Etude de l'électropolissage d'alliages horlogers issus de fabrication additive en milieu aqueux et solvant non-conventionnel

Chloé Rotty

▶ **To cite this version:**

Chloé Rotty. Etude de l'électropolissage d'alliages horlogers issus de fabrication additive en milieu aqueux et solvant non-conventionnel. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. Français. NNT : 2018UBFCD017 . tel-01891372

HAL Id: tel-01891372

https://theses.hal.science/tel-01891372

Submitted on 9 Oct 2018

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

PREPAREE A L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Ecole doctorale n° ED 553

CARNOT-PASTEUR

Doctorat de Chimie

Par

Madame Chloé ROTTY

Étude de l'électropolissage d'alliages horlogers issus de fabrication additive en milieu aqueux et solvant non-conventionnel

Thèse présentée et soutenue à Besançon le 16 mars 2018

Composition du Jury :

M. Vivier Vincent	Directeur de recherche, LISE UPMC	Président
M. Arurault Laurent	Professeur, CIRIMAT Université de Toulouse	Rapporteur
M. Rocca Emmanuel	Maître de Conférences HDR, IJL Université de Lorraine	Rapporteur
Mme Legeai Sophie	Maître de Conférences, IJL Université de Lorraine	Examinatrice
M. Thibaud Sébastien	Professeur, FEMTO-ST ENSMM	Examinateur
M. Hihn Jean-Yves	Professeur, UTINAM Université de FC	Directeur de thèse
Mme Doche Marie-Laure	Maître de Conférences UTINAM Université de FC	Codirectrice de thèse
Mme Mandroyan Audrey	Maître de Conférences, UTINAM Université de F-C	Codirectrice de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe « Sonochimie et Réactivité des Surfaces » de l'Institut UTINAM, dans le cadre du projet MoMeQa soutenu par la BPI. Je remercie ici l'ensemble des acteurs de ce projet ayant contribué à la réalisation de cette étude.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciements au Pr. Jean-Yves HIHN pour m'avoir fait confiance en me proposant et en encadrant cette thèse. J'ai pu apprécier ses conseils avisés et sa disponibilité, malgré ses nombreuses charges, qui m'ont permis d'aboutir à la rédaction de ce manuscrit et également au développement d'une certaine rigueur scientifique.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Mme Marie-Laure DOCHE et Mme Audrey MANDROYAN, codirectrices de ce travail, pour leur aide, leur grande disponibilité et leur gentillesse. Elles m'ont toutes deux permis de clarifier ma pensée parfois embrouillée et m'ont toujours soutenu tant au niveau professionnel que personnel.

Je remercie vivement le Pr. Vincent VIVIER de m'avoir fait l'honneur de présider le jury et fait profiter de son expérience concernant les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique. Sa bienveillance et sa pédagogie m'ont permis de faire aboutir un pan important de cette étude.

J'adresse également mes remerciements au Pr. Laurent ARURAULT et à M. Emmanuel ROCCA pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit ainsi que pour toutes leurs remarques pertinentes.

Je suis très reconnaissante à Mme Sophie LEGEAI et au Pr. Sébastien THIBAUD d'avoir accepté de faire partie du jury et de donner leur avis critique sur cette thèse.

J'ai conscience que ces travaux doivent beaucoup à Mme Sandrine MONNEY, Mme Virginie MOUTARLIER, M. Nicolas ROUGE et M. Jean-Marie MELOT. Je les remercie pour le temps qu'ils ont passé avec moi à réaliser les images d'AFM in-situ, le traitement des diffractogrammes, les images MEB ou à la relecture du manuscrit.

Je remercie l'ensemble des membres du département Chimie de l'IUT de Besançon-Vesoul et du Bâtiment C de l'UFR ST que j'ai eu l'occasion de côtoyer durant ces trois années. Merci pour votre accueil chaleureux, votre sympathie et votre aide.

Je suis très reconnaissante aux stagiaires qui ont travaillé sur ce sujet.

Pour finir, comment tourner cette page sans évoquer les très bons moments passés au laboratoire, en congrès, au sport ou en soirée, en compagnie des doctorants, post-doctorants ou étudiants. J'ai une pensée particulière pour Aymeric, Florian et Baptiste mais je n'oublie pas Jeanne, Jonathan, Lucas, Bouzid, Estelle, Agathe et Jason.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I. Electropolissage et finitions de surface pour les matériaux horlogers 4

I. Contexte du projet de recherche 4

II. Les spécifications du monde horloger 5

II.1. Les matériaux horlogers classiques 5

II.1.1. Les laitons 5
II.1.2. Les aciers inoxydables 7

II.2. Développement de nouveaux procédés de mise en forme : la fabrication additive 8

II.2.1. Premiers pas 9
II.2.2. Les différents procédés 9
II.2.3. Le Selective Laser Melting 10
II.2.4. Domaines d'applications 13

II.3. Le parachèvement des pièces métalliques 14

II.3.1. Les techniques de finition des surfaces métalliques 14
II.3.2. Les traitements de finition dans l'industrie horlogère et de la finition soignée 15

III. Utilisation du polissage électrolytique dans l'industrie 17

III.1. Principe et mise en œuvre 17

III.2. Principes électrochimiques 18

III.2.1. Allures des courbes électrochimiques 18
III.2.2. Réactions chimiques mises en jeu 19

III.3. Mode d'action de l'électropolissage 20

III.3.1. Introduction 20
III.3.2. Le phénomène de nivelage 20
III.3.3. Le phénomène de brillantage 21
III.3.4. Présence et composition du film visqueux 21

III.4. Mécanismes de l'électropolissage 22

III.5. Paramètres contrôlant l'électropolissage 24

III.6. Avantages et inconvénients du polissage électrolytique 25

III.7. Choix des électrolytes 26

III.8. Applications de l'électropolissage 28

IV. Conclusion 29

Références bibliographiques **30**

Chapitre II. Electropolissage de nuances de laitons – Mise en place expérimentale 38

I. Introduction **38**

II. Caractérisation des laitons bruts **39**

II.1. Analyse de la composition et de la densité 39

II.2. Etude de la microstructure 40

II.3. Rugosité 43

III. Caractérisation de l'électrolyte de polissage : l'acide phosphorique **46**

III.1. Préparation de l'électrolyte 46

III.1.1. Densité 46
III.1.2. Viscosité 46
III.1.3. Conductivité 47

III.2. Synthèse des propriétés physico-chimiques 48

IV. Etude électrochimique du phénomène d'électropolissage **48**

IV.1. Mise en évidence du plateau d'électropolissage 48

IV.1.1. Description du dispositif électrochimique 48
IV.1.2. Description des courbes de polarisation 49

IV.2. Mise en évidence du phénomène de diffusion 51

IV.2.1. Utilisation de l'équation de Levich dans le cas d'une dissolution anodique 51
IV.2.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante 52

V. Mise en œuvre de l'electropolissage des laitons **56**

V.1. Choix du temps de traitement 56

V.2. Influence du potentiel sur l'état de surface des pièces électropolies 56

V.2.1. Choix des potentiels à partir des courbes de polarisation 56
V.2.2. Cinétique et rendements d'électropolissage 57

V.3. Analyses de surface et de composition après électropolissage 60

V.3.1. Aspect visuel des échantillons 60
V.3.2. Morphologies des échantillons 61
V.3.3. Analyse de la rugosité de surface des échantillons 65
V.3.4. Structure cristallographique des échantillons électropolis 67
V.3.5. Analyse par microscopie à force atomique 70

VI. Conclusion **72**

Références bibliographiques **73**

Chapitre III. Influence du mode d'élaboration sur l'électropolissage : application aux aciers inoxydables 77

I. Introduction 77

I.1. Electropolissage des aciers inoxydables 316L 77

I.2. Cas des matériaux de fabrication additive 80

II. Analyse des matériaux et de l'électrolyte étudiés 81

II.1. Caractérisation des matériaux bruts 81

II.1.1. Analyse de la composition et de la densité 82
II.1.2. Étude de la microstructure 83
II.1.3. Analyse par Diffraction des Rayons X 83

II.2. Sélection de l'électrolyte d'électropolissage 84

II.3. Caractérisation de l'électrolyte 85

II.3.1. Préparation du mélange 85
II.3.2. Propriétés physico-chimiques de l'électrolyte 85

II.4. Bilan des caractéristiques des matériaux bruts et de l'électrolyte 85

III. Étude du mécanisme d'électropolissage 86

III.1. Dispositif électrochimique 86

III.2. Mise en évidence du phénomène 86

III.3. Influence de la température sur le mécanisme d'électropolissage 87

IV. Mise en œuvre de l'électropolissage des aciers inoxydables à l'échelle du laboratoire 91

IV.1. Electropolissage à 35°C 92

IV.1.1. Choix des potentiels et préparation des échantillons 92
IV.1.2. Évolution de la rugosité 93
IV.1.3. Bilan de l'électropolissage des aciers inoxydables 316L à 35°C 94

IV.2. Électropolissage à 70°C 94

IV.2.1. Sélection des potentiels de travail 94
IV.2.2. Rendements et vitesses de dissolution 95
IV.2.3. Propriétés des surfaces électropolies 98

V. Évaluation de la résistance à la corrosion 105

V.1. Types de corrosion rencontrés dans le cas des aciers inoxydables 105

V.2. Mise en œuvre des mesures de résistance à la corrosion 106

V.2.1. Conditions opératoires 106
V.2.2. Influence du traitement sur le potentiel libre 107
V.2.3. Propriétés anti-corrosion des aciers inoxydables 316L électropolis 108

V.2.4. Étude de la formation de piqûres 110
V.2.5. Analyse qualitative et quantitative après test de corrosion 111
V.3. Bilan des essais de résistance à la corrosion 113
VI. Étude d'un autre mode de fabrication : la Projection Thermique 114
VI.1. Etude des matériaux bruts 114
VI.2. Etude électrochimique des matériaux de projection thermique 116
VI.3. Propriétés des surfaces issues de projection thermique après électropolissage 117
VI.3.1. Morphologie de surface 117
VI.3.2. Rugosité de surface 118
VI.3.3. Structure cristalline 119
VI.4. Synthèse des propriétés des échantillons de projection thermique après électropolissage 120
VII. Conclusion 120
Références bibliographiques 122
Chapitre IV. Appréhension des effets d'échelle : conception et utilisation d'une cellule pilote 129
Introduction 129
I. Les ultrasons 129
I.1. Définition 129
I.2. Propagation d'une onde ultrasonore dans un fluide 131
I.3. Les effets de la propagation des ultrasons dans un liquide 132
I.4. Action des ultrasons sur les systèmes électrochimiques 135
I.4.1. Cas général 135
I.4.2. L'électropolissage sous ultrasons 135
II. Dispositif expérimental pour l'utilisation des ultrasons 136
III. Caractérisation de l'activité acoustique dans le milieu acide phosphorique-acide sulfurique 137
III.1. Calorimétrie 137
III.1.1. Principe 137
III.1.2. Mesure calorimétrique 137
III.1.3. Résultats expérimentaux 138
III.2. Sonochimiluminescence au luminol 139
III.2.1. Principe 139
III.2.2. Mise en œuvre 139

III.2.3. Résultats 139
III.3. Mesures de transfert de matière 140
III.3.1. Principe 140
III.3.2. Mesures électrochimiques 141
III.3.3. Résultats expérimentaux 142
IV. Etude de l'électropolissage de l'acier inoxydable 316L en milieu acide 143
IV.1. Etude du comportement électrochimique 143
IV.1.1. Conditions opératoires 143
IV.1.2. Allure des courbes de polarisation 144
IV.2. Essais d'électropolissage dans la cellule pilote 146
IV.2.1. Choix des conditions expérimentales 146
IV.2.2. Aspect visuel après électropolissage et vitesse de dissolution des plaques 146
IV.2.3. Morphologies de la surface des échantillons 148
IV.2.4. Évolution de la rugosité de surface 149
IV.2.5. Etude complémentaire par AFM 152
IV.3. Bilan des essais d'électropolissage sous ultrasons 154
V. Essais d'électropolissage de plaques de fabrication additive en milieu acide 155
V.1. Conditions expérimentales 155
V.2. Résultats expérimentaux 156
V.2.1. Aspect visuel et morphologique des plaques de fabrication additive 156
V.2.2. Etude de la rugosité de surface 158
V.2.3. Bilan de l'électropolissage de pièces issus de fabrication additive sous ultrasons 160
VI. Etude de géométries complexes : cas des cavités 161
VI.1. Conditions expérimentales pour l'électropolissage 161
VI.2. Influence de l'électropolissage sur la forme des rainures 162
VI.2.1. Aspect visuel 162
VI.2.2. Analyse des dimensions des rainures 163
VII. Essais d'électropolissage sur des carrures de montres 167
VII.1. Conditions expérimentales 168
VII.2. Aspect des carrures après électropolissage en milieu acide 168
VIII. Conclusion sur les essais dans l'unité pilote 170
Références bibliographiques 171

Chapitre V. Apport des solvants eutectiques (DESs) pour l'électropolissage d'aciers inoxydables 316L 175

I. Les solvants eutectiques à basse température 175

I.1. Historique 175

I.1.1. Définition 177

I.2. Propriétés des solvants eutectiques 178

I.2.1. Température de fusion 178
I.2.2. Masse volumique 179
I.2.3. Viscosité 180
I.2.4. Conductivité ionique 180
I.2.5. Fenêtres électrochimiques des DESs 181

I.3. Application des DESs en traitements de surface 182

I.3.1. Electrodéposition en milieu DES 182
I.3.2. Electropolissage dans les liquides ioniques et les DESs 184

II. Caractérisation physico-chimique des électrolytes utilisés 185

II.1. Composants élémentaires des DESs 185

II.2. Préparation des électrolytes 186

II.3. Détermination de la masse volumique des DESs 187

II.4. Viscosité des DESs 187

II.5. Conductivité des DESs 188

II.6. Détermination des fenêtres électrochimiques 188

II.6.1. Mise en œuvre 188
II.6.2. Résultats expérimentaux 188

II.7. Synthèse des propriétés physico-chimiques 189

III. Etude électrochimique de l'électropolissage du 316L 190

III.1. Mise en évidence du phénomène pour les différents DESs 190

III.2. Influence de la vitesse de rotation dans le mélange ChCl-EG 191

III.3. Détermination du rendement et de la vitesse de dissolution 193

III.3.1. Détermination du degré d'oxydation global 193
III.3.2. Etude expérimentale du rendement et de la vitesse de dissolution 194

IV. Détermination du potentiel optimum d'électropolissage 196

IV.1. Préparation des échantillons 196

IV.2. Aspect visuel en fonction du potentiel d'électropolissage 196

IV.3. Microscopie électronique à balayage 197

IV.4. Détermination de la rugosité de surface 199
IV.5. Analyse de la structure cristallographique 201
IV.6. Résistance à la corrosion 202
IV.6.1. Suivi du potentiel libre 202
IV.6.2. Courbes de polarisation en milieu NaCl des aciers inoxydables 316L électropolis 203
IV.6.3. Etude de la corrosion par piqûres des échantillons 204
IV.7. Synthèse des résultats de l'étude laboratoire 206
V. Analyse in-situ de l'évolution de surface au cours de l'électropolissage en milieu DES 206
V.1. Conditions de l'analyse in-situ 206
V.1.1. Matériel utilisé 206
V.1.2. Protocole opératoire 207
V.1.3. Analyse de la rugosité de surface 208
V.2. Résultats 208
V.2.1. Images AFM 208
V.2.2. Évolution de la rugosité de surface 209
VI. Conclusion 212
Références bibliographiques 213
Chapitre VI. Etude du mécanisme d'électropolissage par spectroscopie d'impédance électrochimique 219
I. Application de la SIE à l'électropolissage 219
I.1. Introduction 219
I.2. Principe de la SIE 220
I.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist 222
I.3.1. Transfert de charge à l'interface 222
I.3.2. Impédance de diffusion 222
I.3.3. Etape d'adsorption 224
I.4. Etude de l'électropolissage par spectroscopie d'impédance électrochimique 225
II. Etude expérimentale par SIE du phénomène d'électropolissage 226
II.1. Dispositif expérimental 226
II.2. Influence du potentiel de dissolution anodique sur les caractéristiques des diagrammes d'impédance 227
II.2.1. Etude en milieu acide 227
II.2.2. Etude en milieu solvant eutectique 230

III. Etude du mécanisme d'électropolissage : comparaison entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux 233

III.1. Etude théorique du système électrochimique de la cellule d'électropolissage : modélisation de l'impédance 234

III.2. Simulation des diagrammes d'impédance 238

IV. Conclusion 242

Références bibliographiques 243

Conclusion générale 245

Annexe 1 : Techniques de caractérisation 248

Annexe 2 : Essais préliminaires d'électropolissage sous ultrasons 257

Annexe 3 : Analyses par AFM in situ 260

Introduction générale

Le polissage électrolytique ou électropolissage est un procédé électrochimique de dissolution anodique permettant de rendre des surfaces métalliques lisses et brillantes. Contrairement aux autres techniques de polissage dites mécaniques, ce procédé n'induit pas de contraintes résiduelles puisque les couches métalliques en surface ne sont pas écrouies. De plus, il facilite le traitement de pièces de géométries complexes (formes incurvées, angles saillants), difficiles à polir manuellement. Cependant, les mécanismes qui sont mis en jeu restent mal connus entraînant des difficultés dans la conduite des opérations industrielles. Le fait d'utiliser des acides concentrés représente également un inconvénient par rapport aux techniques de polissage mécanique ou brillantage chimique.

Des domaines très variés sont concernés par le polissage électrolytique. Il s'agit par exemple des secteurs pharmaceutique ou alimentaire, où l'électropolissage permet de réduire les risques de prolifération bactérienne au sein des cuves de stockage. En métallographie, il permet de révéler la structure des matériaux (joints de grains, précipités). L'électropolissage reste marginal dans les secteurs de l'horlogerie et du luxe de par son utilisation délicate. Lorsqu'il est mal maîtrisé, il peut entraîner la formation de nombreux défauts de surface sur les pièces métalliques, telles que les boîtiers et cadrans de montres.

L'émergence de nouvelles méthodes de production de pièces métalliques comme la fabrication additive, aboutit à l'obtention de pièces de géométries beaucoup plus complexes que celles réalisées par les techniques d'usinage classiques. Cependant leur état de surface est très dégradé et présente en particulier une rugosité élevée contrairement aux pièces issues d'autres procédés de fabrication. Dans ce contexte, l'utilisation de l'électropolissage comme technique de finition représente une voie prometteuse pour conserver les avantages conférés par ce mode d'élaboration, mais elle soulève de nouvelles interrogations quant à la mise en œuvre du procédé.

L'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces (SRS) de l'Institut UTINAM est spécialisée dans l'étude des procédés de traitements de surfaces par voie humide, et notamment dans le domaine de la sonoélectrochimie. Son expérience dans ces deux domaines l'a naturellement conduit à s'impliquer dans le projet MoMeQa. Ce projet du programme ISI (Innovation Stratégie Industrielle) soutenu par la BPI (Banque Publique d'Investissement) a pour objectif de soutenir l'innovation dans le domaine de l'industrie horlogère en Franche-Comté. Le projet est composé de plusieurs axes de recherche, et les présents travaux s'inscrivent dans l'habillage des objets portés (montres, pièces de maroquinerie, accessoires). L'objectif de cette thèse était d'appréhender le phénomène d'électropolissage afin de promouvoir son utilisation dans le domaine horloger.

Le choix des matériaux d'étude (nuances de laiton et aciers inoxydables 316L) est pleinement lié au contexte industriel du projet. En effet, ces deux types d'alliages sont fréquemment utilisés

dans l'horlogerie pour leur facilité d'usinage, leur résistance à la corrosion et également l'absence de réactions allergiques au contact de la peau.

Ce manuscrit, reprenant la synthèse des travaux réalisés, est divisé en six chapitres.

Dans le Chapitre I, nous nous sommes attachés à présenter les spécifications horlogères auxquelles sont liées cette étude, ainsi que les techniques émergeantes de mise en forme des pièces métalliques telles que la fabrication additive. Une revue bibliographique concernant le procédé d'électropolissage est proposée.

Le Chapitre II est dédié à la présentation de la méthodologie expérimentale, à travers l'étude de l'influence de la composition de trois nuances de laitons ($CuZn_{37}$, $CuZn_{42}$ et $CuZn_{39}Pb_2$) lors de l'électropolissage. Cette méthodologie comprend une étude électrochimique du phénomène sur électrode tournante, suivie de la caractérisation par différentes techniques expérimentales des surfaces polies.

Le Chapitre III est consacré à l'analyse de l'influence du procédé d'élaboration de pièces d'aciers inoxydables 316L sur la mise en œuvre du polissage électrolytique en milieu acide phospho-sulfurique. Les performances d'un acier inoxydable 316L issu de fonderie seront comparées à un acier de composition équivalente élaboré par fabrication additive. Cette étude s'articule autour des mêmes étapes que le chapitre précédent.

Le Chapitre IV consiste à valider le procédé mis au point dans la partie précédente à une plus grande échelle, et également d'envisager l'apport de l'utilisation des ultrasons de basse fréquence lors de l'électropolissage de cavités. Il s'agit de travailler au moyen d'une unité pilote et d'utiliser le procédé pour traiter des pièces horlogères telles que des carrures de montres.

Dans le Chapitre V, nous avons poursuivi l'étude en laboratoire en modifiant la nature de l'électrolyte. Notre choix s'est porté sur un solvant non conventionnel (Deep Eutectic Solvent – DES) qui possède des propriétés physico-chimiques adaptées à ce procédé, tout en présentant une toxicité négligeable par rapport aux électrolytes acides. Le comportement des deux aciers inoxydables 316L a été examiné dans ce milieu.

Enfin, le Chapitre VI présente une étude à caractère fondamental du mécanisme d'électropolissage, des aciers inoxydables 316L par spectroscopie d'impédance électrochimique. Il s'agit de proposer un modèle permettant de définir les étapes limitantes du phénomène. L'écriture du modèle, ainsi que les simulations destinées à la comparaison avec les données expérimentales ont été faites en collaboration avec Monsieur Vincent Vivier du LISE UMR 8235 CNRS Sorbonne Université.

Chapitre I. Electropolissage et finitions de surface des matériaux horlogers

Chapitre I. Electropolissage et finitions de surface pour les matériaux horlogers

Nous allons dans ce chapitre décrire le contexte industriel de cette étude et nous allons nous intéresser aux différents matériaux utilisés lors de ces travaux. Il s'agit principalement de plusieurs nuances de laitons mais aussi d'aciers inoxydables. Pour ces derniers, différents modes d'élaboration sont disponibles et ce sera l'occasion de faire le point sur les techniques de fabrication additive qui représentent un grand potentiel d'applications. Puis, après avoir examiné différentes techniques de parachèvement, le principe de l'électropolissage sera développé en identifiant les paramètres influents sur le procédé.

I. Contexte du projet de recherche

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet « MoMeQa », dont l'objectif est de soutenir l'innovation dans le domaine de l'industrie horlogère et plus largement des produits de finition soignée en Franche-Comté. Il s'agit d'un projet du programme national ISI (Innovation Stratégie Industrielle) soutenu par la BPI (Banque Publique d'Investissement) qui a démarré le 1er janvier 2014. Ce programme regroupe quatre unités de recherche, 3 franc-comtoises : FEMTO-ST/DMA, UTINAM/SRS et ICB/LERMPS (Université de Franche Comté, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, Université de Technologie de Belfort Montbéliard et le CNRS) et une lorraine : le LEM3 (Université de Lorraine) ainsi que 6 PMEs, situées pour la majorité en Franche-Comté. Pour la partie purement horlogère, la plupart des entreprises sont regroupées autour de la manufacture de haute horlogerie Péquignet. Le porteur industriel du projet est le groupe FM Industries, aidé par le cabinet spécialisé Tyleos.

Pour faire face à un contexte économique mondialisé, les industries horlogères et du luxe doivent s'adapter et gagner en compétitivité. Cela passe généralement par l'optimisation des coûts de production, mais également par la définition de nouveaux produits dans un souci constant de qualité. Les avancées technologiques récentes, liées à la composition des substrats métalliques (cadrans de montre, boucles et plaques en maroquinerie de luxe) ou à leur mode d'élaboration (fabrication additive), permettent ces optimisations. Cependant il faut adapter la chaîne complète de fabrication du produit fini et en garantir la maîtrise.

Les pièces métalliques après usinage ou étampage (pliage, découpage ou perçage) peuvent présenter de nombreuses imperfections en surface : bavures, aspérités, rayures, résidus de soudage… C'est pourquoi une opération de finition est nécessaire, telle que le polissage qui a pour but de donner un aspect parfait aux pièces. Une grande attention est portée à cette étape car elle contribue pour une large part à la perception de la qualité du produit par le client. De plus, il s'agit de l'étape ultime dans le procédé de fabrication, et toute non-conformité à ce stade constitue un risque économique important qui peut conduire une pièce au rebut, alors qu'elle a déjà subi toutes les étapes de fabrication. Cette problématique devient cruciale avec le

développement de pièces élaborées en fabrication additive, dont l'état de surface initial est très dégradé (rugosité de surface, particules infondues,…) en comparaison des pièces moulées ou usinées.

Le polissage est une étape essentielle de la chaîne de production horlogère et est souvent réalisé manuellement. Cette opération est longue, coûteuse et elle nécessite une formation conséquente des personnels. Il s'agit d'un travail minutieux et délicat, mais qui est aussi pénible et peut même se révéler dangereux pour les opérateurs par l'inhalation de fines particules métalliques et les risques musculo-squelettiques engendrés par la répétition des tâches.

La tendance est donc de s'orienter vers des procédés plus automatisés, parmi lesquels l'électropolissage qui, comme nous allons le montrer, offre de nombreuses perspectives à ce secteur industriel.

II. Les spécifications du monde horloger

II.1. Les matériaux horlogers classiques

C'est à partir du XVI^{ème} siècle que les premières montres emportées avec soi apparaissent (montre à gousset), mais il faut attendre le début des années 1920 pour qu'elles se portent au poignet (montre-bracelet). Avec le développement de la montre-bracelet, les matériaux horlogers ont été adaptés pour répondre aux nouvelles contraintes engendrées par ce changement. Dans un premier temps, deux solutions ont été proposées, puis abandonnées. La première impliquait la fabrication de montres-bracelets en argent, mais ce métal étant sensible à la transpiration (ternissement/noircissement), il fallait que le boitier repose sur un morceau de cuir. La seconde solution reposait sur l'utilisation de laiton nickelé qui à son tour pouvait engendrer un réel désagrément auprès du porteur de la montre, le nickel étant un métal allergisant. C'est alors que l'acier inoxydable s'est progressivement imposé pour les pièces en contact avec la peau, alors que les laitons simples (non nickelés) sont devenus les principaux matériaux horlogers pour les pièces hors contact.

II.1.1. Les laitons

Les premiers laitons (alliages de cuivre et de zinc) et bronzes (alliages de cuivre et d'étain) ont été élaborés autour de 5000 avant J.C. [1]. Ils étaient utilisés dans l'antiquité par les grecs lorsqu'ils souhaitaient obtenir une couleur proche de l'or. Au Moyen-Âge, le laiton était utilisé pour la fabrication de chaudrons, chaudières et chandeliers [2]. Le laiton avec une haute teneur en zinc était réservé uniquement aux objets de prestige tels que la vaisselle aristocratique.

Au départ, le zinc métallique étant inconnu, le laiton était obtenu par cémentation. Le procédé consistait à chauffer dans un creuset en céramique un mélange de minerai de zinc broyé, de charbon de bois et de cuivre. À une température d'environ 900°C, le carbonate de zinc du minerai se décompose en oxyde de zinc qui est réduit par le carbone du charbon de bois sous forme métallique. Le zinc diffuse ensuite dans le cuivre métallique, puisque la température de

fusion e ce dernier est plus élevée que celle du zinc (1083°C). Le procédé permettant d'obtenir du laiton de fonderie de composition contrôlée, à partir de zinc métallique n'a été breveté qu'en 1781. C'est l'alliage de cuivre le plus fabriqué et le plus utilisé, notamment grâce à ses nombreuses propriétés. En effet, les laitons présentent une grande facilité d'emploi et peuvent être mis en œuvre par une multitude de procédés tels que moulage, matriçage, décolletage ou emboutissage. Les laitons ont une couleur proche de celle de l'or ; ils résistent mieux à l'oxydation que le cuivre pur et ils peuvent aisément subir un traitement de surface.

Trois grandes catégories de laitons peuvent être distinguées :

- Les laitons simples : ce sont des mélanges binaires de cuivre et de zinc. Lorsque la teneur en zinc augmente, la température de fusion et la conductibilité électrique du matériau diminuent alors que sa résistance mécanique et sa dureté augmentent.
- Les laitons au plomb : ils contiennent environ 40 % de zinc et entre 1 et 3 % de plomb. Ils présentent une aptitude à l'usinage supérieure à celles des autres types de laitons. Le plomb est soluble dans le laiton fondu, mais lors de la solidification de ce dernier, il précipite aux joints de grains sous formes de fins globules. Ceux-ci font généralement entre 1 et 10µm, et leur distribution améliore l'usinabilité de ce dernier car elles permettent la fragmentation des copeaux lors des opérations de décolletage [3]. Le plomb joue aussi le rôle de lubrifiant en raison de son bas point de fusion. Cependant une teneur en plomb trop importante peut avoir l'effet inverse car les particules peuvent adhérer sur l'outil [4].
- Les laitons « spéciaux » : il s'agit d'un mélange de cuivre et de zinc auquel sont ajoutés un ou plusieurs éléments d'addition tels que l'étain, l'aluminium, le manganèse, le nickel, le fer, le silicium ou l'arsenic. Ces alliages possèdent de meilleures caractéristiques mécaniques, ainsi qu'une meilleure résistance à la corrosion d'où leurs nombreuses applications [5–7].

De par leur facilité de mise en œuvre, les laitons étaient traditionnellement utilisés pour la fabrication des mouvements des montres ou des instruments scientifiques. Grâce à la maîtrise des procédés de fonderie, la composition des alliages a depuis beaucoup évoluée [8], de sorte que l'on trouve maintenant près de 100 alliages différents dans le domaine horloger. La plus grande part ont une teneur en zinc comprise entre 36 et 40 % et bien souvent entre 2 et 3 % de Pb. Ces alliages sont retrouvés au niveau des aiguilles, roues, ponts, rochets ou cadrans.

Dans le cadre de ce projet, nous avons étudié 3 nuances de laiton avec des teneurs en zinc différentes. $CuZn_{39}Pb_2$ (contenant du cuivre, 39 % de zinc et 2 % de plomb), traditionnellement utilisé dans l'industrie horlogère, et deux nuances sans plomb : $CuZn_{42}$ et $CuZn_{37}$, dans le but de comparer leur aptitude à l'électropolissage. Ces deux derniers sont les candidats au remplacement de la nuance $CuZn_{39}Pb_2$ dont l'utilisation est directement impactée par la directive européenne de 2002 sur les déchets RoHS (2002/95/CE) de par sa teneur en plomb. L'appellation RoHS signifie « Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment ». Cette directive limite l'emploi de 6 substances (plomb,

mercure, cadmium, chrome hexavalent (Cr^{6+}), polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE)) en harmonisant les réglementations nationales.

II.1.2. Les aciers inoxydables

C'est en 1913 qu'Harry Brearley mis au point le premier acier inoxydable aux « Brown Firth Laboratories » à Sheffield en Angleterre.

Les aciers inoxydables sont des aciers qui contiennent au minimum 10,5 % de chrome et au maximum 1,2 % de carbone. Ils peuvent être classés en différentes familles en fonction de leur composition. Les aciers inoxydables martensitiques possèdent une forte teneur en carbone et entre 12 et 18 % de chrome. Ces aciers présentent des caractéristiques mécaniques élevées grâce à leur haute teneur en carbone mais ils possèdent une résistance à la corrosion modérée. Les structures martensitiques sont obtenues lors d'un refroidissement rapide tel qu'une trempe. Les aciers inoxydables ferritiques (série 400 ASTM) ont une faible teneur en carbone (inférieure à 0,1 %) et un pourcentage de chrome variant entre 11 et 20 % en fonction de la résistance à la corrosion souhaitée. Ils possèdent une limite d'élasticité importante mais un coefficient de dilatation faible. Les aciers inoxydables austénitiques (série 300 ASTM) contiennent généralement 18 % de chrome ainsi que 8 % de nickel. Ils résistent à la corrosion dans de nombreux milieux et sont faciles à mettre en œuvre de par leurs excellentes aptitudes à la déformation. La stabilité de la structure austénitique permet leur utilisation à haute et basse température. On peut également trouver des structures duplexes qui sont un mélange austénitique et ferritique. Leurs caractéristiques mécaniques et leur résistance à la corrosion sont supérieures à celles de chacun des aciers pris séparément.

Les aciers inoxydables contiennent donc tous du chrome, ce qui leur permet de former spontanément en surface une couche d'oxydes. Cette dernière est composée par les oxydes de chrome mais également par ceux de nickel le cas échéant. Les réactions chimiques sont données ci-dessous.

$$4\,Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3$$

$$2\,Ni + O_2 \rightarrow 2\,NiO$$

Les aciers inoxydables les plus utilisés dans l'industrie horlogère sont les aciers inoxydables austénitiques 316L et 904L. Leurs propriétés anti-corrosion les rendent résistants aux agressions (par exemple à la transpiration) et ils confèrent à la montre une durée de vie importante sans concession sur son esthétique. Ils possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques en termes de facilité de mise en œuvre (par usinage), de résistance à l'usure et de dureté. De plus, certains de ces aciers sont biocompatibles, évitant ainsi toute possibilité d'allergies ou irritations de la peau. Ils sont donc présents dans les montres aussi bien au niveau des cadrans pour l'esthétique et au niveau des pièces de mouvements pour la résistance mécanique, qu'à celui des boitiers et des bracelets pour leur résistance à la corrosion et leur

biocompatibilité. La Figure 1 présente une vue éclatée d'une montre (en gris : éléments qui peuvent être en acier inoxydable, en jaune : pièces de mouvement en laiton).

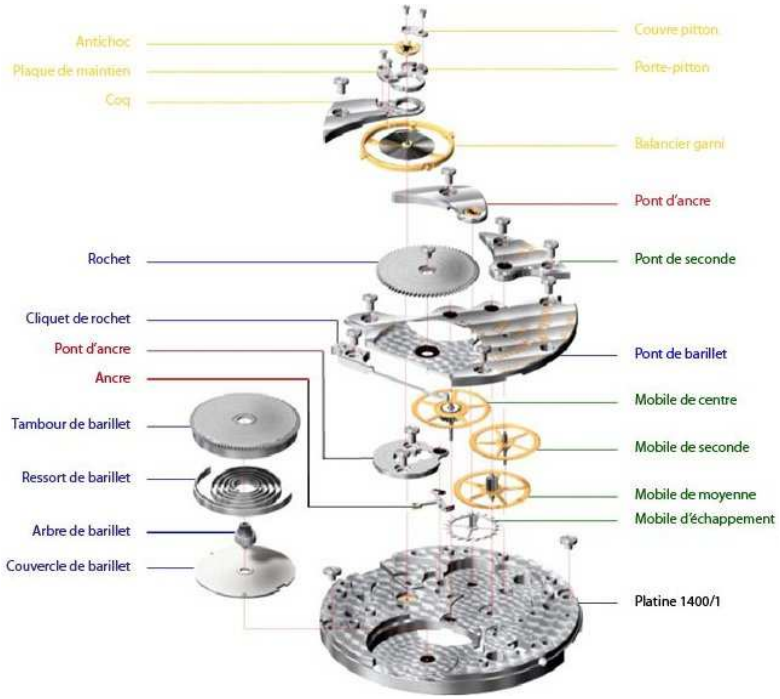


Figure 1 : Schéma d'une montre mécanique (vue éclatée)

Les procédés de fabrication et de mise en forme utilisés pour ces matériaux, en fonction des pièces à produire, sont l'emboutissage à chaud pour les boitiers ou le laminage à froid pour les bracelets. Dans le cadre de ce projet, nous avons étudié l'électropolissage d'aciers inoxydables 316L issus de deux procédés de fabrication : la fonderie qui un procédé traditionnellement utilisé dans l'industrie et la fabrication additive qui est un procédé en émergence. La comparaison de ces matériaux s'est imposée naturellement pour s'adapter à l'évolution des procédés de fabrication et ainsi faciliter l'adaptation du traitement d'électropolissage à l'échelle industrielle pour ces matériaux.

II.2. Développement de nouveaux procédés de mise en forme : la fabrication additive

Durant les quarante dernières années, une famille de procédés de fabrication innovants s'est développée pour permettre la production de pièces métalliques de formes complexes et présentant des structures intérieures sophistiqués (canaux d'écoulement de fluides). Ces procédés de fabrication sont en rupture totale avec les procédés classiques de mise en forme basés sur une approche soustractive comme l'usinage. Ils consistent à construire les pièces couche par couche, en apportant de la matière uniquement là où elle est nécessaire. On trouve par exemple l'impression 3D, connue d'un large public, mais il en existe de nombreuses déclinaisons en fonction du procédé et de l'usage des pièces (fabrication rapide ou directe, prototypage rapide, …).

II.2.1. Premiers pas

La stéréolithographie est l'une des premières techniques de fabrication additive brevetée en France (1984) par Jean-Claude André, Alain Le Mehauté et Olivier De Witte [9]. La technique de prototypage rapide, permettant la fabrication d'un objet par superposition de fines « tranches » de matière sensible aux rayons ultraviolets, a ensuite été développée industriellement en 1986 par Charles W. Hull. D'autres procédés suivront comme le FDM (Fused Deposition Modeling, breveté en 1989) qui permet de déposer un matériau liquéfié couche par couche.

C'est en 1993 que le procédé 3DP (Three Dimensional Printing) est mis au point. Ce dernier est basé sur le fonctionnement des imprimantes 2D : une colle est projetée sur un lit de poudre pour former l'objet, puis le motif est répété.

A partir de 1996 et pendant environ 10 ans, plusieurs procédés et imprimantes 3D métalliques ou plastiques voient le jour et vont être utilisés pour du prototypage rapide ou de la petite série. Le prototypage rapide (Rapid prototyping – RP) devient alors une part essentielle dans le cycle de développement et de fabrication de produits.

II.2.2. Les différents procédés

Les procédés de prototypage rapide sont nombreux et peuvent être classés en deux grandes catégories. On trouve d'une part les procédés par addition de matière, et d'autre part les procédés par enlèvement de matière. Seules les méthodes basées sur la fabrication des pièces par couches successives de matière à partir d'un modèle numérique seront développées dans ce paragraphe. Les technologies peuvent être classées en fonction de la nature des matériaux utilisés [10,11] ou de leur état avant la formation des pièces [12]. On distingue les procédés basés sur l'utilisation de matériaux liquides, solides en feuilles ou en poudre (Figure 1).

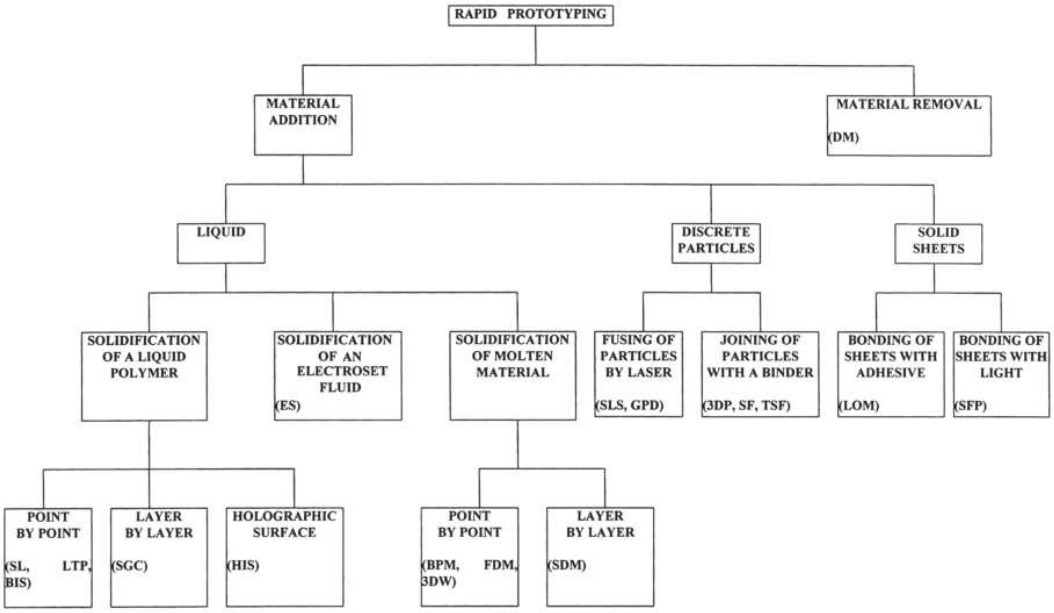


Figure 2 : Classification des procédés de prototypage rapide proposée par Kruth [12]

L'utilisation d'un procédé plutôt qu'un autre, même si la forme finale est identique, peut conférer à la pièce fabriquée des propriétés différentes.

II.2.3. Le Selective Laser Melting

II.2.3.a. Principe

Parmi toutes les techniques disponibles, nous nous intéresserons uniquement à la fabrication additive par couches (Additive Layer Manufacturing ALM) et plus particulièrement au procédé de fusion laser sur lit de poudre (Selective Laser Sintering SLS ou Selective Laser Melting SLM) (Figure 3) dont seront issues les pièces traitées lors de cette étude. Pour faciliter la compréhension, les pièces obtenues par ce procédé seront désignées par le terme : fabrication additive (FA).

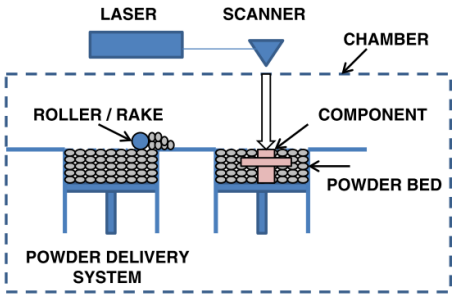


Figure 3 : Représentation schématique du procédé de fabrication additive par fusion laser sur lit de poudre [13]

Le principe consiste à découper en plusieurs strates (d'une dizaine de micromètres à quelques millimètres) un modèle numérique obtenu par Conception Assistée par Ordinateur (CAO). Ces différentes couches sont ensuite construites par empilement les unes sur les autres à l'aide d'un lit de poudre partiellement fondu par un laser. A partir d'un modèle virtuel de la pièce, une pièce ne nécessitant plus de modifications géométriques peut être obtenue. La Figure 4 illustre les étapes principales permettant d'obtenir la pièce.

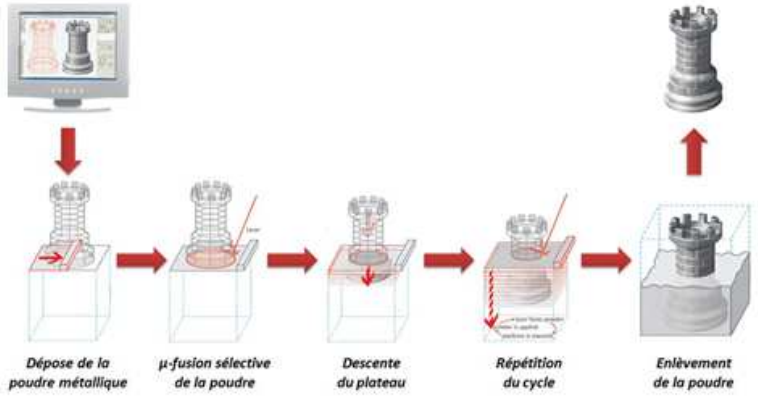


Figure 4 : Procédé de fabrication par fusion laser sur lit de poudre (source BV Proto)

Dans un premier temps, le lit de poudre est chauffé à une température juste inférieure à la température de fusion du métal utilisé, de manière à ce qu'une énergie supplémentaire apportée par laser permette la fusion locale de la poudre. Une première couche de poudre

est ensuite étalée sur le plateau support. Dans un second temps, la poudre est fondue sélectivement en suivant le modèle numérique : la première couche de la pièce est ainsi créée. Le plateau descend pour abaisser la pièce et la recouvrir d'une nouvelle couche de poudre métallique qui sera à son tour fondue localement. Ces étapes se répètent jusqu'à ce que la totalité de la pièce soit fabriquée.

Afin d'obtenir une pièce de qualité en utilisant le procédé de Selective Laser Melting, il est nécessaire de définir correctement certains paramètres de fabrication. La Figure 5 présente les paramètres majeurs à optimiser afin de contrôler les propriétés de la pièce fabriquée. Il s'agit par exemple l'espacement du hachurage ainsi que la vitesse du laser, mais certains paramètres tels que la taille de spot du laser et la distance entre chaque impact sont également fondamentaux.

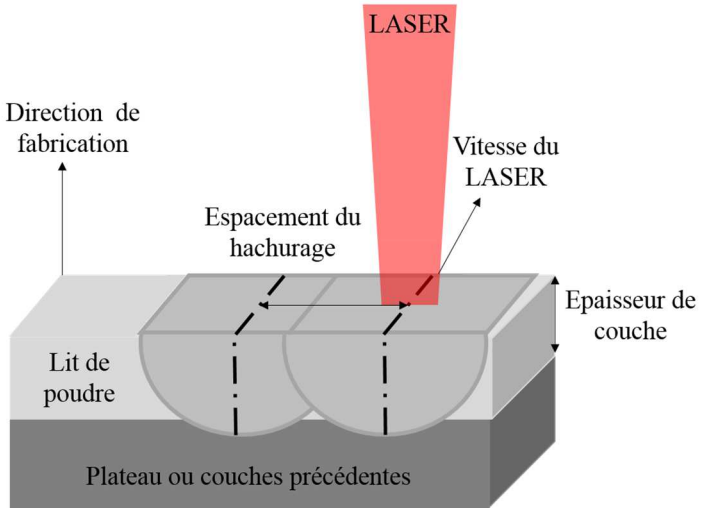


Figure 5 : Schéma illustrant les paramètres du procédé de fabrication additive utilisé lors de cette étude

II.2.3.b. Propriétés des poudres métalliques

Le matériau de base nécessaire à la fabrication de pièces métalliques est une poudre métallique dont les propriétés doivent être maîtrisées [14]. Il faut en effet que la composition chimique de cette dernière soit contrôlée afin d'obtenir une pièce d'un alliage donné. La composition chimique de la poudre peut influencer la température de fusion, les propriétés mécaniques des pièces fabriquées, leur soudabilité, leur conductivité thermique.

Certains défauts de surfaces peuvent être rencontrés lors de l'utilisation de poudres non sphériques. En effet, cette forme permet d'uniformiser le lit de poudre et facilite également la fusion des particules [15]. Il est donc nécessaire de contrôler la qualité des poudres pour éviter les particules de formes irrégulières ou creuses ou bien les satellites (petits grains de poudres « collés » sur des grains plus gros).

La taille et la distribution des particules peuvent modifier certaines caractéristiques finales des pièces, comme leur rugosité de surface ou leur porosité, mais également nécessiter

l'adaptation des conditions de fabrication puisque la densité du lit de poudre peut varier [16].

II.2.3.c. Avantages et inconvénients de la technique

Les avantages de ce procédé sont nombreux. Il permet la fabrication de pièces de géométries complexes, la diminution des coûts de production, la réduction des délais de fabrication et il est utilisable avec un grand nombre de matières premières, y compris des métaux réfractaires (fer, acier inoxydable, nickel, titane, métaux nobles…). La fabrication de prototypes est alors facilitée, et il n'y a pas ou peu de perte de matière contrairement à l'usinage.

Il existe cependant des inconvénients à l'utilisation de ce procédé. Le premier concerne les dimensions des pièces pouvant être fabriquées. A l'heure actuelle, la taille des enceintes reste très restreinte : pour la technique de fusion laser sur lit de poudre entre 200*200*350mm et 245*245*360mm [13]. Il faut également noter que ce type de procédé de fabrication n'est utilisable que pour de petites séries, même si des développements sont en cours afin de l'adapter à de plus grosses productions.

Les pièces obtenues par fabrication additive avec fusion laser sur lit de poudre peuvent présenter des défauts métallurgiques qui peuvent affecter leurs propriétés mécaniques et leurs rugosités de surface [17]. La présence de particules infondues, de zones présentant des manques de fusion, de la délamination entre les couches fondues ainsi que des poches de gaz emprisonnées dans la pièce peut être observée [18–22] (Figure 6).

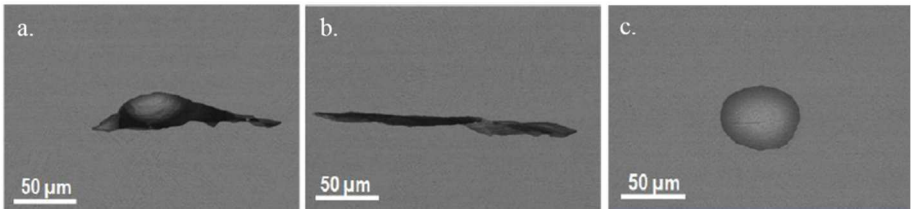


Figure 6 : Exemples de défauts rencontrés sur les pièces issues de Selective Laser Melting : (a) et (b) porosités induites par un manque de fusion entre deux couches de poudre et (c) gaz piégé [22].

Ainsi, l'un des principaux inconvénients réside dans la forte rugosité (Ra ~ 20 µm) des pièces ainsi fabriquées [23–25]. L'aspect de surface des pièces est en effet d'une qualité médiocre comparativement à celui obtenu lorsque les pièces sortent d'usinage, comme présenté sur la Figure 7. Les procédés types Selective Laser Melting peuvent être considérés comme des procédés de solidification rapide et les gradients de température génèrent des macro et microstructures complexes. La rugosité de surface en sortie de fabrication additive dépend de la taille, de la forme et de la composition des poudres utilisées [26] mais également des paramètres du procédé : type et puissance du laser, taille du spot, temps de fusion (vitesse de passage du laser), épaisseur de la couche, direction de fabrication (effet escalier sur les contours). Concernant les caractéristiques mécaniques des pièces après fabrication additive, les performances varient notamment en fonction des conditions

d'élaboration des pièces. Une porosité importante a un impact négatif sur la dureté des matériaux et également la résistance à la traction : Gong *et al.* [21] ont constaté qu'une diminution de la porosité de 5 % pouvait complétement modifier les courbes de traction. La question concernant l'effet de la direction de fabrication sur la résistance mécanique reste encore ouverte [27]. D'après certains auteurs [28], l'orientation utilisée lors de la fabrication des pièces influence l'élongation des pièces.

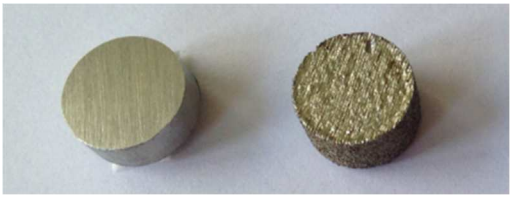


Figure 7 : Echantillons sorti d'usinage (gauche) et issu de fabrication additive (droite)

Les techniques actuelles ne permettent donc pas une utilisation directe des pièces de fabrication additive sans avoir recours à une étape de parachèvement qui est plus longue à mettre en œuvre que dans le cas d'un usinage et qui nécessite d'être adaptée dans le cas de l'électropolissage. Cette étape pourrait représenter un coût de fabrication à hauteur du tiers du coût global, comme mentionné lors des conclusions des journées A3TS en décembre 2017 (« Post fabrication additive : quels traitements de finition »).

II.2.4. Domaines d'applications

Ce procédé de fabrication est utilisé dans plusieurs secteurs d'activités comme illustré dans la Figure 8 : l'aéronautique, l'aérospatiale, l'automobile,… et on trouve en France de plus en plus d'applications dans les domaines médical et dentaire [29,30,23,31]. Il s'agit par exemple la fabrication d'implants orthopédiques [32] (prothèses de hanche) ou de prothèses dentaires personnalisées qui sont typiques des petites séries.

De grands groupes industriels tels que Airbus, Liebherr, et Safran s'orientent vers la fabrication additive afin de réaliser des pièces fonctionnelles de moteur d'avion et de fusée [33,34].

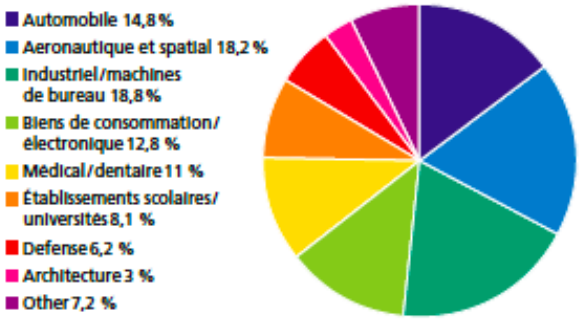


Figure 8 : Application de la fabrication additive par secteur industriel (A3DM Magazine Décembre 2017)

Cependant, les domaines d'application de la fabrication additive restent encore à découvrir et tendent à croitre quels que soient les secteurs. La Figure 9 donne quelques exemples de réalisations de la société BV Proto qui a fourni toutes les pièces de cette étude.

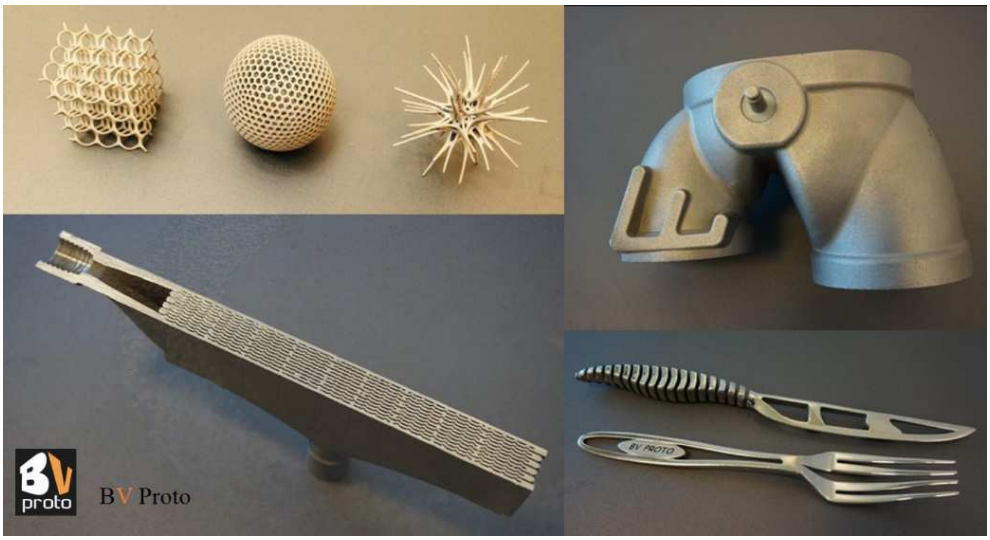


Figure 9 : Exemples de réalisation de BV Proto

II.3. Le parachèvement des pièces métalliques

Les traitements de finition des pièces métalliques peuvent être choisis afin d'améliorer leur apparence, adhésion, mouillabilité, robustesse, dureté, résistance à la corrosion, ternissement, résistance aux produits chimiques ou à l'usure. Ces traitements peuvent permettre l'élimination de matière, la modification des propriétés de surface, ou l'ajout d'un revêtement métallique ou organique.

II.3.1. Les techniques de finition des surfaces métalliques

Le domaine des traitements de surface regroupe l'ensemble les techniques de finition des pièces métalliques et non métalliques. Cinq grandes familles peuvent être distinguées:

- Préparation de surface par voie chimique, électrochimique ou mécanique
- Traitements par transformations structurales
- Traitements chimiques de diffusion
- Traitements de conversion
- Revêtements par voie humide ou voie sèche.

Les traitements sont choisis et réalisés en fonction des propriétés que l'on souhaite conférer à la pièce métallique. La Figure 10 présente une liste non exhaustive des procédés de finition.

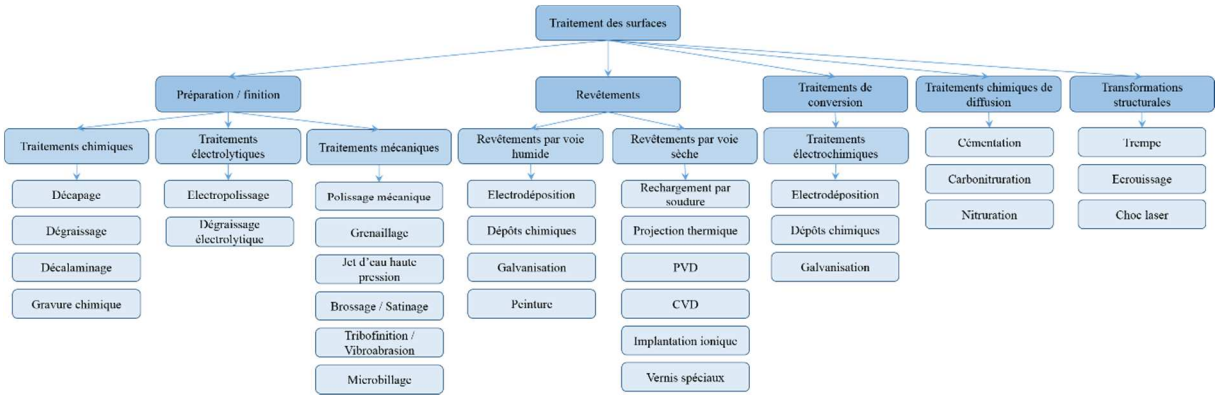


Figure 10 : Les procédés de finition des surfaces

II.3.2. Les traitements de finition dans l'industrie horlogère et de la finition soignée

Les techniques de parachèvement utilisées dans le domaine de l'industrie horlogère visent toutes à mettre en valeur l'aspect esthétique des montres en jouant sur la lumière. En effet, en fonction de la technique utilisée, il est possible d'obtenir une surface brillante qui réfléchira la lumière ou au contraire, une surface mate.

La finition de surface désirée est généralement obtenue par les techniques mécaniques suivantes (Figure 11 et Figure 12) :

- **Polissage mécanique au feutre :** c'est une technique de polissage manuel mécanique utilisant des disques en feutre de tailles différentes, recouverts de pâte abrasive. Il permet d'obtenir une surface peu rugueuse et brillante.
- **Sablage, grenaillage ou microbillage :** ces techniques consistent à bombarder la surface métallique avec un abrasif (sable ou billes métalliques ou billes de silice). La rugosité de la surface dépend de la nature et de la taille des abrasifs mais également de la vitesse de projection. La surface de la pièce obtenue est mate. Elle peut dans certains cas présenter une forte rugosité résiduelle, ou une modification des contraintes superficielles.
- **Brossage ou satinage :** ces techniques consistent à créer un ensemble de rayures fines et parallèles.
- **Tribofinition ou vibroabrasion :** elles permettent d'ébavurer ou de polir les pièces métalliques par l'intermédiaire de médias abrasifs introduits dans une enceinte mise en mouvement par rotation ou vibration. Les médias peuvent être en céramique, plastique, végétaux… De plus, les pièces creuses ou de grandes dimensions peuvent être traitées.

Figure 11 : Différents traitements mécaniques

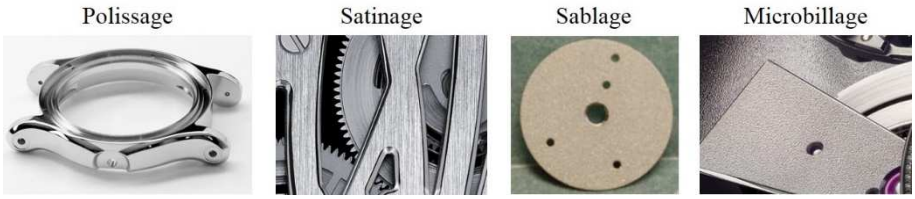


Figure 12 : Finitions de surfaces obtenues après traitement

Il existe également des procédés non-mécaniques de finition :

- **Polissage chimique :** cette technique repose sur la dissolution chimique du matériau à traiter. Elle convient à l'ensemble des géométries sous réserve d'assurer un renouvellement constant de l'électrolyte afin d'obtenir une finition uniforme.
- **Polissage électrolytique ou électropolissage :** cette technique consiste en une dissolution électrochimique de la pièce. C'est le procédé électrolytique inverse de la galvanoplastie, qui consiste à imposer un courant entre deux électrodes métalliques immergées dans un électrolyte concentré en acide. La pièce à traiter reliée au pôle + (anode) du générateur se dissout par l'intermédiaire de réactions d'oxydation. La formation d'une couche visqueuse en surface permet une attaque préférentielle du relief de la pièce ce qui conduit au nivelage de la surface. La surface apparaît plus brillante après électropolissage.
- **Revêtements lissants par voie humide :** cette technique consiste à recouvrir le substrat métallique d'une couche métallique d'épaisseur de l'ordre du micromètre afin de modifier l'aspect esthétique, fonctionnel ou la résistance à la corrosion d'une pièce. Cette technique repose sur des réactions d'oxydo-réduction. Deux électrodes métalliques sont immergées dans un électrolyte contenant les cations métalliques à déposer à la cathode. Il s'agit généralement de recouvrir les pièces d'une couche d'or, d'argent ou de rhodium, mais les métaux ou alliages déposés sont choisis en fonction de la zone d'application.
- **Revêtements Physical Vapor Deposition (PVD) :** cette appellation regroupe un ensemble de techniques de dépôts sous vide permettant de réaliser un dépôt métallique ou non (céramique) en couche mince. Un exemple en est le dépôt noir présent sur de nombreuses montres de luxe depuis les années 2000.

III. Utilisation du polissage électrolytique dans l'industrie

L'électropolissage est un procédé électrochimique découvert en 1912 par le gouvernement allemand. L'invention brevetée concernait l'électropolissage de l'argent dans un électrolyte cyanuré. Il faut ensuite attendre 1929 et les travaux du français P.A. Jacquet pour que cette technique se développe significativement [35]. Le procédé, purement expérimental à l'époque, a pour objet de concurrencer le polissage mécanique. Les mécanismes associés à ce phénomène ont par la suite fait l'objet de nombreuses investigations grâce au développement des techniques d'analyses de surface et des méthodes électrochimiques de caractérisation.

De manière synthétique, le procédé repose sur la dissolution anodique des aspérités de surface, en même temps qu'une fine épaisseur de métal, permettant de réduire la rugosité et d'augmenter la brillance.

III.1. Principe et mise en œuvre

Afin de réaliser un polissage électrolytique, un courant électrique est appliqué entre deux électrodes métalliques immergées dans un électrolyte (Figure 13) ; la pièce à traiter se trouve à l'anode (+).D'une part des réactions d'oxydation sont observées à l'anode (dont l'oxydation du métal qui conduit à sa dissolution partielle), et d'autre part des réactions de réduction à la cathode (dégagement de dihydrogène et réduction des ions métalliques présents en solution). La composition de l'électrolyte de polissage est adaptée en fonction du substrat à électropolir, et il n'existe pas d'électrolyte universel. En général, ce sont souvent des mélanges d'acides plus ou moins concentrés (donc visqueux) associés ou non à des inhibiteurs, des complexants ou des oxydants.

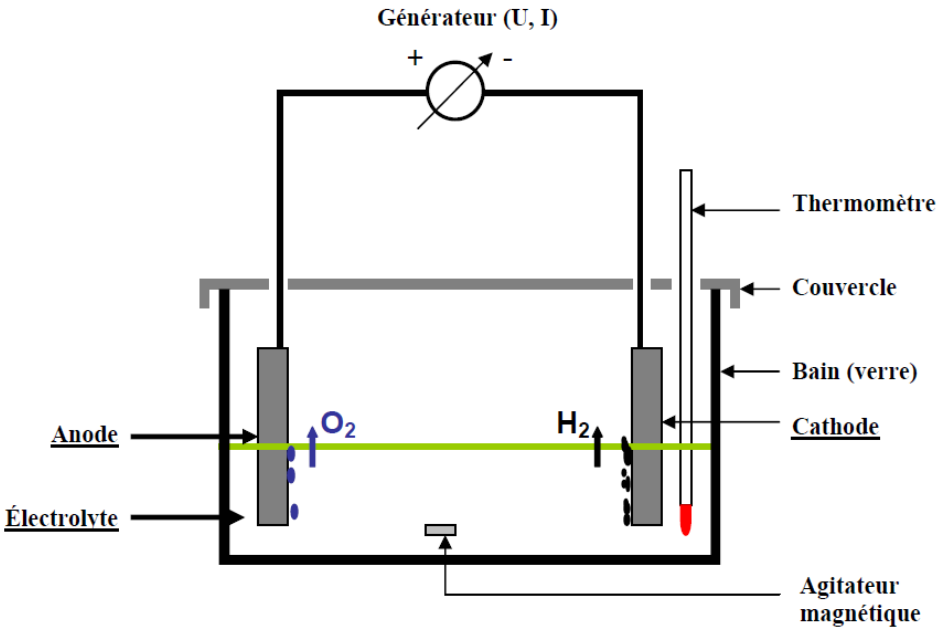


Figure 13 : Schéma d'une cellule d'électropolissage extraite de [36]

III.2. Principes électrochimiques

Le but est ici de détailler les principes électrochimiques sur lesquels repose le phénomène. L'allure des courbes intensité-potentiel obtenues dans le cadre de l'électropolissage sera présentée, puisque la connaissance de ces dernières est indispensable à l'analyse des mécanismes mis en jeu. Une revue des mécanismes proposés dans la littérature pour l'électropolissage sera proposée.

III.2.1. Allures des courbes électrochimiques

L'électropolissage fait intervenir des réactions électrochimiques qui entraînent des changements au niveau de l'anode (pièce à traiter). L'étude de la variation de courant en fonction du potentiel anodique peut être effectuée via le tracé de courbes intensité-potentiel.

La Figure 14 présente une courbe de polarisation stationnaire du cuivre en milieu acide phosphorique observée expérimentalement. L'allure générale reste souvent la même, mais elle dépend tout de même du système électrolyte-métal considéré.

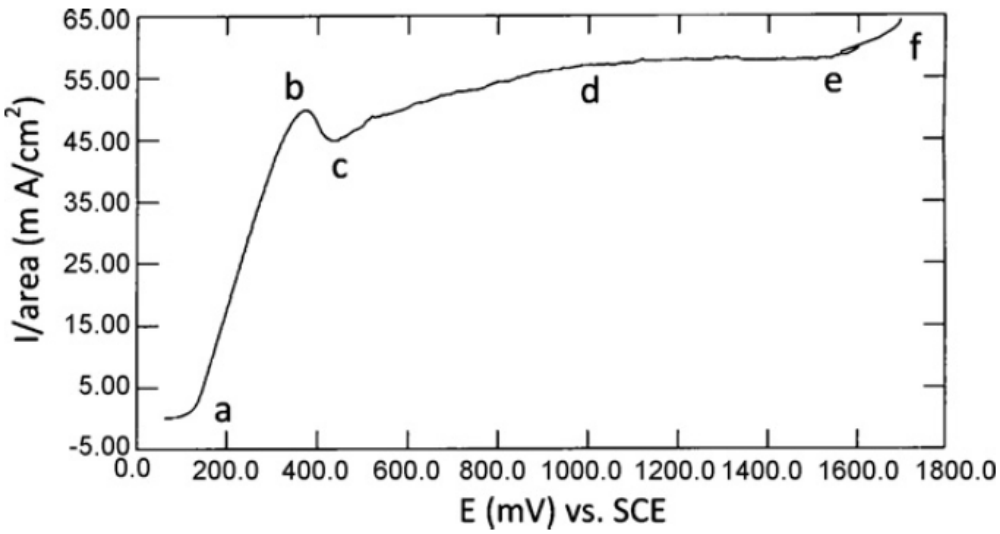


Figure 14 : Courbe de polarisation typique de l'électropolissage du cuivre en milieu phosphorique (extraite de [37])

Quatre zones sont distinguées sur les courbes :

- **Zone ab :** le courant augmente de façon proportionnelle avec le potentiel. Cela traduit une dissolution active du métal et cette étape est limitée par le transfert de charges. Les cations métalliques partent en solution sous forme d'ions hydratés ou de complexes. Dans ce cas, la dissolution anarchique du substrat peut conduire à une augmentation de la rugosité de surface.
- **Zone bc :** le courant diminue. C'est le début de la formation de la couche visqueuse en surface de l'électrode décrite par Jacquet [35,38]. La « résistance » induite par cette couche entraîne la diminution du courant.

