de matière j_3 et j_4 s'écrivent :

$$j_3 = \sum_j K_1^j \theta_1^j \quad (\text{II-11})$$

$$j_4 = \sum_k K_p^k \theta_p^k \quad (\text{II-12})$$

d'où leur rapport :

$$\frac{j_4}{j_3} = \frac{\sum_k K_p^k \theta_p^k}{\sum_j K_1^j \theta_1^j} \quad (\text{II-13})$$

.../...

dissolution et de passivation adsorbés $Ti(0)$, $A_1, \dots, A_i, \dots, A_{n-1}, A_n$; $A'_1, \dots, A'_j, \dots, A'_1, A''_1, \dots, A''_k, \dots, A''_p$. $Ti(III)_{sol}$ et $Ti(IV)_{sol}$ sont les produits finaux quittant l'interface métal-électrolyte respectivement à la valence 3 et 4.

Si on désigne par $\theta_i, \theta'_j, \theta''_k$ les taux de recouvrement des intermédiaires adsorbés A_i, A'_j, A''_k et par $\beta_i, \beta'_j, \beta''_k$ leurs constantes de recouvrement respectives, on peut écrire le système d'équations différentielles du premier ordre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = (1 - \sum_{i=1}^n \theta_i - \sum_{j=1}^p \theta'_j - \sum_{k=1}^p \theta''_k) K_0 - \theta_1 K_1 \\ \beta_i \frac{d\theta_i}{dt} = \theta_{i-1} K_{i-1} - \theta_i K_i \quad \text{pour } 2 \leq i \leq n-1 \\ \beta_n \frac{d\theta_n}{dt} = \theta_{n-1} K_{n-1} - \theta_n (K'_0 + K''_0) \\ \beta_j \frac{d\theta'_j}{dt} = \theta'_{j-1} K'_{j-1} - \theta'_j K'_j \quad \text{pour } 1 \leq j \leq p, (\theta'_0 \equiv \theta_n) \\ \beta_k \frac{d\theta''_k}{dt} = \theta''_{k-1} K''_{k-1} - \theta''_k K''_k \quad \text{pour } 1 \leq k \leq p, (\theta''_0 \equiv \theta_n) \end{array} \right. \quad (II-16)$$

Notons que le système (II-16) admet implicitement que l'on néglige les taux de recouvrement pouvant être associés aux espèces provenant de la solution ($F^{\cdot-}, O, H^{\cdot+}, \dots$) et qui viennent réagir avec les adsorbats.

De (II-11) et (II-12) qui se réduisent à $j_3 = K'_1 \theta'_1$ et $j_4 = K''_p \theta''_p$ et de (II-16) en régime stationnaire, on tire :

$$j_3 = K'_0 \theta_n \quad (II-17)$$

$$j_4 = K''_0 \theta_n \quad (II-18)$$

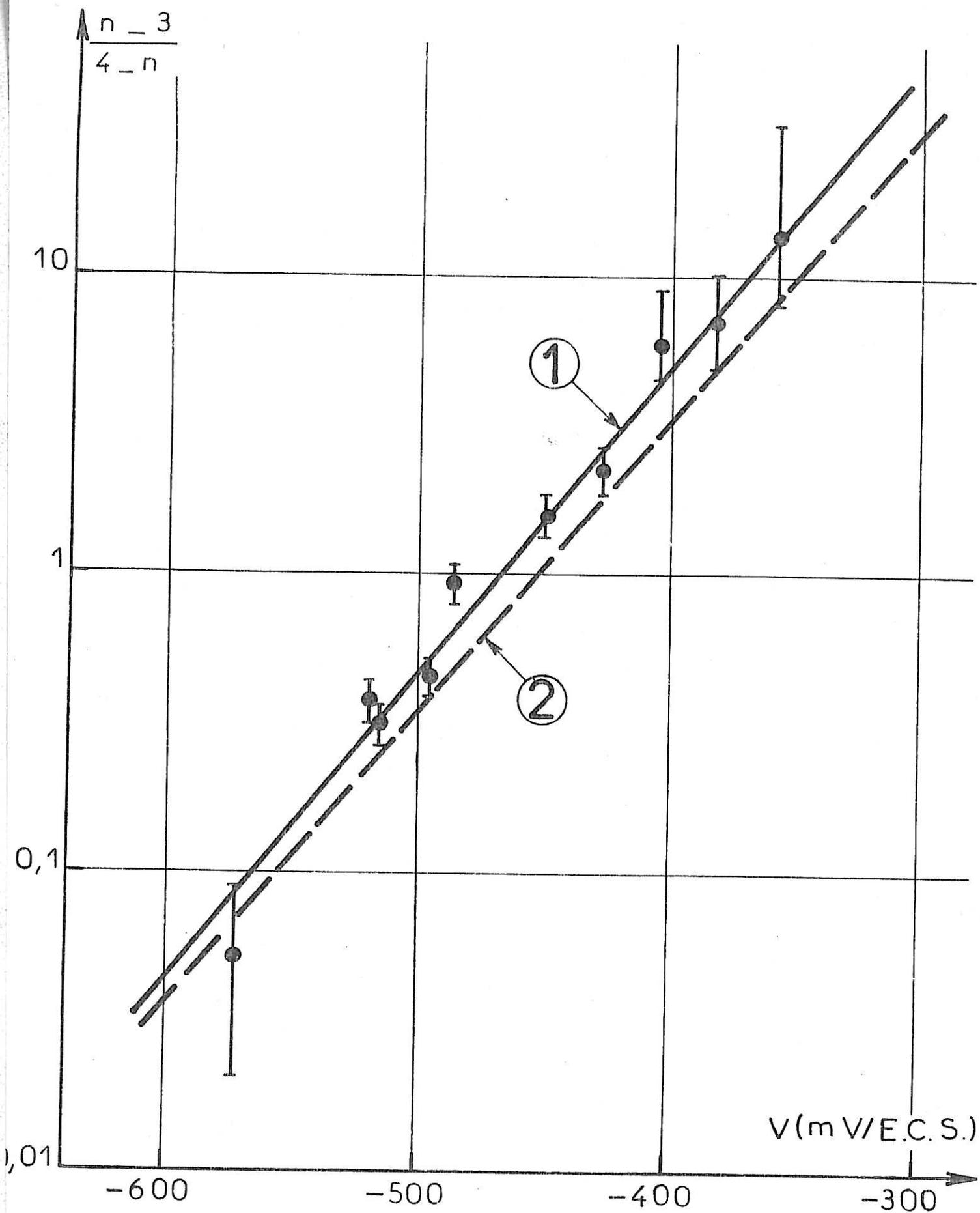


Fig. II-3 1 Valeurs calculées à partir des mesures de la valence
 2 Valeurs calculées par l'analyse de la courbe $i(v)$

d'où :
$$\frac{j_4}{j_3} = \frac{K''_O}{K'_O} \quad (\text{II-19})$$

Les deux processus de vitesse K'_O et K''_O étant, par définition, élémentaires, le rapport de leurs vitesses doit suivre avec le potentiel une loi exponentielle (si l'un au moins des processus est électrochimique). Il est donc possible d'identifier (II-19) et (II-14) soit :

$$\frac{K''_O}{K'_O} = R. e^{rV} \quad (\text{II-20})$$

En résumé, la variation de valence avec le potentiel implique la présence dans le mécanisme de deux chemins réactionnels conduisant respectivement au titane tri et tétravalent en solution. Elle impose, de plus, la valeur du rapport des vitesses des deux processus compétitifs mettant en jeu le dernier intermédiaire commun aux deux chemins. [63].

II-5 ANALYSE DE LA RELATION COURANT POTENTIEL EN REGIME STATIONNAIRE

Avec le mécanisme (II-15) la densité de courant i peut s'écrire :

$$i = F (3 j_3 + 4 j_4) \quad (\text{II-21})$$

Soit, compte tenu de (II-17, 18) :

$$i = F (3 K'_O + 4 K''_O) \theta_n \quad (\text{II-22})$$

La résolution de (II-16) en régime stationnaire fournit θ_n d'où l'on déduit pour la densité de courant stationnaire :

$$i = \frac{F(3 K'_O + 4 K''_O)}{1 + K'_O \left(\sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{K_i} + \sum_{j=1} \frac{1}{K'_j} \right) + K''_O \left(\sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{K_i} + \sum_{k=1}^p \frac{1}{K''_k} \right)} \quad (\text{II-23})$$

Cette équation de la densité de courant comportant un nombre indéterminé de vitesses de réaction, nous l'avons limitée à un minimum compatible avec une description satisfaisante de la courbe courant potentiel, ce qui implique quatre vitesses, dont deux suivent une loi de type Tafel et les deux autres sont indépendantes du potentiel. Plus précisément, nous avons pu ajuster la courbe $i(V)$ expérimentale par la loi suivante où A , a , B , b , D_a , D_p sont six paramètres ajustables.

$$i = F \cdot \frac{3 D_a + 4 B e^{bV}}{1 + D_a \times \frac{1}{A e^{aV}} + B e^{bV} \left(\frac{1}{A e^{aV}} + \frac{1}{D_p} \right)} \quad (\text{II-24})$$

La comparaison de (II-23) et de (II-24) implique l'identification :

$$\left\{ \begin{array}{l} K'_0 \equiv D_a \\ K''_0 \equiv B e^{bV} \\ \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{K_i} \equiv 1/A e^{aV} \\ \sum_{j=1}^1 \frac{1}{K'_j} \equiv 0 \\ \sum_{k=1}^p \frac{1}{K''_k} \equiv 1/D_p \end{array} \right. \quad (\text{II-25})$$

Les six paramètres de l'équation II-24 ont été déterminés par une méthode d'optimisation étudiée par Tournarie et utilisée dans notre laboratoire, sur ordinateur, pour des problèmes analogues par J.C. Lestrade [64]. Cette méthode de calcul statistique cherche les meilleures évaluations des inconnues dont on ne connaît que les combinaisons surdimensionnées et non linéaires avec incertitude. Elle consiste à choisir par itérations successives l'ensemble des paramètres de la fonction théorique qui donne un écart minimum avec les résultats expérimentaux.

Des critères permettent à posteriori de vérifier la validité du calcul.

L'analyse de la courbe $i(V)$ fournit en particulier le rapport $\frac{K''}{K'}$ qui, d'après (II-25) vaut $\frac{B}{D_a} e^{bV}$

et qui doit s'identifier avec les valeurs de $R e^{rV}$ tirées des mesures de valence, si le mécanisme (II-16) est valable pour décrire simultanément la valence et la courbe courant potentiel. Dans les conditions relatives à la courbe 2 de la figure (II-1), nous avons obtenu les valeurs suivantes pour $\frac{B}{D_a}$ et b

	Valeur centrale	Ecart-type	Coefficient de corrélation
$\frac{B}{D_a}$	$1,84 \cdot 10^4$	$0,82 \cdot 10^4$	≈ 1
b (mV ⁻¹)	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-4}$	

Sur la figure II-2, nous avons représenté en pointillés la droite $\frac{B}{D_a} \cdot e^{bV}$ relative à ces valeurs centrales. L'écart de cette droite avec celle représentant la relation (II-10) (en trait plein) est dans la marge des erreurs introduites par les deux déterminations.

Il est important de remarquer que II-25 ne correspond qu'à l'une des éventualités concernant la nature des réactions compétitives à la bifurcation : en effet, seule de ces deux réactions, celle de vitesse K'' est électrochimique. En fait (II-20) est compatible également avec la compétition de deux réactions électrochimiques. Cette seconde éventualité peut également être représentée à partir des paramètres tirés de (II-24) avec l'identification (II-26), car les résultats du calcul montreront (cf. chapitre III) que $\frac{B}{A} e^{(b-a)V}$ est négligeable devant les autres termes du dénominateur de (II-24).

$$\left. \begin{aligned}
 K'_0 &\equiv A e^{aV} \\
 K''_0 &\equiv \frac{A B}{D_a} e^{(a+b)V} \\
 \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{K'_i} &\equiv \frac{1}{D_a} \\
 \sum_{j=1}^1 \frac{1}{K'_j} &= 0 \\
 \sum_{k=1}^p \frac{1}{K''_k} &= \frac{1}{D_p} - \frac{1}{D_a}
 \end{aligned} \right\} \quad (II-26)$$

Signalons qu'il existe d'autres identifications possibles que nous ne donnons pas ici, par suite de leur absence d'intérêt pour cette étude.

La considération du coefficient de transfert de la réaction de vitesse K''_0 qui, selon les cas, vaut $a \frac{R T}{F}$ ou $(a+b) \frac{R T}{F}$ permettra d'exclure la deuxième éventualité qui fournit un coefficient de transfert supérieur à 1.

Un problème fondamental concernant le mécanisme est celui de l'unicité de la bifurcation. En effet, le modèle II-15 s'est révélé satisfaisant pour interpréter la variation avec le seul potentiel de la valence et de la relation courant potentiel stationnaire ; mais nous n'avons pu vérifier que les deux processus compétitifs à la bifurcation étaient relatifs à des processus élémentaires, comme cela est impliqué dans le modèle II-15; puisque d'après les critères d'éléментарité que nous nous sommes fixés au § II-1, il est nécessaire d'étudier l'influence des concentrations sur les paramètres cinétiques de ces deux processus.

Signalons que la vérification de l'invariance de l'exposant de Tafel avec le potentiel, prévu dans le critère d'éléментарité, soulève une difficulté pratique, puisque dans le calcul, les exposants de Tafel sont considérés indépendants du potentiel (cf. équation II-24). Aussi, c'est la considération de l'écart-type sur les exposants de Tafel qui renseignera sur l'invariance de ceux-ci avec le potentiel. En effet, si une réaction électrochimique n'est pas élémentaire, elle résulte de plusieurs étapes de transfert élémentaire, d'exposants de Tafel en général différents, de sorte que la valeur déterminée par le calcul à partir de II-24 correspondra à un exposant de Tafel moyen qui ne peut décrire convenablement la courbe courant-potentiel. Ce fait se traduira en particulier par une valeur des écarts-types sur les exposants de Tafel plus forte que dans le cas d'une réaction élémentaire.

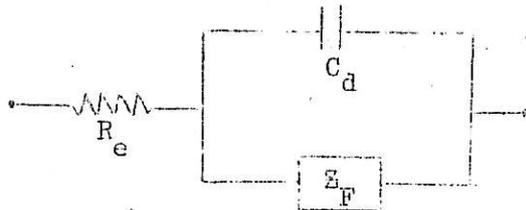
L'étude de l'éléментарité de K'_0 et K''_0 , c'est-à-dire l'étude des trois paramètres b , B , D_a , d'après (II-25), permettra de montrer si le modèle (II-15) est suffisant pour rendre également compte de l'influence de la concentration des espèces en solution, ou s'il faut l'enrichir par l'addition d'autres bifurcations.

Par ailleurs, l'analyse de la courbe courant potentiel fournit trois autres paramètres a , A , D_p , qui sont reliés d'après (II-25) à des vitesses globales correspondant à des successions d'étapes. Les ordres de réaction n'étant pas, a priori, les mêmes pour chaque étape, on peut favoriser plus ou moins l'une des étapes en agissant sur les concentrations des divers réactifs du milieu, et, éventuellement, atteindre des vitesses de réaction élémentaire dont on teste l'éléментарité par le critère fixé au § II-1.

II - 6 ANALYSE DE L'IMPEDANCE FARADIQUE

Le comportement électrique d'une interface dans des conditions de linéarité est déterminé par son impédance Z .

On la représente classiquement par le schéma électrique équivalent suivant :



où R_e est la résistance d'électrolyte qui rend compte de la conductivité finie de l'électrolyte, Z_F est l'impédance faradique propre aux processus électrochimiques et C_d la capacité de la double couche électrochimique qui, en première approximation, se comporte comme une capacité.

Expression de l'impédance faradique

Dans la mesure où l'on peut négliger l'influence des phénomènes de transport de matière en solution en faisant tourner l'électrode à disque à des vitesses suffisamment élevées, le courant I est une fonction des taux de recouvrement θ_i des adsorbats et du potentiel par l'intermédiaire des vitesses de réaction, soit :

$$I = i(V, \theta_i) \cdot S \quad (\text{II-27})$$

où S est la surface géométrique.

L'admittance $1/Z_F$ s'obtient en différenciant I

$$\frac{1}{Z_F} \equiv \frac{dI}{dV} = \left[\left(\frac{\partial i}{\partial V} \right)_{\theta_i, S} + \sum \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_i} \right) \cdot \frac{d\theta_i}{dV} \right] \cdot S + i \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\theta_i} \quad (\text{II-28})$$

Le terme $i \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\theta_i}$ qui traduit l'évolution de la surface géométrique avec le potentiel peut conduire d'après certains [65] à l'apparition d'une constante de temps, mais, à notre connaissance, cette dernière n'a jamais pu être identifiée sur des diagrammes d'impédance expérimentaux. Aussi n'en tiendrons-nous pas compte.

Les valeurs des θ_i et $\frac{d\theta_i}{dV}$ nécessaires à l'explicitation de II-28

sont données par un système d'équations différentielles linéaires du premier ordre, analogue à (II-16). Il s'obtient en écrivant que la variation de la concentration de l'un quelconque des adsorbats ayant pour taux de recouvrement θ_i et pour coefficient de recouvrement β_i résulte de la différence entre sa vitesse de formation et sa vitesse de consommation, soit :

$$\beta_i \frac{d\theta_i}{dt} = \underbrace{\sum_j K_j \theta_{i-1}^j}_{\text{formation}} - \theta_i \underbrace{\sum_k K^k}_{\text{consommation}} \quad (\text{II-29})$$

si l'on considère un nombre quelconque de réactions de formation et de consommation du même adsorbat.

La résolution du système (II-29) en régime stationnaire et sinusoïdal fournit les valeurs de θ_i et $\frac{\Delta\theta_i}{\Delta V}$ qui, reportées dans la différentielle totale du courant, fournit une expression de la forme :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} + \frac{P_{r-1}(j\omega)}{P_r(j\omega)} \quad (\text{II-30})$$

R_t défini par $\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_{\theta_i}$ est la résistance de transfert.

P_{r-1} et P_r sont deux polynômes de degré $r-1$ et r respectivement en $j\omega$ (ω fréquence angulaire du signal de mesure).

r est égal au rang du système d'équations (II-29), c'est-à-dire au nombre d'adsorbats du modèle.

La décomposition de la fraction $\frac{P_{r-1}(j\omega)}{P_r(j\omega)}$ en éléments simples fournit les constantes de temps du mécanisme [66].

Rappelons enfin qu'en considérant la limite de Z_F lorsque $\omega \rightarrow 0$, on retrouve la résistance de polarisation R_p définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe $I(V)$ stationnaire.

Expression de la résistance de transfert dans le cas d'un mécanisme à bifurcation

Reprenons le mécanisme II-15 et calculons la résistance de transfert qui lui est associée.

Si l'on explicite le courant I par rapport à l'ensemble des vitesses des réactions de transfert élémentaire et par rapport aux recouvrements sur lesquels ces dernières ont lieu, on a :

$$I = F \cdot \left(\sum_i K_i \theta_i + \sum_j K'_j \theta'_j + \sum_k K''_k \theta''_k \right) S \quad (\text{II-31})$$

En dérivant (II-31) par rapport au potentiel, il vient :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_{\theta_i, \theta'_j, \theta''_k} \equiv \frac{1}{R_t} = F \cdot \left(\sum_i a_i K_i \theta_i + \sum_j a'_j K'_j \theta'_j + \sum_k a''_k K''_k \theta''_k \right) \cdot S \quad (\text{II-32})$$

où a_i , a'_j , a''_k désignent les exposants de Tafel des réactions de transfert élémentaire d'électron correspondant respectivement à K_i , K'_j , K''_k (le nombre de ces réactions varie entre 4 et 7, selon le degré d'oxydation du titane dans l'intermédiaire A_n).

La résolution du système (II-16) en régime stationnaire par rapport à θ_n conduit à ;

$$\left\{ \begin{array}{l} K_i \theta_i = (K'_o + K''_o) \theta_n \\ K'_j \theta'_j = K'_o \theta_n \\ K''_k \theta''_k = K''_o \theta_n \end{array} \right. \quad (\text{II-33})$$

En reportant ces valeurs dans (II-32), on obtient pour R_t :

$$R_t = \frac{1}{F.S.\theta_n} \cdot \frac{1}{(\sum_i a_i + \sum_j a_j) K'_O + (\sum_i a_i + \sum_k a_k'') K''_O} \quad (II-34)$$

Compte tenu de (II-22), on obtient pour le produit $R_t \cdot I$:

$$R_t \cdot I = \frac{3 + 4 K''_O / K'_O}{(\sum_i a_i + \sum_j a_j) + (\sum_i a_i + \sum_k a_k'') K''_O / K'_O} \quad (II-35)$$

Or, d'après (II-9) et (II-19), la valence s'écrit :

$$n = \frac{3 + 4 K''_O / K'_O}{1 + K''_O / K'_O} \quad (II-36)$$

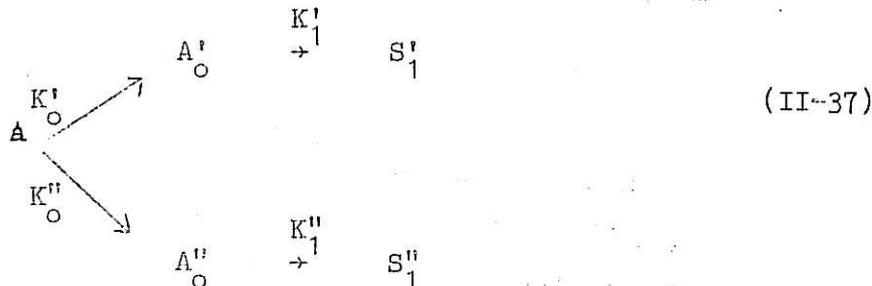
$R_t \cdot I$ suit donc avec le potentiel une loi de variation de la même forme que celle déterminée pour la valence de dissolution. On doit donc trouver, en principe, deux paliers sur la courbe $R_t \cdot I$ en fonction du potentiel : un premier en activité, correspondant à $3 / (\sum_i a_i + \sum_j a_j)$, c'est-à-dire à l'inverse de la moyenne arithmétique de l'ensemble des exposants de Tafel, conduisant au titane trivalent en solution, et un deuxième en passivité, égal à $4 / (\sum_i a_i + \sum_k a_k'')$, c'est-à-dire à l'inverse de la moyenne arithmétique des exposants de Tafel, conduisant au titane tétravalent en solution.

Dans le cas plus général d'un mécanisme à plusieurs bifurcations, présentant un chemin prédominant, c'est-à-dire beaucoup plus probable que l'ensemble des autres, on peut montrer de manière analogue que le produit $R_t \cdot I$ est égal à l'inverse de la moyenne arithmétique de l'ensemble des exposants de Tafel associés au chemin prédominant. Ainsi, la détermination du produit $R_t \cdot I$ doit, théoriquement, permettre de détecter les changements de chemins, y compris le changement de valence qui n'est qu'une conséquence d'un changement de chemin particulier.

Conditions de découplage des constantes de temps résultant de chemins réactionnels concurrents

Le calcul et l'exploitation d'un diagramme d'impédance est, en général, compliqué par le fait que les divers éléments électriques associés à l'impédance, en particulier les constantes de temps, sont corrélés à l'ensemble des vitesses des divers chemins. Aussi, avons-nous recherché s'il existe des conditions où les constantes de temps associées à un chemin considéré isolément, peuvent pratiquement être indépendantes de l'existence des autres chemins. En particulier dans le cas où il existe un chemin prédominant, nous avons recherché s'il était possible de retrouver, parmi l'ensemble des constantes de temps du diagramme d'impédance, celles associées à ce seul chemin prédominant, lorsqu'il est rigoureusement seul en cause.

Considérons le mécanisme très simple à deux chemins réactionnels concurrents représenté par le schéma (II-37) qui est un cas particulier de II-15 :



S'_1 et S''_1 sont les espèces finales en solution.

Le mécanisme (II-37) satisfait au système d'équations différentielles linéaires :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \beta'_0 \frac{d \theta'_0}{dt} = K'_0 (1 - \theta'_0 - \theta''_0) - K'_1 \theta'_0 \\
 \beta''_0 \frac{d \theta''_0}{dt} = K''_0 (1 - \theta'_0 - \theta''_0) - K''_1 \theta''_0
 \end{array} \right. \quad (II-38)$$

La densité de courant stationnaire associé à ce mécanisme est (cf. II-23) :

$$i = F \frac{E' K'_0 + E'' K''_0}{1 + \frac{K'_0}{K'_1} + \frac{K''_0}{K''_1}} \quad (\text{II-39})$$

où E' et E'' sont les nombres d'électrons échangés dans les chemins notés ' et '' respectivement.

Si l'on considère la densité de courant associée au chemin ' considéré isolément, on a :

$$i' = F \frac{E' K'_0}{1 + \frac{K'_0}{K'_1}} \quad (\text{II-40})$$

Nous dirons que le chemin noté ' est prédominant si

$$i' \approx i \quad (\text{II-41})$$

c'est-à-dire si le chemin noté '' n'a aucun effet direct sur le courant continu.

La relation (II-41) se traduit par deux conditions nécessaires et suffisantes simultanées :

$$\left\{ \begin{array}{l} K''_0 \ll K'_0 \end{array} \right. \quad (\text{II-42})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{K''_0}{K''_1} \ll 1 + \frac{K'_0}{K'_1} \end{array} \right. \quad (\text{II-43})$$

La détermination des constantes de temps de l'impédance revient à la détermination des racines de l'équation caractéristique associée au système d'équation (II-38) linéaire en régime sinusoïdal. Cette équation s'écrit :

$$P_2(j\omega) \equiv \begin{vmatrix} -(K'_0 + K'_1) - j\omega \beta'_0 & -K'_0 \\ -K''_0 & -(K''_0 + K''_1) - j\omega \beta''_0 \end{vmatrix} = 0$$

(II-44)

Les racines de $P_2(j\omega)$ que nous notons x_1 et x_2 doivent satisfaire aux relations suivantes :

$$x_1 x_2 = \frac{(K'_0 + K'_1)(K''_0 + K''_1) + K'_0 K''_0}{\beta'_0 \beta''_0} \quad (\text{II-45})$$

$$x_1 + x_2 = - \left[\frac{(K'_0 + K'_1)}{\beta'_0} + \frac{(K''_0 + K''_1)}{\beta''_0} \right] \quad (\text{II-46})$$

Par ailleurs, si l'on considère le chemin prédominant isolément, on obtient l'équation caractéristique :

$$P_1(j\omega) \equiv j\omega \beta'_0 + K'_0 + K'_1 = 0 \quad (\text{II-47})$$

qui a pour racine :

$$x' = - \frac{(K'_0 + K'_1)}{\beta'_0} \quad (\text{II-48})$$

Imposons maintenant aux polynômes P_1 et P_2 d'avoir une racine commune. Soit par exemple :

$$x' = x_1 \quad (\text{II-49})$$

$$A : \{ K_0'' \ll K_0' \}$$

$$B : \{ K_0'' / K_1'' \ll 1 + K_0' / K_1' \}$$

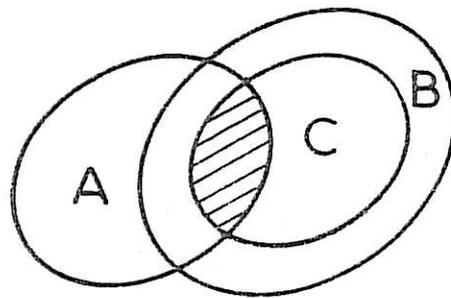
$$C : \left\{ K_0'' / K_1'' \ll \frac{1 + K_0' / K_1'}{K_0' / K_1' - 1} \right\}$$

$$1^\circ \text{ Cas } 0 < K_0' / K_1' < 1$$

$$C \equiv \phi \quad (A \cap B) \cap C \equiv \phi$$

$$2^\circ \text{ Cas } 1 < K_0' / K_1' < 2$$

$$C \subset B \quad (A \cap B) \cap C \neq \phi$$



$$3^\circ \text{ Cas } K_0' / K_1' \geq 2$$

$$B \subset C \quad (A \cap B) \cap C \neq \phi$$

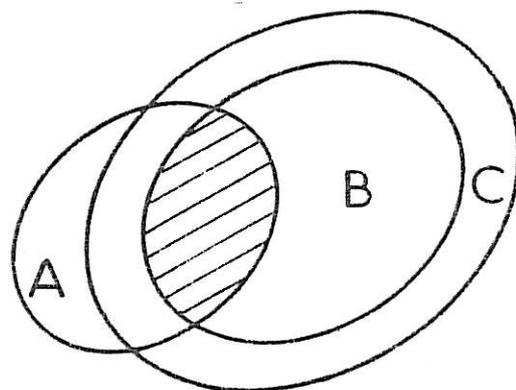


Fig. II-4 Conditions de découplage des constantes de temps associées à un chemin prédominant

Si on remplace dans (II-46) x_1 par la valeur de x' fournie par (II-48), on en déduit la valeur de x_2 :

$$x_2 = \frac{(K''_0 + K''_1)}{\beta''_0} \quad (\text{II-50})$$

L'égalité (II-49) implique par ailleurs l'identité :

$$x_1 x_2 = x' x_2 \quad (\text{II-51})$$

Soit :

$$(K'_0 + K'_1) (K''_0 + K''_1) + K'_0 K''_0 \equiv (K'_0 + K'_1) (K''_0 + K''_1) \quad (\text{II-52})$$

Cette identité n'est possible que si $K''_0 \equiv 0$. Cependant, il est possible de la satisfaire de manière approchée lorsque $K''_0 \neq 0$ avec la condition :

$$K'_0 K''_0 \ll (K'_0 + K'_1) (K''_0 + K''_1) \quad (\text{II-53})$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{K''_0}{K'_1} \ll \frac{K''_0}{K'_1} + \frac{K'_1}{K'_0} + \frac{K'_1}{K'_0} \frac{K''_0}{K'_1} + 1 \quad (\text{II-54})$$

(II-54) équivaut à :

$$\frac{K''_0}{K'_1} \ll 1 + \frac{K'_1}{K'_0} + \frac{K'_1}{K'_0} \frac{K''_0}{K'_1} \quad (\text{II-55})$$

et on peut l'écrire :

$$\frac{K''_0}{K'_1} \ll \frac{1 + K'_1 / K'_0}{K'_0 / K'_1 - 1} \quad (\text{II-56})$$

Afin de concrétiser les différentes conditions et montrer leurs imbrications, nous allons les représenter par des ensembles. Soit A, B et C les sous ensembles de vitesses de réactions représentatifs des conditions II-42, II-43 et II-56, respectivement.

Le chemin prédominant ne fournira de constante de temps indépendante de l'autre chemin que si l'intersection de $(A \cap B)$ avec C n'est pas vide. Selon la valeur du rapport K'_0 / K'_1 , trois cas sont possibles et nous les avons représentés sur la figure II-4. Cette figure montre que l'existence d'un chemin prédominant en courant continu n'implique pas automatiquement l'existence dans le diagramme d'impédance de la constante de temps associée à ce chemin considéré isolément. Inversement, on peut retrouver dans un diagramme la constante de temps associée à un chemin non prédominant considéré isolément. Ces conclusions se conservent dans le cas d'un mécanisme plus complexe que (II-37).

En résumé, le relevé des diagrammes d'impédance va permettre de déterminer des exposants de Tafel, de détecter des changements de chemins réactionnels et de vérifier le modèle, vérification qui, dans certains cas (Figure II-4, 3e cas) est facilitée par le découplage des constantes de temps associées au seul chemin prédominant.

II - 7 ETUDE DES PRODUITS FINAUX

Deux méthodes ont été utilisées pour cette étude : une méthode in situ, basée sur l'analyse de la composante diffusionnelle du courant et une méthode ex situ, consistant dans le dosage des éléments à la surface par réaction nucléaire.

Etude de la composante diffusionnelle

Celle-ci fournissant le bilan de matière consommé au cours de la dissolution, donne directement des informations sur les produits formés à l'interface métal-électrolyte, dans la mesure où des réactions chimiques consécutives à la dissolution électrochimique ne se déroulent pas en phase

homogène pendant le temps de traversée de la couche de diffusion ; dans la négative, une correction s'impose [67].

Nous avons vu au chapitre I que la composante diffusionnelle observée devait s'interpréter comme résultant d'une cinétique mixte relative à une électrode uniformément accessible et que sa valeur était par conséquent fournie par l'équation (I-19), que nous rappelons ici en explicitant i_d :

$$\mu = \frac{n}{q} \frac{F}{p} 0,62 C D^{2/3} v^{-1/6} \quad (\text{II-57})$$

(II-57) comportant le nombre de particules consommées q par ion métallique passant en solution à la valence n , nous pourrions suivre une modification éventuelle du ou des complexes formés à l'interface en fonction du potentiel et des concentrations des réactifs dans le milieu en déterminant ce nombre. L'application de (II-57) nécessite l'identification préalable de l'espèce consommée.

Par ailleurs, le pH influant sur le rapport des concentrations des couples acide-base H^+/OH^- , HF/F^- , $H_2SO_4/H_2SO_4^{2-}$, la variation à l'interface de la concentration de l'une des espèces consommées, par modifications des conditions hydrodynamiques, entraînera également une variation induite des concentrations des autres espèces, apportant ainsi une contribution additionnelle au courant dont (II-57) ne tient pas compte. Aussi conviendra-t'il d'effectuer sur la valeur expérimentale de la composante diffusionnelle des corrections adéquates.

Par ailleurs, un certain nombre de méthodes ex situ ont été utilisées pour tenter d'identifier les espèces finales : diffraction des électrons, dosage chimique des éléments superficiels par réaction nucléaire. Cependant, seul le dosage du fluor par la réaction nucléaire $F^{19} (p, \alpha) O^{16}$ a permis d'apporter des précisions sur la nature des produits formés qui sont, comme nous le verrons plus loin, des complexes fluorés.

CHAPITRE III

EXPOSE ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES METHODES STATIONNAIRES

L'étude de la valence de dissolution, dont la variation avec le potentiel a imposé la présence d'au moins une bifurcation dans le mécanisme réactionnel, ayant été effectuée au chapitre précédent nous allons poursuivre ici l'exposé et la discussion des résultats obtenus par des méthodes stationnaires à savoir l'analyse de la courbe courant-potentiel stationnaire et l'étude des produits finaux.

