

Activités expérimentales de chimie des matériaux

Anodisation du titane et dosage du cuivre et du zinc dans le lait

Loïc Hallez, Francis Touyeras, Paul-Louis Fabre et Olivier Reynes

Le choix des matériaux pour réaliser des travaux pratiques de chimie des matériaux est très large. Parmi la multitude de possibilités, deux travaux pratiques sont présentés dans cet article : le premier sur l'anodisation du titane et le second sur le dosage du cuivre et du zinc contenus dans un alliage, le laiton.

Anodisation du titane

Le titane est le quatrième élément métallique le plus abondant sur la croûte terrestre (0,6 % de sa masse) après l'aluminium (8 %), le fer (5 %) et le magnésium (2 %). Ses propriétés mécaniques (masse volumique, résistance, ductilité, dilatation...) et de surface (résistance à la corrosion, biocompatibilité) en font un matériau très utilisé dans divers secteurs : aéronautique, spatial, militaire, biomédical et luxe (lunetterie, bijouterie...).

Il se caractérise par son aptitude à former spontanément une couche d'oxydes stable en surface (comme l'aluminium), épaisse de 4 à 6 nm qui le protège contre la corrosion, mais qui résiste mal à l'usure. Pour pallier ce phénomène et/ou rendre la surface plus esthétique, un procédé d'oxydation électrochimique (traitement de conversion) permet d'accroître l'épaisseur de cette couche d'oxydes et également de la colorer : c'est l'anodisation.

L'activité présentée ici a pour but d'étudier le comportement anodique du titane : influence des conditions opératoires (tension et temps d'électrolyse) sur la coloration de la couche d'oxydes.

Manipulation

Préparation de l'anode

Un matériau métallique est généralement oxydé et couvert d'huiles ou de graisses issues des procédés de mise en forme ou du stockage. Il faut donc procéder au nettoyage préalable des corps gras (hydrophobes) : **dégraissage**, ainsi qu'à l'élimination des oxydes : **décapage**.

Pour les alliages de titane, l'utilisation de solvants halogénés et d'alcools méthylique/éthylrique est à proscrire. C'est pourquoi le dégraissage sera réalisé à l'acétone suivi d'une immersion dans une solution de soude à 1 mol.L⁻¹ pendant 5 min à température ambiante. Le décapage industriel du titane est réalisé dans des bains d'attaque nitrofluorhydrique. Pour des raisons de sécurité, nous utilisons une solution de décapage constituée de HNO₃ (40 %) à une température comprise entre 20 et 50 °C pendant quelques minutes.

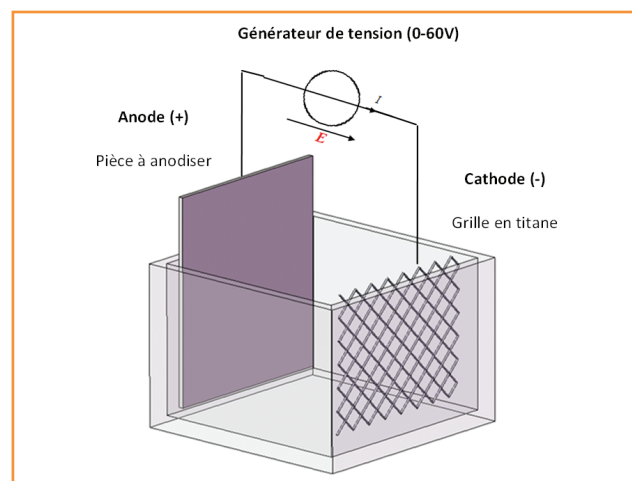


Figure 1 - Montage expérimental pour l'étude de l'anodisation du titane.

Montage expérimental (figure 1)

Le bain d'anodisation est constitué d'une solution de NH₄BF₄ à 15 % en masse ou H₂SO₄ (200 g.L⁻¹).

Pièce à anodiser (+)/cathode (-).

Distance anode-cathode : 5 à 10 cm.

Température constante (20 °C).