- **Zone cde** : le courant reste constant lorsque le potentiel augmente. C'est le palier ou plateau d'électropolissage. Il y a compétition entre la dissolution de la surface et la formation de la couche visqueuse. Le métal est dissous de façon contrôlée ce qui permet l'obtention d'une surface lisse et brillante.
- **Zone ef :** le courant augmente à nouveau : c'est la zone d'oxydation du solvant. Un dégagement important d'oxygène apparaît à l'anode. Cette zone n'est pas recommandée pour l'électropolissage puisque les bulles formées peuvent entraîner la formation de piqûres ou de marques à la surface.
  L'allure *générale* des courbes intensité-potentiel obtenues dans le cadre de l'électropolissage signent clairement la présence d'un phénomène de diffusion qui joue un rôle important dans ce procédé.

III.2.2. Réactions chimiques mises en jeu

Dans le cas du cuivre dans l'acide phosphorique, les réactions électrochimiques suivantes sont considérées.

Dans la zone de dissolution active, au niveau de l'anode, le métal s'oxyde sous forme de Cu^+ et/ou Cu^{2+} :

$$Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$$
$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

Au niveau du pic de formation de la couche visqueuse, d'après Awad *et al.* [37] ou Kojima et Tobias [54], la surface se recouvre totalement d'un film d'oxydes entraînant une diminution de la densité de courant. Pour le cuivre, on peut avoir la combinaison de différentes réactions (localement) :

$$2Cu^+ + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+$$
$$Cu^{2+} + H_2O \rightarrow CuO + 2H^+$$
$$Cu_2O + H_2O \rightarrow 2CuO + 2H^+ + 2e^-$$

Pour les potentiels pris sur le plateau de polissage, un équilibre entre la formation de la couche et sa dissolution se forme. Ce phénomène conduit ensuite à l'obtention d'une surface lisse et brillante.

Il faut noter que la diminution de la concentration en solvant contribue également à la formation de la couche visqueuse. Ce point sera discuté de manière plus approfondie dans le paragraphe III.4 dédié aux mécanismes mis en jeu.

Après le plateau de courant, dans la zone d'oxydation du solvant (réaction suivante), la densité de courant augmente. La perte de matière est théoriquement plus importante que précédemment.

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

III.3. Mode d'action de l'électropolissage

III.3.1. Introduction

Le procédé d'électropolissage permet généralement d'obtenir une surface lisse et brillante. Or une surface est constituée d'une macro-rugosité correspondant à la forme de l'échantillon, c'est-à-dire aux vallées et aux pics qui forment la surface, et qui sont dus au mode de préparation ou d'élaboration de l'échantillon. La surface est également constituée d'une microrugosité qui correspond aux fines irrégularités présentes sur l'échantillon. C'est pourquoi pour obtenir une surface électropolie, il est nécessaire d'éliminer à la fois la microrugosité et la macrorugosité. On distingue donc en électropolissage le phénomène de nivelage (ou macro-smoothing) permettant d'enlever les grosses irrégularités du substrat et celui de brillantage (ou micro-smoothing) qui élimine les petites irrégularités [39–41] (Figure 15). Jacquet, Edwards, Elmore, puis Sautebin et Landolt [42–44] ont montré que le nivelage peut être obtenu, que la surface soit ou non brillante

Les études [45,46] réalisées lors de la dissolution de cuivre montrent que le nivelage est réalisé sous distribution primaire de courant (contrôle par la chute ohmique), secondaire (contrôle par des phénomènes de transfert de charges) et tertiaire (contrôle par le transfert de matière). Le brillantage est uniquement possible lorsque la dissolution est limitée par le transfert de matière et qu'une couche homogène recouvre la surface. Ce phénomène conduit à l'obtention d'une surface brillante uniforme grâce à une dissolution aléatoire des plans cristallins comme montré par Datta et Landolt [47–50]. La distinction entre le nivelage et le brillantage en se basant sur la « hauteur » des pics de la surface reste théorique puisque la microrugosité est toujours superposée à la macro-rugosité d'une pièce (Figure 15).

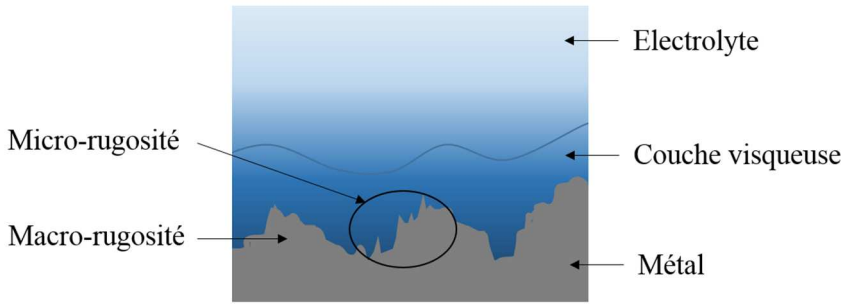


Figure 15 : Représentation schématique des macro et micro-rugosités

III.3.2. Le phénomène de nivelage

Lors de l'électropolissage, les produits de dissolution anodique réagissent avec les éléments de l'électrolyte et forment un film à la surface. D'après Jacquet [38], la présence de ce dernier permet d'expliquer le phénomène de lissage observé. En effet, l'épaisseur du film étant plus importante dans les vallées que sur les pics, il se créer des différences locales de densité de courant. Ces inégalités locales permettent d'expliquer la dissolution rapide des pics (puisque

l'épaisseur du film est la plus faible) par rapport aux vallées qui sont comblées par la couche visqueuse. Elmore [42,43] a modifié l'analyse faite par Jacquet puisque pour lui, c'est le gradient de concentration entre les pics et les vallées qui entraîne la dissolution rapide des pics.

III.3.3. Le phénomène de brillantage

Le phénomène de brillantage comme suggéré par Hoar et Mowat [51] résulte de l'absence d'attaque de la surface. Il est attribué à la présence sur l'anode d'un film mince et compact qui permet de supprimer l'influence des facteurs cristallographiques, de façon à ce que les atomes soient dissous aléatoirement de la surface (sans influence de leur position dans la structure cristalline). Si on prend l'exemple du cuivre avec un réseau cubique face centré, ce dernier se dissout plus rapidement suivant le plan (111) que le plan (100) laissant apparaître une pyramide tétragonale de côtés parallèles aux plans (111) [52]. C'est ce qui est observé dans la zone de dissolution active, mais lorsque la couche visqueuse est formée, ce mécanisme est absent.

La formation de ce film anodique a été étudiée par plusieurs auteurs. Les diverses études convergent vers une épaisseur de couche entre 6 et 12 nm [53-55] pour le cuivre en milieu acide phosphorique. Des mesures d'impédance électrochimique confirmant la présence d'un film d'oxydes en surface de l'anode ont été réalisées par Kojima et Tobias [56] et également Li *et al.* [57]. Récemment, Huo *et al.* [58] ont montré qu'un tel film était formé lors de l'électropolissage du cuivre dans un électrolyte contenant de l'HEDP (acide hydroxyéthylidène-diphosphonique). Selon Alanis et Schiffin [59] pour l'électropolissage du nickel en milieu sulfurique, il y a une superposition de deux couches différentes : une couche d'oxydes compacte est recouverte d'un film hydraté. Cette couche pourrait être formée par l'accumulation des cations métalliques en surface préalable à l'établissement de la couche visqueuse, et elle n'est pas sans rappeler les structures biphasées des films passifs. Pour Glarum et Marshall [60,61] le film peut être totalement déshydraté pour certains systèmes. Cette théorie du film biphasé a été confirmée par des mesures XPS et AES réalisées par Fang et Wu [62] : la couche visqueuse est soluble et participe au phénomène de brillantage. De plus, la surface finale ne présente pas de phosphore et elle n'est pas recouverte d'un film d'oxydes (autre que Cu_2O lié à l'oxydation du cuivre dans l'air). Il est donc suggéré que le film n'est pas adhérent.

III.3.4. Présence et composition du film visqueux

L'existence du film visqueux a été vérifiée de nombreuses fois par différents auteurs. Ce film est à la base des explications données pour le phénomène de nivelage et celui de brillantage puisqu'il permet d'expliquer la limitation du courant par le transfert de matière. C'est un film de composition complexe qui semble constitué de cations métalliques issus de la dissolution anodique, d'anions issus de l'électrolyte et d'eau. Néanmoins sa composition et sa structure restent mal connues étant donné qu'il est partiellement détruit lorsque l'anode n'est plus polarisée.

Hoar et Farthing [53] en 1952, ont utilisé des gouttes de mercure pour mettre en évidence la présence d'un film d'oxydes, hydroxydes ou de phosphates (dans le cas du cuivre dans l'acide

phosphorique) à la surface de l'électrode. Néanmoins, une étude de Rowland [63] a indiqué que les observations de Hoar et Farthing étaient erronées mais l'avancée des techniques d'analyse a permis de confirmer la présence d'un film de cuivre et de phosphate en surface de l'électrode [64]. Cette théorie a ensuite été appuyée par différents travaux [48,59,65–67] et plus récemment par les études de Mendez *et al.* [68] et de Rokicki et Hryniewicz [69].

Si diverses études menées sur l'électropolissage du cuivre en milieu acide phosphorique ont montré que la couche visqueuse est composée d'un phosphate de cuivre [54,55,60–62,70,71], la présence et le rôle de l'eau font quant à eux l'objet de divergences. Selon Petit [55] et Kojima et Tobias [70], la couche visqueuse résulte de la précipitation d'un phosphate de cuivre dû à une saturation du milieu et à un appauvrissement en eau alors que Novak *et al.* [54] ne confirment pas la précipitation du film, mais seulement un milieu concentré et visqueux. Pour Glarum et Marshall [60,61], de l'eau est présente au sein de la couche puisque le nombre d'anions n'est pas suffisant pour complexer l'ensemble des cations métalliques dissous. Pour autant, cette couche est extrêmement visqueuse et proche de la saturation.

III.4. Mécanismes de l'électropolissage

La première théorie, développée par Jacquet en 1936 [38], concerne la formation d'une couche visqueuse. En effet, l'observation de la surface d'anodes en cuivre lorsqu'elles sont polarisées, met en évidence la présence d'une couche. Cette dernière est formée par l'electrolyte enrichi par les produits de dissolution qui restent présents au voisinage de l'électrode. De plus, il a observé que la couche visqueuse n'épouse pas les irrégularités du substrat : l'épaisseur de cette dernière est plus importante au niveau des vallées par rapport aux pics. Ces inégalités d'épaisseurs créent un gradient de résistance électrique induisant une vitesse de dissolution plus importante au niveau des pics du substrat que dans les vallées. Mais ce modèle ne prend pas en compte le gradient de concentration en cations métalliques. En 1940, Elmore [42,43] complète la théorie de Jacquet en ajoutant le phénomène de diffusion pour comprendre le mécanisme de l'électropolissage. En effet, d'après Elmore, la couche visqueuse est formée car les cations métalliques ne diffusent pas assez rapidement jusqu'au cœur de l'électrolyte (Figure 16 I). Cela induit un gradient de concentration à la surface de l'électrode qui est proportionnel à la densité de courant anodique. Lorsque l'électropolissage est en cours (couche visqueuse formée, pas d'autres réactions que la dissolution anodique), les cations métalliques vont diffuser vers la solution plus rapidement au niveau des pics (gradient de concentration élevé) que vers les vallées, ce qui permet un lissage de la surface. Parallèlement aux théories qui lient le mécanisme d'électropolissage à la diffusion d'espèces acceptrices, Hoar *et al.* développent en 1950, une théorie basée sur la formation puis la dissolution d'un film compact d'oxydes [51,72]. Le polissage est obtenu par l'intermédiaire d'un fin film d'oxydes en surface de l'anode dont l'épaisseur reste constante puisqu'il est facilement dissous par l'acide contenu dans l'électrolyte. D'après cette théorie, les cations métalliques issus de la dissolution anodique participent à la formation d'une couche d'oxydes au lieu de partir directement en solution,

permettant ainsi le contrôle de la dissolution. Les cations métalliques entrent aléatoirement dans les sites vacants du réseau cristallin de la couche d'oxydes menant ainsi à un effet de brillantage de la surface. Le nivelage de la surface est quant à lui obtenu par l'intermédiaire de la couche visqueuse de Jacquet, cette dernière étant formée entre la couche d'oxydes et le cœur de l'électrolyte. Son épaisseur étant plus faible au niveau des pics de la surface, la dissolution est plus rapide sur ces aspérités que dans les vallées ce qui conduit à un lissage de la surface. Les travaux de Darmois *et al.* [73] confirment que le brillantage est obtenu grâce à une dissolution aléatoire de la pièce métallique. Un champ électrique est présent au voisinage de l'électrode et il est obtenu par l'intermédiaire des anions adsorbés à la surface en présence d'une couche anhydre. Cette théorie sera confirmée avec les travaux de Hoar et Farthing [53] en 1952 en utilisant des gouttes de mercure pour mettre en évidence la présence d'un film d'oxydes, hydroxydes ou de phosphates (dans le cas du cuivre dans l'acide phosphorique). Datta *et al.* [74], Alanis *et al.* [75], Kuo et Landolt [66], Ponto *et al.* [76] ont ajouté un sel métallique dans la solution d'électropolissage lors de l'étude électrochimique (pour différents couples matériau/électrolyte) afin de mettre en évidence le contrôle de la réaction par la diffusion des cations métalliques. Or ce raisonnement n'est pas suffisant puisque l'ajout de cations métalliques modifie les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte. Cette théorie impliquant la diffusion des cations métalliques comme étape limitante est la première hypothèse.

Dans la seconde hypothèse, la réaction est limitée par la diffusion d'un accepteur de cations métalliques. En 1953, Edwards [77,78] rejette la théorie d'Elmore en poursuivant les travaux sur l'électropolissage du cuivre en milieu acide phosphorique. Pour lui, le plateau présent sur la courbe intensité-potentiel correspond à la diffusion d'une espèce « acceptrice » présente dans l'électrolyte telle que les anions (dans le cas de l'acide phosphorique : $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}) ou l'eau. Cette espèce acceptrice permettrait de complexer les cations métalliques et ainsi influencer la vitesse de dissolution du métal. La dissolution homogène du substrat s'explique toujours par le fait que la couche visqueuse ainsi formée est plus fine au niveau des pics de la surface. Cette théorie sera appuyée par les travaux de Wagner [79] puis plus tard par d'autres auteurs [39,60,80–84]. Les travaux de Diard *et al.* [85] ont confirmé que le mécanisme de dissolution est contrôlé par le transfert de matière d'une espèce dite acceptrice consommée à l'anode par une réaction chimique. Ces espèces peuvent être les anions ou encore les molécules d'eau. Tian *et al.* ont exposé que lors de l'électropolissage de niobium dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique (1:9 HF/H_2SO_4), le mécanisme est limité par un anion accepteur (F^-) (Figure 16.II). Plus récemment, les travaux de Du *et al.* [86,87] en 2004, ont montré que dans le cas du cuivre en milieu phosphorique, un film d'oxydes n'est pas formé en surface et que l'eau est l'espèce acceptrice (Figure 16.III). Récemment, avec le développement des techniques de caractérisation, d'autres auteurs soutiennent également la théorie développée par Edwards avec différents couples matériaux/électrolytes [88–90]. Les travaux de Saas [91] concernant l'électropolissage d'aciers inoxydables ont démontré que le mécanisme limitant est la diffusion de l'eau.

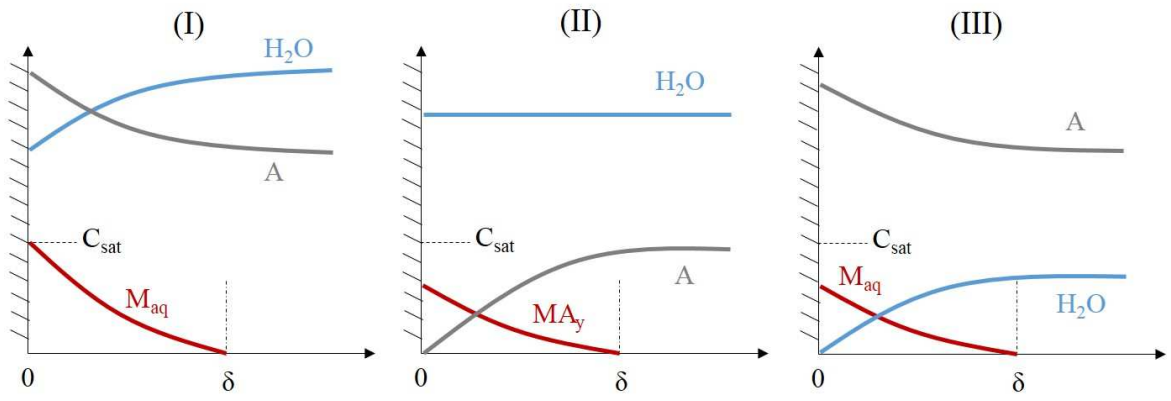


Figure 16 : Représentation schématique des mécanismes pouvant être impliqués lors de l'électropolissage selon Landolt [92] ou M_{aq} : représente les cations métalliques issus de la dissolution, A est une espèce acceptrice, et MA_y est un complexe contenant le cation métallique.

Plus récemment, d'autres théories ont été suggérées par Yuzhakov *et al.* [93] et Lee *et al.* [94] concernant la limitation du mécanisme par l'adsorption préférentielle de molécules de « masquage » notamment lors de l'utilisation d'additifs pendant l'électropolissage.

Les mécanismes donnés pour l'électropolissage diffèrent légèrement, mais dans tous les cas les observations réalisées peuvent converger et dépendre les unes des autres. En effet, dans le cas d'un mécanisme limité par la diffusion de l'eau, la couche visqueuse présente un gradient de solvatation. La résistance à l'interface métal-couche visqueuse est supérieure à celle de l'interface couche visqueuse-électrolyte : la cinétique de dissolution des pic est donc supérieure à celle des vallées. De plus si l'apport d'eau à l'interface est insuffisant pour solvater les cations, alors la limite de solubilité peut être atteinte et entraîner la précipitation d'un sel. Or ce phénomène a été utilisé pour expliquer que la réaction est limitée par la diffusion des cations métalliques. Il est donc difficile de démêler les causes des phénomènes observés lors de l'électropolissage.

Malgré le nombre important de publications portant sur ce sujet, la ou les espèces limitantes restent à ce jour mal connues (cations, anions accepteurs, eau). En effet, la nature des électrolytes (acides concentrés et visqueux) ne facilite pas les études mécanistiques et il est très difficile de modifier un paramètre sans entraîner une multitude de variations.

III.5. Paramètres contrôlant l'électropolissage

Les paramètres optimisables lors de la mise en œuvre d'un procédé d'électropolissage sont nombreux et généralement dépendants les uns des autres. Les conditions expérimentales sont généralement fixées empiriquement puisque leur optimisation est souvent longue, délicate et coûteuse. Pour la plupart des couples matériau/électrolyte, il est possible de jouer sur les paramètres suivants :

- **Nature de l'électrolyte utilisé.** Il existe une multitude de formulations possibles, qui seront discutées ultérieurement.

- **Température de travail.** A haute température, la résistance d'un électrolyte décroit. La densité de courant augmente avec la température à potentiel constant. Il est donc intéressant de travailler en chauffant l'électrolyte. Toutefois, la viscosité de l'électrolyte diminue avec l'augmentation de la température, il peut donc être délicat de maintenir la couche visqueuse sur l'anode. Un chauffage excessif peut également entraîner une attaque chimique du substrat : il est donc nécessaire de trouver une température adaptée au traitement d'un couple métal/électrolyte.
- **Agitation de la solution.** C'est un paramètre clé puisqu'il faut qu'elle soit suffisante pour assurer le renouvellement de l'électrolyte gêné par l'accumulation des produits de dissolution tout en ne détruisant pas la couche visqueuse. Il faut donc trouver l'agitation idéale, soit en faisant osciller ou tourner l'anode, soit en agitant la solution.
- **Durée et vitesse de dissolution.** Ces paramètres sont fortement dépendants des autres. La durée du traitement est généralement de l'ordre de quelques minutes mais l'évolution de la rugosité de surface lors de l'électropolissage ne suit pas une loi linéaire [95]. Ce paramètre doit être défini en fonction de l'état initial de la pièce et de l'état final désiré tout en étant en adéquation avec une mise en œuvre industrielle.
- **Dimensions de la cuve et des électrodes.** La distance entre les électrodes est un paramètre crucial, puisqu'elle doit être suffisamment grande pour que le dégagement de la cathode ne perturbe pas la réaction sans pour autant empêcher le transfert des espèces électroactives [95,96].

III.6. Avantages et inconvénients du polissage électrolytique

Le principal avantage de cette technique réside dans le fait que le polissage électrolytique permet d'obtenir des surfaces brillantes sur des pièces de géométrie complexe. Elle permet d'augmenter la qualité des surfaces pour des industries particulières (pharmaceutique, alimentaire,..), d'éliminer la couche perturbée par le polissage mécanique et ce, pour un coût raisonnable. Contrairement aux traitements mécaniques, la surface obtenue est exempte de rayures en surface et elle possède une meilleure résistance à la corrosion. De plus, ce traitement permet de décontaminer des surfaces métalliques notamment dans le domaine nucléaire.

L'électropolissage présente certaines limitations qui ne permettent pas de remplacer l'ensemble des traitements mécaniques. Par exemple :

- La rugosité ne peut être réduite à 0 même si ce traitement peut permettre une réduction de cette dernière.
- La préparation de surface avant électropolissage est très importante puisque la présence de graisses empêche la dissolution uniforme du métal.
- Les structures à plusieurs phases peuvent être difficiles à électropolir de par la différence de potentiel électrochimique de dissolution existant entre les phases de composition et de structure différentes (dealloying).

- Les dimensions des pièces après traitement sont modifiées et peuvent générer des problèmes lors de l'assemblage puisqu'il n'est pas toujours facile d'avoir un contrôle rigoureux de ces modifications dimensionnelles.
- Il n'existe pas de traitement universel ; il est donc nécessaire (surtout dans le cas d'un procédé industriel) de définir les conditions expérimentales optimales en fonction du substrat, de la géométrie des pièces, des électrolytes,… (importance du temps de recherche)
- Les inclusions non métalliques ne peuvent pas être éliminées par ce traitement et donc elles peuvent augmenter la rugosité finale des pièces.

En outre, il est impératif d'intégrer des considérations économiques lors de l'étude en fonction des conditions initiales et du résultat désiré.

III.7. Choix des électrolytes

L'électropolissage peut être appliqué à de nombreux métaux et leurs alliages, mais seuls les plus communs sont présentés dans cette partie.

La principale fonction de l'électrolyte utilisé lors de l'électropolissage est de conduire le courant, mais également de dissoudre les particules, aspérités et produits de corrosion en surface. Pour mettre en œuvre ce procédé, des mélanges de produits organiques, inorganiques, ou des deux sont utilisés [97–101].

Un électrolyte adapté à l'électropolissage doit contenir un ou des composés permettant :

- d'oxyder la surface métallique et notamment le film passif lorsqu'il y en a un. Il s'agit par exemple de l'acide nitrique ou l'acide perchlorique.
- de dépassiver et d'empêcher la formation et le développement (stabilité et épaisseur) d'un film d'oxyde en surface ; c'est souvent le rôle de l'acide sulfurique.
- un agent viscosant permettant d'aider à la création de la couche visqueuse, tel que la glycérine ou encore l'acide acétique à faible température.

De nombreux électrolytes contiennent de l'acide phosphorique puisque ce dernier répond aux 3 critères précédents notamment dans le cas du cuivre [102]. En effet, pour les autres matériaux tel que les aciers, il est nécessaire d'ajouter un agent dépassivant comme l'acide sulfurique. Par ailleurs dans d'autres cas, une élévation de la température de travail permet de pallier l'absence d'un composé dépassivant. Les solutions préparées à l'aide d'acide perchlorique et de méthanol sont également couramment utilisées puisqu'elles satisfont les trois critères (l'acide perchlorique étant l'oxydant et le méthanol agissant comme dépassivant et agent viscosant). Par ailleurs, il a été montré que l'acide sulfurique seul n'était pas suffisant pour conduire à l'électropolissage d'aciers [103]. Le Tableau 1 reporte quelques formulations fréquemment trouvées dans la littérature pour différents matériaux [104].

Tableau 1 : Exemples de solutions d'électropolissage trouvées dans la littérature

Matériaux	Electrolytes
Aluminium	$HClO_4$ + $C_4H_6O_3$▪ (ou $C_2H_4O_2$) – Bain Jacquet [105]
	H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2CrO_4 [105]
Cuivre et alliages	H_3PO_4 + H_2O [35,104,106]
	H_2O + H_2CrO_4 + $Na_2Cr_2O_7$ + CH_3COOH + H_2SO_4 – R.W. Manuel [97]
	$Na_5P_3O_{10}$* + H_3BO_3 – H.J. Wiesner [97]
	$(NH_4)_3PO_4$ + $C_6H_8O_7$♦ + K_3PO_4 + H_2O – S.B. Emery [97]
	$C_2H_2O_4$★ + H_2O [100]
	$C_6H_8O_7$♦ + H_2O_2 + $KHNO_3$ [99]
Nickel et alliages	H_2SO_4 [59,105]
	H_2SO_4 + CH_3OH [106]
	H_2SO_4 + H_2CrO_4 + H_2O [97]
	H_2SO_4 + $C_3H_8O_3$● + H_2O [97]
	$NiSO_4$ + $(NH_4)_2SO_4$ + KCl + H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O [97]
	H_2SO_4 + H_2CrO_4 + $C_3H_8O_3$● [107]
	$C_3H_6O_3$❖ + H_3PO_4 + H_2SO_4 [97]
	H_3PO_4 + H_2SO_4 [97]
Aciers inoxydables	H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O [108]
	H_3PO_4 + $C_3H_8O_3$● – H. Uhlig [97]
	$C_6H_8O_7$♦ + H_2SO_4 + ROH [97]
	H_3PO_4 + H_2SO_4 + additifs [109]
	$C_3H_6O_3$❖ + H_3PO_4 + H_2SO_4 – Weisberg et Levin [97]
	$H_4P_2O_7$ + C_2H_6O (sans eau) – R. Delaplace et C. Bechard [97]
	H_3PO_4 + H_2CrO_4 – C. Faust [97]
	H_2SO_4 + $C_2H_4O_3$☾ – J. Kreml [97]
	H_3PO_4 + H_2SO_4 + $C_3H_8O_3$● (ou C_3H_8O○ ou H_2CrO_4) [40]

*▪ Anhydride acétique, * Triphosphates de sodium, ♦ Acide citrique, ★ Acide oxalique, ● Glycérine, □ Tartrate de sodium, ◊ Glycol, ❖ Acide lactique, ☾ Acide glycolique, ○ Isopropanol.*

Cette liste repend plusieurs formulations qui contiennent des composés dont l'utilisation est strictement réglementée, voire soumise à autorisation comme c'est le cas pour l'acide chromique. C'est pour cette raison que de nombreuses études récentes visent à faire évoluer les électrolytes vers des compositions plus respectueuses de l'environnement, mais également moins dangereuses lors de leur manipulation par les opérateurs.

III.8. Applications de l'électropolissage

Les surfaces électropolies peuvent être utilisées pour leur aspect décoratif comme pour des applications techniques et fonctionnelles. L'utilisation de l'électropolissage peut être retrouvée dans les secteurs suivants :

- **Secteurs médical et pharmaceutique :** il est utilisé essentiellement sur des aciers inoxydables pour le post-traitement d'instruments chirurgicaux stériles, d'aiguilles, d'implants, de cuve de stockage pour les médicaments ou pour l'eau [110,111]. En effet, les applications bio-médicales nécessitent de travailler avec des surfaces de très faibles rugosités (10 nm-100 nm), de façon à réduire les risques de prolifération bactérienne et faciliter le nettoyage et la stérilisation des pièces sans qu'elles ne se corrodent.
- **Secteur automobile :** le procédé d'électropolissage y est utilisé pour améliorer l'aspect esthétique des pièces tout en augmentant la résistance à la corrosion. Les pièces typiquement traitées sont les radiateurs ou les tuyaux.
- **Secteur alimentaire :** ce secteur nécessite l'utilisation de surfaces propres qui empêchent l'adhérence des produits fabriqués et donc le développement d'éventuelles bactéries. L'électropolissage est donc couramment utilisé pour le traitement des cuves de stockage des liquides acides (sodas, jus d'orange…) et pour la vaisselle (casseroles, bac de préparation,...).
- **Domaine du nucléaire et applications sous vide :** l'electropolissage conduit à l'obtention de surfaces lisses qui permettent de diminuer le temps de pompage lors de la mise sous vide d'une enceinte. Ce procédé est également utilisé pour la décontamination de surfaces métalliques dans le but d'éliminer ou de diminuer la quantité de radioéléments indésirables [112].
- **Secteur de l'art :** l'électropolissage peut être utilisé pour les sculptures métalliques. Ce procédé permet d'obtenir des surfaces lisses et résistantes à la corrosion tout en offrant une grande flexibilité dans les formes géométriques traitées, et cela à un coût bien inférieur à celui d'un polissage mécanique manuel.
- **Autres applications :** ce procédé est également utilisé afin de préparer des échantillons en vue d'en révéler la structure pour l'observation en métallurgie. On le trouve par exemple lors d'analyses EBSD (Electron BackScatter Diffraction) pour révéler la nature cristallographique de certains métaux ou alliages.
- **Secteurs de l'horlogerie et du luxe :** l'électropolissage est utilisé pour les mouvements, les fermoirs ou encore les boitiers et cadrans de montres.

IV. Conclusion

L'émergence de nouvelles méthodes de production de pièces métalliques permettant la fabrication de pièces couche par couche par apport de matière (fabrication additive) aboutit à l'obtention de géométries beaucoup plus complexes que celles réalisées par les techniques d'usinage conventionnelles. Les pièces obtenues présentent cependant un état de surface qui rend nécessaire une étape de parachèvement. Parmi les techniques de parachèvement envisageables, la voie électrochimique semble très prometteuse.

L'électropolissage est un procédé de dissolution anodique permettant de diminuer la rugosité de surface et d'en augmenter la brillance. Il peut être appliqué à de nombreux métaux et alliages sous réserve d'adapter la composition de l'électrolyte puisque le phénomène de polissage n'intervient que pour certains couples matériau/électrolyte. Ce type de traitement est utilisé dans de nombreux domaines industriels aussi bien pour des pièces de petites ou grandes dimensions. Néanmoins, malgré tous les essais et études réalisés, il reste encore des incertitudes liées au mécanisme d'électropolissage mais également à l'application du procédé notamment pour des éléments issus de fabrication additive.

Références bibliographiques

[1] C.P. Thornton, Of brass and bronze in prehistoric Southwest Asia, Archetype Books, S. La Niece, D. Hook, P.T. Craddock, Londres, 2007.

[2] D. Bourgarit, N. Thomas, Le laiton produit en masse au Moyen Âge, Journal of Metal. 62 (2010).

[3] P. García, S. Rivera, M. Palacios, J. Belzunce, Comparative study of the parameters influencing the machinability of leaded brasses, Pap. Present. 26th Meet. Span. Fract. Group Santander Spain March 2009. 17 (2010) 771–776.

[4] E.M. Trent, Metal cutting and the tribology of seizure: III temperatures in metal cutting, Wear. 128 (1988) 65–81.

[5] G. Effenberg, S. Ilyenko, eds., Cu-Mn-Zn (Copper-Manganese-Zinc), Non-Ferr. Met. Syst. Part 2 Sel. Copp. Syst., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007: pp. 346–357.

[6] M.A. Taha, N.A. E-Mahallawy, T.M. Mousa, R.M. Hamouda, A.F.A.G. Yousef, Microstructure and castability of lead-free silicon brass alloys, Mater. Werkst. 43 (2012) 699–704.

[7] F. Schultheiss, D. Johansson, V. Bushlya, J. Zhou, K. Nilsson, J.-E. Ståhl, Comparative study on the machinability of lead-free brass, J. Clean. Prod. 149 (2017) 366–377.

[8] F. Gradoux, Aciers et laitons n'ont pas dit leurs derniers mots, Watch Around. (2008) 40.

[9] J.C. André, A. Le Mehauté, O. De Witte, Device for producing a model of an industrial part., FR2567668(A1), 1984.

[10] D.I. Gibson, D.D.W. Rosen, D.B. Stucker, Development of Additive Manufacturing Technology, Addit. Manuf. Technol., Springer US, (2010) 36–58.

[11] G.N. Levy, R. Schindel, J.P. Kruth, Rapid Manufacturing and Rapid Tooling with Layer Manufacturing (Lm) Technologies, State Of The Art And Future Perspectives, CIRP Ann. - Manuf. Technol. 52 (2003) 589–609.

[12] D.. Pham, R.. Gault, A comparison of rapid prototyping technologies, Int. J. Mach. Tools Manuf. 38 (1998) 1257–1287.

[13] W.E. Frazier, Metal Additive Manufacturing: A Review, J. Mater. Eng. Perform. 23 (2014) 1917–1928.

[14] N.T. Aboulkhair, I. Maskery, I. Ashcroft, C. Tuck, N.M. Everitt, The role of powder properties on the processability of Aluminium alloys in selective laser melting, Lasers Manuf. Conf. 2015, Munich, 2015.

[15] R. Li, Y. Shi, Z. Wang, L. Wang, J. Liu, W. Jiang, Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 4350–4356.

[16] M. Schmidt, M. Merklein, D. Bourell, D. Dimitrov, T. Hausotte, K. Wegener, L. Overmeyer, F. Vollertsen, G.N. Levy, Laser based additive manufacturing in industry and academia, CIRP Ann. - Manuf. Technol. 66 (2017).

[17] S. Gorsse, C. Hutchinson, M. Gouné, R. Banerjee, Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys, Sci. Technol. Adv. Mater. 18 (2017) 584–610.

[18] S. Das, Physical aspects of process control in selective laser sintering of metals, Adv. Eng. Mater. 5 (2003) 701–711.

[19] M. Seifi, A. Salem, J. Beuth, O. Harrysson, J.J. Lewandowski, Overview of Materials Qualification Needs for Metal Additive Manufacturing, JOM. 68 (2016) 747–764.

[20] H. Attar, M. Calin, L.C. Zhang, S. Scudino, J. Eckert, Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of commercially pure titanium, Mater. Sci. Eng. A. 593 (2014) 170–177.

[21] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, T. Starr, B. Stucker, Analysis of defect generation in Ti–6Al–4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes, Inaug. Issue. 1–4 (2014) 87–98.

[22] H.P. Tang, M. Qian, N. Liu, X.Z. Zhang, G.Y. Yang, J. Wang, Effect of powder reuse times on additive manufacturing of Ti-6Al-4V by selective electron beam melting, Jom. 67 (2015) 555–563.

[23] G. Pyka, G. Kerckhofs, I. Papantoniou, M. Speirs, J. Schrooten, M. Wevers, Surface Roughness and Morphology Customization of Additive Manufactured Open Porous Ti6Al4V Structures, Materials. 6 (2013) 4737–4757.

[24] M.M. Francois, A. Sun, W.E. King, N.J. Henson, D. Tourret, C.A. Bronkhorst, N.N. Carlson, C.K. Newman, T. Haut, J. Bakosi, J.W. Gibbs, V. Livescu, S.A. Vander Wiel, A.J. Clarke, M.W. Schraad, T. Blacker, H. Lim, T. Rodgers, S. Owen, F. Abdeljawad, J. Madison, A.T. Anderson, J.-L. Fattebert, R.M. Ferencz, N.E. Hodge, S.A. Khairallah, O. Walton, Modeling of additive manufacturing processes for metals: Challenges and opportunities, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 21 (2017) 198–206.

[25] A. Townsend, N. Senin, L. Blunt, R.K. Leach, J.S. Taylor, Surface texture metrology for metal additive manufacturing: a review, Precis. Eng. 46 (2016) 34–47.

[26] J.H. Tan, W.L.E. Wong, K.W. Dalgarno, An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process, Addit. Manuf. 18 (2017) 228–255.

[27] I. Yadroitsev, M. Pavlov, P. Bertrand, I. Smurov, Mechanical properties of samples fabricated by selective laser melting, 14èmes Assises Européennes du Prototypage & Fabrication Rapide, Paris, (2009).

[28] C. Qiu, N.J.E. Adkins, M.M. Attallah, Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of HIPed laser-melted Ti–6Al–4V, Mater. Sci. Eng. A. 578 (2013) 230–239.

[29] B. Vandenbroucke, J. Kruth, Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts, Rapid Prototyp. J. 13 (2007) 196–203.

[30] G. Pyka, A. Burakowski, G. Kerckhofs, M. Moesen, S. Van Bael, J. Schrooten, M. Wevers, Surface modification of Ti6Al4V open porous structures produced by additive manufacturing. Advanced Engineering Materials, 14(6), (2012) 363-370.

[31] Q. Zhang, J. Chen, P. Guo, H. Tan, X. Lin, W. Huang, Texture and microstructure characterization in laser additive manufactured Ti–6Al–2Zr–2Sn–3Mo–1.5Cr–2Nb titanium alloy, Mater. Des. 88 (2015) 550–557.

[32] M. Cronskär, M. Bäckström, L-E. Rännar, Production of customized hip stem prostheses – a comparison between conventional machining and electron beam melting (EBM), Rapid Prototyp. J. 19 (2013) 365–372.

[33] Congrès A3TS Post-Fabrication Additive : Quels traitements de finition ?, Sévenans France (2015).

[34] A. Gasser, G. Backes, I. Kelbassa, A. Weisheit, K. Wissenbach, Laser Additive Manufacturing: Laser Metal Deposition (LMD) and Selective Laser Melting (SLM) in Turbo-Engine Applications, Laser Tech. J. 7 (2010) 58–63.

[35] P.A. Jacquet, Electrolytic Method for obtaining Bright Copper Surfaces, Nature. 135 (1935) 1076.

[36] M. Haïdopoulos, Étude Expérimentale D'optimisation De Procédés De Modifications De Surface De L'acier Inoxydable 316 Pour Application Aux Dispositifs Endovasculaires, Thèse - Université Laval, (2005).

[37] A.M. Awad, N.A.A. Ghany, T.M. Dahy, Removal of tarnishing and roughness of copper surface by electropolishing treatment, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 4370–4375.

[38] P. Jacquet, Sur le mécanisme du polissage électrolytique du cuivre, Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci. 202 (1936) 402.

[39] M. Matlosz, Modeling of impedance mechanisms in electropolishing, Electrochimica Acta. 40 (1995) 393–401.

[40] S. Mohan, D. Kanagaraj, R. Sindhuja, S. Vijayalakshmi, N.G. Renganathan, Electropolishing of stainless steel - A review, Trans. Inst. Met. Finish. 79 (2001) 140–142.

[41] T. Hryniewicz, Concept of microsmoothing in the electropolishing process, Surf. Coat. Technol. 64 (1994) 75–80.

[42] W.C. Elmore, Electrolytic Polishing, J. Appl. Phys. 10 (1939).

[43] W.C. Elmore, Electrolytic Polishing. II, J. Appl. Phys. 11 (1940).

[44] R. Sautebin, D. Landolt, Anodic leveling under secondary and tertiary current distribution conditions.pdf, J Electrochem Soc. 129 (1982) 946.

[45] R. Sautebin, H. Froidevaux, D. Landolt, Theoretical and Experimental Modeling of Surface Leveling in ECM under Primary Current Distribution Conditions, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1096–1100.

[46] C. Clerc, D. Landolt, On the theory of anodic levelling: FEM simulation of the influence of profile shape and cell geometry, Electrochimica Acta. 29 (1984) 787–795.

[47] M. Datta, D. Landolt, Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication, Electrochimica Acta. 45 (2000) 2535–2558.

[48] M. Datta, D. Landolt, Surface Brightening during High Rate Nickel Dissolution in Nitrate Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1466–1472.

[49] M. Datta, D. Landolt, On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes—I. Chloride solutions, Electrochimica Acta. 25 (1980) 1255.

[50] M. Datta, D. Landolt, On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes—II. Chlorate and nitrate solutions, Electrochimica Acta. 25 (1980) 1263–1271.

[51] T.P. Hoar, J.A.S. Mowat, Mechanism of electropolishing, Nature. 165 (1950) 64–65.

[52] D. Landolt, R.H. Muller, C.W. Tobias, Crystallographic Factors in High-Rate Anodic Dissolution of Copper, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 36–40.

[53] T.P. Hoar, T.W. Farthing, Solid films on electropolishing anodes, Nature. 169 (1952) 324.

[54] M. Novak, A.K.N. Reddy, H. Wroblowa, An Ellipsometric Study of Surface Films on Copper Electrodes Undergoing Electropolishing, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 733–737.

[55] M.C. Petit, Etude des phénomènes aux électrodes au cours du polissage anodique du cuivre dans l'acide phosphorique, Electrochimica Acta. 8 (1963) 217–226.

[56] K. Kojima, C.W. Tobias, Interpretation of the Impedance Properties of the Anode-Surface Film in the Electropolishing of Copper in Phosphoric Acid, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1202–1205.

[57] D. Li, N. Li, G. Xia, Z. Zheng, J. Wang, N. Xiao, W. Zhai, G. Wu, An in-situ study of copper electropolishing in phosphoric acid solution, Int J Electrochem Sci. 8 (2013) 1041–1046.

[58] J. Huo, R. Solanki, J. Mcandrew, Study of anodic layers and their effects on electropolishing of bulk and electroplated films of copper, J Appl Electrochem. 34 (2004) 305–314.

[59] I.L. Alanis, D.J. Schifrin, The influence of mass transfer on the mechanism of electropolishing of nickel in aqueous sulphuric acid, Electrochimica Acta. 27 (1982) 837.

[60] S.H. Glarum, J.H. Marshall, The anodic dissolution of copper into phosphoric acid: I . Voltammetric and oscillatory behavior, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2872–2878.

[61] S.H. Glarum, J.H. Marshall, The anodic dissolution of copper into phosphoric acid: II . Impedance behavior, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2878–2885.

[62] J.L. Fang, N.J. Wu, XPS and AES studies of the composition of the viscous liquid film in the electropolishing of copper, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 231–234.

[63] P.R. Rowland, Mechanism of electropolishing, Nature. 171 (1953) 931–931.

[64] E.C. Williams, M.A. Barrett, The nature of the film formed on copper during electropolishing, J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 363–366.

[65] H.-H. Strehblow, J. Wenners, Investigation of the processes on iron and nickel electrodes at high corrosion current densities in solutions of high chloride content, Electrochimica Acta. 22 (1977) 421–427.

[66] H.C. Kuo, D. Landolt, Rotating disc electrode study of anodic dissolution or iron in concentrated chloride media, Electrochimica Acta. 20 (1975) 393–399.

[67] S.S. Iskander, I.A.S. Mansour, G.H. Sedahmed, Electropolishing of brass alloys in phosphoric acid, Surf. Technol. 10 (1980) 357–361.

[68] J. Mendez, R. Akolkar, T. Andryushchenko, U. Landau, A mechanistic model for copper electropolishing in phosphoric acid, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) D27-DD34.

[69] R. Rokicki, T. Hryniewicz, Enhanced oxidation dissolution theory of electropolishing, Inst. Met. Finish. 90 (2012) 188–196.

[70] K. Kojima, C.W. Tobias, Solution-Side Transport Processes in the Electropolishing of Copper in Phosphoric Acid, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1026.

[71] N.H. Simpson, N. Hackerman, Surface Contamination of Copper by Phosphate Ion During Electropolishing—Use of P, J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 660.

[72] T. Hoar, D.C. Mears, G.P. Rothwell, The relationships between anodic passivity, brightening and pitting, Corros. Sci. 5 (1965) 279–289.

[73] E. Darmois, I. Epelboin, D. Amine, Résistivité électrique et composition optimum des bains de polissage électrolytiques, Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci. 230 (1950) 386.

[74] M. Datta, L.F. Vega, L.T. Romankiw, P. Duby, Mass transport effects during electropolishing of iron in phosphoric-sulfuric acids, Electrochimica Acta. 37 (1992) 2469–2475.

[75] I.L. Alanis, D.J. Schifrin, The influence of the mass transfer on the mechanism of electropolishing of nickel in aqueous sulfuric acid, Electrochimica Acta. 27 (1982) 837.

[76] L. Ponto, M. Datta, D. Landolt, Electropolishing of iron chromium alloys in phosphoric acid-sulfuric acid electrolytes, Surf. Coat. Technol. 30 (1987) 265–276.

[77] J. Edwards, The Mechanism of Electropolishing of Copper in Phosphoric Acid Solutions: I . Processes Preceding the Establisment of Polishing Conditions, J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 189C–194C.

[78] J. Edwards, The Mechanism of Electropolishing of Copper in Phosphoric Acid Solutions: II . The Mechanism of Smoothing, J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 223C–230C.

[79] C. Wagner, Contribution to the Theory of Electropolishing, J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 225.

[80] H.M. Hojka, M. Zamin, M.K. Murthy, On the Validity of Wagner's Theory of Electropolishing, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 795–797.

[81] M. Matlosz, S. Magaino, D. Landolt, Impedance analysis of a model mechanism for acceptor-limited electropolishing, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 410–418.

[82] S. Magaino, M. Matlosz, D. Landolt, An Impedance Study of Stainless Steel Electropolishing, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1365–1373.

[83] R. Vidal, A.C. West, Copper electropolishing in concentrated phosphoric acid. I: Experimental findings, J Electrochem Soc. 142 (1995) 2682–2689.

[84] R. Vidal, A.C. West, Copper electropolishing in concentrated phosphoric acid. II: Theoretical interpretation, J Electrochem Soc. 142 (1995) 2689–2694.

[85] J.-P. Diard, P. Landaud, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, Interprétation Cinétique du Palier de Polissage Electrochimique des Métaux, 6ème Forum sur les Impédances Electrochimiques, Montrouge, 1992.

[86] B. Du, I.I. Suni, Mechanistic Studies of Cu Electropolishing in Phosphoric Acid Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C375–C378.

[87] B. Du, I.I. Suni, Water diffusion coefficients during copper electropolishing, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 1215–1219.

[88] S. Van Gils, C. Le Pen, A. Hubin, H. Terryn, E. Stijns, Electropolishing of Copper in H3PO4 : Ex Situ and In Situ Optical Characterization, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) C175–C180.

[89] C.A. Huang, J.H. Chang, W.J. Zhao, S.Y. Huang, Examination of the electropolishing behaviour of 73 brass in a 70 % H3PO4 solution using a rotating disc electrode, Mater. Chem. Phys. 146 (2014) 230–239.

[90] H. Tian, S.G. Corcoran, M.J. Kelley, C.E. Reece, The Mechanism of Electropolishing of Niobium in Hydrofluoric-Sulfuric Acid Electrolyte," Journal of the Electrochemical Society. 155 (2008) 563-568.

[91] J.N. Saas, Etude et mise au point de nouveaux électrolytes en vue d'effectuer un électropolissage d'alliages utilisés dans les centrales nucléaires. Application à la décontamination électrochimique, Thèse - Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.

[92] D. Landolt, Fundamental aspects of electropolishing, Electrochimica Acta. 32 (1987) 1.

[93] V.V. Yuzhakov, P.V. Takhistov, A.E. Miller, H.-C. Chang, Pattern selection during electropolishing due to double-layer effects, Chaos Interdiscip. J. Nonlinear Sci. 9 (1999).

[94] S.-J. Lee, Y.-H. Chen, J.-C. Hung, The investigation of surface morphology forming mechanisms in electropolishing process, Int J Electrochem Sci. 7 (2012) 12495–12506.

[95] E.-S. Lee, Machining Characteristics of the Electropolishing of Stainless Steel (STS316L), Int. J. Adv. Manuf. Technol. 16 (2000) 591–599.

[96] S.-J. Lee, J.-J. Lai, The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel, J. Mater. Process. Technol. 140 (2003) 206–210.

[97] K.B. Hensel, Electropolishing, Met. Finish. 98 (2000) 440–448.

[98] Y.-L. Chen, S.-M. Zhu, S.-J. Lee, J.C. Wang, The technology combined electrochemical mechanical polishing, Proc. 6th Asia Pac. Conf. Mater. Process. 140 (2003) 203–205.

[99] P.C. Goonetilleke, D. Roy, Voltage pulse-modulated electrochemical removal of copper surface layers using citric acid as a complexing agent, Mater. Lett. 61 (2007) 380–383.

[100] C.M. Sulyma, P.C. Goonetilleke, D. Roy, Analysis of current transients for voltage pulse-modulated surface processing: Application to anodic electro-dissolution of copper for electrochemical mechanical planarization, J. Mater. Process. Technol. 209 (2009) 1189–1198.

[101] M. Datta, J.C. Andreshak, L.T. Romankiw, L.F. Vega, Surface Finishing of High Speed Print Bands: I. A Prototype Tool for Electrochemical Microfinishing and Character Rounding of Print Bands, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3047–3051.

[102] D.R. Gabe, Toward a universal electropolishing solution, Metallography. 5 (1972) 415.

[103] M. Datta, D. Vercruysse, Transpassive Dissolution of 420 Stainless Steel in Concentrated Acids under Electropolishing Conditions, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3016–3023.

[104] W.J.M. Tegart, Polissage électrolytique et chimique métaux au laboratoire et dans l'industrie, Edition Dunod, 1960.

[105] P.A. Jacquet, Electrolytic and chemical polishing, Metall. Rev. 1 (1956) 157–238.

[106] J. Tousek, Electropolishing of metals in alcoholic solution of sulfuric acid, Electrochimica Acta. (1977) 47–50.

[107] I. Epelboin, M. Keddam, Sur la dissolution anodique du nickel dans des solutions sulfuriques concentrées, C.R. Acad. Sc. Paris, T259, Groupe 7, (1964).

[108] G. Pilloy, Etude de l'électropolissage à haute densité de courant, Thèse - Université Libre de Bruxelles, (1996).

[109] R. Venkatachalam, S. Mohan, S. Guruyiah, Electropolishing of stainless steel from a low concentration phosphoric acid electrolyte, 89 (1991) 47–50.

[110] F. Nazneen, P. Galvin, D.W.M. Arrigan, M. Thompson, P. Benvenuto, G. Herzog, Electropolishing of medical-grade stainless steel in preparation for surface nano-texturing, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 1389–1397.

[111] T. Hryniewicz, R. Rokicki, K. Rokosz, Corrosion Characteristics of Medical-Grade AISI Type 316L Stainless Steel Surface After Electropolishing in a Magnetic Field, Corrosion. 64 (2008) 660–665.

[112] R.M. Brodbeck, G.R. Schommer, Radioactive decontamination of metals by electropolishing, University of North Texas Libraries, United States (1949).

Chapitre II. Electropolissage de nuances de laitons – Mise en place expérimentale

Chapitre II.Electropolissage de nuances de laitons – Mise en place expérimentale

I. Introduction

L'électropolissage du cuivre a fait l'objet de nombreux travaux sans doute parce que c'est l'un des premiers métaux à avoir été électropoli et il existe de ce fait une littérature abondante dans des mélanges à base d'acide phosphorique.

Comme décrit dans le chapitre précédent, il faut qu'une couche visqueuse soit formée à la surface du matériau à électropolir lorsqu'il est soumis à un courant donné donc à une tension suffisamment élevée. Différentes compositions de bains utilisés pour le cuivre sont disponibles. On peut citer par exemple Jacquet [1], Gabe [2,3], Vidal et West [4,5] ou plus récemment Huang *et al.* [6] et Iskander *et al.* [7] pour les laitons. Ces formulations sont toujours à base d'acide phosphorique (éventuellement mélangé à d'autres additifs tels que les alcools [8]). Ce n'est qu'occasionnellement que d'autres formulations à base d'acide sulfurique et de méthanol [9] ou d'acide perchlorique et de méthanol [10] sont trouvées.

Gabe [2] a étudié la variation du courant limite de diffusion du cuivre et de ses alliages dans un électrolyte composé d'acide phosphorique avec différentes teneurs en eau et pour plusieurs températures. Il a montré que le courant limite sur le plateau augmente avec la température (11-75°C) et avec la teneur en eau (0-10 M en H_3PO_4). Cette étude avait été menée partiellement quelques années auparavant par Hoar et Rothwell [11] dans le même milieu avec du cuivre seul.

La plupart des études ont été menées dans un milieu contenant uniquement de l'acide phosphorique et de l'eau, mais des auteurs relatent également l'ajout de certains additifs organiques. Par exemple l'utilisation d'EDTA (Acide Ethylène-Diamine-TétraAcétique) par Indra Sanghi et Ramanathan [12], qui n'a pas permis d'obtenir une amélioration de la couleur ou de la brillance. L'ajout de tensioactifs a également été étudié. Le CTAB (Bromure de CétylTriméthylAmmonium) a été testé en cellule de Hull par Lorking [13] tandis que le SDS (Sodium DodecylSulfate), le CPC (Chlorure de Cetyl Pyridinium) et le TritonX ont été utilisés par Taha *et al.* [14]. Tous ces tensioactifs ont permis de diminuer la taille des piqûres formées sur le cuivre et d'améliorer la qualité de surface. La littérature mentionne aussi que l'ajout d'éthylène glycol et de méthanol [15] permet d'augmenter la brillance et le nivelage de la surface. D'autres additifs tels que des mélanges d'éthylène glycol et de glycérol [16], des amines [17] ou des aldéhydes [18] ont également été étudiés.

Plusieurs études concernant l'électropolissage du cuivre dans l'acide phosphorique ont relevé des oscillations spontanées périodiques du potentiel [19–21]. Ces variations, tout d'abord attribuées à la formation suivie de la destruction d'un film d'oxydes, se sont en fait révélées être liées à des variations d'épaisseur et de composition de la couche visqueuse (pouvant jouer

sur la formation et la destruction du film d'oxydes). Elles sont liées au phénomène de brillantage de la surface.

Dans cette étude qui concerne des alliages de cuivre et de zinc pour différentes compositions, le choix s'est porté sur l'utilisation d'un électrolyte bien décrit et facile à mettre en œuvre à base d'acide phosphorique à 10 mol/L [2], puisque ce cas « simple » a souvent été utilisé pour comprendre les mécanismes mis en jeu par ce procédé. Il permet à lui seul la formation de cette couche car :

- il contient une faible quantité d'eau afin de mettre en solution les complexes métalliques adsorbés à la surface de la pièce métallique,
- il est suffisamment visqueux pour aider à la formation d'un film à l'interface,
- sa composition (anions dont les phosphates PO_4^{3-}) permet la complexation des cations métalliques participant à la formation de la couche visqueuse.

Le présent chapitre sera l'occasion de mettre en place l'ensemble des démarches et protocoles expérimentaux pour les études électrochimiques ainsi que pour la mise en œuvre de l'électropolissage et des caractérisations qui y sont associées.

II. Caractérisation des laitons bruts

Trois nuances de laiton ont été choisies, avec des teneurs en éléments d'alliage représentatives des nuances les plus utilisées, avec ou sans plomb : $CuZn_{37}$, $CuZn_{42}$ et $CuZn_{39}Pb_2$.

Les échantillons utilisés pour cette étude sont des pastilles de 8mm de diamètre et d'environ 5mm d'épaisseur, découpées dans des tiges d'un mètre de long fournies par Masson's Steel ($CuZn_{39}Pb_2$ et $CuZn_{37}$) ou fournie par des partenaires du projet MoMeQa ($CuZn_{42}$).

II.1. Analyse de la composition et de la densité

La composition exacte des matériaux a été déterminée par ICP (Annexe 1) après attaque des échantillons dans de l'acide nitrique concentré. Pour cela, environ 0,5 g de laiton ont été attaqués dans 5 mL d'HNO_3 concentré, puis 15 mL d'eau ont été ajoutés. Un blanc contenant 5 mL d'HNO_3 et 15 mL d'eau a été préparé afin de déterminer la concentration en impuretés métalliques éventuellement présentes. La composition massique des différentes nuances est présentée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Compositions massiques des différentes nuances de laiton déterminées par ICP

Composition	Cu (% m)	Zn (% m)	Pb (% m)	Fe (% m)	Al (% m)	Sn (% m)	Ni (% m)
$CuZn_{42}$	57,109	42,875	0,003	0,005	0,002	0,005	0,002
$CuZn_{39}Pb_2$	57,411	39,732	2,533	0,134	0,002	0,131	0,057
$CuZn_{37}$	63,755	36,057	0,012	0,040	0,000	0,124	0,013

La masse volumique des 3 nuances a été obtenue à l'aide d'un densimètre à solide. Il s'agit d'une balance de précision (Metler Toledo®) équipée d'un accessoire spécifique permettant la mesure du déplacement d'eau lorsque le solide est immergé. Les moyennes obtenues pour trois mesures sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Densités des laitons mesurées à 25°C

Composition	Masse volumique expérimentale (g/cm^3)
CuZn39Pb2	8,342 ±0,001
CuZn42	8,110 ±0,001
CuZn37	8,306 ±0,001

II.2. Etude de la microstructure

Le diagramme de phases du système Cu-Zn est présenté en Figure 17. Il constitue un exemple de diagramme péritectique caractérisé par une transformation de type α + L → β à 903°C. La phase α, de structure cubique face centrée, est riche en cuivre. Par ailleurs, la phase β qui correspond à la matrice, présente une teneur en zinc plus importante et cristallise dans le système cubique. Les alliages contenant jusqu'à 38,3 % de zinc sont monophasés (phase α) et réputés pour leur propriété de ductilité et leur aptitude à la déformation à froid. Au-delà de 38,3 % de zinc, la phase β apparaît et la dureté de l'alliage augmente.

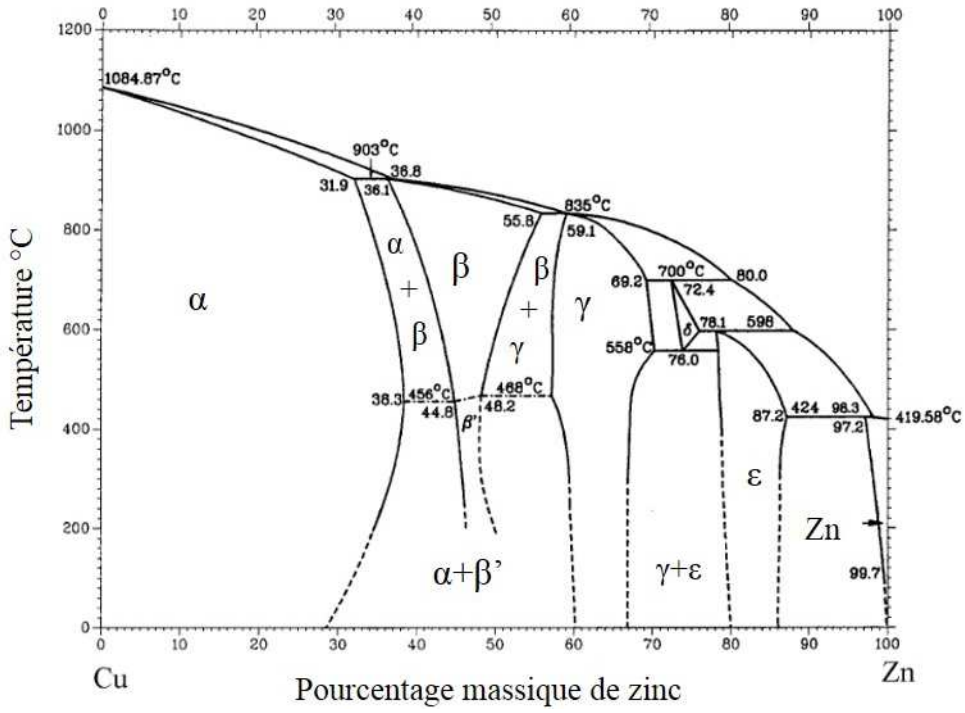


Figure 17 : Diagramme de phase du Cu-Zn

La Figure 18 présente les images en microscopie optique des microstructures des différents alliages révélées par une attaque au chlorure ferrique. La microstructure des échantillons varie

en fonction de la teneur en zinc, de la présence de plomb, ainsi qu'en fonction du procédé de fabrication. L'alliage $CuZn_{37}$ (Figure 18 a. et b.), seul alliage de notre étude avec un pourcentage de zinc inférieur à 38,3 %, est bien monophasé (phase α) et présente des grains équiaxes de tailles différentes.

Pour les alliages $CuZn_{39}Pb_2$ et $CuZn_{42}$, comme prévu par le diagramme de phase, les deux phases α et β (« duplex alpha/bêta ») sont observées, la phase α apparaissant plus claire. Dans le cas particulier du $CuZn_{39}Pb_2$, des particules de plomb sont également observées (notamment aux interfaces entre α et β (Figure 18 e. et f.), joints de grains). L'alliage $CuZn_{42}$ (Figure 18 c. et d.) présente quant à lui une structure dendritique de type Widmanstätten [22].

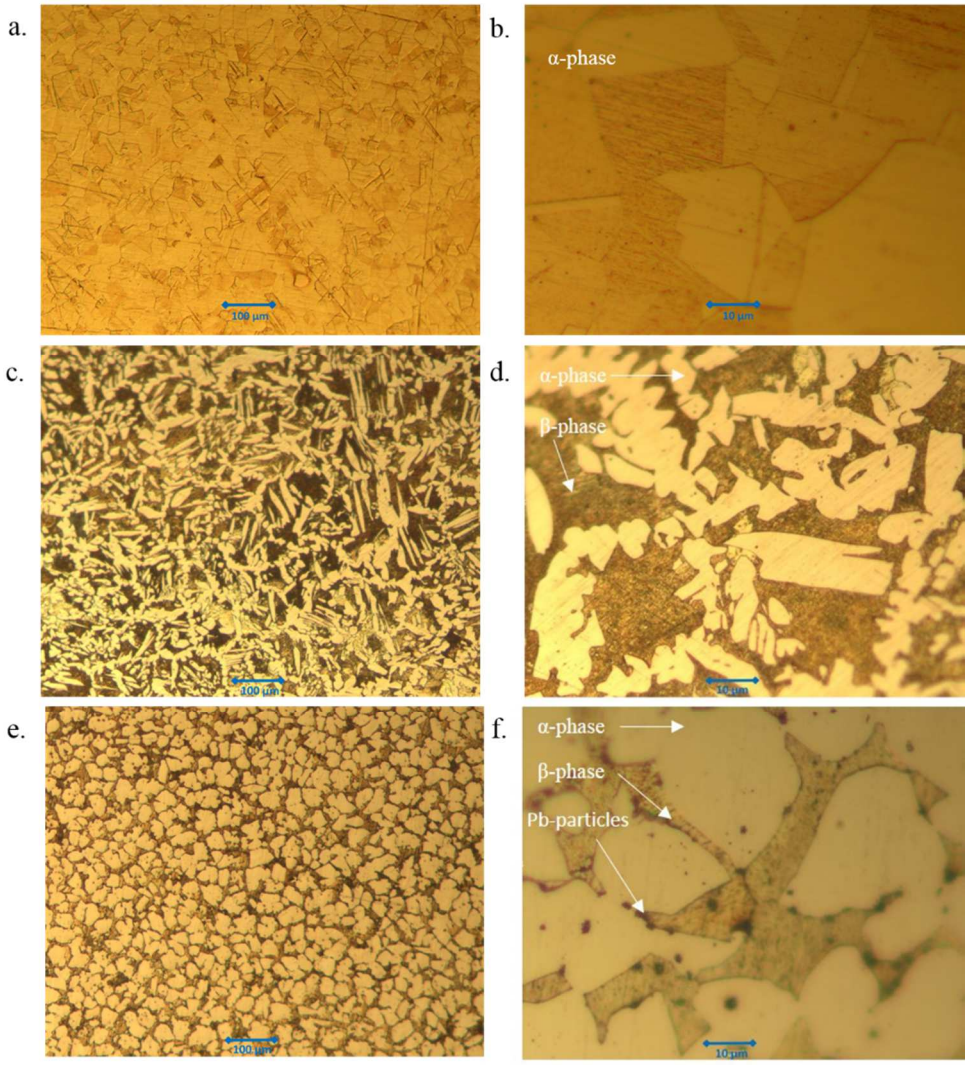


Figure 18 : Images en microscopie optique de microstructures de nuances de laitons après révélation dans une solution de chlorure ferrique : $CuZn_{37}$ grossissements x 50 et x 500 (a, b), $CuZn_{42}$ grossissements x 50 et x 500 (c, d) et $CuZn_{39}Pb_2$ grossissements x 50 et x 500 (e, f).

Afin de confirmer les observations métallographiques, les échantillons ont été analysés par Diffraction des Rayons X (Annexe 1). L'appareil utilisé est un appareil D8 Advance Bruker® avec les paramètres suivants :

- Anode en cuivre (λ=1,54Å)
- Angles 2θ entre 30 et 100°
- Incrément de 0,02°
- Vitesse d'acquisition de 0,5 s/pas

La Figure 19 présente les diffractogrammes obtenus avant l'électropolissage. L'indexation des pics de diffraction a été effectuée par comparaison avec la base de données des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard), en utilisant les fiches suivantes : 050-1333 Cu0.64Zn0.36 (α) ; 065-9060 Cu1.05Zn0.95 (β) et 065-2873 Pb. Les pics correspondants aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) sont caractéristiques de la phase α. Ceux de la phase β sont respectivement les plans (110) et (220) et ceux du plomb : (111) et (220).

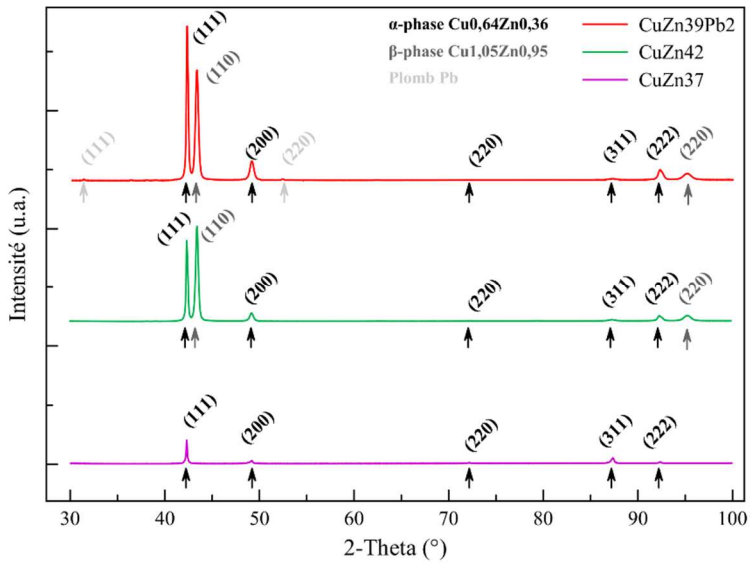


Figure 19 : Diffractogrammes obtenus sur les pastilles de laiton avant électropolissage

Les résultats obtenus lors de l'analyse DRX des trois échantillons permettent de confirmer le seuil de 38,3 % en élément d'alliage comme la transition entre deux microstructures, car le $CuZn_{37}$ ne présente qu'une seule phase (α). La principale différence observée entre le $CuZn_{42}$ et le $CuZn_{39}Pb_2$ est réduite à la présence de particules de plomb.

Une exploitation complète des diffractogrammes permet en outre de déterminer le pourcentage de chacune des phases en présence dans le cas un matériau diphasique et également l'orientation préférentielle du laiton lorsqu'il est monophasé. Pour cela, plusieurs techniques sont disponibles.

La première méthode consiste à procéder à un affinement de Rietveld des diffractogrammes [23,24], à l'aide du logiciel TOPAS™ pour déterminer le pourcentage de chaque phase. Ce logiciel permet d'obtenir une réponse virtuelle proche du diffractogramme expérimental en modifiant les proportions de chacune des phases cristallines présentes. L'aire des pics de chacune des phases est calculée et rapportée à l'aire globale afin d'obtenir un pourcentage.

La seconde méthode consiste à comparer le diffractogramme expérimental à celui d'un matériau de même composition, sans orientation cristalline particulière de la base de données. Le calcul du coefficient relatif de texture (RTc(h,k,l)) permet de quantifier le degré d'orientation de l'échantillon dans une direction particulière [25]. Il est déduit du rapport entre les intensités des pics des plans h,k,l de l'échantillon étudié et celles du diffractogramme de la base de données.

$$RTc(h,k,l) = \frac{\left(\frac{I_{(h,k,l)}}{I_{0(h,k,l)}}\right)}{\Sigma\left(\frac{I_{(h,k,l)}}{I_{0(h,k,l)}}\right)} \qquad \textit{Eq. 1}$$

$I_{0\,(h,k,l)}$: intensité du pic du plan cristallin (h,k,l) donné par la fiche JCPDS

$I_{(h,k,l)}$: intensité théorique du pic du plan cristallin donné (h,k,l)

Les tableaux 4 et 5 présentent les résultats obtenus pour les différentes nuances de laiton en utilisant la méthode adaptée à chaque cas.