III - 1 ANALYSE DE LA COURBE COURANT-POTENTIEL STATIONNAIRE

Nous effectuerons tout d'abord une brève étude de l'influence de la nuance de titane utilisée sur la valeur des paramètres de l'expression (II-24), qui nous a servi à décrire la courbe $I(V)$. Nous interpréterons cet effet par la pénétration plus ou moins facile de l'hydrogène dans l'échantillon. Puis pour l'échantillon (1), qui se révèle être le moins sensible aux phénomènes cathodiques, nous ferons une étude systématique de l'ensemble des paramètres de (II-24) en fonction de x , y et z .

Signalons que toutes les courbes analysées sont extrapolées à vitesse de rotation Ω infinie et sont relatives à la solution désaérée maintenue à 28°C.

.../...

III - 1 - A Influence de la nuance de titane sur la valeur des paramètres de (II-24) - Mise en évidence de l'hydrure de titane

Nous avons comparé les valeurs des paramètres cinétiques associées aux courbes I(V) expérimentales relatives à la solution $x = 10^{-1}$, $y = 0,9$, $z = 10^{-2}$ pour différentes nuances de titane. A titre d'exemple nous donnons dans le tableau (III-1) pour l'échantillon (I) auquel se rapportent la plupart des résultats de ce chapitre les valeurs expérimentales des potentiels et des courants, puis les écarts relatifs entre les valeurs du courant expérimentales et calculées pour les valeurs centrales des paramètres qui sont fournis avec leur écart type et leurs coefficients de corrélation. Précisons que la courbe courant-potentiel expérimentale, étant pour un même échantillon, reproductible à quelques pour cent, les valeurs centrales des paramètres relatifs à plusieurs tracés de la courbe I(V) sont toujours situés à moins d'un écart type de celles relatives à l'un quelconque des tracés.

Dans le tableau (III-2) nous donnons pour la même solution les valeurs centrales des paramètres pour quelques nuances de titane utilisées. Ce tableau montre que D_a , B, b, D_p dépendent relativement peu de la nuance de titane. Par contre A et a en dépendent fortement ; en particulier les valeurs de A peuvent différer de plus d'un ordre de grandeur. Or ce sont ces deux paramètres qui sont prépondérants dans la détermination de la partie ascendante de la courbe I(V) et nous avons vu au chapitre I (cf fig I-2) que les potentiels de corrosion des divers échantillons pouvaient différer de plus de 100 mV. On peut expliquer ces phénomènes par une influence de la nature de l'échantillon sur les processus cathodiques ou/et anodiques. Or une identification ex-situ des composés à l'interface par diffraction des électrons a permis de mettre en évidence la présence d'hydrure dans l'ensemble du domaine de potentiel compris entre le potentiel de corrosion et le maximum d'activité. Nous avons par ailleurs effectué une analyse chimique de l'hydrogène de l'échantillon et l'avons rapporté à l'épaisseur d'une couche d'hydrure de formule TiH_2 à la surface du métal.

V(mV/E.C.S.)	-1050	-1000	-950	-900	-850	-800	-750	-700	-650	-600	-550
I exp. (μA)	51	114,5	170	214	245	261	263	248	218	172	102
$\frac{I_{cal.} - I_{exp.}}{I_{exp.}}$ %	+9	+13	+2	-1,5	+0,8	+3	+2,8	-1	-5,3	-2	+4,8
V(mV/E.C.S.)	-500	-450	-400	-350	-300	-200					
I exp. (μA)	47	22,1	15,5	14,1	13,8	14,8					
$\frac{I_{cal.} - I_{exp.}}{I_{exp.}}$ %	+7,8	-1,5	-4,2	-2,3	-1,1	+6,8					

Tableau III-1

Paramètres	Valeur centrale	Ecart type	Coefficients de corrélation avec				
			a	B	b	D _a	D _p
A($\mu Mol.s^{-1}.cm^{-2}$)	11,1 . 10 ⁶	4,13 . 10 ⁷	0,998	0,215	0,252	-0,560	0,082
a (mV ⁻¹)	2,10 . 10 ⁻²	0,39 . 10 ⁻²		0,203	0,238	-0,532	0,077
B($\mu Mol.s^{-1}.cm^{-2}$)	2,02 . 10 ³	1,36 . 10 ³			0,991	-0,433	0,526
b (mV ⁻¹)	2,64 . 10 ⁻²	0,13 . 10 ⁻²				-0,500	0,472
D _a ($\mu Mol.s^{-1}.cm^{-2}$)	12,7 . 10 ⁻³	3,1 . 10 ⁻⁴					-0,166
D _p ($\mu Mol.s^{-1}.cm^{-2}$)	5,05 . 10 ⁻⁴	1,12 . 10 ⁻⁵					

Nuance	\bar{A} ($\mu\text{Mol.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	\bar{a} (mV^{-1})	\bar{B} ($\mu\text{Mol.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	\bar{b} (mV^{-1})	\bar{D}_a ($\mu\text{Mol.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	\bar{D}_p ($\mu\text{Mol.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)
Johnson Matthey ①	11,1 . 10 ⁶	2,11 . 10 ⁻²	2,02 . 10 ³	2,64 . 10 ⁻²	12,7 . 10 ⁻³	5,05 . 10 ⁻⁴
Johnson Matthey ②	37,2 . 10 ¹⁰	3,47 . 10 ⁻²	4,46 . 10 ³	2,76 . 10 ⁻²	9,9 . 10 ⁻³	4,04 . 10 ⁻⁴
Alfa Inorganics ③	2,22 . 10 ⁶	2,11 . 10 ⁻²	1,58 . 10 ³	2,61 . 10 ⁻²	9,7 . 10 ⁻³	4,41 . 10 ⁻⁴
Ugine Kuhlmann T40 ④	8,7 . 10 ⁶	2,16 . 10 ⁻²	3,04 . 10 ³	2,71 . 10 ⁻²	10,8 . 10 ⁻³	4,05 . 10 ⁻⁴
Ugine Kuhlmann T50 ⑤	23,4 . 10 ⁷	2,58 . 10 ⁻²	23,6 . 10 ³	3,08 . 10 ⁻²	10,0 . 10 ⁻³	4,06 . 10 ⁻⁴

Tableau III-2

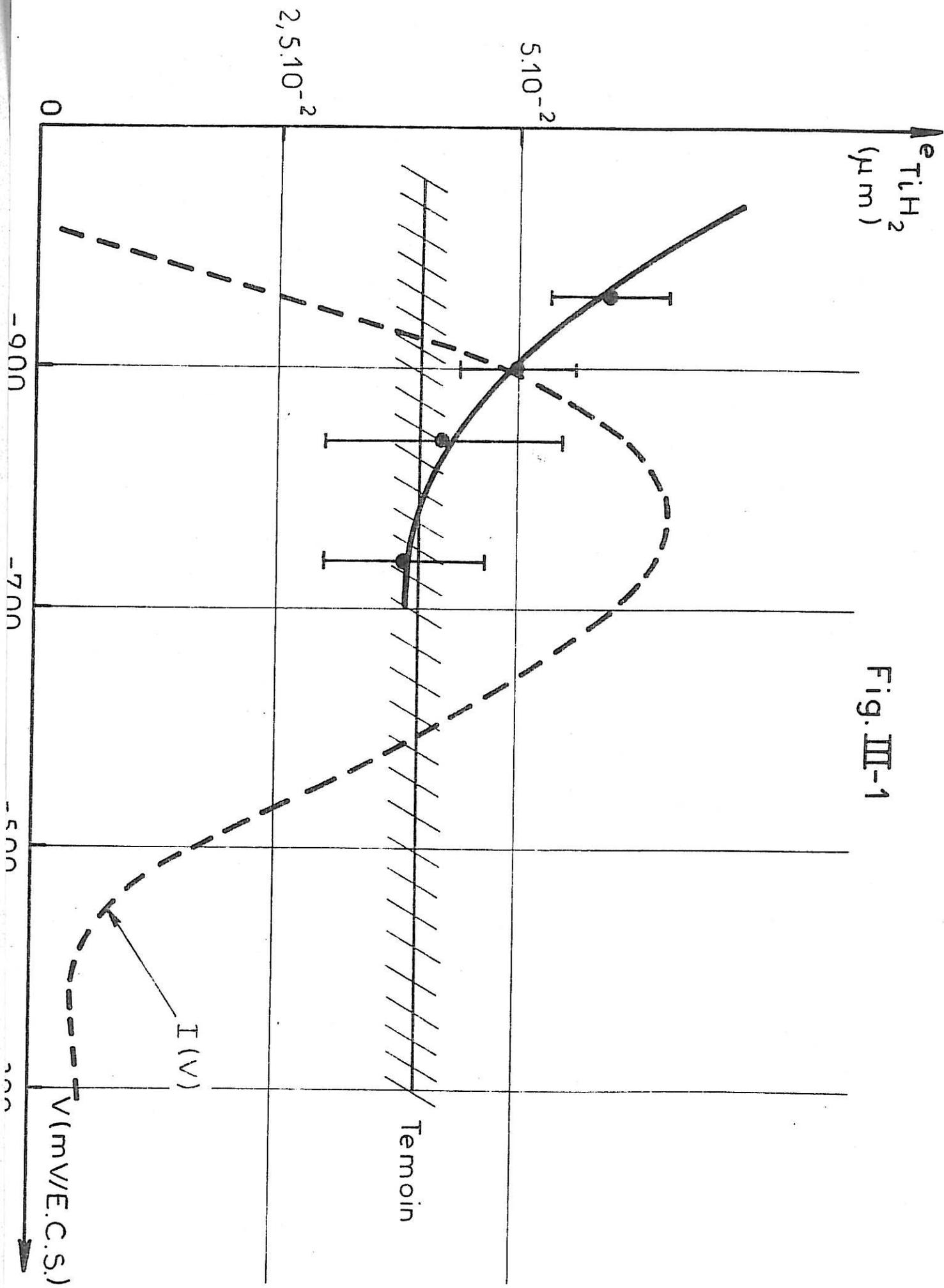


Fig. III-1

Sur la figure (III-1) où nous avons représenté cette épaisseur en fonction du potentiel on voit qu'elle décroît progressivement depuis le potentiel de corrosion jusqu'au maximum d'activité. Le témoin présent sur la figure est relatif à un échantillon de la même nuance non traité anodiquement, la valeur de l'épaisseur qui lui est associée représente l'hydrogène en volume. Signalons que l'épaisseur d'hydrure trouvée au potentiel de corrosion est du même ordre de grandeur que celle donnée dans la littérature pour le milieu sulfurique [7].

Nous avons par ailleurs constaté que les nuances possédant le potentiel de corrosion le plus anodique semblaient être celles sur lesquelles se formait la couche d'hydrure la plus épaisse. Ce fait est en accord avec une étude comparative de la dissolution du titane et de son hydrure TiH_2 effectuée en milieu sulfurique par Sukhotin et Tungusova [68]. Cette étude a en effet montré que les courbes $I(V)$ des deux composés étaient très voisines avec pour différence essentielle un potentiel de corrosion nettement plus anodique pour l'hydrure que pour le titane.

Compte tenu des quantités importantes d'hydrogène trouvées dans l'échantillon, l'hydrure ne peut être considéré comme intermédiaire adsorbé de la chaîne réactionnelle d'oxydation. Tout au plus peut-il être considéré comme formant une couche plus ou moins continue à la surface de l'échantillon. En effet si la couche était homogène on obtiendrait une seule courbe $I(V)$ pour tous les échantillons correspondant à la dissolution de l'hydrure et au dégagement d'hydrogène sur ce dernier. Nous pensons que, dans le domaine de potentiel où coexistent la dissolution du titane et le dégagement d'hydrogène (valence < 3), il peut y avoir pénétration de l'hydrogène dans l'échantillon, favorisée par la présence de défauts cristallins, qui diffèrent par conséquent d'un échantillon à un autre. Il y aurait ainsi formation d'une phase hydrure qui coexisterait de manière plus ou moins stable avec la phase titane selon que le front de dissolution du titane progresse plus ou moins

vite que le front de pénétration de l'hydrogène ; les quatre réactions suivantes sont alors à considérer $H^+ \rightarrow H_2$ (sur Ti), $H^+ \rightarrow H_2$ (sur TiH_2), $Ti \rightarrow Ti(III)$, $TiH_2 \rightarrow Ti(III)$.

III - 1 - B Influence de la concentration des espèces en solution sur la valeur des paramètres cinétiques

Nous avons analysé la courbe courant-potentiel pour différentes valeurs de x, y et z. Sauf mention contraire nous avons choisi l'échantillon (1) pour l'ensemble de cette étude, car conformément à ce qui a été montré au paragraphe précédent, c'est pour cet échantillon qu'il est le plus justifié de considérer la courbe courant-potentiel comme résultant exception faite du voisinage immédiat du potentiel de corrosion, de la seule dissolution du titane.

La majeure partie de l'étude a été effectuée pour la solution relative à $x + y = 1$. Pour cette dernière nous avons étudié l'influence de la concentration en ion OH^- (par une variation du rapport x/y) pour $z = 10^{-2}$, puis l'influence de la concentration en $HF + F^-$ pour différentes plages de pH (correspondant respectivement à $x = 10^{-2}$, $y = 0,99$; $x = 10^{-1}$, $y = 0,9$; $x = 1$, $y = 0$).

Les valeurs mesurées du pH des solutions sont données sur la fig (III-2) pour différentes valeurs de x, y et z ($x + y = 1$). Cette figure montre que la valeur du pH varie avec z. Aussi si l'on s'intéresse à la variation avec z, à pH constant, des différents paramètres il est nécessaire d'effectuer des corrections que nous allons calculer. Soit $G ([OH^-], z) = g \cdot [OH^-]^\alpha \cdot z^\beta$ la valeur de l'un quelconque des paramètres tiré de l'analyse de la courbe I(V); α et β sont des exposants équivalents à des ordres de réaction. α est fourni par la variation du paramètre avec la concentration de l'ion OH^- pour z constant. Si nous considérons une variation Δz de z à x et y constants, il s'ensuit conformément à la figure (III-2) une variation induite $\Delta [OH^-]$ de $[OH^-]$ et le paramètre G

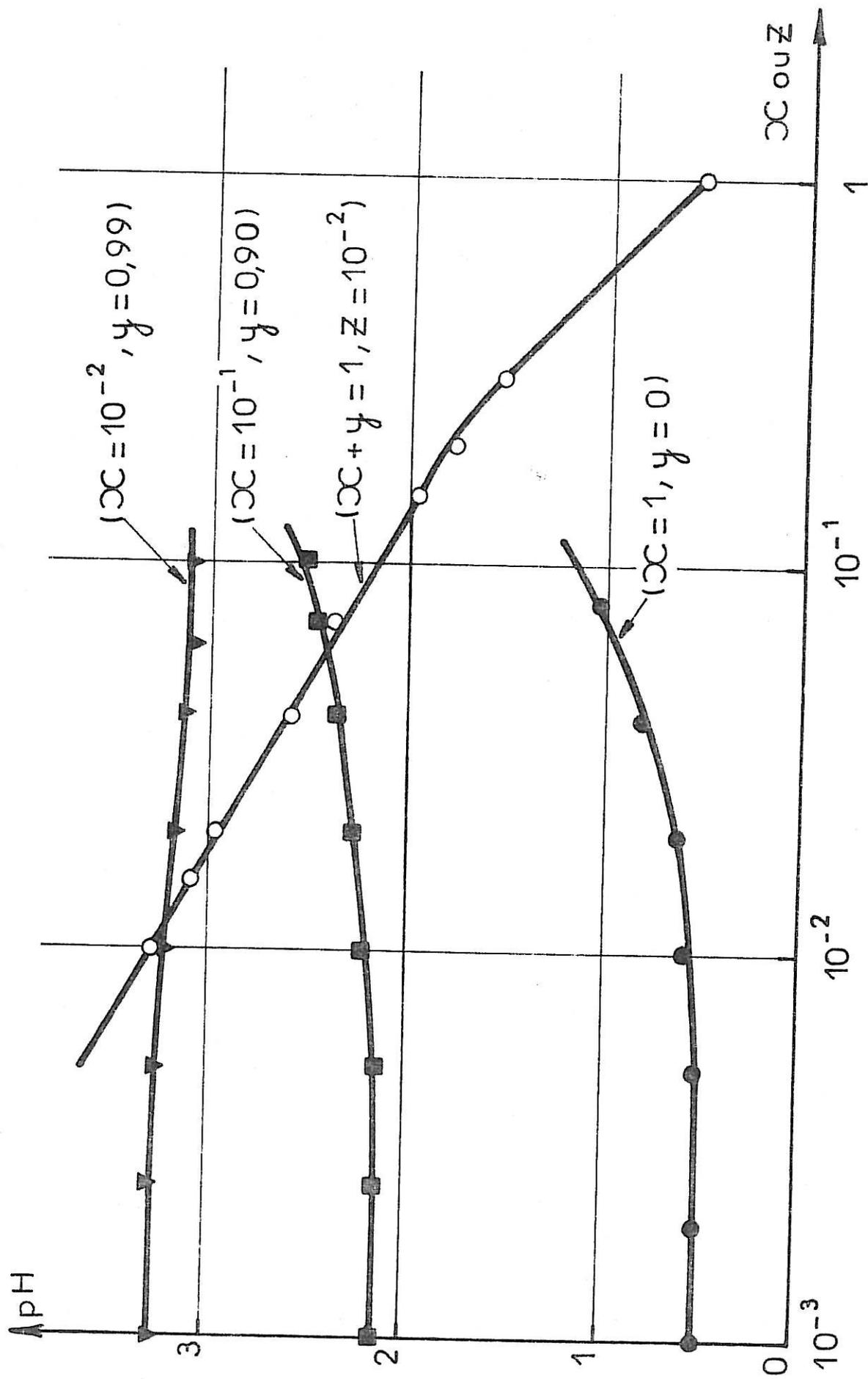


Fig. III-2 pH mesurés pour les solutions $x + y = 1$

prend la valeur $G([\text{OH}^-] + \Delta[\text{OH}^-], z + \Delta z)$ et non la valeur cherchée $G([\text{OH}^-], z + \Delta z)$. On établit aisément

$$G([\text{OH}^-], z + \Delta z) = \frac{G([\text{OH}^-] + \Delta[\text{OH}^-], z + \Delta z)}{\left(1 + \frac{\Delta[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}\right)^\alpha} \quad (\text{III-1})$$

Ainsi, après avoir déterminé α , il suffit pour obtenir la variation de G avec z à pH constant de diviser la valeur de G fournie directement par l'analyse de la courbe courant-potentiel à x et y constants par

$$\left(1 + \frac{\Delta[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}\right)^\alpha$$

Sauf lorsque α était voisin de 0 nous avons effectué les corrections et les courbes corrigées seront représentées en pointillés sur les mêmes figures que les courbes non corrigées qui sont tracées en trait plein.

Signalons qu'en ce qui concerne les réactions électrochimiques la valeur de l'exposant de Tafel est fortement corrélé au paramètre préexponentiel (coefficient de corrélation voisin de 1), de sorte que l'étude de l'influence des concentrations des réactifs sur le facteur préexponentiel, c'est-à-dire celle de l'ordre des réactions électrochimiques, n'a de sens que si les exposants de Tafel ne varient pas de façon significative avec les concentrations. Aussi dans un premier temps avons nous étudié l'influence des concentrations des réactifs sur les valeurs des exposants de Tafel. Puis lorsque ces derniers pourront être considérés comme indépendants des concentrations nous les fixerons pour étudier les facteurs préexponentiels.

B - 1. Exposants de Tafel

Exposant a

Nous donnons les variations de a et de son écart type en fonction respectivement de $[\text{OH}^-]$ pour $z=10^{-2}$ (fig III-3) et de $[\text{HF}] + [\text{F}^-]$ pour $(x=10^{-2}, y=0,99)$ (fig III-4), $(x=0,1, y=0,9)$ (fig III-5), $(x=1, y=0)$ (fig III-6). On remarque que a est, à la

précision de la détermination près, indépendant de $[\text{OH}^-]$ et de $[\text{HF}] + [\text{F}^-]$. L'écart type est presque toujours inférieur à 15 %. Seule la solution la plus acide (cf fig III-6 : $x=1, y=0$) fournit des résultats dispersés et peu précis.

Exposant b

Nous donnons sur les figures III-7, 8, 9 et 10 les variations de b et de son écart type en fonction respectivement de $[\text{OH}^-]$ pour $z=10^{-2}$ et $[\text{HF}] + [\text{F}^-]$ pour $(x=10^{-2}, y=0,99)$, $(x=0,1, y=0,9)$ et $(x=1, y=0)$. On peut noter qu'à la précision de la détermination près, b ne dépend pas de $[\text{OH}^-]$ mais dépend de $[\text{HF}] + [\text{F}^-]$ d'autant plus fortement que la solution est moins acide.

Signalons qu'un cas similaire de variation, avec la concentration en HF, de l'exposant de Tafel d'une réaction électrochimique dans le même milieu a déjà été étudié dans la littérature pour la dissolution anodique du germanium, où une interprétation liée au caractère semi conducteur du métal est donnée [69].

L'examen des valeurs expérimentales de a et de b va nous permettre d'une part de choisir entre les deux identifications II-25 et 26 et d'autre part de montrer que la réaction de passivation, de vitesse Be^{bV} , ne correspond pas à une réaction élémentaire de transfert. En effet l'identification II-26 étant relative à un modèle dans lequel les deux réactions compétitives à la bifurcation sont électrochimiques, implique pour valeur du coefficient de transfert de la réaction de passivation $(a+b)\frac{RT}{F}$. Or la considération des valeurs extrêmes trouvées pour les valeurs centrales des paramètres a et b montre que $1,04 < (a+b)\frac{RT}{F} < 1,25$. Un coefficient de transfert supérieur à l'unité n'ayant pas de signification physique nous devons rejeter l'identification II-26. Par contre l'identification II-25 qui implique pour valeur du coefficient de transfert de la réaction de passivation $\frac{b}{RT}$ ne conduit pas à cette impossibilité puisque $0,52 < \frac{b}{RT} < 0,73$.

Par ailleurs l'exposant de Tafel de la réaction de passivation c'est-à-dire b (puisque l'on ne considère plus que l'identification (II-25) variant avec la concentration en $\text{HF} + \text{F}^-$ ne peut plus correspondre d'après notre critère (cf § II-1) à une réaction élémentaire.

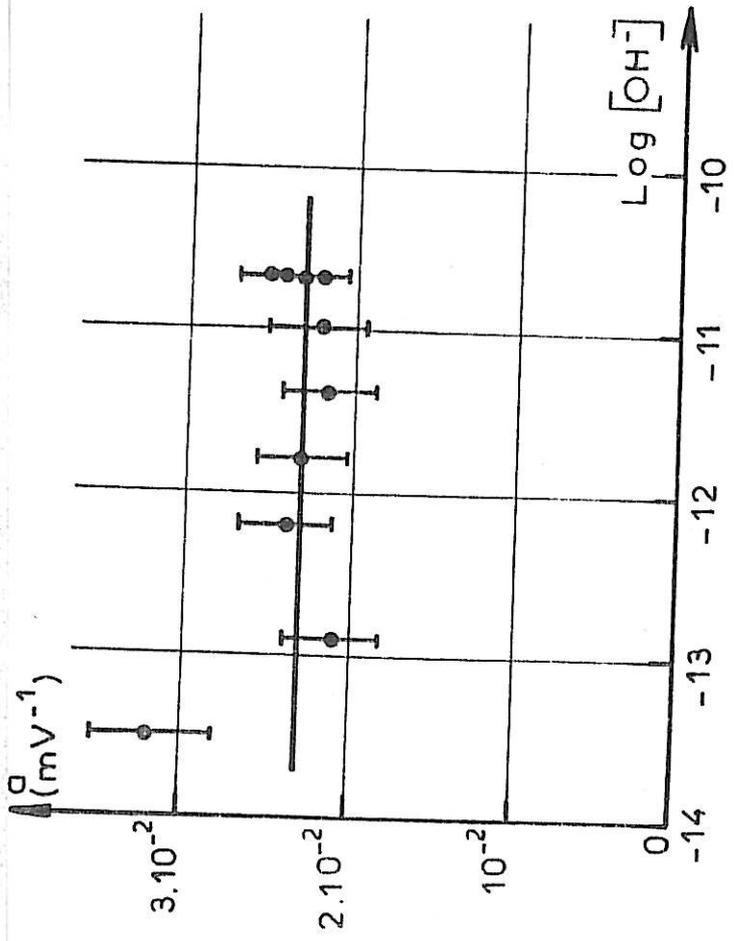


Fig. III-3

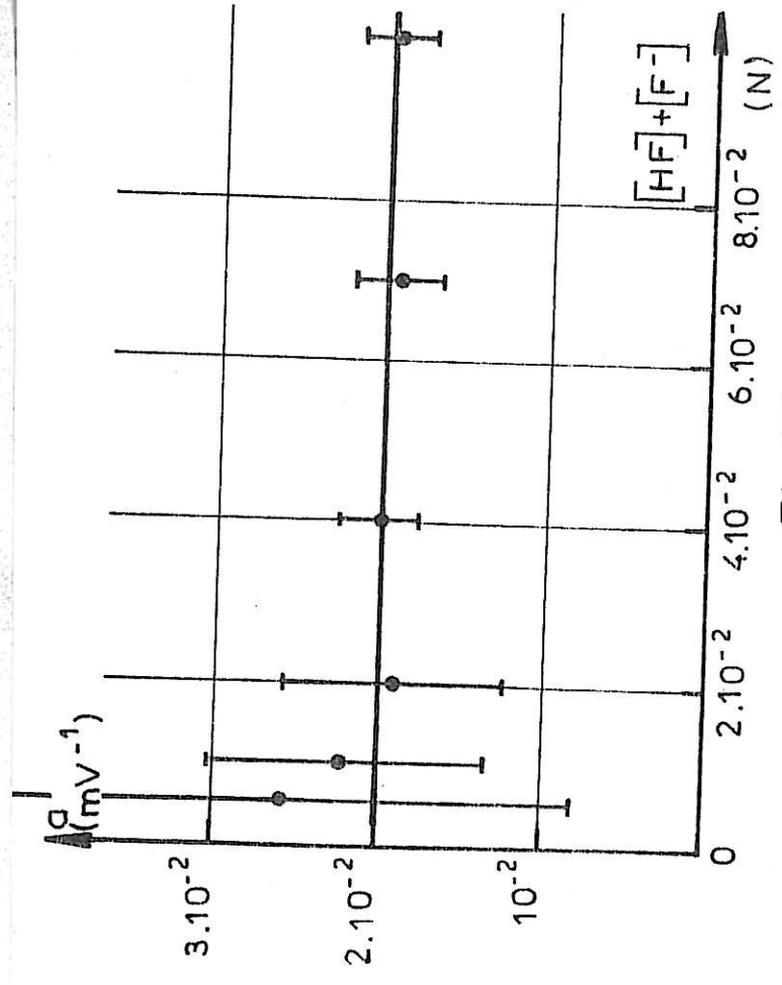


Fig. III-4

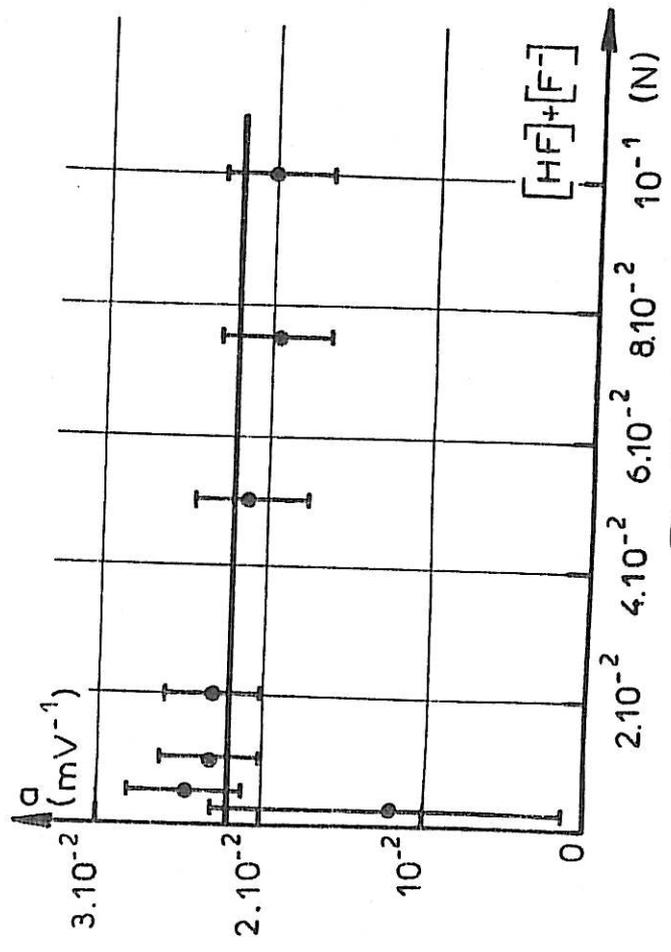


Fig. III-5

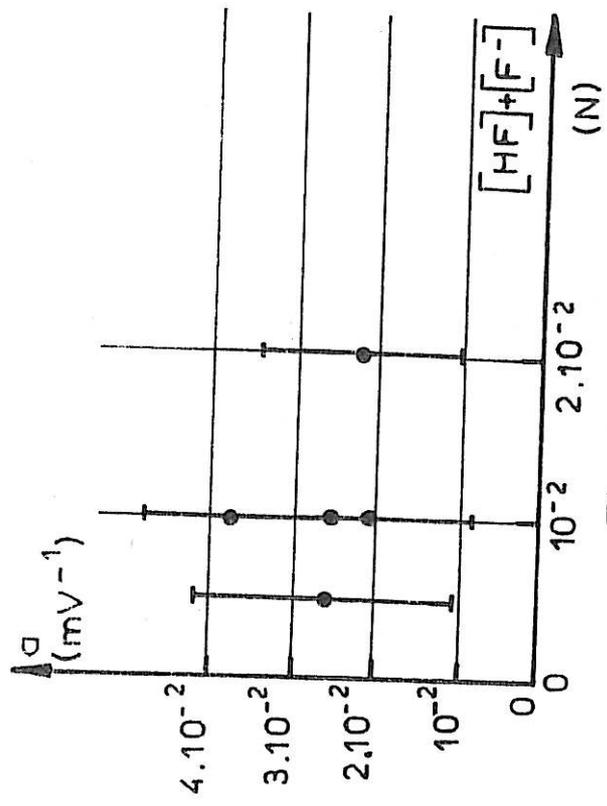


Fig. III-6

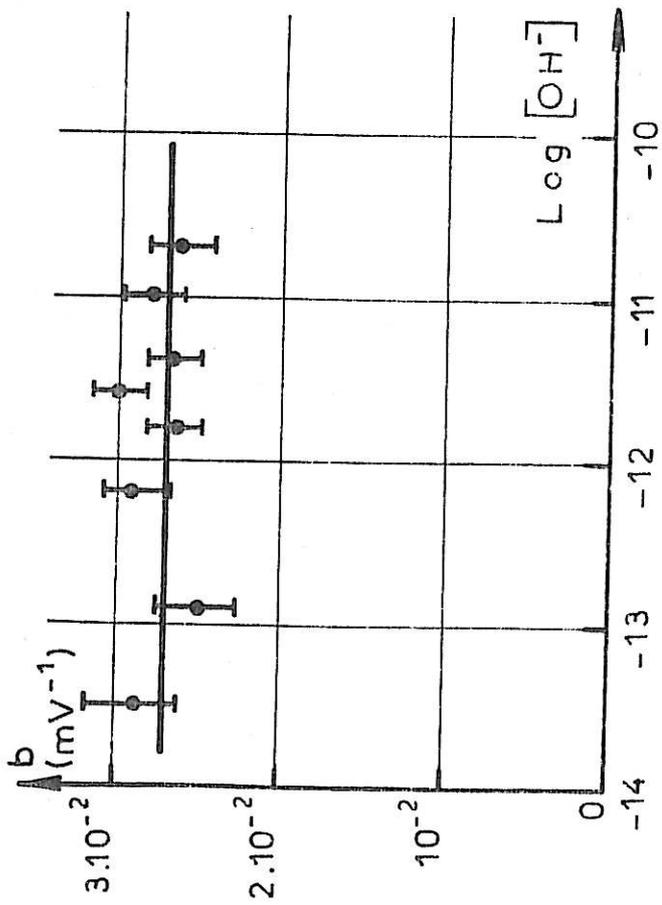


Fig. III-7

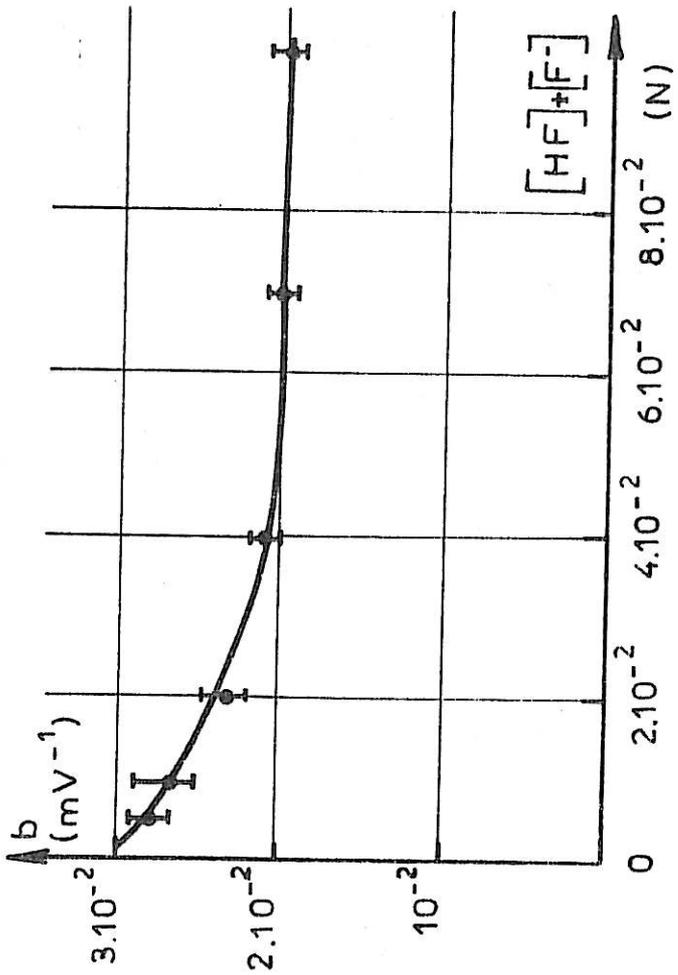


Fig. III-8

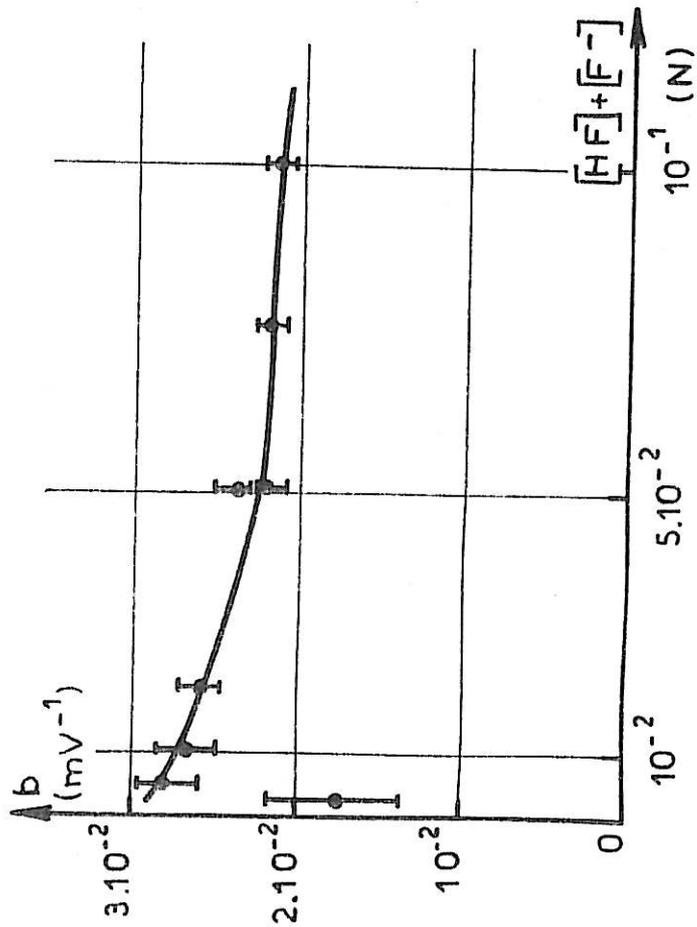


Fig. III-9

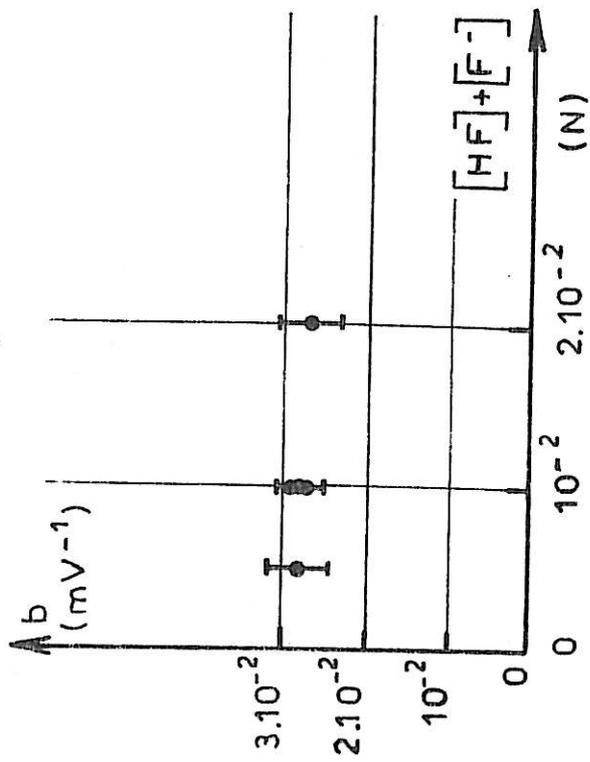


Fig. III-10

La considération de l'écart type de b, qui traduit une variation de b avec le potentiel (cf § II-1) confirme cette non élémentarité de la réaction de passivation. Nous donnons à titre d'exemple sur le tableau (III-3) les variations de b et de son écart type avec z c'est-à-dire $[HF] + [F^-]$ pour la solution (x=0,1; y=0,9).