Équation de réaction :



Travail demandé

Faire différents essais en faisant varier la tension aux bornes de 5 à 60 V (alimentation stabilisée : générateur de tension), et le temps d'électrolyse de 1 à 10 min.

Interprétation/résultats

Le revêtement agit comme film interférentiel et sa couleur est directement liée à son épaisseur ; on a donc la possibilité de créer une large gamme de couleurs (figure 2). L'épaisseur de la couche est comprise entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de nanomètres. La couleur dépendra donc de la nature et de la température de l'électrolyte, de la tension, de la densité de courant locale et du temps d'électrolyse. L'oxyde est principalement du TiO₂ (rutile/anatase).

Remarque : il est possible de coupler ce TP avec l'anodisation de l'aluminium et de mesurer les épaisseurs des dépôts de TiO₂ en ellipsométrie (méthode optique d'analyse de surface reposant sur le changement de



Figure 2 - Réalisation d'un bijou par les étudiants de la licence professionnelle « Traitements de surface et de gestion environnementale » de Besançon. Palette avec dépôt d'or + couleur en titane anodisé.

polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur une surface plane ; cette technique permet de mesurer l'épaisseur de la couche mince d'oxyde).

Dosage du cuivre et du zinc dans le laiton

Ce second exemple concerne le dosage du cuivre et du zinc dans un alliage : le laiton [1]. Les alliages sont couramment utilisés pour des applications très diverses dues à leurs propriétés particulières (conductivité, résistance mécanique...). Parmi la multitude d'alliages, le laiton est celui que les étudiants identifient et connaissent le mieux. Cet alliage principalement constitué de cuivre et de zinc est un matériau peu coûteux et aisément attaqué par des solutions acides. Cette propriété permet d'obtenir des solutions contenant les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} qui sont alors dosables par des techniques classiques de chimie analytique.

L'activité de dosage proposée ici est simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. De plus, elle permet de rappeler des notions de chimie des solutions (pH, complexes, produit de solubilité...) et de les appliquer à un cas concret.

Manipulation

La première étape correspond à l'attaque d'environ 800 mg de laiton par une solution d'acide nitrique à 50 % permettant d'obtenir une solution contenant les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . Cette étape est réalisée au préalable par l'enseignant à cause des vapeurs toxiques émises et du temps nécessaire pour la dissolution totale de l'alliage. Cependant, cette attaque acide est effectuée par l'enseignant en présence des étudiants sur une petite quantité de laiton (quelques milligrammes) avec une solution d'acide nitrique moins concentrée (30 %) afin qu'ils puissent déduire les réactions mises en jeu à partir de leurs observations expérimentales. Les étudiants effectuent une dilution sur la solution préalablement préparée par l'enseignant. Cette solution diluée est alors dosée par une solution de soude en mettant

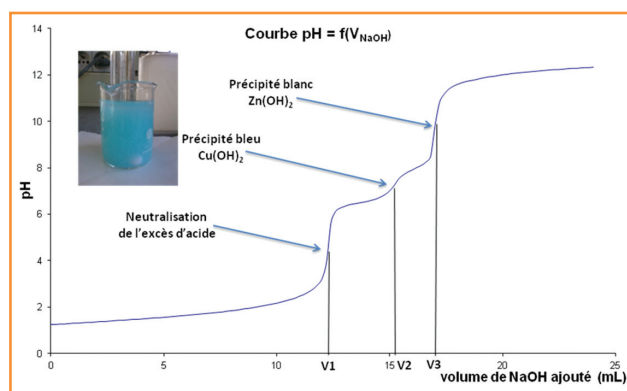


Figure 3 - Suivi du pH en fonction du volume de soude versé.

à profit la formation des complexes métalliques hydroxydes, notés $\text{M}(\text{OH})_2$. Les produits de solubilités étant suffisamment différents ($K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-20}$ et $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 3 \times 10^{-17}$ [2]), la précipitation successive des complexes est observée.