Tableau 4 : Coefficients relatifs de texture (RTc(h,k,l)) pour le laiton $CuZn_{37}$

Plan (h,k,l)	RTc(h,k,l,) $CuZn_{37}$
(111)	18 %
(200)	7 %
(220)	7 %
(311)	31 %
(222)	36 %

Tableau 5 : Pourcentages de phases pour les laitons $CuZn_{42}$ et $CuZn_{39}Pb_2$

	$CuZn_{42}$ (%m.)	$CuZn_{39}Pb_2$ (%m.)
Phase α	49 %	53 %
Phase β	51 %	46 %
Plomb	/	1 %

II.3. Rugosité

Lors d'une opération de polissage, les observations visuelles ne sont pas suffisantes pour comparer deux surfaces et le recours à des techniques quantitatives s'avère nécessaire pour l'évaluation des irrégularités de surface. La profilométrie mécanique permet d'obtenir des paramètres de rugosité statistiques (Ra, Rq, Rz, Sa, Sq, Sz…) et ainsi d'effectuer facilement des comparaisons (Annexe 1). Plusieurs facteurs peuvent influencer les résultats obtenus, c'est

pourquoi une gamme d'étalonnage interne a été utilisée en préalable aux essais d'électropolissage. Cette gamme a été préparée en utilisant des échantillons de laiton ($CuZn_{39}Pb_2$) polis par une succession d'opérations mécaniques avec différentes granulométries (Tableau 6).

Tableau 6 : Granulométrie des draps de polissage utilisés pour réaliser les échantillons de la gamme d'étalonnage en laiton

Drap de polissage	Taille de grains
Papier abrasif SiC 120	125 µm
Papier abrasif SiC 500	30 µm
Papier abrasif SiC 1200	15 µm
Papier abrasif SiC 2000	10 µm
Feutre + liquide diamanté 3 µm	3 µm
Feutre + liquide diamanté 1 µm	1 µm

La rugosité de surface des échantillons de laiton a été déterminée en utilisant un profilomètre mécanique Dektak 150 de la marque Veeco®, et les profils ont été traités via le modèle Hills and Valleys. Les paramètres utilisés lors de l'étude sont :

- Rayon de courbure de la pointe : 2,5 µm
- Force appliquée : 3 mg.
- Résolution : 0,075 µm/ech
- Durée de l'analyse : 177 s ou 56 s
- Longueur de mesure : 4 mm ou 1,25 mm

Trois mesures ont été réalisées par échantillon et les distances de mesures déterminées à partir de la norme NF EN ISO 4288 :1998. Les critères nécessaires à l'obtention de mesures de rugosité cohérentes sont les valeurs de « cut off » et la longueur d'évaluation de l'échantillon. Le Tableau 7 présente les prescriptions données dans la norme.

Tableau 7 : Longueur de mesure et « cut off » recommandés en fonction du Ra de l'échantillon étudié

Valeur de Ra (µm)	Cut off λc (mm)	Longueur de mesure (mm)
$Ra \leq 0.02$	0.08	0.4
$0.02 < Ra \leq 0.1$	0.25	1.25
$0.1 < Ra \leq 2$	0.8	>4
$2 < Ra \leq 10$	2.5	12.5
$10 < Ra \leq 80$	8	40

Les échantillons ont été observés par microscopie optique puis analysés par l'intermédiaire du profilomètre mécanique. Les résultats sont présentés dans les figures 20 et 21.

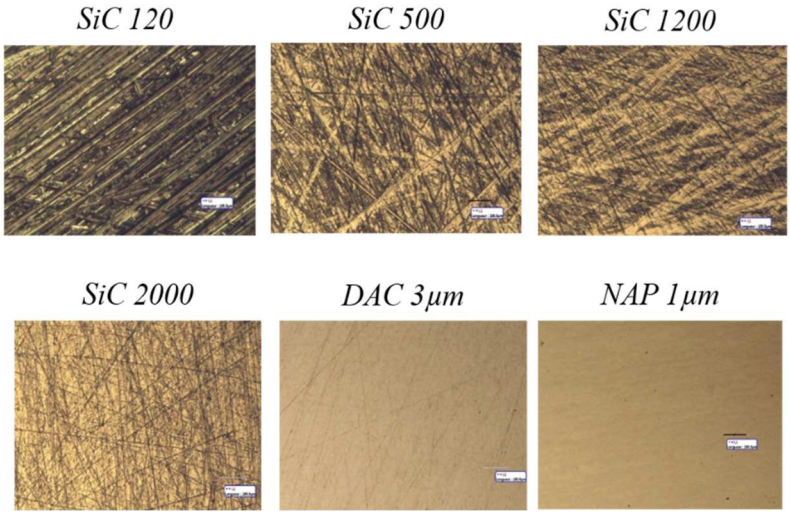


Figure 20 : Images en microscopie optique des échantillons polis mécaniquement avec différents draps de polissage

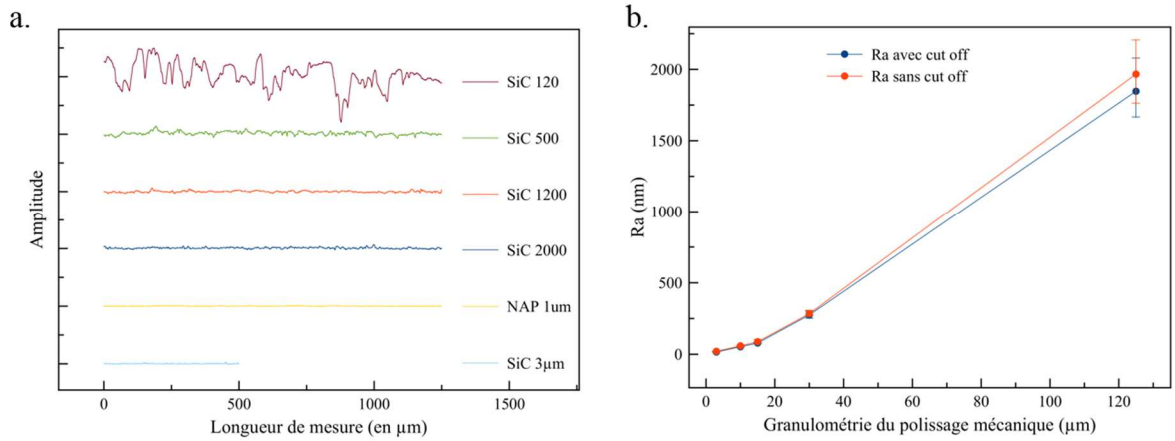


Figure 21 : Profils de rugosité des échantillons polis mécaniquement (a) et évolution du Ra en fonction de la granulométrie utilisée pour le polissage et de l'application d'un "cut off" choisi selon la norme NF EN ISO 4288 :1998 (b)

En plus de l'augmentation de la rugosité avec la granulométrie croissante des draps de polissage, l'utilisation d'un « cut off » conduit à une modification des valeurs de Ra notamment en présence de profils irréguliers tel que celui obtenu pour un polissage mécanique au papier SiC 120. L'ensemble des mesures réalisées lors de cette étude sera fait suivant la norme NF EN ISO 4288 :1998.

Cette étude porte sur le traitement des objets portés, comme les boites de montre, les bracelets, mais aussi des pièces de maroquinerie et des accessoires où le premier contact et particulièrement la première impression visuelle est essentielle et va conditionner toute notre relation à l'objet. En cohérence avec ce secteur d'activité et pour la recherche d'une opération de finition de grande qualité, tous les échantillons feront l'objet d'un prépolissage mécanique jusqu'au papier SiC 1200. La rugosité moyenne de la surface (Ra) est alors proche de 100 nm. Cela garantit également une meilleure reproductibilité des essais.

III. Caractérisation de l'électrolyte de polissage : l'acide phosphorique

III.1. Préparation de l'électrolyte

La solution à 10 mol/L soit 66 %m. est préparée à partir d'acide phosphorique commercial à 85 %. Les quantités pour 500 mL de solution sont de 577 g d'acide phosphorique à 85 % et 157,6 g d'eau.

III.1.1. Densité

La masse volumique de l'électrolyte a été déterminée par pesée. Pour cela, une fiole jaugée de 10mL et une balance de précision ($\pm 10^{-4}$ g) ont été utilisées. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 8 et ils sont comparés aux valeurs publiées dans la littérature [26]. Pour chacune des solutions, l'augmentation de température ne modifie que très légèrement la densité et les valeurs obtenues à température ambiante sont proches de celles trouvées dans la littérature.

Tableau 8 : Densité de l'acide phosphorique à 85 % et de l'électrolyte utilisé pour l'électropolissage

Electrolyte	Température (°C)	Masse volumique (g/cm^3)	Masse volumique Littérature (g/cm^3)
H_3PO_4 85 %	23	1,680 ± 0,005	1,6823 [26]
H_3PO_4 85 %	70	1,660 ± 0,014	/
H_3PO_4 66 %	23	1,480 ± 0,042	1,4176 [26]
H_3PO_4 66 %	70	1,473 ± 0,010	/

III.1.2. Viscosité

La viscosité de l'électrolyte est mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire de Ubbelohde muni d'une enceinte thermostatée (Annexe 1). La viscosité dynamique est alors donnée par la formule suivante :

$$\mu = K \times t \qquad \textit{Eq. 2}$$

μ : viscosité dynamique en mPa.s

t : temps mesuré pour que le liquide s'écoule entre les 2 graduations (en s)

K : constante du tube capillaire utilisé (donnée par le constructeur, dans notre cas $K = 0{,}041051$)

Les mesures pour différentes concentrations en acide phosphorique ont été répétées 3 fois pour chacune des températures étudiées. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau suivant. Ces résultats sont en accord avec la littérature car à 25°C on a 6,55 mPa.s pour l'acide à 66 % contre 8,105 mPa.s pour 60 %. La viscosité diminue de 57,8 % lorsque la solution est chauffée à 70°C.

Tableau 9 : Évolution de la viscosité de l'acide phosphorique et de l'électrolyte en fonction de la température

Electrolyte	Température (°C)	Viscosité (mPa.s)	Viscosité Littérature (mPa.s)
H_3PO_4 85 %	24	28,90 ± 0,06	27,60 (80 %) [27]
H_3PO_4 85 %	74	5,48 ± 0,20	/
H_3PO_4 66 %	25	6,55 ± 0,02	8,105 (60 %) [27]
H_3PO_4 66 %	70	2,76 ± 0,02	/

III.1.3. Conductivité

Les conductivités des électrolytes sont mesurées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 de Radiometer® équipé d'une cellule de conductivité de constante de cellule égale à 1cm. Après étalonnage de l'appareil dans une solution de KCl 1 M, les mesures sont réalisées à 20 °C ainsi qu'à 70°C (Tableau 10). La conductivité augmente avec l'élévation de température. Par ailleurs, lorsque la concentration en acide phosphorique augmente (de 66 à 85 %), cette dernière diminue d'après la Figure 22 donnée par Chin et Chang [28]. Les résultats obtenus suivent les tendances décrites précédemment.

Tableau 10 : Conductivité de l'acide phosphorique à 85 % et de l'électrolyte utilisé pour l'électropolissage

Electrolyte	Température (°C)	Conductivité (mS/cm)	Conductivité Littérature [28] (mS/cm)
H_3PO_4 85 %	20	71,0	91 (25°C)
H_3PO_4 85 %	71	196,6	257
H_3PO_4 66 %	23	146,2	193 (25°C)
H_3PO_4 66 %	70	231,5	366

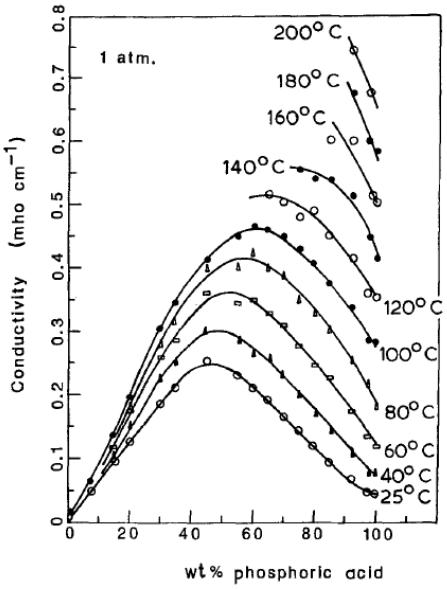


Figure 22 : Évolution de la conductivité en fonction de la concentration en acide phosphorique pour différentes températures [28]

III.2. Synthèse des propriétés physico-chimiques

Le Tableau 11 présente l'ensemble des propriétés physico-chimiques du mélange acide phosphorique et eau, aux deux températures étudiées.

Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques de l'électrolyte d'électropolissage de laitons

	Température (°C)	ρ (g/cm^3)	μ (mPa.s)	σ (mS/cm)
H_3PO_4 66 %	~ 25	1,480	6,55	146,2
H_3PO_4 66 %	~ 70	1,473	2,76	231,5

IV. Etude électrochimique du phénomène d'électropolissage

En préalable à la réalisation des essais d'électropolissage proprement dits, l'étude du comportement électrochimique du système est une étape essentielle pour appréhender les différents phénomènes et en particulier la fonction de la couche visqueuse. Ce sera également l'occasion de sélectionner les paramètres les plus pertinents pour notre application.

IV.1. Mise en évidence du plateau d'électropolissage

IV.1.1. Description du dispositif électrochimique

IV.1.1.a. Montage électrochimique

De manière à pouvoir imposer un potentiel tout en suivant l'évolution du courant lors du phénomène d'électropolissage, un montage à 3 électrodes a été utilisé (Figure 23).

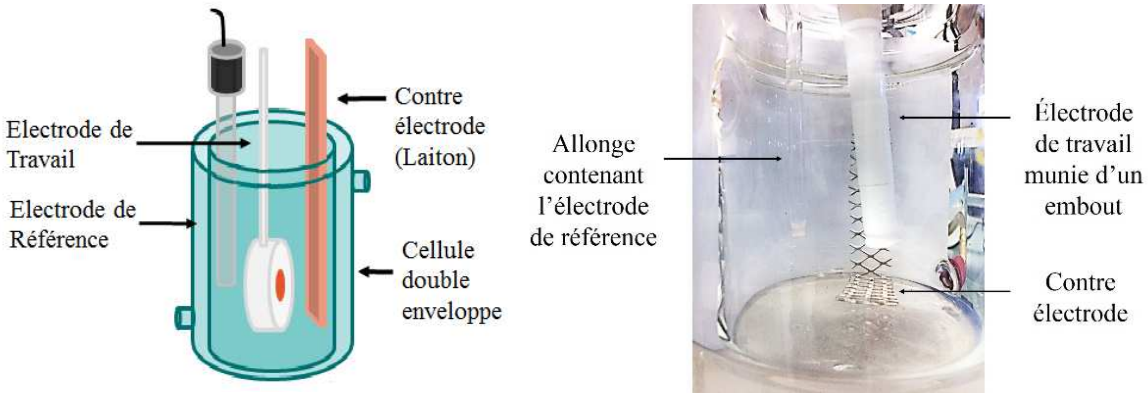


Figure 23 : Schéma et photo de la cellule électrochimique

- L'**électrode de travail** est constituée d'une électrode tournante munie d'un porte-échantillon dans lequel on peut fixer des pastilles de 8 mm de diamètre (Figure 24). La surface active de cette dernière est un disque de 6 mm de diamètre (0,283 cm²). La vitesse de l'électrode tournante sera donnée en fonction de la manipulation effectuée.

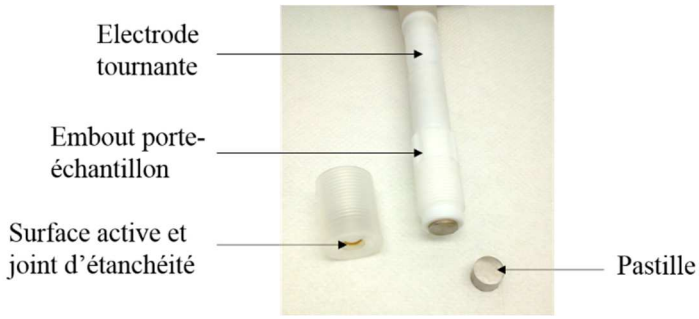


Figure 24 : Porte-échantillon utilisé lors de cette étude

- La **contre électrode** qui permet le passage du courant est une grille de titane platiné. Cette grille est placée au fond de la cellule électrochimique, en face de l'électrode de travail.
- L'**électrode de référence** permet d'imposer une différence de potentiel à l'électrode de travail. Il s'agit d'une électrode au calomel saturé (ECS) plongée dans une allonge contenant du KCl saturé.

Les potentiostats utilisés sont un modèle PGZ 301 de la marque Radiometer® accompagné du logiciel VoltaMaster 4™ et un SP-240 de la marque Bio-Logic® accompagné du logiciel EC-Lab™.

La cellule électrochimique est un réacteur cylindrique à double enveloppe dans lequel un volume de 200 mL d'électrolyte est introduit.

IV.1.1.b. Préparation de surface des échantillons

Pour l'ensemble des tracés intensité-potentiel, les pastilles subissent une préparation de surface qui leur garantit un état de surface initial contrôlé et reproductible. Cette préparation est détaillée dans le Tableau 12. A l'issue de cette préparation, les échantillons présentent une surface poli-miroir.

Tableau 12 : Préparation de surface des échantillons

Préparation de surface	
Polissage mécanique : Papiers SiC 400, 600, 1200 suivis des suspensions 9, 6, 3 et 1 µm sur feutre	
Rinçage eau éthanol dans un bac à ultrasons 20 kHz	5 min
Rinçage eau distillée	
Séchage à l'air comprimé	

Dans le cas des essais réalisés en mode potentiostatique, la même préparation de surface est utilisée mais le polissage mécanique est interrompu au papier SiC 1200.

IV.1.2. Description des courbes de polarisation

A partir du montage précédent, des courbes de polarisation sont tracées avec différentes vitesses de balayage (Figure 25) en commençant par les échantillons de $CuZn_{39}Pb_2$.

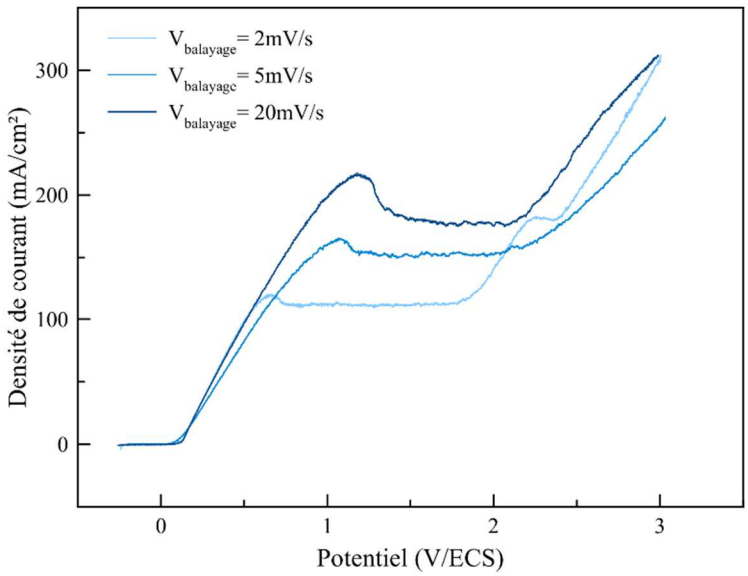


Figure 25 : Courbe de polarisation de $CuZn_{39}Pb_2$ en milieu acide phosphorique à 360 rpm pour différentes vitesse de balayage

Tableau 13 : Évolution des paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes intensité-potentiel en fonction de la vitesse de balayage

Vitesse de balayage	Potentiel du pic de transition (V/ECS)	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)
2 mV/s	0,65	0,755	1,785	1,03
5 mV/s	1,08	1,174	2,154	0,98
20 mV/s	1,19	1,347	2,129	0,782

Pour les trois vitesses de balayage choisies, les courbes conservent la même allure générale en accord avec celles décrites dans la littérature [6,7]. Un plateau d'électropolissage est présent sur chacune d'elles, avec cependant des caractéristiques légèrement différentes. Après une augmentation presque linéaire du courant, un pic de courant précédent un plateau est distingué, avant d'atteindre le mur du solvant pour les plus grands potentiels. Le Tableau 13 regroupe l'ensemble des paramètres relevés sur les courbes de la Figure 25. Lorsque la vitesse de balayage augmente, le pic de transition est déplacé vers les potentiels plus élevés : de 0,65 V/ECS pour 2 mV/s à 1,19 V/ECS pour 20 mV/s. Le plateau de polissage est quant à lui réduit puisqu'il passe d'une longueur de 1,03 V pour 2 mV/s à 0,782 V pour 20 mV/s. La dépendance de la longueur du plateau de polissage à la vitesse de balayage met en avant un problème de cinétique très marqué pour les vitesses les plus élevées. Or, les conditions optimales permettant l'établissement d'un régime stationnaire correspondent à des vitesses de balayage entre 1 et 10 mV/s. Pour la suite de l'étude et en particulier pour les autres nuances de laiton, les tracés s'effectueront à 2 mV/s.

IV.2. Mise en évidence du phénomène de diffusion

IV.2.1. Utilisation de l'équation de Levich dans le cas d'une dissolution anodique

Les courbes intensité-potentiel obtenues lors de l'électropolissage du laiton en milieu acide phosphorique présentent un palier caractéristique d'un mécanisme sous contrôle diffusionnel [29,30]. Le flux d'espèces électroactives à la surface de l'électrode dépend de la convection induite par la rotation de l'électrode tournante. L'équation de Levich peut donc être utilisée pour notre dispositif expérimental. Elle relie la densité de courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode [31].

$$J_{lim} = 0{,}62 z F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \qquad \text{Eq. 3}$$

J_{lim} : densité de courant limite de diffusion (A.m^{-2})

D : coefficient de diffusion de l'espèce (m².s^{-1})

Ω : vitesse de rotation de l'électrode (rad.s^{-1})

ν : viscosité cinématique de l'électrolyte (m².s^{-1})

z : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday (96500 C.mol^{-1})

C : concentration de l'espèce (mol.m^{-3})

La mesure du courant limite sur le palier d'électropolissage se fait à partir des courbes intensité-potentiel tracées pour différentes vitesses de rotation de l'électrode tournante. Nous pouvons alors tracer une droite représentant le courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de l'électrode tournante. Le coefficient directeur de cette dernière est directement proportionnel au coefficient de diffusion.

D'après les différents modèles trouvés dans la littérature (Chapitre I. III.4), le transfert de matière peut être limité soit par la diffusion des cations métalliques issus de la dissolution soit par la diffusion d'espèces acceptrices présentes dans l'électrolyte. Suivant la nature de l'espèce limitante, l'équation de Levich s'écrit différemment puisque les gradients de concentration entre le cœur de la solution et l'interface ne s'exprimeront pas de la même façon. Nous allons considérer ces deux cas successivement.

Pour commencer, l'espèce acceptrice peut être soit l'un des anions de la solution (dans notre cas les phosphates qui vont permettre de complexer les cations métalliques libérés) soit l'eau. Dans l'hypothèse où le transport de matière est limité par la diffusion des anions, la concentration à l'interface en anion est prise comme nulle. L'équation de Levich s'écrit alors :

$$J_{lim} = 0{,}62 \frac{z}{N_{anion}} F D_{anion}^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (C_{sol,anion} - C_{int,anion}) \qquad \textit{Eq. 4}$$

N_{anion} : nombre d'anions par cation libéré

$C_{sol,anion}$: concentration des anions en solution (mol.m^{-3})

$C_{int,anion}$: concentration des anions à l'interface (mol.m^{-3})

La pente de la droite de Levich vaut alors: $P = 0{,}62\frac{z}{\mathrm{N_{anion}}}FD_{anion}^{2/3}\nu^{-1/6}\mathrm{C_{sol,anion}}$

En considèrant ensuite que l'espèce limitante est l'eau et la concentration à l'interface comme étant nulle puisque c'est l'espèce limitante, l'expression s'écrit alors:

$$J_{lim} = 0{,}62\frac{z}{N_{eau}}FD_{eau}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}(C_{sol,eau} - C_{int,eau}) \qquad \textit{Eq. 5}$$

N_{eau} : nombre de molécules d'eau par cation libéré

$C_{sol,eau}$: concentration en eau dans la solution (mol.m^{-3})

$C_{int,eau}$: concentration de l'eau à l'interface (mol.m^{-3})

La pente de la droite de Levich vaut alors: $P = 0{,}62\frac{z}{\mathrm{N_{eau}}}FD_{eau}^{2/3}\nu^{-1/6}\mathrm{C_{sol,eau}}$

Dans les deux cas, la relation suivante reliant la pente de la droite de Levich à la concentration de l'espèce cinétiquement limitante et au facteur de coordination peut être écrite :

$$C = \frac{\mathrm{P}}{0{,}62\frac{z}{\mathrm{N_{eau}}}FD_{eau}^{2/3}\nu^{-1/6}} \qquad \textit{Eq. 6}$$

IV.2.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante

La Figure 26 présente les courbes de polarisation obtenues sur du cuivre pur et sur les différents alliages $CuZn_{37}$, $CuZn_{42}$, et $CuZn_{39}Pb_2$ pour des vitesses de rotation de l'électrode tournante variant de 0 à 2000 rpm. Dans l'ensemble des cas les courbes présentent une allure globale similaire.

Dans le cas du cuivre, des oscillations périodiques sont observées lors de la formation de la couche visqueuse. Cette observation a déjà été effectuée par Glarum et Marshall ou par Pointu [21,32] : il semblerait que ces oscillations soient liées à des variations d'épaisseur et de composition de la couche visqueuse (pouvant jouer sur la formation et la destruction du film d'oxyde). Ces dernières apparaissent uniquement pour des valeurs de rotation de l'électrode tournante supérieures à 1000 rpm.

A faible vitesse de rotation, les courbes des alliages (Figure 26) présentent également des irrégularités qui peuvent être attribuées aux bulles d'oxygène provenant de l'oxydation de l'eau qui se fixent sur l'anode bloquant ainsi une partie de la surface réactionnelle. À ces faibles vitesses, on observe un léger pic de courant au début du plateau de polissage. Celui-ci correspond à la formation de la couche visqueuse entraînant une légère baisse du courant et permettant de passer d'une dissolution active à une dissolution contrôlée du métal. Lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente, ce pic disparaît ce qui laisse penser que cette couche devient de plus en plus fine. Enfin, l'augmentation de la vitesse de rotation entraîne une augmentation de la densité de courant limite consécutive à un meilleur renouvellement de l'électrolyte à l'interface.

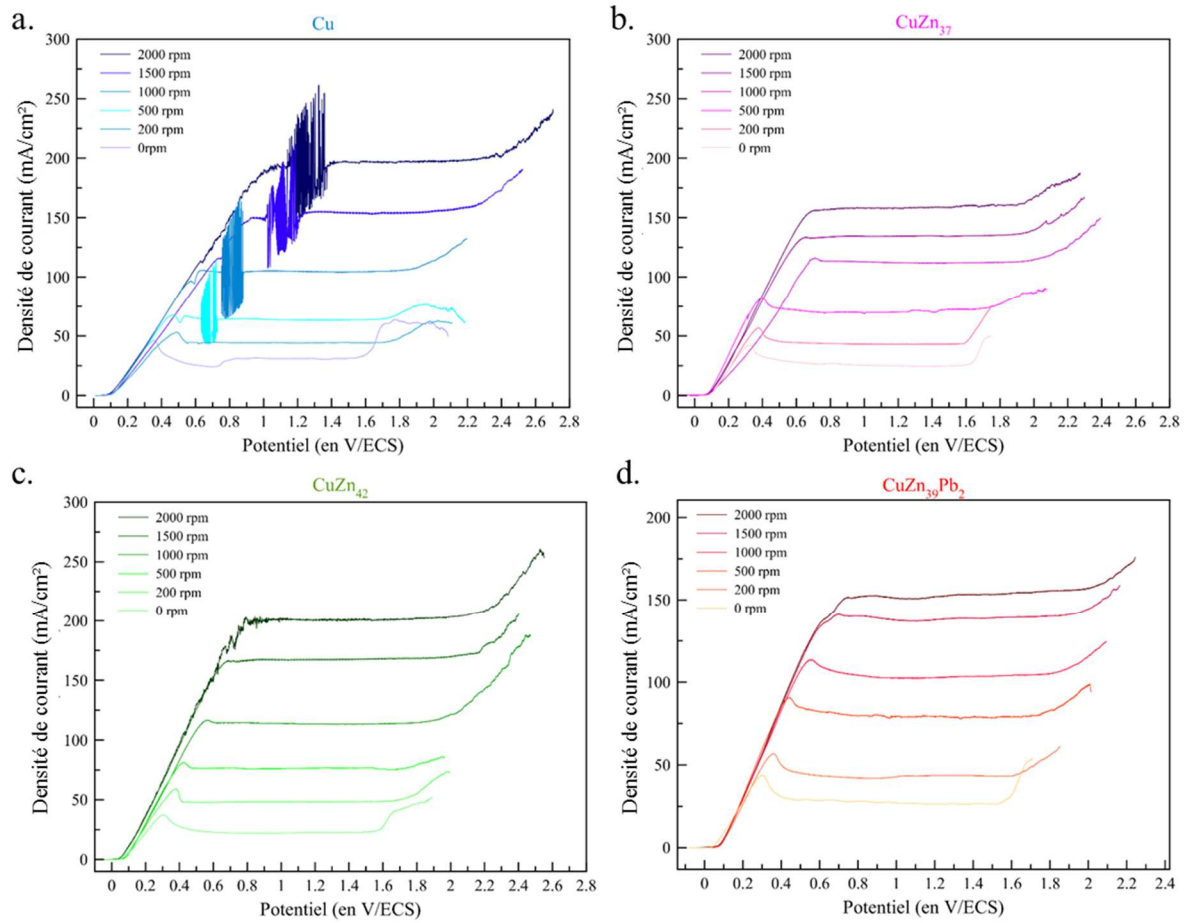


Figure 26 : Courbes de polarisation des alliages : (a) Cu, (b) $CuZn_{37}$, (c) $CuZn_{42}$ et (d) $CuZn_{39}Pb_2$ dans H_3PO_4 10 M à 25 °C pour différentes vitesses de rotation d'électrode Vb = 2 mV/s

Tableau 14 : Évolution des paramètres électrochimiques relevés sur les courbes intensité-potentiel du cuivre en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante

Vitesse de rotation	Potentiel du pic de transition (V/ECS)	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)	Densité de courant (mA/cm²)
200 rpm	0,492	0,553	1,710	1,157	44,1
500 rpm	0,509	0,544	1,718	1,175	85,5
1000 rpm	0,673	0,688	1,850	1,162	114,7
1500 rpm	0,934	1,003	2,188	1,185	153,6
2000 rpm	/	1,149	2,348	1,199	197,0

Tableau 15 : Évolution des paramètres électrochimiques relevés sur les courbes intensité-potentiel du $CuZn_{37}$ en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante

Vitesse de rotation	Potentiel du pic de transition (V/ECS)	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)	Densité de courant (mA/cm²)
200 rpm	0,382	0,451	1,573	1,121	43,2
500 rpm	0,399	0,478	1,735	1,257	69,7
1000 rpm	0,705	0,757	1,990	1,233	111,8
1500 rpm	0,645	0,739	1,920	1,181	134,7
2000 rpm	/	0,713	1,930	1,217	158,3

Tableau 16 : Évolution des paramètres électrochimiques relevés sur les courbes intensité-potentiel du $CuZn_{42}$ en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante

Vitesse de rotation	Potentiel du pic de transition (V/ECS)	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)	Densité de courant (mA/cm²)
200 rpm	0,372	0,425	1,642	1,217	48,3
500 rpm	0,568	0,467	1,764	1,297	85,6
1000 rpm	0,596	0,603	1,889	1,286	132,0
1500 rpm	0,69	0,698	2,13	1,432	167,7
2000 rpm	/	0,860	2,19	1,330	200,5

Tableau 17 : Évolution des paramètres électrochimiques relevés sur les courbes intensité-potentiel du $CuZn_{39}Pb_2$ en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante

Vitesse de rotation	Potentiel du pic de transition (V/ECS)	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)	Densité de courant (mA/cm²)
200 rpm	0,365	0,464	1,615	1,151	42,2
500 rpm	0,441	0,518	1,735	1,217	78,0
1000 rpm	0,552	0,645	1,803	1,158	103,4
1500 rpm	0,688	0,748	1,923	1,175	138,1
2000 rpm	/	0,739	1,981	1,242	155,1

Les Tableaux 14, 15, 16 et 17 regroupent les paramètres électrochimiques remarquables tirés des courbes intensité-potentiel. Quelle que soit la nuance étudiée, le potentiel de la transition entre la dissolution active et le plateau stationnaire est décalé vers la droite (d'environ 0,4 V/ECS à 0,7 V/ECS) lorsque la vitesse rotation de l'électrode augmente. Il en va de même pour les potentiels de début et fin de plateau. Ces derniers se décalent dans les mêmes proportions car les longueurs des plateaux ne varient pas au sein d'une même nuance. Le $CuZn_{42}$ possède le plateau le plus grand, indépendamment de la vitesse de rotation de l'électrode tout en restant dans les mêmes ordres de grandeurs (1,1 à 1,4 V). Les valeurs des densités de courant limites sont proches d'une nuance à l'autre quelle que soit la vitesse de rotation.

Afin de faciliter l'analyse et la comparaison de l'ensemble des échantillons, nous avons à nouveau tracé les courbes de Levich correspondantes. La Figure 27, qui représente le tracé de $j_{lim} = f(\omega^{1/2})$ pour chacun des matériaux étudiés, montre que la densité de courant augmente proportionnellement à la racine carrée de la vitesse de rotation. La dissolution est donc limitée par la diffusion et obéit à la loi de Levich. Les droites obtenues sont presque superposées pour l'ensemble des échantillons, de la même manière que les courbes intensité-potentiel. Cette observation montre que la composition de la nuance n'influence par le mécanisme de diffusion dans le cas du cuivre et de laitons en milieu acide phosphorique. En effet, si les cations métalliques étaient les espèces limitantes, des différences au niveau de ces courbes pourraient être observées puisque les parts respectives des coefficients de diffusion pour chaque espèce seraient modifiées. Cette analyse nous permet donc de confirmer une limitation, soit par une espèce acceptrice, soit par l'eau comme la littérature le mentionne dans le cas du cuivre [33,34]. Il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats sans informations complémentaires, et en particulier de confirmer l'un ou l'autre des modèles cités dans la Figure 16 du Chapitre I.

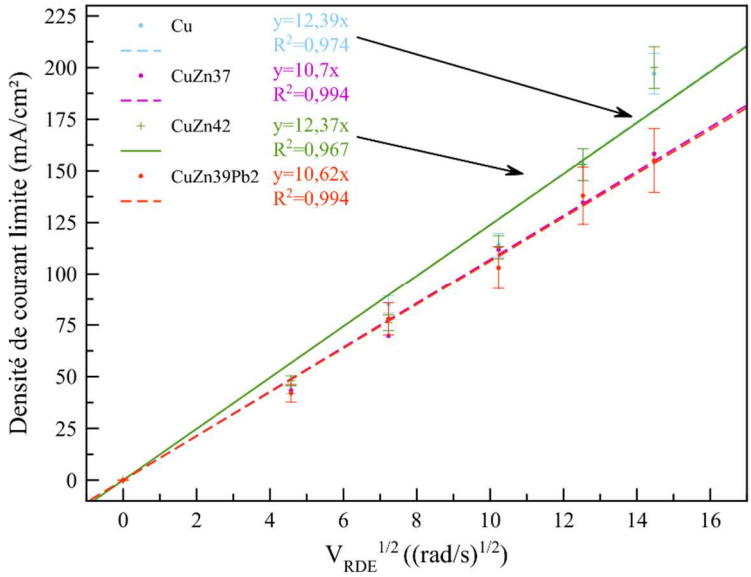


Figure 27 : Évolution des courbes de Levich pour le cuivre et les laitons étudiés dans H_3PO_4 66 % à 25°C

V. Mise en œuvre de l'electropolissage des laitons

L'étude précédente a permis de mettre en évidence la présence d'un plateau de diffusion qui s'étend sur plus de 1 V pour tous les matériaux. Pour mettre au point un procédé d'électroplissage, il conviendra de se placer à un potentiel choisi sur le plateau et d'étudier son influence et celle du temps sur la modification de surface des échantillons.

Les résultats seront évalués sur des critères propres au procédé comme l'évolution du rendement, l'évolution de la perte d'épaisseur, et sur les résultats propres à l'état de la surface tel que la diminution de la rugosité, la modification de la microstructure ainsi que la modification de l'orientation cristallographique.

Cette étude est réalisée en conditions potentiostatiques dans la cellule présentée précédemment avec l'électrolyte d'acide phosphorique à 10 mol/L à 25°C. La gamme de potentiel balayée est celle définie à partir des courbes intensité-potentiel tracées à 500 rpm.

V.1. Choix du temps de traitement

Un test préliminaire sur les échantillons de $CuZn_{39}Pb_2$ dans des conditions données (potentiel 1046 mV/ECS – 500 rpm) a permis de fixer le temps de traitement qui sera ensuite appliqué à toutes les nuances de laiton à 10 minutes. Cela correspond à des conditions de polissage significatives tout en évitant un enlèvement de matière trop élevé (environ 4 µm/min). En effet, après 10 minutes de traitement, les joints de grains sont révélés tandis qu'ils sont très peu visibles pour 2 et 5 minutes (Figure 28).

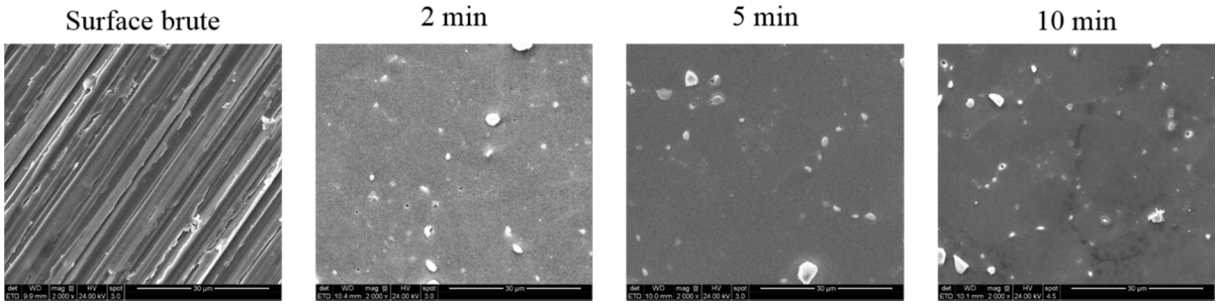


Figure 28 : Etat de surface d'échantillon de $CuZn_{39}Pb_2$ électropolis à 1046 mV/ECS dans l'acide phosphorique à 500 rpm et pour différents temps de traitement

V.2. Influence du potentiel sur l'état de surface des pièces électropolies

V.2.1. Choix des potentiels à partir des courbes de polarisation

Les échantillons ont été électropolis à des potentiels numérotés de 1 à 5 choisis sur les courbes intensité-potentiel. Le potentiel (1) a été fixé dans la zone de dissolution active. Le deuxième se trouve au niveau de pic de transition (2) correspondant à l'établissement de la couche visqueuse. Les 3 potentiels suivants sont situés en début, milieu et fin du palier de polissage. Pour finir, le dernier est choisi dans la zone d'oxydation du solvant.

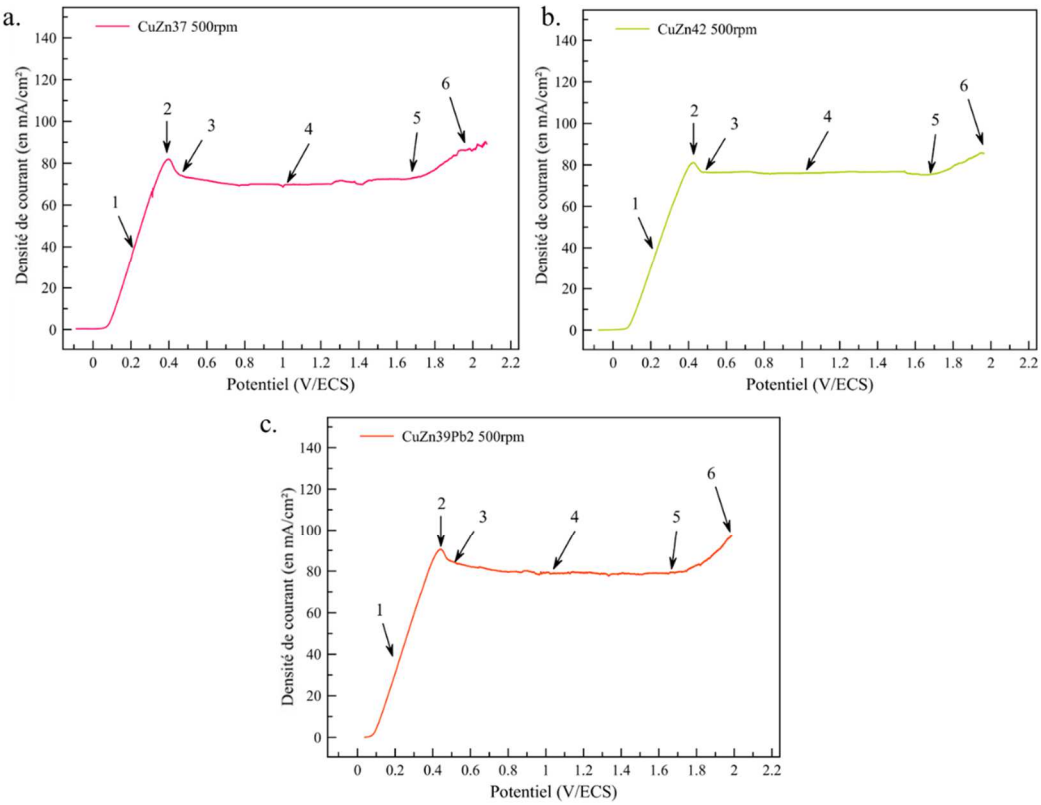


Figure 29 : Voltampérogrammes anodiques des alliages $CuZn_{37}$ (a), $CuZn_{42}$ (b) et $CuZn_{39}Pb_2$ (c) à 25°C dans l'acide phosphorique 58 %. Vb= 2 mV/s , ω = 500 rpm

Chaque échantillon est électropoli au potentiel ainsi sélectionné pendant un temps de 10 minutes à 25°C tout en maintenant une vitesse de rotation de l'électrode de 500 rpm. Le traitement est systématiquement reproduit 3 fois sur chaque pastille.

V.2.2. Cinétique et rendements d'électropolissage

V.2.2.a. Méthode de détermination des rendements

Pour déterminer les rendements de dissolution des différentes nuances, nous avons utilisé la méthode gravimétrique. Le rendement faradique est donné par le rapport entre la masse réelle dissoute à l'anode et la masse théorique (calculée).

$$R = \frac{m_{pratique}}{m_{théorique}} \qquad \textit{Eq. 7}$$

D'après la loi de Faraday, il est possible de déterminer la masse théorique :

$$m_{théorique} = \frac{It}{F} \times \frac{M}{n_{e-}} \qquad \textit{Eq. 8}$$

$m_{théorique}$: masse théorique (g)

I : courant moyen mesuré (A)

t : temps d'électropolissage (s)

F : constante de Faraday (C/mol)

M : masse molaire du métal (g/mol)

n_{e-} : nombre d'électrons échangés

Dans le cas d'un alliage, il est nécessaire de prendre en compte le rapport pondéral (pourcentage massique) de chacun des éléments de l'alliage. C'est pourquoi, un équivalent-gramme moyen est calculé pour chacun des laitons (Tableau 18).

Tableau 18 : Détermination des équivalents grammes pour chacune des nuances de laiton

Eléments	Valence de dissolution	Masse molaire (g/mol)	Equivalent gramme (g/e^-)	$CuZn_{39}Pb_2$ (%m.)	$CuZn_{42}$ (%m.)	$CuZn_{37}$ (%m.)
Cuivre	+2	63,55	31,78	57,4	57,1	63
Zinc	+2	65,38	32,69	39,7	42,8	37
Plomb	+2	207,1	103,55	2,5	0	0
Equivalent gramme moyen				33,81	32,14	32,11

Il faut noter que la valence utilisée pour calculer la contribution de la dissolution du plomb a été fixée à +2 en se basant sur des résultats issus de la littérature, par analogie avec l'oxydation du plomb en milieu H_2SO_4 [35,36].

V.2.2.b. Évolution des rendements faradiques en fonction du potentiel

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet du potentiel sur le rendement d'électropolissage sont représentés sur la Figure 30.

Les mêmes tendances sont observées quelle que soit la nuance étudiée. Lorsque le potentiel est situé dans la zone de dissolution active ou dans la zone de polissage, le rendement obtenu est proche de 100 %. Dans ces domaines, la totalité du courant est utilisée pour la dissolution du métal selon une réaction de type :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$$

Lorsque le potentiel augmente au-delà de 1,8 V/ECS correspondant à la fin du palier d'électropolissage, une chute du rendement apparaît. En effet, dans cette zone de potentiel, une partie du courant est utilisée par la réaction d'oxydation de l'eau qui se traduit par un dégagement de dioxygène. Ce phénomène est visible à l'œil nu puisque des bulles de gaz apparaissent sur l'échantillon.

Il faut noter que les valeurs des rendements faradiques sont proches ou supérieures à 100 %, notamment à cause des incertitudes liées à la méthode de mesure de la surface. En effet, les pastilles métalliques sont placées dans un porte échantillon (Figure 24) dont l'étanchéité est assurée par le biais d'un joint qui peut s'écraser plus ou moins, ce qui conduit à une légère incertitude sur la surface de travail. De plus, la conception de l'embout de l'électrode fait qu'il existe un décrochement entre la surface active de l'électrode et la surface masquée de l'embout permettant de maintenir la pastille en place (cette différence de marche correspond à l'épaisseur

du joint). Cette dernière peut gêner le départ des bulles de la surface active et la présence de bulles de gaz lors de la dissolution peut « masquer » une partie de la surface active. Pour finir, la dernière incertitude est liée à la méthode de mesure : la gravimétrie. En effet, les pastilles sont de petites dimensions et elles sont recouvertes après électropolissage d'une couche visqueuse qui peut être difficile à éliminer.

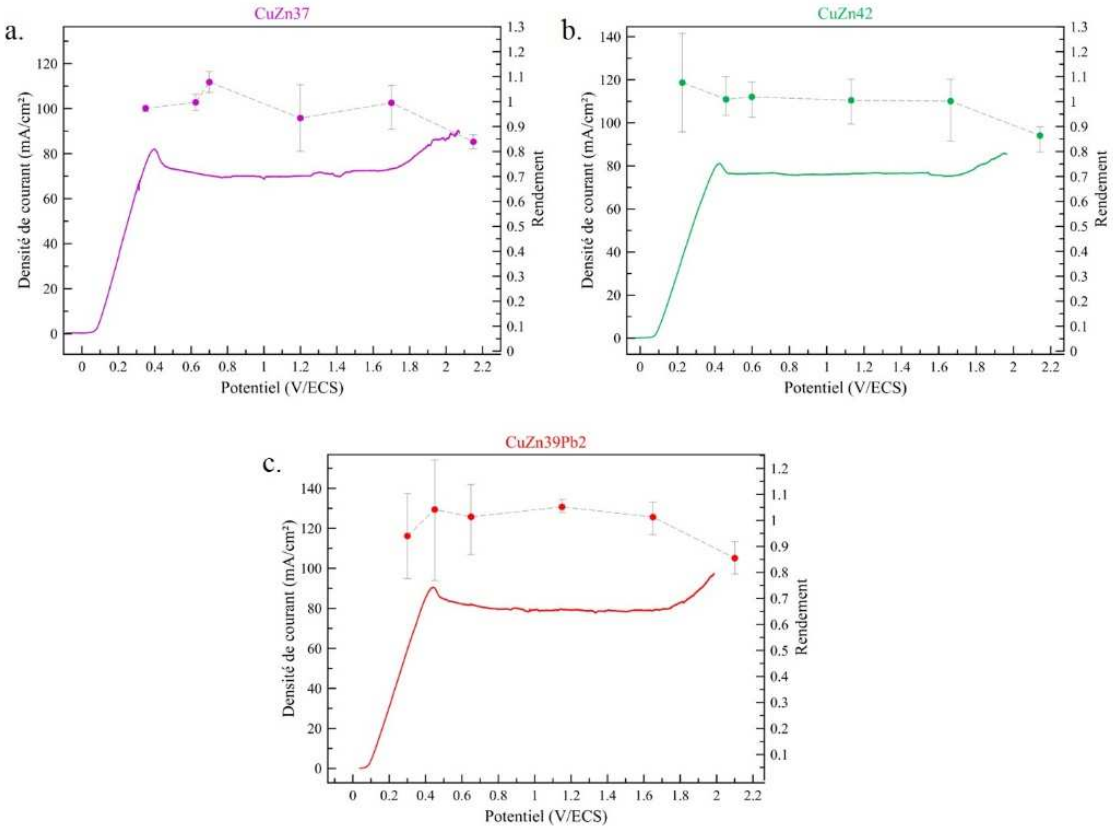


Figure 30 : Évolution du rendement de dissolution des différentes nuances de laiton en fonction du potentiel : (a) $CuZn_{37}$, (b) $CuZn_{42}$ et (c) $CuZn_{39}Pb_2$ avec une vitesse de rotation de 500 rpm dans l'électrolyte d'acide phosphorique à 25°C

V.2.2.c. Méthode de détermination de la vitesse de dissolution

A partir des mesures gravimétriques, il est possible de déterminer la vitesse de dissolution en µm/min :

$$V_{dissolution} = \frac{e}{t} = \frac{\left(\frac{m}{\rho \times S} \times 10^4\right)}{t} \qquad \text{Eq. 9}$$

$V_{dissolution}$: vitesse de dissolution (µm/min)

e : épaisseur dissoute (µm)

t : temps d'électropolissage (min)

m : masse dissoute (g)

ρ : masse volumique du métal (g/cm^3)

S : surface électropolie (cm²)

Les masses volumiques utilisées sont celles présentées dans le Tableau 3.

V.2.2.d. Détermination expérimentale de la vitesse de dissolution

Les vitesses de dissolution pour chacune des nuances de laiton sont présentées dans la Figure 31.

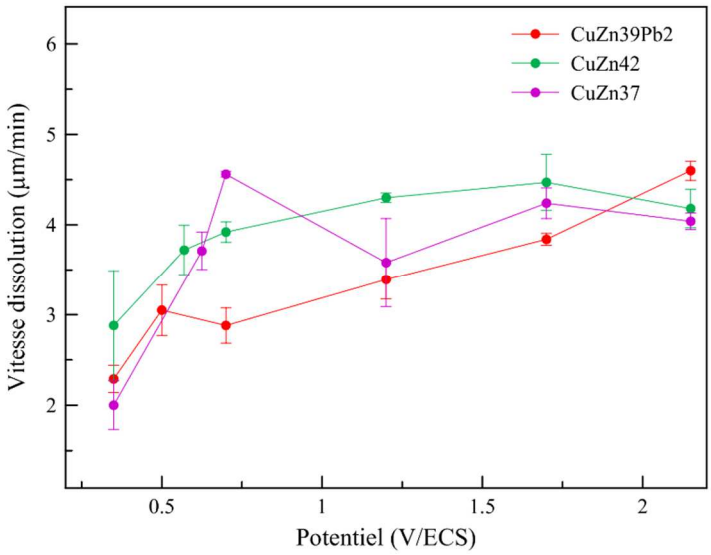


Figure 31 : Évolution des vitesses de dissolution des différents laitons en fonction du potentiel d'électropolissage en milieu acide à 25°C et 500 rpm

La vitesse de dissolution varie peu quel que soit le potentiel appliqué. Il est à noter qu'à faible potentiel, choisi en condition non stationnaire, la vitesse de dissolution est légèrement plus faible que pour des potentiels pris sur le plateau. Dans tous les cas, la vitesse de dissolution reste liée aux densités de courant mesurées.

V.3. Analyses de surface et de composition après électropolissage

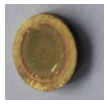
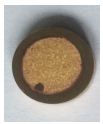
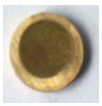
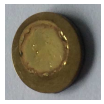
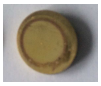
Le but de cette étude est de mettre en évidence les modifications de la surface pour les différents potentiels d'électropolissage, étudiés de façon à en déduire les conditions optimales de traitement.

V.3.1. Aspect visuel des échantillons

En électropolissage, l'aspect des pièces est important, et nous avons donc débuté la caractérisation par des observations visuelles. Le Tableau 19 permet donner une vue globale de l'aspect des 3 nuances après les traitements aux différents potentiels définis précédemment sur les courbes intenisté-potentiel.

Les échantillons de $CuZn_{37}$ électropolis à un potentiel situé avant le palier d'électropolissage présentent une très forte rugosité de surface. En effet dans la zone de dissolution active, une dissolution non contrôlée de l'alliage conduit à l'obtention d'une surface « sablée ». Pour des potentiels plus élevés (à partir de l'échantillon 3), la surface électropolie est brillante et lisse.

Tableau 19 : Aspect des échantillons de laiton électropolis à différents potentiels

Echantillons	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
$CuZn_{37}$						
Epaisseur dissoute (µm)	10,00 ±2,7	18,51 ±2,1	22,76 ±0,3	17,87 ±4,2	21,13 ±1,7	20,14 ±0,9
$CuZn_{42}$						
Epaisseur dissoute (µm)	14,38 ±6,2	18,59 ±2,8	19,61 ±1,1	21,49 ±0,5	22,37 ±3,1	20,91 ±2,2
$CuZn_{39}Pb_2$						
Epaisseur dissoute (µm)	11,44 ±1,5	15,25 ±2,8	14,40 ±1,9	16,94 ±2,1	19,20 ±0,6	23,01 ±1,1

Les échantillons diphasés ($CuZn_{39}Pb_2$ et $CuZn_{42}$) présentent tous les deux un aspect similaire, malgré le fait que l'un d'eux ne contienne pas de particules de plomb. Pour des faibles potentiels, en plus de l'aspect rugueux, une coloration rosée de l'échantillon est observée. Elle s'explique par une dissolution préférentielle de la phase riche en zinc (phase β), qui est moins noble. Machado *et al.* [37] ont confirmé la dissolution préférentielle du zinc dans du laiton $CuZn_{37}$ et $CuZn_{39}Pb_3$ lors de l'électrodissolution de ces matériaux. A partir de l'échantillon 3 (début du plateau de polissage), on observe une nette augmentation de la brillance et donc une amélioration de la qualité de l'électropolissage. Le 4ème échantillon présente le plus bel aspect, ce qui correspond au potentiel du milieu de plateau. Pour finir, l'échantillon 6 présente des défauts de surfaces analogues à des piqûres, qui sont imputables aux bulles d'oxygène formées dans cette zone de potentiel. Enfin, sur certains échantillons la présence d'un vortex lié au mode d'agitation de l'électrode tournante est relevée.

Les épaisseurs dissoutes pour les échantillons électropolis aux potentiels choisis sur le plateau sont constantes quelle que soit la nuance étudiée. Pour les autres conditions, ces épaisseurs présentent les mêmes variations que le courant sur les courbes de polarisation.

V.3.2. Morphologies des échantillons

La microstructure des échantillons obtenus après électropolissage a été caractérisée par Microscopie Electronique à Balayage (Annexe 1) à différents grossissement (x 500 et x 2000). Les images ont été réalisées à partir des électrons secondaires.

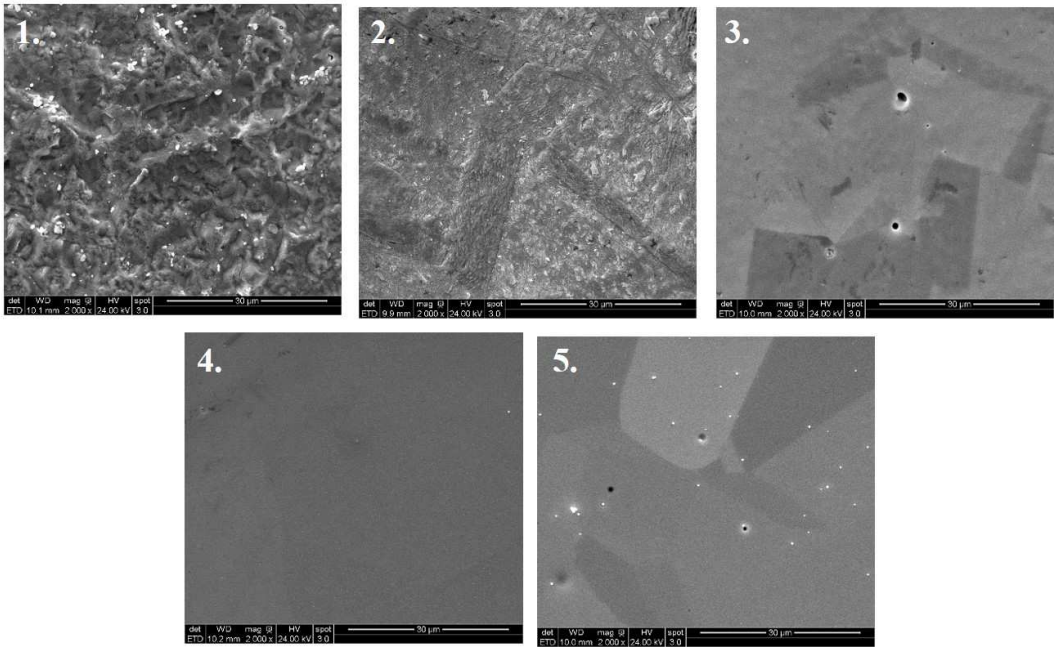


Figure 32 : Images MEB (x 2000) des échantillons de $CuZn_{37}$ obtenus après électropolissage à différents potentiels (1) 0,25, (2) 0,44, (3) 0,52, (4), 1,07, (5) 1,6 V/ECS à 500 rpm

Les résultats de l'analyse des échantillons de $CuZn_{37}$ sont donnés dans la Figure 32. Le premier point choisi dans la zone de dissolution active conduit à l'obtention d'un échantillon présentant des attaques préférentielles aux joints de grains, qui se remarquent sur l'image 1 de la Figure 32. La surface de l'échantillon ainsi obtenue est mate et rugueuse, notamment à cause de la dissolution préférentielle du zinc par rapport au cuivre. Lorsque le potentiel augmente et que le palier d'électropolissage est atteint, les joints de grains deviennent moins apparents et la surface est lisse. Pour un potentiel choisi au milieu du plateau (échantillon 4), on se trouve dans une situation où la couche visqueuse joue son rôle de manière significative conduisant à une surface lisse et brillante. Cependant, lorsque le potentiel augmente encore (Figure 32.5), les joints de grains réapparaissent et des piqûres dues à la formation de bulles peuvent être observées. Les conditions deviennent défavorables au polissage électrolytique. Les échantillons présentent des défauts de surface pouvant être attribués à la formation et à la croissance de bulles d'oxygène. Ceci est confirmé par l'existence de zones où la surface n'est pas correctement électropolie. Ce dégagement d'oxygène peut donc avoir des conséquences désastreuses pour la surface de la pièce à traiter : d'une part la formation de bulles engendre la formation de piqûres, et d'autre part elles peuvent également bloquer la surface puisque l'électrode est placée horizontalement dans la cellule. Des défauts comme des stries verticales correspondant à la remontée de bulles ont été relevés dans la littérature [38,39]. Certains auteurs tels que Shieh *et al.* [40] ont montré que la quantité de piqûres liées aux bulles peut être diminuée en utilisant du polyéthylène glycol et de l'acide sulfurique dans l'acide phosphorique lors de l'électropolissage de cuivre. Palmieri *et al.* [41] ont suggéré l'utilisation d'un potentiel placé au-delà de la zone d'oxydation du solvant afin d'accélérer la formation des bulles, et ainsi limiter les défauts de surface. Il a été montré que l'agitation entraînée par l'électrode tournante n'est pas favorable à

l'électropolissage et qu'une agitation contrôlée permet d'évacuer les bulles fixées à la surface métallique, mais il ne faut toutefois pas éliminer la couche visqueuse [42].

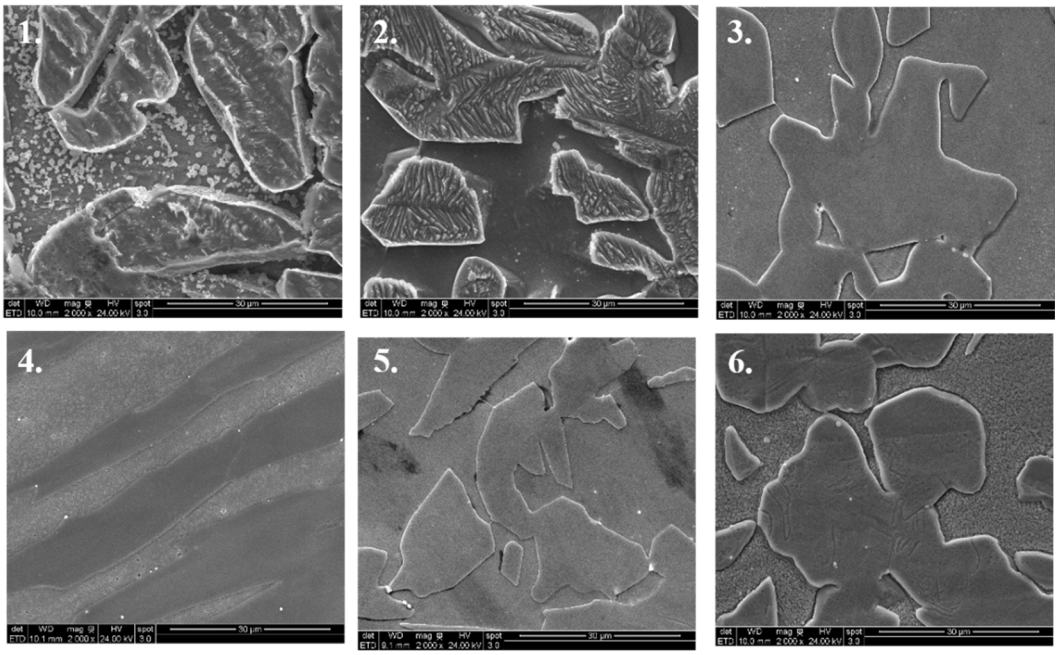


Figure 33 : Images MEB (x 2000) des échantillons de $CuZn_{42}$ obtenus après électropolissage à différents potentiels (1) 0,22, (2) 0,42, (3) 0,5, (4), 1,0, (5) 1,6, (6) 2,0 V/ECS à 500 rpm

De la même façon que pour le laiton $CuZn_{37}$, les morphologies des échantillons de $CuZn_{42}$ après électropolissage sont analysées (Figure 33). La présence dans ce matériau de deux phases (α et β) conduit à un comportement différent du $CuZn_{37}$. A faible potentiel, lorsque la couche visqueuse n'est pas formée, la surface fait l'objet d'attaques préférentielles. La phase β, donnée par le diagramme de phase comme la plus riche en zinc (Figure 17), est dissoute de manière préférentielle par rapport à la phase α. La surface obtenue est rugueuse et légèrement rosée de par la présence importante de cuivre. Cette observation confirme que dans cette zone de potentiel, la réaction n'est pas sous contrôle diffusionnel. Lorsque le potentiel augmente et que le palier d'électropolissage est atteint, la différence de niveau diminue entre les deux phases donc leur vitesse de dissolution devient équivalente. Pour un potentiel choisi au milieu du plateau (Figure 33.4.), la couche visqueuse joue son rôle de manière significative conduisant à l'obtention d'une surface lisse et brillante. A partir du potentiel de fin de plateau (Figure 33.5.), il a été constaté que les conditions deviennent défavorables au polissage électrolytique. En effet, les différences de niveau entre les deux phases sont de nouveau marquées et visuellement, les échantillons présentent des défauts de surfaces pouvant être attribués à la formation et à la croissance de bulles d'oxygène.

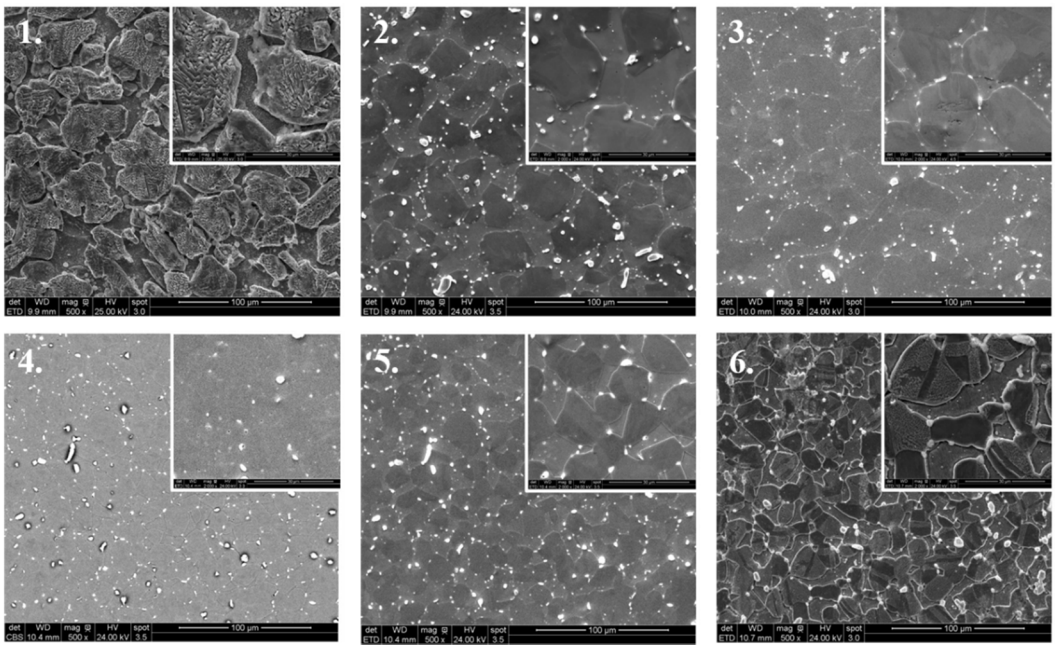


Figure 34 : Image MEB (x 500 et x 2000) des échantillons de $CuZn_{39}Pb_2$ obtenus après électropolissage à différents potentiels (1) 0,2, (2) 0,364, (3) 0,5, (4), 1,0, (5) 1,6, (6) 2,0 V/ECS à 500 rpm.

L'étude des échantillons de $CuZn_{39}Pb_2$ (Figure 34) met en évidence le même comportement que pour le $CuZn_{42}$. A faible potentiel, l'une des phases est préférentiellement attaquée par rapport à l'autre. Cette observation est confirmée grâce à une analyse EDX effectuée sur cet échantillon (Figure 35). A nouveau, la phase β, riche en zinc, est attaquée préférentiellement par rapport à la phase α. Pour un potentiel choisi au milieu du plateau (Figure 34.4.), la surface électropolie est lisse et brillante pour autant, les particules de plomb ne sont pas éliminées de la surface et elles forment des agrégats. Elles ne semblent cependant pas gêner la qualité de l'électropolissage (contrôle visuel).

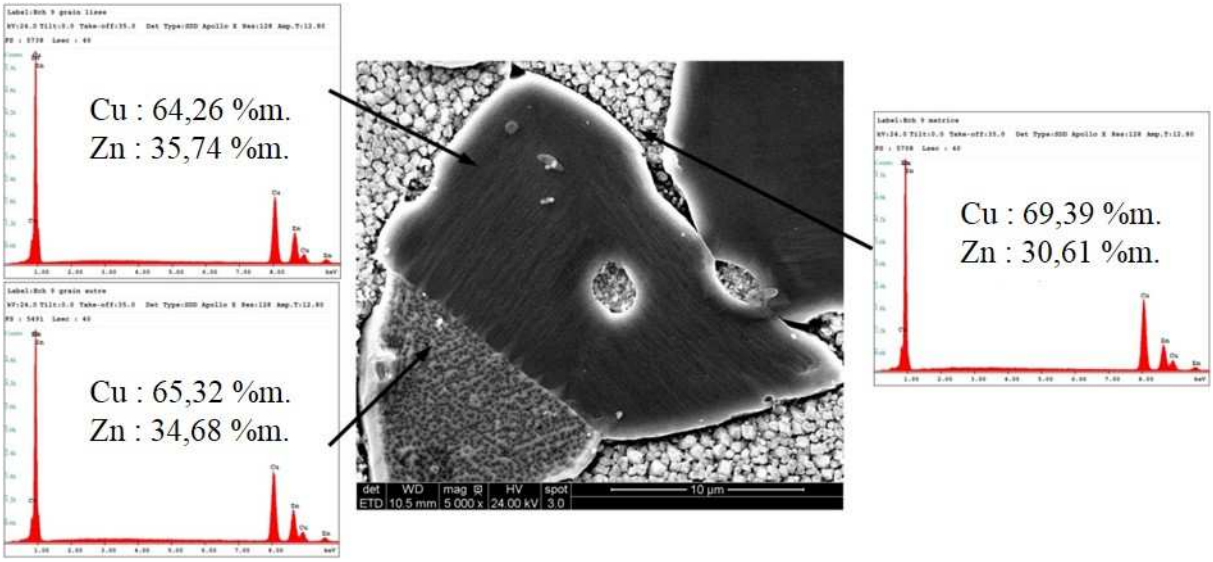


Figure 35 : Image MEB et analyse EDX de l'échantillon 1 de $CuZn_{39}Pb_2$ électropoli à 0,2 V/ECS pendant 10 minutes à 500 rpm

Après électropolissage, la structure des laitons est « révélée » de la même façon qu'après une attaque métallographique (Figure 18). Ces résultats confirment ceux obtenus dans la partie II.2. car indépendamment de la composition des échantillons, la morphologie de surface est modifiée en fonction du potentiel appliqué.