(z,)	(b)	(E.T)
()	((mV ⁻¹))	((mV ⁻¹))
(2,5.10 ⁻³)	(1,76.10 ⁻²)	(0,31.10 ⁻²)
(5.10 ⁻³)	(2,82.10 ⁻²)	(0,16.10 ⁻²)
(10 ⁻²)	(2,64.10 ⁻²)	(0,12.10 ⁻²)
(2.10 ⁻²)	(2,57.10 ⁻²)	(0,12.10 ⁻²)
(5.10 ⁻²)	(2,22.10 ⁻²)	(0,11.10 ⁻²)
(7,5.10 ⁻²)	(2,18.10 ⁻²)	(0,075.10 ⁻²)
(10 ⁻¹)	(2,14.10 ⁻²)	(0,075.10 ⁻²)

Tableau III-3

Le tableau montre que l'écart type est d'autant plus grand que la variation de b avec $[HF] + [F^-]$ est plus rapide. Pour les valeurs élevées de $[HF] + [F^-]$, b tend vers une limite de même que son écart type qui est dans ce cas très faible alors que pour les faibles concentrations de $HF + F^-$, b varie et son écart type est élevé.

Ainsi se trouve établie l'existence d'au moins deux réactions élémentaires de passivation, puisqu'il n'y a que pour les fortes concentrations en $\text{HF} + \text{F}^-$ que la première condition du critère d'élémentarité se trouve satisfaite.

Dans le même ordre d'idée, signalons que l'écart type sur a est nettement supérieur à celui relatif à b , bien que a soit à la précision de la détermination indépendant des concentrations. Une raison semble en être la persistance de l'influence des processus cathodiques dans un domaine de potentiel relativement étendu autour du potentiel de corrosion. Nous avons en effet vérifié que si pour le calcul des paramètres on supprimait un nombre plus ou moins grand de valeurs de potentiels (et de courants) au voisinage du potentiel de corrosion, on modifiait de manière sensible la valeur centrale et l'écart type de a .

Cette étude des exposants de Tafel ayant montré dans quels domaines de concentration ils peuvent être considérés comme constants, il est possible de les fixer à leur valeur moyenne avec la concentration afin d'étudier les ordres réactionnels partiels ou plutôt les grandeurs accessibles à l'expérience qui permettent de s'y rattacher c'est-à-dire

$$\left(\frac{\partial \log G}{\partial \log C_i} \right)_{C_j, V, T, \Omega}$$

où G est la grandeur du facteur préexponentiel de la réaction électrochimique ou la valeur de la vitesse de la réaction chimique, C_i la concentration de l'espèce en solution par rapport à laquelle on considère la dérivée et C_j la concentration de l'une quelconque des autres espèces en solution. Il est important de signaler que le fait de fixer a et b à des valeurs ne correspondant pas exactement à leurs valeurs les plus probables et même à des valeurs quelconques situées entre les limites de variation de ces paramètres observées avec les concentrations, ne modifie pas de manière sensible les valeurs des dérivées

$$\left(\frac{\partial \log G}{\partial \log C_i} \right)_{C_j}$$

Par ailleurs l'écart entre le courant expérimental et calculé reste faible, presque toujours inférieur à 5%. Aussi même lorsque les valeurs des exposants de Tafel sont liées à plusieurs réactions élémentaires nous déterminerons $\left(\frac{\log \partial G}{\partial \log C_i} \right)_{C_j}$ que nous rattacherons aux

ordres partiels de ces dernières.

B - 2 Etude du paramètre A

Nous donnons sur les figures III-11, 12, 13 et 14 les variations de A et de son écart type en fonction respectivement de $[OH^-]$ pour $z=10^{-2}$ (a fixé à $2,20 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$, b fixé à $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$) et de $[HF] + [F^-]$ pour les solutions $x=10^{-2}$, $y=0,99$ ($a=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$, $b=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$) $x=0,1$; $y=0,9$ ($a=2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$, $b=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$) et $x=1$; $y=0$ ($a=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$, $b=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$).

L'examen de ces variations montre que $\frac{\partial \log A}{\partial \log [OH^-]}$ est voisin de 1 sauf pour les $pH > 3$ où il tend à décroître tandis que $\frac{\partial \log A}{\partial \log ([HF] + [F^-])}$ est égal à 1 quelque soit $[HF] + [F^-]$ et le pH.

Ces valeurs des dérivées peuvent se traduire par la relation

$$A = k_A [F^-] \quad \text{(III-2)}$$

où k_A est la constante de vitesse de la réaction électrochimique. En effet pour les pH où $\frac{\partial \log A}{\partial \log [OH^-]} = 1$ l'espèce fluorée prédominante est la molécule HF et on peut en négligeant $[F^-]$ par rapport à $[HF]$ écrire

$$A = k'_A [HF] [OH^-] \quad \text{(III-3)}$$

or
$$[HF] [OH^-] = \frac{[F^-] [H^+] [OH^-]}{K_a} = [F^-] \frac{K_e}{K_a}$$

où K_a est la constante d'acidité de l'acide fluorhydrique ($\approx 10^{-3,2}$) et K_e la constante de dissociation de l'eau. A s'écrit donc

$$A = k'_A \frac{K_e}{K_a} [F^-] \quad (\text{III-4})$$

La comparaison de (III-2) et (III-4) implique

$$k_A = k'_A \frac{K_e}{K_a}$$

L'écart à la valeur 1 de $\frac{\partial \log A}{\partial \log [OH^-]}$ pour les pH élevés s'explique par le déplacement de l'équilibre de dissociation de l'acide fluorhydrique.

Signalons que les deux expressions de A (III-2) et (III-3), sont numériquement équivalentes bien que du point de vue mécanistique (III-2) implique la participation du seul ion fluorure tandis que (III-3) implique à la fois la participation de l'ion OH^- et de la molécule HF. Les réactions élémentaires d'ordre global (somme des ordres partiels) élevé étant peu probables, nous admettrons que c'est l'expression (III-2) qui doit être retenue.

B - 3 Etude du paramètre B

Nous donnons sur les figures III-15, 16, 17 et 18 les variations de B et de son écart type en fonction respectivement de $[OH^-]$ pour $z=10^{-2}$ ($a=2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$, $b=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$) et de $[HF]+[F^-]$ pour les solutions $x=10^{-2}$, $y=0,99$ ($a=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$, $b=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$); $x=0,1$; $y=0,9$ ($a=2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$, $b=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$); $x=1$; $y=0$ ($a=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$, $b=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$). Sur la figure III-18bis nous redonnons en coordonnées logarithmiques les courbes des figures III-16,17,18 corrigées. L'analyse de ces variations montre que $\frac{\partial \log B}{\partial \log [OH^-]}$ est voisin de 1 tandis que $\frac{\partial \log B}{\partial \log [HF]+[F^-]}$ varie fortement avec le pH.

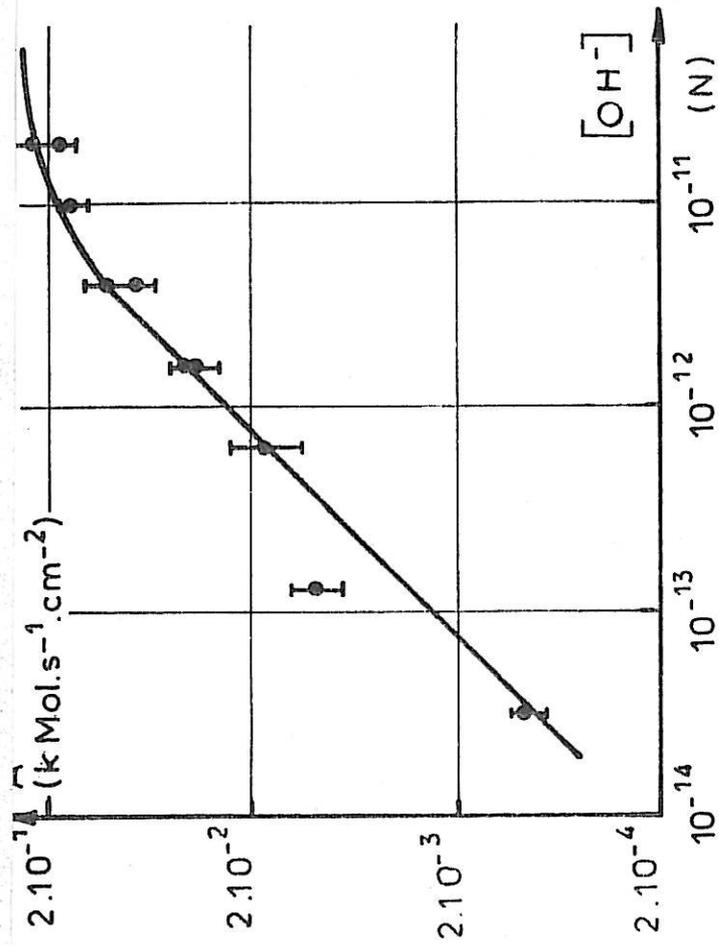


Fig. III-11

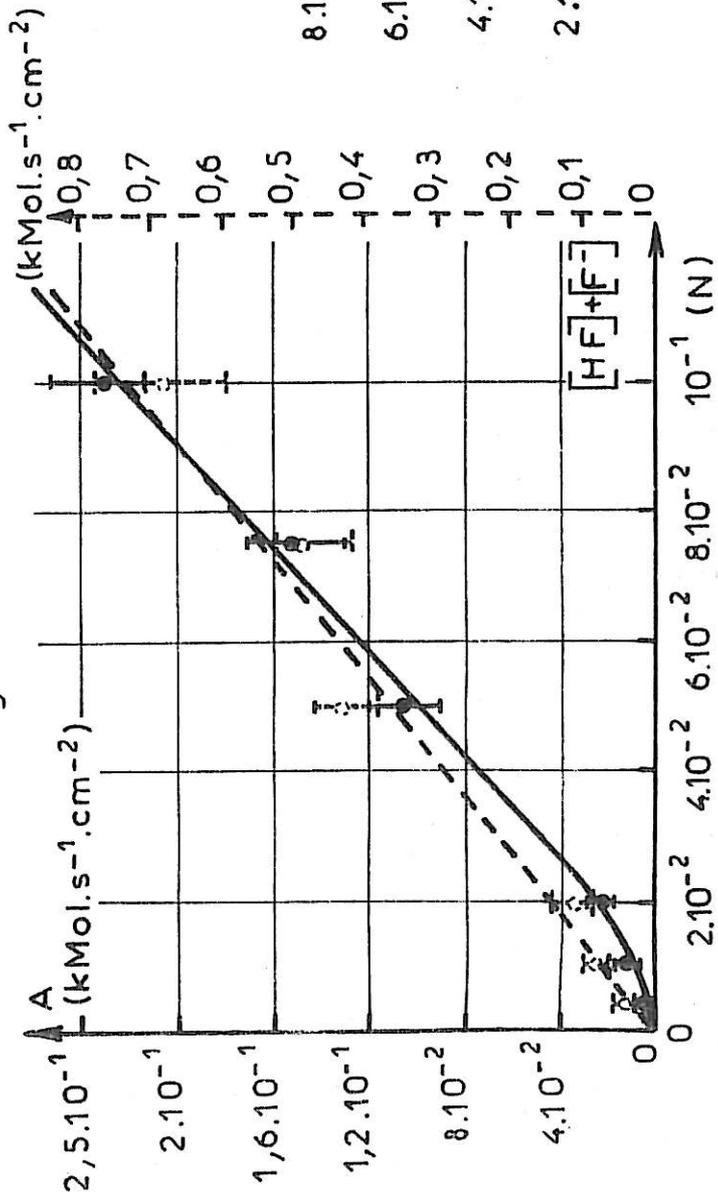


Fig. III-13

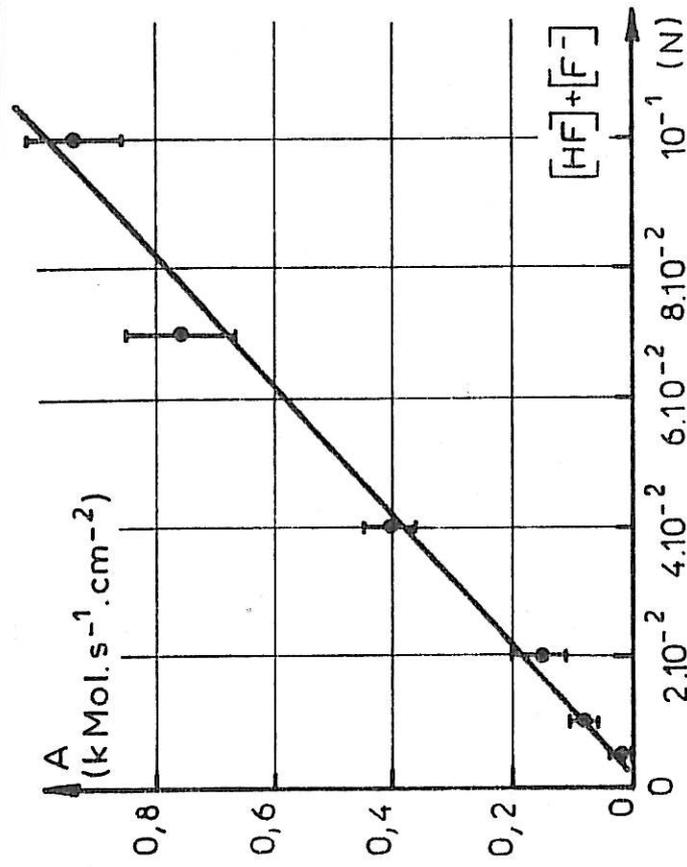


Fig. III-12

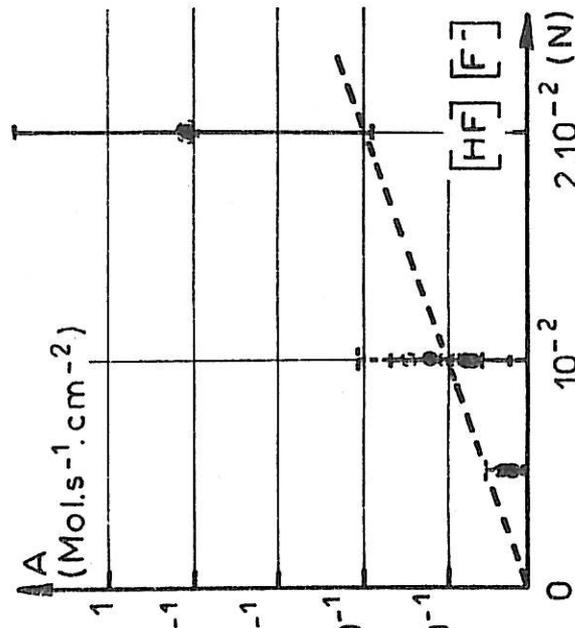


Fig. III-14

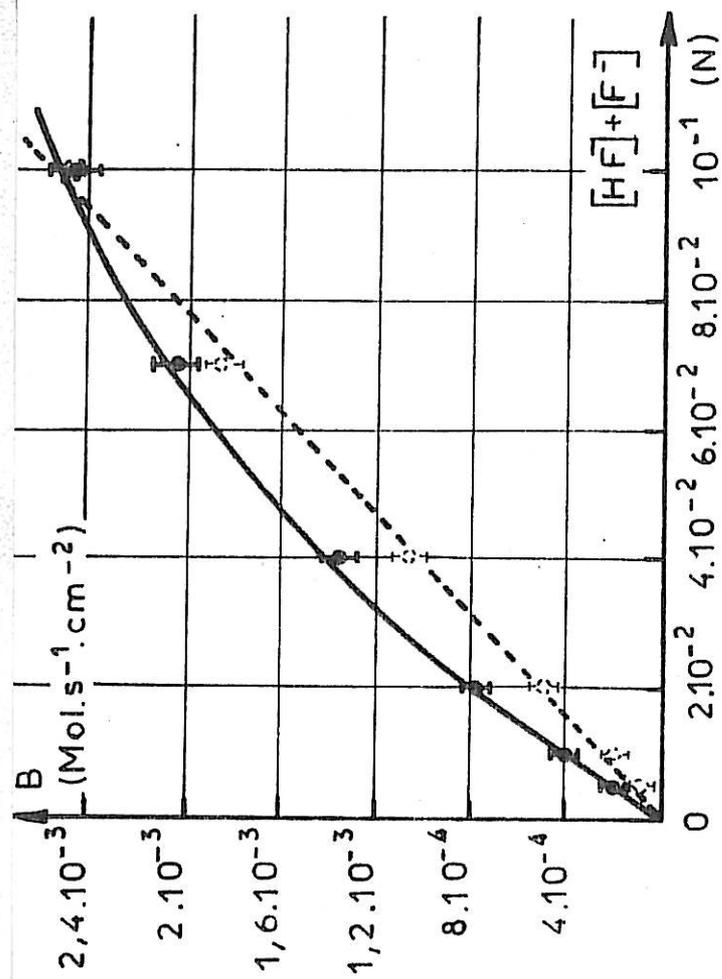
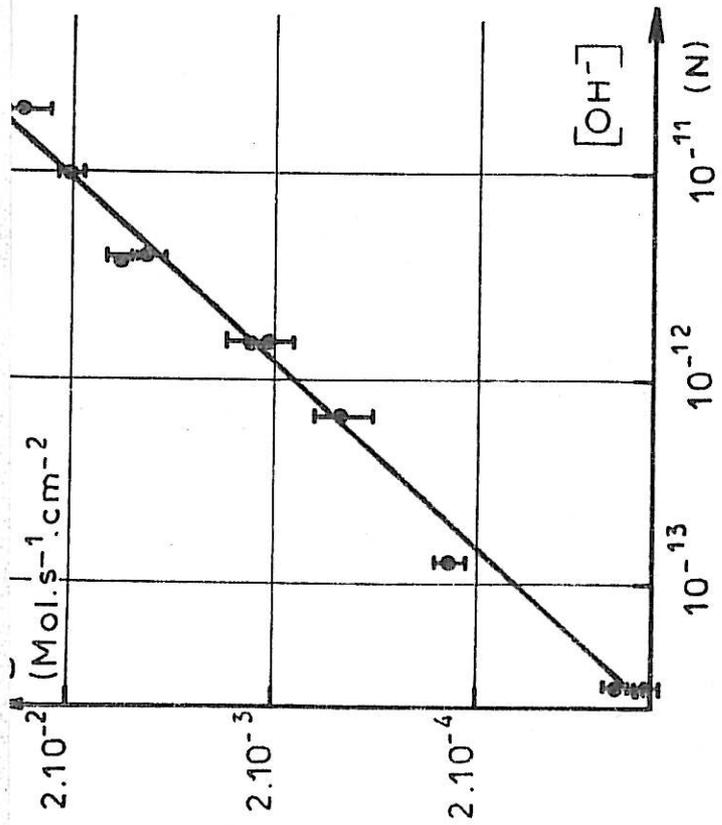


Fig. III-15

Fig. III-16

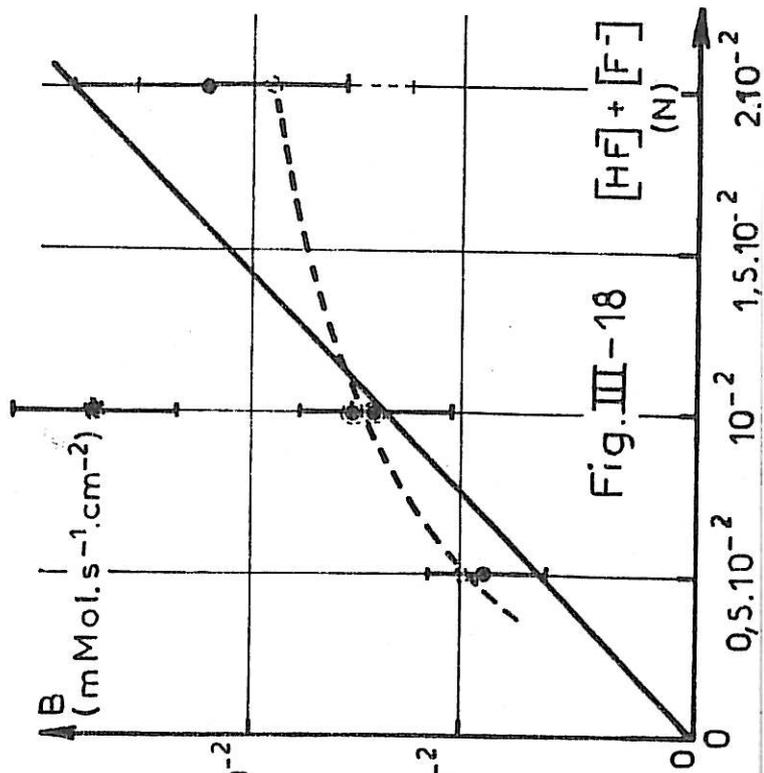
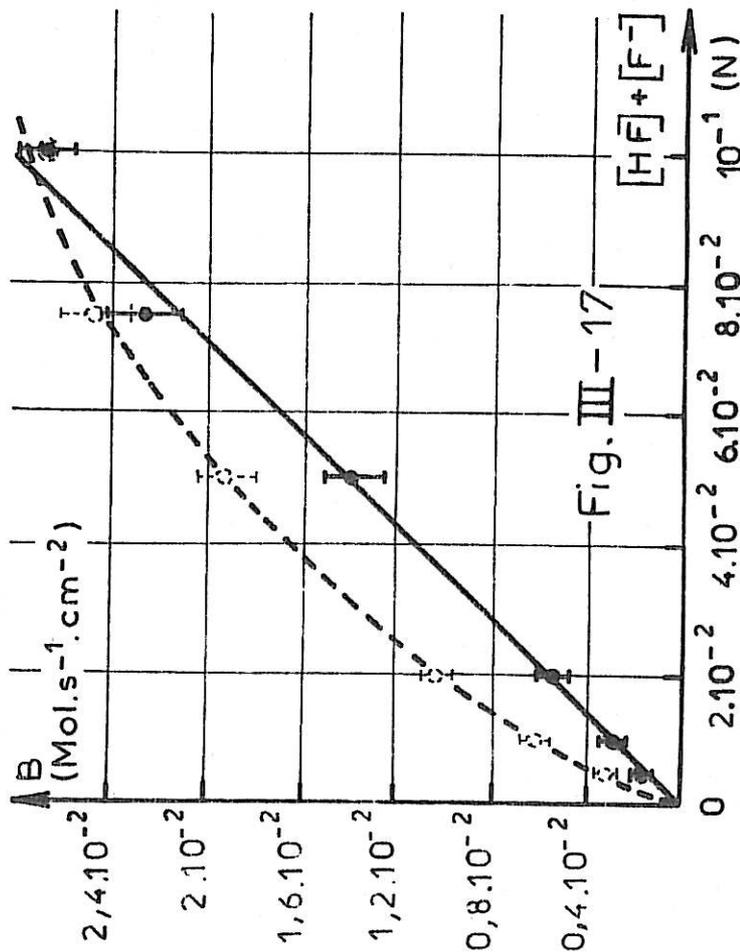


Fig. III-17

Fig. III-18

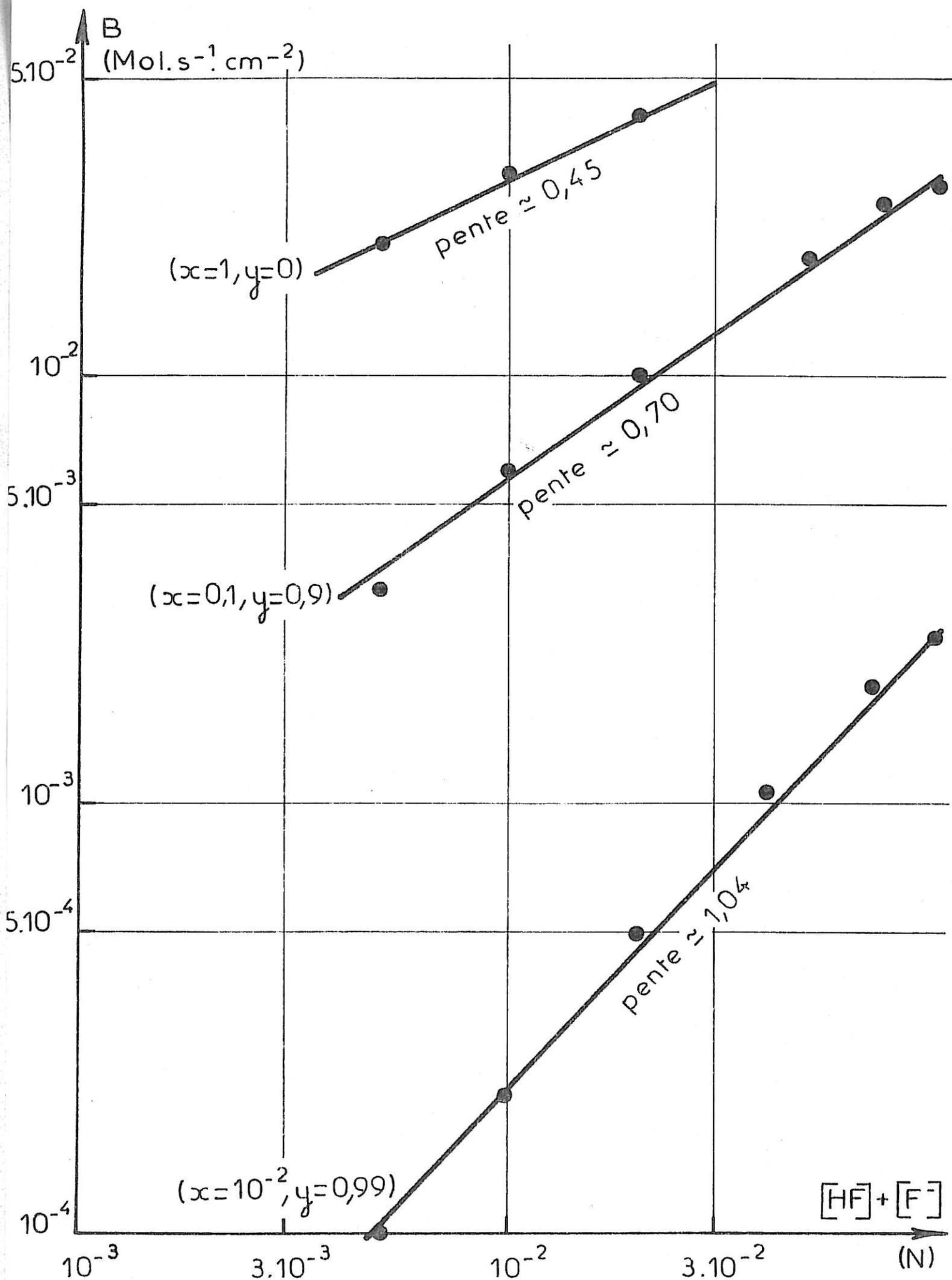


Fig. III-18 bis

B - 4 Etude du paramètre D_a

Sur les figures III-19, 20, 21 et 22 nous avons représenté les variations de D_a et de son écart type en fonction respectivement de [OH⁻] pour z=10⁻² (a=2,2.10⁻² mV⁻¹, b=2,7.10⁻² mV⁻¹) et de [HF]+[F⁻] pour les solutions : x=10⁻², y=0,99 (a=2,0.10⁻² mV⁻¹, b=2,7.10⁻² mV⁻¹) ; x=0,1; y=0,9 (a=2,2.10⁻² mV⁻¹, b=2,7.10⁻² mV⁻¹) et x=1; y=0 (a=2,0.10⁻² mV⁻¹, b=2,7.10⁻² mV⁻¹).

Ces figures montrent que $\frac{\partial \log D_a}{\partial \log \{ [HF] + [F^-] \}} = 1$

quelque soit le pH et que $\frac{\partial \log D_a}{\partial \log [OH^-]} = 0$

sauf au voisinage de pH = 2 et aux pH inférieurs à 1.

B - 5 Etude du paramètre D_p

Sur les figures III-23, 24, 25 et 26 nous donnons les variations de D_p et de son écart type en fonction respectivement de [OH⁻] pour z=10⁻² (a=2,2.10⁻² mV⁻¹, b=2,7.10⁻² mV⁻¹) et [HF]+[F⁻] pour les solutions : x=10⁻², y=0,99 (a=2,0.10⁻² mV⁻¹, b=2,7.10⁻² mV⁻¹) ; x=0,1, y=0,9 (a=2,2.10⁻² mV⁻¹, b=2,7.10⁻² mV⁻¹) et x=1, y=0 (a=2,2.10⁻² mV⁻¹, b=2,7.10⁻² mV⁻¹).

On voit que $\frac{\partial \log D_p}{\partial \log [OH^-]}$ est nul sauf dans une plage de pH voisine de pH=2 (cf fig III-23) et que

$\frac{\partial \log D_p}{\partial \log \{ [HF] + [F^-] \}}$

varie avec [HF]+[F⁻]. Afin de mieux montrer cette dernière variation nous donnons à titre d'exemple pour la solution (x=10⁻², y=0,99)

la variation de D_p avec [HF]+[F⁻] en coordonnées logarithmiques sur la figure III-27. Il apparaît nettement que

$$\frac{\partial \log D_p}{\partial \log [HF] + [F^-]}$$

voisin de 2 pour les valeurs faibles de [HF]+[F⁻] tend vers 1 pour les valeurs élevées. On peut interpréter l'ordre 2 par rapport à

HF+F⁻ par un ordre 1 par rapport à l'espèce HF₂⁻ $\left(\frac{|HF| |F^-|}{|HF_2^-|} = 0,19 \right)$,

ce qui du point de vue mécanistique semble plus probable qu'un ordre 2.

III - 1 - C DISCUSSION

Compte tenu de la dissociation de l'acide fluorhydrique la seconde condition du critère d'élémentarité (cf§ II-1) doit se traduire par

$$\frac{\partial \log G}{\partial \log z} = P_1 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \log G}{\partial \log [\text{OH}^-]} = \begin{cases} P_2 & \text{pour HF} \gg \text{F} \\ P_2 - P_1 & \text{pour HF} \ll \text{F} \end{cases}$$

où P_1 et P_2 sont des entiers.