Le pH de la solution contenant les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} est suivi expérimentalement en fonction du volume de soude ajouté (figure 3). La courbe $\text{pH} = f(V_{\text{soude}})$ présente trois sauts de pH correspondant respectivement à :

- la neutralisation de l'excès d'acide nitrique utilisé lors de l'étape de dissolution du laiton ;
- la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ caractérisée par la formation d'un précipité bleu ;
- la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ caractérisée par la formation d'un précipité blanc.

À partir des trois volumes à l'équivalence obtenus, les concentrations en ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sont accessibles dans la solution diluée.

La seconde méthode est basée sur le dosage colorimétrique des cations métalliques Cu^{2+} et Zn^{2+} par l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), complexant bien connu des ions métalliques. Cependant, les constantes de complexation des deux cations par l'EDTA sont proches, ce qui ne permet pas de doser sélectivement les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . L'ajout de thiosulfate de sodium (jouant le rôle d'ion masquant par complexation du cuivre) permet de doser uniquement l'ion Zn^{2+} . Un premier dosage de la solution contenant les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} par l'EDTA permet d'obtenir un premier volume à l'équivalence. Après ajout du thiosulfate de sodium, un nouveau dosage effectué par l'EDTA permet d'accéder à la concentration en ions Zn^{2+} . En considérant le volume à l'équivalence obtenu lors du premier et du second dosage, la concentration en ions Cu^{2+} est déterminée.

Interprétation/résultats

Quelle que soit la méthode envisagée, les concentrations en ions Cu^{2+} et Zn^{2+} dans la solution acide sont accessibles. En prenant en compte la dilution effectuée au départ sur la solution fournie et la masse de laiton dissoute, les pourcentages massiques en cuivre et en zinc dans le laiton sont obtenus. Les résultats déterminés par précipitation par la soude ou par complexométrie sont proches (écart de 3 à 5 %).

Conclusion

Les deux activités expérimentales présentées ici permettent de faire un lien entre la chimie et les matériaux et ne nécessitent pas de matériel spécifique. Les étudiants

sont amenés à revoir des notions de chimie générale et à les appliquer à des exemples plus concrets.

Références

- [1] Fabre P.-L., Reynes O., Determination of copper and zinc in brass: Two basic methods, *J. Chem. Educ.*, **2010**, 8(87), p. 836.
- [2] *Handbook of Chemistry and Physics*, 82^e ed., D.R. Lide (ed.), CRC, Boca Raton, **2001-2002**.



L. Hallez **F. Touyeras** **P.-L. Fabre** **O. Reynes**

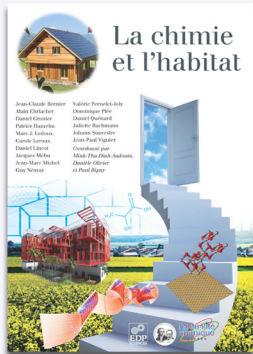
Loïc Hallez et **Francis Touyeras** sont maîtres de conférences à l'IUT Besançon-Vesoul, Département chimie* (partie sur l'anodisation du titane). **Paul-Louis Fabre** est professeur et **Olivier Reynes** est maître de conférences à l'IUT A Paul Sabatier, Département des mesures physiques** (partie sur le dosage du cuivre et du zinc dans le laiton).

* Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, IUT de Besançon-Vesoul - Département chimie, 30 avenue de l'Observatoire, BP 1559, F-25009 Besançon Cedex. Courriels : loic.hallez@univ-fcomte.fr ; francis.touyeras@univ-fcomte.fr
 ** IUT A Paul Sabatier, Département des mesures physiques, 115 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex. Courriels : olivier.reynes@iut-tlse3.fr ; paul-louis.fabre@iut-tlse3.fr

Collection L'Actualité Chimique-Livres



Octobre 2012 - 300 p. - 24 €



Octobre 2011 - 292 p. - 24 €



Janvier 2011 - 264 p. - 24 €



Octobre 2010 - 244 p. - 24 €



Juin 2010 - 228 p. - 24 €



Janvier 2010 - 182 p. - 19 €



Août 2009 - 208 p. - 24 €



**Commandez-les sur
 edition-sciences.com**