V.3.3. Analyse de la rugosité de surface des échantillons

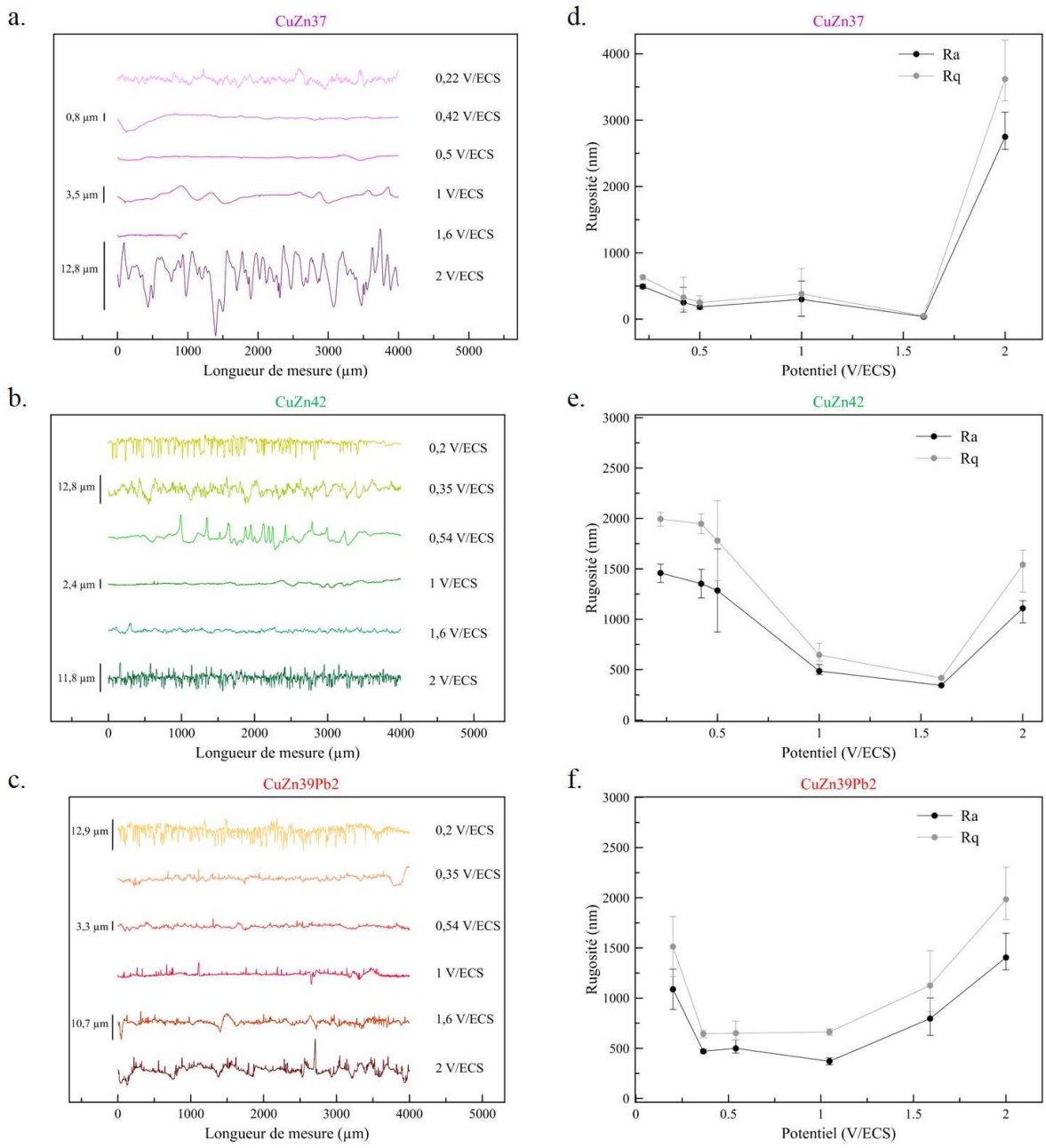


Figure 36 : Évolution des profils de rugosité et des valeurs de rugosité (Ra et Rq) des échantillons de laiton électropolis à différents potentiels : (a), (d) $CuZn_{37}$, (b), (e) $CuZn_{42}$ et (c), (f) $CuZn_{39}Pb_2$

L'analyse des profils de surface présentés sur la Figure 36 montre qu'au niveau du plateau de polissage, la qualité de la surface est améliorée de manière significative. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la littérature indique, notamment dans le cas du cuivre, que cette gamme de tension est la plus favorable à un polissage de qualité. Il apparaît sur la Figure 36 que les

meilleurs résultats sont obtenus pour le laiton $CuZn_{37}$, puisque les profils obtenus sont plus lisses notamment pour un potentiel de 1,6 V/ECS.

La rugosité arithmétique (Ra) ainsi que la rugosité quadratique (Rq) ont été déterminées à partir des profils de surface pour chacun des potentiels. Le tracé de l'évolution de ces paramètres en fonction du potentiel a été relevé (Figure 36 d, e et f). Il apparaît que les différentes nuances de laiton présentent les mêmes tendances. En effet, dans un premier temps, une forte augmentation de la rugosité par rapport aux valeurs de départ est constatée puisque les premiers potentiels sont situés dans la zone où ni la couche visqueuse, ni le film anodique ne jouent leur rôle. En effet, il a déjà été observé sur les images MEB que l'on a une dissolution préférentielle d'une phase par rapport à l'autre dans le cas des laitons diphasés et de certains plans cristallins dans le cas du $CuZn_{37}$. Il faut se placer à des potentiels supérieurs à 1 V/ECS pour commencer à voir un effet positif de l'électropolissage. La rugosité de surface de l'échantillon traité diminue, et le profil de surface perd sa rugosité fine pour ne laisser apparaître qu'un profil vallonné. Cette observation correspond aux valeurs de potentiel de 0,5 V/ECS Figure 36 a, 1 V/ECS Figure 36 b et 0,54 V/ECS Figure 36 c. L'augmentation de la tension appliquée entraîne ensuite une dégradation de la qualité de surface obtenue. En effet, la formation de piqûres rendent la surface très rugueuse ce qui corrobore les observations visuelles par MEB des échantillons (Figures 32, 33 et 34).

Les échantillons de $CuZn_{37}$ présentent les meilleurs résultats en terme de rugosité c'est-à-dire les valeurs les plus faibles de rugosité, ce qui confirme les observations MEB. Les laitons $CuZn_{39}Pb_2$ et $CuZn_{42}$ présentent deux phases différentes, ils sont plus délicats à électropolir à cause des possibles dissolutions préférentielles. Les valeurs de rugosité obtenues pour ces deux nuances sont systématiquement plus élevées.

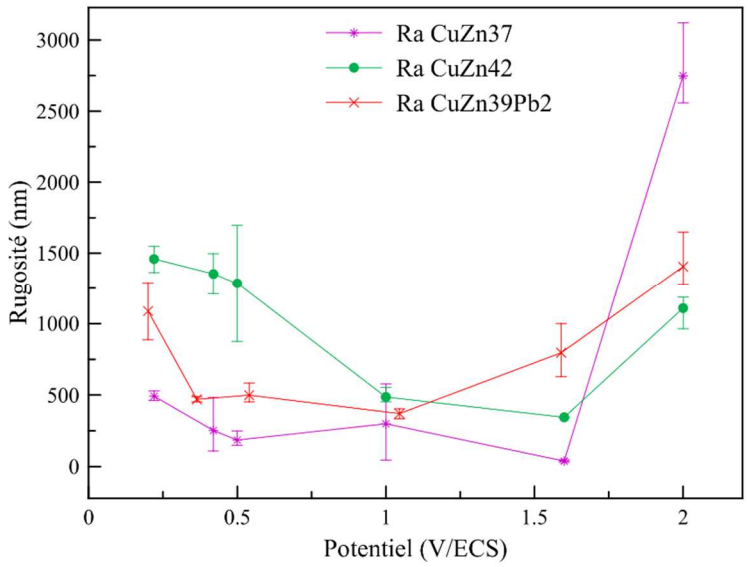


Figure 37 : Comparatif de l'évolution de la moyenne arithmétique de la rugosité (Ra) mesurée par profilométrie mécanique en fonction du potentiel pour les 3 nuances de laiton

V.3.4. Structure cristallographique des échantillons électropolis

Après électropolissage, l'ensemble des échantillons a été analysé par DRX afin de déterminer la composition cristalline des surfaces et des matériaux. La méthode d'analyse est la même que celle décrite dans le paragraphe II.2. La Figure 38 présente les diffractogrammes obtenus pour chaque nuance et pour des potentiels croissants correspondants à ceux figurants sur les courbes électrochimiques (Figure 29). Le diffractogramme de l'échantillon poli mécaniquement au papier SiC1200 est ajouté systématiquement au premier plan.

A chaque fois, les structures obtenues sont similaires à celles des matériaux bruts étudiés précédemment. Les échantillons de $CuZn_{37}$ présentent seulement les pics d'une seule phase (phase α) et les diffractogrammes obtenus pour le $CuZn_{39}Pb_2$ et $CuZn_{42}$ (Figure 38) affichent les pics caractéristiques des deux phases présentes : la phase α et la phase β du laiton (ainsi que les pics du plomb pour les échantillons concernés).

En regardant la distribution de la teneur en phases α, β et en plomb selon le potentiel d'électropolissage (Figure 39 b et c), des différences apparaissent. A faible potentiel, les teneurs en phase β diminuent indiquant une dissolution préférentielle de cette dernière au profit de la phase α. Ceci confirme les observations effectuées lors de l'analyse des microstructures, puisque la phase riche en zinc se dissout préférentiellement. A partir des potentiels 2 ou 3 (au-delà de 0,5 V/ECS) et jusqu'à la fin du plateau, on retrouve une structure proche de celle des échantillons bruts. Comme attendu, une dissolution aléatoire des deux phases a lieu dans ces conditions, notamment grâce à la présence de la couche visqueuse formée en surface. De plus, cela confirme que le potentiel situé au milieu du plateau est le plus favorable pour l'électropolissage des laitons diphasiques. Pour le laiton contenant du plomb, la teneur de cet élément ne semble pas varier ni gêner l'obtention d'une surface électropolie.

Concernant les échantillons de $CuZn_{37}$ (Figure 39 a), les coefficients relatifs de texture ont été déterminés pour chacun des plans cristallins du matériau. Les résultats sont plus difficiles à interpréter étant donné le nombre de plans considérés, néanmoins les tendances observées vont dans le même sens que dans le cas des laitons diphasiques. En effet, à faible potentiel une dissolution préférentielle du plan (311) par rapport aux autres plans cristallins est retrouvée. Par ailleurs il apparaît qu'au potentiel de milieu de plateau, la structure cristalline de l'échantillon électropoli correspond en tout point à celle de l'échantillon brut. Cette similarité est en accord avec la littérature car plusieurs auteurs (Landolt [43], Hoar [44] et Hoar et Mowat [19]) ont montré qu'une surface de qualité (lisse et brillante) ne peut être obtenue que par une dissolution aléatoire des plans cristallins.

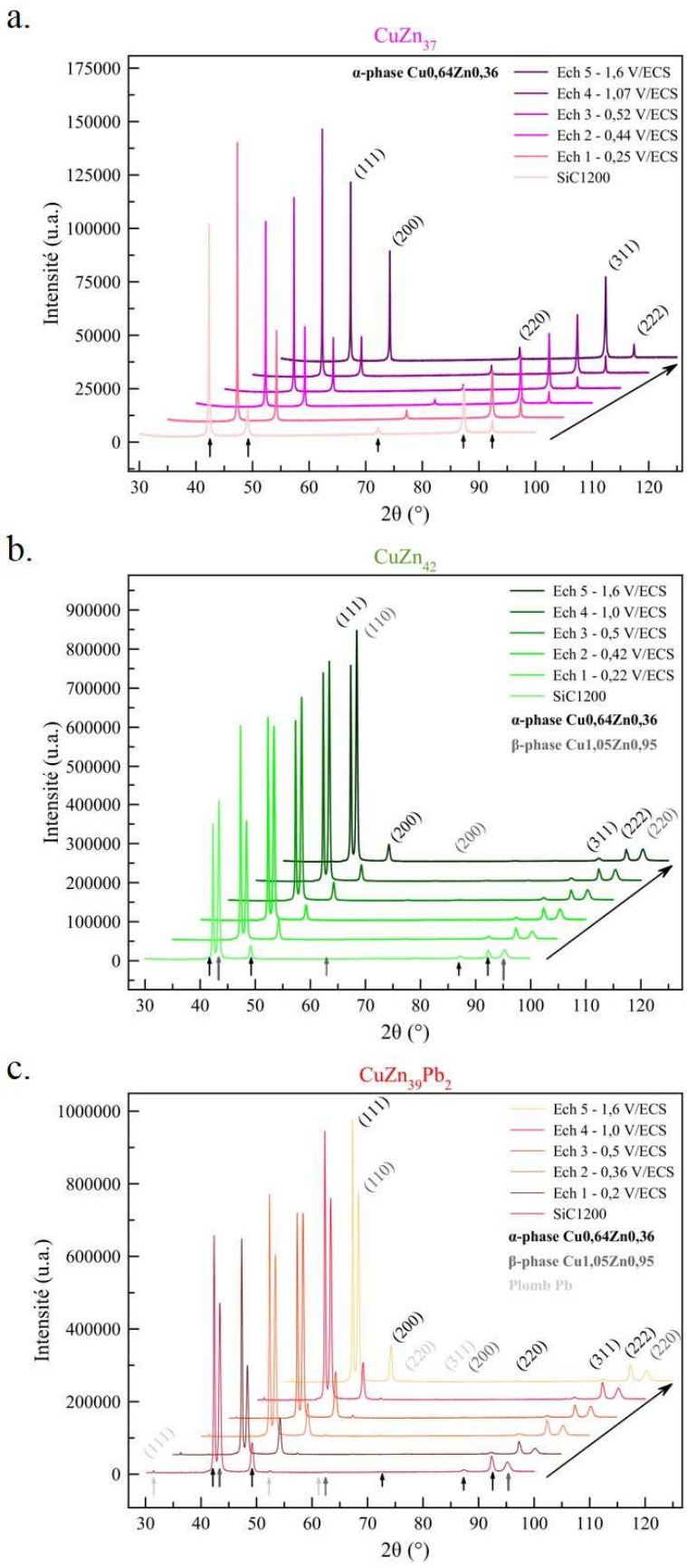


Figure 38 : Diffractogrammes des surfaces de laiton électropolies à 500 rpm et 25°C pour différents potentiels : (a) $CuZn_{37}$, (b) $CuZn_{42}$ et (c) $CuZn_{39}Pb_2$

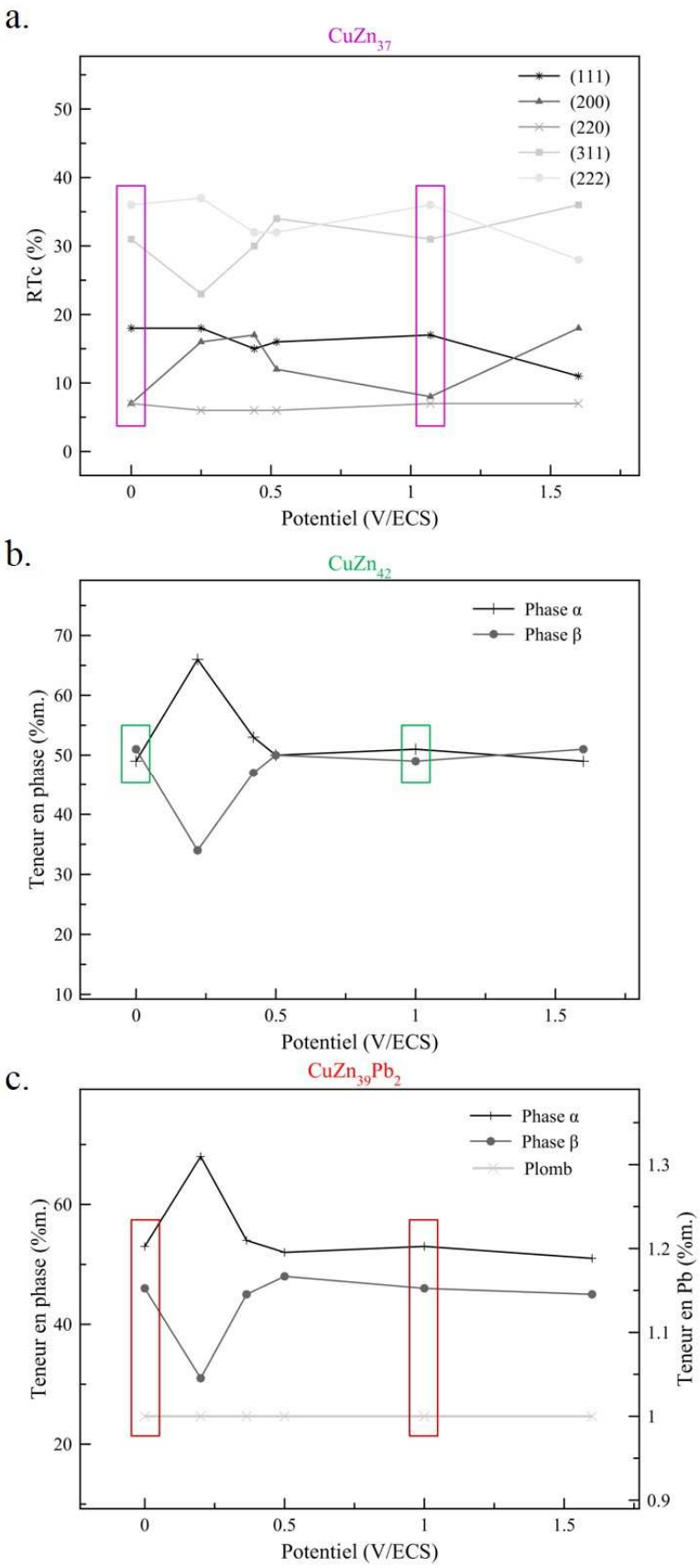


Figure 39 :Évolution des coefficients relatifs de texture pour chacun des plans cristallins pour les échantillons de $CuZn_{37}$ (a) et évolution de la teneur des phases α, β et la teneur en Pb pour les échantillons de $CuZn_{42}$ (b) et $CuZn_{39}Pb_2$ (c) avant et après électropolissage

V.3.5. Analyse par microscopie à force atomique

En complément des mesures de micro-rugosité, nous avons évalué l'évolution de la surface à l'échelle nanométrique par microscopie à force atomique (AFM – Annexe 1) pour des échantillons préparés à un potentiel d'électropolissage choisi au milieu du plateau de polissage. Les potentiels de milieu de plateau correspondent respectivement à 1 V/ECS pour $CuZn_{39}Pb_2$ et $CuZn_{42}$ et 1,07 V/ECS pour $CuZn_{37}$. Le temps de traitement est de 10 minutes. Les analyses sont effectuées en utilisant l'appareil NanoObserver CSI® et le traitement des données est effectué via le logiciel MountainsMap™ de Digital Surf®. Les paramètres de l'analyse de rugosité par AFM sont les suivants :

- 6 points de mesures/échantillon
- Pointe : AppNano Fort Part
- Mode : contact
- Surface d'analyse : 50 µm x 50 µm et 10 µm x 10 µm.
- Vitesse de balayage : 1 ligne/s

La Figure 40 présente les images obtenues et les paramètres de rugosité (Sa : moyenne arithmétique, Sq : moyenne quadratique et Sz : hauteur maximale) sont présentés dans le Tableau 20 accompagnés des valeurs des écarts-types.

Tableau 20 : Valeurs de la rugosité de surface obtenues pour les différentes nuances de laiton avant et après électropolissage en milieu acide à 25°C, 500 rpm, aux potentiels de milieu de plateau soit 1 V/ECS pour $CuZn_{39}Pb_2$ et $CuZn_{42}$ et 1,07 V/ECS pour $CuZn_{37}$

Paramètres de rugosité	Laitons avant EP (SiC1200) (nm)		EP CuZn39Pb2 (nm)		EP CuZn42 (nm)		EP CuZn37 (nm)	
	Surface de balayage50x 50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm
Sa	7,77 ± 0,90	2,05 ± 0,10	5,28 ± 2,00	0,9 ± 0,60	2,25 ± 0,6	0,81 ± 0,50	1,17 ± 1	0,34 ± 0,10
Sq	12,55 ± 1,80	4,19 ± 1,10	10,40 ± 4,70	1,57 ± 0,80	4,90 ± 1,50	1,28 ± 0,60	2,77 ± 1,8	0,53 ± 0,20
Sz	446 ± 216,4	167,6 ± 94,7	511,7 ± 385,2	53,8 ± 24,2	341,2 ± 196,7	43,4 ± 18,5	209± 204	20,6 ± 12,7

Après électropolissage, les échantillons de laiton apparaissent lisses et brillants. A l'échelle microscopique, les morphologies obtenues sont semblables à celles observées lors de l'analyse au MEB et les rugosités locales sont très faibles (inférieures à 10 nm). En effet, sur les échantillons diphasiques ($CuZn_{39}Pb_2$ et $CuZn_{42}$), deux phases bien distinctes qui ne semblent pas avoir le même comportement lors de l'électropolissage sont observées (Figure 40). La présence des particules de plomb n'a pas d'influence. L'échantillon de $CuZn_{42}$ présente une structure typique de Widmanstatten similaire à celle observée lors de l'attaque métallographique du substrat (cf. Chapitre II). Cette observation conforte les résultats obtenus lors de l'analyse DRX : l'électropolissage est optimum puisque la structure cristalline est

aléatoirement dissoute. L'échantillon de $CuZn_{37}$ présente une surface globalement lisse mais avec quelques défauts tels que des trous (dus au dégagement de dioxygène) et de particules dissoutes restées attachées à la surface.

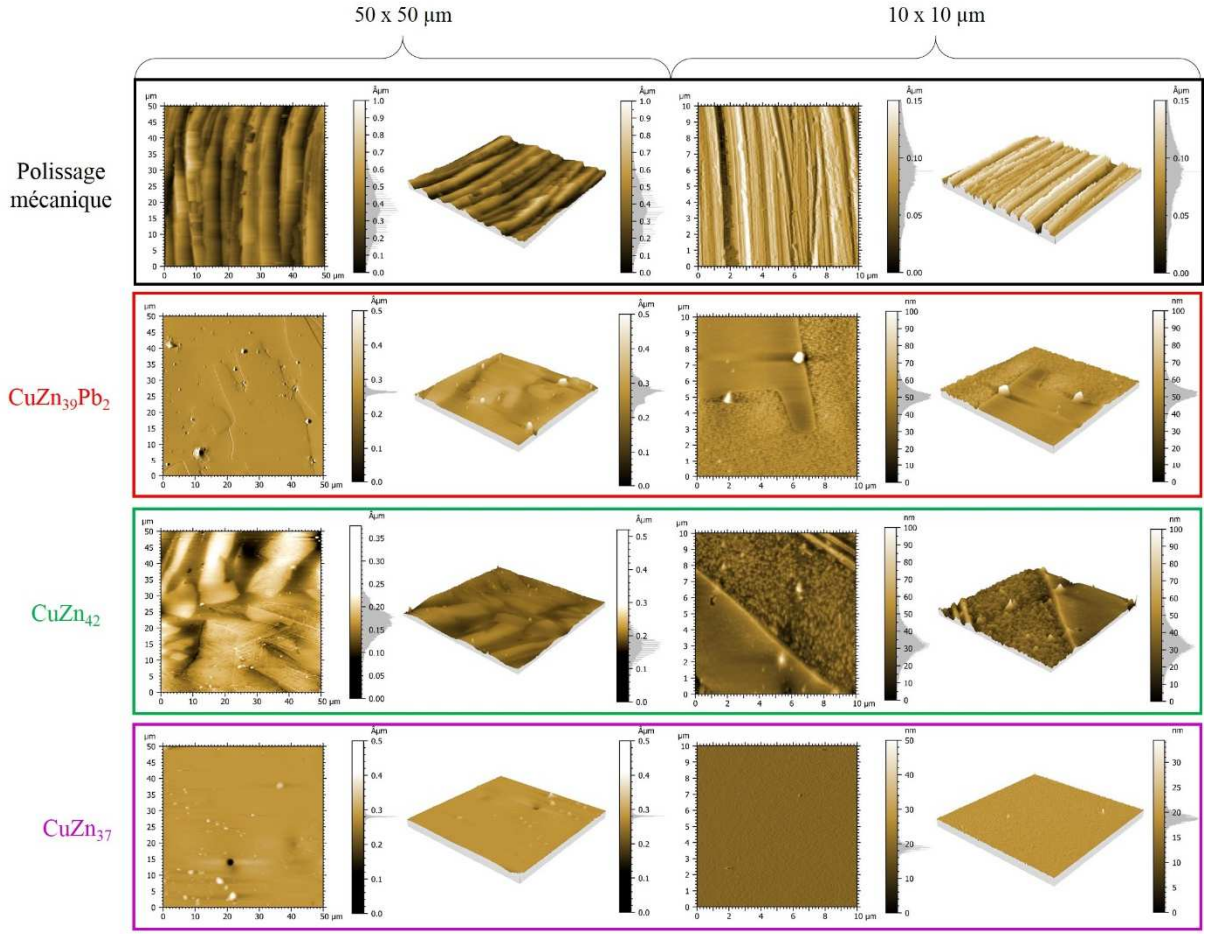


Figure 40 : Images AFM des échantillons électropolis au potentiel du milieu de plateau : avant électropolissage, $CuZn_{39}Pb_2$, $CuZn_{42}$ et $CuZn_{37}$

Quel que soit l'échantillon, les paramètres de rugosité obtenus après électropolissage sont plus faibles que ceux de la surface brute. Il s'agit de 7,77 nm et 2,05 nm pour l'échantillon brut et de valeurs inférieures à 5,5 nm et 1 nm pour les échantillons électropolis. Il faut noter que les valeurs de rugosité les plus élevées sont celles obtenues avec l'échantillon de $CuZn_{39}Pb_2$. Ce résultat peut être attribué à la présence de particules de plomb (observées sur la Figure 40) qui restent en surface après traitement.

VI. Conclusion

Les premiers essais d'électropolissage réalisés sur des substrats cuivreux de différentes compositions (Cu, $CuZn_{39}Pb_2$, $CuZn_{42}$ et $CuZn_{37}$) ont permis d'établir un protocole pour mettre en place, choisir les paramètres sensibles et caractériser les résultats d'un procédé d'électropolissage. Nous avons en particulier, défini un set de techniques de caractérisation qui sera utilisé systématiquement dans la suite de l'étude.

L'étude électrochimique menée dans l'acide phosphorique a permis de mettre en évidence les conditions nécessaires au phénomène d'électropolissage. Celles-ci se matérialisent sur les courbes intensité-potentiel par un plateau anodique de courant (appelé plateau de polissage) qui s'étend sur plus de 1 V, indépendamment de la composition du substrat. Ce plateau, correspondant à une densité de courant limite, est caractéristique d'une réaction limitée par le transfert de matière donc d'une cinétique de réaction sous contrôle diffusionnel. La vérification de l'application de la loi de Levich (utilisation d'une électrode tournante) a permis de confirmer ce contrôle diffusionnel, ainsi que de mettre en évidence que la diffusion des espèces acceptrices (eau, phosphates,…) est le mécanisme limitant.

Cette étude a par ailleurs permis de déterminer les paramètres optimaux de traitement pour chacune des nuances étudiées. Pour les nuances de laitons, la température du bain d'acide phosphorique est fixée à 25°C, le temps de traitement est de 10 minutes et le potentiel est choisi au milieu du plateau de polissage, soit un potentiel de l'ordre de 1,1 V/ECS.

Les analyses de morphologie de surface (MEB et AFM), confirmées par l'analyse de la rugosité de surface, ont montré que les nuances monophasés sont plus faciles à électropolir que les diphasés. L'analyse des échantillons de laitons par DRX a permis de confirmer la présence de différentes phases pour les échantillons de $CuZn_{42}$ et $CuZn_{39}Pb_2$. Ces derniers sont donc plus difficiles à électropolir puisqu'il peut y avoir une attaque préférentielle de la phase β (riche en zinc), sauf si le potentiel d'électropolissage est choisi au milieu du plateau. Les particules de plomb présentent en surface ne sont pas éliminées lors du traitement, mais elles ne perturbent pas la réaction. Enfin, les différences observées entre les paramètres de rugosité micrométriques et nanométriques illustrent la diversité des phénomènes mis en jeu et constituent un point de vigilance pour le reste de cette étude.

Références bibliographiques

[1] P.A. Jacquet, Electrolytic Method for obtaining Bright Copper Surfaces, Nature. 135 (1935) 1076.

[2] D.R. Gabe, Electropolishing of copper and copper-based alloys in ortho-phosphoric acid, Corros. Sci. 12 (1972) 113–120.

[3] D.R. Gabe, Toward a Universal Electropolishing Solution, Metallography. 5 (1972) 415–421.

[4] R. Vidal, A.C. West, Copper electropolishing in concentrated phosphoric acid. I: Experimental findings, J Electrochem Soc. 142 (1995) 2682–2689.

[5] R. Vidal, A.C. West, Copper electropolishing in concentrated phosphoric acid. II: Theoretical interpretation, J Electrochem Soc. 142 (1995) 2689–2694.

[6] C.A. Huang, J.H. Chang, W.J. Zhao, S.Y. Huang, Examination of the electropolishing behaviour of 73 brass in a 70 % H_3PO_4 solution using a rotating disc electrode, Mater. Chem. Phys. 146 (2014) 230–239.

[7] S.S. Iskander, I.A.S. Mansour, G.H. Sedahmed, Electropolishing of brass alloys in phosphoric acid, Surf. Technol. 10 (1980) 357–361.

[8] A.A. Attia, E.M. Elmelegy, M. El Batouti, A.-M.M. Ahmed, Studying Copper Electropolishing Inhibition in Presence of Some Organic Alcohols, Port. Electrochimica Acta. 34 (2016) 105–118.

[9] J. Tousek, Electropolishing of metals in alcoholic solution of sulfuric acid, Electrochimica Acta. (1977) 47–50.

[10] D.R. Gabe, Electropolishing of mild steel in phosphoric and perchloric acid containing electrolytes, Corros. Sci. 13 (1973) 175–185.

[11] T.P. Hoar, G.P. Rothwell, The influence of solution flow on anodic polishing. Copper in aqueous o-phophoric acid, Electrochimica Acta. 9 (1964) 135–150.

[12] I. Sanghi, V. Ramanathan, Polarisation and polishing studies on copper in a Hull cell, Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A. 49 (1959) 281–292.

[13] K.F. Lorking, The Influence of a Surface Active Agent on the Electropolishing of Copper, J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 479–484.

[14] A.A. Taha, A.M. Ahmed, H.H.A. Rahman, F.M. Abouzeid, The effect of surfactants on the electropolishing behavior of copper in orthophosphoric acid, Appl. Surf. Sci. 277 (2013) 155–166.

[15] A.M. Awad, N.A.A. Ghany, T.M. Dahy, Removal of tarnishing and roughness of copper surface by electropolishing treatment, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 4370–4375.

[16] A.A. Taha, Study of the effect of ethylene glycol and glycerol on the rate of electropolishing of copper by the rotating disk technique., Anti-Corros. Methods Mater. 47 (2000) 94.

[17] S.M. Abd El Hleem, A.M. Ahmed, A.E. El-Naggar, A Study of the Electrochemical Behavior of Copper in Acid Medium in Presence of Some Organic Amine Compounds, J. Dispers. Sci. Technol. 31 (2010) 512–528.

[18] N.M. Elmalah, S.A. Elhaliem, A.M. Ahmed, S.M. Ghozy, Effect of Some Organic Aldehydes on the Electropolishing of Copper in Phosphoric Acid, Int J Electrochem Sci. 7 (2012) 7720–7739.

[19] T.P. Hoar, J.A.S. Mowat, Mechanism of electropolishing, Nature. 165 (1950) 64–65.

[20] T.P. Hoar, T.W. Farthing, Solid Films on Electropolishing Anodes, Nature. 169 (1952) 324–325.

[21] B. Pointu, Oscillations de potentiel au cours du polissage electrolytique d'une anode de cuivre dans l'acide orthophosphorique—II. Oscillations forcées, Electrochimica Acta. 14 (1969) 1213–1216.

[22] R.F. Mehl, O.T. Marzke, Studies upon the Widmanstatten Structure, II—The Bêta Copper-zinc Alloys and the Bêta Copper-aluminium Alloys, Am. Inst. Min. Metall. Eng. 127 (1931).

[23] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclea and magnetic structure, J Appl Cryst. 2 (1969) 65–71.

[24] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, Acta Crystallogr. 22 (1967) 151–152.

[25] L.P. Bérubé, G. L'Espérance, A Quantitative Method of Determining the Degree of Texture of Zinc Electrodeposits, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2314–2315.

[26] E.P. Egan, B.B. Luff, Measurements at 15°to 80°C. - Density of Aqueous Solutions of Phosphoric Acid, Ind. Eng. Chem. 47 (1955) 1280–1281.

[27] O. Edwards, E. Huffman, Viscosity of Aqueous Solutions of Phosphoric Acid at 25°C., Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Ser. 3 (1958) 145–146.

[28] D.-T. Chin, H.H. Chang, On the conductivity of phosphoric acid electrolyte, J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 95–99.

[29] W.C. Elmore, Electrolytic Polishing, J. Appl. Phys. 10 (1939).

[30] W.C. Elmore, Electrolytic Polishing. II, J. Appl. Phys. 11 (1940).

[31] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

[32] S.H. Glarum, J.H. Marshall, The Anodic Dissolution of Copper into Phosphoric Acid: I . Voltammetric and Oscillatory Behavior, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2872–2878.

[33] B. Du, I.I. Suni, Mechanistic Studies of Cu Electropolishing in Phosphoric Acid Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C375–C378.

[34] B. Du, I.I. Suni, Water diffusion coefficients during copper electropolishing, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 1215–1219.

[35] G. Archdale, J.A. Harrison, The electrochemical dissolution of Pb to form $PbSO_4$ by a solution-precipitation mechanism, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 34 (1972) 21–26.

[36] F.E. Varela, E.N. Codaro, J.R. Vilche, Reaction and system modelling for Pb and PbO_2 electrodes, J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 1232–1244.

[37] V.C. Machado, A.M. Schmidt, D.S. Azambuja, Electrodissolution of Cu-Zn alloys in acetate media, J. Braz. Chem. Soc. 11 (2000) 387–392.

[38] S.-J. Lee, Y.-H. Chen, J.-C. Hung, The investigation of surface morphology forming mechanisms in electropolishing process, Int J Electrochem Sci. 7 (2012) 12495–12506.

[39] A.C. Crossland, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, X. Zhou, C.J.E. Smith, Residual flaws due to formation of oxygen bubbles in anodic alumina, Corros. Sci. 41 (1999) 1945–1954.

[40] J.-M. Shieh, S.-C. Chang, Y.-L. Wang, B.-T. Dai, S.-S. Cheng, J. Ting, Reduction of Etch Pits of Electropolished Cu by Additives, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C459–C462.

[41] V. Palmieri, F. Stivanello, S.Y. Stark, C. Roncolato, M. Valentino, Besides the standard niobium bath chemical polishing, SRF 2001 Workshop Tsukuba Sept, 2001.

[42] T.P. Hoar, D.C. Mears, Corrosion-Resistant Alloys in Chloride Solutions: Materials for Surgical Implants, Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 294 (1966).

[43] D. Landolt, Fundamental aspects of electropolishing, Electrochimica Acta. 32 (1987) 1–11.

[44] T.P. Hoar, The production and breakdown of the passivity of metals, Corros. Sci. 7 (1967) 341–355.

Chapitre III. Influence du mode d’élaboration sur l’électropolissage : application aux aciers inoxydables

Chapitre III.Influence du mode d'élaboration sur l'électropolissage : application aux aciers inoxydables

L'étude précédente a permis d'évaluer l'impact de la composition de laiton sur son aptitude à l'électropolissage. Il a été montré que le procédé pouvait rendre une surface lisse et brillante si les paramètres opératoires étaient optimisés. Dans ce chapitre, il s'agit d'étudier la faisabilité de l'électropolissage en qualité de procédé de parachèvement de pièces issues de fabrication additive. Pour cela, nous avons comparé le comportement de deux aciers inoxydables 316L, qui diffèrent de par leur mode de fabrication : un acier de fonderie et un acier élaboré par fabrication additive. Pour certaines conditions, un revêtement de composition très proche et obtenu par projection thermique a été utilisé à des fins de comparaison. La démarche utilisée sera identique à celui mis en œuvre pour les laitons. Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement sous polarisation anodique des deux matériaux dans un électrolyte acide simplifié. Après analyse comparative du mécanisme de dissolution, nous avons déterminé la plage de travail en potentiel permettant d'aboutir à une surface brillante. Ensuite, pour une série de potentiels imposés dans le domaine d'électropolissage, nous avons mesuré la vitesse, le rendement de dissolution et caractérisé l'état de surface obtenu (morphologie, rugosité, structure cristalline), de façon à déterminer les conditions opératoires les plus favorables. La dernière caractérisation concerne la résistance à la corrosion des pièces électropolies.

I. Introduction

Les aciers 316L sont dits inoxydables puisqu'ils possèdent en surface une couche passive très adhérente qui les protège de l'environnement extérieur. Cette couche, qui contient majoritairement l'oxyde de chrome Cr_2O_3, mesure entre 1 et 10 nm et est imperméable au passage des ions contenus dans les milieux agressifs [1,2]. Néanmoins, la présence de certains anions (principalement Cl^-) peut rompre localement l'équilibre de cette couche passive [3]. Leur résistance élevée à la corrosion en fait des aciers très utilisés dans divers domaines, tels que les secteurs médical et pharmaceutique, l'automobile, le secteur agroalimentaire, ou encore les domaines de la bijouterie/horlogerie. Dans certains domaines, leur utilisation est liée à leur facilité à être électropolis. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons un état de l'art des procédés d'électropolissage des aciers.

I.1. Electropolissage des aciers inoxydables 316L

Dans les années 50, l'électropolissage des premiers aciers inoxydables était réalisé dans un mélange d'acide nitrique et d'anhydride acétique [4]. Ces électrolytes ont été rapidement abandonnés en raison des risques d'explosion liés à leur utilisation. A partir des années 60 et face à l'usage grandissant de nombreuses formes d'aciers inoxydables, de nombreuses formulations d'électrolytes et de procédés voient le jour. A l'origine, ce sont des entreprises [5] (Albright & Wilson, The Brightside Electropolishing Company, Electropol Processing

Company) qui ont développé la plupart des procédés dans un électrolyte contenant de l'acide perchlorique. Cependant, ce composé est explosif lorsqu'il est mélangé à des composants organiques, son utilisation ayant été à l'origine de nombreux accidents à l'échelle industrielle.

Au cours de la même période, des recherches en laboratoire sont conduites en parallèle, pour trouver un substitut à l'acide perchlorique. Cela conduit au développement de bains à base de mélange d'acides (typiquement de l'acide phosphorique) additionné d'alcools ou d'esters [6]. En 1971, Feliu et Gonzalez [6] ont étudié l'électropolissage d'acier doux en courant continu et en courant alternatif. Ils ont notamment observé l'influence de la température, de l'agitation (liée au dégagement gazeux) et de la vitesse de dissolution dans divers milieux contenant de l'acide phosphorique, auxquels sont ajoutés plusieurs additifs tels que l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide sulfurique ou la glycérine. Les auteurs ont montré que pour obtenir un polissage de qualité, la vitesse de dissolution doit être suffisante, les bulles liées au dégagement gazeux permettant d'augmenter la vitesse de dissolution. De plus, il a été montré que pour un polissage sous courant alternatif, l'attaque chimique de la surface par l'électrolyte (sans courant) est un point critique qui est plus sensible que dans le cas d'un polissage en courant continu, notamment dans le cas de l'acier. En 1980, Sutow [7] est le premier à électropolir l'acier inoxydable 316L dans un mélange H_3PO_4/glycérol/eau. Il montre que ce procédé augmente la résistance à la corrosion de cette nuance. Toušek [8] a montré que le comportement d'un alliage Fe-Ni lors de l'électropolissage en milieu H_2SO_4/méthanol est proche de celui du composé pur (fer ou nickel) lorsque le pourcentage de ce dernier est majoritaire.

Quel que soit le milieu, la limitation de la réaction de dissolution par le transfert de matière (cations métalliques, espèces acceptrices, molécules d'eau) est une idée communément admise [9–13]. Des mesures d'impédance électrochimique ont confirmé ce contrôle [14,15]. Pour les aciers inoxydables en milieu phospho-sulfurique, il est nécessaire de porter l'électrolyte à 70°C afin que la réaction soit sous contrôle diffusionnel et non contrôlée par le transfert de charge [11,13].

Parallèlement, l'étude de l'électropolissage de l'acier doux en milieu acide phosphorique et acide perchlorique par Gabe [16], du fer dans l'acide chlorhydrique par Epelboin *et al.* [17], Kuo et Landolt [18] ou Grimm *et al.* [19], ont montré que la couche nécessaire à l'électropolissage contenait un précipité de $FeCl_2$.

Le Tableau 21 présente quelques formulations ainsi que les conditions opératoires associées pour l'électropolissage d'aciers inoxydables.

Tableau 21 : Compositions d'électrolytes utilisées pour l'électropolissage d'aciers inoxydables [20]

	Composition	Concentration	Température (°C)	DDC (A/dm²)	Tension (V)
1	Acide phosphorique Acide sulfurique Eau	40-65 % 15-45 % Reste	45-80	5-50	10-18
2	Acide phosphorique Acide sulfurique Acide organique Eau	0-65 % 15-55 % 2.5-15 % Reste	45-80	5-50	6-18
3	Acide phosphorique Acide sulfurique Acide glycolique Eau	0-40 % 15-55 % 10-30 % Reste	45-80	5-50	6-18
4	Acide phosphorique Acide sulfurique Polyéthylène glycol Eau	29 % 50 % 14.5 % Reste	65	21.6-36	/
5	Acide phosphorique Acide sulfurique Eau Aniline	55 % 22 % 23 % 2 %	/	/	/
6	Acide phosphorique : eau Acide sulfurique : eau	85 % : 15 % 96 % : 4 %	/	/	/
7	Acide phosphorique : Acide sulfurique	2 : 1	/	/	/
8	Acide phosphorique Acide sulfurique Eau	56.7 % 32 % 11.3 %	/	/	/

Les mécanismes d'électropolissage proposés pour les aciers inoxydables en milieu phospho-sulfurique divergent en fonction des auteurs. En effet, il a été montré dans le Chapitre I que le phénomène d'électropolissage peut être expliqué par 3 mécanismes (Figure 16). Saas [21] a mis en évidence, pour l'acier inoxydable 600, le contrôle de la réaction par la diffusion de l'eau dans un mélange d'acide nitrique, d'acide glycolique et d'eau. Pilloy [22] avec l'étude de l'électropolissage du fer dans l'acide phosphorique a montré que la diffusion des cations métalliques serait le mécanisme limitant. Actuellement il est impossible de définir lequel de ces deux mécanismes constitue l'étape limitante lors de l'électropolissage des aciers inoxydables, car les deux propositions permettent de décrire le phénomène sans qu'il soit possible de faire un choix (Chapitre I).

I.2. Cas des matériaux de fabrication additive

Dans la partie II.2 du Chapitre I, nous avons présenté les différents modes de production des pièces par fabrication additive, ainsi que l'état de surface particulier qu'elles présentent. Si ce type de procédé de fabrication offre de nouvelles possibilités quant aux formes des objets réalisables, leur forte rugosité de surface est un frein pour de nombreuses applications. L'électropolissage est donc un procédé très intéressant puisqu'il permet de traiter un nombre important de pièces pour un coût raisonnable contrairement au post-traitement mécanique qui peut être une étape longue et coûteuse. Comme la fabrication additive est un procédé récent, la littérature concernant l'électropolissage de ces pièces est très restreinte. De plus, une grande partie des développements actuels sont réalisés directement par des entreprises (Able Electropolishing, MCP Electropolishing, Delstar Metal Finishing) et sont faits sous couvert de confidentialité, car cette technologie de fabrication est au cœur d'importants enjeux industriels.

L'une des premières publication traitant de l'électropolissage de pièces de fabrication additive est celle de Teixeira en 2011 [23], dédiée à l'électropolissage de Ti6Al4V dans un mélange de chlorure de sodium et d'éthylène glycol en utilisant des courants pulsés. Une diminution de la rugosité comprise entre 50 et 70 % a été obtenue. Lors d'un traitement de Ti6Al4V dans un mélange d'alcool éthylique, d'alcool isopropylique, de chlorure d'aluminium et de chlorure de zinc à faible température et pendant 20 minutes, Yang *et al.* [24] ont obtenu un Ra de 6 µm contre 23 µm au départ. La même tendance a été observée par Lassell [25] ainsi que Urlea et Brailovski, toujours sur le Ti6Al4V [26].

Deux types d'Inconel (respectivement 625 et 718) ont par ailleurs été électropolis par Urlea et Brailovski [27] et par Baicheng *et al.* [28]. Urlea et Brailovski [27] ont obtenu une diminution de la rugosité des pièces d'un facteur 5. Les pièces ont au départ des rugosités comprises entre 18,6 µm et 1,8 µm (l'angle utilisé pour la fabrication variant entre 0° et 135°). Après électropolissage dans un mélange d'acide perchlorique et d'acide acétique glacial, ces dernières sont comprises entre 3,5 et 1,5 µm. Baicheng *et al.* [28] ont montré que dans le méthanol mélangé à l'acide sulfurique sous 50 A/dm² pendant 5 minutes, la rugosité de surface passait de 6 µm à 3,6 µm.

Löber *et al.* [29] ont étudié différents procédés de post-traitement pour des pièces en 316L fabriquées par Selective Laser Melting (SLM). Ils observent une diminution de la rugosité de 15 à 0,21 µm en utilisant un pré-polissage mécanique suivi d'un électropolissage. Enfin, une étude de l'électropolissage d'acier inoxydable 316L [30] a été effectuée en milieu solvant eutectique (DES). Cet électrolyte chauffé à 40°C, basé sur un mélange de chlorure de choline et d'éthylène glycol, non toxique pour l'Homme et l'environnement, a permis d'abaisser la rugosité de surface à 0,5 µm pour un traitement à 4 V pendant 30 minutes.

II. Analyse des matériaux et de l'électrolyte étudiés

II.1. Caractérisation des matériaux bruts

Nous avons à disposition deux types d'échantillons d'aciers inoxydables 316L issus de deux procédés de fabrication. L'un d'eux est préparé par un procédé classique de fonderie. Le second est obtenu par fabrication additive (FA), plus précisément en utilisant le procédé de fusion laser sur lit de poudre présenté dans le Chapitre I.

Dans les deux cas, les échantillons utilisés pour l'étude sont des pastilles de 8mm de diamètre et d'environ 5 mm d'épaisseur. Les échantillons de fonderie ont été découpés dans une tige provenant de Good Fellow. Ceux issus de fabrication additive ont été obtenus par deux méthodes : certains viennent d'une tige découpée quand d'autres ont été directement préparés aux dimensions par la société BV Proto.

Figure 41 : Tiges et pastilles d'aciers inoxydables 316L : issues de fonderie (en haut) et de fabrication additive (en bas)

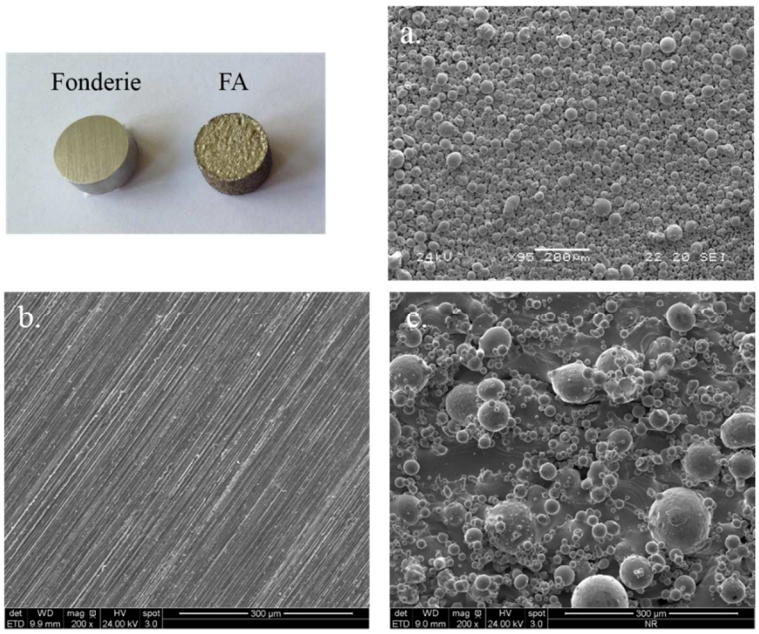


Figure 42 : Echantillons d'aciers inoxydables 316L issus de fonderie et de fabrication additive utilisés lors de cette étude et images MEB de (a) la poudre utilisée pour la fabrication additive et de leurs surfaces (b) fonderie et (c) fabrication additive

Les Figures 41 et 42 présentent l'aspect des échantillons ainsi que des images MEB de leurs surfaces respectives. L'échantillon de fonderie a été découpé puis poli mécaniquement au papier SiC1200 (Figure 42 b). L'échantillon de fabrication additive (FA) est présenté brut, et a

été préparé à l'aide d'une poudre sphérique d'acier inoxydable 316L (Figure 42 a). Après élaboration, il présente en surface des particules non fondues et une rugosité importante (Figure 42 c).

II.1.1. Analyse de la composition et de la densité

Nous avons vérifié la composition des deux matériaux par spectrométrie d'émission plasma (ICP, Annexe 1) après dissolution. La solution analysée a été préparée en attaquant 0,5 g d'acier inoxydable dans 5 mL d'eau régale (HCl : 2 volumes, HNO_3 : 1 volume) puis 15 mL d'eau ont été ajoutés. De la même manière que pour l'analyse des laitons, un blanc contenant 5 mL d'eau régale et 15 mL d'eau a été préparé dans le but de déterminer la concentration des impuretés éventuellement présentes dans la solution. Les résultats présentés dans le Tableau 22 montrent que la composition de ces matériaux est conforme aux spécifications et à celle annoncée par les fournisseurs.

Tableau 22 : Compositions des aciers inoxydables utilisés lors de l'étude obtenues par analyse ICP

Composition chimique *(%m)*	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn
316L Fonderie	67,6	17,3	11,4	2,1	1,5
316L FA	66,8	17,4	11,7	3,9	0,1
316L FA (poudre)	66,8	17,4	11,7	3,9	0,2
Spécification	Reste	16-18	10-14	2-3	< 2

Nous avons également mesuré la masse volumique des deux aciers inoxydables à l'aide d'un densimètre à solides (Tableau 23).

Tableau 23 : Densités des aciers inoxydables 316L mesurées à 25°C

Echantillon	Masse volumique expérimentale (g/cm^3)
Acier inoxydable 316L fonderie	9,834 ± 0,001
Acier inoxydable 316L fabrication additive	7,458 ± 0,001

L'acier inoxydable 316L issu de fonderie présente une densité plus élevée que celui issu de FA. En effet, l'un des inconvénients des techniques de fabrication additive est d'induire une forte porosité des pièces [31,32] et donc une densité moindre (dans notre cas, l'écart atteint 25 %). Il faut néanmoins souligner que l'amélioration et l'optimisation des techniques de fabrication additive permettent dorénavant d'obtenir des densités très proches de celles des pièces classiques [33–36] avec des valeurs de porosité inférieures. Sun et *al.* ont obtenu des pièces en

acier inoxydable 316L ayant des densités supérieures à 99 % par optimisation du procédé de fusion laser sur lit de poudre (stratégie de fabrication et paramètres du laser) [37].

II.1.2. Étude de la microstructure

La Figure 43 présente les microstructures des échantillons de fonderie et de fabrication additive observées au microscope optique après attaque dans une solution de perchlorure de fer (3,5 g $FeCl_3$, 25 mL HCl (34 %m.) et 75 mL C_2H_5OH).

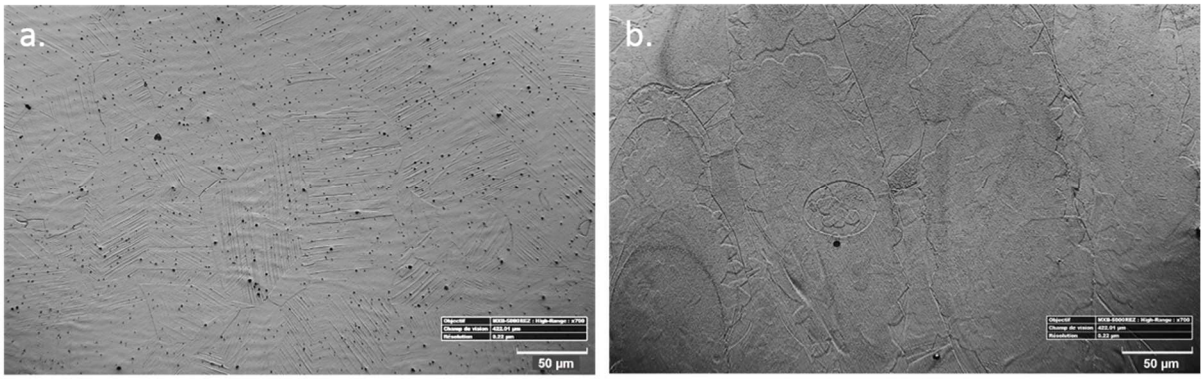


Figure 43 : Micrographies des échantillons après attaque chimique au chlorure ferrique (a) acier inoxydable 316L de fonderie, (b) acier inoxydable 316L issu de fabrication additive.

Les deux échantillons paraissent monophasés, en dépit de différences dans leur microstructure.

L'échantillon de fonderie (Figure 43 a) présente une microstructure austénitique homogène classique avec des grains en forme de polygones et des macles. Cette structure est typique des aciers inoxydables 316L [38,39]. La Figure 43 b révèle une structure cellulaire-dendritique typique des matériaux issus de fabrication additive [35,40–45]. Les marques des « melt pools » sont visibles : ce sont les zones où le métal est surfondu à cause de l'interaction laser/métal [46]. Ces zones sont généralement sphériques et suivent le sens de déplacement du laser. Cette structure est due au refroidissement rapide des grains au cours de la fabrication.

II.1.3. Analyse par Diffraction des Rayons X

L'analyse cristallographique vient confirmer l'analyse métallographique. Les diffractogrammes réalisés sur les matériaux bruts (Figure 44) permettent d'identifier 5 plans cristallins (111), (200), (220), (311) et (222), caractéristiques de la phase austénitique γ (FeNi, cubique face centrée, base JCPDS n° 047-1405 Fe0.64Ni0.36). Les deux matériaux possèdent donc la même structure monophasée purement austénitique comme l'ont déjà montré Bartolomeu *et al.* [45].

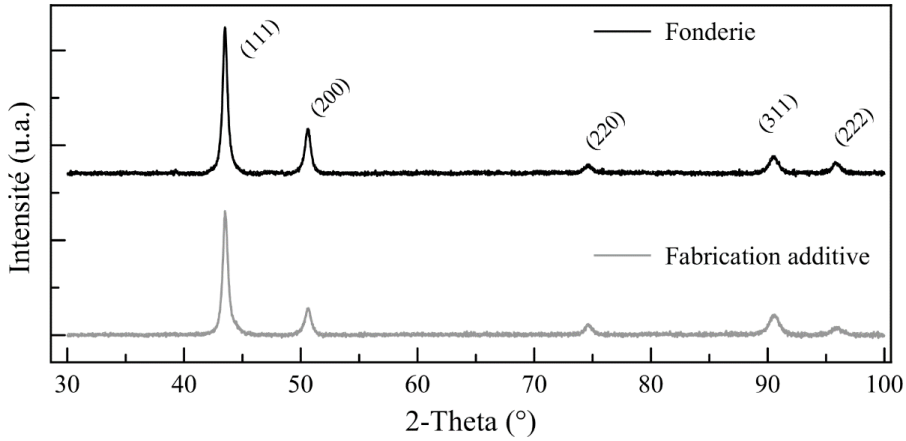


Figure 44 : Diffractogrammes des matériaux avant électropolissage

Le calcul des coefficients relatifs de texture dont la méthode a été présentée précédemment (Chapitre II. II.2), permet d'évaluer l'orientation cristalline préférentielle des échantillons.

Tableau 24 : Coefficients relatifs de texture pour les échantillons d'aciers inoxydables 316L issus de fonderie et de fabrication additive avant électropolissage

(h,k,l)	RTc(h,k,l) Fonderie	RTc(h,k,l) Fabrication Additive
111	30 %	16 %
200	15 %	13 %
220	2 %	28 %
311	13 %	21 %
222	40 %	22 %

Le Tableau 24 met en évidence une structure cristallographique différente en fonction du procédé de fabrication, malgré une composition similaire. Pour l'acier inoxydable de fonderie, les pourcentages de plans (111) et (222) sont plus importants que dans le cas de la fabrication additive, indiquant une légère orientation préférentielle. L'acier inoxydable de fabrication additive qui présente une répartition relativement homogène des plans cristallins (RTc autour de 20 %) est donc plus isotrope que son homologue de fonderie.

II.2. Sélection de l'électrolyte d'électropolissage

Les électrolytes couramment utilisés pour l'électropolissage d'aciers inoxydables sont des mélanges d'acide phosphorique, d'acide sulfurique et d'éventuels additifs. Dans cette étude, l'électrolyte choisi pour l'électropolissage des aciers inoxydables 316L est un électrolyte simple basé sur un mélange d'acide phosphorique (45 % en masse), d'acide sulfurique (35 % en masse) et d'eau (20 % en masse).

II.3. Caractérisation de l'électrolyte

II.3.1. Préparation du mélange

La solution a été préparée à partir d'acide phosphorique à 85 %, d'acide sulfurique à 98 % et d'eau. Les quantités pour 500 mL de solution sont :

- 351 g d'acide phosphorique à 85 %
- 273 g d'acide sulfurique à 98 %
- 156 g d'eau.

Les teneurs obtenues sont alors de 45 % d'acide phosphorique, 35 % d'acide sulfurique et 20 % d'eau.

II.3.2. Propriétés physico-chimiques de l'électrolyte

Les méthodes d'analyse utilisées dans cette partie sont les mêmes que celles présentées dans le paragraphe III du Chapitre II.

La masse volumique de l'électrolyte a été déterminée par pesée (Tableau 25). Une faible diminution de la masse volumique d'électrolyte est observée avec l'augmentation de la température.

La viscosité de l'électrolyte est mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire de Ubbelohde muni d'une enceinte thermostatée. Les mesures ont été répétées 3 fois pour chacune des deux températures étudiées. Les résultats obtenus se trouvent dans le Tableau 25. La viscosité diminue de près de 60 % lorsque la solution est chauffée de 24°C à 70°C

La conductivité de l'électrolyte est mesurée pour deux températures (Tableau 25). Comme attendu, la conductivité augmente avec l'élévation de température.

Tableau 25 : Synthèse des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte choisi

	Température (°C)	ρ (g/cm^3)	η (mPa.s)	σ (mS/cm)
H_3PO_4,H_2SO_4,H_2O	~ 25	1,560	6,88	178,3
H_3PO_4,H_2SO_4,H_2O	~ 70	1,548	2,79	324,9

II.4. Bilan des caractéristiques des matériaux bruts et de l'électrolyte

Les matériaux sélectionnés pour cette étude répondent aux critères attendus des aciers inoxydables 316L, notamment en termes de composition. Les microstructures des deux matériaux correspondent bien à celles obtenues dans d'autres études [38,39,35,40–45], à savoir une structure polycristalline composée de grains équiaxes et de macles pour l'acier de fonderie, et une structure cellulaire-dendritique pour l'échantillon de fabrication additive.

L'électrolyte choisi est un mélange contenant 45 % d'acide phosphorique, 35 % d'acide sulfurique et 20 % d'eau (en masse). Il présente a priori l'ensemble des critères nécessaires à la mise en œuvre du procédé :

- la viscosité élevée de l'électrolyte est obtenue grâce à la présence d'acide phosphorique,
- l'électrolyte contient de l'eau à faible concentration qui va contribuer à l'établissement des conditions de dissolution sous transfert de matière,
- les anions SO_4^{2-} et PO_4^{3-} vont permettre de complexer les cations métalliques et de former la couche visqueuse.

Cette étude préliminaire des propriétés physico-chimiques (Tableau 25) de l'électrolyte simple sera utilisable comme référence lorsque l'on souhaitera modifier la composition en ajoutant des additifs ou en modifiant complétement sa nature.

Dans la partie suivante, nous allons étudier le phénomène d'électropolissage à l'échelle du laboratoire pour les deux matériaux sélectionnés en utilisant l'électrolyte de référence à 70°C.

III. Étude du mécanisme d'électropolissage

III.1. Dispositif électrochimique

Le dispositif électrochimique utilisé est le même que celui décrit dans le Chapitre II à savoir une cellule électrochimique à 3 électrodes. Les échantillons ont également été préparés en utilisant la procédure décrite dans ce chapitre (pré-polissage SiC 1200).

III.2. Mise en évidence du phénomène

La Figure 45 présente les courbes intensité-potentiel des deux aciers inoxydables 316L en milieu acide à 70°C.

Quel que soit l'acier étudié, les courbes de polarisation présentent une allure similaire, avec la présence de trois zones distinctes. A faibles potentiels, le courant augmente proportionnellement avec le potentiel, indiquant une réaction limitée par le transfert de charge et typique de la dissolution du matériau. Dans une seconde zone, la valeur du courant est constante même lorsque le potentiel augmente. Cette évolution est la signature d'une réaction limitée par le transfert de matière et le plateau ainsi formé est appelé palier d'électropolissage. Ce phénomène est induit par la formation d'une couche visqueuse en surface de l'électrode qui limite le renouvellement des espèces électroactives à l'électrode et donc le passage du courant. Pour finir, la seconde augmentation du courant correspond à l'oxydation du solvant conduisant à la formation de dioxygène. Les résultats obtenus correspondent à ceux déjà observés dans la littérature lors de plusieurs études [47–51]. Le phénomène d'électropolissage est donc observé pour les deux matériaux dans le milieu étudié.

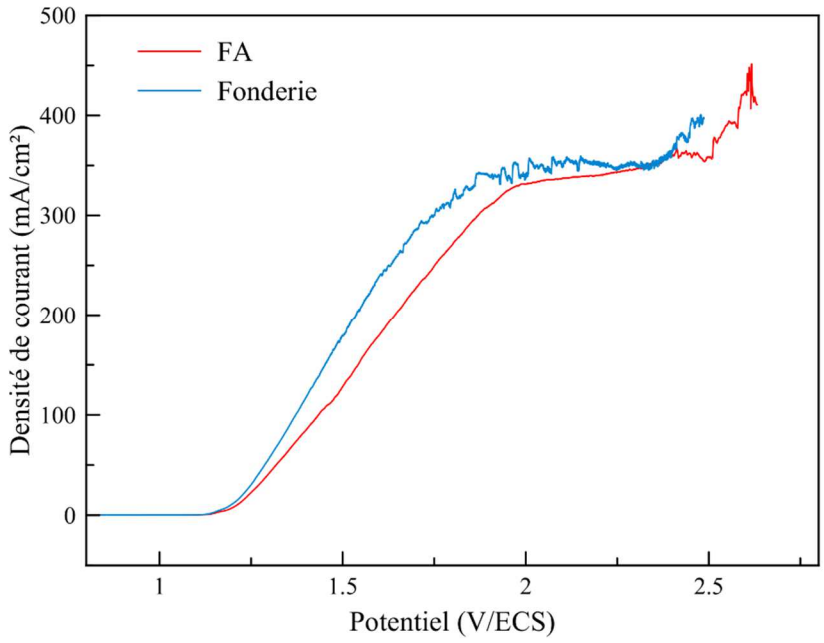


Figure 45 : Courbes intensité-potentiel du phénomène d'électropolissage pour les aciers inoxydables 316L issus de deux procédés de fabrication dans une solution acide à 70°C

III.3. Influence de la température sur le mécanisme d'électropolissage

La même expérience a été reconduite à 35°C et 70°C, et pour des vitesses de rotation de l'électrode tournante entre 500 et 2000 rpm. Les courbes de polarisation obtenues sont présentées sur la Figure 46. Les données extraites de ces courbes sont données dans les Tableaux 26 et 27.

L'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode entraîne le décalage des courbes vers des potentiels plus élevés, ainsi qu'un raccourcissement du plateau de polissage quel que soit l'échantillon et la température de travail. Il s'agit de 0,4 V à 500 rpm contre 0,27 V à 2000 rpm pour l'acier de fabrication additive à 70°C. La même tendance a été observée par Ponto *et al.* [11] sur le fer dans un milieu contenant 65 % d'acide phosphorique, 20 % d'acide sulfurique et 15 % d'eau.

Une augmentation du courant limite du plateau est également observée lorsque la température de l'électrolyte augmente. Cette observation est en accord avec la théorie puisqu'une élévation de température permet un meilleur renouvellement des espèces électroactives : le courant électrique lié à la convection augmente (mobilité des ions), la viscosité est abaissée et la conductivité de l'électrolyte augmente.

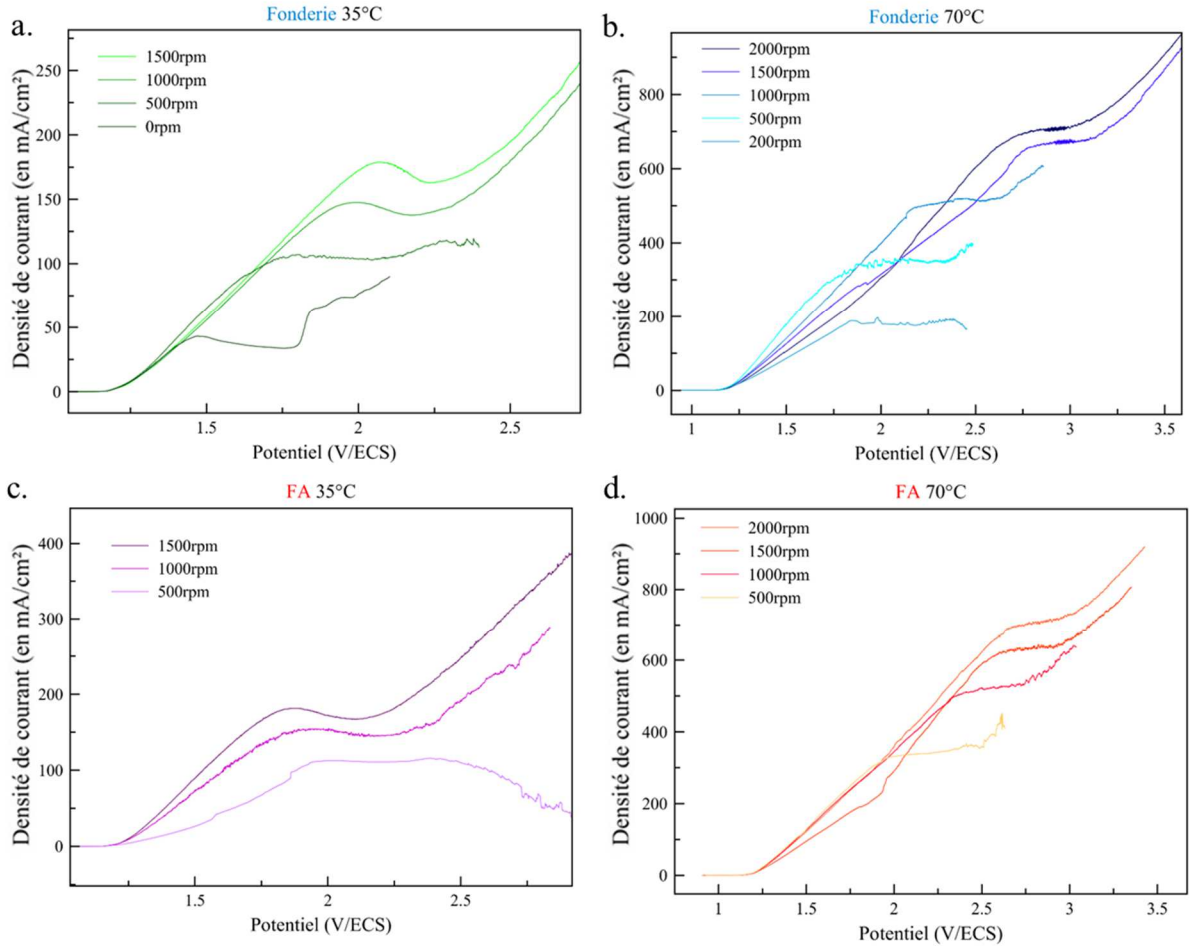


Figure 46 : Courbes de polarisation des échantillons des aciers inoxydables 316L dans un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique pour deux températures : fonderie (a) 35°C, (b) 70°C et fabrication additive (c) 35°C, (d) 70°C.