Les résultats précédents montrent que seule la réaction électrochimique de vitesse $A e^{aV}$ est élémentaire dans l'ensemble des domaines de concentration étudiés. Par contre la réaction de passivation de vitesse $B e^{bV}$ semble n'être élémentaire que pour les solutions $x=10^{-2}$, $y=0,99$ $z > 4 \cdot 10^{-2}$, où b est pratiquement constant ($\approx 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$) et $\frac{\partial \log B}{\partial \log z} \approx 1$, $\frac{\partial \log B}{\partial \log [\text{OH}^-]} \approx 1$

La non observation de la décroissance de l'ordre partiel par rapport à OH^- au voisinage de $\text{pH} = 3,2$ (pK de l'acide fluorhydrique) peut être attribuée au manque de précision de la mesure. Comme nous l'avons fait pour l'interprétation mécanistique de l'expression de la vitesse $A e^{aV}$ la réaction de passivation de vitesse $B e^{bV}$ dans le cas d'élémentarité indiqué précédemment, peut soit impliquer la participation des espèces OH^- et HF ou bien du seul ion F^- et nous choisirons encore l'interprétation la plus simple c'est-à-dire celle qui n'implique que la participation de F^- . Soulignons cependant qu'à notre connaissance il est assez rare de voir proposer dans la littérature une réaction de passivation sans intervention d'espèce oxygénée.

Par ailleurs la réaction de vitesse D_a est incompatible avec une réaction élémentaire ce qui est en accord avec l'existence de plusieurs bifurcations révélées par la non élémentarité de la réaction de passivation. Les variations d'ordre partiel par rapport

Fig. III - 19

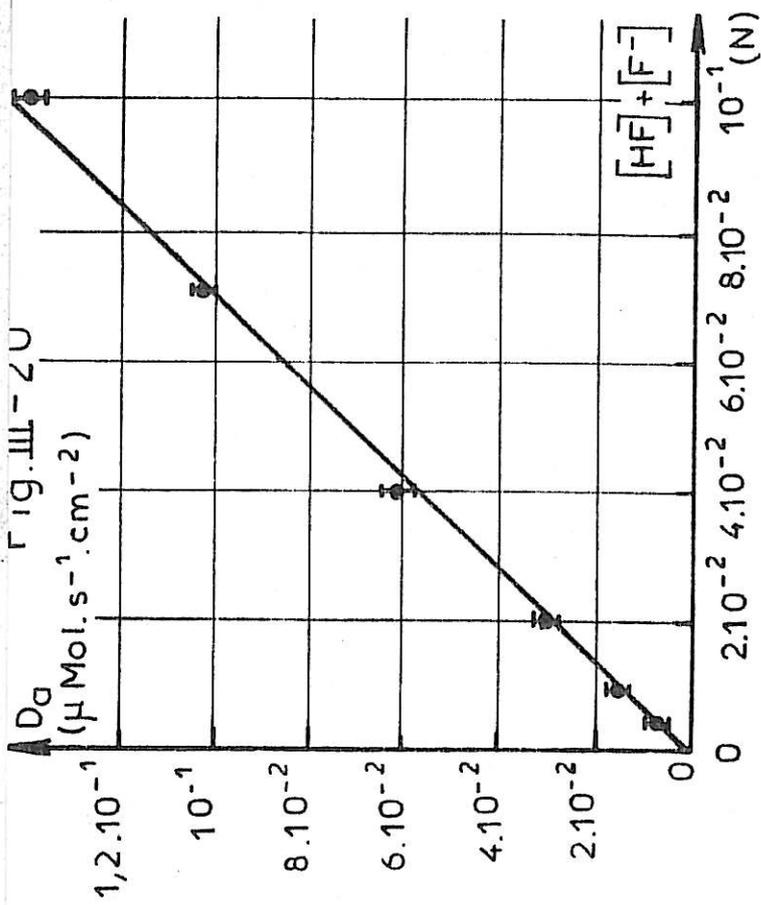
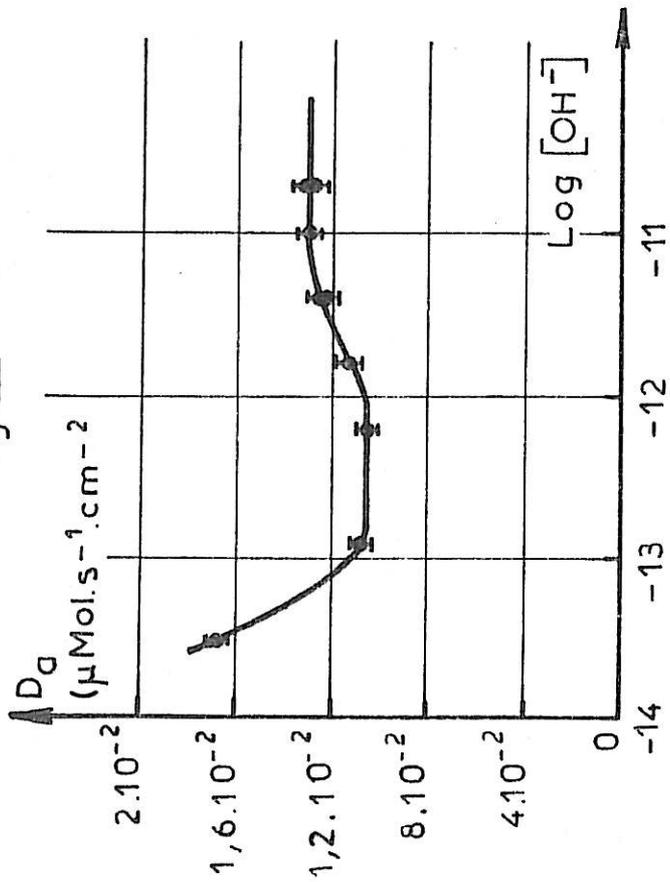


Fig. III - 20

Fig. III - 21

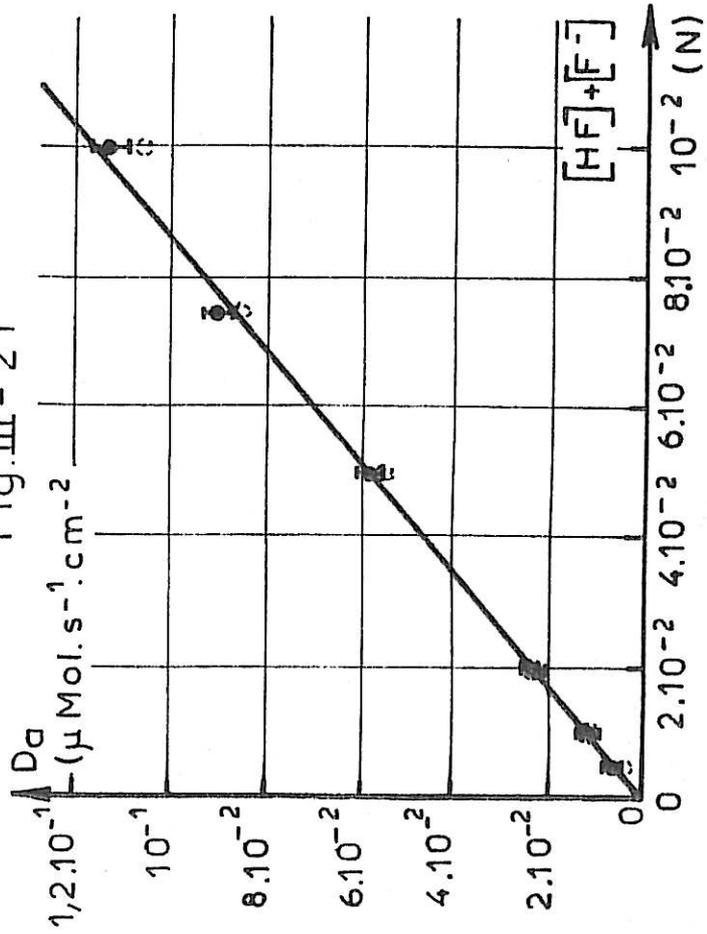
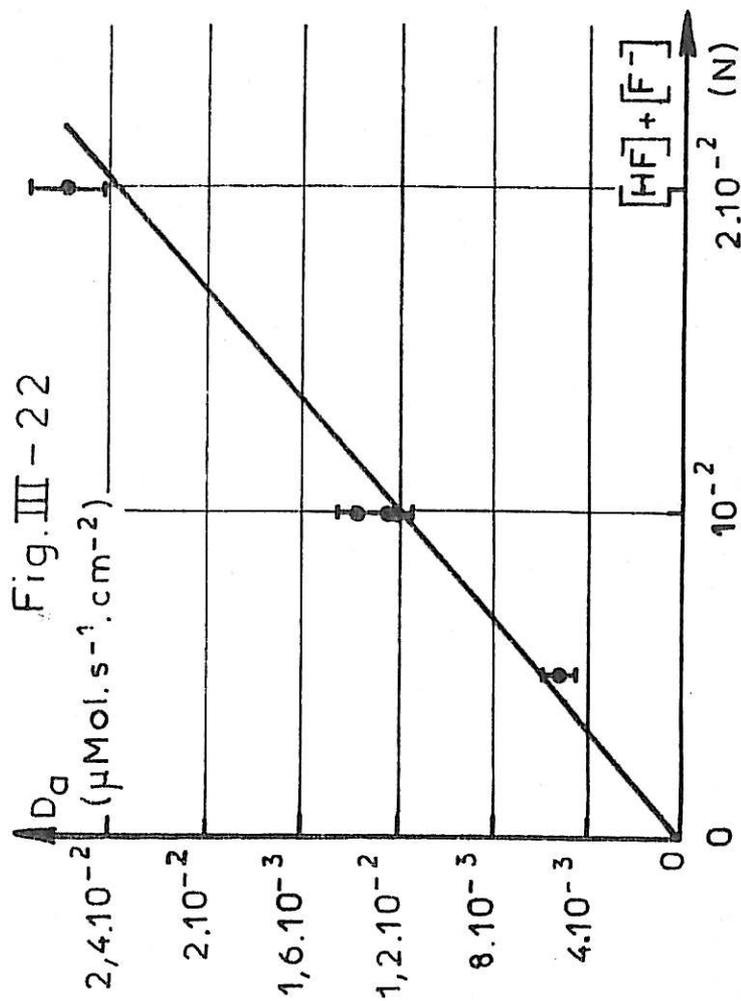


Fig. III - 22



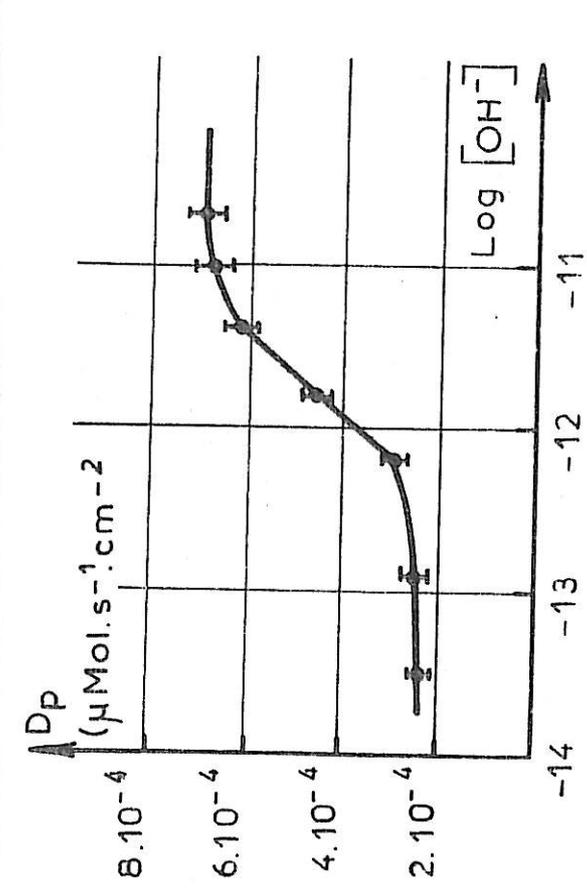


Fig. III-23

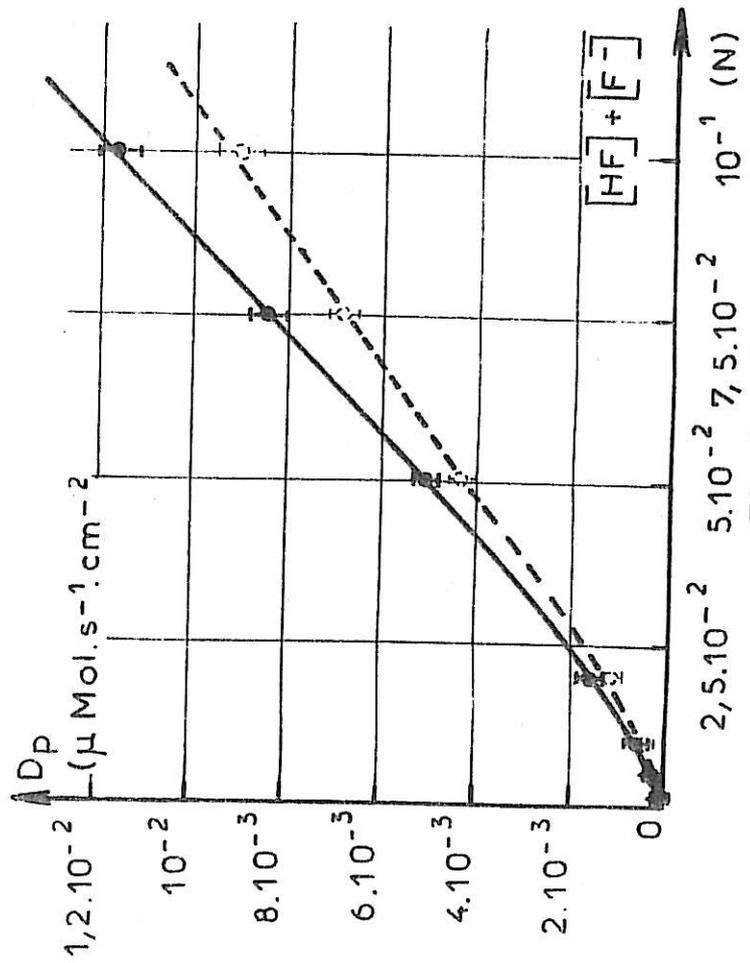
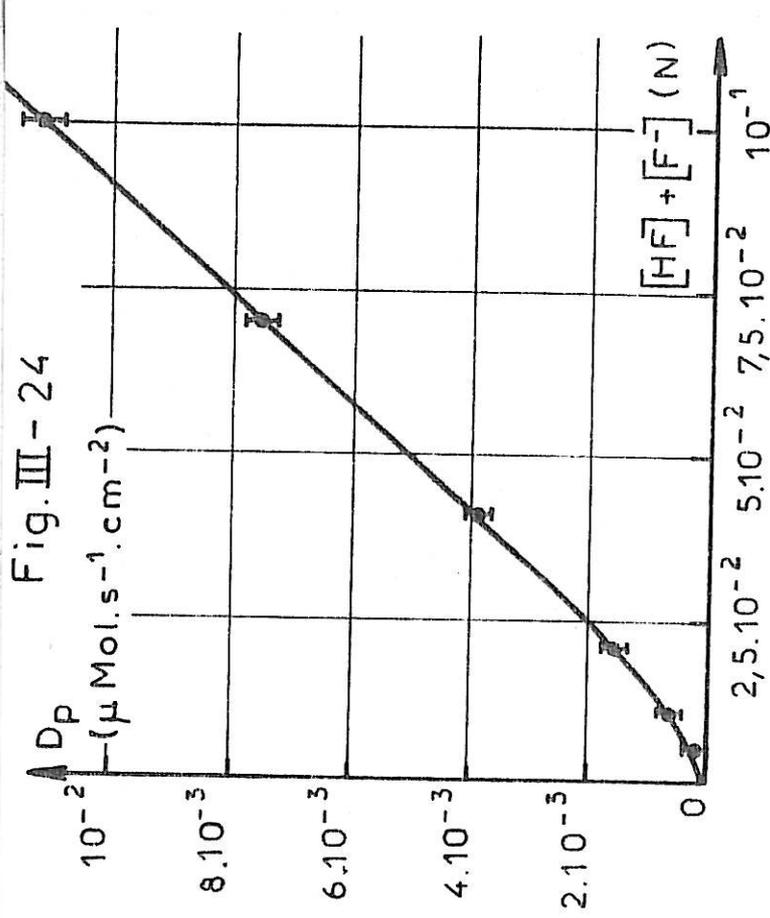


Fig. III-25

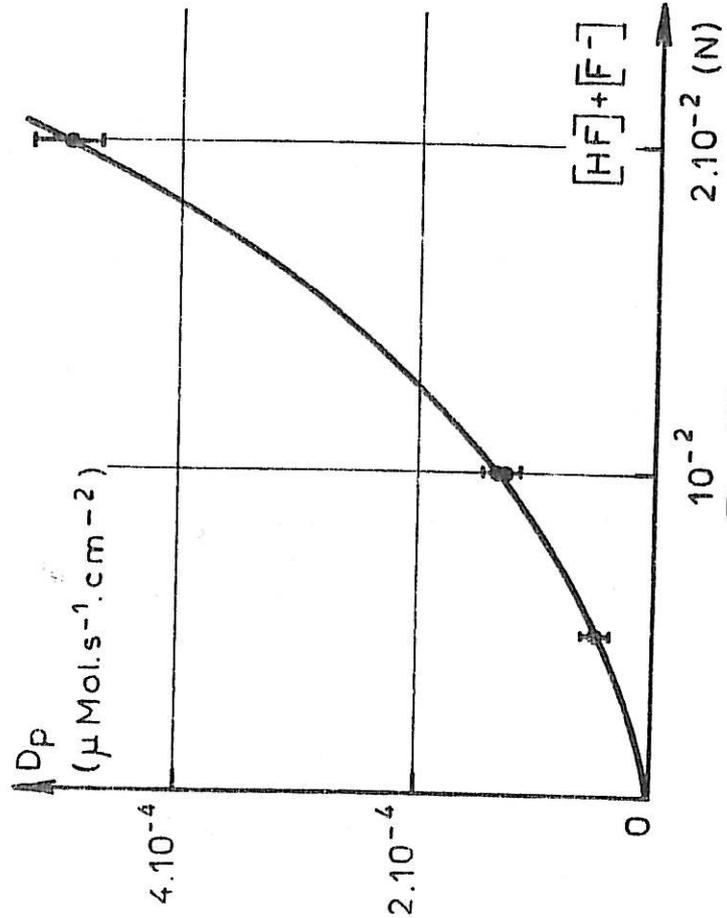


Fig. III-26

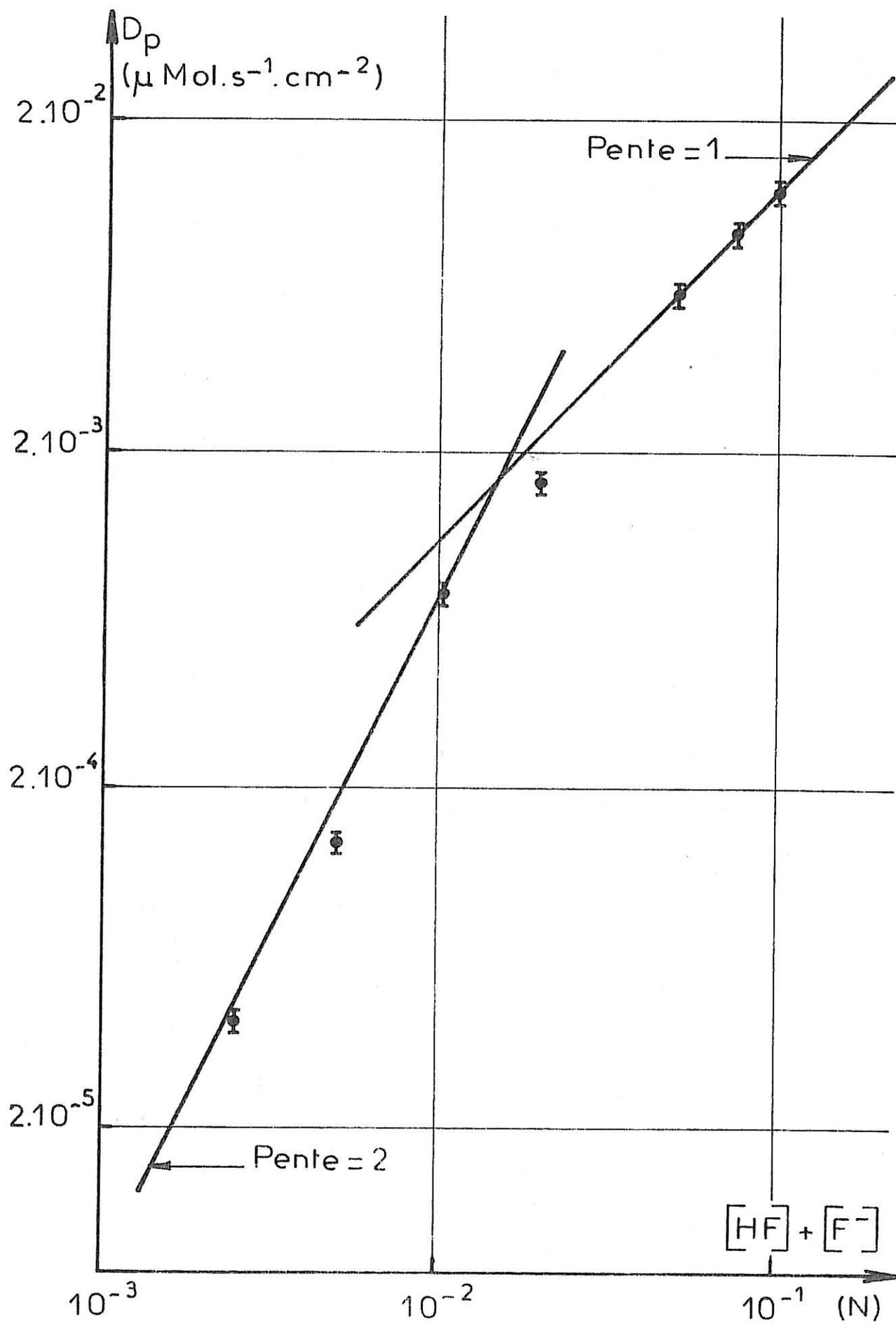


Fig. III-27

à OH^- pour $1,6 < \text{pH} < 2,4$ et $\text{pH} < 1$ montrent un changement avec le pH de la réaction chimique. Il en va de même pour la réaction de vitesse D_p qui outre la variation de $\frac{\partial \log D_p}{\partial \log z}$

montre une variation de son ordre partiel par rapport à OH^- au voisinage de $\text{pH} = 2$. Le domaine de pH où apparaît simultanément un changement de l'ordre partiel par rapport à OH^- des deux réactions chimiques de vitesse D_a et D_p étant voisin du pK de la deuxième acidité de l'acide sulfurique :

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-1,9}$$

nous avons tenté de montrer l'implication de l'une au moins des espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} dans le mécanisme. En vue de démontrer l'existence de chemins impliquant les espèces HSO_4^- et/ou SO_4^{2-} nous avons étudié l'influence de la concentration de ces dernières sur les différents paramètres cinétiques. Remarquons que le cas limite du milieu sulfurique fluoré lorsque $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow 0$ n'est autre que le milieu fluorhydrique seul ; aussi doit-il être possible de mettre en évidence la continuité existant entre les valeurs des paramètres cinétiques relatifs à la dissolution dans les milieux fluorhydrique et sulfurique fluoré, si la contribution au courant stationnaire des chemins réactionnels du milieu sulfurique fluoré excluant la participation des anions sulfate n'est pas négligeable pour la gamme des valeurs de concentration utilisée.

Seuls des six paramètres cinétiques D_a , D_p et b varient de manière significative avec $[\text{HSO}_4^-]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$. Nous donnons respectivement sur les fig III-28 et 29 les variations de D_a et D_p à pH constant (à $\text{pH}=1$ où l'espèce prédominante est HSO_4^- et à $\text{pH} = 3,1$ où l'espèce prédominante est SO_4^{2-}) pour $z=10^{-2}$. Ces variations sont suffisantes pour prouver la participation des espèces sulfate au mécanisme de dissolution. Cependant l'effet de ces ions se traduisant par une décroissance du courant ils ont ce qu'il est convenu d'appeler un effet inhibiteur ou passivant. Signalons que sur les figures sont indiquées pour $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 0$ les valeurs relatives à la solution fluorhydrique seule $\text{HF}=10^{-2} \text{N}$ ($\text{pH} \approx 2,6$). Ces valeurs sont compatibles avec les valeurs extrapolées

à $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 0$ pour la solution sulfurique fluorée de pH comparable.

Sur la figure (III-30) nous donnons les variations de b avec $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ pour la solution de pH $\approx 3,4$, la valeur correspondant à $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 0$ étant celle relative à la solution fluorhydrique seule $[\text{HF}] = 10^{-2}$ N. On constate que la valeur de l'exposant de Tafel de la réaction de passivation relative à la solution fluorhydrique seule coïncide avec l'exposant de Tafel de la réaction de passivation relative à la solution sulfurique fluorée observée pour les concentrations élevées en $\text{HF} + \text{F}^-$ et aux pH élevés (que nous avons rattaché à une réaction élémentaire).

Il se trouve ainsi établi que le mécanisme relatif au milieu fluorhydrique seul s'identifie avec celui relatif au milieu sulfurique fluoré pour z et pH élevés. Par contre pour la gamme de valeurs de z utilisée nous n'avons pu mettre en évidence la continuité existant entre le milieu sulfurique fluoré lorsque $z \rightarrow 0$ et le milieu sulfurique seul où pour les valeurs de x et y utilisées le titane est passif.

Il ressort de la discussion que le mécanisme le plus simple rendant compte des résultats précédents doit comporter deux bifurcations liées à la transition activité passivité. L'une spécifique au milieu fluorhydrique comporte une réaction de passivation d'exposant de Tafel $b_1 \approx 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$ et d'ordre partiel par rapport à F^- égal à 1 ; sa vitesse peut donc s'écrire

$$B_1 e^{b_1 V} = k_{B_1} [\text{F}^-] e^{b_1 V} \quad (k_{B_1} \text{ constante de vitesse}).$$

La vitesse de la réaction chimique compétitive peut s'écrire $D_{a_1} = k_{D_{a_1}} [\text{HF}]$ ($k_{D_{a_1}}$ constante de vitesse).

La seconde bifurcation spécifique au milieu sulfurique fluoré doit comporter une réaction de passivation d'exposant de Tafel b_2 légèrement supérieur à $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$ d'ordre partiel par rapport à OH^- égal à 1 ; sa vitesse doit donc s'écrire

$$B_2 e^{b_2 V} = k_{B_2} [\text{OH}^-] e^{b_2 V} \quad (k_{B_2} \text{ constante de vitesse}). \text{ Cette vitesse}$$

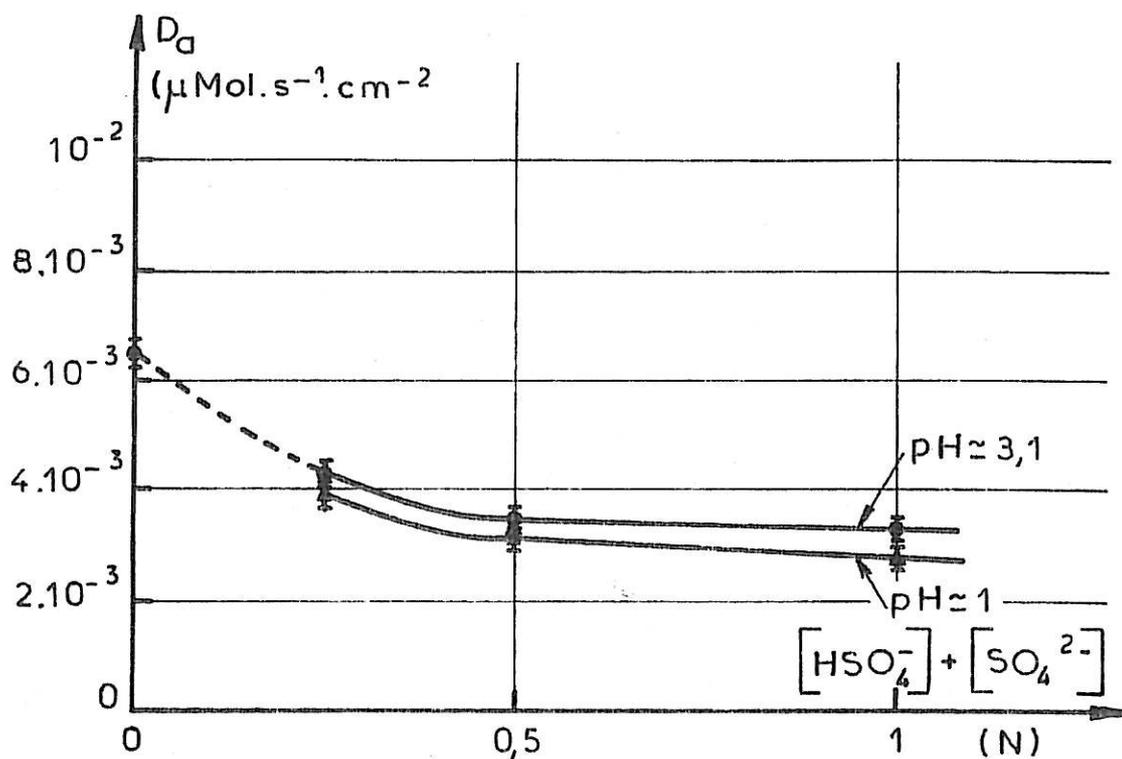


Fig. III-28

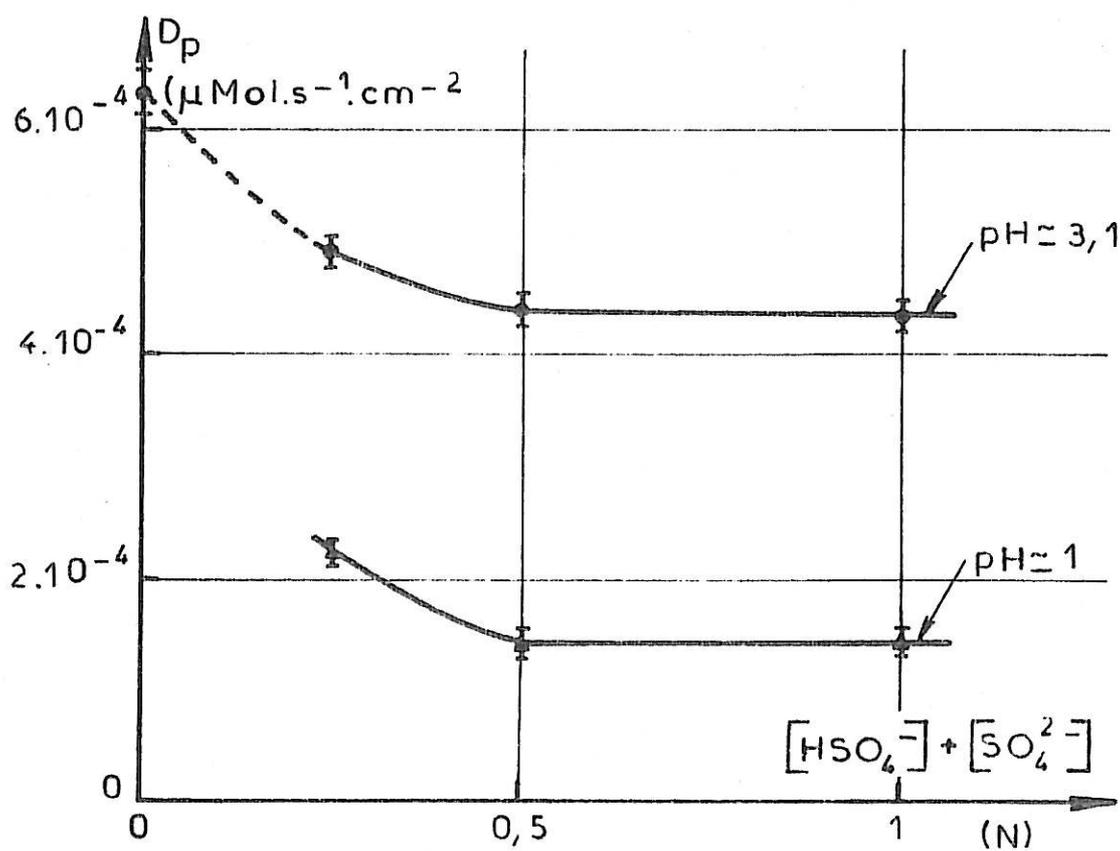
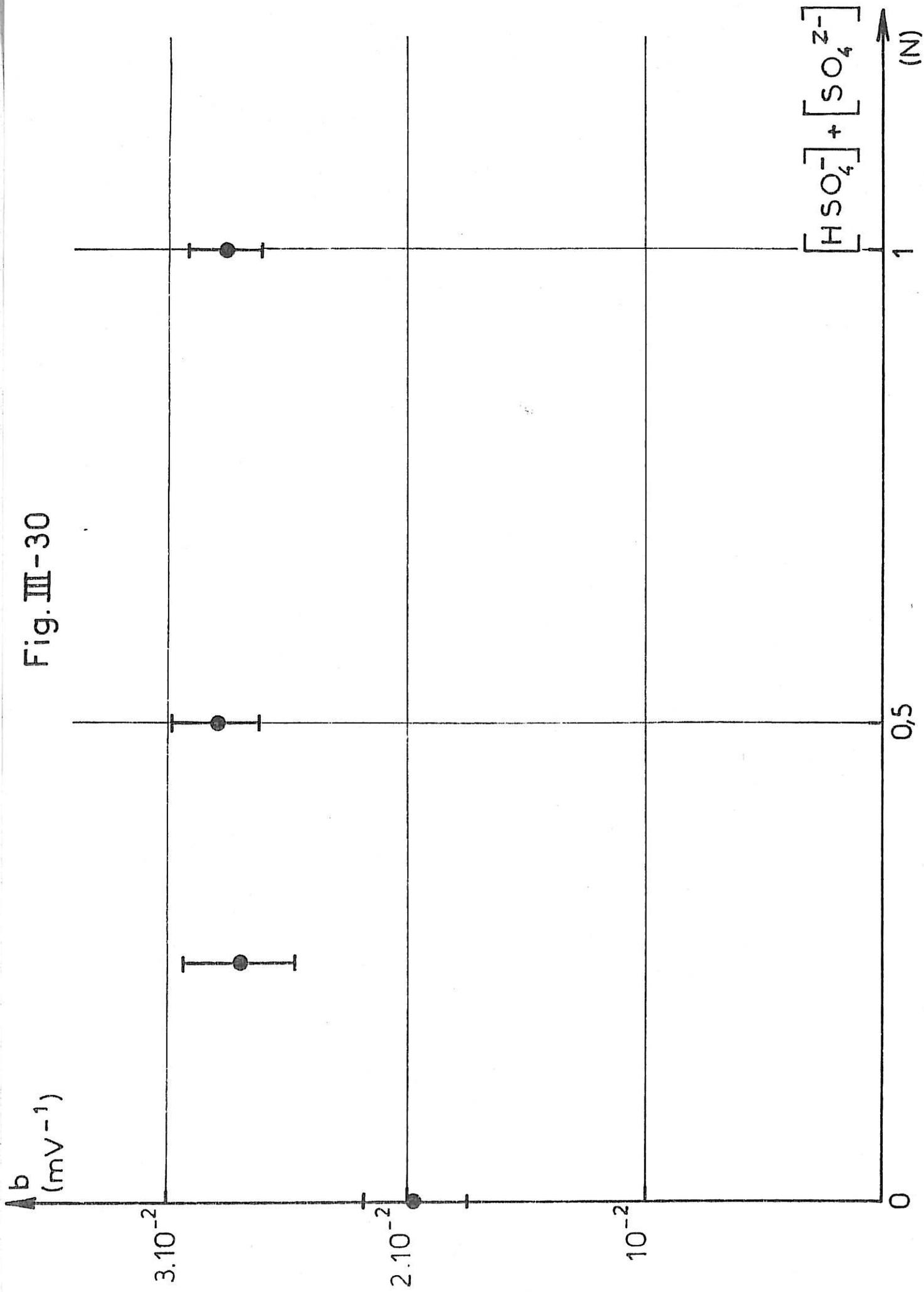