Tableau 26 : Évolution des paramètres électrochimiques relevés sur les courbes intensité-potentiel de l'acier inoxydable 316L de fonderie en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante dans l'électrolyte à 35°C et 70°C

Acier inoxydable 316 L Fonderie	Vitesse de rotation	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)	Densité de courant (mA/cm²)
35°C	0 rpm	1,47	1,789	0,319	36,6
35°C	500 rpm	1,754	2,096	0,342	104,2
35°C	1000 rpm	1,968	2,239	0,271	143,3
35°C	1500 rpm	2,066	2,289	0,223	176,1
70°C	200 rpm	1,8839	2,288	0,4041	178,1
70°C	500 rpm	1,876	2,344	0,468	350,2
70°C	1000 rpm	2,199	2,606	0,407	512,1
70°C	1500 rpm	2,802	3,131	0,329	668,3
70°C	2000 rpm	2,759	3,03	0,271	706,0

Tableau 27 : Évolution des paramètres électrochimiques relevés sur les courbes intensité-potentiel de l'acier inoxydable 316L de fabrication additive en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante dans l'électrolyte à 35°C et 70°C

Acier inoxydable 316 L Fabrication Additive	Vitesse de rotation	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)	Densité de courant (mA/cm²)
35°C	500 rpm	1,946	2,388	0,442	111,0
35°C	1000 rpm	1,89	2,294	0,404	149,1
35°C	1500 rpm	1,844	2,132	0,288	176,2
70°C	500 rpm	1,977	2,382	0,405	338,0
70°C	1000 rpm	2,392	2,72	0,328	518,2
70°C	1500 rpm	2,615	2,933	0,318	626,4
70°C	2000 rpm	2,684	2,955	0,271	706,1

Par ailleurs, il faut noter que l'augmentation du courant limite du plateau varie avec la vitesse de rotation de l'électrode tournante. Le tracé de la densité de courant limite J_{lim} en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation ω pour les deux aciers (Figure 47), montre que pour les deux températures étudiées, la densité de courant augmente proportionnellement avec la vitesse de rotation de l'électrode. La réaction est donc limitée par le transfert de matière dans les deux cas. Datta et Vercruysse [13] ont montré que, pour un acier inoxydable type Fe-13Cr et à faibles températures (25 et 60°C), les effets induits par le transfert de matière sont masqués par la contribution du transfert de charge. Dans notre cas à 35°C, la loi de Levich est néanmoins vérifiée même si les droites obtenues à 35°C présentent une pente plus faible qu'à 70°C. Les coefficients directeurs mesurés sont respectivement :

- 14,13 $mA.s^{1/2}.cm^{-2}$ à 35°C pour le matériau de fonderie,
- 46,74 $mA.s^{1/2}.cm^{-2}$ à 70°C pour le matériau de fonderie,
- 14,61 $mA.s^{1/2}.cm^{-2}$ à 35°C pour l'échantillon de fabrication additive,
- 49,29 $mA.s^{1/2}.cm^{-2}$ à 70°C pour l'échantillon de fabrication additive.

Par ailleurs, ces valeurs ne varient quasiment pas d'un matériau à l'autre. Ces matériaux ayant des compositions similaires et étant dans le même milieu, nous pouvons penser que le mécanisme d'électropolissage est le même pour les deux types de matériaux.

A partir de la loi de Levich et des résultats expérimentaux obtenus pour les deux températures de travail, nous avons cherché à montrer que la réaction d'électropolissage est limitée par une espèce acceptrice.

D'après la loi de Levich donnée dans le Chapitre II, les pentes s'écrivent respectivement :

$$P_{(35°C)} = 0{,}62\ nFD_{(35°C)}^{2/3}\nu_{(35°C)}^{-1/6}C \qquad \textit{Eq. 10}$$

$$P_{(70°C)} = 0{,}62\ \mathrm{n}FD_{(70°C)}^{2/3}\nu_{(70°C)}^{-1/6}C \qquad \textit{Eq. 11}$$

Dans le cas où la dissolution est limitée par le transfert d'une espèce acceptrice de cations, la concentration C de l'espèce limitante est identique puisque la composition de l'électrolyte n'est pas modifiée. Le rapport des deux expressions s'écrit :

$$P_{(70°C)} = P_{(35°C)}\left(\frac{D_{(70°C)}}{D_{(35°C)}}\right)^{2/3}\left(\frac{\nu_{(70°C)}}{\nu_{(35°C)}}\right)^{-1/6} \qquad \textit{Eq. 12}$$

L'utilisation de l'équation de Stokes-Einstein qui donne accès au coefficient de diffusion d'une espèce dans un solvant permet dans ce cas d'éliminer les coefficients de diffusion inconnus dans ces électrolytes.

$$\frac{D\mu}{T} = D_0 = Cste \qquad \textit{Eq. 13}$$

D : coefficient de diffusion en $cm^2.s^{-1}$ T : température en K

μ : viscosité absolue en Pa.s

Donc :

$$\frac{D_{(70°C)}}{D_{(35°C)}} = \sqrt[2/3]{Cste \times \frac{\mu_{(35°C)}}{\mu_{(70°C)}}} = \sqrt[2/3]{\frac{\mu_{(35°C)}}{\mu_{(70°C)}}} \qquad \textit{Eq. 14}$$

$$P_{(70°C)} = 2{,}46\ P_{(35°C)}\left(\frac{\nu_{(70°C)}}{\nu_{(35°C)}}\right)^{-1/6} \qquad \textit{Eq. 15}$$

D'après les valeurs de viscosité et de densité mesurées dans la partie II.3.2., le rapport $\frac{P_{(35°C)}}{P_{(70°C)}}$ peut être calculé.

À partir de la pente mesurée pour l'acier inoxydable 316L de fonderie à 35°C soit $P_{(35°C)}$= 14,13.10^{-3} A.$s^{1/2}$.cm^{-2}, la valeur de la pente théorique à 70°C est calculée. La valeur obtenue ($P_{(70°C)}$= 40,35 .10^{-3} A.$s^{1/2}$.cm^{-2}) est très proche de la valeur expérimentale pour ce matériau (46,74 .10^{-3} A.$s^{1/2}$.cm^{-2}).

Le calcul précédent semble valider l'hypothèse selon laquelle la diffusion de l'espèce acceptrice (anions) limite la cinétique de réaction. Cette observation permet d'éliminer la théorie impliquant la formation d'un film par l'accumulation des cations métalliques à l'interface, et donc la limitation par la diffusion des cations métalliques. En effet, avec cette hypothèse l'augmentation de la température devrait entraîner l'augmentation de la concentration en cations métalliques à saturation.

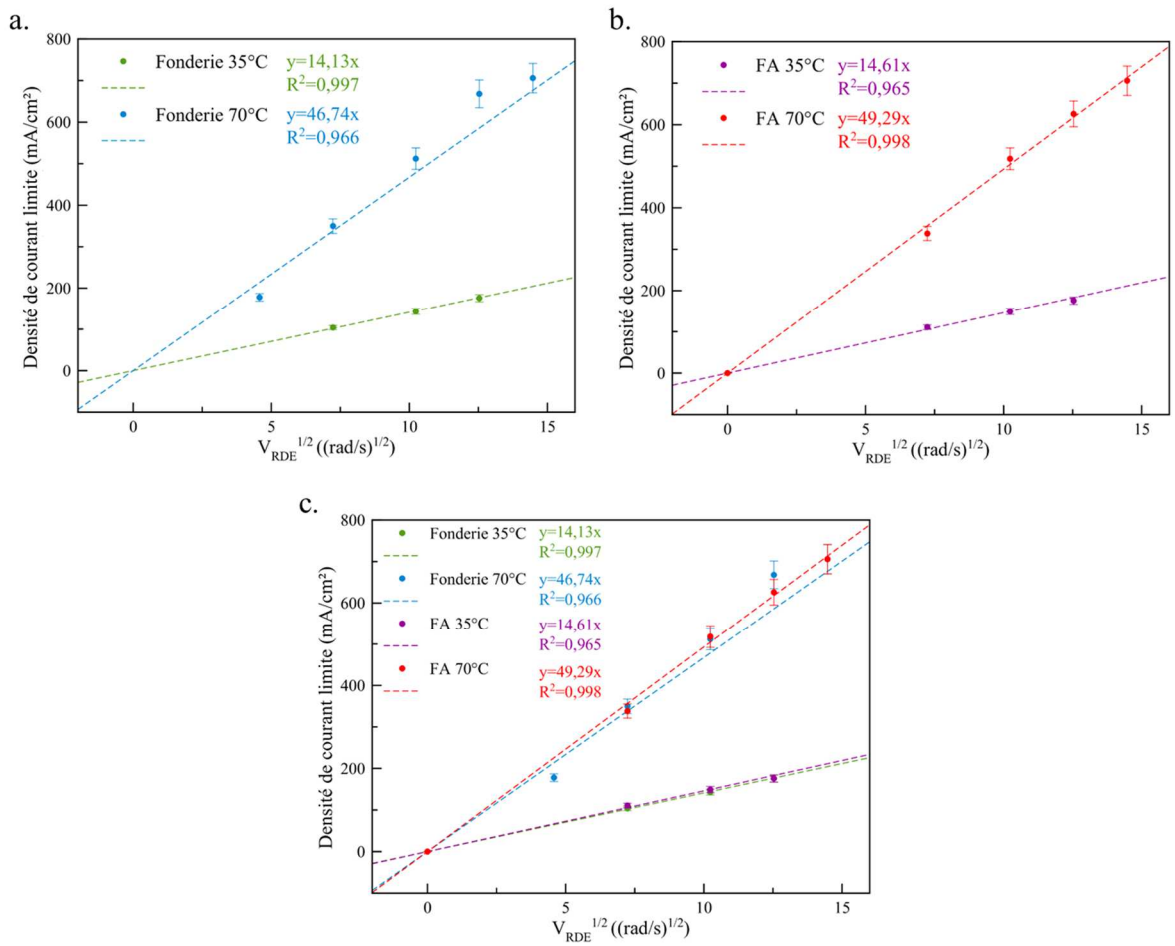


Figure 47 : Évolution des droites de Levich pour les aciers inoxydables à différentes températures : (a) fonderie, (b) fabrication additive et (c) comparaison des deux types de matériaux

IV. Mise en œuvre de l'électropolissage des aciers inoxydables à l'échelle du laboratoire

Après avoir étudié le mécanisme d'électropolissage d'acier inoxydable 316L en milieu acide à partir des courbes intensité-potentiel, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des paramètres du procédé (température et potentiel de traitement) en fonction du mode de fabrication de l'acier. Pour cela, nous allons comparer l'évolution du rendement, de la perte d'épaisseur, de la rugosité et de la microstructure engendrée par le procédé de fabrication utilisé.

De nombreuses études bibliographiques décrivent l'électropolissage d'aciers inoxydables en milieu acide, mais les températures préconisées vont bien souvent de 60 à 80°C [4,52]. On relève seulement quelques études à plus faibles températures [53]. Le but étant d'étudier un procédé pouvant être applicable industriellement, notre choix s'est naturellement porté sur un mélange composé seulement de deux acides et nous avons dans un premier temps étudié une température de travail relativement faible : 35°C. Les résultats n'étant pas satisfaisants, l'étude a été reconduite à 70°C. Dans tous les cas, la durée du traitement a été maintenue constante à 20 minutes.

IV.1. Electropolissage à 35°C

IV.1.1. Choix des potentiels et préparation des échantillons

Sur les courbes intensité-potentiel précédemment tracées, nous avons sélectionné les potentiels caractéristiques de différents types de comportements anodiques. Le premier potentiel (1,5 V/ECS) a été choisi dans la zone de dissolution active, puis les trois autres potentiels ont été sélectionnés au début (1,8 V/ECS), au milieu (2 V/ECS) et à la fin du plateau de polissage (2,2 V/ECS, proche de la zone d'oxydation du solvant). Les points retenus sont identifiés sur la Figure 48.

Les pastilles ont été préparées en suivant la méthode décrite dans le Chapitre II puis insérées dans le porte échantillon de l'électrode tournante.

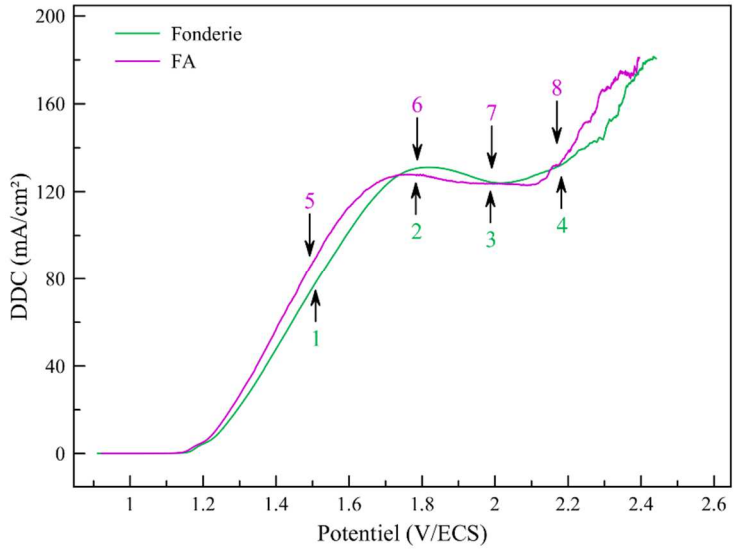


Figure 48 : Courbes de polarisation des aciers inoxydables 316L en milieu acide à 35°C et 500rpm, dans un mélange acide phosphorique et acide sulfurique (Vb = 2 mV/s). Les potentiels choisis pour l'électropolissage sont marqués de 1 à 8.

Après l'électropolissage, les échantillons sont analysés par MEB. Les images obtenues (Figure 49) permettent de mettre en évidence le comportement anodique des différents aciers inoxydables 316L pour les potentiels choisis.

L'acier inoxydable issu de fonderie correspond aux échantillons 1 à 4. A faible potentiel, les surfaces présentent une attaque très importante. L'échantillon 1 présente des trous en forme de pyramide à base carrée qui correspondent à une attaque de la structure austénitique de l'échantillon. La phase γ ayant une structure de type cubique face centrée (comme dans le cas du cuivre présenté dans le Chapitre II) le plan (111) se dissout préférentiellement par rapport au plan (100) laissant apparaître une pyramide tétragonale de côtés parallèles aux plans (111) [54]. Cette observation est également visible sur l'échantillon 2, mais de manière moins marquée. Lorsque la couche visqueuse est formée, cette dissolution préférentielle est atténuée mais la morphologie de surface reste insatisfaisante. Concernant l'acier inoxydable de fabrication additive (échantillons 5 à 8), l'attaque anodique fait apparaitre une microstructure

colonnaire (ou en éponge) liée au procédé de fabrication (dendrites). On observe de nombreuses porosités. Pour les deux types d'échantillons, lorsque le potentiel augmente pour atteindre le début et le milieu du plateau, les défauts liés à l'attaque anodique sont moins marqués sans pour autant disparaitre. A 2,2 V/ECS, dans la zone d'oxydation du solvant, la surface paraît plus lisse mais de nombreux petits défauts (marques de bulles et piqûres) apparaissent notamment pour l'échantillon de fabrication additive (échantillon 8).

Cette étude montre que cette condition de température n'est pas optimale puisque la surface présente de nombreux défauts quel que soit le potentiel appliqué.

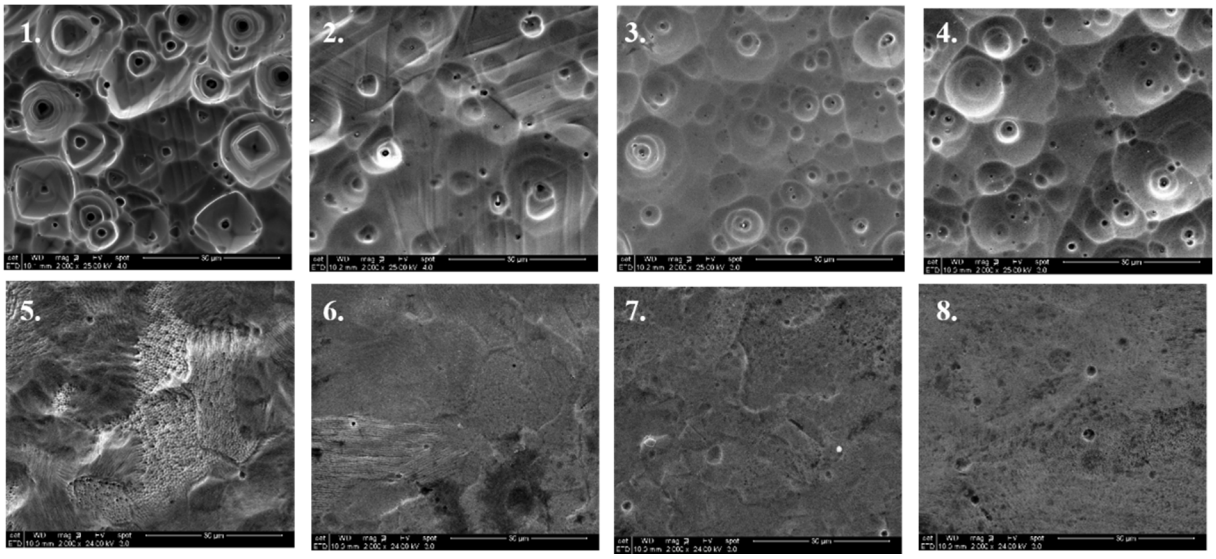


Figure 49 : Images MEB (électrons secondaires) des échantillons d'acier inoxydable électropolis pendant 20 minutes à différents potentiels en milieu acide à 35°C: (1) à (4) fonderie et (5) à (8) fabrication additive

IV.1.2. Évolution de la rugosité

La Figure 50 regroupe l'évolution des profils de surface ainsi que des paramètres de rugosité mesurés à l'aide d'un profilomètre mécanique pour les deux types d'échantillons. Les mesures ont été réalisées en suivant la méthode présentée dans le Chapitre II. Les profils de surface ont été sélectionnés parmi 3 mesures et les valeurs des graphiques sont les moyennes des 3 mesures réalisées.

Quel que soit le type d'échantillon, les tendances sont les mêmes : une augmentation du potentiel entraîne la diminution de la rugosité de surface, puis pour un potentiel choisi dans la zone d'oxydation du solvant, cette dernière réaugmente. Il s'agit, pour l'acier inoxydable de fonderie, de Ra = 660 nm pour un électropolissage au potentiel de fin de plateau contre 1035 nm lorsque le dégagement d'oxygène perturbe le traitement. Les valeurs de rugosité sont plus faibles pour les échantillons électropolis provenant de fabrication additive : pour un même potentiel, 660 nm sont obtenus pour un échantillon de fonderie, contre 140 nm pour celui de fabrication additive. Ces observations sont en accord avec les résultats de l'étude morphologique. La fabrication additive présente une bonne aptitude à l'électropolissage.

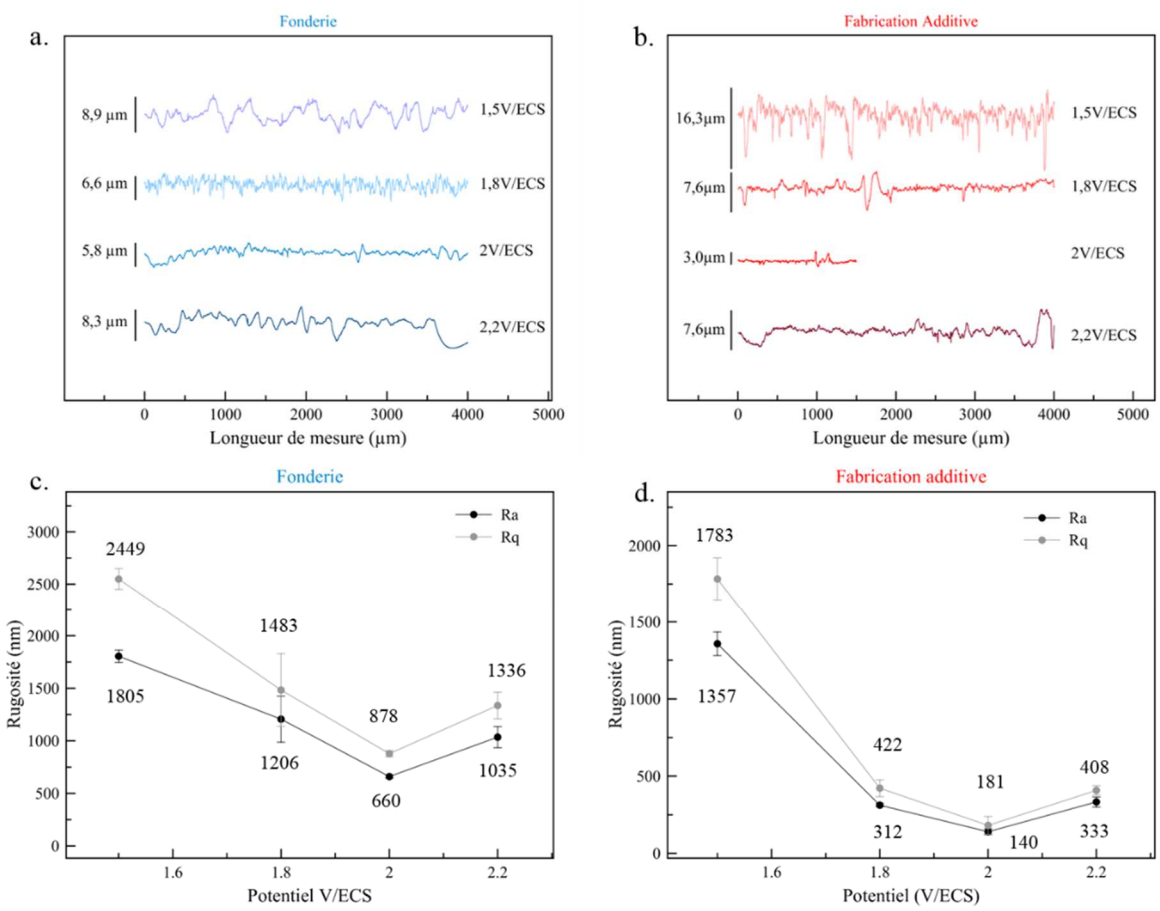


Figure 50 : Évolution de la rugosité de surface après électropolissage des aciers inoxydables 316L en milieu acide à 35°C

IV.1.3. Bilan de l'électropolissage des aciers inoxydables 316L à 35°C

Les aciers inoxydables 316L issus des deux procédés de fabrication ont été électropolis en milieu acide à 35°C.

Cette première étude a permis de définir la meilleure zone de travail lors de l'électropolissage, à savoir le milieu ou la fin du plateau de polissage. En outre, les observations microscopiques et l'analyse de la rugosité de surface ont montré que cette température n'est pas optimale pour ce procédé. En effet, même s'il est possible d'électropolir ces matériaux dans les conditions proposées, la qualité du polissage obtenue peut être améliorée (brillance plus importante, rugosité plus faible). Enfin, il faut remarquer le bon comportement des échantillons élaborés en fabrication additive.

IV.2. Électropolissage à 70°C

IV.2.1. Sélection des potentiels de travail

Les potentiels d'électropolissage ont été sélectionnés de façon analogue à l'étude à 35°C, à partir des courbes intensité-potentiel tracées à 500 rpm et 70°C.

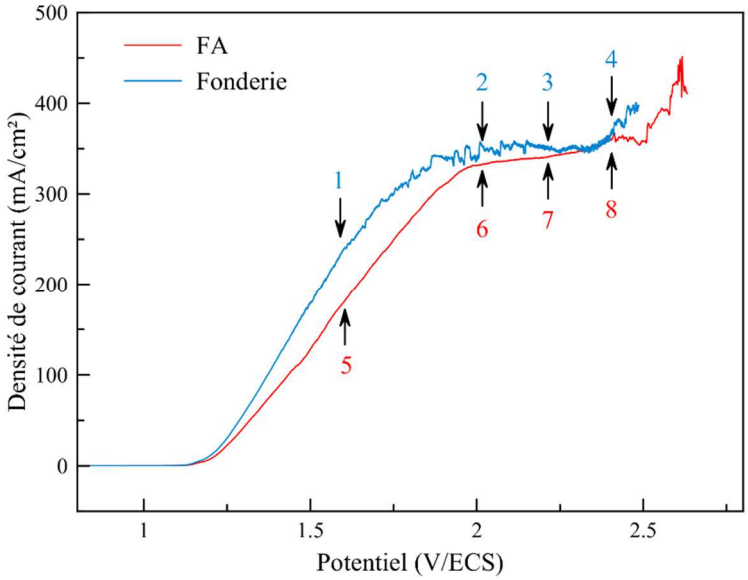


Figure 51 : Voltammétries linéaires anodiques des aciers inoxydables 316L en milieu acide à 70°C et 500 rpm, dans un mélange acide phosphorique et acide sulfurique (Vb = 2 mV/s). Les potentiels choisis pour l'électropolissage sont marqués de 1 à 8.

IV.2.2. Rendements et vitesses de dissolution

Les rendements et les vitesses de dissolution ont été déterminés pour les deux matériaux par méthode gravimétrique. Les méthodes utilisées sont celles décrites dans la partie IV.2.2 du Chapitre II.

IV.2.2.a. Détermination de l'équivalent gramme pour les aciers inoxydables

Comme dans le cas des nuances de laitons, il est tout d'abord nécessaire de tenir compte de la nature de l'alliage pour calculer le rendement.

Tableau 28 : Détermination des équivalents grammes pour chacun des aciers inoxydables 316L

Eléments	Valence de dissolution	Masse molaire (g/mol)	Equivalent gramme (g/e^-)	Acier inoxydable 316L Fonderie % en masse	Acier inoxydable 316L FA % en masse
Fer	+3	55,85	18,62	67,6	66,8
Nickel	+2	58,70	29,35	11,4	11,7
Chrome	+6	51,99	8,67	17,3	17,4
Equivalent gramme moyen				17,43	17,38

Le Tableau 28 présente le calcul de l'équivalent gramme moyen. Il s'agit d'un degré d'oxydation moyen qui tient compte de celui des différents constituants de l'alliage. Seuls les principaux constituants sont considérés, à savoir le fer, le nickel et le chrome. Dans notre cas, les produits de dissolution possibles sont : Fe (II), Fe (III), Ni (II), Cr (III) et Cr (VI). De plus,

il est facile de faire l'hypothèse que les espèces sont présentes sous leur forme la plus oxydée [11,13,55]. Les nombres d'oxydation du fer, du nickel et du chrome sont respectivement considérés égaux à +3, +2 et +6.

Parallèlement, nous avons vérifié expérimentalement la valeur de l'équivalent gramme calculé. Pour cela, nous avons mesuré la perte de masse de 4 pastilles après dissolution sous une quantité de charge donnée (Q) au potentiel d'oxydation E = 2,2 V/ECS. Le Tableau 29 présente les masses expérimentales obtenues en fonction de la charge appliquée. L'équivalent gramme moyen est calculé par l'intermédiaire de la loi de Faraday.

Tableau 29 : Masses expérimentales obtenues pour une charge appliquée de 70°C en milieu acide pour les deux matériaux

Echantillon	Masse dissoute (g)	Charge appliquée (C)	Equivalent gramme (g/e^-)
Fonderie	0,0114 ± 0,0004	70	15,7157 ± 0,6062
Fabrication Additive	0,0114 ± 0,0005	70	15,7157 ± 0,6754
Equivalent gramme moyen			15,71

L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales étant relativement faible (< 10 %) les éléments présents sont supposés comme s'oxydant majoritairement sous les formes données dans le Tableau 28.

IV.2.2.b. Rendements d'électropolissage

La Figure 52 présente les rendements de courant correspondant aux potentiels remarquables des courbes intensité-potentiel. Une légère diminution du rendement est observée lorsque le potentiel augmente, liée au fait que le dégagement gazeux prend une part plus importante du courant faradique. Dans la zone de dissolution active, le rendement est légèrement plus important que sur le plateau de polissage. Cette tendance peut être expliquée par le fait que la couche visqueuse n'est pas encore présente, et que l'accessibilité à la surface est complète.

Globalement, l'acier inoxydable 316L de fabrication additive présente un rendement légèrement inférieur à celui des échantillons issus de fonderie.

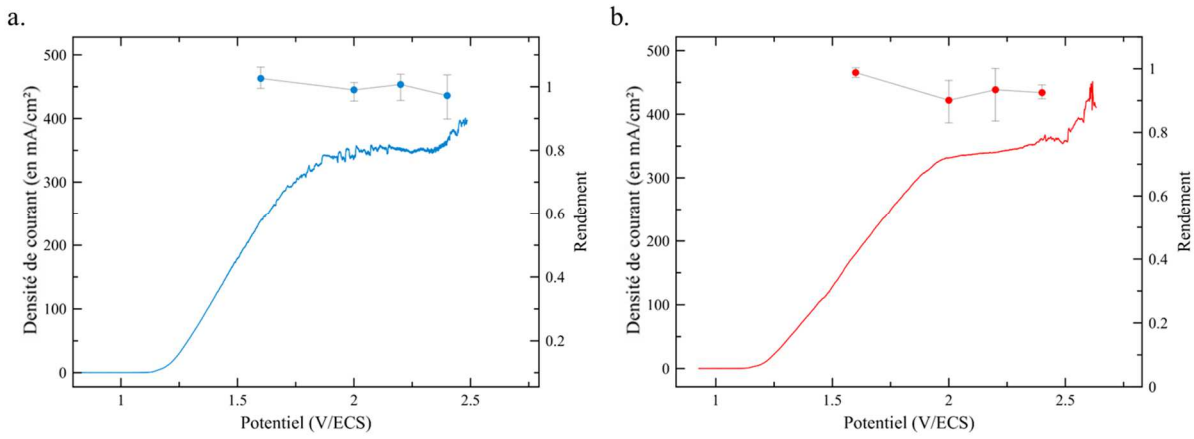


Figure 52 : Évolution du rendement de dissolution en fonction du potentiel pour les aciers inoxydables 316L issus de fonderie (a) et de fabrication additive (b).

IV.2.2.c. Vitesse de dissolution

A partir des mesures gravimétriques précédentes, les vitesses de dissolution ont été déterminées pour les deux types d'acier. Les masses volumiques utilisées pour le calcul sont celles présentées dans le Tableau 23. L'ensemble des résultats est présenté dans le graphique en Figure 53. Pour les échantillons de fabrication additive, il a été constaté que la vitesse de dissolution est légèrement plus faible dans la zone de dissolution active, puis elle devient constante sur le plateau de polissage. L'évolution de la vitesse de dissolution étant liée au courant traversant la cellule, les résultats obtenus sont en accord avec la théorie : le courant est constant et plus important sur le plateau que dans la zone de dissolution active. Pour les échantillons de fonderie, cette tendance est moins marquée puisque la vitesse de dissolution est quasiment invariable pour l'ensemble des potentiels étudiés.

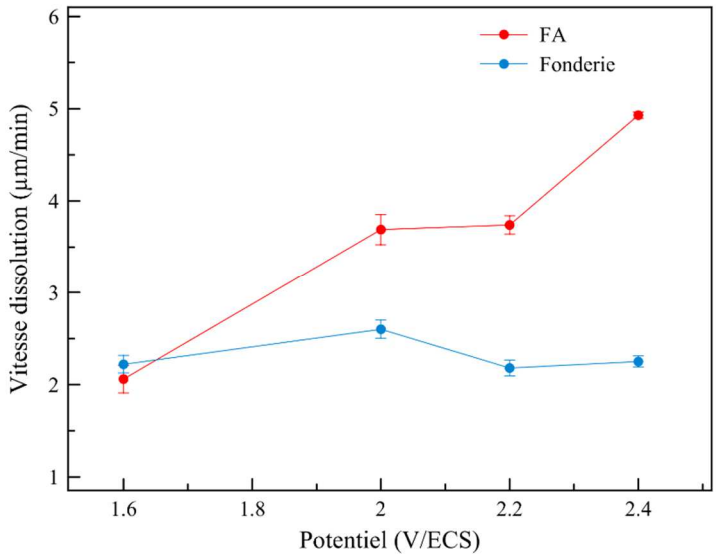


Figure 53 : Évolution des vitesses de dissolution des aciers inoxydables 316L de fonderie et de fabrication additive en milieu acide en fonction du potentiel d'électropolissage

La vitesse de dissolution est presque 2 fois plus grande dans le cas de l'acier inoxydable 316L de fabrication additive. Nous pouvons penser que la microstructure, et notamment la porosité de la pièce, facilite la dissolution de la matière en particulier par l'arrachement de particules métalliques.

IV.2.3. Propriétés des surfaces électropolies

Les analyses ont été effectuées pour l'ensemble des échantillons élaborés dans l'électrolyte acide à 70°C.

IV.2.3.a. Aspect esthétique visuel et épaisseur dissoute

Les pastilles obtenues après électropolissage à faible potentiel (1,6 V/ECS) (Tableau 30. échantillons 1 et 4) ont un aspect sablé et mat. Celles obtenues en appliquant un potentiel situé sur le plateau (échantillons 2, 3, 6 et 7) sont brillantes et lisses. Lorsque le potentiel augmente encore (échantillons 4 et 8), la surface reste lisse et brillante mais les défauts de surface (piqûres) sont plus nombreux.

Tableau 30 : Aspect visuel et valeurs des épaisseurs dissoutes des pastilles des aciers inoxydables de fonderie et de fabrication additive électropolies à différents potentiels

Echantillon	**1**	**2**	**3**	**4**
Fonderie				
Epaisseur dissoute (µm)	44,47 ±0,19	51,98 ±0,20	43,60 ±0,17	45,03 ±0,12
Echantillon	**5**	**6**	**7**	**8**
Fabrication Additive				
Epaisseur dissoute (µm)	41,22 ±0,30	73,75 ±0,33	74,70 ±0,20	98,55 ±0,07

Comme déjà observé sur la Figure 53, les valeurs d'épaisseur dissoute confirment que la dissolution est deux fois plus importante dans le cas des échantillons de fabrication additive.

IV.2.3.b. Aspect microscopique

Les résultats obtenus lors de l'étude MEB sont présentés sur la Figure 54. L'évolution des morphologies des surfaces présente la même tendance que pour une température de 35°C. Les échantillons 1 et 5 révèlent la présence d'attaques préférentielles sur le substrat, conduisant à l'obtention d'une rugosité élevée. A 70°C, le rôle de la couche visqueuse est mieux marqué, puisqu'une nette amélioration de la morphologie de surface est observée : elle devient de plus en plus lisse et homogène. Cette remarque est confortée par la littérature puisqu'il a été montré

que le contrôle diffusionnel (lié à l'établissement de la couche visqueuse) intervient à hautes températures (70°C) en milieu phospho-sulfurique [11,13]. Pour les échantillons électropolis au milieu du plateau (3 et 7), la microstructure observée sur les matériaux bruts après polissage mécanique avec la suspension diamantée à 1 µm est retrouvée (cf. Chapitre III II.1.2). Pour le potentiel d'électropolissage choisi à la fin du plateau (4 et 8), la microstructure s'efface, et la surface est lisse. Il faut toutefois noter la présence de quelques défauts liés à la formation de bulles d'oxygène. L'acquisition des images via les électrons secondaires ne permet pas d'obtenir un contraste suffisant pour l'observation de la microstructure des échantillons. C'est pourquoi, ces images ont été réalisées via les électrons rétrodiffusés pour le même grossissement (Figure 55). Les microstructures obtenues sont proches de celles observées pour les matériaux bruts, et en adéquation avec la littérature [45]. On observe notamment la fine microstructure dendritique correspondant aux échantillons de fabrication additive. L'électropolissage est donc optimum pour un potentiel choisi entre 2,2 et 2,4 V/ECS.

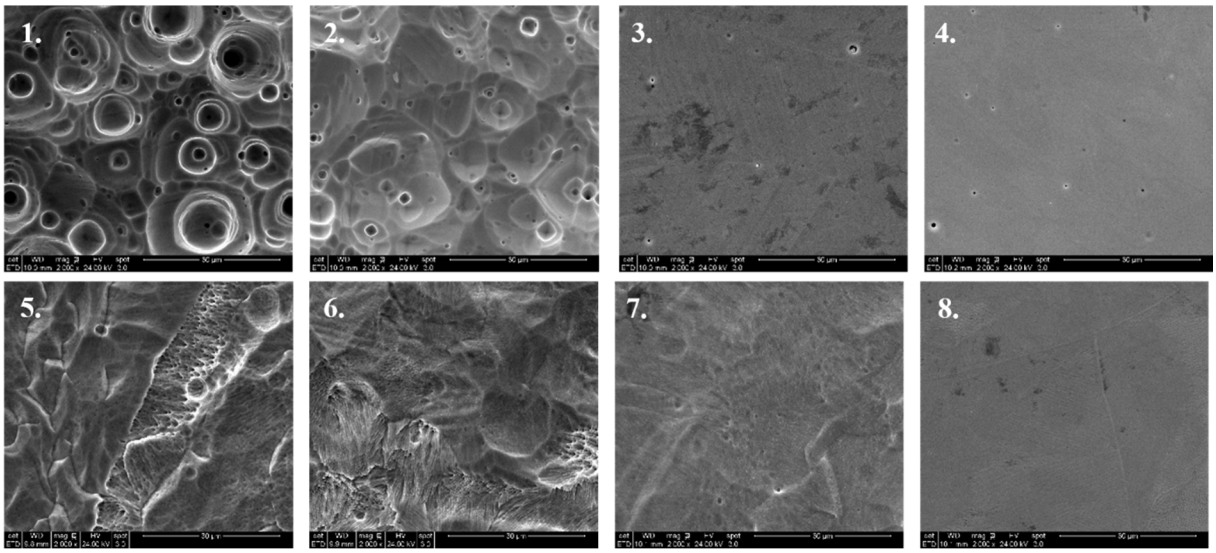


Figure 54 : Images MEB (électrons secondaires) des échantillons d'acier inoxydables électropolis à différents potentiels (1,6 ; 2 ; 2,2 et 2,4 V/ECS) en milieu acide à 70°C et 500 rpm : (1) à (4) fonderie et (5) à (8) fabrication additive

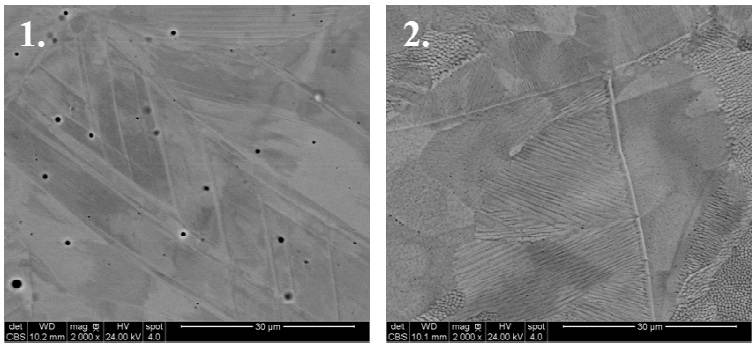


Figure 55 : Images MEB en électrons rétrodiffusés pour les aciers inoxydables 316L électropolis à 2,4 V/ECS pendant 20 minutes : (1) fonderie et (2) fabrication additive

IV.2.3.c. Rugosité de surface

La variation de la rugosité de surface en fonction du potentiel et du type d'échantillon a été étudiée grâce à deux techniques complémentaires : la profilométrie mécanique (Figure 56) et la microscopie à force atomique (Figure 57 et Tableau 31).

Pour la première technique, les résultats obtenus permettent de caractériser la macro-rugosité et éventuellement une partie de la micro-rugosité de la surface. La seconde concerne uniquement la micro-rugosité de surface puisque l'échelle étudiée en Z et en XY est très faible, avec une résolution plus élevée que dans le cas du profilomètre mécanique.

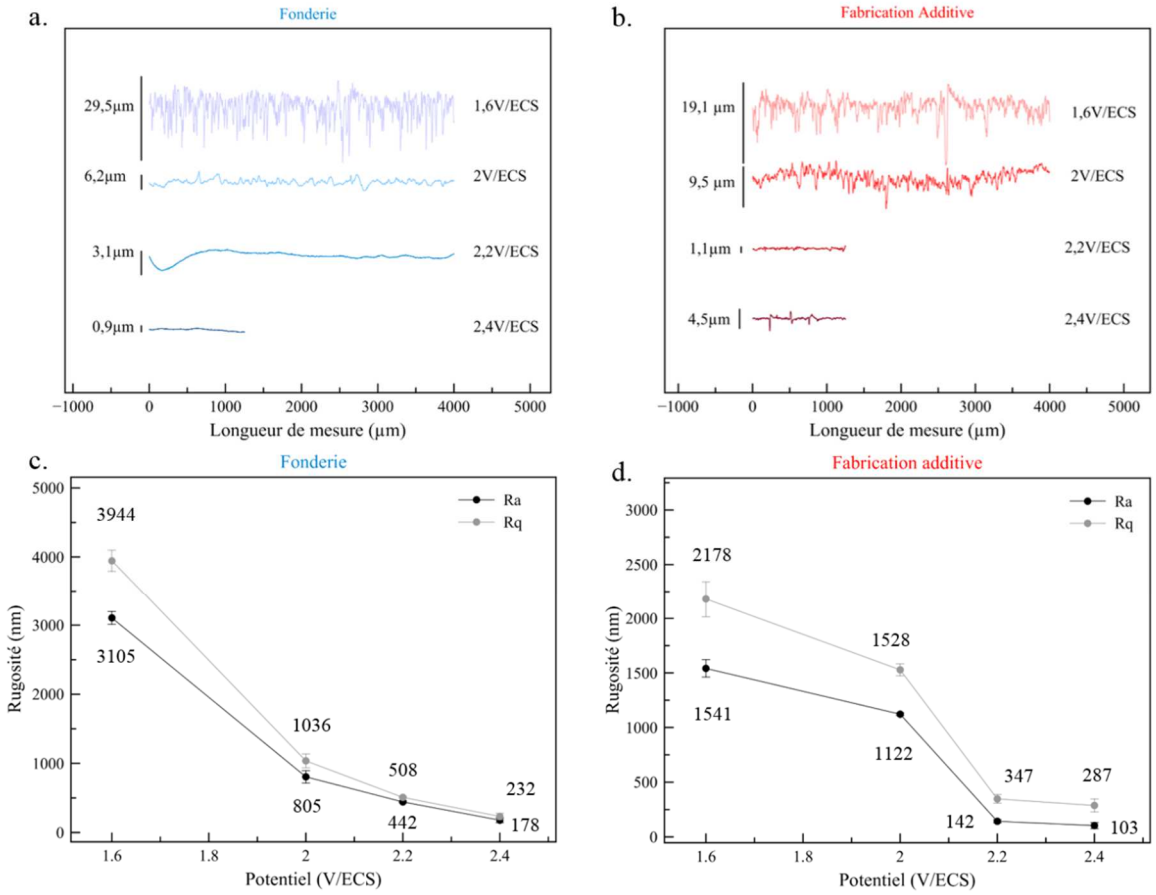


Figure 56 : Évolution des paramètres de rugosité mesurés par profilométrie mécanique pour les échantillons d'acier inoxydable 316L électropolis en milieu acide

Pour les résultats en profilométrie mécanique (Figure 56), une diminution de la rugosité est à noter avec l'augmentation du potentiel pour les deux types d'aciers inoxydables. Au niveau des profils de rugosité (a et b), l'amplitude des profils de surface diminue à partir du potentiel de milieu de plateau. L'amplitude de profil de 29,5 µm obtenue après polissage dans la zone de dissolution active passe à 3,1 µm pour un potentiel de traitement de 2,2 V/ECS pour les échantillons de fonderie. Le même constat est établi pour les échantillons de fabrication additive puisque on passe de 19,1 µm d'amplitude pour un polissage réalisé à 1,6 V/ECS à 1,1 µm à 2,2 V/ECS. En outre, les échantillons issus de fabrication additive conservent une apparence plus rugueuse que ceux de fonderie, notamment à cause de leur structure particulière. Il est

important de noter que l'obtention d'une surface brillante ne signifie pas qu'elle est exempte de rugosité. En effet, c'est la taille de la rugosité et sa périodicité qui comptent : une surface métallique polie mécaniquement avec une solution diamantée de 1 µm peut présenter de fines rayures qui ne gênent en rien l'aspect visuel poli miroir.

Les graphiques Figure 56 c et d présentent l'évolution des paramètres de rugosité Ra et Rq en fonction du potentiel pour les échantillons de fonderie et ceux de fabrication additive respectivement. Les tendances observées sont les mêmes que lors de l'analyse des profils à savoir une nette diminution des valeurs avec l'augmentation du potentiel. Les valeurs obtenues pour un potentiel de 2,4 V/ECS, sont plus faibles dans le cas de l'acier de fabrication additive que pour celui de fonderie contrairement à ce que nous aurions pu penser.

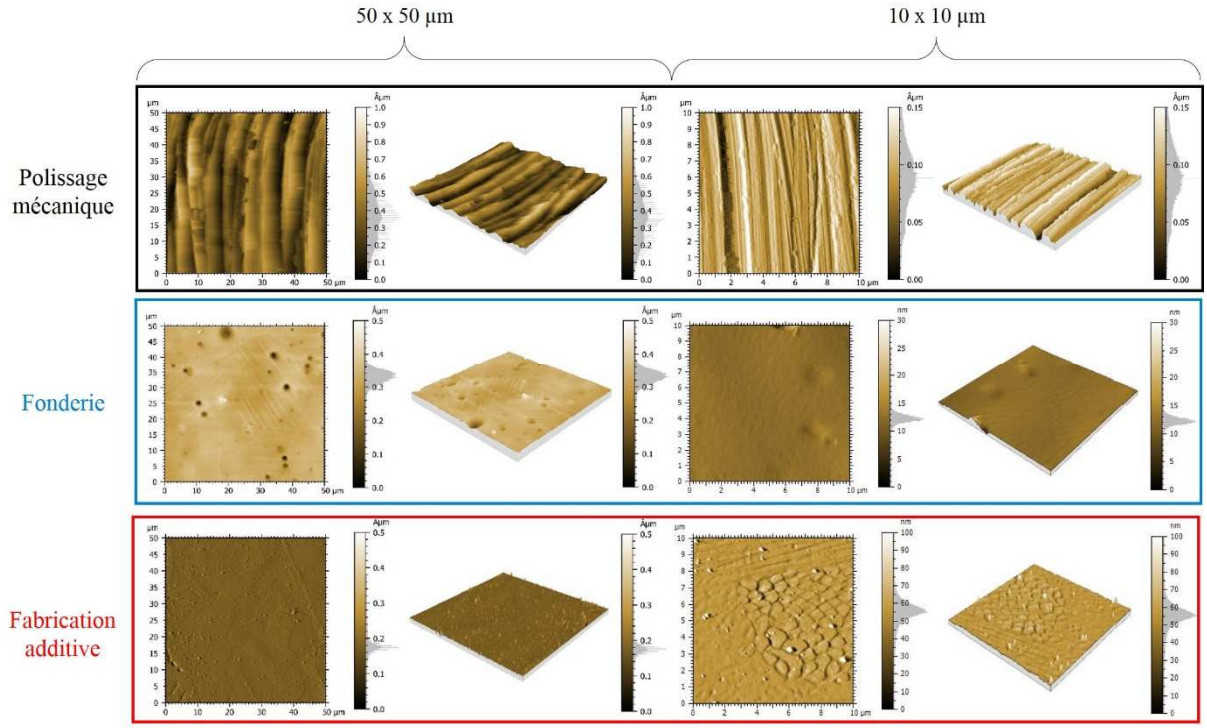


Figure 57 : Images AFM en 2D et 3D des surfaces avant et après électropolissage en milieu acide pendant 20 minutes à 2,4 V/ECS (50 x 50 µm ou 10 x 10 µm)

Les résultats obtenus lors de l'analyse des échantillons par AFM sont présentés dans la Figure 57 et le Tableau 31. L'échantillon de fonderie présente une microstructure typique de l'acier inoxydable 316L avec présence de grains, macles et de petites piqûres notamment pour l'image 50 x 50 µm. Pour celle obtenue à 10 x 10 µm, la surface est lisse avec très peu de défauts, alors que l'échantillon de fabrication additive présente une structure en écaille lié à la croissance dendritique typique de ces matériaux déjà observé au MEB.

Les paramètres de rugosité ont été extraits des images topographiques (Tableau 31) à partir de 5 points de mesures par échantillon et par échelle. La rugosité moyenne arithmétique diminue quelle que soit l'échelle étudiée lorsque les échantillons sont comparés avant et après électropolissage. Un seul échantillon est présenté pour le polissage mécaniquement, mais les

moyennes données sont celles obtenues sur les deux matériaux. Pour les images à 50 µm, la rugosité moyenne de 9,7 nm descend à des valeurs de 1,8 et 2,4 nm pour l'échantillon de fonderie et celui de fabrication additive respectivement. Cela correspond à une diminution de la rugosité respectivement de 81 et 75 %. Pour les images à 10 µm, la rugosité diminue également de 2,6 nm pour l'échantillon poli mécaniquement à 0,48 nm pour celui de fonderie, et 1,25 nm pour celui de fabrication additive. Ainsi l'électropolissage à un potentiel de 2,4 V/ECS pour les deux échantillons permet une diminution de la microrugosité par rapport à l'échantillon poli mécaniquement.

Tableau 31 : Valeurs des paramètres de rugosité obtenues lors de l'analyse AFM des échantillons d'aciers inoxydables 316L issus de fonderie et de fabrication additive : avant et après électropolissage

Paramètres de rugosité	Acier inoxydable (SiC1200) (nm)		EP Fonderie (nm)		EP Fabrication Additive (nm)	
	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm
Sa	9,68 ± 0,78	2,65 ± 0,1	1,76 ± 0,85	0,48 ± 0,16	2,4 ± 0,33	1,25 ± 0,52
Sq	14,38 ± 1,9	5,89 ± 1,4	3,77 ± 2,37	0,99 ± 0,34	5,43 ± 2,58	2,03 ± 0,54
Sz	459 ± 139,7	129,8 ± 74,5	200,8 ± 94,6	52,78 ± 21	178,5 ± 100,2	59,9 ± 30,8

L'analyse de la rugosité de surface des échantillons électropolis en milieu acide a montré une diminution de la rugosité moyenne lorsque le potentiel augmente. Elle a également permis de confirmer que le potentiel situé à la fin du plateau de polissage est le plus propice à un traitement de qualité, conclusion corroborée par l'analyse AFM.

IV.2.3.d. Structure cristallographique

La structure cristallographique des échantillons électropolis à divers potentiels a été étudiée par analyses DRX. L'ensemble des diffractogrammes sont regroupés dans la Figure 58 et les variations de coefficients relatifs de texture pour les deux aciers inoxydables 316L sont présentées dans la Figure 59.

Comme pour les échantillons bruts, la signature de la phase austénitique γ est retrouvée [45]. Après électropolissage dans le mélange phospho-sulfurique à 70°C et quel que soit le potentiel, les deux matériaux possèdent une structure monophasée purement austénitique (un des avantages de l'électropolissage est d'ailleurs de ne pas induire de modification de phase par échauffement). L'évolution des coefficients relatifs de texture pour l'acier de fonderie montre une légère diminution du pic relatif au plan (111) lorsque le potentiel est dans la zone de dissolution active. Cette observation confirme celles effectuées sur les images MEB et lors des analyses de la rugosité, à savoir une dissolution préférentielle selon le plan (111). Pour le potentiel de milieu de plateau (2,2 V/ECS) une organisation proche de celle du matériau brut est retrouvée. En effet, le phénomène de brillantage est obtenu lorsque la dissolution anodique s'effectue de manière aléatoire, sans action préférentielle sur certains plans cristallins [56]. Pour

les échantillons d'acier inoxydable de fabrication additive, les observations sont les mêmes, la structure cristallographique de départ étant retrouvée pour un potentiel d'électropolissage de 2 V/ECS. Par contre, il est à noter que le meilleur résultat du point de vue de la morphologie (Figure 54) et de celui de la rugosité (Figure 56) est obtenu pour un potentiel légèrement moins élevé (2,4 V/ECS). L'acier inoxydable de fabrication additive se comporte différemment de celui de fonderie lors de l'électropolissage notamment à cause de sa structure non homogène, de sa forte rugosité de surface et de la présence de particules non fondues.

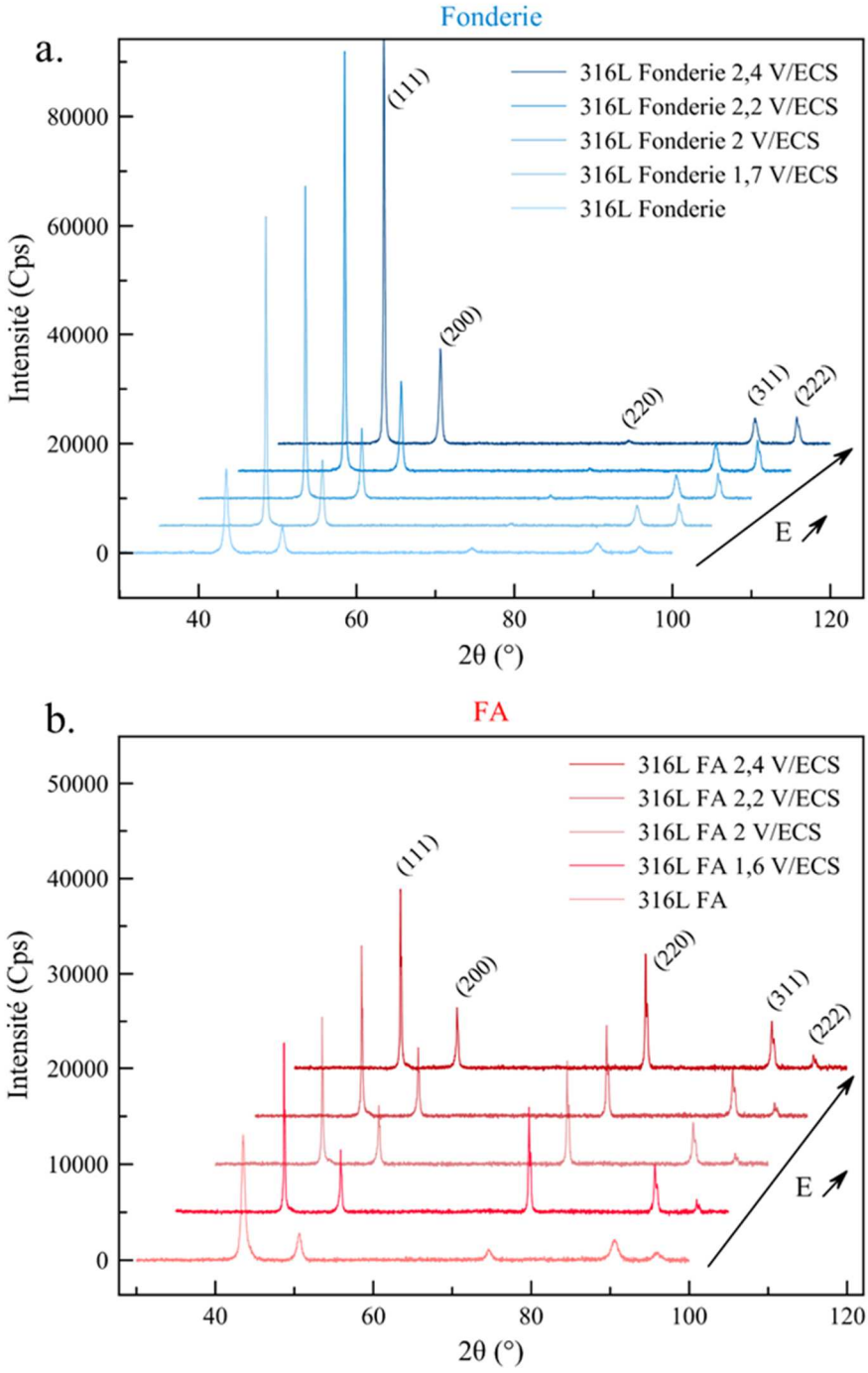


Figure 58 : Évolution des diffractogrammes pour les surfaces d'aciers inoxydables électropolies à différents potentiels en milieu acide à 70°C et 500 rpm : (a), fonderie et (b) fabrication additive

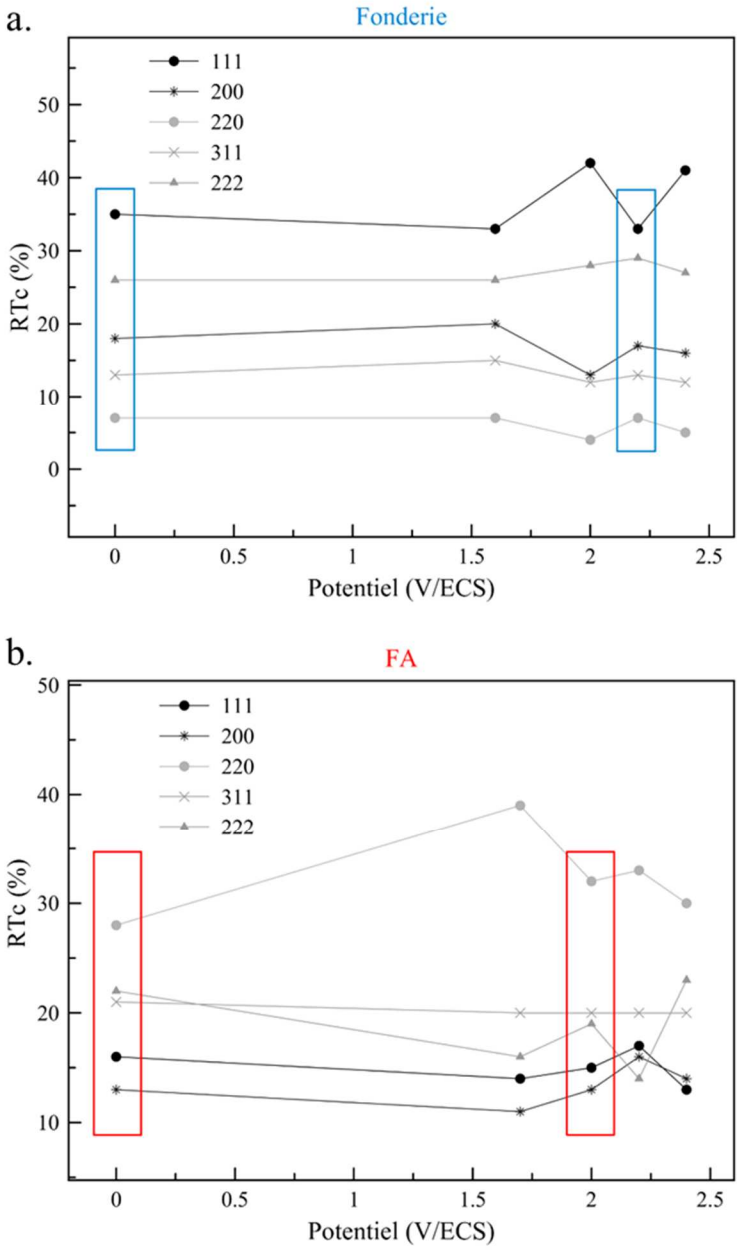


Figure 59 : Évolution des coefficients relatifs de texture pour les surfaces d'aciers inoxydables électropolies à différents potentiels en milieu acide à 70°C et 500 rpm : (a), fonderie et (b) fabrication additive

IV.2.3.e. Synthèse des propriétés des surfaces des aciers inoxydables 316L électropolies à 70°C

L'analyse des propriétés de surface des échantillons après électropolissage en milieu phospho-sulfurique à 70°C a montré que le choix du potentiel de traitement conditionne l'obtention d'une surface lisse et brillante. Pour les deux modes d'élaboration, l'ensemble des analyses désignent un potentiel de 2,4 V/ECS. Cependant, les techniques décrites précédemment concernaient uniquement l'évaluation de la qualité de l'électropolissage pour des applications décoratives : il était nécessaire d'évaluer l'impact du traitement sur l'une des propriétés fonctionnelles majeure de ces alliages, à savoir la résistance à la corrosion.

V. Évaluation de la résistance à la corrosion

Les aciers inoxydables sont largement répandus dans tous les domaines industriels de par leur grande résistance à la corrosion. En effet, ces matériaux peuvent développer une couche passive formée d'oxydes, notamment grâce à la présence de chrome dans leur composition. Malgré tout, dans certaines conditions, cette couche peut être endommagée et détruite par des types de corrosion particuliers.

V.1. Types de corrosion rencontrés dans le cas des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables, tout comme la plupart des métaux passivables, sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée. Celle-ci intervient notamment suite à la rupture de la couche de passivation sous l'action de contraintes mécaniques ou chimiques [2]. Les types de corrosion suivants peuvent être cités.

La corrosion par piqûres est une corrosion localisée qui dissout le film passif par endroits lorsque la pièce métallique est soumise à une atmosphère contenant des halogénures [57–62]. Le développement des piqûres s'effectue généralement au niveau des « imperfections » du film passif, c'est-à-dire les zones chimiquement inhomogènes telles que les sites liés aux impuretés, aux défauts ou aux contaminations de surface. De nombreuses références bibliographiques indiquent que la formation des piqûres est souvent liée à la présence d'inclusion de sulfate de manganèse [63–70].

La corrosion intergranulaire intervient lorsque l'acier inoxydable est soumis à des températures importantes (425 à 815°C), par exemple lors d'une soudure ou encore d'un traitement thermique [71]. A ces températures, des carbures de chrome se forment aux joints de grains, ce qui appauvrit en chrome les zones contigües, entraînant une diminution sévère de la résistance à la corrosion en milieu acide. Il est même possible d'observer le déchaussement de grains.

La corrosion caverneuse intervient à l'interface entre le métal corrodé et une autre substance qui n'est généralement pas conductrice [71]. Ce type de corrosion conduit à la formation de crevasses étroites dans des zones immergées ou dans celles qui ne sont pas en contact avec l'oxygène.

La corrosion généralisée uniforme intervient, dans le cas des aciers inoxydables, après la rupture complète du film passif [71]. En effet, l'ensemble de la surface métallique est alors dissoute donnant à la pièce l'apparence d'une surface poreuse uniforme (éponge).

V.2. Mise en œuvre des mesures de résistance à la corrosion

V.2.1. Conditions opératoires

V.2.1.a. Dispositif expérimental

Les mesures électrochimiques permettant d'analyser la résistance à la corrosion des matériaux ont été réalisées en utilisant un montage classique à 3 électrodes (présenté dans le Chapitre II). L'ensemble des analyses ont été conduites dans une solution contentant du chlorure de sodium (NaCl) à 3 % en masse.

Les techniques électrochimiques utilisées sont la chronopotentiométrie et la voltampérométrie linéaire. La première consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps pour un courant imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente alors l'évolution du potentiel libre (OCP : Open Circuit Potential, appelé aussi dans ce cas potentiel de corrosion spontané) en fonction du temps. La seconde consiste à imposer une variation de potentiel (E) linéaire entre l'électrode de travail et celle de référence, et à relever l'évolution du courant (I) qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Pour chaque famille d'échantillons, nous avons effectué un suivi de mesure de potentiel libre pendant 1 heure, suivi d'une voltampérométrie linéaire. Une seconde analyse a consisté à faire croitre des piqûres en utilisant la chronopotentiométrie sur les échantillons afin de les étudier par observations microscopiques.

Les conditions opératoires utilisées pour le suivi du potentiel libre sont :

- Densité de courant imposée : 0 mA/cm²
- Temps de suivi : 1 heure
- Enregistrement des points : 1 point pour 0,1 mV
- Sans convection : électrode de travail immobile et électrolyte non agité

Les conditions opératoires utilisées pour la voltampérométrie linéaire sont :

- Vitesse de balayage : 1 mV/s
- Enregistrement des points : 1 point pour 0,1 mV
- Balayage : OCP ➔ -200 mV/OCP ➔ 2500 mV/ECS
- Sans convection : électrode de travail immobile et électrolyte non agité

Les conditions opératoires utilisées pour la chronopotentiométrie sont :

- Densité de courant imposée : 100 µA/cm²
- Temps de suivi : 1 heure
- Enregistrement des points : 1 point pour 0,1 mV
- Sans convection : électrode de travail immobile et électrolyte non agité

Les résultats présentés lors de cette étude sont les moyennes obtenues à partir de 4 mesures.

V.2.1.b. Préparation des échantillons

Les processus électrochimiques dépendent en général de l'état de surface de l'électrode de travail. Le but de cette étude est d'évaluer l'impact du traitement d'électropolissage en milieu acide en fonction des modes d'élaboration de nos échantillons d'aciers inoxydables. Les pastilles utilisées pour les tests de corrosion ont été préparées comme pour les analyses précédentes : après polissage mécanique au papier SiC 1200, le traitement consiste en une chronoampérométrie dans l'électrolyte acide à 70°C avec une vitesse de rotation de l'électrode tournante de 500 rpm. Le potentiel imposé pour l'électropolissage est de 2,2 V/ECS pour l'échantillon de fonderie et celui de fabrication additive. Après électropolissage, les pastilles ont abondamment été rincées à l'eau distillée puis nettoyées dans l'éthanol sous ultrasons et séchées à l'air comprimé. Des pastilles de « référence », ont été préparées avec le polissage mécanique au papier SiC 1200, avant d'être nettoyées à l'éthanol sous ultrasons et séchées à l'air comprimé.

V.2.2. Influence du traitement sur le potentiel libre

Le potentiel de corrosion spontané permet d'évaluer la noblesse de l'échantillon dans le milieu étudié. L'évolution du potentiel libre (Figure 60) donne une indication du comportement du système étudié dans la solution choisie. Pour l'ensemble des échantillons, les potentiels libres atteignent des valeurs relativement stables après 10 minutes d'immersion indiquant que la vitesse de la réaction de corrosion est constante.

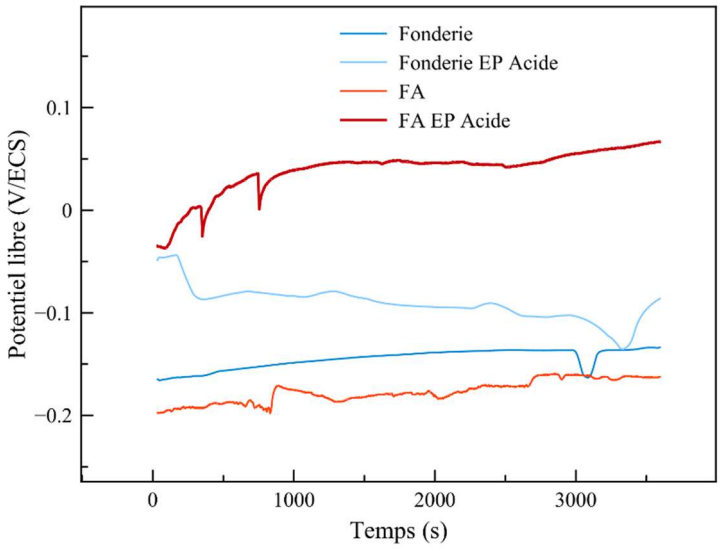


Figure 60 : Évolution du potentiel libre (potentiel de corrosion spontané) en milieu NaCl à 25°C des aciers inoxydables 316L de fonderie et de fabrication additive avant et après électropolissage en milieu acide à 70°C.

La courbe obtenue avec l'échantillon de fonderie avant traitement présente une légère augmentation du potentiel libre au cours du temps. L'échantillon de fabrication additive présente globalement un potentiel constant sur la durée de l'analyse, mais quelques fluctuations de potentiel sont observées, elles peuvent être attribuées à la formation de piqûres. Les potentiels libres des deux matériaux sont plus élevés pour les échantillons électropolis. L'écart

entre les potentiels de corrosion avant et après électropolissage varient de 50 à 200 mV respectivement pour l'acier de fonderie et de fabrication additive. Il y a donc un anoblissement du matériau par le polissage électrochimique : les échantillons ont tendance à se corroder moins facilement qu'avant électropolissage. Ce comportement peut être attribué à la composition et à la qualité de la couche passive formée après traitement, comme montré par exemple par Sutow [7] sur ce type d'acier. De ce fait, l'électropolissage a un impact bénéfique pour ces matériaux notamment pour l'acier issu de fabrication additive.

V.2.3. Propriétés anti-corrosion des aciers inoxydables 316L électropolis

Les courbes de polarisation des pastilles après polissage mécanique pour les deux matériaux sont présentées en Figure 61. La comparaison avant/après électropolissage est proposée dans la Figure 62. D'après la Figure 61 a, le matériau préparé par fabrication additive présente un potentiel de piqûre légèrement plus important que celui de fonderie avant électropolissage. La Figure 62 a montre qu'après électropolissage des échantillons de fonderie, le potentiel de piqûre est proche de celui obtenu après polissage mécanique, n'indiquant pas un bénéfice supplémentaire du procédé. Pour les pastilles issues de fabrication additive, l'électropolissage améliore nettement le potentiel de piqûre qui passe de 245 mV/ECS après polissage mécanique à 1007 mV/ECS.

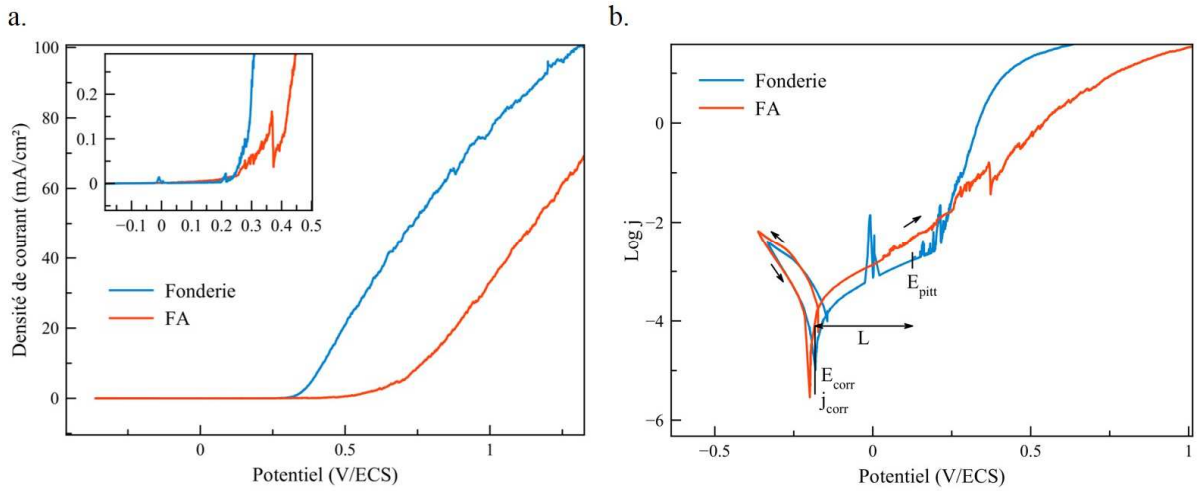


Figure 61 : Courbes de polarisation des aciers inoxydables 316L de fonderie et de fabrication additive avant électropolissage en milieu NaCl 3 % (a). Détermination du potentiel de corrosion (Ecorr), du potentiel de piqûre (Epitt), du courant résiduel (Ires) et de la longueur du plateau de passivation (b).

Néanmoins, cette représentation en courbe intensité-potentiel ne permet pas une comparaison facile des matériaux, c'est pourquoi, la représentation logarithmique (logI=f(E)) a été choisie pour déterminer les paramètres de corrosion comme illustré dans la Figure 61 b. L'ensemble de ces valeurs est présenté dans le Tableau 32.

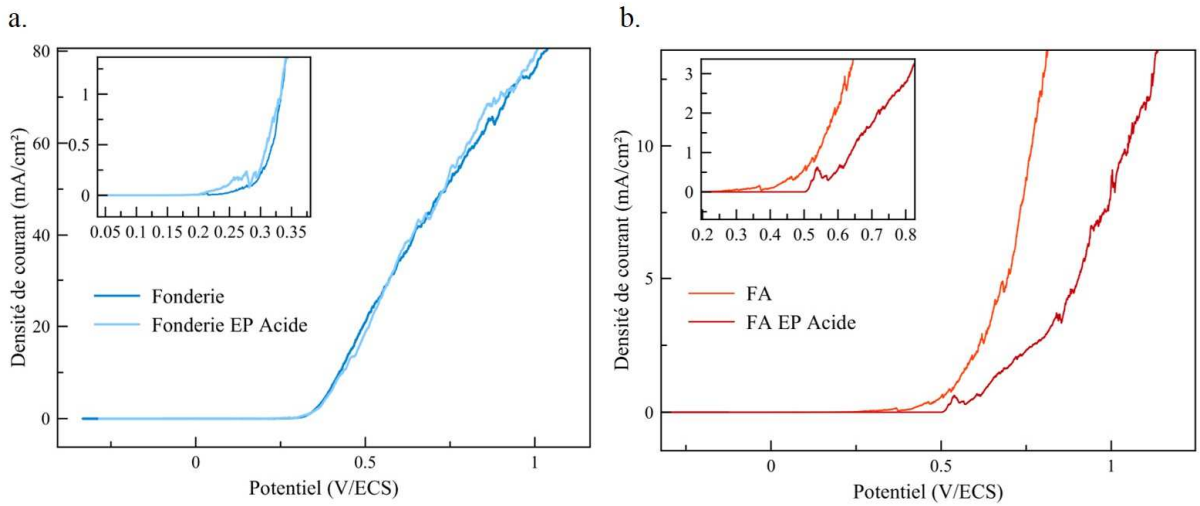


Figure 62 : Courbes de polarisation des aciers inoxydables 316L de fonderie et de fabrication additive avant et après électropolissage en milieu NaCl 3 %

Tableau 32 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation des Figures 61 et 62

Echantillon	OCP 1h (mV/ECS)	Ecorr (mV/ECS)	Icorr (µA)	Epitt (mV/ECS)	Longueur plateau passivation L (mV)
Fonderie	-151 ± 5	-196 ± 14	0,034 ± 0,001	140 ± 15	336 ± 58
Fonderie EP Acide	-105 ± 14	-160 ± 20	0,005 ± 0,0003	157 ± 8	317 ± 56
FA	-177 ± 5	-204 ± 28	0,05 ± 0,002	245 ± 30	449 ± 116
FA EP Acide	38 ± 30	-77 ± 17	0,008 ± 0,001	1007 ± 42	1084 ± 118

Comme attendu, il apparaît que les potentiels libres relevés sont proches des potentiels de corrosion. La légère différence qu'il existe peut être expliquée par la polarisation cathodique de l'échantillon afin d'obtenir la partie cathodique des courbes intenisté-potentiel. Après électropolissage, les valeurs des courants de corrosion (I_{corr}) sont plus élevées que pour le polissage mécanique quel que soit l'échantillon : on passe d'environ 0,05 µA à 0,008 µA. Cette tendance peut être attribuée à la composition et la structure de la couche de passivation nouvellement formée après électropolissage. En effet, divers paramètres opératoires (nature de l'électrolyte, température de l'électrolyte, potentiel, etc…) peuvent modifier la compacité ainsi que l'uniformité du film de passivation [51]. Nous pouvons notamment souligner que les valeurs de ces paramètres pour les différents matériaux, sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Hryniewicz *et al.* [72,73], mais il reste que la mesure du potentiel de corrosion (E_{corr}) n'est pas pertinente pour des aciers inoxydables qui sont peu sensibles à la corrosion généralisée.

Pour les aciers inoxydables, le potentiel de piqûre (E_{pitt}) et la longueur du plateau de passivation (L) permettent d'évaluer la résistance à la corrosion par piqûre.

Nous constatons que le traitement d'électropolissage entraîne une augmentation du potentiel de piqûre qui est décalé vers des potentiels plus élevés : pour l'acier inoxydable de fabrication additive, on passe de 245 mV/ECS à 1007 mV/ECS ce qui traduit une amélioration de la résistance à la corrosion des pastilles électropolies. Dans le cas de l'échantillon de fonderie, la différence est moins marquée, ce qui peut s'expliquer par l'inhomogénéité de la surface des échantillons polis. En effet, l'embout d'électrode tournante (dans lequel sont insérées les pastilles) utilisé aussi bien pour l'électropolissage que pour les tests de résistance à la corrosion gêne le départ de bulles de gaz, ce qui peut diminuer la qualité du polissage ou perturber les mesures électrochimiques. La longueur du plateau de passivation augmente de manière importante notamment pour les échantillons de fabrication additive puisque la valeur est multipliée par 2,4 après électropolissage en milieu acide. Cette tendance confirme l'action bénéfique de l'électropolissage sur la résistance à la corrosion localisée de cet acier inoxydable. Ce fait a déjà été montré dans plusieurs études [7,51,74] et en particulier l'étude d'un acier inoxydable austénitique de Ziemniak *et al.* [75]. Celle-ci a montré une vitesse de corrosion plus faible sur le substrat après électropolissage (en milieu acide) notamment par l'intermédiaire d'une couche passive plus épaisse ; la structure de cette dernière est modifiée par rapport à la couche de passivation naturellement formée. Han *et al.* [76] ont également montré un enrichissement de chrome en surface menant à une meilleure résistance à la corrosion par piqûres.

V.2.4. Étude de la formation de piqûres

Afin de confirmer les résultats précédents, des analyses potentiométriques ont été réalisées en utilisant les paramètres reportés dans la partie V.2.1.a. Après analyse, les piqûres ainsi formées ont été observées par MEB (Figure 63).

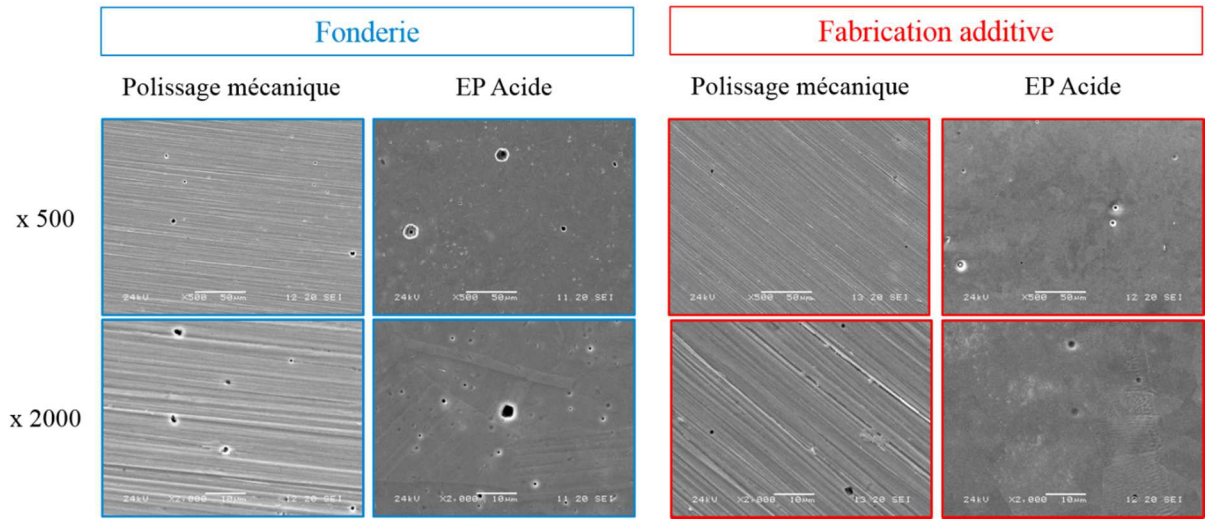


Figure 63 : Pastilles d'aciers inoxydables 316L de fonderie et de fabrication additive avant et après électropolissage, après 1 heure à 100 µA/cm² dans NaCl 3 %

Les échantillons issus de fabrication additive présentent un nombre de piqûres inférieur ainsi que des tailles plus petites que ceux issus de fonderie. Il a été constaté qu'en moyenne le

diamètre des piqûres présentes sur les échantillons de fonderie polis mécaniquement est proches de 2 µm, alors que celles sur les pastilles de fabrication additive il est inférieur à 1 µm.

Cette analyse confirme que l'acier de fabrication additive présente bien une meilleure résistance à la corrosion par piqûres que celui de fonderie.

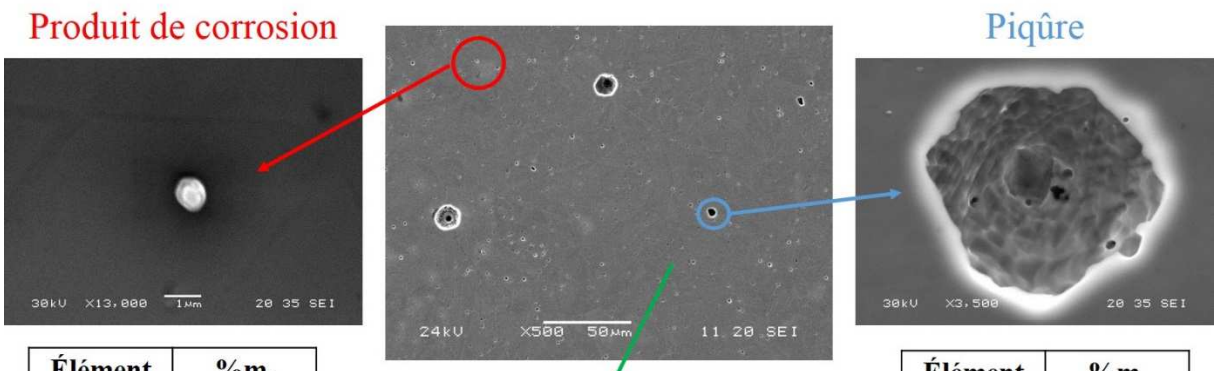
Ce résultat semble en contradiction avec certaines études [36,77,78] qui ont parfois constaté au contraire une légère augmentation de la vitesse de corrosion. Celle-ci a souvent été attribuée aux conditions d'élaboration des pièces métalliques (inhomogénéité de composition, porosité facilitant l'accès interne à la solution).

Néanmoins, tout comme nos résultats, plusieurs études concernant des matériaux issus de fabrication additive ont également démontré une meilleure aptitude de résistance à la corrosion par rapport à des échantillons issus de fonderie [79–81]. En effet, la fabrication additive par fusion laser ayant comme matériau précurseur une poudre métallique, il est probable que les particules composant cette dernière soient déjà recouvertes d'une couche d'oxyde. L'une des autres hypothèses formulées est que le procédé de fabrication additive permettrait de modifier la concentration en surface et la taille des inclusions qui devient trop faible pour initier la formation d'une piqûre. Il faut cependant faire remarquer qu'une légère différence de la concentration en manganèse a été observée lors de la caractérisation des substrats dans la partie II.1.1 : l'acier de fonderie contient 1,5 % de manganèse contre 0,1 % pour la fabrication additive. Or, la présence d'inclusions de sulfure de manganèse (MnS) peut intervenir dans le mécanisme de corrosion par piqûres [63,64,82].

V.2.5. Analyse qualitative et quantitative après test de corrosion

Afin de mettre en évidence la présence de sulfure de manganèse en surface, des analyses EDX ont été réalisées sur les échantillons après électropolissage pour les deux matériaux (Figures 64 et 65). Les résultats obtenus lors des analyses quantitatives sont les moyennes obtenues à partir de 3 échantillons.

Pour l'échantillon de fonderie, trois types de zones différentes sont analysées (Figure 64) : la première zone correspond au substrat, la seconde aux piqûres, et enfin la dernière à des billes blanches qui semblent correspondre aux produits de corrosion. Le taux de manganèse obtenu pour le substrat correspond bien à celui donné par l'analyse ICP. En revanche il est 2 à 7 fois plus important au niveau des piqûres et des produits de corrosion. Dans les piqûres, les quantités de chrome et de manganèse augmentent alors que les pourcentages de nickel et molybdène diminuent. La présence de soufre n'est pas notée. L'analyse des inclusions et des produits de corrosion en surface montre que les quantités de soufre et de manganèse sont très importantes, respectivement 5 % et 7 %. Comme décrit dans la littérature, le siège de la corrosion localisée est souvent une inclusion non métallique (MnS) [63,64,82]. Il est probable que les billes blanches soient des inclusions non métalliques (MnS) qui se sont restées à la surface.

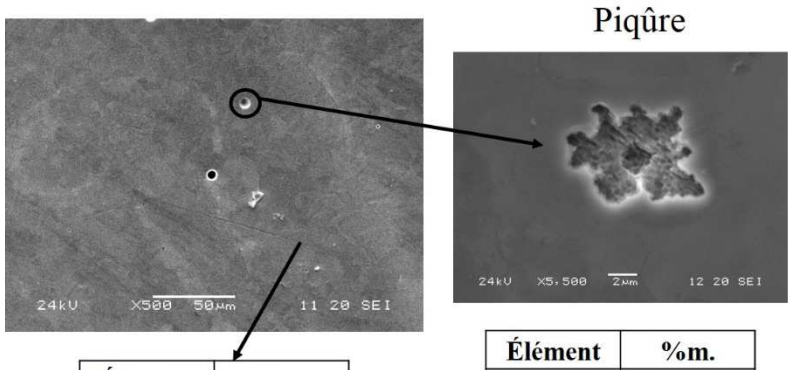


Élément	%m.
Fe (Kα)	59,95 ± 0,03
Cr (Kα)	15,95 ± 0,06
Ni (Kα)	9,95 ± 0,11
Mn (Kα)	7,01 ± 0,51
Mo (Lα)	1,78 ± 0,07
S (Kα)	5,37 ± 0,30

Élément	%m.
Fe (Kα)	68,32 ± 0,21
Cr (Kα)	17,27 ± 0,16
Ni (Kα)	11,23 ± 0,01
Mn (Kα)	1,77 ± 0,01
Mo (Lα)	1,42 ± 0,05

Élément	%m.
Fe (Kα)	68,54 ± 0,22
Cr (Kα)	22,15 ± 1,22
Ni (Kα)	5,35 ± 1,37
Mn (Kα)	3,35 ± 0,31
Mo (Lα)	0,60 ± 0,21

Figure 64 : Analyse quantitative par EDX de différentes zones de l'échantillon de fonderie électropoli ayant subi un test de corrosion (précisions données par l'appareil de mesure)



Élément	%m.
Fe (Kα)	68,10 ± 0,16
Cr (Kα)	17,79 ± 0,07
Ni (Kα)	12,11 ± 0,29
Mo (Lα)	2,00 ± 0,05
Mn (Kα)	0,00 ± 0,00
S (Kα)	0,00 ± 0,00

Élément	%m.
Fe (Kα)	69,13 ± 0,97
Cr (Kα)	17,96 ± 2,13
Ni (Kα)	11,06 ± 2,54
Mo (Lα)	1,81 ± 0,91
Mn (Kα)	0,05 ± 0,02
S (Kα)	0,00 ± 0,00

Figure 65 : Analyse quantitative par EDX de différentes zones de l'échantillon de fabrication additive électropoli ayant subi un test de corrosion (précisions données par l'appareil de mesure)

Pour l'échantillon de fabrication additive (Figure 65), seuls deux zones ont été observées et analysées : le substrat et les piqûres. Comme pour l'acier inoxydable 316L de fonderie, l'analyse quantitative du substrat donne les mêmes résultats que l'analyse ICP. Au niveau des piqûres, la concentration de manganèse est bien inférieure à celles obtenues pour les échantillons de fonderie.

Il faut être vigilant dans l'interprétation puisque le taux de comptage n'est pas le même pour toutes les parties des échantillons (la surface de l'échantillon n'étant pas lisse). En effet, il a un fort taux de comptage (6000 cps/s) pour les substrats et les résidus de corrosion, alors que pour les piqûres le taux de comptage diminue (1700 et 2900 cps/s). Dans les trous, le taux de comptage des éléments ayant une faible énergie (comme le molybdène) est plus faible car les électrons sont absorbés.

Pour confirmer les résultats des analyses quantitatives précédentes, la présence du molybdène a été vérifiée en effectuant une mesure entre 0 et 20 KeV à 1024 canaux (Figure 66 a). Puisque les énergies de la raie Lα du molybdène (2,293 KeV) et de la raie Kα du soufre (2,307 KeV) sont très proches pouvant induire des erreurs de quantification, c'est le pic de la raie Kα du molybdène à 17,44 KeV qui a été choisi pour la quantification.

De plus, il a été nécessaire de vérifier la présence du manganèse car la raie Kβ (5.946 KeV) du chrome est confondue avec la raie Kα du manganèse (5.894 KeV). La présence de cet élément a donc été vérifiée en utilisant un échantillon de chrome pur (spectre bleu sur la Figure 66 b).

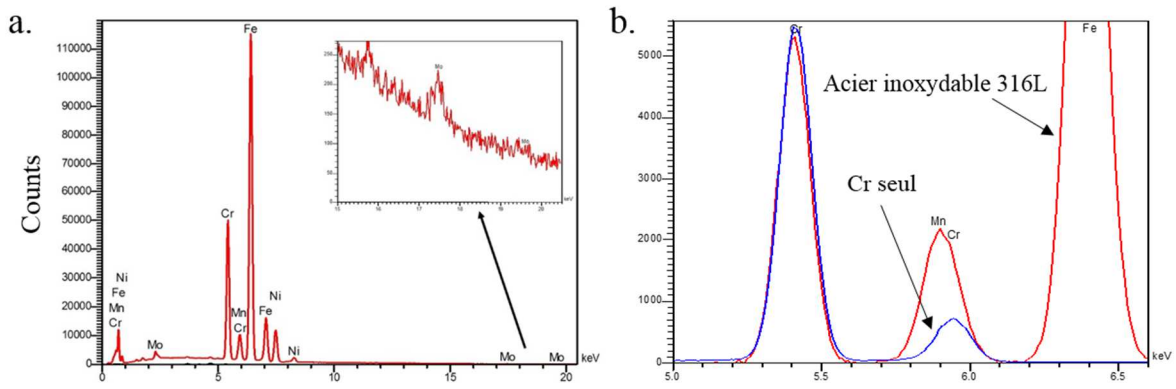


Figure 66 : Spectres EDX obtenus pour la vérification de la présence de molybdène et de chrome dans l'échantillon

V.3. Bilan des essais de résistance à la corrosion

Les mesures chronopotentiométriques et voltampérompétriques réalisées dans NaCl (3 %) ont permis d'évaluer la résistance à la corrosion des matériaux électropolis. Nous avons remarqué que le traitement améliore de manière significative la tenue à la corrosion localisée, mais cela doit être nuancé par une composition des matériaux légèrement différente. Le taux moyen de manganèse est 1,7 fois plus élevé dans l'échantillon issu de fonderie que dans ceux issus de fabrication additive. De par l'influence des précipités de sulfure de manganèse sur le phénomène de corrosion localisée; il est évident que cette différence doit être pris en compte lors de la comparaison des deux matériaux.

VI. Étude d'un autre mode de fabrication : la Projection Thermique

Un troisième mode d'élaboration permettant de réaliser des revêtements de composition proche de celles des aciers inoxydables 316L a fait l'objet de tests d'électropolissage, même si les investigations ont été plus limitées. Il s'agit de la projection thermique (PT) qui permet d'obtenir un revêtement épais sur une pièce (entre 20 µm et 3 mm) et qui est utilisé afin de protéger les pièces des environnements corrosifs particulièrement sur des pièces de grandes dimensions [83]. La projection thermique consiste à utiliser une source d'énergie en vue de faire fondre et d'accélérer les particules d'un matériau fragmenté (avant ou après fusion). En fonction de la source énergétique, il est possible de « déposer » divers matériaux tels que des métaux et leurs alliages (cuivre, nickel, zinc, aciers inoxydables…) ou encore des céramiques (alumine…).

VI.1. Etude des matériaux bruts

Les échantillons ont été fournis par le LERMPS (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces). Des revêtements épais (entre 50 et 100 µm) ont été réalisés sur des échantillons d'aciers inoxydables 316L issus de fonderie (Figure 67) par projection plasma à l'aide de deux poudres différentes. L'acier inoxydable utilisé pour le revêtement se trouve sous forme d'une poudre qui est ensuite chauffée, puis fondue, pour être projetée sur la pièce par l'intermédiaire d'un flux d'air. Les gouttes de métal ou d'alliage fondu s'aplatissent sur la surface en formant des lamelles. Le dépôt est constitué d'une succession de couches métalliques.

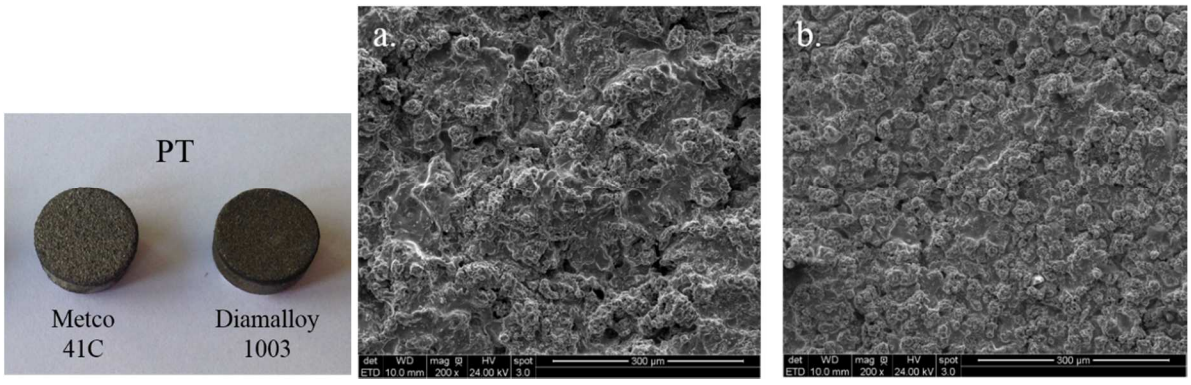


Figure 67 : Echantillons d'aciers inoxydables 316L issus de projection thermique et images MEB de leur surface (a) Metco 41C et (b) Diamalloy 1003

Tableau 33 : Composition des poudres utilisées pour l'élaboration d'échantillons de projection thermique données par le fournisseur Oerlikon [84]

Composition chimique *(%m)*	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn
316L PT (poudre)	66.9	17	12	2.5	/
Spécification	Balance	16-18	10-14	2-3	< 2

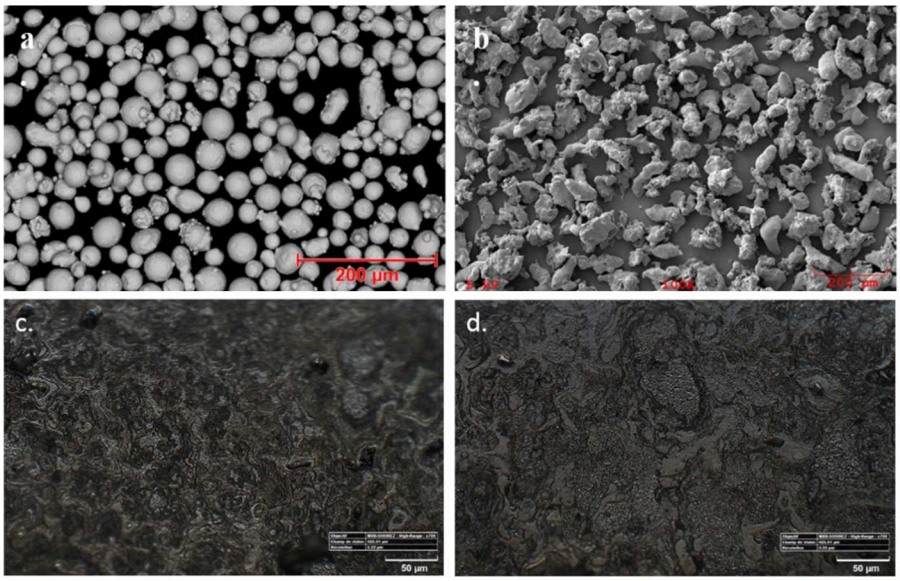


Figure 68 : Images MEB des particules de poudre utilisées en projection thermique (a) Diamalloy 1003 et (b) Metco 41C [84] et microstructure des dépôts après attaque chimique (c) Diamalloy 1003 et (d) Metco 41C

Les deux poudres utilisées ont la même composition (Figure 68), et correspondent aux spécifications des aciers inoxydables 316L (Tableau 33). La poudre Diamalloy 1003 est composée de particules sphériques dont la distribution est centrée sur -45 +11 µm, alors que la poudre Metco 41C contient des particules irrégulières de distribution -106 +45 µm. La Figure 68 présente les observations MEB des particules ainsi que les microstructures des dépôts après attaque dans une solution de chlorure ferrique. Les échantillons issus de projection thermique présentent 2 phases, du fait du refroidissement rapide des gouttelettes métalliques lors de l'élaboration de ces revêtements. De plus, la surface des dépôts après attaque métallographique présente de nombreux défauts ainsi que des particules plus foncées qui peuvent correspondre à des oxydes et/ou à des porosités [84]. La morphologie des revêtements est typique des matériaux élaborés par ce type de technique. En effet, en surface de l'échantillon Metco 41C peu de particules sphériques sont observées, ce qui suggère que celles-ci sont déjà fondues avant d'arriver à la surface de la pièce à revêtir [85].

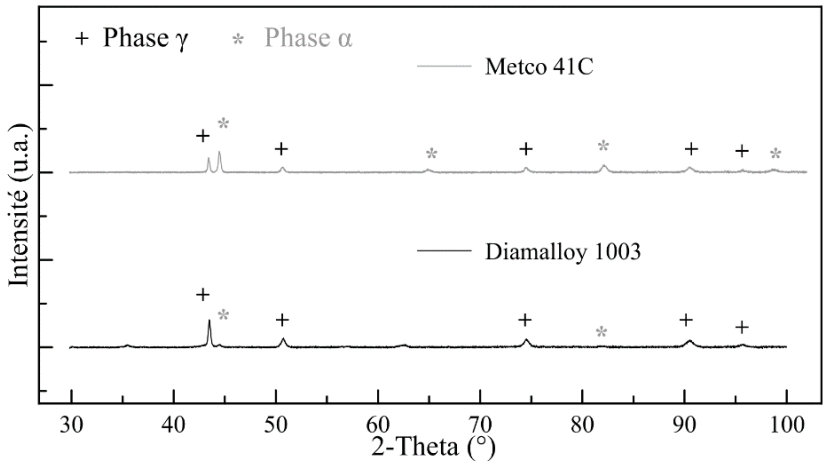


Figure 69 : Diffractogrammes des échantillons issus de projection thermique avant électropolissage

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but de confirmer la présence de deux phases au sein des revêtements obtenus par PT. L'analyse des diffractogrammes (Figure 69) permet de mettre en évidence la présence de la phase austénitique (γ) et d'une seconde phase identifiée comme la phase ferritique α (FeCr, cc : Fe0.3Cr0.7 JCPDS 071‑7537). Nous observons de surcroît plusieurs pics sur le diffractogramme du Diamalloy 1003, lesquels peuvent, par identification, correspondre à des oxydes tels que Fe_3O_4, $FeCr_2O_4$ ou $NiFe_2O_4$.

Tableau 34 : Pourcentage des phases α et γ des échantillons d'acier inoxydable 316L de projection thermique avant électropolissage

Composition (%)	PT Metco 41C	PT Diamalloy 1003
Phase α	43 %	6 %
Phase γ	57 %	94 %

Un affinement Rietveld par le biais du logiciel TOPAS™ a permis de quantifier chacune des phases en présence. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 34. Avant électropolissage l'échantillon de projection thermique Metco 41C contient environ 50 % des deux phases, tandis que le Diamalloy 1003 est majoritairement austénitique (94 %).

VI.2. Etude électrochimique des matériaux de projection thermique

L'électropolissage de ces matériaux a été étudié par l'intermédiaire de courbes intensité-potentiel (Figure 70) tracées dans l'électrolyte acide (présenté dans la partie II.3) à 70°C.

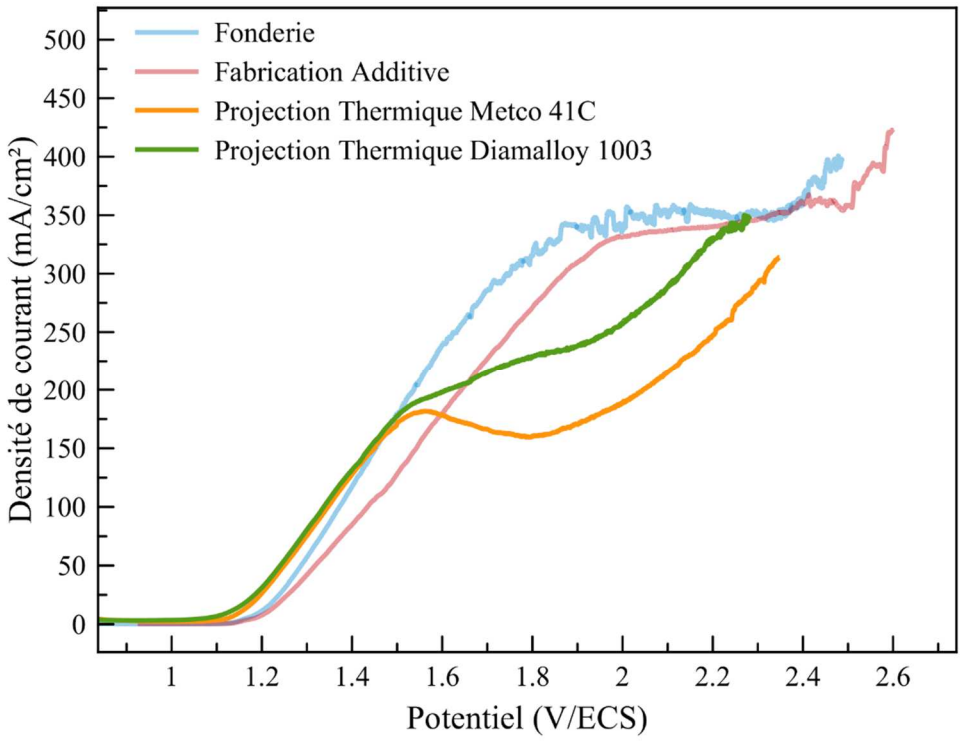


Figure 70 : Courbes de polarisation des échantillons issus de projection thermique en milieu acide à 70°C et 500 rpm (Vb=2mV/s)

Bien que l'allure générale des courbes soit identique à celles obtenues avec les échantillons de fonderie et de fabrication additive, il apparaît que le plateau d'électropolissage de ces matériaux est moins bien marqué. En effet, pour l'échantillon Diamalloy 1003, seule une cassure dans la courbe est observée et non un plateau clairement défini. Pour ces échantillons, les longueurs de plateau sont en moyenne de 0,3 V contre 0,4 V pour les échantillons de fonderie et de fabrication additive (Tableau 35).

Tableau 35 : Caractéristiques électrochimiques relevées sur les voltamogrammes pour les échantillons de PT

Echantillon	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)	Densité de courant (mA/cm²)
Diamalloy 1003	1,573	1,924	0,351	/
Metco 41C	1,550	1,818	0,268	169,8

VI.3. Propriétés des surfaces issues de projection thermique après électropolissage

A partir des courbes de polarisation, un potentiel de travail a été sélectionné pour les échantillons. Ce dernier correspond au potentiel de fin de plateau de courant soit 1,8 V/ECS. L'électropolissage a été réalisé dans l'électrolyte acide (H_3PO_4/H_2SO_4), à la température de travail de 70°C, sur une électrode tournant à 500 rpm pendant 20 minutes.

Les techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des échantillons électropolis sont les mêmes que celles décrites dans les paragraphes précédents.

VI.3.1. Morphologie de surface

La morphologie de la surface a été étudiée par MEB et AFM, et les résultats sont présentés dans la Figure 71.

Après électropolissage, la surface des échantillons reste rugueuse et une structure en écailles apparaît, notamment sur l'échantillon Diamalloy 1003 (Figure 71 a, c, et d). Par ailleurs, l'échantillon Metco 41C n'a pas été analysé par AFM puisqu'il présentait une rugosité finale trop importante pouvant endommager la pointe.

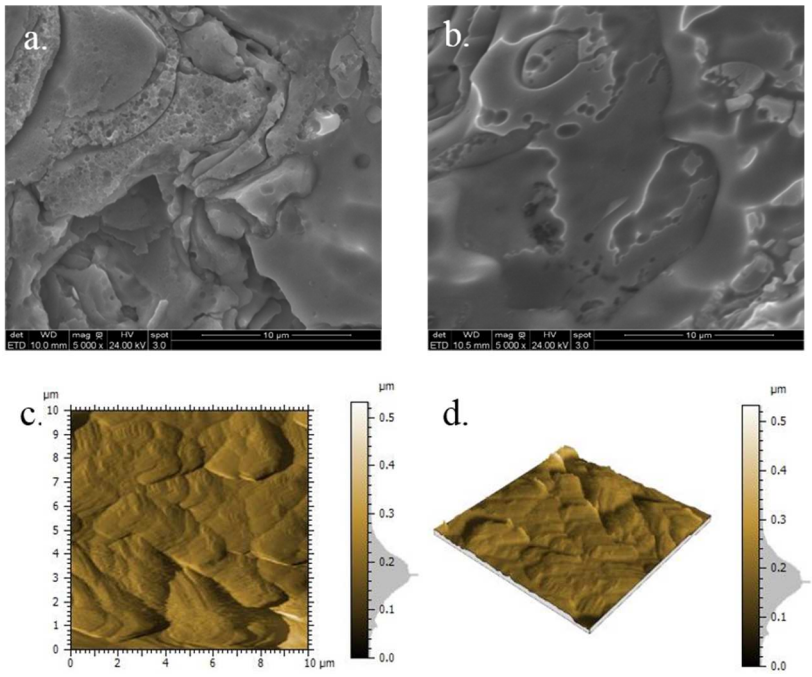


Figure 71 : Images MEB et AFM des échantillons après électropolissage en milieu acide (a)(c)(d) Diamalloy 1003 et (b) Metco 41C

VI.3.2. Rugosité de surface

L'évolution de la rugosité de surface avant et après électropolissage pour les échantillons de projection thermique est présentée dans la Figure 72. Pour l'échantillon Diamalloy 1003, une diminution importante de la rugosité de surface après traitement est notée. La micro rugosité et donc l'amplitude maximale du profil ont été réduites. Pour le Metco 41C, la modification n'est pas très marquée puisque l'échantillon reste rugueux même après électropolissage.

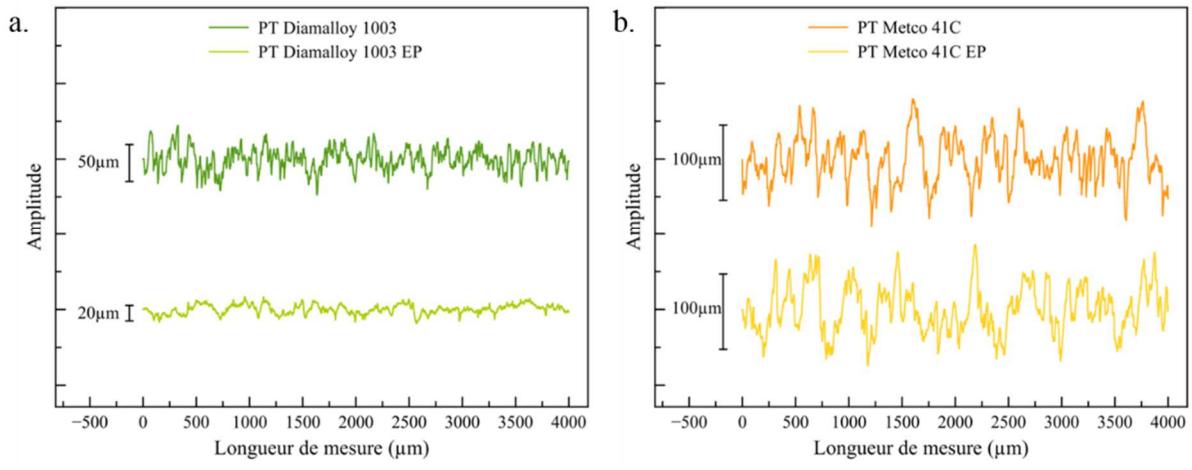


Figure 72 : Profils de la surface des échantillons issus de projection thermique avant et après électropolissage : (a) Diamalloy 1003 et (b) Metco 41C

Les résultats des mesures de rugosité sont comparés aux valeurs obtenues pour les échantillons de fonderie et de fabrication additive pour le profilomètre mécanique (Tableau 36) et l'AFM (Tableau 37). Il apparait clairement que les paramètres de rugosité sont plus élevés pour les

échantillons projection thermique. En effet, des valeurs proches de 150 nm sont obtenues en profilométrie mécanique et inférieures à 1 nm en AFM pour les échantillons de fonderie et de FA contre 2,6 µm et environ 20 nm pour l'échantillon de projection thermique. La rugosité finale restant élevée pour les échantillons de projection thermique, la présence d'une phase supplémentaire dans l'alliage perturbe le procédé.

Tableau 36 : Paramètres de rugosité obtenus par profilométrie mécanique après électropolissage pour les aciers inoxydables élaborés par différentes techniques

Paramètre de rugosité (nm)	Fonderie	FA	PT Metco 41C	PT Diamalloy 1003
Ra	160 ± 55	104 ± 24	14438 ± 1065	2637 ± 177
Rq	198 ± 57	135 ± 31	18270 ± 1621	3396 ± 199
Rt	1262 ± 190	870 ± 364	106461 ± 15556	19106 ± 1401

Tableau 37 : Paramètres de rugosité obtenus par AFM après électropolissage pour les aciers inoxydables élaborés par différentes techniques

Paramètre de rugosité (nm)	Fonderie	FA	PT Diamalloy 1003
Ra	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.4	21.7 ± 2.8
Rq	0.3 ± 0.1	0.9 ± 0.5	26.5 ± 3
Rt	1.7 ± 0.9	6.6 ± 2.3	143 ± 41

VI.3.3. Structure cristalline

L'analyse de la structure cristalline des échantillons avant et après électropolissage est présentée sur la Figure 73.

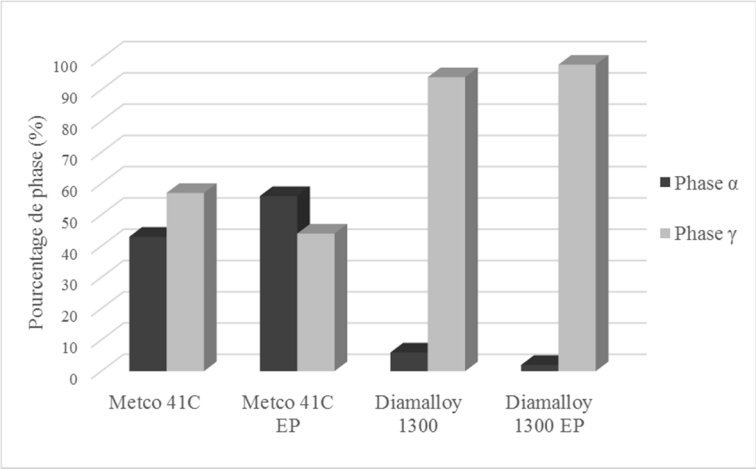


Figure 73 : Évolution du pourcentage de phase des échantillons de projection thermique avant et après électropolissage

L'échantillon Diamalloy 1003 ne présente pas de modifications significatives après électropolissage, et reste donc principalement austénitique. En revanche, l'échantillon Metco 41C qui, avant traitement, présente plus de phase γ que de phase α, montre après

électropolissage un pourcentage plus important de phase α. Une dissolution préférentielle de la phase austénitique a donc eu lieu. Cette observation permet d'expliquer la mauvaise qualité de l'échantillon électropoli ainsi que sa forte rugosité de surface. Il peut être souligner que l'échantillon Diamalloy 1003 (avec une phase γ à près de 98 %) a permis d'observer une amélioration, même faible, qui pourrait être optimisée avec d'autres paramètres comme un temps de traitement plus long.

VI.4. Synthèse des propriétés des échantillons de projection thermique après électropolissage

L'utilisation de la projection thermique pour l'élaboration de revêtements en acier inoxydable 316L confère des caractéristiques spécifiques en termes de structure et de morphologie de surface du matériau. Ce mode de fabrication a conduit à l'obtention d'échantillons présentant une structure diphasique, contrairement aux aciers inoxydables 316L issus de fonderie et ceux issus de fabrication additive. Cette structure particulière rend les échantillons plus difficiles à électropolir. Après 20 minutes d'électropolissage au potentiel de fin de plateau, les échantillons présentent une rugosité de surface importante (entre 2 et 14 µm) et la surface n'est pas brillante. L'adaptation des conditions de traitement (temps de traitement, potentiel de travail) pourrait permettre d'obtenir une surface lisse et brillante, tout du moins pour l'alliage austénitique.

VII. Conclusion

Le procédé de fabrication utilisé pour l'élaboration de matériaux est un paramètre qui conditionne fortement les propriétés structurales et fonctionnelles des pièces. Lors de l'étude des échantillons bruts de fonderie et de fabrication additive, nous avons mis en évidence d'importantes différences notamment au niveau de leur état de surface, de leur microstructure et de leur orientation cristalline indépendamment de leur composition proche dans tous les cas. En effet les deux types d'alliages sont monophasés et constitués exclusivement d'austénite γ.

Le tracé de courbes intensité-potentiel dans le mélange d'acide phosphosulfurique a révélé des comportements électrochimiques similaires pour les deux cas. Du point de vue strictement électrochimique, le mécanisme d'électropolissage est lié à la composition de la phase en présence et à des processus extérieurs de diffusion des espèces dans l'électrolyte. Nous avons ainsi montré que le mécanisme d'électropolissage est contrôlé par le transfert de matière et que les espèces limitant la cinétique de réaction sont les espèces acceptrices : les anions accepteurs ou l'eau. Grâce à l'analyse structurale des matériaux après éléctropolissage, nous avons déterminé les paramètres optimaux du procédé : un potentiel de travail de 2,4 V/ECS sur une électrode tournante (500 rpm) dans l'électrolyte à 70°C. Un brillantage de la pièce est obtenu pour une dissolution isotrope des différents plans cristallins. La rugosité de surface reste cependant plus importante dans le cas des échantillons issus de fabrication additive, notamment à cause des porosités et autres défauts de surface créés lors de l'élaboration des pièces. La

qualité du polissage dépend donc bien de l'histoire structurale de la pièce et en particulier de son procédé d'élaboration.

Le polissage électrolytique modifie également les propriétés fonctionnelles de la pièce. Ainsi, il contribue à améliorer la résistance à la corrosion par piqûre des deux matériaux. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour l'échantillon de fabrication additive, même si une partie de ce résultat doit être attribué à la proportion plus faible de manganèse dans la composition de l'acier inoxydable.

Les matériaux élaborés par projection thermique à partir de poudres d'acier inoxydable 316L ont conduit à l'obtention d'échantillons présentant une structure diphasique. Comme dans le cas des laitons étudiés dans le Chapitre II, ce type de structure a rendu l'électropolissage plus difficile. Le mécanisme électrochimique est modifié, et les conditions définies à partir des matériaux monophasés ne permettent pas d'obtenir un état de surface de qualité, aussi bien au niveau esthétique qu'au niveau de la rugosité. Une étude approfondie serait nécessaire pour déterminer des paramètres opératoires propres à cette situation.

Références bibliographiques

[1] C.-O. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth, Microsc. Nanoscopic Asp. Corros. Corros. Prot. 48 (2003) 1093–1104.

[2] J.H. Qiu, Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys, Surf. Interface Anal. 33 (2002) 830–833.

[3] T.P. Hoar, The production and breakdown of the passivity of metals, Corros. Sci. 7 (1967) 341–355.

[4] W.J.M. Tegart, Polissage électrolytique et chimique métaux au laboratoire et dans l'industrie, Edition Dunod, 1960.

[5] J. Swain, The "then and now" of electropolishing, Surf. World. (2010) 30–36.

[6] S. Feliu, J.A. Gonzalez, D.C. and A.C. in the dissolution and electropolishing of steel in organic H_3PO_4 baths, Corros. Sci. 11 (1971) 307–318.

[7] E.J. Sutow, The influence of electropolishing on the corrosion resistance of 316L stainless steel, J. Biomed. Mater. Res. 14 (1980) 587–595.

[8] J. Tousek, Electropolishing of metals in alcoholic solution of sulfuric acid, Electrochimica Acta. (1977) 47–50.

[9] R. Kirchheim, Diffusion and Solid-Film Formation during Electropolishing of Metals, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1027.

[10] I.L. Alanis, D.J. Schifrin, The influence of the mass transfer on the mechanism of electropolishing of nickel in aqueous sulfuric acid, Electrochimica Acta. 27 (1982) 837–845.

[11] L. Ponto, M. Datta, D. Landolt, Electropolishing of iron chromium alloys in phosphoric acid-sulfuric acid electrolytes, Surf. Coat. Technol. 30 (1987) 265–276.

[12] T.S. Hahn, A.R. Marder, Effect of electropolishing variables on the current density-voltage relationship, Metallography. 21 (1988) 365–375.

[13] M. Datta, D. Vercruysse, Transpassive Dissolution of 420 Stainless Steel in Concentrated Acids under Electropolishing Conditions, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3016–3023.

[14] M. Matlosz, S. Magaino, D. Landolt, Impedance analysis of a model mechanism for acceptor-limited electropolishing, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 410–418.

[15] S. Magaino, M. Matlosz, D. Landolt, An Impedance Study of Stainless Steel Electropolishing, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1365–1373.

[16] D.R. Gabe, Electropolishing of mild steel in phosphoric and perchloric acid containing electrolytes, Corros. Sci. 13 (1973) 175–185.

[17] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, A model of the anodic behaviour of iron in sulphuric acid medium, Electrochimica Acta. 20 (1975) 913–916.

[18] H.C. Kuo, D. Landolt, Rotating disc electrode study of anodic dissolution or iron in concentrated chloride media, Electrochimica Acta. 20 (1975) 393–399.

[19] R.D. Grimm, A.C. West, D. Landolt, AC Impedance Study of Anodically Formed Salt Films on Iron in Chloride Solution, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1622–1629.

[20] S. Mohan, D. Kanagaraj, R. Sindhuja, S. Vijayalakshmi, N.G. Renganathan, Electropolishing of stainless steel - A review, Trans. Inst. Met. Finish. 79 (2001) 140–142.

[21] J.N. Saas, Etude et mise au point de nouveaux électrolytes en vue d'effectuer un électropolissage d'alliages utilisés dans les centrales nucléaires. Application à la décontamination électrochimique.,Thèse - Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.

[22] G. Pilloy, Etude de l'électropolissage à haute densité de courant, Thèse - Université Libre de Bruxelles, 1996.

[23] A.F. Teixeira, Development of an electropolishing method for titanium materials, Thèse - Concordia University, 2011.

[24] L. Yang, H. Gu, A. Lassell, Surface treatment of Ti6al4V parts made by powder bed fusion additive manufacturing processes using electropolishing, Proc. Solid Free. Fabr. SFF Symp. Austin TX, 2014.

[25] A. Lassell, The electropolishing of electron beam melting, additively manufactured TI6AL4V titanium: relevance, process parameters and surface finish. Thèse - Université de Louisville 2015.

[26] V. Urlea, V. Brailovski, Electropolishing and electropolishing-related allowances for powder bed selectively laser-melted Ti-6Al-4V alloy components, J. Mater. Process. Technol. 242 (2017) 1–11.

[27] V. Urlea, V. Brailovski, Electropolishing and electropolishing-related allowances for IN625 alloy components fabricated by laser powder-bed fusion, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 92 (2017) 4487–4499.

[28] Z. Baicheng, L. Xiaohua, B. Jiaming, G. Junfeng, W. Pan, S. Chen-nan, N. Muiling, Q. Guojun, W. Jun, Study of selective laser melting (SLM) Inconel 718 part surface improvement by electrochemical polishing, Mater. Des. 116 (2017) 531–537.

[29] L. Löber, C. Flache, R. Petters, U. Kühn, J. Eckert, Comparison of different post processing technologies for SLM generated 316l steel parts, Rapid Prototyp. J. 19 (2013) 173–179.

[30] K. Alrbaey, D.I. Wimpenny, A.A. Al-Barzinjy, A. Moroz, Electropolishing of Re-melted SLM Stainless Steel 316L Parts Using Deep Eutectic Solvents: 3 × 3 Full Factorial Design, J. Mater. Eng. Perform. 25 (2016) 2836–2846.

[31] C. Kamath, B. El-dasher, G.F. Gallegos, W.E. King, A. Sisto, Density of additively-manufactured, 316L SS parts using laser powder-bed fusion at powers up to 400 W, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 74 (2014) 65–78.

[32] A.B. Spierings, G. Levy, Comparison of density of stainless steel 316L parts produced with selective laser melting using different powder grades, Proc. Annu. Int. Solid Free. Fabr. Symp., Austin, TX, (2009). 342–353.

[33] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, Additive manufacturing of metals, Acta Mater. 117 (2016) 371–392.

[34] E. Yasa, J. Deckers, J.-P. Kruth, The investigation of the influence of laser re-melting on density, surface quality and microstructure of selective lasermelting parts, Rapid Prototyp. J. 17 (2011) 312–27.

[35] J.A. Cherry, H.M. Davies, S. Mehmood, N.P. Lavery, S.G.R. Brown, J. Sienz, Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 76 (2015) 869–879.

[36] Y. Sun, A. Moroz, K. Alrbaey, Sliding Wear Characteristics and Corrosion Behaviour of Selective Laser Melted 316L Stainless Steel, J. Mater. Eng. Perform. 23 (2014) 518–526.

[37] Z. Sun, X. Tan, S.B. Tor, W.Y. Yeong, Selective laser melting of stainless steel 316L with low porosity and high build rates, Mater. Des. 104 (2016) 197–204.

[38] R. Song, J. Xiang, D. Hou, Characteristics of Mechanical Properties and Microstructure for 316L Austenitic Stainless Steel, J. Iron Steel Res. Int. 18 (2011) 53–59.

[39] M. Odnobokova, A. Kipelova, A. Belyakov, R. Kaibyshev, Microstructure evolution in a 316L stainless steel subjected to multidirectional forging and unidirectional bar rolling, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., IOP Publishing, (2014).

[40] E. Yasa, J.-P. Kruth, Microstructural investigation of Selective Laser Melting 316L stainless steel parts exposed to laser re-melting, 1st CIRP Conf. Surf. Integr. CSI. 19 (2011) 389–395.

[41] P.A. Kuznetsov, A.A. Zisman, S.N. Petrov, I.S. Goncharov, Structure and mechanical properties of austenitic 316L steel produced by selective laser melting, Russ. Metall. Met. 2016 (2016) 930–934.

[42] I. Tolosa, F. Garciandía, F. Zubiri, F. Zapirain, A. Esnaola, Study of mechanical properties of AISI 316 stainless steel processed by "selective laser melting", following different manufacturing strategies, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 51 (2010) 639–647.

[43] J.-P. Kruth, M. Badrossamay, E. Yasa, J. Deckers, L. Thijs, J.V. Humbeeck, Part and material properties in selective laser melting of metals, 16th International Symposium on Electromachining (2010).

[44] B. Song, X. Zhao, S. Li, C. Han, Q. Wei, S. Wen, J. Liu, Y. Shi, Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: A review, Front. Mech. Eng. 10 (2015) 111–125.

[45] F. Bartolomeu, M. Buciumeanu, E. Pinto, N. Alves, O. Carvalho, F.S. Silva, G. Miranda, 316L stainless steel mechanical and tribological behavior—A comparison between selective laser melting, hot pressing and conventional casting, Addit. Manuf. 16 (2017) 81–89.

[46] S.M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei, A. Yadollahi, An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics, Addit. Manuf. 8 (2015) 36–62.

[47] S.-H. Kim, S.-G. Choi, W.-K. Choi, E.-S. Lee, A study of the improvement surface roughness and optimum machining characteristic of L-shaped tube STS 316L by electropolishing, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 85 (2016) 2313–2324.

[48] A. Bhuyan, B. Gregory, H. Lei, S.Y. Yee, Y.B. Gianchandani, Pulse and DC electropolishing of stainless steel for stents and other devices, Sens. 2005 IEEE, (2005) 314–317.

[49] S. Habibzadeh, L. Li, D. Shum-Tim, E.C. Davis, S. Omanovic, Electrochemical polishing as a 316L stainless steel surface treatment method : Towards the improvement of biocompatibility, Corros. Sci. 87 (2014) 89–100.

[50] A. Latifi, M. Imani, M.T. Khorasani, M.D. Joupari, Electrochemical and chemical methods for improving surface characteristics of 316L stainless steel for biomedical applications, Surf. Coat. Technol. 221 (2013) 1–12.

[51] S.-J. Lee, J.-J. Lai, The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel, J. Mater. Process. Technol. 140 (2003) 206–210.

[52] R. Venkatachalam, S. Mohan, S. Guruyiah, Electropolishing of stainless steel from a low concentration phosphoric acid electrolyte, 89 (1991) 47–50.

[53] E.M. Beamud, P.J. Núñez, E. García-Plaza, D. Rodríguez, A. González, J. García, Impact of electrolyte concentration on surface gloss in electropolished stainless steel, Manuf. Eng. Soc. Int. Conf. 2017 MESIC 2017 28-30 June 2017 Vigo Pontevedra Spain. 13 (2017) 663–670.

[54] D. Landolt, R.H. Muller, C.W. Tobias, Crystallographic Factors in High-Rate Anodic Dissolution of Copper, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 36–40.

[55] M. Datta, L.F. Vega, L.T. Romankiw, P. Duby, Mass transport effects during electropolishing of iron in phosphoric-sulfuric acids, Electrochimica Acta. 37 (1992) 2469–2475.

[56] T.P. Hoar, J.A.S. Mowat, Mechanism of electropolishing, Nature. 165 (1950) 64–65.

[57] P. Dhaiveegan, N. Elangovan, T. Nishimura, N. Rajendran, Corrosion behavior of 316L and 304 stainless steels exposed to industrial-marine-urban environment: field study, RSC Adv. 6 (2016) 47314–47324.

[58] J. Ding, L. Zhang, D. Li, M. Lu, J. Xue, W. Zhong, Corrosion and stress corrosion cracking behavior of 316L austenitic stainless steel in high H_2S–CO_2–Cl^- environment, J. Mater. Sci. 48 (2013) 3708–3715.

[59] G.T. Burstein, P.C. Pistorius, Surface Roughness and the Metastable Pitting of Stainless Steel in Chloride Solutions, Corrosion. 51 (1995) 380–385.

[60] G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, S.P. Vines, Origins of pitting corrosion, Corros. Eng. Sci. Technol. 39 (2004) 25–30.

[61] Y.A. Albrimi, A. Eddib, J. Douch, Y. Berghoute, M. Hamdani, R.M. Souto, Electrochemical behaviour of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic media containing chloride ions, Int J Electrochem Sci. 6 (2011) 4614–4627.

[62] P.. Bonora, R. Fratesi, G. Roventi, Electrochemical and localised corrosion behaviour of stainless steels in chloride solutions: A stochastic approach, Mater. Chem. 6 (1981) 111–126.

[63] Z. Szklarska-śmialowska, E. Lunarska, The effect of sulfide inclusions on the susceptibility of steels to pitting, stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement, Mater. Corros. 32 (1981) 478–485.

[64] A.J. Sedriks, Role of sulphide inclusions in pitting and crevice corrosion of stainless steels, Int. Met. Rev. 28 (1983) 295–307.

[65] J. Stewart, D.E. Williams, The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions, Corros. Sci. 33 (1992) 457–474.

[66] R. Ke, R. Alkire, Surface Analysis of Corrosion Pits Initiated at MnS Inclusions in 304 Stainless Steel, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1573–1580.

[67] M.P. Ryan, D.E. Williams, R.J. Chater, B.M. Hutton, D.S. McPhail, Why stainless steel corrodes, Nature. 415 (2002) 770–774.

[68] H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, R. Oltra, J.-M. Olive, Influence of the Chemical Dissolution of MnS Inclusions on the Electrochemical Behavior of Stainless Steels, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B213–B219.

[69] I. Muto, Y. Izumiyama, N. Hara, Microelectrochemical Measurements of Dissolution of MnS Inclusions and Morphological Observation of Metastable and Stable Pitting on Stainless Steel, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) C439–C444.

[70] E.G. Webb, T. Suter, R.C. Alkire, Microelectrochemical Measurements of the Dissolution of Single MnS Inclusions, and the Prediction of the Critical Conditions for Pit Initiation on Stainless Steel, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B186–B195.

[71] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, PPUR presses polytechniques, 1997.

[72] T. Hryniewicz, K. Rokosz, R. Rokicki, Electrochemical and XPS studies of AISI 316L stainless steel after electropolishing in a magnetic field, Corros. Sci. 50 (2008) 2676–2681.

[73] T. Hryniewicz, R. Rokicki, K. Rokosz, Corrosion Characteristics of Medical-Grade AISI Type 316L Stainless Steel Surface After Electropolishing in a Magnetic Field, Corrosion. 64 (2008) 660–665.

[74] C.-C. Shih, C.-M. Shih, Y.-Y. Su, L.H.J. Su, M.-S. Chang, S.-J. Lin, Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications, Corros. Sci. 46 (2004) 427–441.

[75] S.E. Ziemniak, M. Hanson, P.C. Sander, Electropolishing effects on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water, Corros. Sci. 50 (2008) 2465–2477.

[76] Y. Han, E.-H. Han, Q. Peng, W. Ke, Effects of electropolishing on corrosion and stress corrosion cracking of Alloy 182 in high temperature water, Corros. Sci. 121 (2017) 1–10

[77] J.R. Trelewicz, G.P. Halada, O.K. Donaldson, G. Manogharan, Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Additively Manufactured 316L Stainless Steel, JOM. 68 (2016) 850–859.

[78] E. Otero, A. Pardo, M.. Utrilla, E. Sáenz, J.. Álvarez, Corrosion behaviour of aisi 304l and 316l stainless steels prepared by powder metallurgy in the presence of sulphuric and phosphoric acid, Corros. Sci. 40 (1998) 1421–1434.

[79] G. Sander, S. Thomas, V. Cruz, M. Jurg, N. Birbilis, X. Gao, M. Brameld, C.R. Hutchinson, On The Corrosion and Metastable Pitting Characteristics of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) C250–C257.

[80] M. Ziętala, T. Durejko, M. Polański, I. Kunce, T. Płociński, W. Zieliński, M. Łazińska, W. Stępniowski, T. Czujko, K.J. Kurzydłowski, Z. Bojar, The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of 316 L stainless steel fabricated using laser engineered net shaping, Mater. Sci. Eng. A. 677 (2016) 1–10.

[81] K. Antony, M. Siva Prasad, A Comparison of Corrosion Resistance of Stainless Steel Fabricated with Selective Laser Melting and Conventional Processing, Int. J. ChemTech Res. 7 (2015) 2632–2635.

[82] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions, Corros. Sci. 50 (2008) 1796–1806.

[83] P. Fauchais, A. Vardelle, Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear. Advanced plasma spray applications. InTech, 2012.

[84] M.F.O. Schiefler Filho, F. Gärtner, A. Kirsten, J. Voyer, H. Kreye, others, Influence of process parameters on the quality of thermally sprayed X46Cr13 stainless steel coatings, J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng. 26 (2004) 98–106.

[85] B. Sun, H. Fukanuma Saitama, H. Ohno, Study on stainless steel 316L coatings sprayed by high pressure HVOF, Surface and Coatings Technology. 239 (2014) 58-64

Chapitre IV. Appréhension des effets d’échelle : conception et utilisation d’une cellule pilote

Chapitre IV.Appréhension des effets d'échelle : conception et utilisation d'une cellule pilote

Introduction

Après avoir étudié l'électropolissage à l'échelle du laboratoire, ce chapitre est consacré à la mise au point d'une cellule pilote conçue spécifiquement pour cette application. Ce changement d'échelle est nécessaire pour le traitement d'éprouvettes de grande taille. De plus, un mode d'agitation particulier (les ultrasons) a été envisagé.

La première partie sera consacrée à la description des ondes ultrasonores et de leurs interactions avec les milieux liquides et les surfaces. Nous présenterons ensuite le dispositif pilote et sa caractérisation en terme d'activité acoustique (puissance transmise, zone active). Elle sera suivie d'une étude de l'influence du mode d'agitation sur la morphologie et la rugosité de surface des pièces finales, dont des pièces de fabrication additive présentant une forte rugosité. L'impact de l'état de surface initial sur les propriétés a aussi été évalué. Puis, un paragraphe est dédié à l'étude de l'électropolissage de formes complexes. L'uniformité de la dissolution anodique sera évaluée en observant l'intérieur d'une géométrie de référence : des rainures usinées en négatif sur les éprouvettes. Grâce à cet outil, il est possible de quantifier l'influence de l'agitation mécanique ou ultrasonore sur l'uniformité de la dissolution anodique. Enfin, une étude préliminaire a été effectuée sur des carrures de montres en acier inoxydable 316L.

I. Les ultrasons

I.1. Définition

Les ultrasons sont des ondes mécaniques vibratoires dont la fréquence est comprise entre 16 kHz et quelques centaines de mégahertz. Le milieu élastique dans lequel les ondes acoustiques se propagent est soumis à une succession de dépressions et de compressions. Les ultrasons sont générés par une source vibrant autour d'un point d'équilibre.

Les ultrasons sont généralement classés en 2 catégories :

- Les ultrasons de faible puissance (inférieure à quelques watts/cm²) et de très haute fréquence (entre 1 MHz et 1 GHz). Ces ondes de faibles amplitudes n'engendrent pas de modifications violentes dans le milieu de propagation. Elles sont utilisées pour des applications de contrôle non destructif tel que l'échographie.
- Les ultrasons de puissance dont le domaine de fréquence est compris entre 16 kHz et quelques mégahertz, et dont la puissance peut atteindre plusieurs centaines de watts/cm². Cette forte intensité acoustique peut induire des modifications physicochimiques du milieu traversé. Ce domaine est subdivisé en deux catégories en fonction de la fréquence :

- les ultrasons de basse fréquence de 16 kHz à 100 kHz,
- et les ultrasons de haute fréquence de 100 kHz à 5 MHz.

Dans notre travail, nous utiliserons uniquement des ultrasons de basse fréquence.

Il existe trois principaux dispositifs permettant de générer des ultrasons de basses fréquences. Les générateurs mécaniques comme le sifflet de Galton mis au point en 1883, sont généralement utilisés pour l'émulsification de liquides ou la production d'aérosols. Dans les transducteurs piézomagnétiques, les ultrasons sont cette fois générés par l'application d'un courant alternatif à une bobine induisant des variations de champ magnétique et par conséquent des déformations périodiques du barreau magnétostrictif. Ils sont utilisés pour générer des ultrasons basse fréquence avec un rendement relativement faible. Enfin, la dernière catégorie de transducteurs est celle des transducteurs piézoélectriques, c'est également la plus utilisée. Les matériaux piézoélectriques sont des matériaux diélectriques capables de se polariser électriquement sous l'effet d'une contrainte mécanique et inversement. L'effet piézoélectrique repose sur le déplacement des charges à l'intérieur du matériau qui subit une contrainte mécanique. En l'absence de déformation, le barycentre des charges positives du matériau est confondu avec celui des charges négatives. En appliquant une déformation de compression, la maille cristalline va se déformer, de sorte que le barycentre des charges positives et celui des charges négatives vont s'écarter. Il en résulte l'apparition d'un champ électrique : c'est l'effet direct.

Si au contraire des charges électriques sont apportées, sous l'effet de forces électrostatiques, la maille se déforme pour compenser : c'est l'effet inverse.

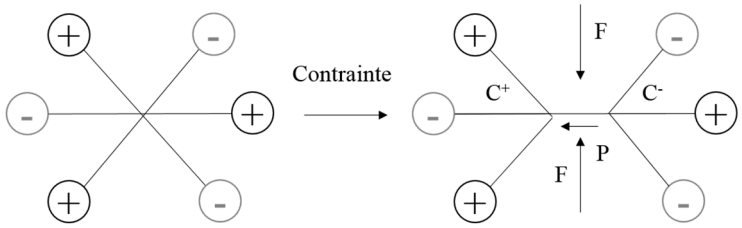


Figure 74 : Matériaux piézoélectriques sous contrainte [1]

Les principales classes de matériaux piézoélectriques sont : les cristaux, les polymères et les céramiques. Les plus utilisés sont les céramiques de type PZT (ZircoTitanate de Plomb : $PbZrTiO_3$, $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$…) puisqu'elles permettent d'atteindre des rendements élevés. Leur inconvénient majeur est leur faible résistance thermique. En effet, il existe une température appelée « température de Curie » ou « point de Curie » au-delà de laquelle le matériau perd de manière irréversible ses propriétés piézoélectriques. Les températures du milieu réactionnel et par conséquent celle du générateur sont donc des paramètres à surveiller dans notre installation pilote.