Fig. III-29

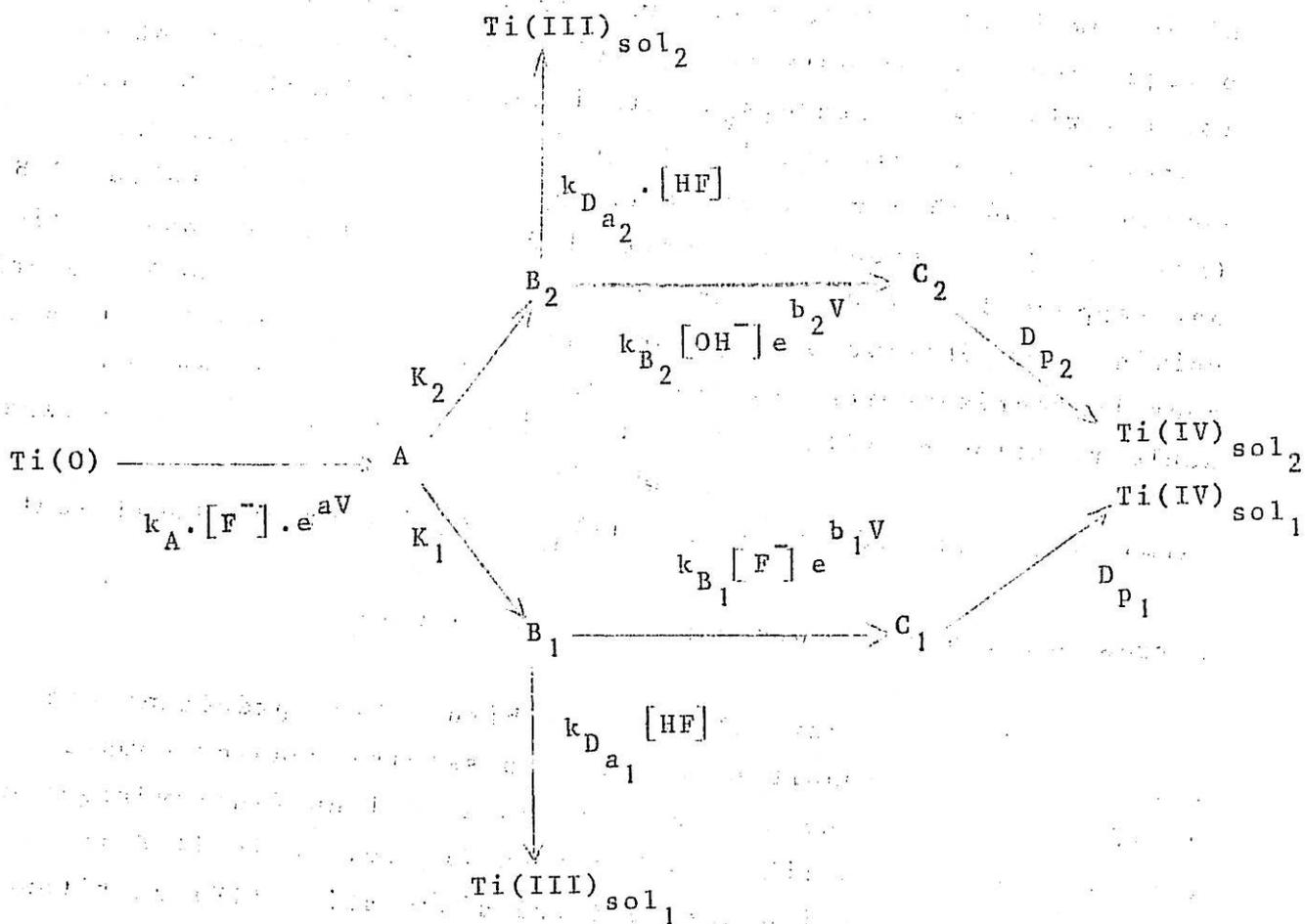
Fig. III-30



n'est jamais atteinte directement par l'analyse de la courbe $I(V)$ puisque pour les valeurs de b voisines de 2,8 cet exposant de Tafel varie avec z traduisant ainsi une participation des deux réactions de vitesse $B_1 e^{b_1 V}$ et $B_2 e^{b_2 V}$ à la passivation. Dans le domaine de pH où b varie le moins avec z autour de la valeur $2,8 \cdot 10^{-2}$ ($x=1$; $y=0$) le pseudo ordre partiel de la réaction de passivation par rapport à $HF + F^-$ est encore de 0,45. La vitesse de la réaction chimique compétitive peut prendre trois valeurs selon le pH mais nous la représenterons symboliquement pour le moment par une seule réaction de vitesse $D_{a_2} = k_{D_{a_2}} [HF]$ et nous noterons l'espèce formée par cette réaction $Ti(III)_{sol_2}$ (qui peut éventuellement correspondre à plusieurs espèces différentes).

Il existe par ailleurs une bifurcation précédant ces 2 bifurcations de transition activité passivité rendant compte de la séparation des chemins spécifiques au milieu fluorhydrique de ceux spécifiques au milieu sulfurique fluoré. Enfin il doit exister une bifurcation sur le degré d'oxydation (IV) du titane des chemins sulfuriques fluorés rendant compte du fait que selon le pH la vitesse de la réaction de dépassivation D_p peut prendre deux valeurs distinctes (cf Fig III-23) ; mais nous la représenterons symboliquement par une seule réaction de vitesse D_{p_2} conduisant en solution au composé $Ti(IV)_{sol_2}$ (qui peut correspondre éventuellement à plusieurs espèces).

L'ensemble des bifurcations est précédé par la réaction électrochimique de vitesse Ae^{aV} qui est commune à l'ensemble des chemins. Les considérations précédentes sur les bifurcations peuvent être représentées par le schéma réactionnel suivant :



(III - 5)

où nous avons indiqué par 1 et 2 les produits et grandeurs relatifs respectivement aux chemins fluorhydriques et sulfuriques fluorés. A, B et C sont des intermédiaires adsorbés non précisés pour le moment. K_1 et K_2 sont les vitesses des deux réactions $A \rightarrow B_1$ $A \rightarrow B_2$ respectivement.

Afin de préciser la signification du pseudo ordre partiel calculé lorsque les deux réactions de passivation se déroulent simultanément nous allons effectuer le calcul. Si θ_1 et θ_2 sont les taux de recouvrement des espèces B_1 et B_2 et θ celui du recouvrement fictif sur lequel s'effectue d'après (II-24) les deux réactions compétitives de vitesse Be^{bV} et D_a , on doit avoir :

.../...

$$j_4 = B_1 e^{b_1 V} \theta_1 + B_2 e^{b_2 V} \theta_2 = B e^{bV} \theta \quad (\text{III} - 6)$$

$$j_3 = D_{a_1} \theta_1 + D_{a_2} \theta_2 = D_a \theta \quad (\text{III} - 7)$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{K_2}{K_1} \frac{D_{a_1} + B_1 e^{b_1 V}}{D_{a_2} + B_2 e^{b_2 V}} \quad (\text{III} - 8)$$

Compte tenu de (III-7) et (III-8) on peut exprimer θ_1 en fonction de θ :

$$\theta_1 = \frac{D_a}{D_{a_1} + D_{a_2} \frac{K_2}{K_1} \frac{D_{a_1} + B_1 e^{b_1 V}}{D_{a_2} + B_2 e^{b_2 V}}} \theta \quad (\text{III} - 9)$$

En remplaçant dans (III - 6) θ_1 et θ_2 par leurs valeurs en fonction de θ il vient :

$$B e^{bV} \equiv \left(B_1 e^{b_1 V} + B_2 e^{b_2 V} \frac{K_2}{K_1} \frac{D_{a_1} + B_1 e^{b_1 V}}{D_{a_2} + B_2 e^{b_2 V}} \right) \frac{D_a}{D_{a_1} + D_{a_2} \frac{K_2}{K_1} \frac{D_{a_1} + B_1 e^{b_1 V}}{D_{a_2} + B_2 e^{b_2 V}}} \theta$$

(III - 10)

Les valeurs de b, B étant déterminées par le calcul dans le domaine de potentiel ou la vitesse de la réaction de passivation a une influence notable sur le courant c'est-à-dire d'après (II-24) lorsque $B e^{bV}$ est du même ordre de grandeur que D_p donc encore négligeable devant D_a on peut écrire en première approximation

$$B e^{bV} \approx \left(B_1 e^{b_1 V} + B_2 e^{b_2 V} \frac{K_2}{K_1} \frac{D_{a_1}}{D_{a_2}} \right) \frac{D_a}{D_{a_1} (1 + \frac{K_2}{K_1})} \quad (\text{III-11})$$

Soit

$$Be^{bV} \approx e^{bV} \cdot \frac{k_{Da}}{k_{Da1} \left(1 + \frac{K_2}{K_1}\right)} \left(K_{B1} [F^-] e^{(b_1 - b)V} + \frac{K_2}{K_1} \frac{k_{Da1}}{k_{Da2}} K_{B2} [OH^-] e^{(b_2 - b)V} \right)$$

(III-12)

Cette expression montre que les ordres partiels de la réaction globale de passivation dépend non seulement des ordres partiels de chacune des deux réactions élémentaires de passivation mais aussi des ordres partiels des deux réactions de vitesse K_1 et K_2 . La variation de b avec z apparaissant quelque soit le pH mais pour des concentrations d'autant plus élevées en $HF + F^-$ que le pH est plus faible il faut que la concentration des espèces intervenant dans l'expression des vitesses K_1 et K_2 varient dans le même sens avec le pH tout en favorisant légèrement le chemin fluoré aux pH élevés. Ces espèces pourraient être HSO_4^- et HF respectivement pour les vitesses K_2 et K_1 . Le rapport $\frac{[HSO_4^-]}{[HF]}$ varie en effet très lentement avec le pH (diminution d'un facteur 20 environ entre $pH=0,5$ et $pH=3,2$). Ainsi avec cette hypothèse sur la nature des espèces intervenant dans les réactions de vitesse K_1 et K_2 , l'expression (II-12) rend compte de la variation de b avec z et des ordres réactionnels partiels de la réaction de passivation par rapport à OH^- et F^- .

Avant d'aller plus loin dans l'explicitation du mécanisme il est nécessaire de préciser les espèces finales issues des différents chemins réactionnels. C'est ce à quoi nous allons maintenant nous attacher.

III - 2 ETUDE DES ESPECES FINALES

A - Analyse de la composante diffusionnelle du courant : μ

Nous avons vu au § II-2 comment l'étude de la composante diffusionnelle μ de la densité de courant pouvait apporter des précisions sur les espèces finales qui quittent l'interface métal électrolyte. Aussi après avoir donné les variations de cette composante avec le potentiel et les concentrations des espèces réagissantes, puis identifié l'espèce diffusante, nous corrigerons la valeur de cette composante de l'effet de variations à l'interface des concentrations autres que celle de l'espèce consommée, avant d'en tirer les conséquences concernant le nombre de particules consommées dans la formation des complexes à l'interface.

A - 1 Influence du potentiel et de la concentration des réactifs sur la valeur de la composante diffusionnelle

A titre d'exemple, pour $z=10^{-2}$, nous donnons les variations de la composante diffusionnelle μ (ainsi que celle de la composante cinétique λ déjà étudiée en § III-1) en fonction du potentiel sur les figures III-31 et III-32 qui correspondent respectivement aux solutions : $(x=10^{-2}, y=0,99)$ et $(x=1, y=0)$. Rappelons que les variations relatives à la solution : $(x=0,1, y=0,9, z = 10^{-2})$ ont été données sur la fig I-7.

Ces figures montrent que μ présente en première approximation deux paliers situés respectivement en activité et passivité. Elles montrent par ailleurs que la valeur de ces paliers dépend assez peu du pH. L'influence de la concentration en $\text{HF} + \text{F}^-$ a été étudiée en déterminant la valeur de μ pour un nombre restreint de valeurs de potentiels d'activité et de passivité et ce pour chacune des trois solutions $(x=10^{-2}, y=0,99)$, $(x=10^{-1}, y=0,9)$ et $(x=1, y=0)$. Nous avons ainsi trouvé que μ était proportionnel à $[\text{HF}] + [\text{F}^-]$ pour l'ensemble de la gamme de valeurs de z utilisée.

A - 2 Identification de l'espèce diffusante

Nous avons établi au § I-6 que la composante μ doit être proportionnelle à la concentration en solution de l'espèce diffusante. Or HF et F^- étant les seules espèces pour lesquelles on a, pour tout potentiel proportionnalité entre μ et la concentration, il s'ensuit que HF et F^- sont les espèces diffusantes. Elles doivent par conséquent être consommées, ce qui doit se traduire, puisque l'ordre du courant par rapport à HF + F^- est positif, par une décroissance du courant avec le temps lorsque la solution n'est pas renouvelée comme nous l'avons vérifié [25].

Nous donnons à titre d'exemple sur la fig III-33 pour ($x=10^{-1}$, $y=0,9$, $z=10^{-2}$) et $V=-600$ mV/ECS, potentiel pour lequel l'ordre du courant par rapport à HF + F^- est voisin de 1, cette variation du courant avec le temps. On observe une décroissance exponentielle du courant confirmant ainsi le premier ordre par rapport à l'espèce consommée.

A - 3 Influence sur la valeur de μ de la variation de pH induite par la variation de la concentration de l'espèce diffusante à l'interface

Soit p_1 l'ordre global du courant par rapport à OH^- et p_2 celui par rapport à HF + F^- . Soit respectivement $[OH^-]_{e1}$ et $\{[HF]+[F^-]\}_{e1}$ les concentrations de ces espèces à l'interface. On peut écrire le courant sous la forme

$$I = f(V) \cdot [OH^-]_{e1}^{p_1} \cdot \{[HF]+[F^-]\}_{e1}^{p_2} \quad (III-13)$$

A une variation de vitesse de rotation du disque $\Delta\Omega$ correspond une variation de concentration des espèces consommées $\Delta\{[HF]+[F^-]\}_{e1}$ qui induit (cf fig III-2) une variation $\Delta[OH^-]_{e1}$. Il en résulte une variation ΔI du courant telle que

$$\frac{\Delta I}{I} = p_1 \frac{\Delta[OH^-]_{e1}}{[OH^-]_{e1}} + p_2 \frac{\Delta\{[HF]+[F^-]\}_{e1}}{\{[HF]+[F^-]\}_{e1}} \quad (III-14)$$

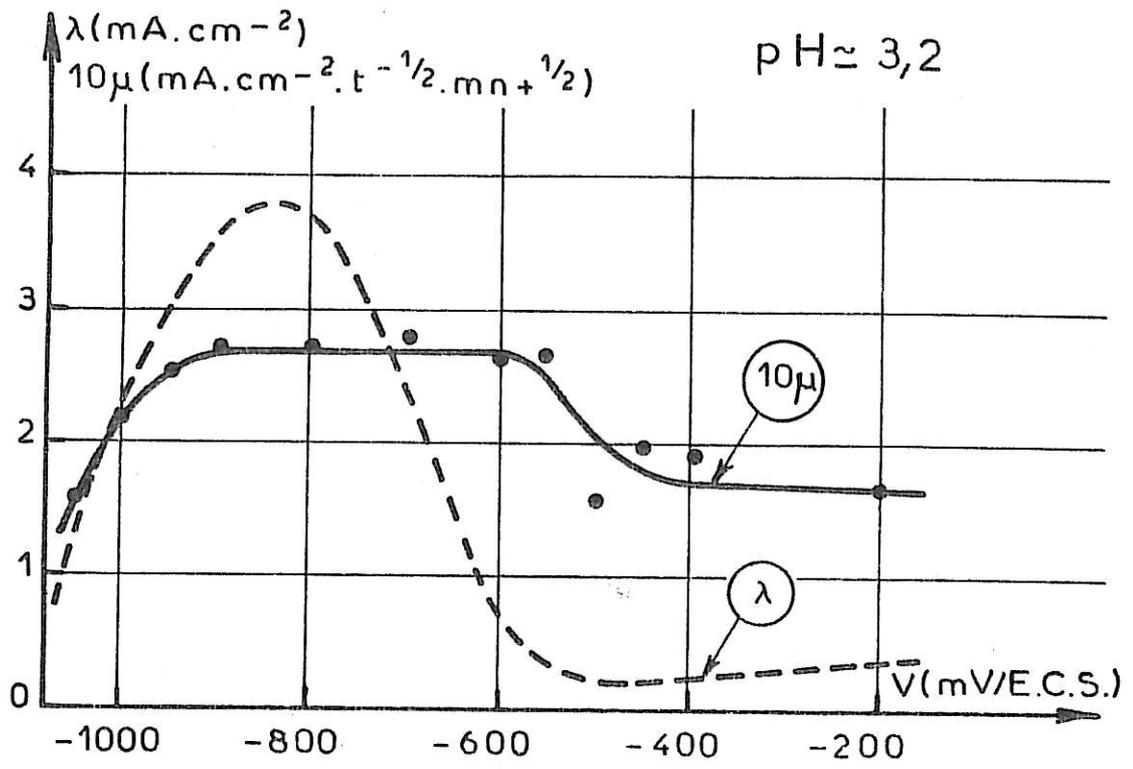


Fig. III-31

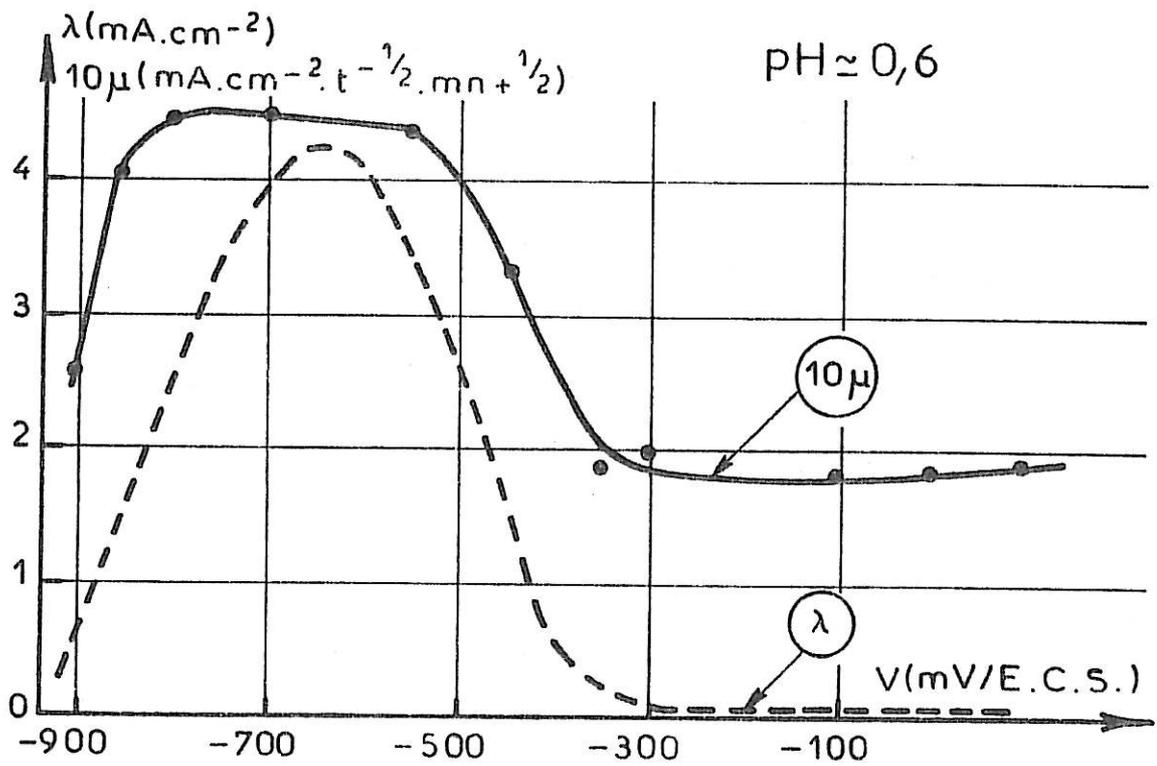
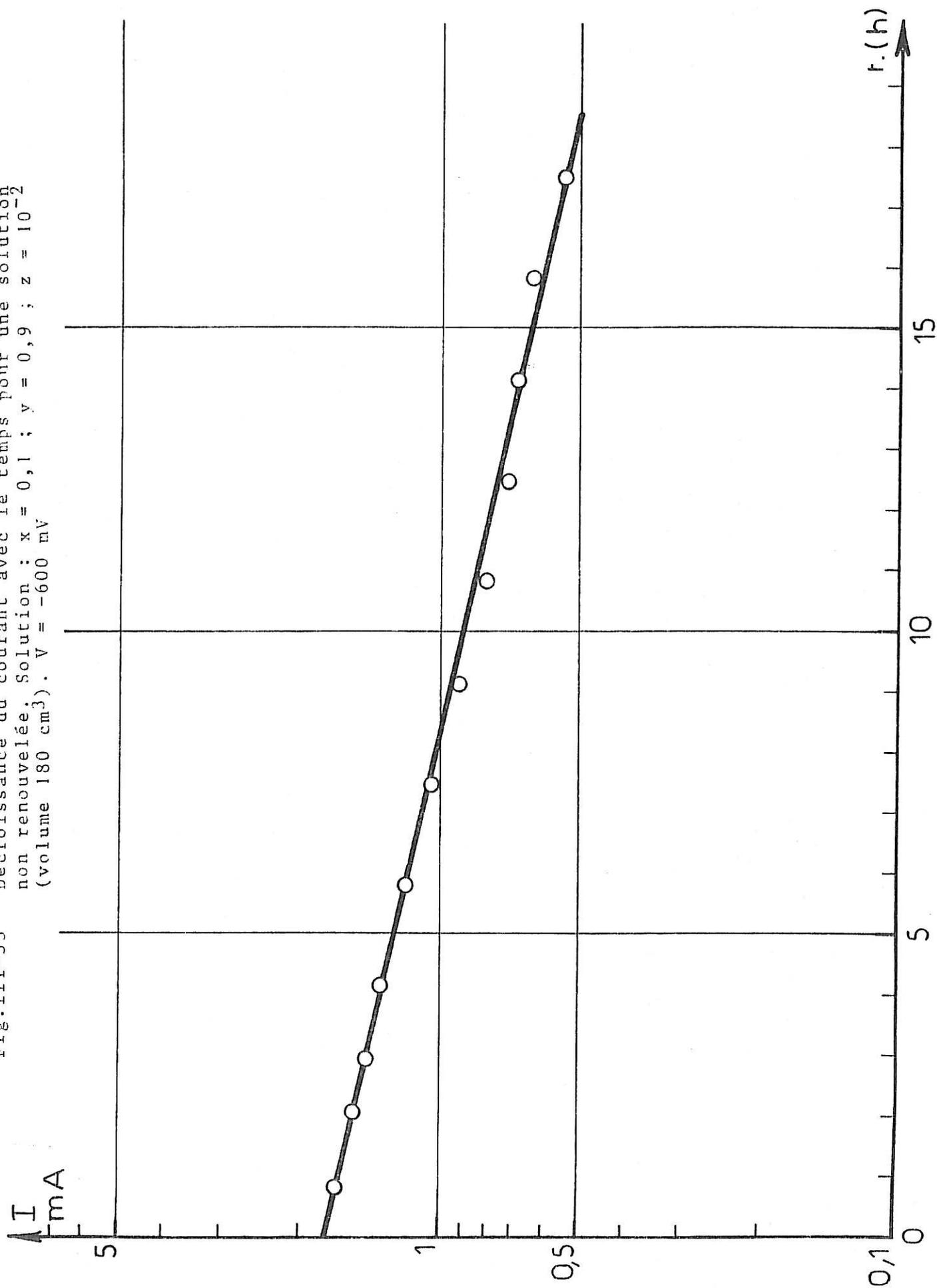


Fig. III-32

Fig. III-33 Décroissance du courant avec le temps pour une solution non renouvelée. Solution : $x = 0,1$; $y = 0,9$; $z = 10^{-2}$ (volume 180 cm^3). $V = -600 \text{ mV}$



On sait que (III-14) explicité par rapport à la vitesse de rotation Ω , lorsque $\Delta[\text{OH}^-]_{e1}/[\text{OH}^-]_{e1} = 0$, fournit une relation $I(\Omega)$ ayant une représentation linéaire dans le repère $(\Omega^{-1/2}, I^{-1})$ (cf § I-6 A). Aussi suffira-t-il pour que (III-14) conserve une représentation linéaire dans ce repère lorsque $\Delta[\text{OH}^-]_{e1}/[\text{OH}^-]_{e1} \neq 0$ de satisfaire à la relation de proportionnalité suivante :

$$\frac{\Delta[\text{OH}^-]_{e1}}{[\text{OH}^-]_{e1}} \propto \frac{\Delta\{[\text{HF}] + [\text{F}^-]\}_{e1}}{\{[\text{HF}] + [\text{F}^-]\}_{e1}} \quad (\text{III-15})$$

En fait cette proportionnalité n'est jamais vérifiée (cf fig III-2). Toutefois si on considère que $p_1 \Delta[\text{OH}^-]_{e1}/[\text{OH}^-]_{e1}$ n'est toujours qu'un terme correctif (non négligeable cependant), on peut toujours écrire en première approximation

$$p_1 \frac{\Delta[\text{OH}^-]_{e1}}{[\text{OH}^-]_{e1}} \approx \bar{\rho} \quad p_2 \frac{\Delta\{[\text{HF}] + [\text{F}^-]\}_{e1}}{\{[\text{HF}] + [\text{F}^-]\}_{e1}} \quad (\text{III-16})$$

où $\bar{\rho}$ est un facteur de proportionnalité moyen sur l'intervalle de variation de $\{[\text{HF}] + [\text{F}^-]\}_{e1}$. (III-14) devient alors

$$\frac{\Delta I}{I} \approx \bar{\rho} \quad p_2 \frac{\Delta\{[\text{HF}] + [\text{F}^-]\}_{e1}}{\{[\text{HF}] + [\text{F}^-]\}_{e1}} (1 + \bar{\rho}) \quad (\text{III-17})$$

La valeur de μ à pH constant s'obtiendra donc en divisant la valeur mesurée à x et y constants par le facteur correctif $1 + \bar{\rho}$

$$\mu_{\text{pH=Ct}} = \frac{\mu_{x,y=\text{Ct}}}{1 + \bar{\rho}} \quad (\text{III-18})$$

$\bar{\rho}$ peut être positif ou négatif selon le signe de p_1 et selon le domaine de pH considéré. Il est nul lorsque p_1 est nul. Il n'y a donc pas lieu d'apporter de correction à μ lorsque l'ordre du courant par rapport à OH^- est nul. Cette condition favorable se trouve satisfaite pour une valeur de potentiel d'activité voisine

du maximum (cf fig I-5). Elle est également réalisée en passivité pour tout potentiel en dehors du domaine de pH suivant : $1,6 < \text{pH} < 2,4$.

A - 4 Exploitation de la composante diffusionnelle

Compte tenu de l'interprétation de la composante diffusionnelle donnée au chapitre I, la valeur de μ corrigée du pH, sur chacun des paliers relatifs à l'activité et à la passivité peut s'écrire :

$$\mu_{\text{pH=C}}^{\text{te}} = \frac{i_d \cdot \Omega^{-1/2}}{p} \quad (\text{III-19})$$

où p est l'ordre du courant par rapport à $[\text{HF}] + [\text{F}^-]$, égal à 1 en activité et voisin de $3/2$ en passivité au voisinage de $z=10^{-2}$. En explicitant la densité du courant limite de diffusion, on obtient pour le nombre de particules (F^- ou HF) q consommées par ion métallique passant en solution à la valence n , l'expression :

$$q = \frac{n \cdot 0,62 \cdot F \{ [\text{HF}] + [\text{F}^-] \} D^{2/3} \nu^{-1/6}}{\mu_{\text{pH=C}}^{\text{te}}} \quad (\text{III-20})$$

Nous donnons à titre d'exemple dans le tableau III-4 pour $z=10^{-2}$ à différents pH pour l'échantillon 1, les valeurs de $\mu_{x,y=C}^{\text{te}}$ mesurées, relatives au potentiel du palier d'activité

correspondant à l'ordre réactionnel nul par rapport à OH^- et à la passivité, ainsi que les valeurs de q déduites de (III-20). Signalons que la valeur choisie pour z est relative à une dissolution par un chemin réactionnel faisant intervenir l'anion sulfate acide, que nous avons défini au § III-1-C. Les valeurs de q du tableau sont donc celles relatives aux espèces finales issues de ces chemins.

		Activité			Passivité		
x	y	pH	μ	q	μ	q	
			$:\mu A.t^{-1/2}$		$:\mu A.t^{-1/2}$		
			$:\text{mn}^{+1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$		$:\text{mn}^{+1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$		
10^{-2}	0,99	3,2	290 ± 30	$2 \pm 0,2$	165 ± 40	$3,4 \pm 0,9$	
$2 \cdot 10^{-2}$	0,98	3,07	285 ± 30	$2 \pm 0,2$	150 ± 40	$3,7 \pm 1,3$	
10^{-1}	0,9	2,20	275 ± 30	$2 \pm 0,2$	125 ± 40	$4,3 \pm 2,0$	
1	0	0,60	450 ± 80	$1,25 \pm 0,6$	175 ± 55	$2,8 \pm 1,2$	

Tableau III - 4

Indiquons que nous avons choisi pour valeur du coefficient de diffusion de HF qui n'est pas à notre connaissance donné dans la littérature celle de l'ion fluorure soit $1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Par ailleurs la valeur de μ relative à la passivité pour la solution ($x=10^{-1}$, $y=0,9$) n'a pas été corrigée du pH pour le calcul de q. Sa correction fournirait une valeur légèrement supérieure, ce qui rapprocherait la valeur de q associée à celles relatives aux solutions ($x=10^{-2}$, $y=0,99$) et ($x=2 \cdot 10^{-2}$, $y=0,98$).

Il ressort de l'examen du tableau qu'un complexe bifluoré se forme en activité, exception faite de la solution la plus acide qui fournit $q=1,25 \pm 0,6$ et correspond probablement à la formation d'un complexe monofluoré. Signalons qu'un complexe Ti F_2^+ est indiqué dans la littérature [17,70]. En passivité les résultats qui semblent dépendre du pH sont très imprécis par suite des difficultés de détermination de μ dans ce domaine de potentiel et laissent l'ambiguïté entre des complexes à 3,4 et 5 atomes de F. La solution la plus acide semble encore conduire à un complexe comportant un ion fluorure de moins que dans les autres solutions.

Par ailleurs μ étant, comme nous l'avons observé (cf § III-2 A-1) proportionnel à $[HF] + [F^-]$ mais également proportionnel à l'ordre réactionnel partiel par rapport à ces espèces qui varie en passivité avec la valeur de z (cf Fig I-5), il doit en résulter d'après (III-20) une variation de q en passivité avec $[HF] + [F^-]$. Nous avons ainsi trouvé pour les chemins fluorhydriques définis au § III-1-C une valeur de p voisine de 6 en passivité, qui est donc supérieure à celles déterminées pour les chemins sulfuriques fluorés, alors qu'en activité la valeur de q voisine de 2 est la même que celle déterminée à un même pH pour le chemin sulfurique fluoré. Ainsi se trouve établi que le complexe final formé en passivité est d'autant plus fluoré que le milieu est plus fluoré et moins acide ($3 < q < 6$). Ce résultat pourrait s'expliquer par une stabilité variable de l'ion complexe $Ti F_6^{2-}$ avec le pH et la concentration en ions F^- . Mais on peut aussi faire intervenir, en conservant la coordinence 6, des complexes mixtes du type $Ti F_q (HSO_4)^{2-}$ où $3 < q < 6$ est déterminé par le rapport $\frac{[HSO_4^-]^q}{[F^-]^{6-q}}$

Afin de corroborer le fait que le mécanisme relatif au milieu fluorhydrique seul s'identifie à celui observé en milieu sulfurique fluoré pour des valeurs de z et de pH élevées, nous avons repris l'étude précédente dans la solution fluorhydrique seule. Rappelons qu'aux difficultés expérimentales rencontrées pour la solution sulfurique fluorée s'ajoutent celles liées à une forte chute ohmique, à la persistance d'une légère composante cathodique dans l'ensemble du domaine d'activité et à une légère contribution de la migration au transport de matière par suite de l'absence d'électrolyte support. A titre d'exemple nous donnons pour la solution $[HF] = 10^{-2} N$ les valeurs de q relatives aux mêmes conditions de potentiel, que celles relatives au tableau III-4.

activité $q = 2,0 \pm 0,4$

passivité $q = 6,15 \pm 1$

La comparaison de ces valeurs à celles trouvées dans le cas des chemins fluorhydriques du milieu sulfurique fluoré montre que les complexes formés dans les deux milieux comportent le même nombre d'ions fluorure ; il y a par conséquent de très fortes présomptions qu'ils soient identiques. Notons enfin que le fait de trouver pour des solutions de pH comparables et de même concentration globale en $\text{HF} + \text{F}^-$ des valeurs de α différentes (cf la solution $x=2.10^{-2}$, $y=0,98$, $z=10^{-2}$ où $q \sim 4$ et la solution $x=y=0$, $z=10^{-2}$ où $q \sim 6$) montre que l'hypothèse de composés finaux dérivant du même ion complexe Ti F_6^{2-} est à rejeter alors que l'hypothèse de complexes de la forme $\text{Ti F}_q(\text{HSO}_4)_{6-q}^{2-}$ peut être retenue.