I.2. Propagation d'une onde ultrasonore dans un fluide

La propagation d'une onde acoustique dans un milieu provoque la mise en mouvement des particules le composant. Chacune d'elles est alors soumise à une oscillation autour de sa position d'équilibre, provoquant alternativement des zones de compression et de dépression (Figure 75).

Dans les liquides, la propagation de l'onde est longitudinale. Dans le cas des milieux finis, et dans certaines conditions comme une interface air/eau, l'onde subit de nombreuses réflexions qui conduisent à l'établissement d'un système d'ondes stationnaires.

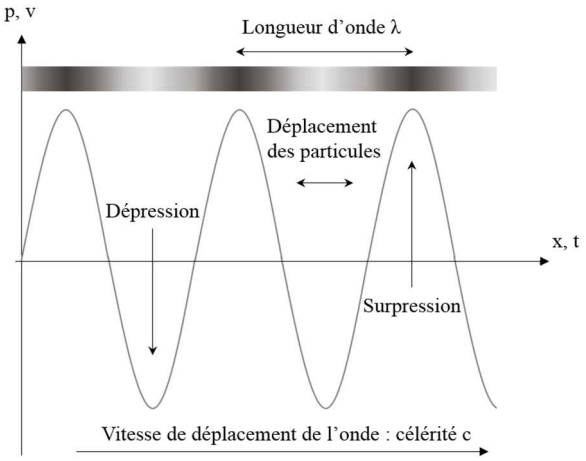


Figure 75 : Modèle de propagation de l'onde

L'onde acoustique est caractérisée par les paramètres suivants :

- fréquence (Hz) : f
- longueur d'onde (m) : λ
- période (s) : $T = \frac{1}{f}$
- pulsation (rad.s^{-1}) : $\omega = 2\pi f$
- nombre d'onde : $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$
- célérité (m.s^{-1}) : $c = \lambda f$

Quand la réflexion est totale ou quasi-totale et que les distances entre l'émetteur et l'interface sot un multiple de la longueur d'onde, l'équation du système d'ondes stationnaires s'écrira :

$$A = A_i \times \cos\left(\omega t - \frac{\omega}{c}x\right) + A_r \cos\left(\omega t + \frac{\omega}{c}x\right) \qquad \textit{Eq. 16}$$

Cette équation aura des solutions qui dépendront de la nature de l'interface (Figure 76).

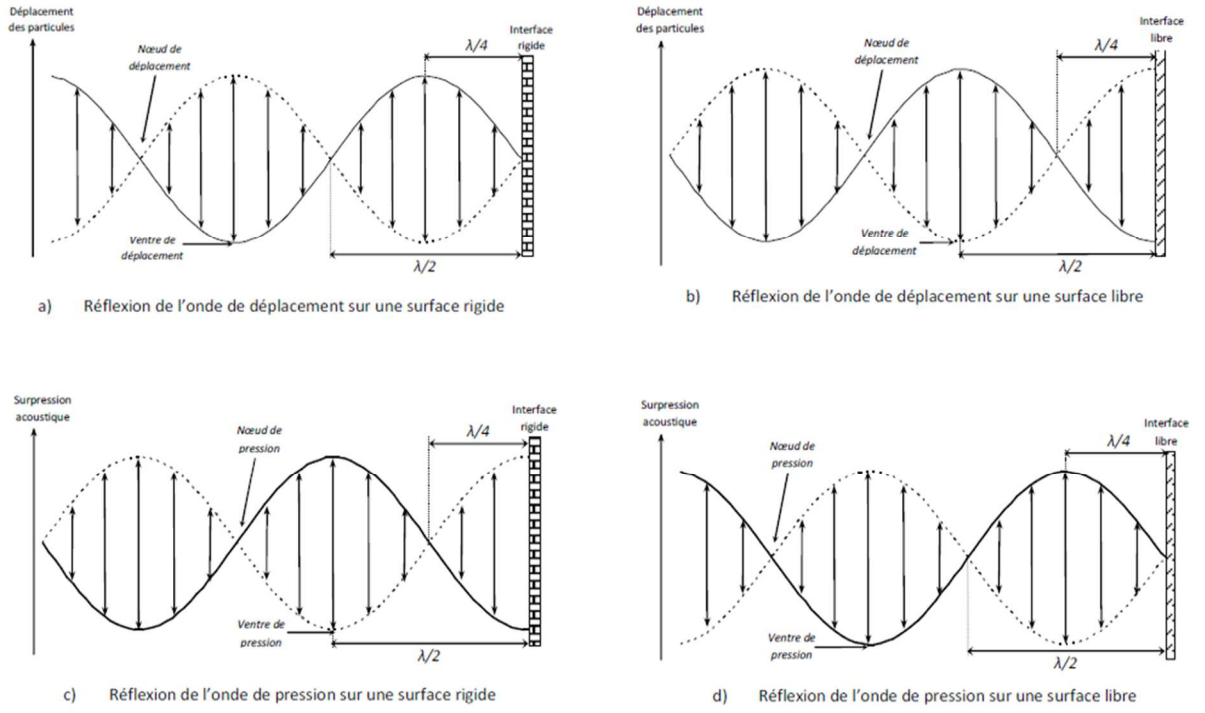


Figure 76 : Répartition des nœuds et ventres de pression au sein de l'onde stationnaire pour différentes conditions [2]

Dans le cas d'une surface rigide, la variation de phase entre l'onde incidente et l'onde réflective est égale π. A l'interface, le mouvement des particules est nul (a) et il y a un ventre de pression (c). Dans le cas d'une interface libre, il n'y a pas de variation de phase entre les deux ondes. Nous avons un ventre de déplacement (b) et un ventre de pression (d).

Cette succession de ventres et nœuds de pression a été observée notamment par Viennet *et al.* [3]. Cette organisation induit de nombreux phénomènes physico-chimiques au sein des liquides, et conditionne la distance entre les éprouvettes et le transducteur dans notre dispositif expérimental.

I.3. Les effets de la propagation des ultrasons dans un liquide

Différents phénomènes physico-chimiques sont produits lors de la propagation d'une onde ultrasonore. Ils peuvent être classés en deux catégories : les phénomènes primaires, directement liés à la propagation de l'onde et les phénomènes secondaires qui résultent des premiers. La première catégorie comprend la cavitation acoustique, les effets thermiques, la pression de radiation et les courants acoustiques. Parmi les effets secondaires, les microjets, les ondes de choc et la sonolyse peuvent être cités.

- La cavitation acoustique

Les cycles de compression et dépression successifs ayant lieu au niveau des ventres de pression entrainent la rupture des forces cohésives du liquide, ce qui permet la libération des gaz dissous et de la vapeur sous forme de bulles. Le schéma en Figure 77 présente l'évolution des bulles de cavitation lors des phases d'expansion et de compression. Elles atteignent ensuite une taille

critique, puis elles implosent violement en libérant une grande quantité d'énergie au sein du liquide. Cette énergie conduit elle-même à d'autres phénomènes.

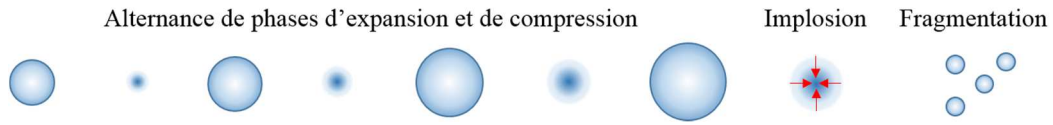


Figure 77 : Évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore [2]

Il existe deux types de bulles de cavitation : les bulles de cavitation stables qui se forment principalement à des fréquences élevées mais pour de faibles intensités, et les bulles de cavitation transitoires qui apparaissent aux basses fréquences et fortes intensités. Ces dernières sont caractérisées par une croissance rapide suivie d'une violente implosion de la bulle. Dans le cas des équipements de notre installation pilote, ce sont ces bulles qui sont les plus actives.

Le comportement des bulles de cavitation dépend des propriétés de l'onde ultrasonore (fréquence, intensité) et de la nature du liquide (viscosité, tension de surface)

- Les effets thermiques

La propagation de l'onde ultrasonore dans le milieu entraine une élévation de la température de ce dernier. Ces effets thermiques sont dus à l'atténuation de l'onde lors de sa propagation, et aux transferts thermiques entre les zones de hautes pressions et de basses pressions. La variation de température dépend fortement des propriétés physico-chimiques du milieu et notamment de la viscosité et de la conductivité thermique.

- La pression de radiation

Ce phénomène s'observe lorsque la réflexion est imparfaite à l'interface. Cette pression de radiation provoque un soulèvement de l'interface dans le cas d'un système air/eau. Si l'intensité acoustique est suffisante, un geyser (ou fontaine acoustique) se formera.

- Les courants acoustiques

Ils correspondent à la mise en mouvement du milieu qui est induite par des forces visqueuses.

- Les ondes de chocs

Elles sont produites lorsque la bulle de cavitation s'effondre violemment sur elle-même au moment de l'implosion.

- Les microjets

Les microjets et les ondes de chocs sont des effets physiques qui ne sont pas directement liés à la propagation de l'onde ultrasonore mais plutôt à l'implosion asymétrique des bulles de cavitation au voisinage d'une surface (Figure 78). La bulle s'effondre par le centre en direction de la paroi, entrainant la formation d'un microjet qui va frapper la surface avec une vitesse très élevée (plusieurs centaines de mètres par seconde) [4].

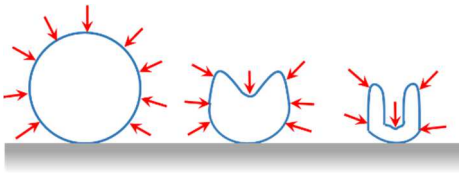


Figure 78 : Schéma de l'implosion d'une bulle de cavitation au voisinage d'une surface

Ce phénomène, très violent à basse fréquence, va permettre une « abrasion » de la surface. Dans le cas de l'électropolissage, il pourra conduire à une destruction de la couche visqueuse.

- La sonolyse

L'implosion des bulles de cavitation engendre la libération d'énergies très importantes entrainant localement l'obtention de conditions extrêmes (pression 1000 bars et température 5000 K [5]), pouvant provoquer la scission homolytique des molécules du milieu donnant naissance à des radicaux extrêmement réactifs. Dans le cas de l'eau, des radicaux hydroxyles et hydrogènes sont obtenus [6].

$$H_2O \overset{US}{\rightarrow} OH^{\circ} + H^{\circ}$$

Ces radicaux peuvent ensuite réagir entre eux ou avec d'autres molécules du milieu [7] :

$$OH^{\circ} + H^{\circ} \rightarrow H_2O$$
$$H^{\circ} + H^{\circ} \rightarrow H_2$$
$$OH^{\circ} + OH^{\circ} \rightarrow H_2O_2$$
$$H^{\circ} + O_2 \rightarrow HO_2^{\circ}$$
$$H^{\circ} + HO_2^{\circ} \rightarrow H_2O_2$$
$$HO_2^{\circ} + HO_2^{\circ} \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$OH^{\circ} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H^{\circ}$$

Selon leur durée de vie, Luche [8] distingue deux types de radicaux :

- Les radicaux stables, dont la durée de vie est supérieure à celle de la bulle de cavitation et qui pourront réagir avec les autres espèces du milieu.
- Les radicaux instables, dont la durée de vie est inférieure à celle de la bulle de cavitation. Ces radicaux se recombinent entre eux dans la bulle pour former de nouvelles espèces chimiques en solution (H_2O, H_2O_2, H_2).

Très rares sont les études concernant la sonolyse de solutions d'acides concentrés. Il est toutefois possible de citer l'étude de Suslick *et al.* [9] qui utilisent les radicaux OH° et PO° comme thermomètres spectroscopiques dans une solution d'acide phosphorique à 85 % saturée en gaz rare. Cet acide est intéressant puisqu'il possède une faible tension de vapeur (320 Pa). Pourtant l'irradiation de la solution conduit à une très vive lumière, bien supérieure à celle émise dans l'acide sulfurique et même visible en plein jour [10]. Cette lumière dont le spectre

comprend les bandes des deux radicaux, provient de la cavitation dont l'implosion génère des radicaux OH°, et la décomposition de l'acide proviendrait de gouttes de liquide injectées dans les bulles lors de l'implosion.

I.4. Action des ultrasons sur les systèmes électrochimiques

I.4.1. Cas général

Les ultrasons ont été utilisés pour la première fois dans un processus électrochimique en 1930 par Moriguchi [11] qui montre qu'ils permettent de diminuer la surtension de dégagement de l'hydrogène lors de l'électrolyse de cations métalliques.

Depuis cette découverte, leur utilisation a été élargie à de nombreux domaines comme : l'électrodéposition de métaux [12–15], l'électrosynthèse, l'électroanalyse, l'électropolymérisation [16–18], la récupération des métaux [19–21] ou encore le traitement des effluents [22,23].

Les principaux avantages des ultrasons en électrochimie sont :

- l'amélioration du transfert de matière vers l'interface ainsi que la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion permettant de limiter l'épuisement des espèces électroactives [24–27],
- l'activation permanente de la surface (microjet) ce qui permet également une augmentation du transfert de charge [4,28–30],
- le dégazage de la surface de l'électrode qui empêche l'accumulation des bulles de gaz se formant au cours de la réaction électrochimique et qui peuvent perturber le passage du courant [31].

I.4.2. L'électropolissage sous ultrasons

Quelques travaux de dissolution sous ultrasons ont été effectués. L'étude menée par Doche *et al.* [32] porte sur la corrosion du zinc dans une solution de sulfate de sodium. Il a été montré que l'utilisation d'une agitation ultrasonore (à basse fréquence) entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution puisque ce mode d'agitation modifie l'activation de la surface et augmente le transfert de charge.

Néanmoins, les travaux concernant l'effet des ultrasons lors de l'életropolissage sont rares. Lee et Lai [33] ont étudié l'électropolissage d'acier inoxydable 316L en milieu acide sulfo-phosphorique sous ultrasons. La fréquence de travail utilisée était de 43 kHz pour une puissance de 200 W. Les résultats ont montré que ces conditions très sévères entraînent la destruction de la couche visqueuse nécessaire au phénomène, et ne sont donc pas adaptées.

Tietze *et al.* [34] ont utilisé les ultrasons lors de l'électropolissage du cuivre dans un milieu acide phosphorique et propanol. Cette fois, le transducteur a été fixé sur l'anode et différentes fréquences et puissances ont été testées (60 kHz et 900 kHz), le but étant d'observer l'influence

des ondes de Scholte (système stationnaire). Les auteurs ont observé une amélioration du transfert de matière conduisant à une diminution du temps de traitement. Dans leur cas, aucun défaut attribuable à la cavitation n'a été relevé, mais des bulles apparaissent sur la surface. Ce type de phénomène (ondes de Scholte) a également été étudié par Touyeras *et al.* [13] pour des revêtements de nickel ou encore par Nevers [15] pour des revêtements d'argent. La littérature concernant ce sujet est très réduite, et même si les ultrasons peuvent perturber la couche visqueuse créée en surface, ils peuvent néanmoins permettre d'éliminer les bulles de gaz piégées.

II. Dispositif expérimental pour l'utilisation des ultrasons

De manière à appréhender les effets d'échelle, un pilote d'essais a été dessiné, construite puis adaptée au cours de la thèse pour travailler avec une quantité plus importante de l'électrolyte et de modes d'agitation spécifiques. Il s'agit d'une cuve spécifique en polypropylène de 3,6 L permettant d'intégrer un générateur d'ultrasons (Figure 79). La circulation et le renouvellement de l'électrolyte sont assurés par une pompe dont le débit est de 17,2 L/min. Le cas où l'agitation est assurée par la pompe seule constitue une situation « type » d'agitation qui sera quantifiée et utilisée dans des situations de polissage.

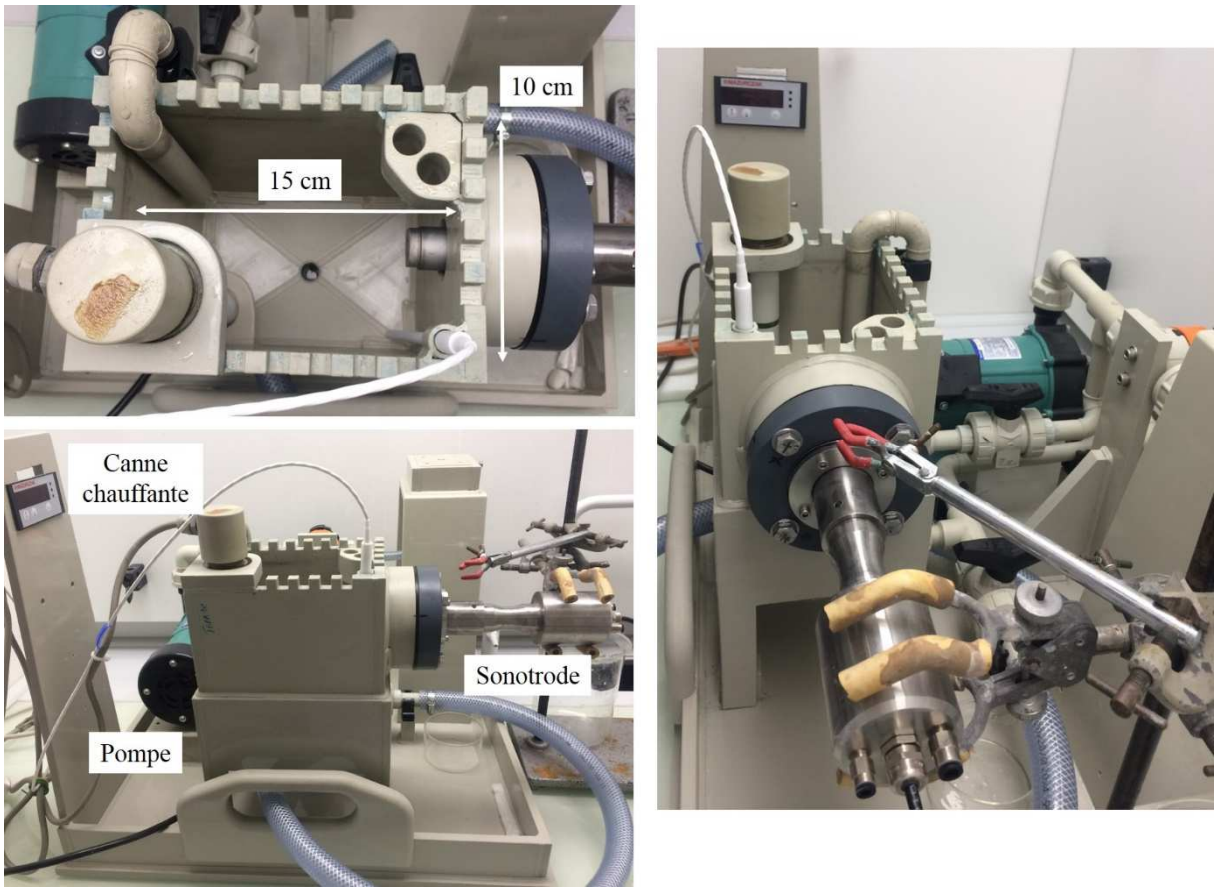


Figure 79 : Cuve pilote avec le transducteur basse fréquence

Le générateur utilisé est le NexTgen Lab 750 de Sinaptec® dont la puissance électrique maximale est de 750 W. Le transducteur piézoélectrique fonctionne à 20 kHz. L'embout de la

sonotrode, en acier inoxydable 316L, est amovible (25 mm de diamètre). Le réglage se fait en pourcentage de la puissance électrique maximale délivrée par le générateur. Un flux d'air comprimé permet de refroidir les céramiques afin qu'elles n'atteignent pas leur température de Curie (malgré la température élevée du milieu).

III. Caractérisation de l'activité acoustique dans le milieu acide phosphorique-acide sulfurique

Dans le but de contrôler les conditions expérimentales, l'activité acoustique doit être caractérisée au sein même de la cellule. L'énergie transmise par les ultrasons est mesurée par calorimétrie, et l'activité radicalaire visualisée par le biais de la sonochimiluminescence du luminol. Enfin, l'impact de l'activité acoustique sur l'agitation est évalué en utilisant des mesures électrochimiques de transfert de matière.

III.1. Calorimétrie

III.1.1. Principe

Cette technique permet de quantifier la puissance acoustique globale transmise par l'onde ultrasonore dans le milieu réactionnel. Elle est basée sur l'hypothèse selon laquelle toute énergie acoustique transmise au liquide se transforme en chaleur. Ainsi l'élévation de température induite sur un temps de mesure très court permet de considérer le système comme adiabatique, ce qui permet de remonter à la puissance acoustique transmise au milieu.

$$P_a^{cal} = mC_p\left(\frac{dT}{dt}\right) \qquad \textit{Eq. 17}$$

P_a^{cal} : puissance acoustique déterminée par calorimétrie (W)

C_p : chaleur spécifique massique du liquide à pression constante

m : masse de liquide dans la cuve (kg)

T : température du milieu (K)

t : temps de sonication (s)

D'autres phénomènes tels que l'échauffement du transducteur peuvent également influencer l'augmentation de la température du milieu. Ces phénomènes étant négligés, la valeur obtenue est donc approximative.

III.1.2. Mesure calorimétrique

Les mesures sont réalisées grâce à un thermocouple immergé dans la cuve. Ce dernier est placé en dehors du champ acoustique afin d'éviter l'absorption de l'onde par le capteur. Les mesures se font pendant 300 s, et ont concerné soit de l'eau pure (3,68 L) soit le mélange d'acides (45 % H_3PO_4, 35 % H_2SO_4 et 20 % H_2O – 3,91 L). Le tracé des courbes d'élévation de la température en fonction du temps permettent de remonter à la puissance acoustique transmise.

III.1.3. Résultats expérimentaux

La Figure 80 et le Tableau 38 présentent l'évolution de la température obtenue pendant les cinq premières minutes de sonication pour trois puissances électriques fournies au transducteur.

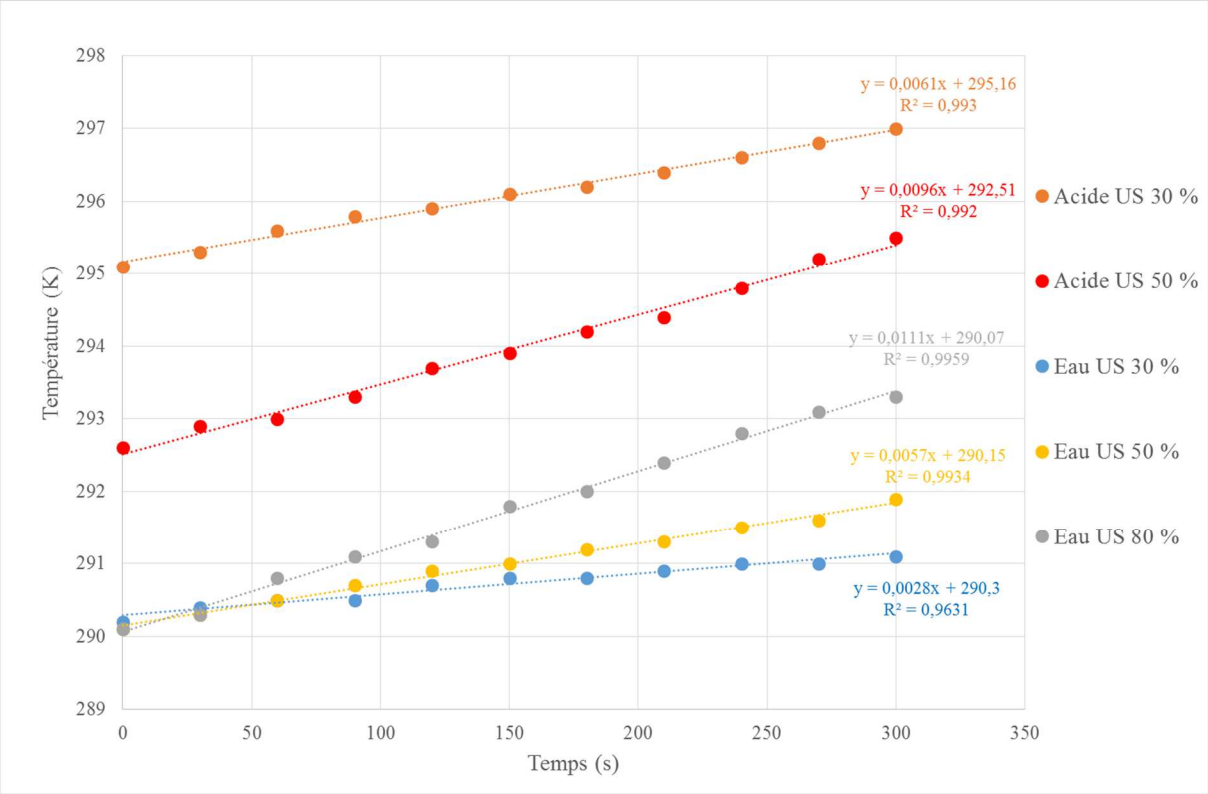


Figure 80 : Courbes de calorimétrie pour différentes amplitudes pour le transducteur à 20 kHz dans l'eau et dans le mélange d'acides

En première approximation, la chaleur spécifique massique du mélange d'acides est obtenue en pondérant les contributions de chacun des constituants (1,479 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ pour l'acide phosphorique, 1,416 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ pour l'acide sulfurique et 4,182 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ pour l'eau) soit une chaleur spécifique moyenne de 1,997 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$.

Dans l'eau comme dans l'acide, la valeur de $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ augmente avec la puissance électrique et donc la puissance transmise aussi. A puissance électrique constante (30 ou 50 %), la puissance transmise est plus grande pour le mélange acide puisque pour le même volume, la masse d'acide est supérieure à la masse d'eau. En effet, la comparaison des rapports $\frac{P_{transmise\ eau}}{m_{eau}}$ et $\frac{P_{transmise\ acide}}{m_{acide}}$ pour les deux amplitudes montre les mêmes écarts.

Tableau 38 : Puissances transmises déterminées par calorimétrie

Amplitude (%)	Eau (m_{eau} = 3,68 Kg)			Mélange d'acides (m_{acide} = 6,01 Kg)	
	30	**50**	**80**	**30**	**50**
$P_{transmise}$ dans le liquide (W)	43,1	87,7	170,8	74,3	117
$P_{transmise}$ dans le liquide (W/cm^3)	$1{,}17.10^{-2}$	$2{,}38.10^{-2}$	$4{,}64.10^{-2}$	$1{,}90.10^{-2}$	$2{,}90.10^{-2}$

III.2. Sonochimiluminescence au luminol

III.2.1. Principe

Lors de l'implosion de bulles de cavitation, des espèces radicalaires formées sont susceptibles de réagir au sein du milieu dans lequel elles se trouvent. Le luminol (3-aminophtalhydrazide) émet une lumière bleue visible à l'œil nu (430 nm) lorsqu'il est oxydé. Dans notre cas, le luminol est oxydé par les radicaux hydroxyles conduisant à la formation de l'ion aminophtalate qui se désactive par fluorescence [35,36] (Figure 81). Plusieurs études ont montré que la réaction se produit de manière plus intense en présence des bulles de cavitation stables [31].

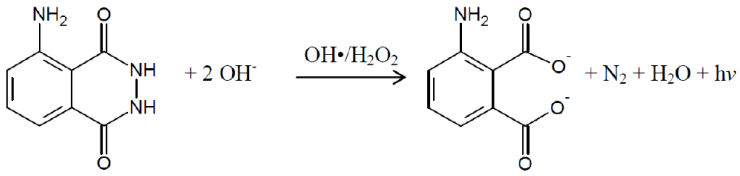


Figure 81 : Réaction d'oxydation du luminol

Cette méthode expérimentale permet la visualisation des zones chimiquement actives au sein du liquide, et donc l'observation des champs cavitationnels dans le réacteur [37–39].

III.2.2. Mise en œuvre

Le mélange est composé d'une solution de luminol (10^{-3} M) et de soude (10^{-1} M), et les images sont prises à l'aide d'un appareil photo CANON PowerShot (12 MPixels) placé au-dessus de la cuve à l'aide d'un trépied afin de garantir la répétabilité de l'angle de prise de vue (diaphragme F3.2, temps d'exposition 10 s, sensibilité ISO 400).

III.2.3. Résultats

Des images sont obtenues pour les trois puissances transmises données plus haut (43,1 W, 87,7 W et 170,8 W) et sont présentées dans la Figure 82.

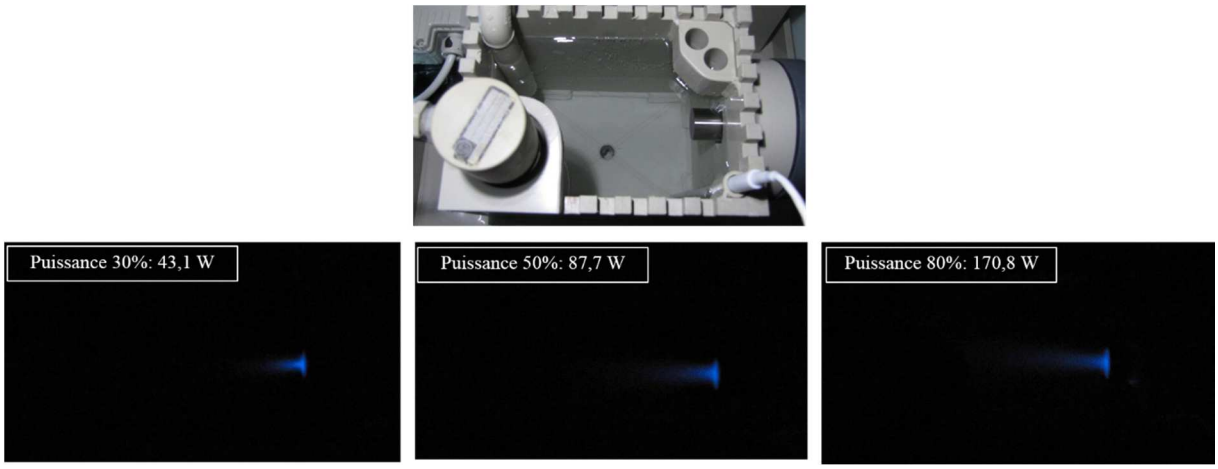


Figure 82 : Mise en évidence des zones chimiquement actives du réacteur par sonochimiluminescence en fonction de la puissance ultrasonore transmise, sans obstacle

Dans la zone de fréquence de 20 à 60 kHz, de nombreuses études ont montré que la zone cavitationnelle la plus importante se situait à proximité de la sonde ultrasonore [24,40,41]. Nos images permettent de visualiser le cône de forte activité qui s'intensifie avec l'augmentation de la puissance.

Parallèlement, des mesures ont été effectuées en ajoutant une plaque dans le réacteur afin de visualiser la réflexion des ondes acoustiques sur cette dernière (Figure 83). La réflexion de l'onde sur une surface rigide modifie le système stationnaire (Figure 76) et une activité ultrasonore au niveau de la surface de l'obstacle est distinguée [2].

La distribution de l'activité acoustique étant hétérogène, il sera important de choisir correctement la puissance ainsi que la localisation de l'électrode de travail.

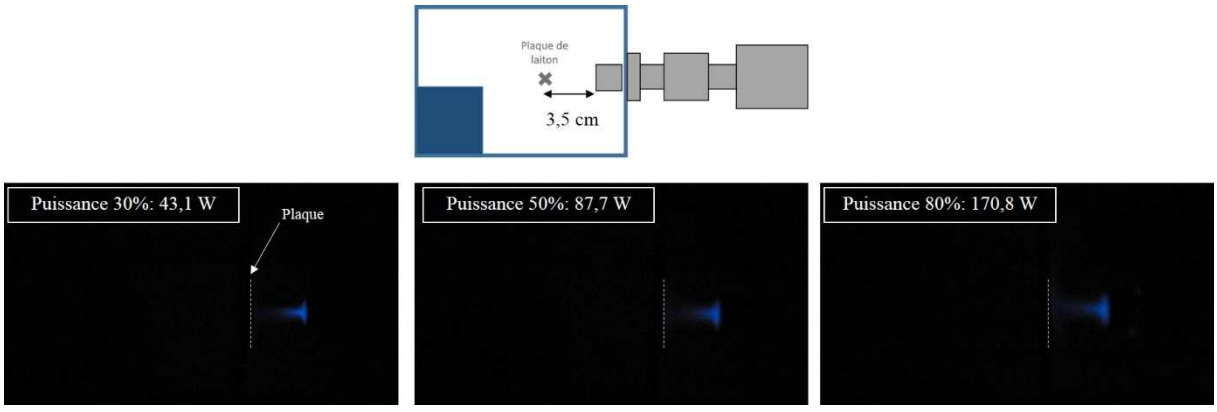


Figure 83 : Mise en évidence des zones chimiquement actives du réacteur par sonochimiluminescence en fonction de la puissance ultrasonore transmise en présence d'un obstacle placé à 3,5 cm du transducteur

III.3. Mesures de transfert de matière

III.3.1. Principe

La propagation des ultrasons dans le milieu réactionnel entraîne une modification des conditions hydrodynamiques. En effet, la présence des courants acoustiques couplés au phénomène de cavitation vont favoriser l'agitation et le renouvellement de l'électrolyte au

voisinage de l'électrode. La perturbation induite est quantifiée via des mesures électrochimiques en présence d'espèces électroactives peu concentrées. Le système choisi est la sonde rédox Fe(III)/Fe(II). Comme c'est un système rapide et réversible, le transfert de matière est alors le phénomène limitant la vitesse de réaction. Le courant mesuré par électrochimie est donc proportionnel au coefficient de transfert de matière K_d qui prend en compte le déplacement des espèces par diffusion et convection [29] : $j = nFK_dC$.

III.3.2. Mesures électrochimiques

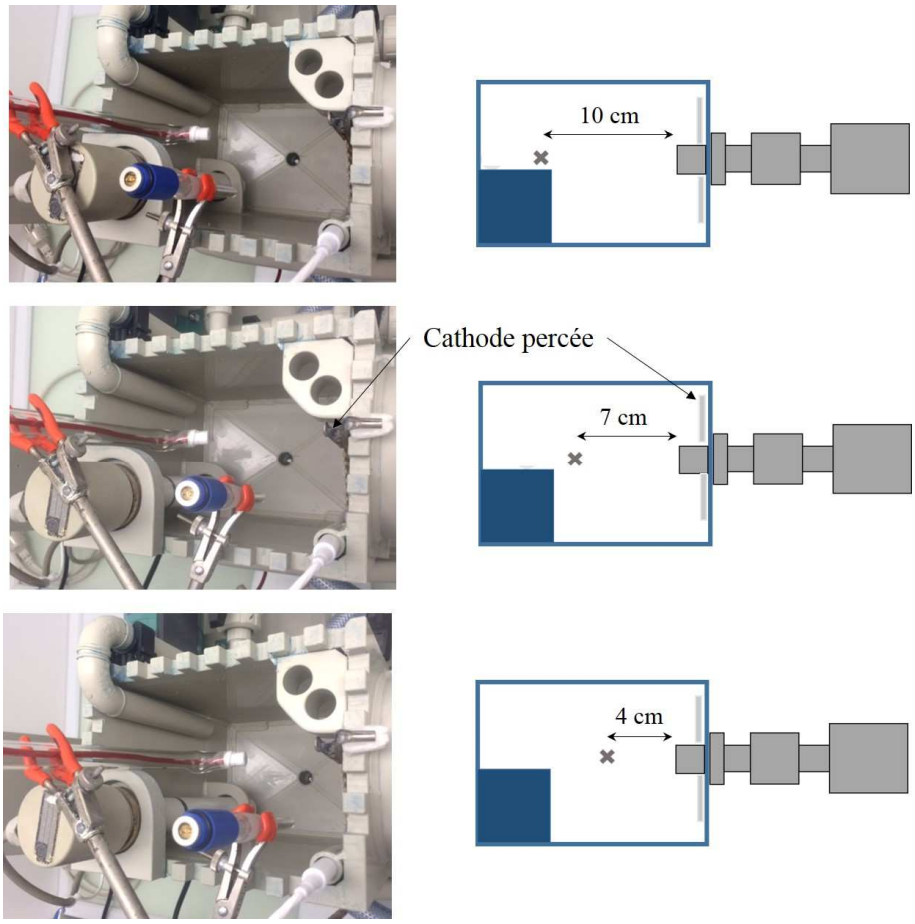


Figure 84 : Les différentes positions de l'électrode de travail pour les mesures de transfert de matière : Position 1 (10 cm), Position 2 (7 cm) et Position 3 (4 cm)

Le montage électrochimique repose sur le même principe que celui utilisé dans les chapitres précédents, à savoir un montage à 3 électrodes. Dans ce cas, l'électrode de travail est une électrode de platine dont la surface est de 0,79 mm² (d = 1 mm), l'électrode de référence est en platine et la contre électrode est une grille en titane platiné. Les distances entre le transducteur et l'électrode de travail ont été déterminées en fonction de l'emplacement des ventres et nœuds de pression (Figure 76). La Figure 84 présente les positions possibles pour l'électrode de travail par rapport au transducteur ultrasonore. La solution utilisée est composée de soude (0,2 M), de 5 mM de $K_3Fe(CN)_6$ et 5 mM de $K_4Fe(CN)_6$. La présence de soude (électrolyte support) permet de négliger le transfert par migration des ions ferricyanures et ferrocyanures, le transfert de matière s'effectue alors uniquement par convection et diffusion.

Trois modes d'agitation sont testés pour les différentes positions de l'électrode :

- absence d'agitation
- agitation par la pompe (débit de 17,2 L/min)
- agitation ultrasonore à différentes puissances (43,1 W, 87,7 W et 170,8 W).

III.3.3. Résultats expérimentaux

La Figure 85 présente les courbes de polarisation tracées avec le système Fe(III)/Fe(II) en milieu aqueux pour différentes conditions d'agitation.

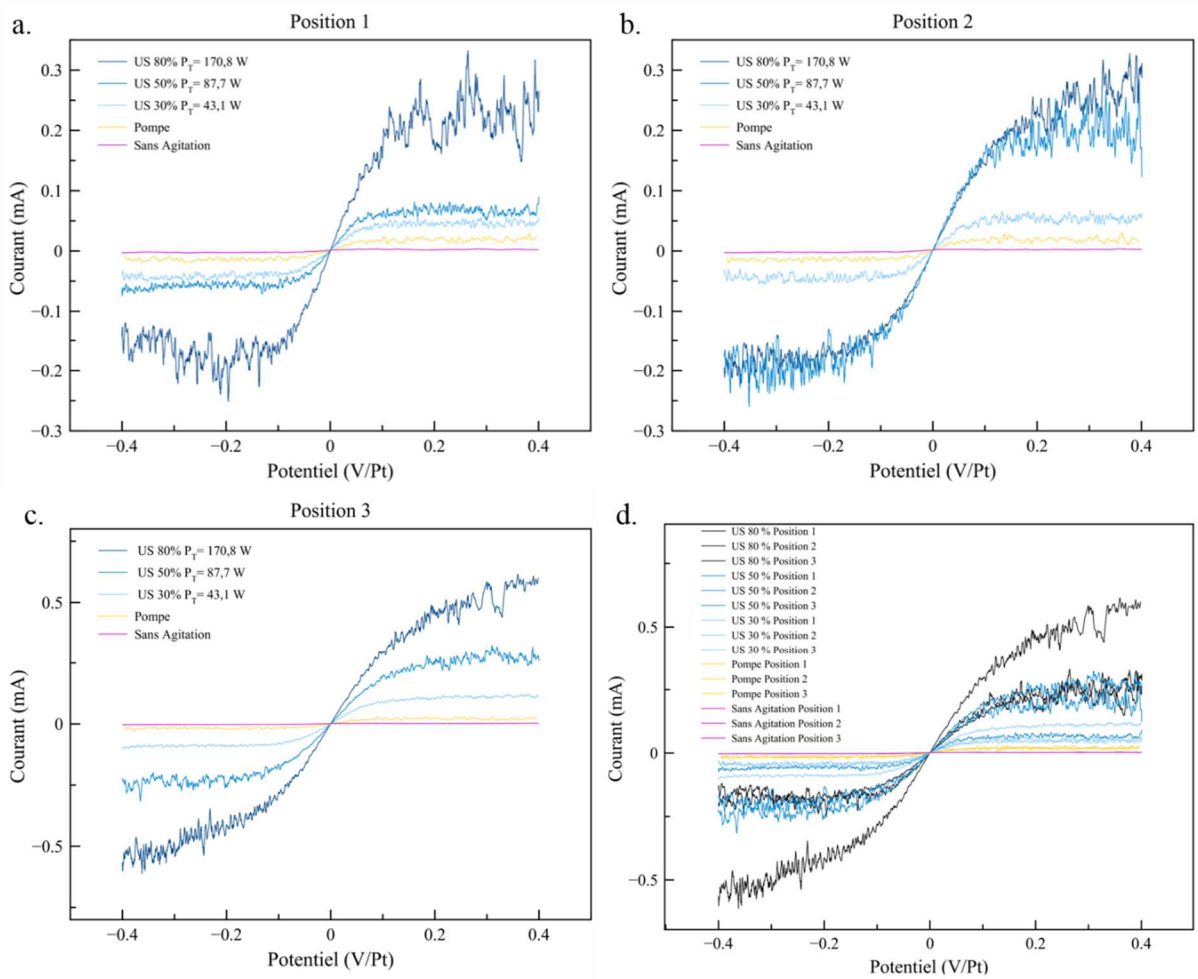


Figure 85 : Transfert de matière dans la cuve pilote pour les différentes conditions hydrodynamiques (a) Position 1 - 10 cm, (b) Position 2 – 7 cm, (c) Position 3 – 4 cm et (d) vue complète des résultats

Sous conditions silencieuses, avec et sans l'agitation de la pompe, les courbes sont presque superposables avec une différence de valeur de courant lorsque l'électrolyte n'est pas renouvelé.

Sous agitation ultrasonore, les courbes présentent de grandes oscillations de courant, notamment au niveau du palier de diffusion. Ces oscillations, couramment observées en sonoélectrochimie, traduisent l'activité cavitationnelle à proximité de l'électrode. Il a été montré que le courant limite sur le palier de diffusion déterminé sous ultrasons est la somme

d'une contribution transitoire et d'une stationnaire [24,25,42]. La première correspond au courant limite moyen et la seconde correspond à l'amplitude de variation des oscillations.

Pour les faibles puissances et lorsque l'échantillon est relativement éloigné du transducteur (de 7 à 10 cm), le courant limite de diffusion est faible : $|I_{limite}|$= 0,045 mA à 10 cm pour 43,1 W contre $|I_{limite}|$= 0,090 mA à 4 cm. Il n'existe pas de différences très marquées au niveau du courant au-delà d'une certaine distance. Ces résultats soulignent l'une des particularités des ultrasons de basse fréquence, dont les effets sont fortement atténués avec la distance. En effet, au proche voisinage de la sonde, un niveau d'agitation considérable peut être atteint, mais cet effet décline rapidement au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. Pour une puissance de 170,8 W, le courant limite obtenu est plus important, quelle que soit la distance entre les électrodes. Pour la suite de l'étude, le choix s'est porté sur les réglages donnant les puissances les plus faibles (correspondant à 74,3 et 117 W avec le mélange d'acides), valeurs suffisantes pour une application en électropolissage où l'agitation la plus forte n'est pas conseillée. Par ailleurs, les trois positions seront testées.

IV. Etude de l'électropolissage de l'acier inoxydable 316L en milieu acide

IV.1. Etude du comportement électrochimique

Pour appréhender au mieux les effets d'échelle et le passage du dispositif de laboratoire à l'unité pilote, la même démarche a été adoptée pour déterminer les meilleures conditions d'électropolissage.

IV.1.1. Conditions opératoires

Le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 316L de fonderie est étudié par l'intermédiaire de courbes de polarisation en situation d'électropolissage. Ces dernières sont acquise directement dans la cellule pilote, en utilisant un montage à trois électrodes. Le dispositif utilisé Figure 84 est repris pour les mesures de transfert de matière avec cette fois une électrode de travail en acier inoxydable 316L, faite d'un disque de 0,0707 cm². Cette dernière est préparée et polie en utilisant la méthode présentée dans le Chapitre II. La contre électrode est une grille de titane platinée percée plaquée sur la même paroi que le transducteur, et l'électrode de référence une électrode au calomel saturé munie d'une allonge. Les paramètres utilisés pour le tracé des courbes de polarisation sont :

- Stabilisation (OCP) : 2 min
- Vitesse de balayage : 2 mV/s
- Fenêtre électrochimique : 1 à 3 V/ECS
- Position de l'anode : 10 cm, 7 cm, ou 4 cm (Figure 84)
- Conditions hydrodynamiques : Avec ou sans circulation par pompe, combinée ou non avec les ultrasons (74,3 W ou 117 W)

IV.1.2. Allure des courbes de polarisation

L'évolution des courbes intensité-potentiel obtenues pour l'electropolissage d'aciers inoxydables 316L pour diverses localisations de l'électrode est étudiée pour différentes conditions :

- agitation par circulation de l'électrolyte par la pompe (Figure 86),
- agitation ultrasonore (Figure 87),
- en combinant les deux modes précédents (Figure 88).

Avec la pompe seule (Figure 86), les courbes obtenues pour les différentes positions de l'électrode sont superposables jusqu'à un potentiel de 2,25 V/ECS. Elles présentent un palier caractéristique du phénomène d'électropolissage qui s'étend de 1,4 à 1,8 V/ECS avec une densité de courant limite de 670 mA/cm².

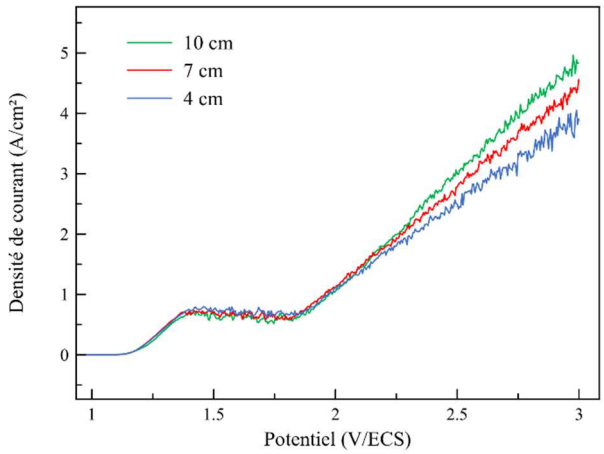


Figure 86 : Comportement anodique de l'acier inoxydable 316L en milieu acide phosphorique/acide sulfurique à 70°C dans la cellule pilote sous conditions silencieuses pour une distance électrode-transducteur entre 4 et 10 cm, pompe seule (2mV/s).

Lorsque l'anode est soumise à une agitation ultrasonore (Figure 87), les courbes obtenues pour les différentes positions de l'électrode sont similaires, mais le plateau de polissage n'est plus aussi bien marqué. En effet, lorsque la puissance ultrasonore est de 74,3 W, la présence d'un léger plateau entre 2,1 et 2,3 V/ECS est notée. La densité de courant limite pour les distances de 7 et 4 cm est d'environ 4,4 A/cm² contre 5,5 A/cm² à 10 cm (loin de la sonotrode et de la cathode). Ces densités de courant sont dix fois supérieures à celles obtenues avec la pompe seule. Lorsque la puissance ultrasonore passe à 117 W, le plateau n'apparaît plus mais il existe un changement de pente vers 2,5 V/ECS. Les densités de courant restent du même ordre de grandeur que pour les courbes obtenues à une puissance transmise de 74,3 W.

Cette différence importante de densité de courant peut s'expliquer par le fait que les ultrasons accentuent le renouvellement des espèces électroactives à l'interface, ce qui induit une augmentation de la cinétique de réaction. Il apparaît que la distance électrode transducteur n'est pas un point critique dans ces conditions opératoires puisque la densité de courant est identique pour les trois positions testées. La présence d'un plateau de polissage uniquement pour la

puissance la plus faible est par ailleurs normale puisque l'agitation est un paramètre clé dans ce procédé, comme expliqué dans le Chapitre I. Cette dernière doit être suffisante pour permettre l'élimination des bulles sans toutefois détruire la couche visqueuse. L'absence du plateau de polissage pour les courbes sous ultrasons à 117 W traduit la destruction de la couche visqueuse.

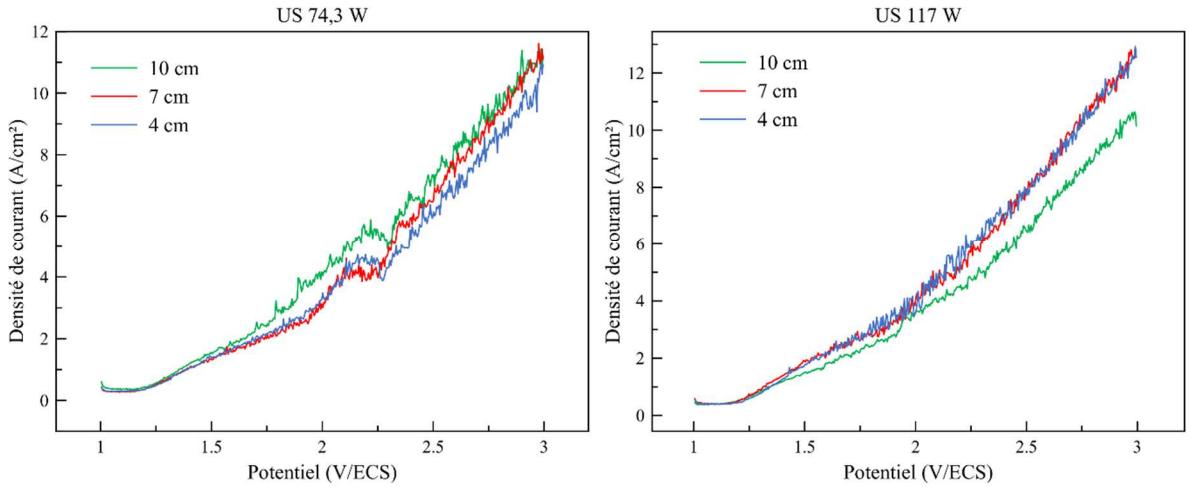


Figure 87 : Comportement anodique de l'acier inoxydable 316L en milieu acide phosphorique/acide sulfurique à 70°C dans la cuve sous ultrasons pour des distances électrode-transducteur entre 4 et 10 cm

Les résultats obtenus lors de la combinaison des deux modes d'agitation sont regroupés sur la Figure 88. Les courbes sont superposables quelles que soient les conditions opératoires (74,3 W ou 117 W). Seule la condition US 74,3 W + pompe pour une distance de 7 cm permet d'obtenir un plateau de polissage. Il s'étend entre 1,4 et 1,9 V/ECS et la densité de courant limite est de 1,3 A/cm².

Ce plateau correspond à celui observé lorsque la pompe est le seul moyen d'agitation (même plage de potentiel) mais la densité de courant limite est deux fois plus importante lorsque les ultrasons sont ajoutés. Il est donc possible d'observer des conditions favorables à la présence d'une couche visqueuse tout en ayant un fort renouvellement de l'électrolyte.

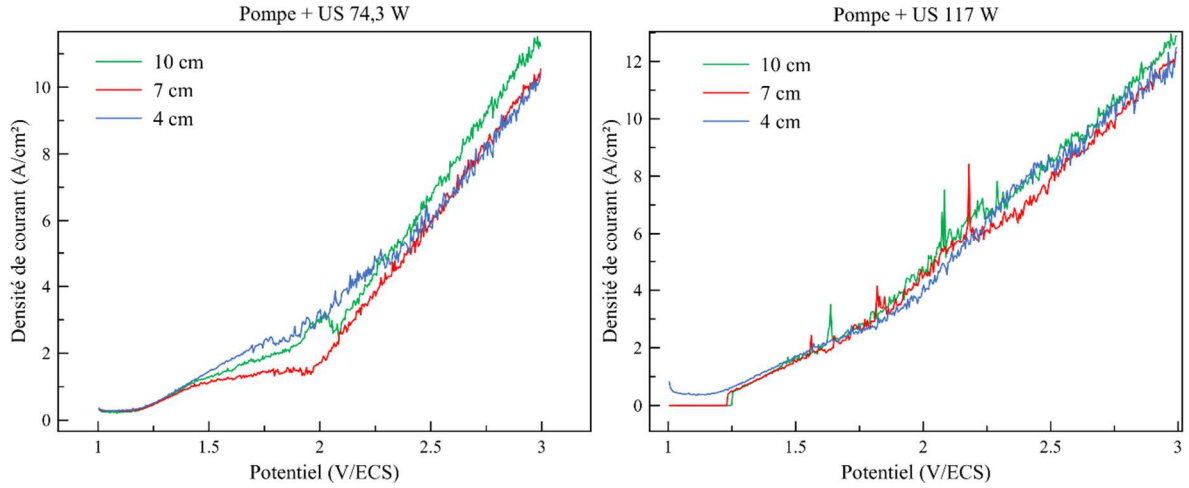


Figure 88 : Comportement anodique de l'acier inoxydable 316L en milieu acide phosphorique/acide sulfurique à 70°C dans la cuve avec la pompe et les ultrasons

Pour tenir compte de ces résultats, la suite de l'étude sera effectuée avec l'anode à 7 cm de la cathode. Les conditions d'agitation étudiées seront d'une part la pompe seule (« sans ultrasons» ou « en conditions silencieuses ») en comparaison avec le couplage de la pompe et des ultrasons à 74,3 W (« avec ultrasons »).

IV.2. Essais d'électropolissage dans la cellule pilote

La distribution des lignes de courant et le mode d'agitation utilisé dans le dispositif de laboratoire sont totalement différents en comparaison de la cuve pilote. Un ciblage des conditions (présenté en Annexe 2), nous a permis de restreindre la gamme de densité de courant à caractériser de manière approfondie.

IV.2.1. Choix des conditions expérimentales

Les essais d'électropolissage ont été menés sur des plaques d'acier inoxydable 316L de fonderie d'environ 6 cm² prépolies mécaniquement. Les plaques sont placées à une distance de 7 cm de la cathode en titane platiné. Les conditions d'agitation sont d'une part la pompe seule (condition de référence) et d'autre part la pompe couplée aux ultrasons à 74,3 W. L'électrolyte utilisé est le mélange d'acide phosphorique, d'acide sulfurique et d'eau à 70°C, déjà utilisé lors de l'étude en laboratoire.

Le Tableau 39 présente les conditions expérimentales utilisées pour la réalisation de plaques avec et sans ultrasons. Nous étudions l'influence de la densité de courant, du temps d'électropolissage, et de la présence d'ultrasons de basse fréquence.

Tableau 39 : Conditions opératoires utilisées pour électropolir des échantillons dans la cellule pilote

Conditions silencieuses	Densité de courant (A/cm²)	Temps d'électropolissage (s)	Ultrasons 74,3 W	Densité de courant (A/cm²)	Temps d'électropolissage (s)
Plaque 1	0,5	600	Plaque 7	0,5	600
Plaque 2	0,6	600	Plaque 8	0,6	600
Plaque 3	0,6	1200	Plaque 9	0,6	1200
Plaque 4	0,6	300	Plaque 10	0,6	300
Plaque 5	0,6	120	Plaque 11	0,6	120
Plaque 6	0,7	600	Plaque 12	0,7	600

IV.2.2. Aspect visuel après électropolissage et vitesse de dissolution des plaques

Le Tableau 40 présente les images des plaques après électropolissage. L'aspect brillant ne facilite pas l'interprétation des échantillons, notamment par l'intermédiaire des photographies. Quelques différences entre les échantillons électropolis sous conditions silencieuses et ceux traités sous ultrasons 74,3 W sont à noter.

Tableau 40 : Aspects visuels des échantillons d'acier inoxydable 316L de fonderie électropolis en utilisant les conditions opératoires indiquées dans le Tableau 39

Échantillons	**Plaque 1** 0,5 A/cm² 600 s	**Plaque 2** 0,6 A/cm² 600 s	**Plaque 3** 0,6 A/cm² 1200 s	**Plaque 4** 0,6 A/cm² 300 s	**Plaque 5** 0,6 A/cm² 120 s	**Plaque 6** 0,7 A/cm² 600 s
Conditions silencieuses						
Épaisseur dissoute (µm)	42,6	46,3	97,5	25,2	12,2	52,4
Échantillons	**Plaque 7** 0,5 A/cm² 600 s	**Plaque 8** 0,6 A/cm² 600 s	**Plaque 9** 0,6 A/cm² 1200 s	**Plaque 10** 0,6 A/cm² 300 s	**Plaque 11** 0,6 A/cm² 120 s	**Plaque 12** 0,7 A/cm² 600 s
Ultrasons 74,3 W						
Épaisseur dissoute (µm)	52,3	57,2	114,8	25,3	11,3	57,3

Pour t = 600 s, les échantillons 1 et 6 (densités de courant respectives de 0,5 et 0,7 A/cm²) présentent un aspect brillant mais de nombreux défauts de surface sont apparents. Ces défauts sont dus en majeur partie à la formation de bulles d'oxygène qui ne sont pas éliminées de la couche visqueuse, gênant ainsi la dissolution anodique. Pour une densité de courant de 0,6 A/cm² (échantillon 2), ces défauts ne sont pas marqués. L'augmentation croissante du temps de traitement pour la même densité de courant (échantillons 5, 4, 2 et 3) ne montre pas de différences d'aspect significatives lorsque l'on travaille sous conditions silencieuses.

Pour les échantillons réalisés sous ultrasons, il apparaît que pour 0,5 A/dm² et 0,6 A/cm² (échantillon 7 et 8) la surface est marquée par la formation de défauts liés au dégagement gazeux. Par ailleurs pour 0,7 A/cm² (échantillon 12), la surface obtenue est lisse et brillante. L'évolution du temps de traitement pour une densité de courant de 0,6 A/cm² indique que le temps optimum de polissage est situé entre 300 et 600 s (échantillons 10 et 8). En effet, la surface comporte de nombreux défauts très marqués après 1200 s de polissage (échantillon 9)

et on observe des stries formées par le déplacement des bulles à la surface de l'anode pour un temps de 300 s (échantillon 10).

En moyenne, la vitesse de dissolution sans agitation ultrasonore est de 5,0 µm/min (± 0,6 µm/min) contre 5,5 µm/min (± 0,3 µm/min) avec agitation ultrasonore. L'utilisation de ce mode d'agitation augmente la densité de courant et donc la vitesse de dissolution de 10 %.

IV.2.3. Morphologies de la surface des échantillons

Certaines plaques électropolies ont été observées par MEB. Il était difficile de distinguer la topographie de la surface en mode électrons secondaires comme montré sur la Figure 89, c'est pourquoi, les Figures 90 et 91 présentent les images obtenues pour un grossissement de x 2000 en utilisant le mode « électrons rétrodiffusés ».

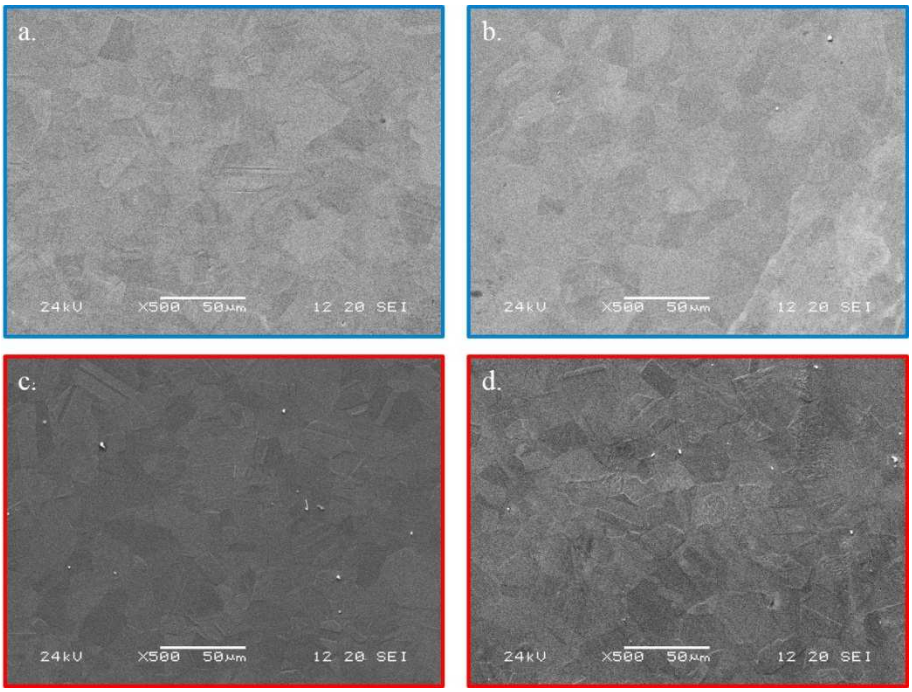


Figure 89 : Images MEB en mode électrons secondaires des plaques électropolies avec (rouge) et sans ultrasons (bleu) : (a) plaque 4, (b) plaque 3, (c) plaque 10 et (d) plaque 9.

L'étude de l'aspect morphologique des plaques après électropolissage permet d'observer la microstructure des échantillons quelles que soient les conditions opératoires. Les images données dans les Figures 90 et 91 mettent en évidence une structure avec des grains équiaxes. Cette dernière est typique de l'acier inoxydable 316 L et a déjà été observée dans le Chapitre III. Les différences entre les échantillons ne sont pas marquées puisque la structure métallographique révélée est la même quel que soit l'échantillon. Il faut tout de même noter que certains échantillons électropolis sous ultrasons présentent des grains qui n'ont pas une surface lisse. Cette attaque est marquée pour les échantillons électropolis à 0,6 A/cm² pendant 20 minutes (plaque 9), et à 0,7 A/cm² pendant 10 minutes (plaque 12) (Figure 91).

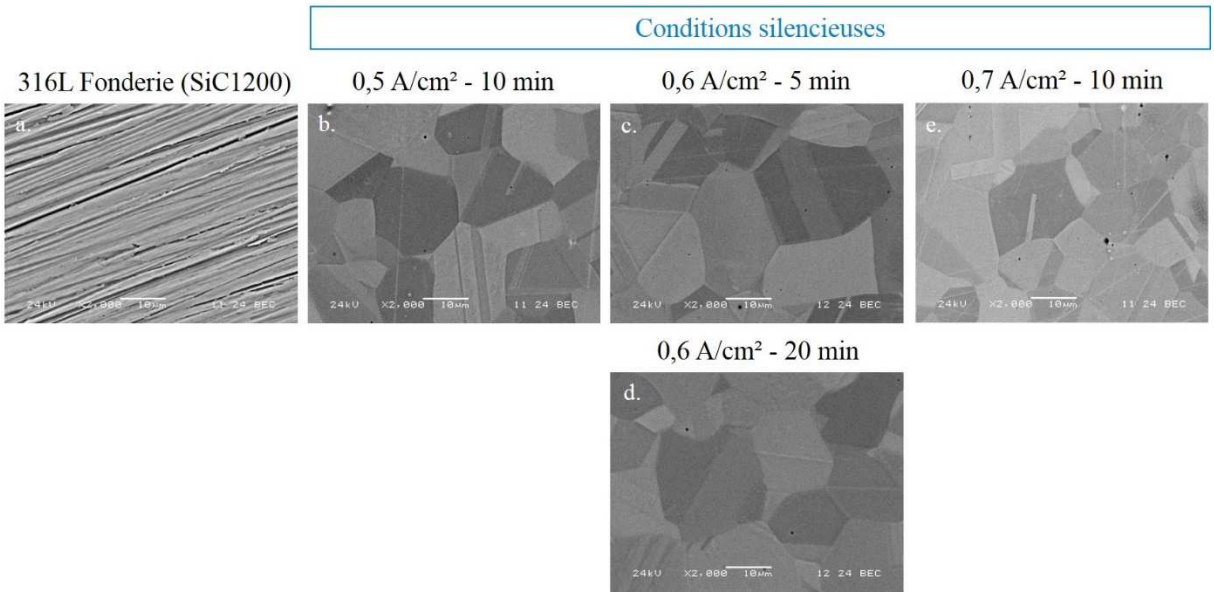


Figure 90 : Morphologie des échantillons électropolis en milieu acide à 70°C pour différentes densités de courant et différents temps : (a) avant électropolissage, (b) plaque 7, (c) plaque 4, (d) plaque 3 et (e) plaque 6.

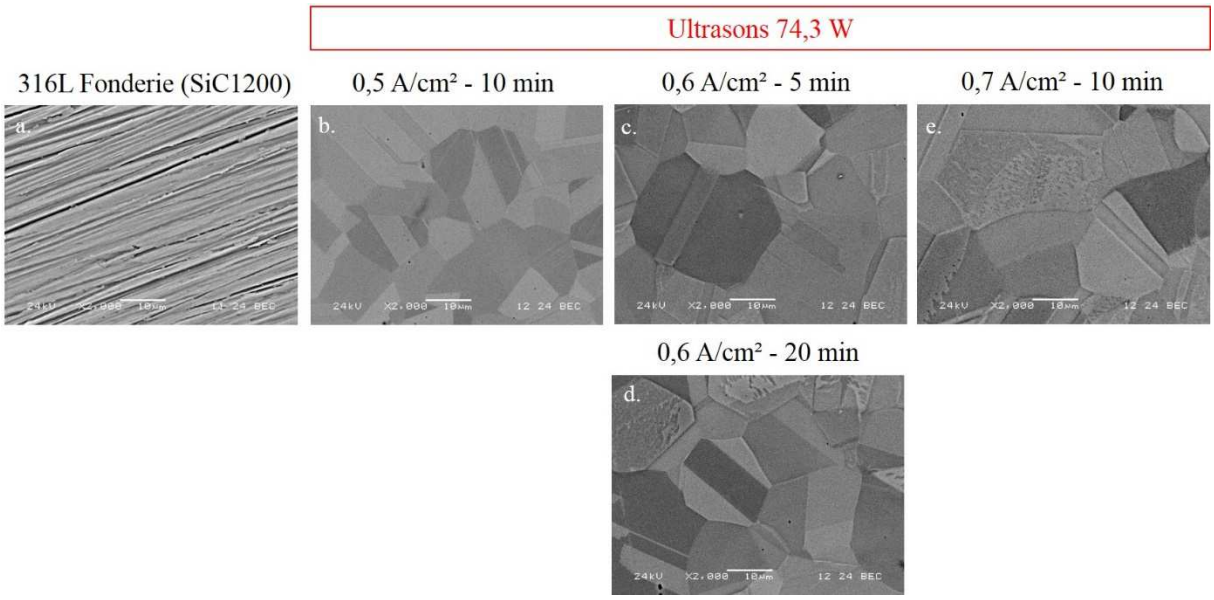


Figure 91 : Morphologie des échantillons électropolis avec ultrasons (20 kHz et 74,3 W) en milieu acide à 70°C pour différentes densités de courant et différents temps : (a) avant électropolissage, (b) plaque 1, (c) plaque 10, (d) plaque 9 et (e) plaque 12.

IV.2.4. Évolution de la rugosité de surface

La rugosité a été mesurée par profilométrie mécanique pour l'ensemble des échantillons. La moyenne de trois mesures est donnée pour chaque condition étudiée. Certains échantillons présentant une surface lisse et brillante ont également été étudiés par AFM, la moyenne de cinq points étant alors donnée.

IV.2.4.a. Influence de la densité de courant appliquée

La Figure 92 présente les profils de surface ainsi que l'évolution des paramètres de rugosité pour les échantillons polis électrolytiquement à différentes densité de courant.

L'étude des profils de surface (Figure 92 a et b) montre que l'amplitude des profils dépend de la densité de courant notamment lorsqu'une agitation ultrasonore est utilisée. En effet, sous conditions silencieuses, quelle que soit la densité de courant appliquée, l'amplitude maximale des profils varie entre 0,52 et 0,55 µm. Par ailleurs, l'utilisation d'une agitation ultrasonore permet d'observer une diminution de l'amplitude des profils de surface lorsque la densité de courant augmente. Une amplitude de 2,9 µm à 0,5 A/cm² est obtenue contre 0,2 µm lorsque la densité de courant passe à 0,7 A/cm². Cette diminution de l'amplitude indique donc qu'une densité de courant élevée est plus favorable à l'obtention d'une surface « lisse » lors de l'utilisation d'ultrasons.