IL est très important de signaler que l'étude hydrodynamique fournit une valeur de q reflétant le complexe moyen présent dans la couche de diffusion. Ce dernier, par suite d'une stabilité variable avec l'environnement peut être différent à la fois du complexe final quittant l'interface et du complexe présent au sein de la solution.

III - 2 - B ETUDE DES ESPECES FORMEES A L'INTERFACE PAR DOSAGE DU FLUOR PAR REACTION NUCLEAIRE

Afin d'avoir une approche différente des complexes formés à l'interface, nous avons fait appel au dosage du fluor superficiel par la réaction nucléaire $\text{F}^{19}(\text{p},\alpha)\text{O}^{16}$ [20,71]*. Nous avons effectué cette étude pour des échantillons (origine Ugine Kuhlmann T 35 dimensions 20x10x1 mm) ayant été dissous dans la solution correspondant à $x=0,1$; $y=0,9$; $z=10^{-2}$ à différents potentiels : - 850, - 600 et - 200 mV/ECS. Ces trois valeurs de potentiel correspondent respectivement à la partie croissante de la courbe courant potentiel, à la passivation et à la passivité. Les résultats des dosages sont rassemblés dans le tableau III-5.

* Ces mesures ainsi que celles relatives au dosage de l'oxygène rapportées aux § I-1 et I-2 ont été effectuées par D.DIEUMEGARD et B.MAUREL du Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure.

(:	:	:)
(POTENTIEL (mV/E.C.S)	: -850	: -600	: -200)
(:	:	:)
(-----)	:	:	:	-----)
(:	:	:)
(Nombre d'échantillons	: 4	: 3	: 6)
(:	:	:)
(-----)	:	:	:	-----)
(Val moyenne	: 2,52.10 ¹⁵	: 2,28.10 ¹⁵	: 9,60.10 ¹⁵)
(Nb d'atomes	:	:)
(de fluor/cm ²	: 1,27.10 ¹⁵	: 1,19.10 ¹⁵	: 6,00.10 ¹⁵)
(Val extrêmes	:	:)
(:	:	:)
(:	: 3,8 .10 ¹⁵	: 3,14.10 ¹⁵	: 11,00.10 ¹⁵)
(:	:	:)
(-----)	:	:	:	-----)
(:	:	:)
(<u>Nb de F⁻/cm² (val moyenne)</u>	: 1,72	: 1,55	: 6,5)
(Nb de Ti dans une mono-	:	:)
(couche de 1 cm ²	:	:)
(:	:	:)
(:	:	:)

Tableau III - 5

Le tableau III-5 montre que la concentration du fluor superficiel est plus élevée en passivité qu'en activité et qu'elle correspond approximativement à l'association d'un atome de titane superficiel à deux atomes de fluor en activité et à six atomes de fluor en passivité. Nous signalons toutefois l'écueil qu'il y a à transposer ces résultats à ceux obtenus par l'étude in-situ. En effet les espèces finales quittant l'interface peuvent ne plus être présentes sur la surface après sortie de l'échantillon et lavage. Il ne devrait rester sur l'échantillon que les composés insolubles correspondant au titane tri et tétravalent. Par ailleurs, pendant le temps, qui n'est jamais infiniment petit, au cours

duquel on sort l'échantillon, il y a évolution du potentiel : retour au potentiel de corrosion pour les échantillons polarisés à -850 et -600 mV/E.C.S. et maintien en passivité pour les échantillons polarisés à -200 mV/E.C.S. Cette évolution traduit une modification de la répartition des espèces à l'interface. Les dosages effectués n'apportent donc d'indication que sur les espèces présentes au potentiel de corrosion et en passivité.

Moyennant ces réserves, les résultats trouvés indiquent la formation d'un complexe bifluoré en activité et probablement hexafluoré en passivité. La comparaison de ces résultats avec ceux fournis par l'étude hydrodynamique montre qu'ils sont compatibles. Il semble cependant qu'en passivité l'espèce quittant l'interface soit plus fluorée que l'espèce moyenne présente dans la couche de diffusion.

CHAPITRE IV

MESURES D'IMPEDANCE ET PRESENTATION DU MODELE REACTIONNEL

Nous allons conclure ici l'exploitation des différentes méthodes d'élaboration décrites au chapitre II par le relevé des diagrammes d'impédance. Puis, à partir de l'ensemble des données obtenues par les diverses méthodes, nous proposerons le modèle réactionnel le plus simple rendant compte de tous les résultats expérimentaux développés au cours de ce mémoire.

1 - 1 ETUDE DE L'IMPEDANCE FARADIQUE

Nous avons vu au chapitre II que le relevé des diagrammes d'impédance d'une interface constituait une méthode extrêmement sensible de détection de l'ensemble des processus (prédominant ou non) se déroulant sur celle-ci. Cependant, l'exploitation mécanistique en est extrêmement délicate du fait de la dépendance de chaque constante de temps associée à l'impédance de l'ensemble des vitesses des divers chemins réactionnels. L'élaboration du modèle par les autres méthodes ayant déjà conduit à un degré de complexité élevé, nous nous bornerons ici, en partant de l'acquis des autres méthodes, c'est-à-dire du modèle (III-5), à préciser et à vérifier ce dernier. Nous analyserons successivement le produit $R_t I$, qui, relié aux exposants de Tafel du chemin prédominant (cf. II-35), doit apporter des précisions sur les exposants de Tafel inconnus et la position des bifurcations, puis les constantes de temps expérimentales que nous comparerons avec celles calculées à partir d'un modèle simplifié.

A - Résultats expérimentaux

Les diagrammes d'impédance, relevés entre 50 K Hz et 10^{-3} Hz, présentent jusqu'à 5 constantes de temps séparées et dépendent de l'ensemble des paramètres déterminant la courbe courant-potentiel : nature du titane utilisé, vitesse de rotation du disque, température, potentiel, concentrations. Nous ne

.../...

donnons, à titre d'exemple, que quelques diagrammes caractéristiques de l'influence des principaux facteurs : vitesse de rotation du disque, potentiel, concentration en acide fluorhydrique, pour l'échantillon (1) tournant à $2\ 800\ \text{t. mn}^{-1}$ (sauf pour l'étude du facteur vitesse de rotation), dans une solution désaérée relative à $x = 0,1$, $y = 0,9$ maintenue à $28^\circ\ \text{C}$.

Sur la figure IV-1, nous donnons, à titre d'exemple, les diagrammes d'impédance correspondant à trois valeurs de vitesse de rotation du disque ($400\ \text{t. mn}^{-1}$; $1\ 600\ \text{t. mn}^{-1}$ et $3\ 600\ \text{t. mn}^{-1}$), ainsi que la valeur de la résistance de polarisation extrapolée à vitesse de rotation infinie relatifs à $z = 10^{-2}$ et à un potentiel d'activité $V = -900\ \text{m V/ECS}$ ($dI/dV > 0$). Nous avons remarqué, dans le cas général, que l'ensemble des arcs constituant le diagramme (deux dans le cas particulier de la figure IV-1), dépendait de la vitesse de rotation Ω . Le diagramme relatif à la vitesse de rotation infinie ne peut être atteint expérimentalement, ni même être extrapolé, comme cela a pu être réalisé pour le courant stationnaire, à partir des diagrammes relevés aux vitesses expérimentales. Par ailleurs, il ne semble pas qu'il apparaisse une constante de temps propre à la diffusion, comme cela a été prévu [72,73] et observé [74] dans le cas des cinétiques mixtes relatives à des réactions redox en solution. Aussi, aux vitesses de rotation suffisamment élevées, pourrions-nous considérer, en première approximation, que les constantes de temps associées aux différents arcs sont liées aux seuls processus hétérogènes à l'interface.

Sur les figures IV-2 à IV-5, nous montrons l'influence du potentiel sur le diagramme d'impédance pour la solution relative à $z = 10^{-2}$, et sur les figures IV-6 et IV-7, l'influence de z (respectivement $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$) pour un potentiel d'activité ($dI/dV > 0$).

Enfin, sur les figures IV-8 et IV-9, nous donnons pour deux valeurs de z (respectivement 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2}$), la variation avec le potentiel du produit $R_p \cdot I$ dont la détermination est effectuée par la méthode décrite au paragraphe suivant.

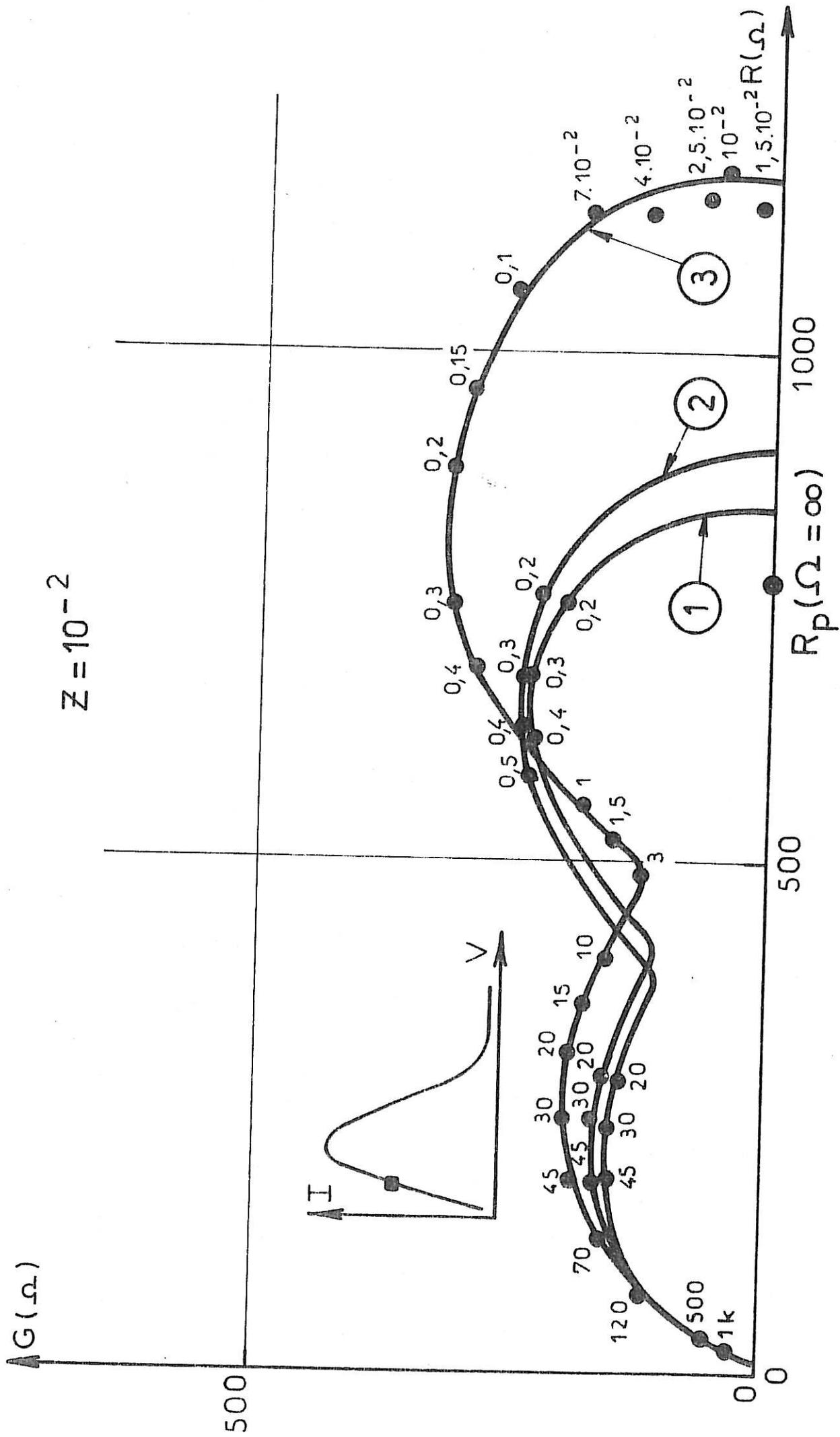


Fig. IV-1 Influence sur le diagramme d'impédance de la vitesse de rotation du disque 1 : $\Omega = 3600 \text{ t.mn}^{-1}$, 2 : $\Omega = 1600 \text{ t.mn}^{-1}$, 3 : $\Omega = 400 \text{ t.mn}^{-1}$

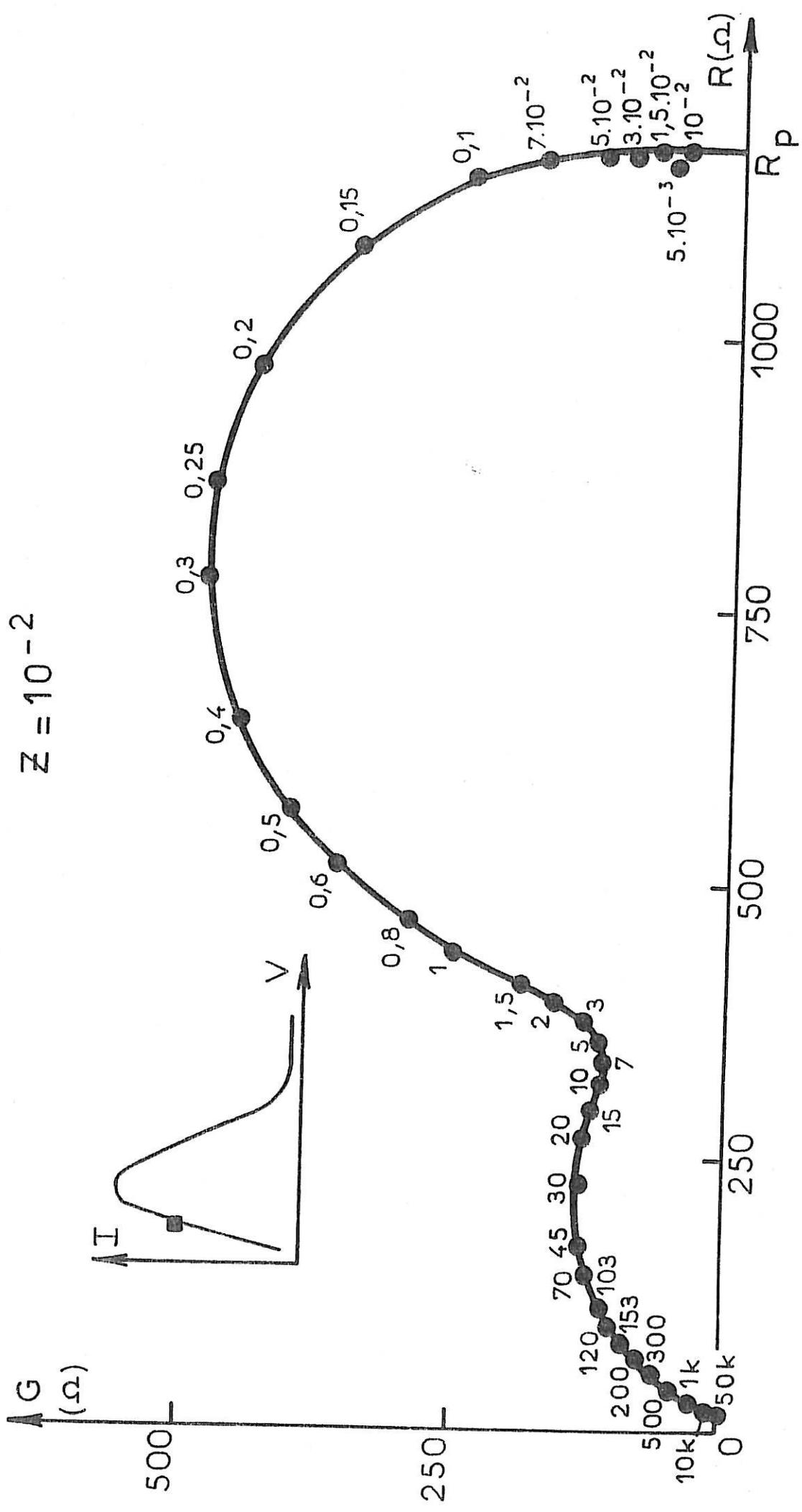


Fig. IV-2

$$Z = 10^{-2}$$

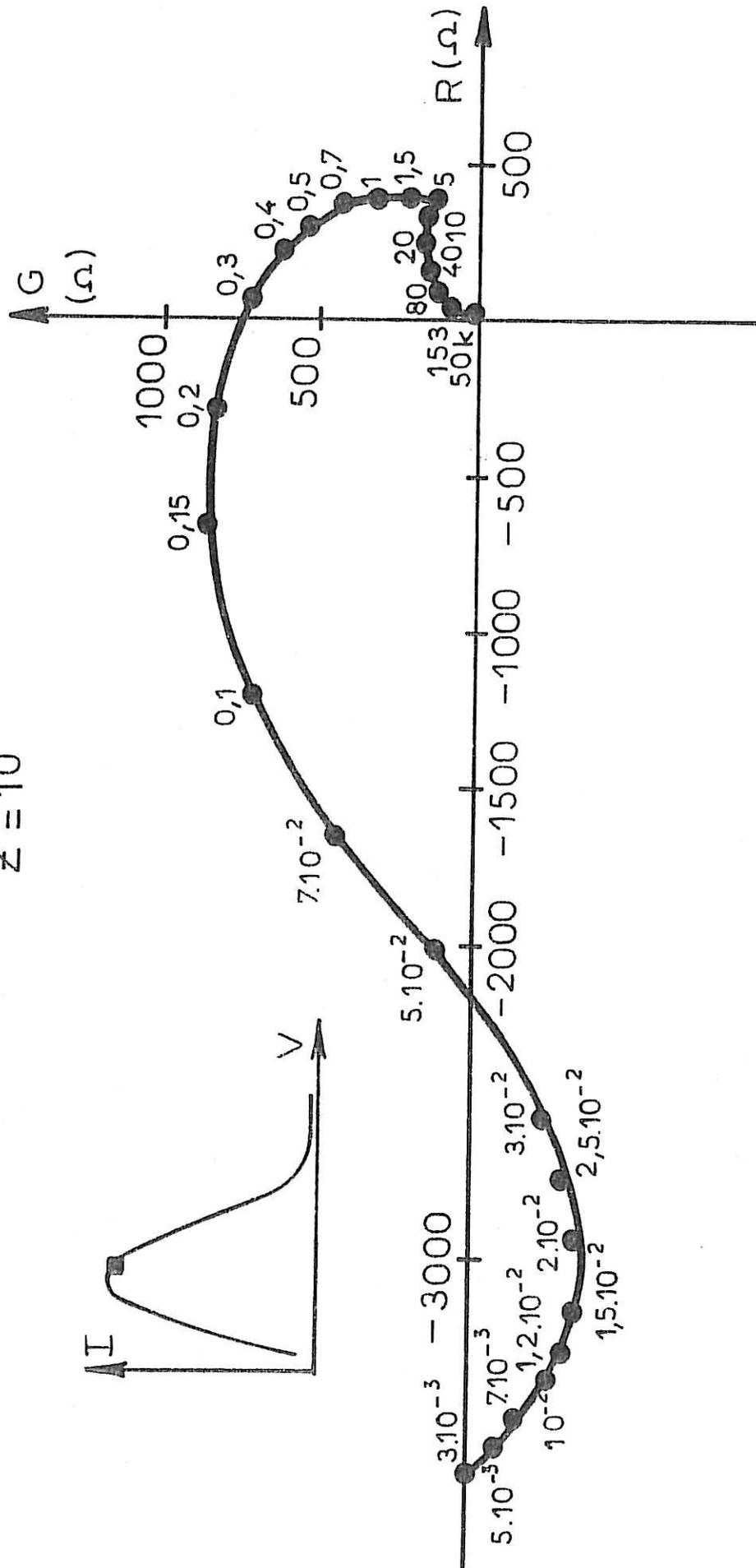


Fig.IV - 3

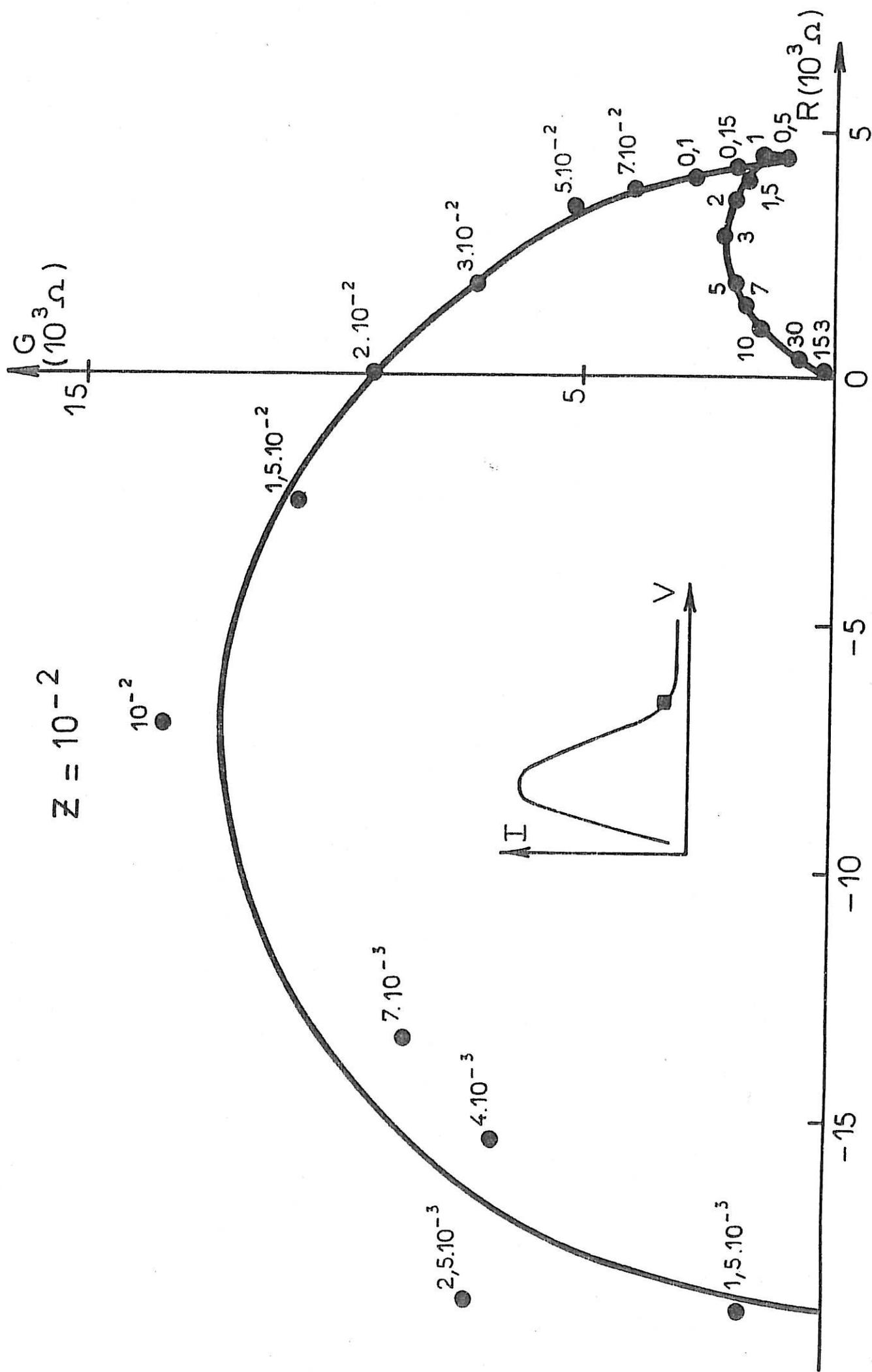


Fig. IV-4

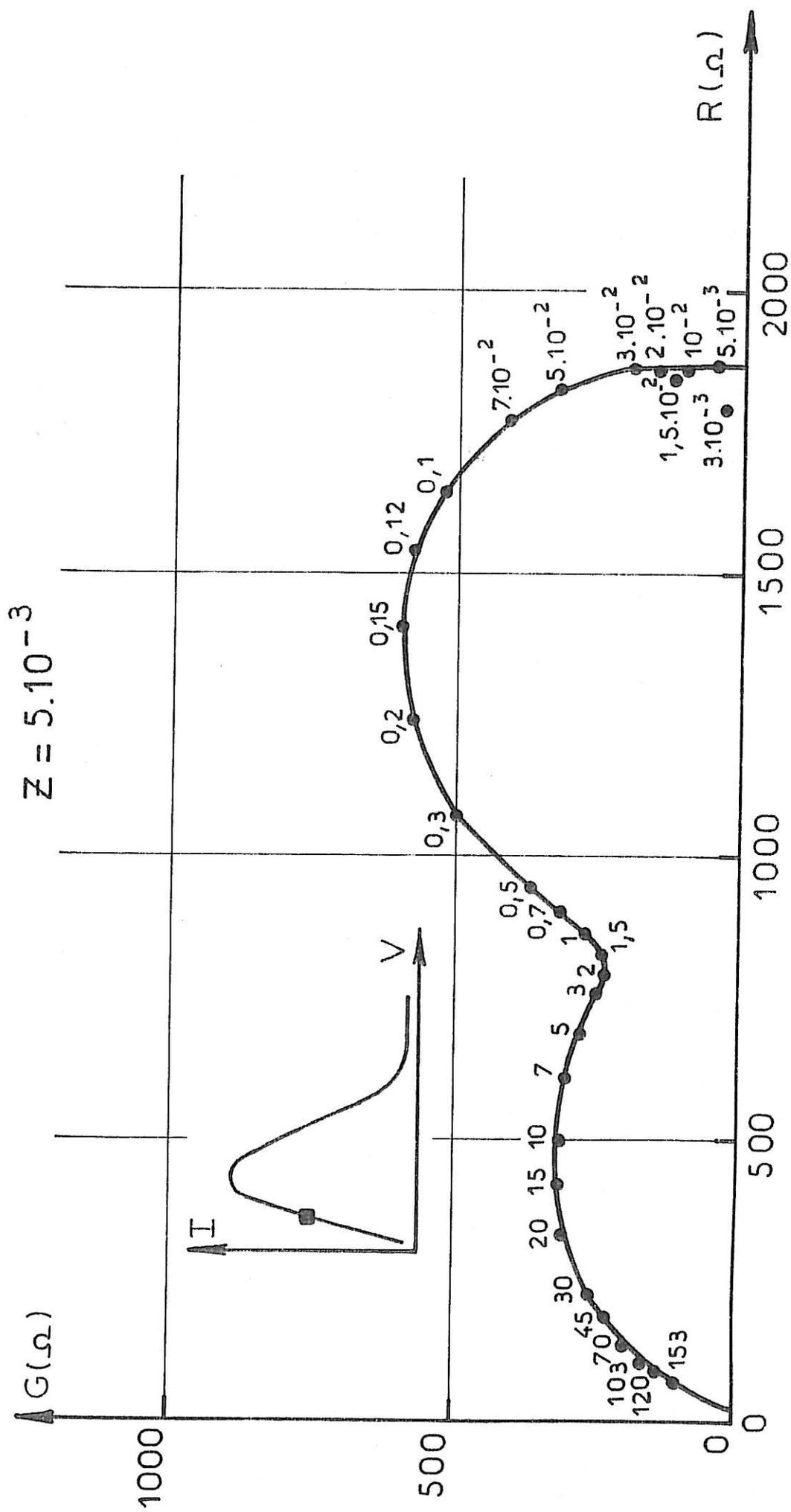


Fig. IV-6

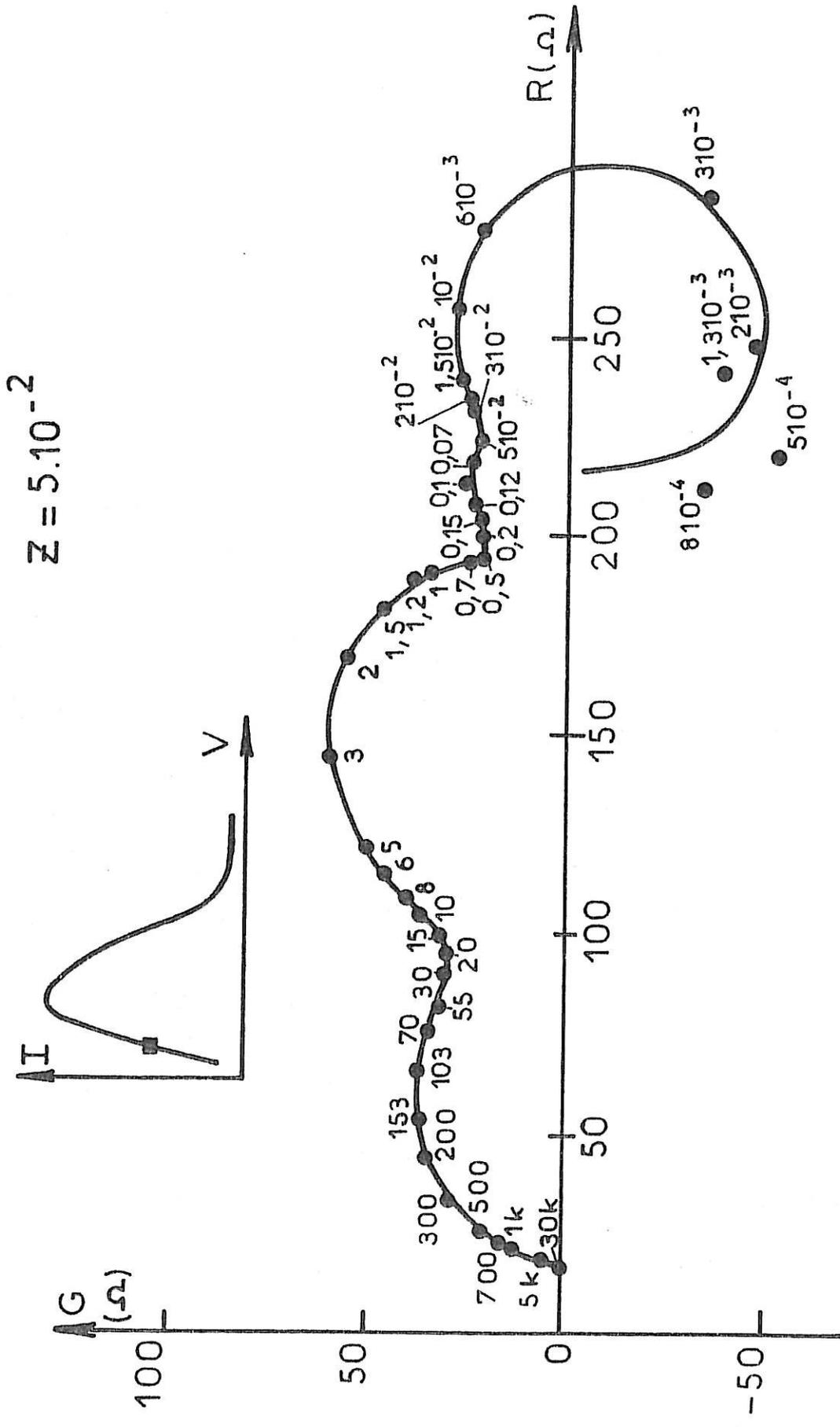
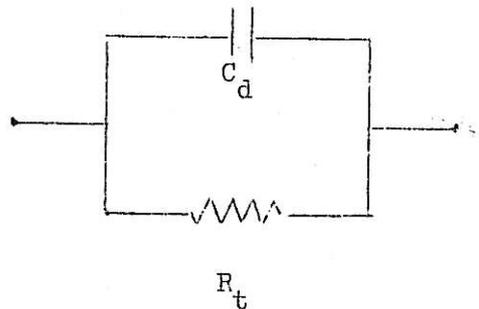


Fig. IV-7

B ~ Exploitation des résultats expérimentaux

B ~ 1 Produit $R_t \cdot I$

Il est d'usage d'attribuer l'arc correspondant aux plus hautes fréquences du diagramme d'impédance à la capacité de la double couche électrochimique C_d en parallèle avec la résistance de transfert R_t . On peut donc lui associer le circuit électrique suivant



Ce circuit possède pour impédance

$$z = \frac{R_t}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2} - j \frac{R_t^2 C_d \omega}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2}$$

(IV-1)

qui est représentée dans le plan complexe ($Z = R - j G$) par un demi-cercle de diamètre R_t . On peut ainsi mesurer R_t par la différence des extrapolations en haute et basse fréquence de l'arc correspondant aux plus hautes fréquences du diagramme.

Sur la courbe 1 de la figure IV-8, nous avons représenté les valeurs du produit " $R_t \cdot I$ " ainsi déterminé, en fonction du potentiel, pour $z = 10^{-2}$, c'est-à-dire pour les chemins spécifiques au milieu sulfurique fluoré.

On observe un palier dans le domaine de potentiel correspondant à la partie ascendante de la courbe courant-potentiel, puis une croissance continue dès le début de la passivation. La présence du palier est compatible avec une dissolution s'effectuant par un chemin prédominant (en l'occurrence celui

sulfurique fluoré) et l'on doit avoir, d'après (II-35)

$$\frac{1}{R_t I} = 1,90 \cdot 10^{-2} \text{ mV} \equiv \frac{a + c_2 + d_2}{3} \quad (\text{IV-2})$$

où c_2 et d_2 sont les deux exposants de Tafel relatifs aux deux réactions élémentaires de transfert non encore définies des chemins sulfuriques fluorés.

La valeur de a ayant été déterminée au chapitre III ($= 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$), on en déduit la valeur de la somme $c_2 + d_2$ inconnue

$$c_2 + d_2 \approx 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1} \quad (\text{IV-3})$$

La croissance continue du produit " $R_t \cdot I$ " qui suit le palier et qui pourrait traduire l'existence de chemins réactionnels multiples dont la probabilité relative dépend du potentiel, conduit à des valeurs absurdes pour les exposants de Tafel. En effet, en fin de passivation, on devrait avoir d'après II-35, dans les conditions relatives à la figure IV-8, pour le produit $R_t \cdot I$ une valeur de l'ordre de

$$R_t \cdot I \approx 100 \text{ mV} \approx \frac{4}{a + b_2 + c_2 + d_2} \quad (\text{IV-4})$$

Par ailleurs, d'après l'analyse de la courbe $I(V)$, (cf. chap. III), on a

$$a + b_2 \approx 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1} \quad (\text{IV-5})$$

ce qui conduit par comparaison avec (IV-4)

$$c_2 + d_2 \approx 0,9 \text{ mV}^{-1} \quad (\text{IV-6})$$

(IV-6) est en désaccord avec (IV-3), et implique par ailleurs que l'un au moins des exposants c_2 ou d_2 soit négatif. Ce dernier résultat étant impossible, nous en avons recherché des raisons dans la méthode de détermination expérimentale de la résistance de transfert. En effet, l'arc correspondant aux

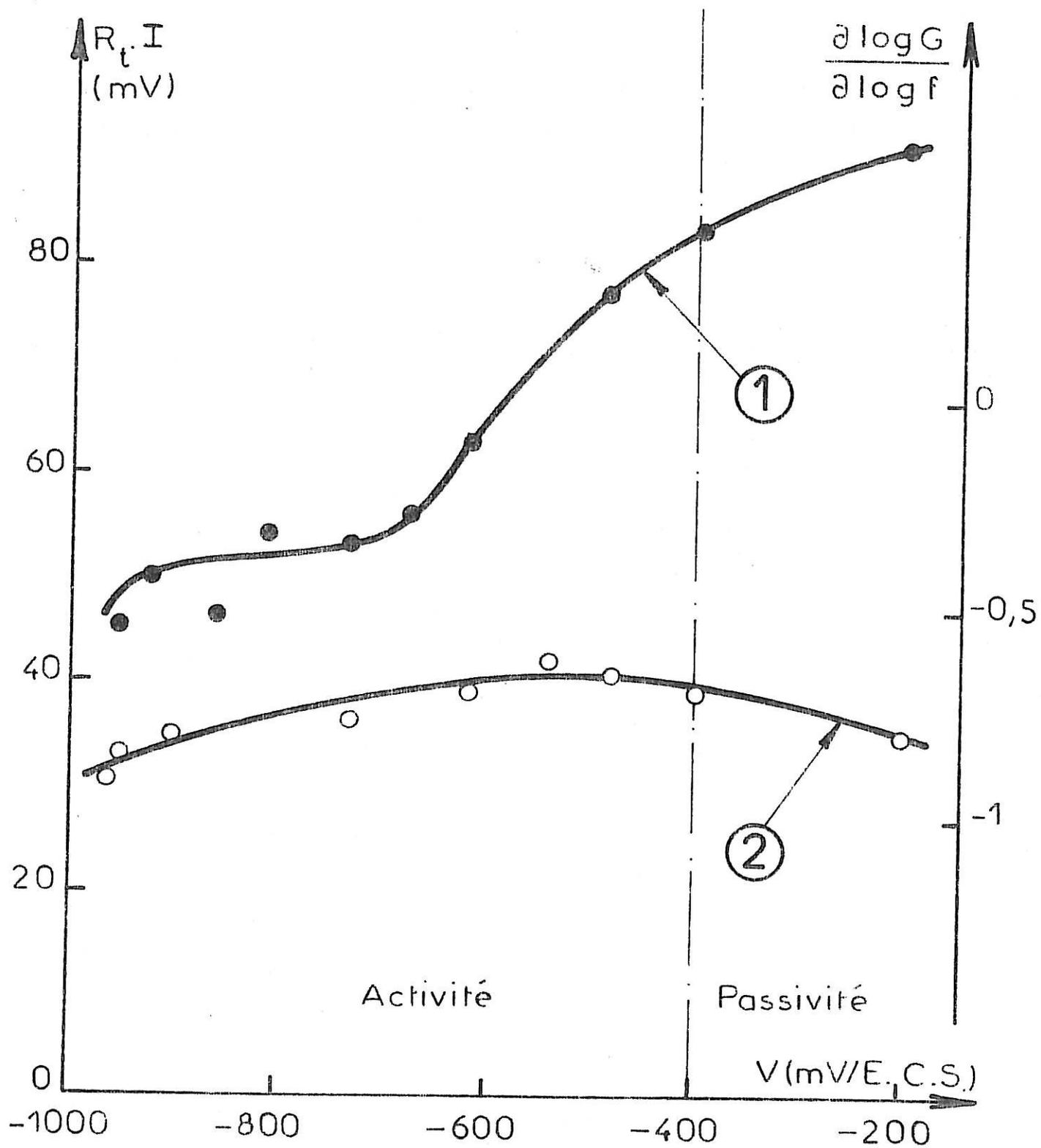


Fig. IV-8 - Courbe 1 - Produit $R_t \cdot I$

Courbe 2 - $\frac{\partial \log G}{\partial \log f}$

fréquences les plus élevées du diagramme d'impédance ne peut être attribué à la capacité de la double couche électrochimique, en parallèle avec la résistance de transfert, que si la constante de temps $R_t \cdot C_d$ est suffisamment séparée des autres constantes de temps de l'impédance. Or, il découle des systèmes d'équations différentielles du type (II-29), qu'une constante de temps est homogène à l'inverse d'une vitesse de réaction, de sorte que, de par la présence dans le mécanisme de vitesses variant exponentiellement avec le potentiel, il existe toujours un potentiel suffisamment anodique au delà duquel certaines constantes de temps deviennent inférieures à $R_t \cdot C_d$. Nous reviendrons quantitativement au paragraphe suivant, lors du calcul des constantes de temps, sur la corrélation entre la croissance "anormale" du produit " $R_t I$ " et l'interférence entre une constante de temps faradique et $R_t \cdot C_d$. Signalons cependant que l'erreur sur R_t ne dépend pas seulement des valeurs relatives des deux constantes de temps qui interfèrent, mais également de la grandeur relative des éléments électriques (R, C ou L) associables aux constantes de temps. Cette interférence des constantes de temps peut également être mise en évidence par une forte dispersion avec la fréquence de la "capacité de la double couche". Cette dispersion peut s'évaluer de la manière suivante. Considérons la partie imaginaire G de l'impédance $Z = R - j G$ associée à C_d en parallèle avec R_t . On a d'après (IV-1)

$$G = \frac{R_t^2 C_d \omega}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2} \quad (\text{IV-7})$$

qui, en haute fréquence ($\omega \gg \frac{1}{R_t C_d}$)

est équivalent à

$$G \sim \frac{1}{C_d \omega} \quad (\text{IV-8})$$

(IV-8) montre qu'en coordonnées logarithmiques, G doit varier linéairement avec ω (ou avec la fréquence $f = \omega/2\pi$) avec une pente égale à -1. Expérimentalement, si on trace en coordonnées logarithmiques les variations de la partie imaginaire de l'impédance, en fonction de la fréquence pour

l'arc situé aux plus hautes fréquences, on trouve encore une droite, mais de pente supérieure à $n = 1$. L'écart à la valeur $n = 1$ traduit la dispersion avec la fréquence de la capacité de la double couche. Sur la courbe 2 de la figure (IV-8), nous donnons dans les mêmes conditions expérimentales que celles relatives à la courbe 1, les variations avec le potentiel de $\frac{\partial \log G}{\partial \log f}$. On note un maximum de cette dérivée, donc de dispersion de la capacité, autour de ≈ 600 mV/E.C.S., c'est-à-dire dans le domaine de potentiel où le produit " $R_t \cdot I$ " varie fortement.

Signalons en outre, qu'indépendamment de l'imprécision sur la détermination expérimentale de la résistance de transfert, les écarts expérimentaux à la relation II-35 observés, peuvent être attribuables à la non validité de la relation de Tafel, impliquée dans (II-35), pour les très fortes surtensions où le film passif recouvre la surface.

Sur la figure (IV-9), la variation avec le potentiel du produit " $R_t \cdot I$ " est relative à une valeur de z correspondant, d'après § III-1-C, à une dissolution par les chemins fluorhydriques. On observe ici une valeur pratiquement constante du produit " $R_t \cdot I$ " dans l'ensemble du domaine d'activité (passivation comprise), où la détermination de R_t à partir de l'arc du diagramme situé aux plus hautes fréquences semble légitime.

En passivité, on peut encore attribuer la croissance anormale du produit " $R_t \cdot I$ " à l'interférence des constantes de temps.

L'application de II-35 à la valeur expérimentale de " $R_t \cdot I$ ", dans le cas de la figure IV-9, fournit :

$$\frac{a + c_1 + d_1}{3} \approx 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1} \quad (\text{IV-9})$$

$$\frac{a + b_1 + c_1 + d_1}{4} \approx 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1} \quad (\text{IV-10})$$

où c_1 et d_1 sont les deux exposants de Tafel inconnus des chemins fluorhydriques

.../...

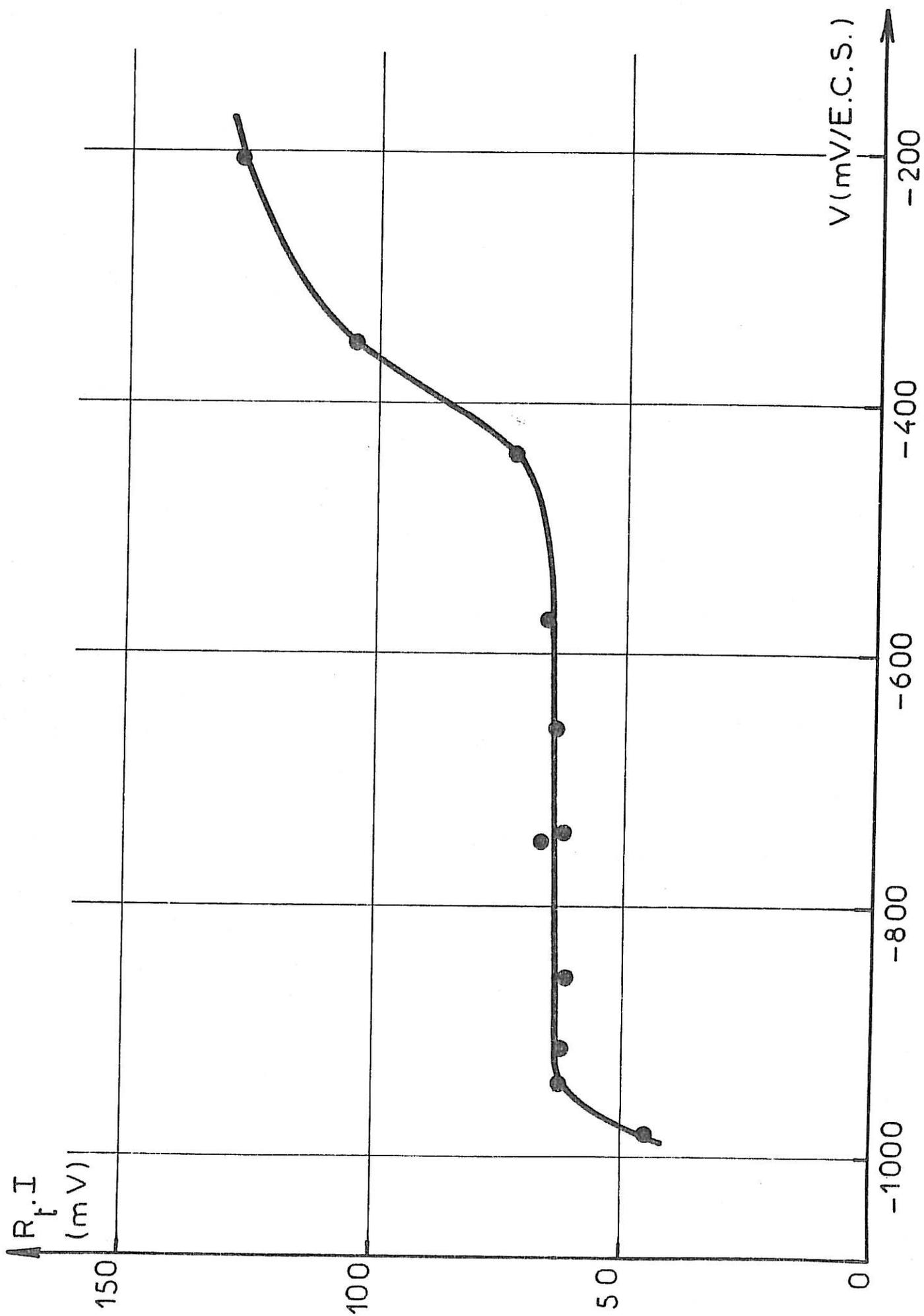


Fig. IV-9

Compte tenu de la valeur de a déjà déterminée ($2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$), on tire de (IV-9 et 10) :

$$c_1 + d_1 \approx 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1} \quad (\text{IV-11})$$

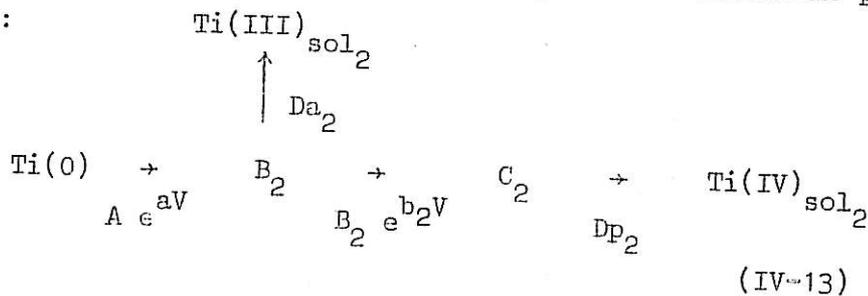
$$b_1 \approx 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1} \quad (\text{IV-12})$$

Cette valeur de b_1 est compatible avec celle déterminée, dans les mêmes conditions expérimentales, à partir de l'analyse de la courbe I (V), à savoir $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$.

Ainsi, les variations du produit $R_t I$ avec le potentiel et la concentration en acide fluorhydrique, en révélant l'influence de ces deux facteurs sur la détermination du chemin prédominant, est compatible avec le modèle III-5. Par ailleurs, l'étude du produit $R_t I$ a permis d'apporter des indications sur la valeur des exposants de Tafel qui n'avaient pu être déterminés par les méthodes stationnaires. Enfin, elle montre que l'intermédiaire adsorbé symbolisé par A dans le modèle III-5, ne peut être un composé du titane trivalent, puisque $c_2 + d_2 \neq c_1 + d_1$.

B - 2 Etude des constantes de temps pouvant être associées aux relaxations des recouvrements.

Nous allons comparer, pour $z = 10^{-2}$, qui fournit un diagramme d'impédance particulièrement simple (comportant au plus trois arcs, y compris celui que nous avons associé à R_t, C_d) et qui correspond à une dissolution par les chemins spécifiques aux milieux sulfuriques fluorés, les constantes de temps expérimentales à celles calculées à partir du mécanisme prédominant, à savoir :



.../...

L'admittance faradique s'écrit :

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial i}{\partial V} \right)_{\theta_1, \theta_2} + F \left[(B_2 e^{b_2 V} - 3 A e^{a V}) \frac{\Delta \theta_1}{\Delta V} - 3 A e^{a V} \frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} \right] \quad (IV-17)$$

La résolution de (IV-16) fournit pour le second terme du second membre de (IV-17) :

$$\frac{P_1(j\omega)}{P_2(j\omega)} = \frac{F}{1 + Da_2/Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V}/Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V}/Dp_2} \times \frac{j\omega \{ \beta_2 a (Da_2 + B_2 e^{b_2 V}) \}}{(3Ae^{aV} - B_2 e^{b_2 V}) + 3\beta_2 Ae^{aV} B_2 e^{b_2 V} (\beta_1 - \beta_2) + \beta_2 b B_2^2 e^{2b_2 V} + Ae^{aV} B_2^2 e^{2b_2 V} (3a + b_2) + 3Ae^{aV} B_2 e^{b_2 V} [(a - b_2)Dp_2 + (a + b_2)Da_2] + B_2^2 e^{2b_2 V} Dp_2 (b_2 - a) + a Da_2 Dp_2 (3Ae^{aV} B_2 e^{b_2 V})} \\ \frac{j^2 \omega^2 \beta_1 \beta_2 + j\omega [\beta_1 Dp_2 + \beta_2 (Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V} + Da_2)] + Ae^{aV} B_2 e^{b_2 V} + (Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V}) Dp_2 + Da_2 Dp_2}{(IV-18)}$$

La détermination des constantes de temps revient à la recherche des racines de l'équation du second degré en $j\omega$:

$$j^2 \omega^2 \beta_1 \beta_2 + j\omega [\beta_1 Dp_2 + \beta_2 (Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V} + Da_2)] + Ae^{aV} B_2 e^{b_2 V} + (Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V}) Dp_2 + Da_2 Dp_2 = 0 \quad (IV-19)$$

Le discriminant de cette équation s'écrit :

$$\Delta = [\beta_1 Dp_2 + \beta_2 (Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V} + Da_2)]^2 - 4 \beta_1 \beta_2 Ae^{aV} B_2 e^{b_2 V} \quad (IV-20)$$

d'où les racines

$$j\omega = \frac{-\beta_1 Dp_2 + \beta_2 (Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V} + Da_2) \pm \sqrt{\Delta}}{2 \beta_1 \beta_2} \quad (IV-21)$$

En tenant compte du fait expérimental (cf. § III-1) que $4 \beta_1 \beta_2 Ae^{aV} B_2 e^{b_2 V}$ est petit devant $[\beta_1 Dp_2 + \beta_2 (Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V} + Da_2)]^2$ et que Dp est petit devant $(Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V} + Da_2)$ les racines valent en première approximation

$$\left\{ \begin{array}{l} j \omega_1 = - \frac{Dp_2}{\beta_2} \\ j \omega_2 = - \frac{Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V} + Da_2}{\beta_1} \end{array} \right. \quad (IV-22)$$

d'où les constantes de temps

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_1 = \frac{\beta_2}{Dp_2} \\ \tau_2 = \frac{\beta_1}{Ae^{aV} + B_2 e^{b_2 V} + Da_2} \end{array} \right. \quad (IV-23)$$

Sur la figure (IV-10), nous donnons les variations avec le potentiel de ces deux constantes de temps τ_1 et τ_2 (en prenant pour β_1 et β_2 la valeur de la constante de recouvrement d'une monocouche de titane métallique, soit $\beta_1 = \beta_2 = 2,5 \cdot 10^{-9}$ Mol. cm⁻²). Sur cette même figure, nous avons également représenté les variations avec le potentiel des constantes de temps expérimentales, dont nous avons évalué l'ordre de grandeur approximatif à partir de la fréquence f_s des sommets des arcs du diagramme ($2\pi \tau f_s = 1$), y compris pour l'arc haute fréquence associable à "R_t Cd". Soit "R_t Cd", τ^a et τ^b ces valeurs expérimentales.

On note que τ_1 est invariante avec le potentiel, tandis que τ_2 en est une fonction décroissante. Par ailleurs, on remarque que pour les faibles surtensions τ_1 et τ_2 sont insuffisamment séparées pour fournir deux arcs

.../...

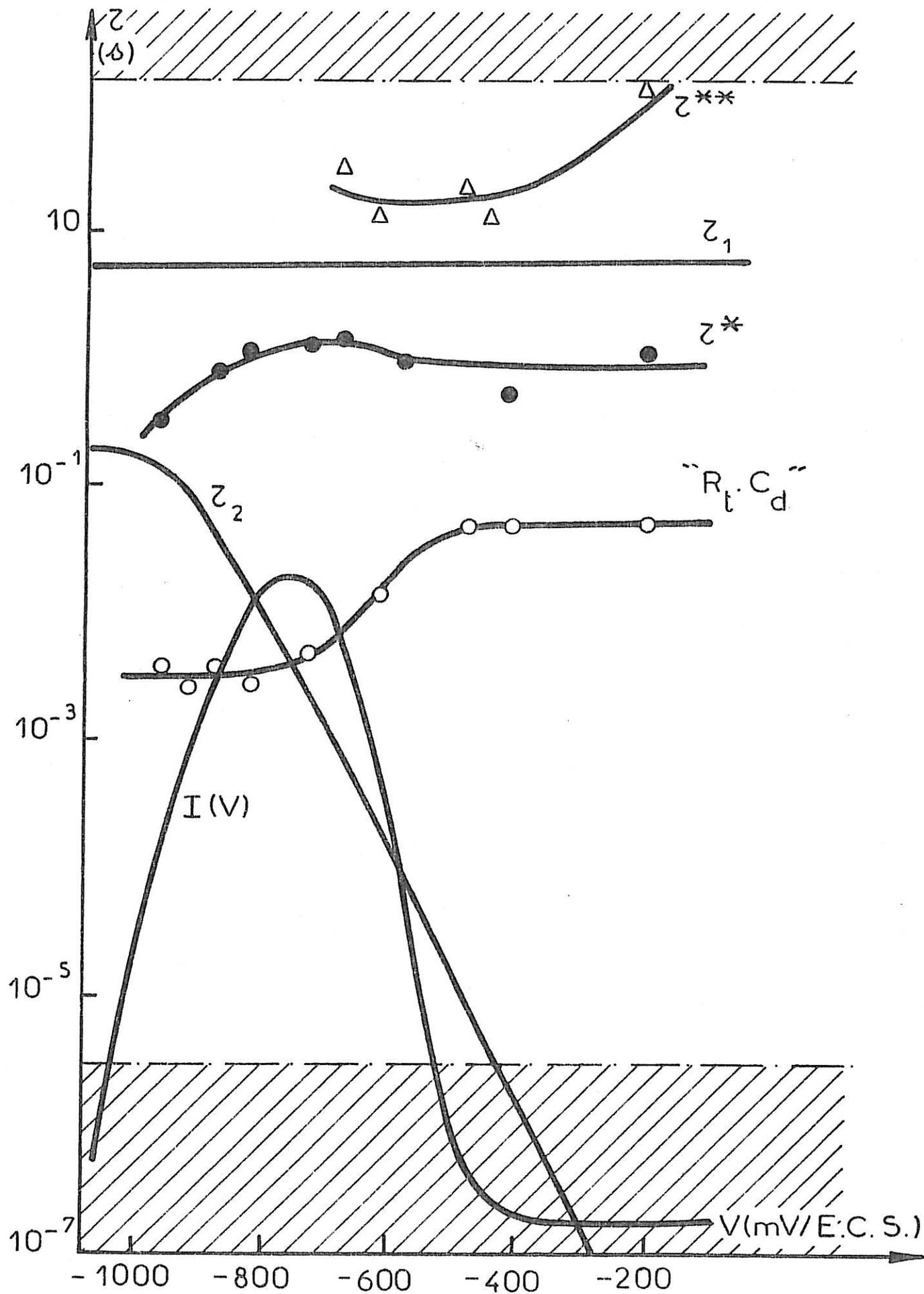


Fig.IV-10 Comparaison des constantes de temps expérimentales avec celles calculées

distincts sur le diagramme (on peut montrer aisément que l'obtention de deux arcs séparés implique un rapport des deux constantes de temps de l'ordre de 100). De même, aux surtensions moyennes et fortes où τ_1 et τ_2 sont bien séparées, τ_2 interfère avec " $R_t C_d$ ". Aussi le diagramme d'impédance associé à (IV-13) doit-il comporter uniquement deux arcs :

- un premier associé à la constante de temps " $R_t C_d$ " aux faibles surtensions et aux deux constantes de temps " $R_t C_d$ " et τ_2 aux surtensions moyennes et fortes.
- un second associé aux deux constantes de temps τ_1 et τ_2 aux faibles surtensions et à la seule constante de temps τ_1 aux surtensions moyennes et fortes.

Les résultats expérimentaux sont compatibles avec ces prévisions. En effet, on obtient, pour tout potentiel, une constante de temps " τ " située entre τ_1 et τ_2 . Pour les faibles surtensions, c'est une fonction légèrement croissante avec le potentiel qui en devient invariante aux surtensions moyennes et fortes.

Signalons qu'au voisinage du potentiel où τ devient invariant avec ce dernier, τ_2 devient du même ordre de grandeur que " $R_t C_d$ ", " $R_t I$ " commence à varier anormalement et la capacité de la double couche électrochimique disperse fortement avec la fréquence. Indiquons enfin que l'identification de τ à τ_1 aux surtensions moyennes et fortes fournit une valeur de la constante de recouvrement β_2 de l'ordre du dixième de mono-couche de titane métallique.

Outre les constantes de temps associées au modèle IV-13 que nous venons de retrouver quantitativement dans le diagramme expérimental, il apparaît en passivation et en passivité une constante de temps " τ ". Sans nous engager dans une interprétation de cette constante de temps très lente, étrangère à (IV-13), nous allons suggérer quelques éléments de réponse.

τ^{**} pourrait être liée à la présence des chemins parallèles non prédominants (cf. modèle III-5).

τ^{**} apparaissant en passivation et passivité, pourrait être associée aux propriétés électriques du film passivant.

τ^{**} pourrait être liée à l'évolution de la surface géométrique avec le potentiel (cf. § II-6) que l'étude du faciès de dissolution a révélé (cf. § I-3).

Enfin, τ^{**} pourrait être liée à la diffusion superficielle de l'espèce consommée sur la surface partiellement bloquée dont nous n'avons pas tenu compte dans le calcul de l'impédance.

Afin d'illustrer l'accord existant entre les diagrammes expérimentaux et calculés, nous les avons représentés tous deux sur la figure (IV-11), pour un potentiel où la constante de temps τ^{**} est absente. (Le diagramme calculé est relatif à $V = -960$ mV/ECS, échantillon ①, $\phi = 3$ mm (superficie $0,0707$ cm²), $R_e = 17 \Omega$, $C_d = 15 \mu F$, $c_2 + d_2 = 4,05 \cdot 10^{-2}$ mV⁻¹, $\beta_1 = \beta_2 = 5,6 \cdot 10^{-9}$ Mol.cm⁻²). Signalons que la différence existant entre les résistances de polarisation calculée et expérimentale est due au fait que le diagramme calculé est relatif aux valeurs des paramètres cinétiques associées à la courbe I(V) extrapolée à vitesse de rotation infinie, alors que le diagramme expérimental est relatif à $\Omega = 2800$ t.mn⁻¹.

Ainsi, malgré la très grande complexité des diagrammes et la persistance de l'influence sur ces derniers des phénomènes de transport de matière, nous avons pu les interpréter partiellement pour, d'une part, montrer qu'ils étaient compatibles avec le modèle (III-5), et, d'autre part, apporter des renseignements sur certaines inconnues de ce modèle : exposants de Tafel, position des bifurcations.

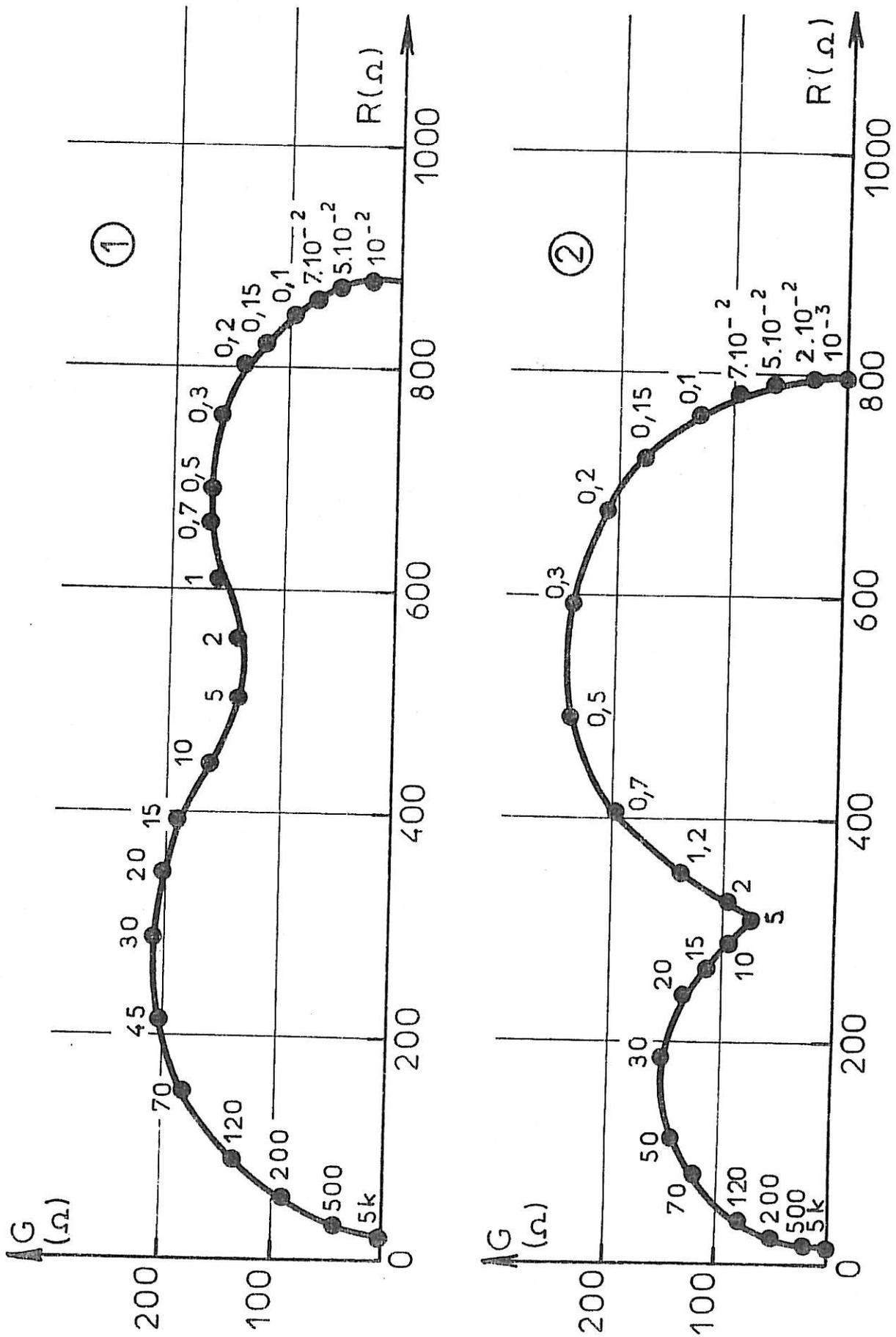


Fig. IV-11 1 : Diagramme expérimental ; 2 : Diagramme calculé

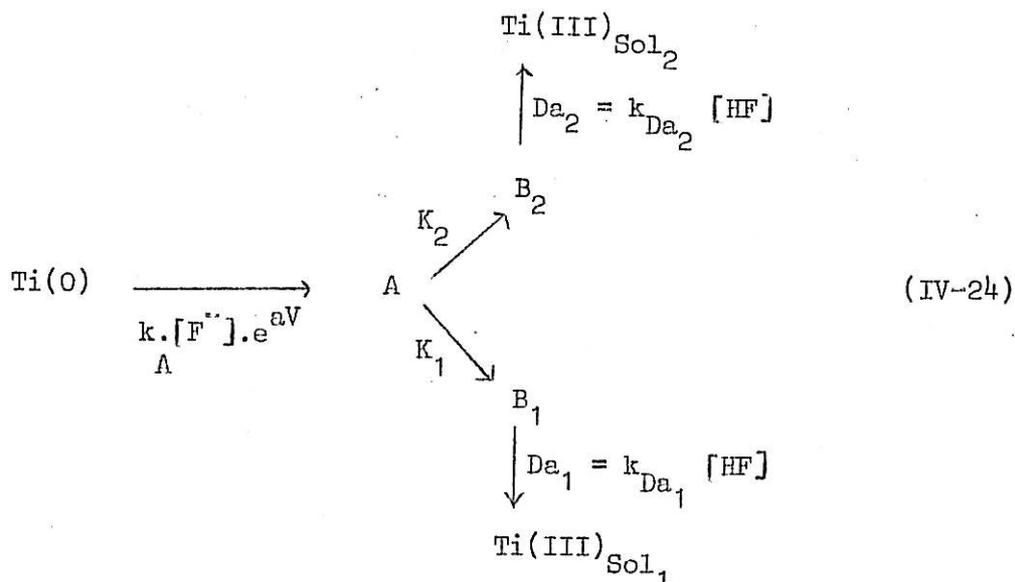
IV - 2 PRESENTATION DU MODELE REACTIONNEL

Nous avons recueilli au cours de ce travail, grâce à l'emploi de méthodes variées, un grand nombre de données qui nous ont permis de cerner de près le mécanisme de dissolution et de passivation du titane dans les solutions sulfuriques fluorées.

La discussion des informations tirées de l'analyse de la courbe de polarisation (cf. § III-1-C) ayant conduit au modèle réactionnel simplifié (III-5), nous allons partir de ce dernier et le compléter par les apports de l'étude des produits finaux et des diagrammes d'impédance.

Examinons tout d'abord les informations apportées par l'étude des produits finaux successivement en activité et en passivité.

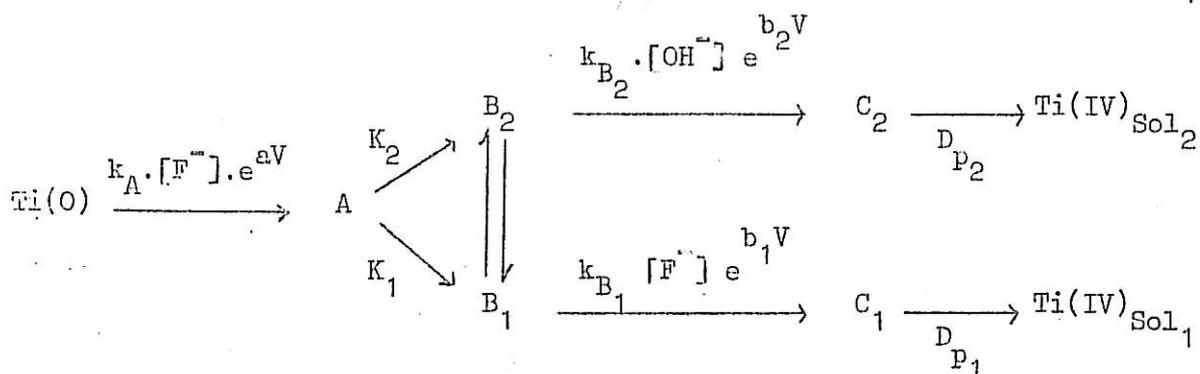
En activité, le modèle III-5 limité aux seuls chemins conduisant au titane tétravalent en solution s'écrit :



où les indices 1 et 2 repèrent les vitesses et espèces relatives respectivement aux chemins fluorhydriques et sulfuriques fluorés. Les composés $\text{Ti(III)}_{\text{Sol}_1}$ et $\text{Ti(III)}_{\text{Sol}_2}$ symbolisent l'ensemble des espèces finales trivalentes issues de ces chemins.

Nous avons montré au § III-2 que l'ensemble des produits finaux formés en activité se réduisait à deux complexes solubles du titane trivalent. L'un bifluoré est commun au chemin fluorhydrique ainsi qu'à l'un des chemins sulfuriques fluorés, alors que l'autre monofluoré est spécifique au milieu sulfurique fluoré (ce dernier produit est prédominant pour $\text{pH} < 1$ et pour les faibles valeurs de z). Le fait que le complexe bifluoré soit commun aux deux chemins se traduit par la réaction $B_2 \rightarrow \text{Ti(III)}_{\text{Sol}_1}$. Le chemin réactionnel prédominant associé à cette dernière réaction peut être, soit disjoint du chemin $B_1 \rightarrow \text{Ti(III)}_{\text{Sol}_1}$, soit comporter avec ce dernier des intermédiaires communs. Dans cette dernière éventualité, l'hypothèse la plus simple consiste à décomposer $B_2 \rightarrow \text{Ti(III)}_{\text{Sol}_1}$ en deux réactions : $B_2 \rightarrow B_1$ puis $B_1 \rightarrow \text{Ti(III)}_{\text{Sol}_1}$. Cette hypothèse du couplage entre B_1 et B_2 se trouve justifiée par les variations de D_a avec la concentration en ions sulfates (cf. figure (III-28)) et avec le pH (pour $\text{pH} > 1$, cf. figure (III-19)) : en effet, pour en rendre compte, il suffit d'admettre que la réaction de transformation de B_2 en B_1 est réversible et que la réaction inverse $B_1 \rightarrow B_2$ possède un ordre réactionnel positif par rapport à HSO_4^- . Cette dernière hypothèse est compatible avec le fait que B_2 comporte dans sa formule chimique des ions HSO_4^- (puisque $A \rightarrow B_2$ possède un ordre partiel positif par rapport à HSO_4^- , cf. § III-1-C). Notons que le problème des variations de D_a avec les concentrations en ions sulfate et avec le pH n'avait pas été résolu au § III-1-C par suite du trop large éventail d'éventualités possibles en l'absence d'informations autres que celles fournies par l'analyse de la courbe I(V).

En passivité, le modèle (III-5) limité aux seuls chemins conduisant en solution au titane tétravalent et compte tenu de la réaction $B_1 \rightleftharpoons B_2$ s'écrit



(IV-25)

.../...

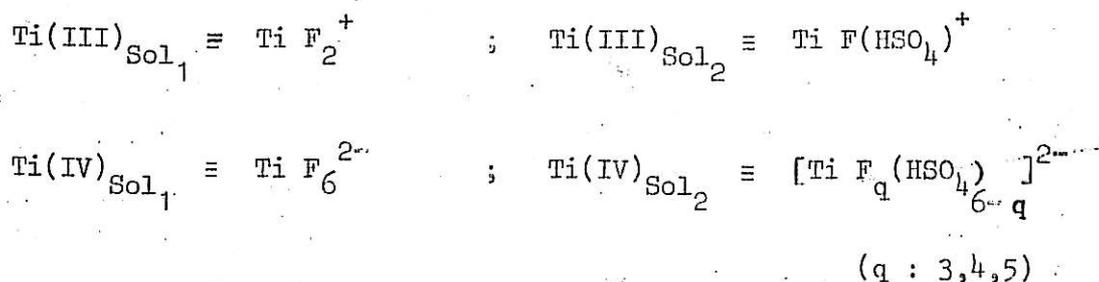
où $Ti(IV)_{Sol_1}$ et $Ti(IV)_{Sol_2}$ symbolisent respectivement l'ensemble des espèces finales tétravalentes issues des chemins indicés 1 et 2.

L'étude des produits finaux (cf. § III-2) a montré que le chemin fluorhydrique (indiqué par 1) conduisait à un complexe hexafluoré unique alors que les chemins sulfuriques fluorés (indiqués par 2) conduisaient à plusieurs complexes diversement fluorés (tri, tetra et penta fluorés). Mais, quelle que soit l'espèce finale issue des chemins sulfuriques fluorés, nous avons montré (cf. § III-1-B5) que la réaction de dépassivation de vitesse Dp_2 était composée de deux réactions en série, l'une d'ordre 1 par rapport à HF_2^- et l'autre d'ordre (ou pseudo ordre) 1 par rapport à HF . Par raisons de simplicité et de logique, nous sommes conduits à choisir la réaction d'ordre 1 par rapport à HF_2^- commune à tous les chemins sulfuriques fluorés, soit $C_2 \xrightarrow{HF_2^-} D_2$, puis à considérer que les réactions de différenciation des produits finaux à partir de l'adsorbat D_2 possèdent toutes un pseudo ordre partiel par rapport à HF égal à 1. Notons par ailleurs que les variations de Dp_2 avec la concentration en ions sulfate (cf. fig. III-29) et avec le pH (cf. fig. III-23) sont en accord avec la présence présumée (cf. § III-2-A4) d'espèces HSO_4^- dans les complexes $Ti(IV)_{Sol_2}$: on peut en effet rendre compte de ces variations par des réactions compétitives mettant en jeu l'adsorbat D_2 et les espèces HSO_4^- et HF pour conduire aux divers complexes finaux $Ti(IV)_{Sol_2}$.

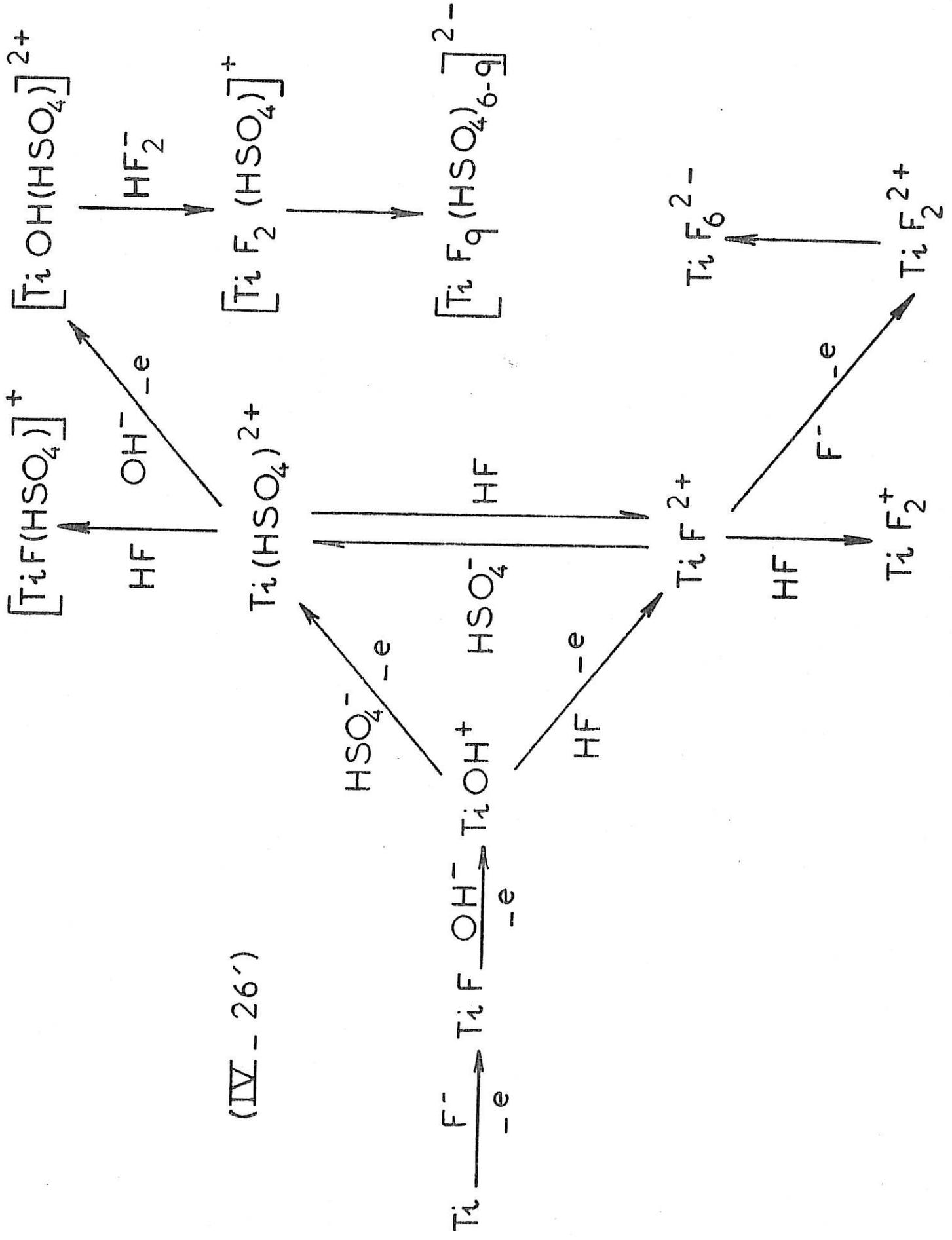
L'étude de l'impédance faradique a montré que le degré d'oxydation du titane dans l'espèce A ne pouvait être + 3 (cf. § IV-1-B1). Il est donc égal à + 1 ou + 2. Nous choisissons par raisons de simplicité le degré d'oxydation + 2, puisque c'est avec ce degré qu'il y a le maximum d'adsorbats communs aux divers chemins et par conséquent le minimum de réactions de couplage possibles entre les différents chemins, et nous remplaçons A par $Ti(II)$. Nous supposons également que les étapes de vitesse K_1 et K_2 sont électrochimiques. D'après le § III-1-C, nous pouvons écrire leurs vitesses $K_1 = k_1[HF].e^{d_1V}$ et $K_2 = k_2[HSO_4^-].e^{d_2V}$ si on note k la constante de vitesse et d l'exposant de Tafel de ces réactions. Dans ces conditions, B_1 et B_2 sont des composés du titane trivalent que nous remplaçons respectivement par $Ti(III)_1$ et $Ti(III)_2$ et C_1 , C_2 et D_2 des composés du titane tétravalent que nous notons respectivement $Ti(IV)_1$, $Ti(IV)_2$ et $Ti(IV)'_2$. Compte tenu de l'ensemble des différentes

considérations et hypothèses, nous aboutissons au modèle (IV-26) qui constitue, à notre avis, l'un des modèles les plus simples rendant compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Afin de concrétiser ce modèle, nous avons essayé de proposer des formules chimiques pour les différents intermédiaires adsorbés, en admettant à la lumière des résultats du § III-2-A4 que les composés finaux sont les suivants :



Indiquons que par rapport à (IV-26), nous décomposons la réaction $\text{Ti(O)} + \text{Ti(II)}$ en deux étapes élémentaires. Ti(II) ne peut être un composé fluoré puisque les deux étapes successives qui permettent de passer de Ti(II) à Ti F_2^+ (par le chemin fluoré) fixent chacune un atome de fluor (ordre réactionnel partiel par rapport à HF égal à 1). Il s'ensuit que l'étape de vitesse $k_A [\text{F}^-] e^{aV}$ (qui est déterminante dans le processus global $\text{Ti(O)} + \text{Ti(II)}$) qui fixe également un atome de fluor ne peut être relative qu'à l'étape $\text{Ti(O)} + \text{Ti(I)}$ c'est-à-dire $\text{Ti} \xrightarrow[\text{e}]{\text{F}^-} \text{Ti F}$, l'étape $\text{Ti(I)} + \text{Ti(II)}$ devant libérer un ion F^- pour fournir un composé Ti(II) non fluoré. On peut, par exemple, songer à une substitution de F^- par OH^- au cours de cette étape et écrire $\text{Ti F} \xrightarrow[\text{e}]{\text{OH}^-} \text{Ti OH}^+ + \text{F}^-$. L'ensemble des autres composés a été obtenu de proche en proche par la considération des ordres réactionnels. Le modèle complet est fourni en (IV-26'). Signalons que la présentation (IV-26') n'est donnée que pour illustrer de manière claire le modèle (IV-26), sans que nous prétendions avoir démontré l'existence des divers composés proposés, ni nous être assurés s'ils étaient thermodynamiquement possibles. Insistons, par ailleurs, sur le fait remarquable que ce modèle ne fait pas intervenir d'oxydes ou d'hydroxydes comme espèces passivantes.



Remarquons enfin que certaines étapes des chemins sulfuriques fluorés pourraient se retrouver dans le mécanisme réactionnel relatif au milieu sulfurique seul, l'ion F^- ou la molécule HF ne faisant que "shunter" certaines étapes lentes de ce dernier mécanisme.

C O N C L U S I O N

Nous nous sommes efforcés au cours de ce travail d'élaborer un modèle réactionnel de dissolution et de passivation du titane dans un milieu où, du moins en activité et en proche passivité, on ne soit pas gêné par la présence de couches tridimensionnelles d'oxydes ou d'hydroxydes à la surface du métal. Cette condition, qui constitue une simplification fondamentale dans l'étude du mécanisme, nous a dicté le choix des solutions sulfuriques fluorées de composition : H_2SO_4 xN + K_2SO_4 yN + HF zN . Ce dernier milieu nous a permis également d'obtenir la reproductibilité des courbes de polarisation nécessaire à une étude fine du comportement.

Le modèle proposé, constitué par des séquences d'étapes élémentaires en série et en parallèle, ne fait appel qu'aux relations classiques pour les divers processus élémentaires mis en jeu : isotherme d'adsorption de Langmuir, loi de Tafel, ordres réactionnels partiels par rapport aux espèces réagissantes égaux à 1 et loi d'Arrhenius. Ce modèle rend compte du comportement anodique stationnaire et transitoire du système titane électrolyte dans un large domaine de potentiel, de concentrations ($0 \leq x + y \leq 1$, $2,5 \cdot 10^{-3} \leq z \leq 10^{-1}$), de température ($15^\circ C$, $70^\circ C$), de fréquences ($5 \cdot 10^4$ Hz, 10^{-3} Hz) et de conditions hydrodynamiques (électrode à disque tournant à des vitesses variant entre 0 et $36\ 000$ t. mn^{-1}).

La connaissance des divers paramètres déterminant la cinétique réactionnelle (chapitre I), nécessaire à l'élaboration du mécanisme, a été apportée par le relevé de la courbe de polarisation $i(V)$. Cette courbe, qui, corrigée de la chute ohmique, présente une allure en forme de cloche caractéristique des métaux passivables, dépend en effet de nombreux facteurs : concentration en solution des différentes espèces, température T et conditions hydrodynamiques. L'étude de ces dernières à l'aide d'une électrode à disque tournant a montré que, dans des conditions fixées quelconques pour V, x, y, z et T, la densité de courant i variait avec la vitesse de rotation Ω du disque suivant

une loi de la forme : $i^{-1} = \lambda^{-1} + \mu^{-1} \Omega^{-1/2}$ où λ et μ sont des fonctions de V , x , y , z et T . Nous avons pu interpréter cette relation par une cinétique mixte et séparer la composante diffusionnelle $\mu \Omega^{1/2}$ résultant du transport de matière en solution de la composante λ résultant de la seule cinétique hétérogène à l'interface métal électrolyte.

Pour l'élaboration du mécanisme (chapitre II) une information fondamentale concernant la structure réactionnelle a été apportée par la mesure de la valence de dissolution (à partir de la loi de Faraday). En effet, celle-ci varie avec le potentiel. Egale à 3 dans la majeure partie du domaine d'activité, la valence croît de manière continue au cours de la passivation jusqu'à la valeur 4. Nous avons traduit cette variation par la présence dans le modèle réactionnel d'une bifurcation, c'est-à-dire de deux réactions compétitives liées par un intermédiaire d'adsorption et conduisant respectivement en solution aux degrés d'oxydation + 3 en activité et + 4 en passivité.

Outre l'existence d'au moins deux produits finaux correspondant au titane tri et tetravalent, nous avons pu (chapitre III) par la considération de la composante diffusionnelle $\mu \Omega^{1/2}$, dont l'étude est particulièrement délicate aussi bien du point de vue expérimental que théorique, préciser la nature et le nombre des produits finaux. Cette composante résulte en effet de la consommation d'espèces fluorées (HF , F^- , HF_2^-) au cours de la formation de complexes polyfluorés à l'interface, de sorte qu'il est possible de relier la valeur de μ au nombre d'atomes de fluor présents dans le produit final. Selon les valeurs de x , y et z , il se formerait en activité un complexe mono ou bifluoré et en passivité des complexes tri à hexafluorés. Signalons que les diverses espèces finales sont d'autant plus fluorées que le milieu est plus fluoré et moins acide.

La connaissance de nombreuses étapes intermédiaires a pu être apportée par l'analyse de la courbe $\lambda(V)$. Nous avons, en effet, pu décrire cette courbe, dans des conditions fixées quelconques pour x , y , z et T , par un modèle à bifurcation et avons trouvé que quatre réactions (dont deux chimiques et deux électrochimiques), y compris les deux réactions compétitives à la bifurcation, sont suffisantes pour rendre compte avec une précision de

quelques pourcent de la courbe $\lambda(V)$ expérimentale. L'étude de la variation, avec les concentrations des diverses espèces, des paramètres cinétiques des quatre réactions nécessaires à la description de $\lambda(V)$, a permis de décomposer ces dernières en étapes élémentaires et de déterminer les ordres réactionnels partiels de ces étapes. Nous avons ainsi pu suivre l'action de chacun des anions sur les étapes de la dissolution du titane actif et passif et constaté ainsi que, dans le cas particulier étudié, une tentative de classement des anions d'après leur action activante ou passivante sur le courant était illusoire.

La discussion des résultats obtenus (chapitre IV) nous a permis d'intégrer de manière cohérente l'ensemble des informations recueillies dans un modèle à chemins réactionnels multiples. Ce modèle a pu être complété par l'analyse des résultats des mesures d'impédance. Enfin, nous avons pu vérifier que, dans les cas les plus simples, les diagrammes d'impédance expérimentaux étaient en accord quantitatif avec ceux calculés à partir du modèle.

Le modèle proposé rassemble en un mécanisme unique, constitué d'étapes chimiques et électrochimiques, la dissolution active et passive du titane. La passivité se distingue de l'activité par le passage en solution du titane à un degré d'oxydation supérieur par des réactions chimiques relativement lentes. De plus, il a été établi que les espèces passivantes sont constituées de sels peu solubles du titane tétravalent et non pas d'oxydes ou d'hydroxydes qui ne sont pas apparus dans l'élaboration du modèle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.POURBAIX. -- Complément au diagramme d'équilibres électrochimiques du système titane-eau sur la stabilité de l'hydrure de titane. CEBELCOR Mai 1968 RT 146, 1.
- [2] M.POURBAIX. -- Bestimmung und Anwendung von Gleichgewichtspotentialen. Werkst. u. Korros. Dtsch. (1969), 20, (n° 9), 772.
- [3] D.FRANZ et H.GOHR. -- Stromstoffumsätze am Titan in wässrigen Lösungen. Ber. Buns. Ges. (1963), 67, (n° 7), 680.
- [4] Von.E.BRAUER et E.NANN. -- Das elektrochemische Verhalten von Titan. Werkst. u. Korros. Dtsch. (1969), 20, (8), 676.
- [5] W.W.ANDREJEWA et E.A.JAKOWLEWA. -- Einfluss von Ti^{4+} Ionen auf das elektrochemische und das Korrosionsverhalten von Titan in Schwefelsäurelösungen. Zeits. für phys. Chem. (Leipzig) (1965), 226 (3/4) 232.
- [6] B.RIVOLTA. -- Ricerche sul comportamento anodico del titanio. Metall. Italiana (1958), 50, 255.
- [7] E.S.ZHIGANOVA et K.P.BATASHEV. -- Etude de la surface de Ti corrodé dans les acides. Zh. Prikl. Khim., SSSR (1968), 41 (3), 521.
- [8] T.KOIZUMI et T.NAKAYAMA. -- Structure of oxide films formed on Ti in boiling dilute H_2SO_4 and HCl. Corrosion Science (1968), 8, 195.
- [9] T.NAKAYAMA et T.KOIZUMI. -- Studies on the passivity of titanium in boiling inorganic acid solutions and oxide formed on passivated surfaces. J. Jap. Inst. Metals (1968), 32 (3), 282.
- [10] E.S.ZHIGANOVA et K.P.BATASHEV. -- Products formed during pickling of titanium in sulfuric acid. Zh. Prikl. Khim, SSSR (1968) 41 (2), 409.
- [11] E.J.KELLY. -- Anodic dissolution of titanium in acidic sulfate solutions. Comm. 5° ICMC Tokyo 5/10/72. Abstract n°92. Texte intégral communiqué par l'auteur en sept. 73.
- [12] N.T.THOMAS et KEN NOBE. -- Electrochemical behaviour of titanium. Effect of Ti(III) and Ti(IV). J.Electrochem. Soc. (1972) 119 (II), 1450.
- [13] R.D.ARMSTRONG, J.A.HARRISON, M.R.THIRSK et R.WHITFIELD. -- The anodic dissolution of titanium in sulfuric acid. J. Electrochem. Soc. (1970) 117 (8), 1003.
- [14] J.A.PETIT et F.DABOSI. -- Comportement anodique d'alliages industriels de titane en milieu sulfurique. Influence du pH et de la composition. Mem. Soc. Rev. Metallurg. (1971) LXVIII (N°9), 2.

- [15] M.E.STRAUMANIS et J.I.BALASS. — Die Reaktion des metallischen Titans, Zirkons, Hafniums und Thoriums mit Säuren, insbesondere mit Fluorwasserstoffsäure. Z. anorg. Chem. (1955), 278, 33.
- [16] M.E.STRAUMANIS et C.B.GILL. — The rate of dissolution and passivation of titanium in acids and ammonium fluoride added. J. Electrochem. (1954), 101 (N°1), 10.
- [17] M.J.MANDRY et G.ROSENBLATT. — The effect of fluoride ion on the anodic behavior of titanium in sulfuric acid. J. Electrochem. Soc. (1972), 119, (1), 29.
- [18] L.P.ZHILINA. — The electrochemical behavior of titanium. Zh. Prikl. Khim. (1960), 33, 2526.
- [19] M.THOMPSON, A.B.SCOTT, D.CHITTICK et P.M.GRUZENSKY. — Titanium and Zirconium as primary cell anodes. J. Electrochem. Soc. (1959) 106, (9), 737.
- [20] G.AMSEL, J.P.NADAI, E.D'ARTEMARE, D.DAVID, E.GIRARD et J.MOULIN. — Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV van de Graaff. Nucl. Instr. and Meth. (1971), 92, 481.
- [21] W.J.JAMES et M.E.STRAUMANIS. — Formation of hydride films on Ti, Zr, Hf, Th dissolving in hydrofluoric acid. J. Electrochem. Soc. (1959), N°7, 631.
- [22] B. DE GELAS, L.SERAPHIN et R.TRICOT. — L'hydrogène dans le titane et ses alliages. Congrès international : L'Hydrogène dans les métaux. Paris 1972 — Résumés p 433.
- [23] M.L.BOYER, M.KEDDAM et Ph.MOREL. — Sur l'étude de la transpassivité du chrome dans les solutions sulfuriques. C.R. Acad. Sc. Paris (1964), 259, 1409.
- [24] C.GABRIELLI. — Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer. Thèse Paris 1973, N° CNRS A.O.8060 Ed. Métaux.
- [25] A.CAPRANI et I.EPELBOIN. — Rôle du transport de matière dans la dissolution anodique du titane en milieu fluoré. C.R. Acad. Sc. Paris (1969), 269 C, 1087.
- [26] G.BERANGER, D.DAVID et G.AMSEL. — Caractérisation par analyse nucléaire de la contamination en oxygène, azote, carbone et fluor de la surface des métaux par divers modes de polissage. 5e Congrès européen de corrosion, Paris 1973. Résumés p 421.
- [27] J.NEWMAN. — Current distribution on a rotating disk below the limiting current. J. Electrochem. Soc. (1966), 113 (12), 1235.
- [28] I.EPELBOIN, C.GABRIELLI, M.KEDDAM, J.C.LESTRADE et H.TAKENOUTI. — Passivation of iron in sulfuric acid medium. J. Electrochem. Soc. (1972), 119 (12), 1632.

- [29] A.CAPRANI et I.EPELBOIN. - Comportement électrochimique du titane en milieu sulfurique fluoré contenant de l'oxygène. *J. Electroanal. Chem.*, (1971) 29, 335.
- [30] V.G.LEVITCH. - *Physicochemical Hydrodynamics* Prentice Hall Inc., 1962.
- [31] YU.V.PLESKOV et YU.V.FILINOVSKI. - L'électrode à disque tournant, Ed. Nauka, Moscou 1972.
- [32] M.DAGUENET. - Contribution à l'étude du transport de matière en solution concentrée à l'aide d'un disque tournant. Applications électrochimiques. Thèse, Paris 1965 ; Publ. scient. et techn. Min. Air 1969, n°453.
- [33] A.CAPRANI, I.EPELBOIN et Ph.MOREL. - Influence de la diffusion sur la dissolution anodique du titane en milieu fluoré. Communication au 20e C.I.T.C.E., Strasbourg, 1969, résumés détaillés p 206.
- [34] V.V.ANDREEVA et V.I.KAZARIN. - The electrochemical properties and corrosion behaviour of titanium in sulfuric acid solutions. *D.A.N. SSSR* (1958) 121 (1-6) 873.
- [35] R.V.TSVETNOVA et A.I.KRASIL'SHCHIKOV. - La passivité du titane dans l'acide sulfurique. *Z. Fiz Khim.* (1965), 39 (1), 207.
- [36] V.G.LEVITCH. - *Physicochemical Hydrodynamics* Prentice Hall Inc., 1962, p 77.
- [37] Même référence p 69.
- [38] Même référence p 74.
- [39] F.NAGY, Gy.HORANYI et Gy.VERTES. - Determination of the number of active sites on platinised platinum electrodes from the hydrogen diffusion current. *Acad. Sci. Hung.* (1962) 34, 35.
- [40] F.SCHELLER, S.MULLER, R.LANDSBERG et H.SPITZER. - Gesetz mässigkeit für den Diffusionsgrenzstrom an teilweise blockierten Modellelektroden. *J. Electroanal Chem.* (1968), 19, 187.
- [41] F.SCHELLER, R.LANDSBERG et S.MULLER. - Zur Rührabhängigkeit des Grenzstromes an teilweise bedeckten rotierenden Scheibenelektroden bei relativ Umdrehungszahlen. *J. Electroanal. Chem.* (1969) 20, 375.
- [42] F.SCHELLER, R.LANDSBERG et H.WOLF. - Zur Bestimmung des Blockierungsgrades an teilweise blockierten Festelektroden. *Electrochim. Acta* (1970), 15 (4), 525.
- [43] N.M.RODIGUIN et E.N.RODIGUINA. - *Consecutive Chemical reactions*, D. Van Nostrand Company. Inc Princeton N.J. 1964.
- [44] George H.CZERLINSKI. - *Chemical relaxation*, Marcel Dekker Inc. New York 1968.
- [45] H.GERISHER et W.MEHL. - Zum Mechanismus der Katodischen Wasserstaffabscheidung an Queck-silver, Silver und Kupfer. *Z. Elektrochem.* (1955) 59, 1049.

- [46] M.KEDDAM. - Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique par analyse de l'impédance faradique. Thèse. Paris (1968) N° CNRS AO 2192. Trait. Surface A.I.T.E. (1970) 95, 33 et 96, 33.
- [47] Ph.MOREL. - Contribution à l'étude des mécanismes de dissolution du fer, du nickel et du chrome, par l'analyse des courbes de polarisation anodique. Thèse Paris (1968) N° CNRS AO 2346. Trait. Surface A.I.T.E. (1969) 88, 9 et 91, 37.
- [48] R.WIART. - Contribution à l'étude cinétique de l'électro-cristallisation du nickel. Influence de quelques inhibiteurs organiques. Thèse Paris (1968) N° CNRS AO 2605. Oberfläche Surface (1968) 9, 213, 241, 275.
- [49] M.A.V.DEVANATHAN. - Kinetics of multiple electron transfer reactions. I. The transfer coefficient. Electrochimica Acta (1972) 17, 1683.
- [50] G.CHARLOT. - Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative. Masson et Cie Ed. (1949).
- [51] B.E.CONWAY. - Theory and Principles of electrode processes. Ronald Press. Company 1965.
- B.E.CONWAY et M.SALOMON. - Electrochemical reaction orders : Applications to the hydrogen and oxygen evolution reactions. Electrochim. Acta (1964) 9 (12), 1599.
- [52] R.DARBY. - Faradic impedance of polarized porous electrodes. II. Non linear kinetics. J. Electrochem. Soc., (1966), 113 (5), 496.
- [53] K.HEUSLER. - Elektrochemische Auflösung und Abscheidung von Metallen der Eisengruppe. Habilitationsschrift, Stuttgart 1966.
- [54] H.AIDA, I.EPELBOIN et M.GARREAU. - Anodic dissolution of Beryllium in Anhydrous Media. J. Electrochem. Soc. (1971) 118 (2) 243, Discussion même Journal (1971), 118 (12) 1960.
- [55] H.VAIDYANATHAN, M.E.STRAUMANIS et W.J.JAMES. - Polarization characteristics and Anodic Disintegration of Beryllium in Nonaqueous solutions. J. Electrochem. Soc. (1974) 121 (1), 7.
- [56] R.J.H.CLARK. - The Chemistry of Titanium and Vanadium, Elsevier, Amsterdam (1968).
- [57] E.P.PARRY et D.H.HERN. - Effect of chloride on the anodic dissolution of titanium in methanolic solutions. J. Electrochem. Soc. (1972) 119, 1141.
- [58] M.FROMENT. - Sur l'application de la loi de Faraday à l'étude de la dissolution anodique des métaux. Thèse. Paris (1958), Corrosion, Anticorrosion (1958), 6, 412 et (1959), 7, 13, 46, 98 et 134.
- [59] F.K.ANDRYUNSHENKO et I.E.VLASENKO. - Quelques propriétés électrochimiques du titane en solutions fluoboriques. Zh. Prikl. Khim. (1961), 34, 1266.
- [60] O.RADOVICI et S.CIOLAC. - The anodic behavior of titanium in oxalic acid solutions. Rev. Roum. Chim. (1968), 13, 31.

- [61] M.STERN et H.WISSEMBERG. — The electrochemical behavior and passivity of titanium. J. Electrochem. Soc. (1959), 106, 755.
- [62] I.A.MENZIES et A.F.AVERILL. — The anodic behavior of titanium in HCl - Methanol solutions. Electrochim. Acta (1968), 13 (4) 807.
- [63] A.CAPRANI, I.EPELBOIN et Ph.MOREL. Valence de dissolution du titane en milieu sulfurique fluoré. J. Electroanal Chem. (1973) 43, App. 2.
- Dissolution du titane en solution sulfurique fluorée. 5e Congrès européen de corrosion Paris 1973. Résumés p 111.
- [64] M.TOURNARIE. — Evaluations optimales des inconnues d'un système statistique non linéaire. I. Principe et théorie. J. Phys. (1969), 30, 737.
- J.P.BADIALI, H.CACHET, A.CYROT et J.C.LESTRADE. — Dielectric properties of electrolyte solutions. J. of the Chem. Soc., Faraday Transactions II, (1973) 69, 1339.
- [65] W.DAVISON, J.A.HARRISON et J.THOMPSON. — Intermediates in electrocrystallisation. Faraday Discussion 56. Oxford (1973).
- [66] D.SCHUMANN. — Contribution à la théorie des impédances électrochimiques. Application à un exemple de polissage anodique. Thèse Paris (1964) ; Publ. Scient. et Techn. du Ministère de l'Air (1965) N° N.T. 145.
- [67] K.J.VETTER. — Electrochemical kinetics, Academic Press (1967).
- [68] A.M.SUKHOTIN et L.I.TUNGUSOVA. — Passivité du titane. Comparaison du comportement anodique du titane et de TiH_2 . Zash. Metallov (1968) IV (1) 8.
- [69] W.MEHL et F.LOHMANN. — The effect of hydrofluoric acid on the electrical and chemical surface properties of germanium electrodes during anodic dissolution. Ber. Buns. Ges. (1967) 71 (9/10), 1055.
- [70] A.E.MARTELL et L.G.SILLEN. — Stability constants of metal-ion complexes. Special Publication N°17 London : The chemical Society 1964.
- [71] D.DIEUMEGARD. — Microanalyse par réaction nucléaire des noyaux F^{19} , Li^6 et Li^7 . Application à l'étude de la contamination par le fluor de métaux et semiconducteurs. Thèse de 3e cycle Paris (1971).
- [72] D.SCHUMANN. — Sur l'impédance de diffusion en basse fréquence. C.R. Acad. Sc. Paris, (1966), 262, 1125.
- [73] J.M.COUEIGNOUX et D.SCHUMANN. — Sur la validité de l'approximation de Nernst en régime transitoire linéaire pour une électrode à disque tournant. J. Electroanal. Chem., (1968), 17, 245.
- [74] C.DESLOUIS, I.EPELBOIN, M.KEDDAM et J.C.LESTRADE. — Impédance de diffusion d'un disque tournant en régime hydrodynamique laminaire. Etude expérimentale et comparaison avec le modèle de Nernst J. Electroanal. Chem., (1970), 28, 57.