Les tendances observées au niveau des profils de surface ont été confirmées lors de l'étude des paramètres de rugosité (Figure 92 c). Sans US, les valeurs de Ra et de Rq sont équivalentes pour l'ensemble des densités de courant étudiées avec des valeurs de Ra entre 58 et 79 nm. De plus, l'étendue des mesures (barres d'erreurs présentées sur le graphique) est faible. Pour les plaques polies sous ultrasons, de la même manière que précédemment, les valeurs de rugosité correspondent aux observations faites sur les profils : la rugosité moyenne diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Le Ra passe de 460 nm pour 0,5 A/cm² à 69 nm à 0,7 A/cm².

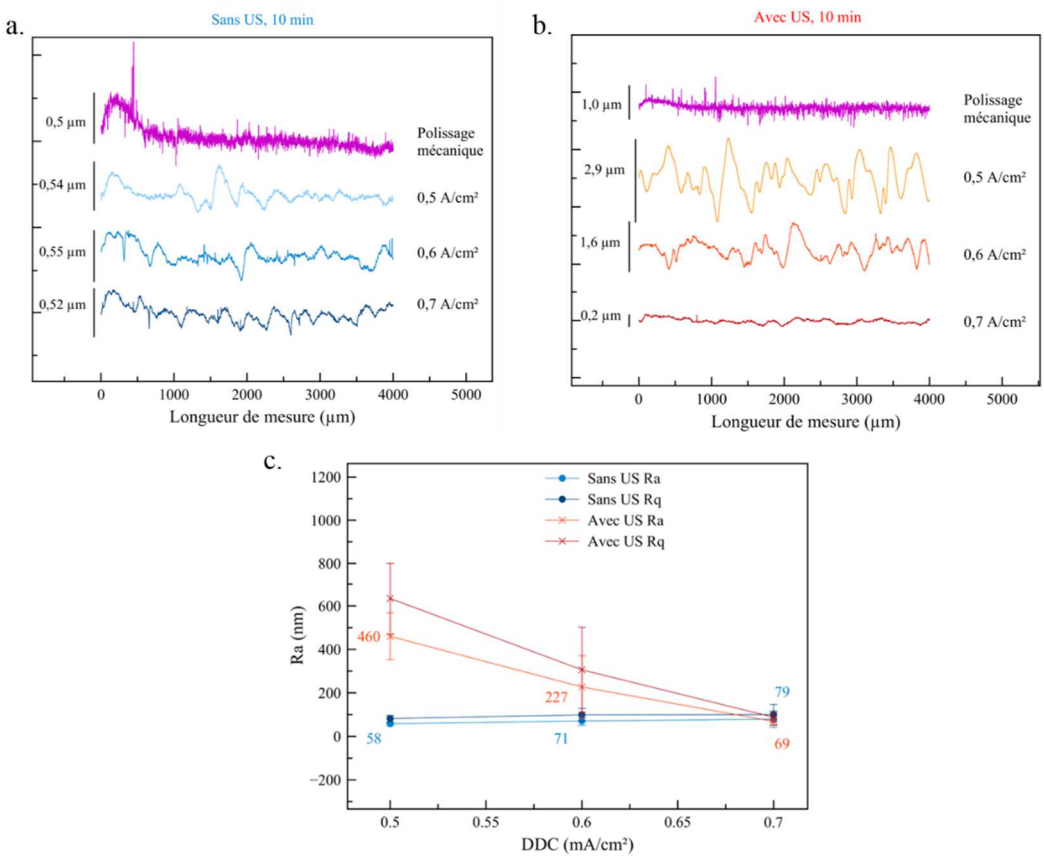


Figure 92 : Évolution de la rugosité de surface obtenue par profilométrie mécanique pour les échantillons d'acier inoxydables électropolis avec et sans ultrasons pendant 10 minutes et pour différentes densités de courant : (a) profils de surface sous conditions silencieuses, (b) profils de surface sous ultrasons et (c) évolution des paramètres de rugosité en fonction de la densité de courant

En présence d'ultrasons, la rugosité de surface est plus importante indiquant probablement que le phénomène de cavitation perturbe la couche visqueuse et entraîne également la formation de bulles marquant la surface. Pour rappel, Lee et Lai [33] avaient montré que ce type d'agitation entraînait la destruction de la couche visqueuse. Nos résultats ne vont pas dans ce sens puisque les échantillons obtenus sont brillants mais la rugosité de surface peut être améliorée.

IV.2.4.b. Influence du temps d'électropolissage

Après avoir étudié l'impact de la densité de courant, nous avons ensuite analysé l'influence du temps de traitement sur la rugosité de surface des échantillons (Figure 93) lorsqu'ils sont électropolis pour une densité de courant fixée à 0,6 A/cm².

Les graphiques a et b de la Figure 93 présentent l'évolution des profils de surface pour des temps d'électropolissage entre 2 et 20 minutes avec et sans ultrasons. L'augmentation du temps de traitement entraîne un accroissement au niveau des amplitudes maximales des profils.

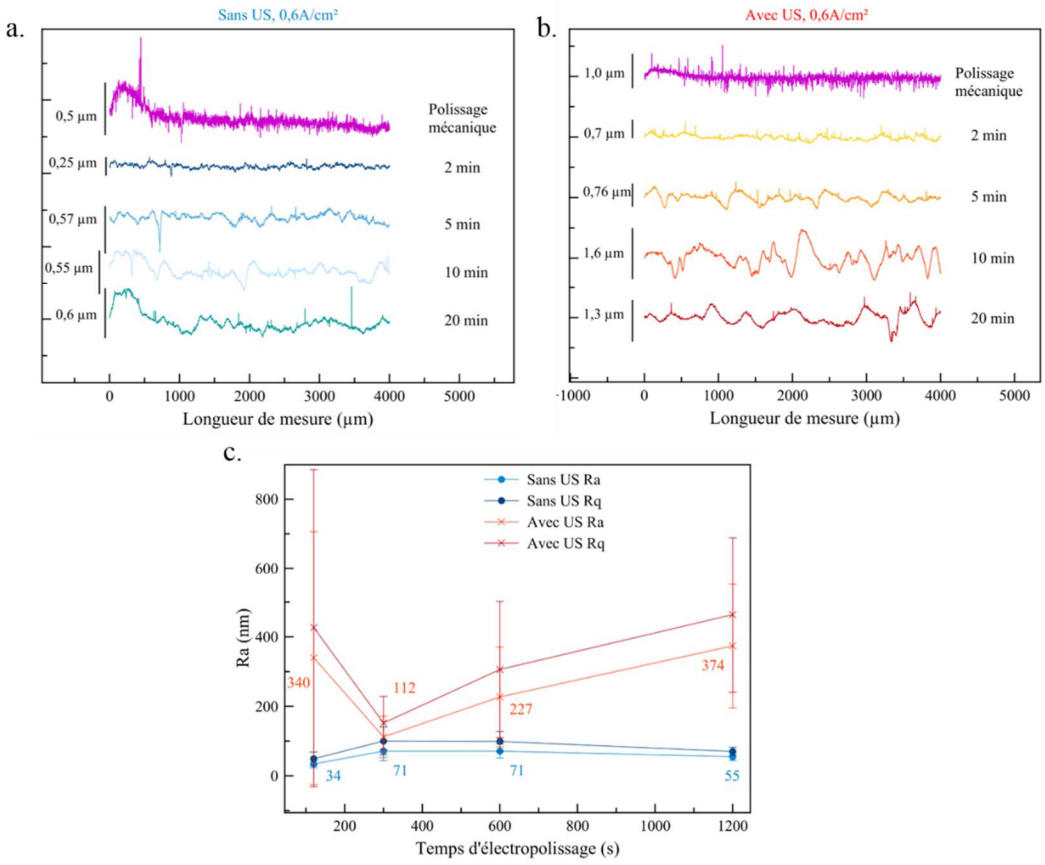


Figure 93 : Évolution de la rugosité de surface obtenue par profilométrie mécanique pour les échantillons d'acier inoxydables électropolis avec et sans ultrasons pour différents temps à 0,6 A/cm² : (a) profils de surface sous conditions silencieuses, (b) profils de surface sous ultrasons et (c) évolution des paramètres de rugosité en fonction du temps

En conditions silencieuses, l'amplitude du profil passe de 0,25 µm pour 2 minutes de polissage à 0,6 A/cm² à 0,6 µm après 20 minutes. Cette augmentation de l'amplitude met en évidence que le temps de dissolution anodique doit être adapté en fonction de l'état de surface initial de la pièce. En effet, un temps de traitement trop important induit la formation de défauts en surface

qui augmente la rugosité de surface de la pièce. La même observation peut être faite lors du polissage sous ultrasons : l'amplitude du profil passe de 0,7 µm pour 2 minutes à 1,3 µm à après 20 minutes.

L'étude de l'évolution des paramètres de rugosité en fonction du temps confirme la tendance précédente lors de l'utilisation d'ultrasons. En effet, une surface plutôt lisse (Ra = 112 nm) est obtenue avec un temps de traitement de 300 s. L'augmentation du temps d'électropolissage entraîne une augmentation des valeurs de rugosité puisqu'une rugosité moyenne de 374 nm est atteinte après 1200 s. De plus, les étendues des mesures (représentées par les barres d'erreurs sur le graphique Figure 93 c) sont élevées lors de l'utilisation d'ultrasons. Cette tendance laisse à penser que, comme observé visuellement sur les échantillons, ce mode d'agitation entraîne la formation de défauts de surface liés notamment aux bulles de cavitation qui peuvent détruire partiellement la couche visqueuse. En revanche, sous conditions silencieuses, l'évolution des paramètres de rugosité est différente puisque les valeurs de Ra sont presque équivalentes quelles que soient les conditions expérimentales (Ra compris entre 34 et 71 nm).

L'étude approfondie de la rugosité de surface mesurée par profilométrie mécanique a permis de mettre en évidence l'influence de la densité de courant et celle du temps de polissage lors du passage d'échantillons de plus grande taille.

Les études de la morphologie de surface et de la rugosité montrent que la densité de courant de travail la plus favorable pour les deux modes d'agitation étudiés est de 0,6 A/cm². Ce temps ne permettant qu'un faible enlèvement de matière (environ 25 µm), il est donc nécessaire de partir d'un état de surface plutôt lisse et régulier pour obtenir une surface de qualité satisfaisante. En revanche, dans le cas d'un échantillon pré-poli mécaniquement, l'augmentation du temps de traitement entraîne une dégradation de la surface au niveau de la rugosité puisque les défauts sont alors creusés.

Pour la suite de l'étude, les conditions expérimentales retenues sont une densité de 0,6 A/cm² et des temps de traitement de 300 et 1200 s.

IV.2.5. Etude complémentaire par AFM

Pour compléter l'étude précédente, des mesures AFM ont été réalisées sur les plaques 3, 4, 9 et 10 (Tableau 40). Les conditions expérimentales utilisées sont celle présentées dans le Chapitre II. Les images obtenues sont présentées dans la Figure 94, tandis que les valeurs des paramètres de rugosité sont regroupées dans les Tableaux 41 et 42.

Il apparaît d'après les échelles des images AFM que les échantillons après électropolissage possèdent une micro-rugosité de surface plus faible qu'après polissage mécanique. En effet, il apparaît au niveau des histogrammes que la dispersion est plus importante pour l'échantillon poli mécaniquement. La surface des échantillons polis sous agitation ultrasonore semble présenter plus de défauts (érosion des grains) que ceux préparés sans ce type d'agitation.

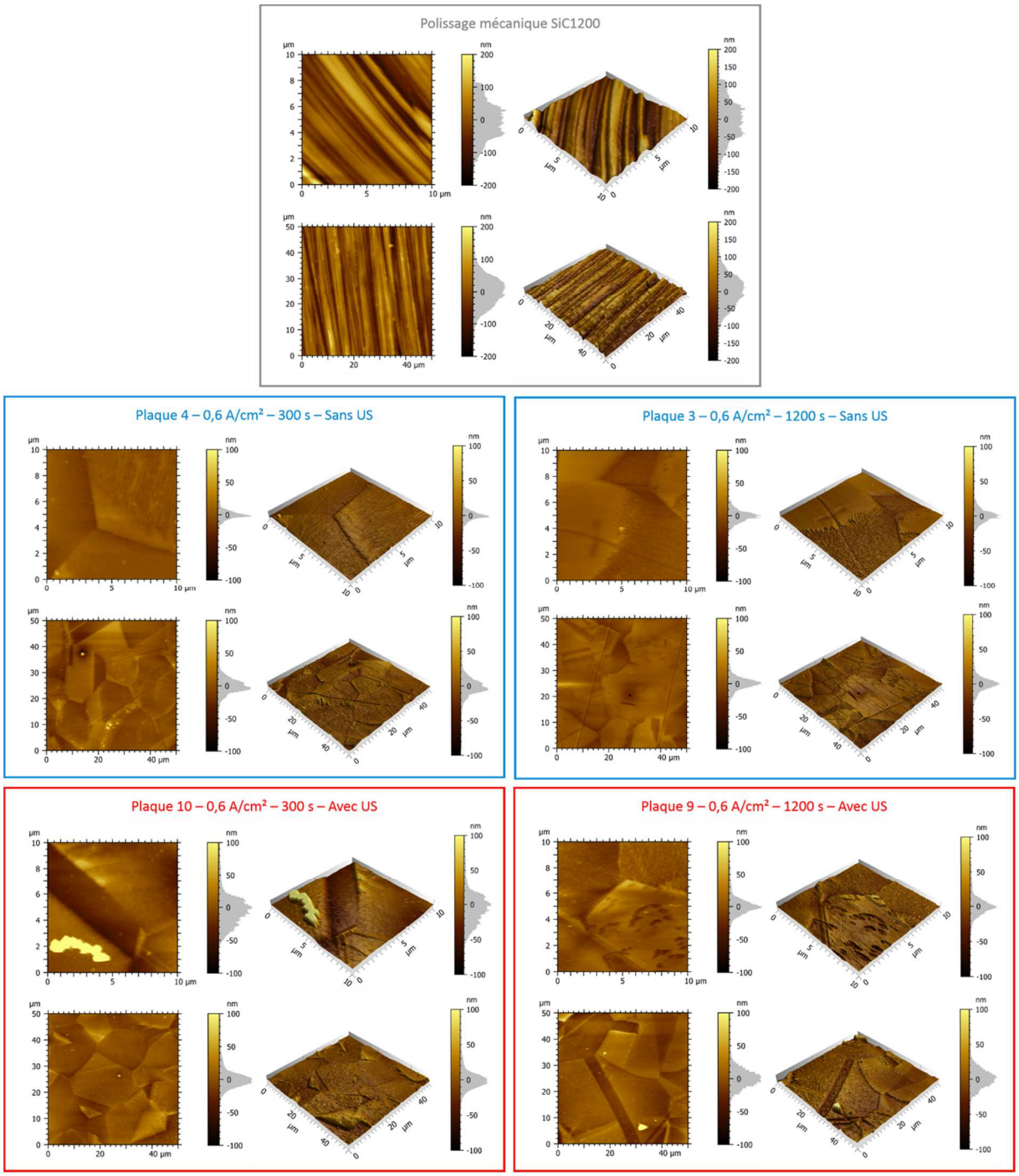


Figure 94 : Images AFM en 2D et 3D pour deux échelles, pour les plaques après polissage mécanique et après électropolissage avec et sans ultrasons (plaques 3, 4, 9 et 10)

D'après les valeurs du Tableau 41, comme lors de l'étude au profilomètre mécanique, nous observons des valeurs équivalentes de micro-rugosité de surface lorsque les échantillons sont traités sous conditions silencieuses. Une rugosité moyenne d'environ 0,8 nm est relevée pour l'échelle de 50 µm contre 0,6 nm pour les images prises à 10 µm. Cette évolution correspond à celle observée sur les images puisque la morphologie de surface n'est pas modifiée par la durée du traitement.

L'augmentation du temps de traitement pour un polissage sous ultrasons entraine une légère augmentation de la micro-rugosité comme indiqué dans le Tableau 42. Pour les images à 10 µm, la rugosité moyenne de la surface (Sa) passe de 0,74 nm après 300 s à 1,21 nm après 1200 s. Cette augmentation confirme les résultats obtenus par profilométrie mécanique : avec l'agitation ultrasonore, la rugosité de surface est dégradée lorsque le temps de traitement dépasse 300 s.

Tableau 41 : Paramètres de rugosité relevés sur les plaques traitées sous conditions silencieuses pour différents temps

Paramètres de rugosité	Acier inoxydable (SiC1200) (nm ± Ecart-type)		EP 0,6A/cm² 300s Sans US Plaque 4 (nm ± Ecart-type)		EP 0,6A/cm² 1200s Sans US Plaque 3 (nm ± Ecart-type)	
	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm
Sa	3,32 ± 0,49	1,53 ± 0,4	0,80 ± 0,16	0,54 ± 0,14	0,78 ± 0,16	0,61 ± 0,12
Sq	4,58 ± 0,76	2,23 ± 0,64	1,51 ± 0,42	0,84 ± 0,13	1,55 ± 0,51	1,05 ± 0,15
Sz	118 ± 60,89	48,68 ± 44,87	55,28 ± 8,02	21,62 ± 9,13	67,24 ± 32,22	31,2 ± 18,8

Tableau 42 : Paramètres de rugosité relevés sur les plaques traitées avec ultrasons pour différents temps

Paramètres de rugosité	Acier inoxydable (SiC1200) (nm ± Ecart-type)		EP 0,6A/cm² 300s Avec US Plaque 10 (nm ± Ecart-type)		EP 0,6A/cm² 1200s Avec US Plaque 9 (nm ± Ecart-type)	
	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm
Sa	3,32 ± 0,49	1,53 ± 0,4	1,66 ± 0,83	0,74 ± 0,15	1,58 ± 0,66	1,21 ± 0,39
Sq	4,58 ± 0,76	2,23 ± 0,64	4,09 ± 2,99	1,22 ± 0,49	2,9 ± 1,35	1,8 ± 0,67
Sz	118 ± 60,89	48,68 ± 44,87	240,76 ± 180,2	39,02 ± 25,4	177,4 ± 72,14	52,74 ± 45,1

La comparaison des images obtenues avec et sans ultrasons indique que ce mode d'agitation n'est pas favorable à l'amélioration de la qualité de la surface électropolie obtenue. Les bulles formées par cavitation érodent une partie de la surface, provoquant ainsi l'augmentation de la rugosité.

IV.3. Bilan des essais d'électropolissage sous ultrasons

Les essais réalisés sur les plaques d'acier inoxydable 316L de fonderie en milieu acide ont confirmé la faisabilité du procédé avec et sans agitation ultrasonore dans la cellule pilote.

L'étude électrochimique préalable menée dans le mélange d'acide sulfo-phosphorique (45 % acide phosphorique, 35 % acide sulfurique et 20 % eau) a permis de mettre en évidence les conditions expérimentales les plus favorables au phénomène d'électropolissage, notamment lors de l'utilisation d'ultrasons basse fréquence (20 kHz à 74,3 W). La densité de courant de travail retenue pour le milieu acide à 70°C est celle relevée sur le plateau de diffusion, à savoir autour de 0,6 A/cm².

Les analyses de surface (morphologie, rugosité) ont montré que l'utilisation d'une agitation ultrasonore basse fréquence ne permet pas une réelle amélioration de la qualité des pièces dans la configuration testée. Bien que l'analyse morphologique par MEB ait mis en évidence une structure formée par des grains équiaxes pour les deux types d'agitation, l'analyse macroscopique des échantillons a révélé de nombreux défauts pour les échantillons polis sous ultrasons. En effet, l'apparition de bulles de cavitation et la création de radicaux libres semblent intimement liées au développement de défauts de surface (piqûres, marques de bulles, stries,…). Pour finir, l'AFM a permis de conforter les résultats précédents de par une micro-rugosité plus élevée.

Néanmoins, pour une densité de courant de 0,6 A/cm² et un temps de polissage de 5 minutes, la morphologie et la rugosité des plaques d'acier inoxydable 316L sont équivalentes (environ 70 nm par profilométrie mécanique) pour un polissage avec et sans ultrasons. L'utilisation de l'agitation ultrasonore telle qu'elle l'a été lors de cette étude n'est pas favorable, mais on peut penser que des adaptations, notamment au niveau de la position du transducteur par rapport à la plaque (transducteur parallèle à la plaque), en utilisant des fréquences plus élevées ou en alternant les périodes silencieuses et ultrasonores sont autant de pistes à investiguer.

V. Essais d'électropolissage de plaques de fabrication additive en milieu acide

Cette partie reprend les conditions expérimentales étendues aux pièces issues de fabrication additive.

V.1. Conditions expérimentales

Les échantillons utilisés lors de cette étude sont des plaques d'acier inoxydable 316L obtenues par fabrication additive fournies par la société BV Proto (Figure 95). L'électropolissage a été effectué à une densité de courant de 0,6 A/cm² pendant un temps de 10 minutes. La puissance des ultrasons de basse fréquence (20 kHz) reste fixée à 74,3 W et la pompe est systématiquement en fonction. Le bain est le mélange d'acide sulfo-phosphorique (45 % acide phosphorique, 35 % acide sulfurique et 20 % eau) chauffé à 70°C.

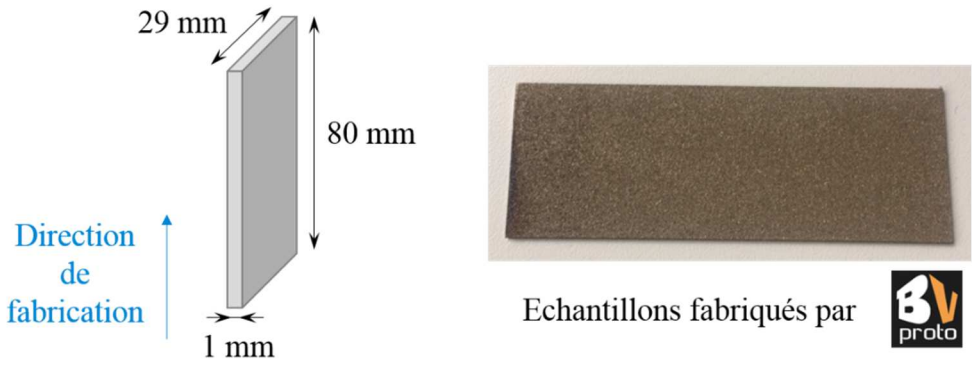


Figure 95 : Schéma et photographie des plaques de fabrication additive utilisées lors de cette étude

V.2. Résultats expérimentaux

V.2.1. Aspect visuel et morphologique des plaques de fabrication additive

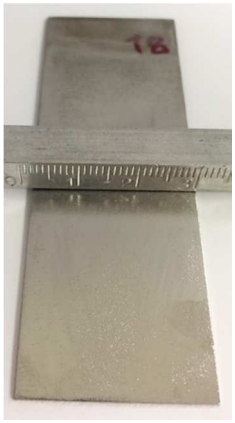
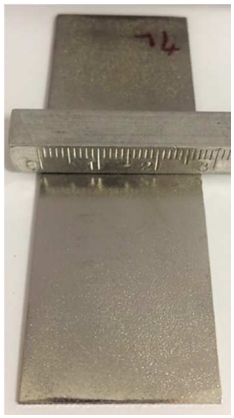
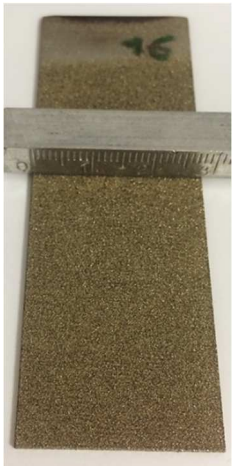
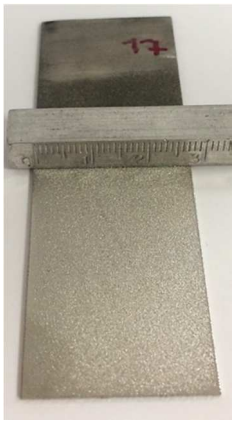
Les photographies des échantillons ainsi obtenus sont présentées dans le Tableau 43.

L'échantillon brut de fabrication additive (plaque D) présente un aspect de surface typique du procédé, avec la présence d'une forte rugosité et une finition « sablée ». Après un pré-polissage mécanique (plaque A) la surface est uniforme et légèrement brillante, mais elle comporte de nombreux sillons. Lors de l'électropolissage des pièces brutes (plaques E et F), la surface devient «gris clair» mais conserve son aspect sablé. Les bords qui reçoivent des densités de courant importantes semblent mieux polis. L'utilisation des ultrasons conduit à l'obtention d'une surface qui est visuellement plus rugueuse que sous conditions silencieuses.

Les échantillons pré-polis mécaniquement puis électropolis (plaques B et C) sont plutôt brillants mais ils sont plus rugueux qu'immédiatement après le pré-polissage mécanique. Des marques liées au mode d'agitation de la pompe peuvent être observées sur la plaque B, tandis que l'échantillon C traité sous ultrasons présente de nombreux petits défauts (piqûres sans doute associées aux bulles de cavitation).

L'analyse des épaisseurs dissoutes révèle des vitesses de dissolution équivalentes quelles que soient les conditions expérimentales. Ces dernières varient entre 6 et 6,5 µm/min, valeurs légèrement plus importantes que pour les échantillons de fonderie puisque nous avions noté une vitesse comprise entre 4,6 et 5,7 µm/min. Cette tendance confirme celle déjà observée dans le paragraphe IV.2.2.c du Chapitre III, à savoir une dissolution plus rapide dans le cas des échantillons issus de fabrication additive.

Tableau 43 : Aspect visuel des plaques et épaisseurs dissoutes pour les différentes conditions expérimentales étudiées

Echantillon	**Plaque A** **FA SiC1200**	**Plaque B** **0,6 A/cm² - 10 min** **Sans US**	**Plaque C** **0,6 A/cm² - 10 min** **Avec US 74,3 W**
Avec pré-polissage mécanique			
Epaisseur dissoute (µm)	/	32,5	29,7
Echantillon	**Plaque D** **FA brute**	**Plaque E** **0,6 A/cm² - 10 min** **Sans US**	**Plaque F** **0,6 A/cm² - 10 min** **Avec US 74,3 W**
Sans pré-polissage mécanique			
Epaisseur dissoute (µm)	/	29,8	32,4

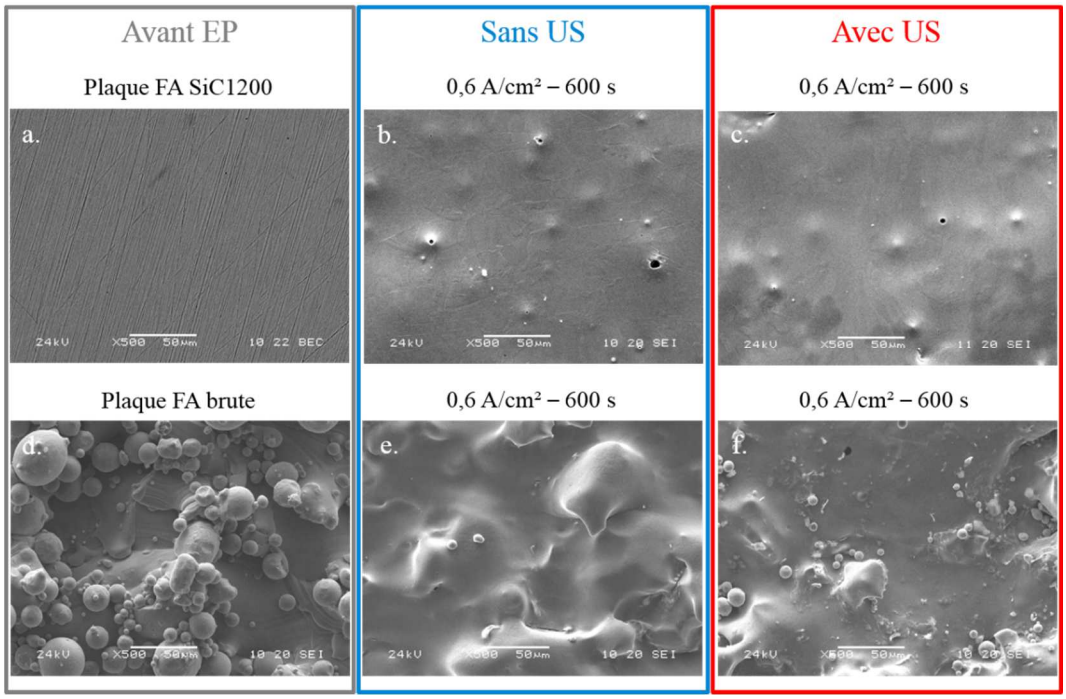


Figure 96 : Images MEB des plaques de fabrication additive avant et après électropolissage en milieu acide avec et sans ultrasons : (a) plaque après pré-polissage mécanique, (b) plaque pré-polie mécaniquement puis électropolie sous conditions silencieuses, (c) plaque pré-polie mécaniquement électropolie avec ultrasons, (d) plaque brute de fabrication additive, (e) plaque brute électropolie sous conditions silencieuses et (f) plaque brute de fabrication électropolie avec ultrasons.

L'observation des plaques au microscope électronique (Figure 96) confirme les résultats précédents : notamment, après un pré-polissage mécanique, les surfaces obtenues sont plutôt lisses contrairement aux cas où les plaques de fabrication additive ne sont pas pré-traitées.

Il est intéressant de noter que des billes de poudre de petites dimensions (entre 2 et 10 µm de diamètre en moyenne) sont présentes sur l'échantillon obtenu sous ultrasons lorsque la plaque n'a pas été pré-polie mécaniquement. Ces billes peuvent provenir d'autres zones de l'échantillon puisque seule une partie de la plaque est traitée. Un nombre très limité de particules est observé pour le reste des échantillons, même après pré-polissage mécanique.

Contrairement à l'étude effectuée sur les échantillons de fonderie, lorsque la pièce est issue de fabrication additive, il est difficile de « gommer » les défauts (particules infondues et porosité) liés au procédé de fabrication. En effet, même après pré-polissage mécanique, les surfaces présentent des bosses surement liées à la présence de grains de poudre. Le temps de traitement semble donc un paramètre à modifier afin d'améliorer la qualité de surface.

V.2.2. Etude de la rugosité de surface

Une étude de la rugosité de surface par profilométrie mécanique a été effectuée sur les plaques issues de fabrication additive (Figure 97 et Tableau 44).

L'analyse des profils de surface montre une nette amélioration de l'état de surface lors de l'utilisation de l'électropolissage des échantillons bruts. L'utilisation d'un pré-polissage mécanique permet de diminuer l'amplitude des profils de rugosité, mais cette dernière

augmente après polissage électrolytique. En effet, l'amplitude des profils est de 0,2 µm après pré-polissage mécanique et varie entre 10,8 µm et 38,8 µm après polissage électrolytique avec et sans ultrasons. Cette tendance peut être expliquée par le fait que la structure d'une pièce de fabrication additive comporte des particules de poudre infondues ou faiblement fondues mais également des porosités qui lors de l'attaque anodique peuvent se détacher et ainsi augmenter la rugosité de la surface. Les creux ainsi formés sont alors très compliqués à rattraper puisque le traitement par électropolissage permet d'éliminer prioritairement la micro-rugosité d'un échantillon. Il est possible d'agir sur ces creux, mais le temps de traitement doit alors être augmenté. Pour les pièces brutes électropolies, l'amplitude initiale de 85,4 µm passe à une amplitude finale de 34,6 µm et de 74,2 µm après polissage, avec et sans agitation ultrasonore.

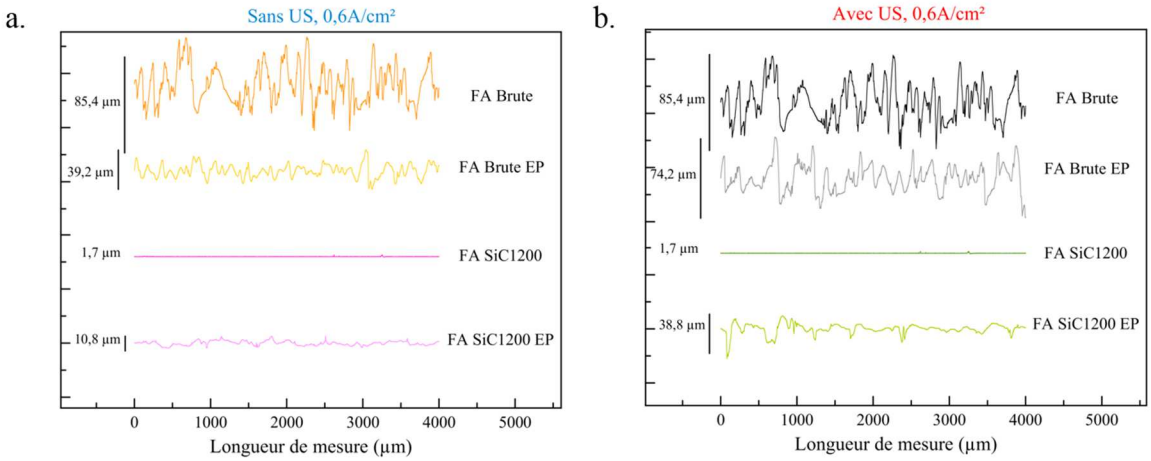


Figure 97 : Évolution des profils de rugosité des plaques de fabrication additive électropolies en milieu acide à 70°C avec et sans ultrasons pour un temps de 10 minutes

Le Tableau 44 montre les valeurs de rugosité associées aux profils précédents. Les tendances observées sur les profils de surface sont confirmées par l'étude des valeurs de rugosité. En effet, le Ra est détérioré après électropolissage lors de l'utilisation d'un pré-polissage. On passe de 0,317 µm avant traitement à 1,785 µm sous conditions silencieuses et 3,947 µm avec ultrasons, soit une augmentation respective 82 % et 92 %. À partir d'une pièce brute, la diminution du Ra est de 63 % pour un polissage sous conditions silencieuses et de 42 % avec ultrasons.

Quelle que soit la rugosité de surface initiale, l'utilisation des ultrasons entraîne une rugosité moyenne entre 1,5 et 2 fois plus grande qu'en l'absence d'agitation ultrasonore. Cette observation est similaire à celle effectuée dans le cas des échantillons de fonderie. L'augmentation peut être attribuée à la formation de nombreuses bulles de cavitation en surface de la plaque, créant la formation de défauts de surface.

Tableau 44 : Paramètres de rugosité des échantillons de fabrication additive après différentes conditions d'électropolissage

Echantillon		Avec / Sans US	Rugosité moyenne Ra (µm ± Ecart-type)	Rugosité moyenne Rq (µm ± Ecart-type)	Rugosité max Rz (µm ± Ecart-type)
FA SiC1200	Plaque A	/	0,317 ± 0,493	0,750 ± 1,209	9,019 ± 13,680
	Plaque B	Sans US	1,785 ± 0,196	2,474 ± 0,425	16,213 ± 5,703
	Plaque C	Avec US	3,947 ± 0,963	5,746 ± 1,434	42,453 ± 14,534
FA brute	Plaque D	/	16,018 ± 2,341	20,026 ± 3,775	107,304 ± 29,778
	Plaque E	Sans US	6,001 ± 1,626	7,766 ± 2,124	42,962 ± 9,197
	Plaque F	Avec US	9,236 ± 0,504	11,777 ± 0,642	64,868 ± 5,618

V.2.3. Bilan de l'électropolissage de pièces issus de fabrication additive sous ultrasons

L'étude de l'électropolissage de plaques de fabrication additive a montré qu'il est possible d'améliorer l'état de surface des pièces en utilisant ce procédé en milieu acide. Néanmoins, dans les conditions testées, la qualité de la surface reste insuffisante pour des applications dans le domaine de l'horlogerie/bijouterie. L'analyse de l'aspect visuel et microscopique couplée à l'analyse rugosimétrique a montré que l'utilisation d'un pré-traitement mécanique permettait de réduire significativement la rugosité globale de la pièce, mais cette dernière après électropolissage reste élevée par rapport à la rugosité intermédiaire. Sans pré-traitement mécanique, même si la rugosité de surface est réduite, la qualité de la surface au niveau de son aspect esthétique ne correspond pas au cahier des charges d'une industrie dans le domaine du luxe.

Comme pour les échantillons de fonderie, l'utilisation de l'agitation ultrasonore (20 kHz à 74,3 W) ne permet pas d'obtenir un aspect de surface dont la qualité correspond au cahier des charges horloger en termes de rugosité et défauts de surface.

Il faut néanmoins souligner le caractère prometteur de l'électropolissage pour l'amélioration de l'état de surface des pièces de fabrication additive, puisqu'une diminution de 63 % de la rugosité a été atteinte dans certaines conditions. Les paramètres utilisés lors de ce travail ayant été fixés en utilisant des plaques issues d'un autre procédé de fabrication (fonderie), une étude concernant l'influence de la densité de courant et du temps de traitement reste à explorer afin d'améliorer la qualité des pièces finales.

VI. Etude de géométries complexes : cas des cavités

Cette partie est consacrée à l'étude du cas de l'électropolissage de pièces de géométries complexes de type « cavités ». Dans le domaine du traitement de surface et plus particulièrement de l'horlogerie/bijouterie, le respect du cahier des charges est essentiel. Ce dernier impose généralement de respecter une épaisseur dissoute uniforme sur l'ensemble des pièces, comme lors d'un dépôt électrolytique. Les carrures de montres peuvent comporter des emplacements pour le sertissage de pierres (perçage appelé mitraillage). C'est pourquoi il est intéressant d'étudier le comportement de cavités lors d'un procédé d'électropolissage. Dans cette optique, des pièces rainurées ont été fabriquées et une étude de la forme des rainures après traitement dans la cellule pilote a été menée.

VI.1. Conditions expérimentales pour l'électropolissage

L'étude a été réalisée dans la cellule pilote présentée dans le paragraphe II de ce chapitre. Le mélange utilisé est toujours préparé à l'aide de 45 % d'acide phosphorique, 35 % d'acide sulfurique et 20 % d'eau. L'ensemble est chauffé à 70°C.

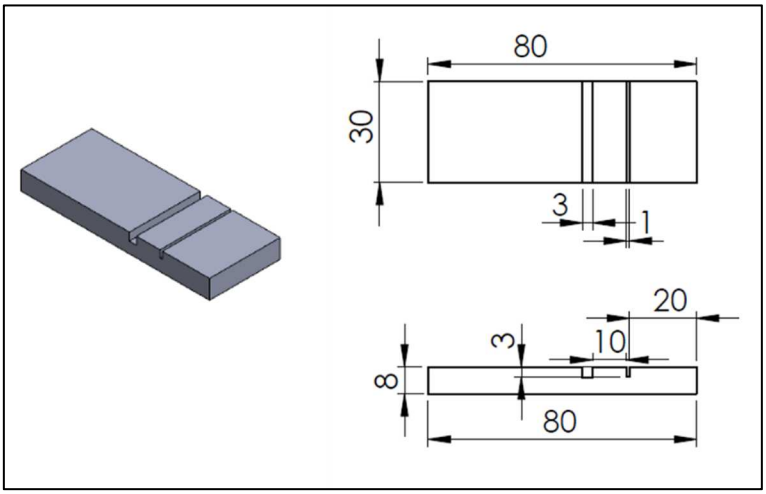


Figure 98 : Plan et cotes des plaques rainurées (en mm)

Les échantillons utilisés pour cette étude se présentent sous la forme de plaques d'acier inoxydable 316L de fonderie dans lesquelles deux rainures ont été créées (Figure 98). Les largeurs des rainures sont respectivement 1 et 3 mm tandis que la profondeur ne varie pas (3 mm). Les rapports largeur/profondeur sont donc respectivement de 1 et de 0,33. Il a été décrit par Lacourcelle [43] qu'un rapport de 0,4 était défavorable et conduisait à une importante disparité des épaisseurs lors d'un dépôt électrolytique dans une cavité. Les caractéristiques des rainures ont donc été choisies de manière à se placer aussi bien dans un cas favorable que dans un cas défavorable. Les plaques sont positionnées face à la cathode et au transducteur, l'axe des rainures étant orienté parallèlement au fond de la cellule (Figure 99).

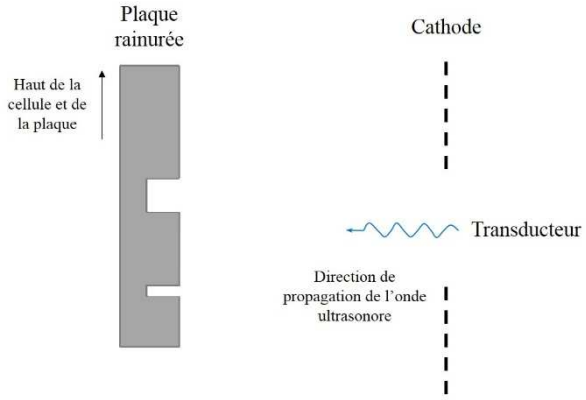


Figure 99 : Schéma représentant le positionnement des plaques rainurées lors de l'électropolissage avec et sans ultrasons

Les conditions opératoires pour chacune des plaques sont présentées dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Conditions expérimentales pour l'électropolissage des plaques d'acier inoxydable 316L rainurées avec et sans ultrasons

Échantillon	Densité de courant (A/cm²)	Courant (A)	Temps (s)	Ultrasons	Masse dissoute (g)	Épaisseur dissoute (µm)	Vitesse de dissolution (µm/min)
Plaque a	0,6	8,59	600	Non	0,7813	55,5	5,5
Plaque b	0,7	9,31	600	Non	0,806	61,6	6,2
Plaque c	0,6	6,67	600	Oui	0,6952	63,6	6,4
Plaque d	0,7	6,9	600	Oui	0,6566	67,7	6,8

VI.2. Influence de l'électropolissage sur la forme des rainures

VI.2.1. Aspect visuel

Les images des plaques rainurées avant et après électropolissage sont présentées dans la Figure 100. Il apparait que la présence de rainures sur la surface perturbe les lignes de courant et donc la réaction de dissolution.

Deux tendances se dégagent en fonction de la valeur de densité de courant et de l'utilisation ou non d'une agitation ultrasonore. Sous conditions silencieuses, le bas de l'échantillon électropoli à 0,6 A/cm² est lisse et brillant alors que les zones proches des rainures sont piquées, indiquant une mauvaise élimination des bulles à la surface de l'échantillon. Cette observation est vérifiée puisque le bord intérieur de la rainure de 3mm présente de nombreuses marques de bulles, et une partie de l'angle vif supérieur en fond de rainure est mat, indiquant la présence d'une bulle qui n'a pas été évacuée pendant le traitement. L'augmentation de la densité de courant, contrairement à ce qui était présagé, permet de diminuer les marques de piqûres et de bulles présentes sur la surface. La plaque b apparaît lisse et brillante même si le fond de la rainure de 3 mm reste très marqué de défauts.

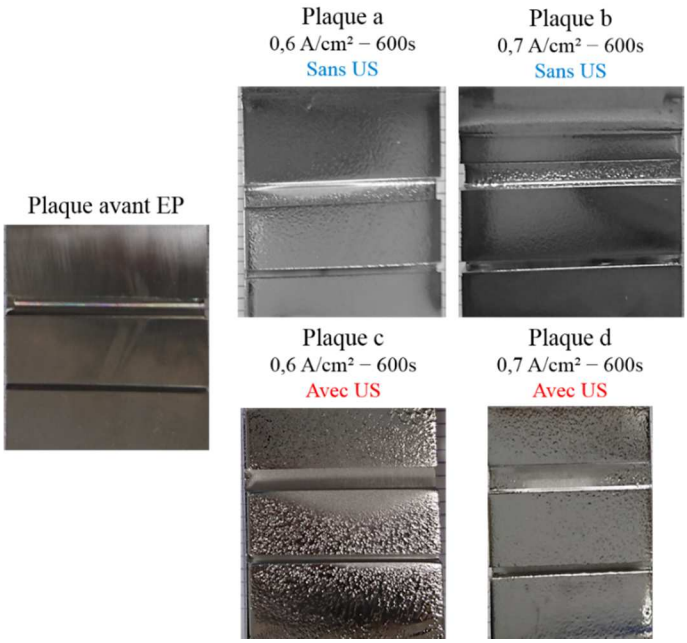


Figure 100 : Plaques rainurées avant et après électropolissage avec et sans ultrasons pour différentes densités de courant

L'utilisation des ultrasons entraîne la formation de nombreuses marques et piqûres et le fond de la rainure de 3 mm de la plaque c est totalement mat. Nous pouvons penser que l'implosion des bulles de cavitation générées par les ultrasons de basse fréquence impactent très violemment la surface. L'augmentation de la densité de courant (plaque d) permet une légère amélioration de l'état de surface puisque les bords de la rainure de 3 mm sont polis. Par ailleurs, la surface présente toujours de nombreuses piqûres.

La vitesse de dissolution est en moyenne de 5,9 µm/min sans agitation ultrasonore, contre 6,6 µm/min avec ultrasons (Tableau 45). Une augmentation de 12 % de la vitesse de dissolution pour les plaques rainurées avec ce type d'agitation est obtenue, cette valeur est comparable à la tendance observée sur les plaques précédemment traitées.

VI.2.2. Analyse des dimensions des rainures

Après polissage électrolytique, les échantillons ont été découpés puis enrobés pour être observés par microscopie optique.

VI.2.2.a. Echantillonnage et enrobage des plaques

Chaque échantillon a été coupé de manière à analyser deux zones distinctes, et un échantillon avant électropolissage a également été enrobé afin de servir de référence (Figure 101).

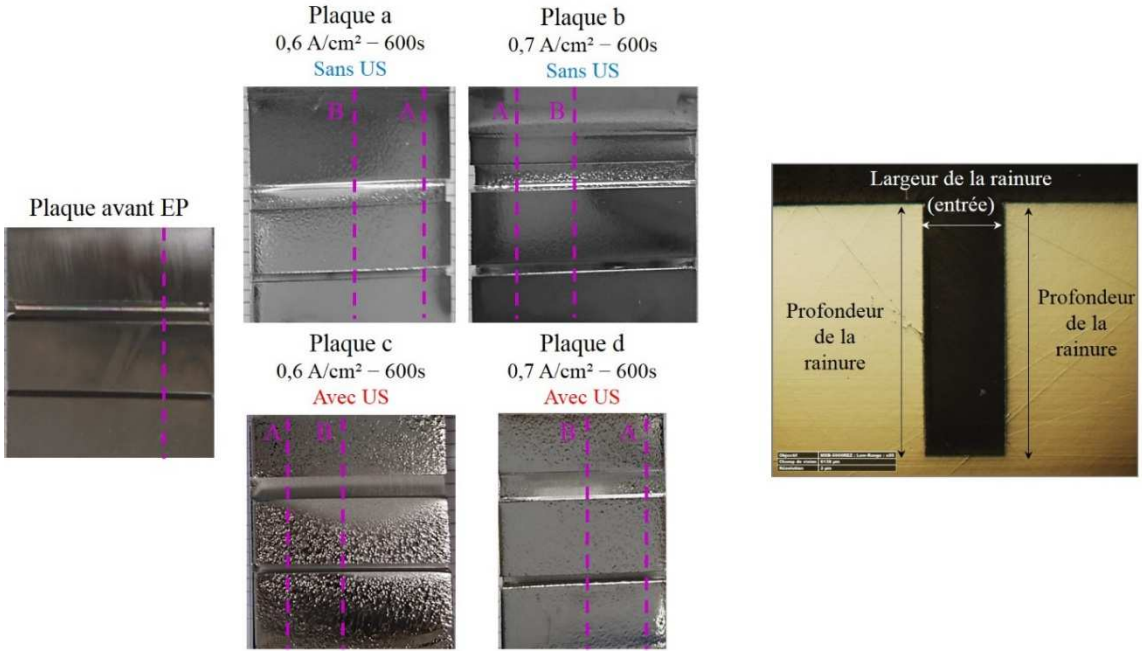


Figure 101 : Emplacement des zones analysées par microscopie optique pour les plaques rainurées électropolies avec et sans ultrasons et description des paramètres mesurés dans les rainures

Une résine époxy (Epofix®) constituée de 25 g de résine mélangée à 3 g de durcisseur a été utilisée. Une unité d'imprégnation sous vide (Struers - Citovac) a été utilisée avec une pression de 0,8 bar et le temps de séchage est de 12 heures.

Tableau 46 : Gamme de polissage des plaques rainurées

Gamme de polissage		
Drap de polissage	Temps de polissage	Vitesse du plateau
Papier abrasif SiC 120	390 s	150 rpm
Papier abrasif SiC 320	120 s	150 rpm
Papier abrasif SiC 600	120 s	150 rpm
Papier abrasif SiC 1200	90 s	150 rpm
Feutre + liquide diamanté 9 µm	60 s	120 rpm
Feutre + liquide diamanté 3 µm	60 s	120 rpm
Feutre + liquide diamanté 1 µm	90 s	120 rpm

Les rainures ainsi enrobées ont été polies avec une polisseuse automatique (Presi® Mecatech 334). La gamme de polissage utilisée est résumée dans le Tableau 46. A la fin de la séquence de polissage, les échantillons présentent un aspect poli-miroir (Figure 102). La mesure de la taille des rainures par microscopie est alors possible en utilisant un microscope optique numérique (HIROX® KH-8700).

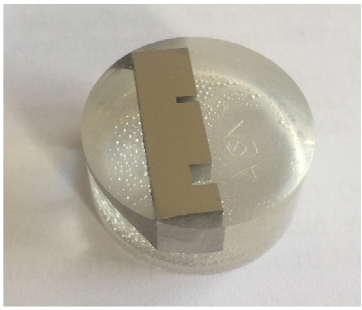


Figure 102 : Coupe métallographique d'une plaque après polissage mécanique

VI.2.2.b. Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les Tableaux 47 et 48 et les Figures 103 et 104.

Tableau 47 : Vue en coupe des rainures électropolies sous conditions silencieuses

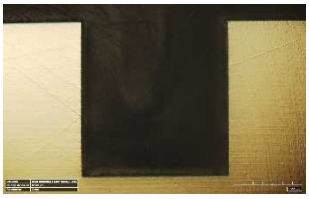
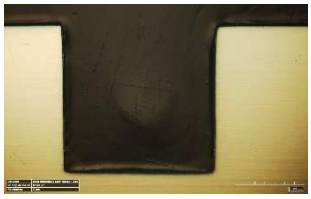
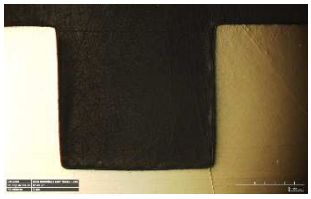
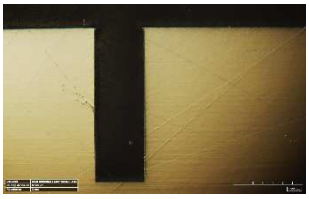
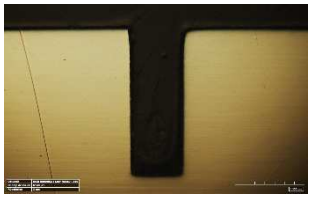
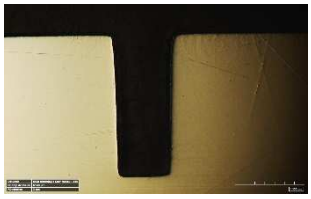
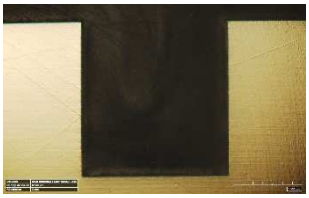
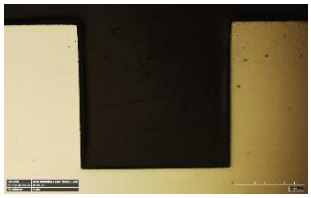
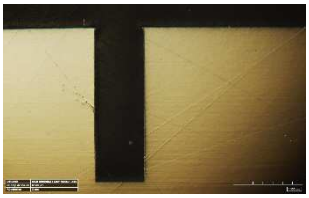
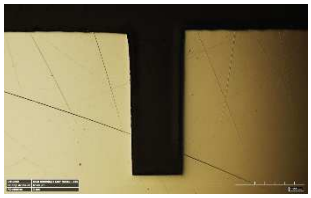
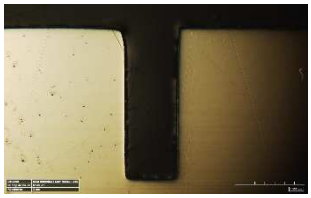
Largeur de la rainure	Référence	Plaque a 0,6 A/cm² - Sans US	Plaque b 0,7 A/cm² - Sans US
3 mm			
1 mm			

Tableau 48 : Vue en coupe des rainures électropolies avec agitation ultrasonore

Largeur de la rainure	Référence	Plaque c 0,6 A/cm² - Avec US	Plaque d 0,7 A/cm² - Avec US
3 mm			
1 mm			

L'analyse des images de microscopie optique (Tableaux 47 et 48) montre que l'électropolissage entraîne un arrondissement des angles des rainures pour toutes les conditions expérimentales. Il est également observé, dans certains cas (par exemple pour la petite rainure traitée avec une densité de courant de 0,6 A/cm² sous ultrasons), que la profondeur de la rainure varie suivant l'emplacement de cette dernière dans la cellule (haut ou bas de la plaque par rapport à l'interface air/électrolyte). Les angles intérieurs des rainures sont également arrondis après traitement.

Des mesures dimensionnelles ont été effectuées en utilisant le microscope optique numérique. Les figures suivantes (Figure 103 et Figure 104) présentent l'évolution des écarts mesurés entre la référence et les différents échantillons traités. Seules les évolutions de la profondeur et de la largeur de la rainure au niveau de l'entrée de cette dernière ont été reportées ici puisque les largeurs mesurées au milieu et en fond de rainures n'ont pas évolué significativement. Ainsi, on peut penser que l'électrolyte n'a pas été renouvelé ou que des bulles ont perturbé le polissage.

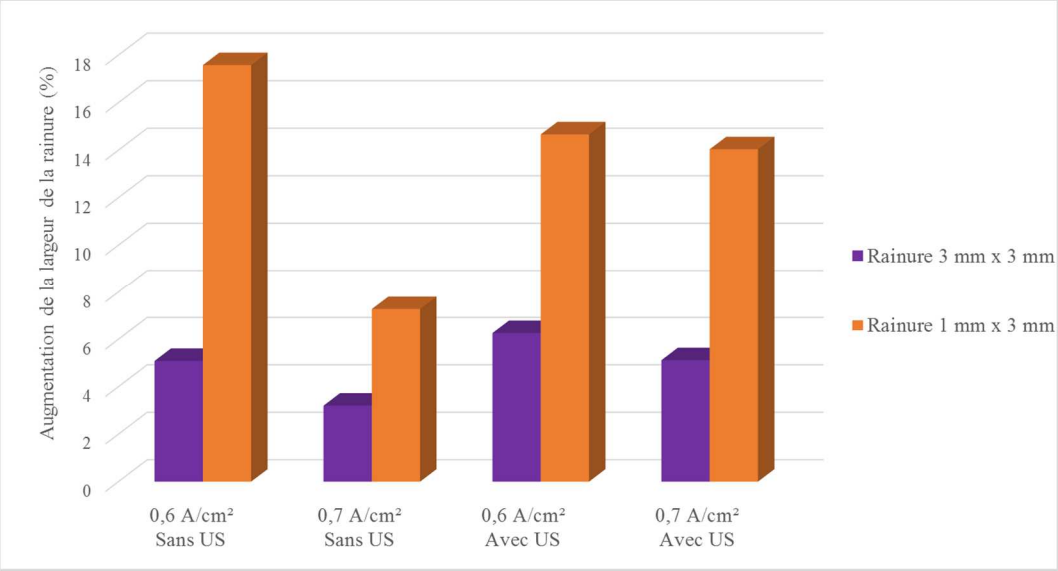


Figure 103 : Évolution des écarts dimensionnels au niveau de la largeur des rainures de 1 x 3 mm et 3 x 3 mm entre la pièce de référence et les pièces électropolies avec et sans agitation ultrasonore pour deux densités de courant

Lorsque la largeur de l'entrée des rainures est mesurée avant et après électropolissage, un élargissement d'un ordre de grandeur identique pour les deux dimensions est observé. Si ces valeurs sont exprimées en pourcentages relatifs, il apparaît que la rainure de largeur 1 mm est plus sensible à ce phénomène. Sous conditions silencieuses, l'élargissement est moindre lorsque la densité de courant augmente, indiquant un probable épaississement de la couche visqueuse. L'emploi d'ultrasons, les largeurs des rainures varient dans des proportions identiques pour les deux densités de courant, indiquant que l'agitation ultrasonore perturbe la couche visqueuse en surface.

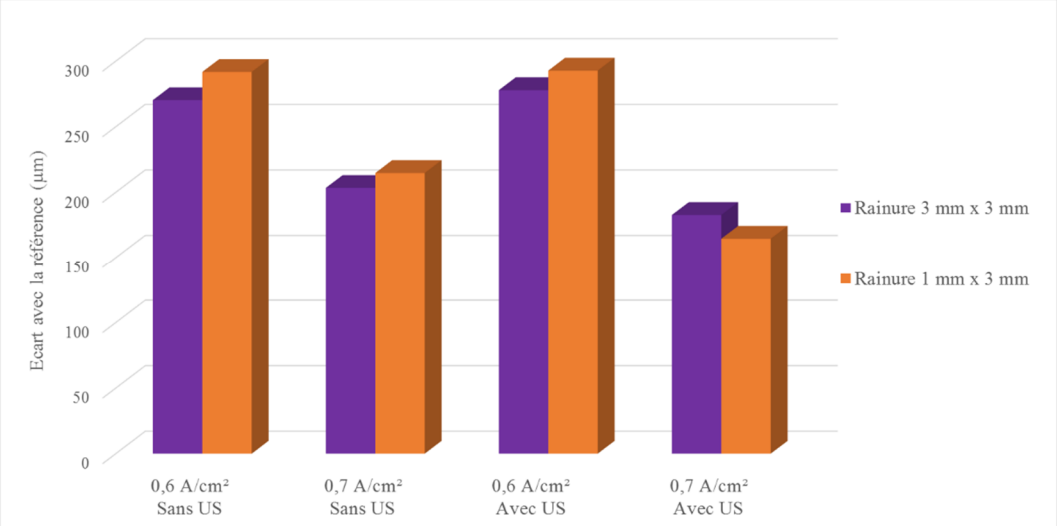


Figure 104 : Évolution des écarts dimensionnels au niveau de la profondeur des rainures de 1 x 3 mm et 3 x 3 mm entre la pièce de référence et les pièces électropolies avec et sans agitation ultrasonore pour deux densités de courant

L'étude de l'évolution de la profondeur des rainures en fonction des conditions d'électropolissage montre que le comportement des rainures de largeur 1 mm ou 3 mm est similaire (Figure 104). Des dissolutions plus importantes sont observées dans le cas de la rainure de 1 mm, dues à la position de celle-ci à l'extrémité de l'éprouvette et donc plus sensible aux effets de bords. Il est surprenant de constater que l'enlèvement de matière est systématiquement moins élevé lorsque la densité de courant croît, alors même que la vitesse de dissolution globale (Tableau 45) reste équivalente. Cette différence accentuée entre le fond de la rainure et la surface à densité de courant plus élevée conforte l'hypothèse d'une couche visqueuse d'épaisseur plus importante, ce qui accentue la différence entre le fond et les bords des rainures. Les ultrasons (20 kHz et 74,3 W) ne parviennent pas à apporter une agitation au fond des accidents géométriques, notamment de par l'importante viscosité du mélange d'acides phosphorique et sulfurique.

L'ensemble de ces mesures confirme donc la dissolution préférentielle des angles vifs par rapport au reste de la surface.

VII. Essais d'électropolissage sur des carrures de montres

Un polissage mécanique, utilisé pour conférer à une pièce horlogère brillance et faible rugosité de surface, est coûteux et utilise des pâtes à polir qui peuvent perturber le traitement ultérieur. En effet, ces substances sont difficiles à éliminer de la surface métallique et peuvent entraîner des manques ou des brûlures lors du post-traitement électrolytique de la pièce. C'est pourquoi, l'un des volets du projet MoMeQa est d'électropolir des carrures de montres en aciers inoxydables 316L destinées à être revêtues d'une couche d'or électrolytique sans cyanures.

VII.1. Conditions expérimentales

Les carrures de montres ont été fournies par la société Péquignet®. Les essais d'électropolissage ont été effectués à partir de carrures sorties d'usinage puis pré-polies mécaniquement (sans pâte à polir) au papier SiC 1200 (Figure 105 a). La surface des carrures est évaluée à environ 30 cm².

Les essais d'électropolissage ont été effectués dans la cellule électrochimique présentée dans le paragraphe II de ce chapitre. Les paramètres expérimentaux ont été choisis à partir des résultats obtenus sur les plaques d'acier inoxydable 316L dans l'unité pilote. L'électrolyte utilisé est le mélange d'acides phosphorique et sulfurique à 70°C, la densité de travail est maintenue à 0,6 A/cm² (soit une intensité de 18 A), et le temps de traitement est fixé à 2 minutes afin de limiter l'enlèvement de matière. L'agitation utilisée est celle induite uniquement par la pompe.

VII.2. Aspect des carrures après électropolissage en milieu acide

Suite à l'électropolissage, les carrures ont été caractérisées visuellement et par microscopie électronique à balayage, puisque la géométrie particulière des pièces rend difficile l'utilisation d'autres techniques. Enfin, la dernière étape a été de recouvrir les carrures électropolies d'un dépôt d'or électrolytique sans cyanures.

La Figure 105 présente l'aspect visuel des carrures avant et après électropolissage en milieu acide et sous conditions silencieuses. Des stries et rayures sont observées sur la pièce avant polissage, et l'aspect de cette dernière est plutôt mat. Après polissage électrolytique, la pièce est brillante et lisse : visuellement, les marques de polissage ont été éliminées.

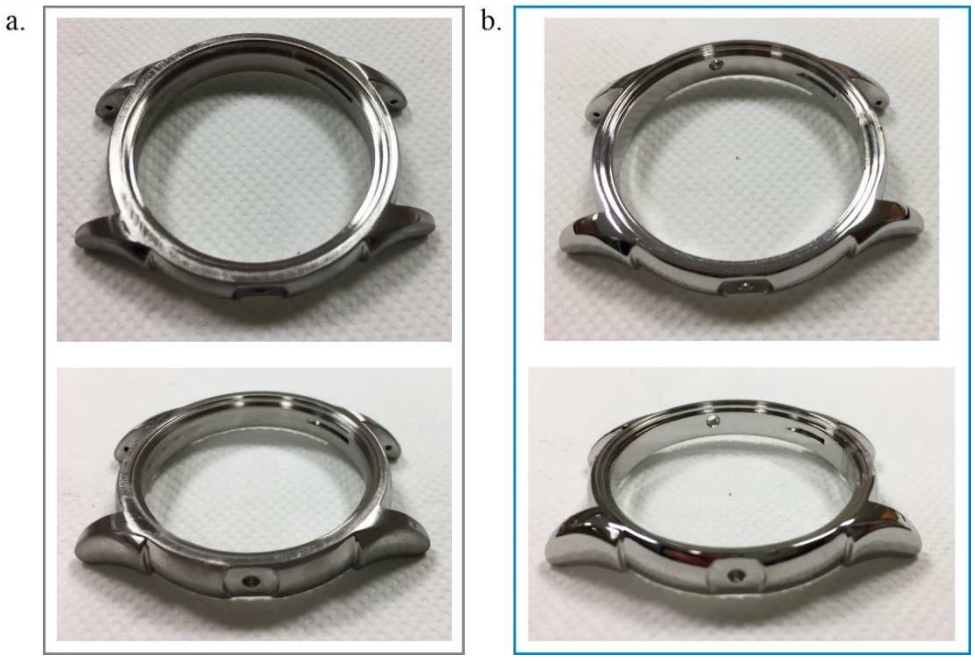


Figure 105 : Carrures avant (a) et après (b) électropolissage en milieu acide phospho-sulfurique à 70°C pendant 2 minutes à 0,6 A/cm²

Pour approfondir les observations précédentes, la carrure électropolie a été analysée par MEB (Figure 106). Ces images confirment les résultats précédents puisque la microstructure de l'acier inoxydable est révélée, notamment lorsque les électrons rétrodiffusés sont utilisés (Figure 106 b). Par ailleurs, de fines rayures sont observées au niveau microscopique. Le temps d'électropolissage pourrait donc être augmenté afin d'obtenir un enlèvement de matière plus important et ainsi gommer les marques du polissage mécanique.

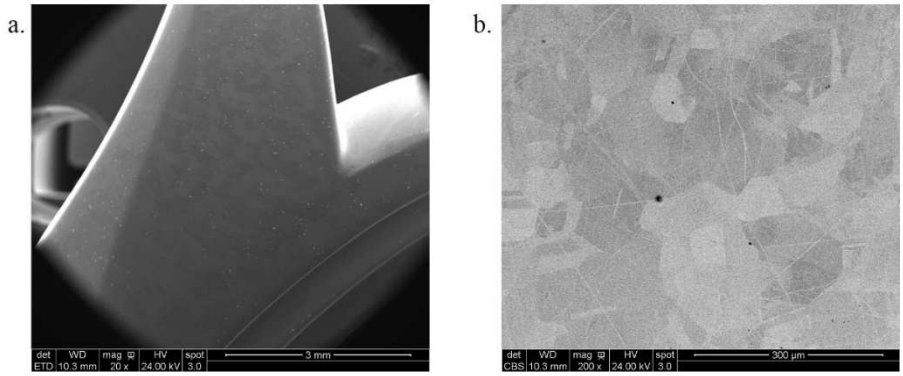


Figure 106 : Images MEB de la carrure électropolie à 0,6 A/cm² pendant 2 minutes : (a) grossissement x 20 en électrons secondaires et (b) grossissement x 200 en électrons rétrodiffusés

Figure 107 : Carrure de montre d'acier inoxydable 316L électropolie en milieu acide puis recouverte d'un revêtement électrolytique d'or

Enfin, une carrure d'acier inoxydable 316L a été recouverte d'un revêtement d'or électrolytique après polissage : aucuns manques, ni brûlures n'ont été observées sur le revêtement. L'effet positif de l'électropolissage a donc été observé pour ce type de pièces par rapport à un polissage mécanique, où ces défauts ont été presque systématiquement observés lors de nos essais.

Ces travaux ont permis de répondre au cahier des charges fixés dans le projet MoMeQa, puisque l'électropolissage permet d'améliorer l'aspect de surface au niveau visuel et qu'il facilite les traitements de galvanoplastie ultérieurs (tels que les revêtements). Néanmoins, il faut noter que le traitement de polissage a été réalisé dans une cuve de volume réduit, pour un traitement unitaire, et que seul l'aspect visuel a été étudié. Un passage à une échelle industrielle nécessite une étude approfondie afin de déterminer les conditions opératoires optimales : paramètres opératoires, dimensions des cuves, formes et tailles des bouclards, tailles et positionnement des électrodes, mode de circulation de l'électrolyte, temps d'électropolissage.

VIII. Conclusion sur les essais dans l'unité pilote

L'étude précédente a concerné l'influence des conditions hydrodynamiques lors de l'électropolissage d'aciers inoxydables 316 L en milieu acide et dans une cellule pilote. Un intérêt particulier a été apporté à l'utilisation d'une agitation ultrasonore basse fréquence (20 kHz) pour un positionnement face à face de la surface à traiter et du transducteur.

La première partie du chapitre a traité de l'impact du changement d'échelle en se plaçant dans une cuve de volume supérieur qu'à celui utilisé en laboratoire et en employant des substrats de plus grandes dimensions. Les courbes électrochimiques obtenues dans ces conditions présentent les mêmes évolutions que lors de l'étude laboratoire, notamment la présence d'un palier de diffusion. L'utilisation d'une agitation ultrasonore a conduit globalement à la dégradation de la qualité de la surface finale de par la présence de nombreux défauts de surfaces (piqûres, marques de bulles, stries …) probablement liés au phénomène de cavitation. Cependant, une qualité de surface équivalente à celle obtenue avec agitation mécanique est observée pour certaines conditions expérimentales (20 kHz avec une puissance de 74,3 W à 0,6 A/cm² pendant 300 s ou 0,7 A/cm² pendant 600 s). Les éprouvettes issues de fabrication additive qui présentent une rugosité de départ très élevée (16 µm) se montrent difficiles à polir, même si une diminution de 63 % de la rugosité est observée. Là encore, les ultrasons ne montrent pas d'effets positifs.

Enfin, une partie a été consacrée à l'étude de l'uniformité de la dissolution anodique pour des géométries complexes de type « cavités ». L'approvisionnement en espèces électroactives à l'intérieur des rainures reste compliqué malgré l'utilisation d'une agitation ultrasonore et les nombreuses bulles générées par ce mode d'agitation perturbent le passage du courant. Le rapport largeur/profondeur a un impact significatif sur la dissolution anodique puisque la diminution de ce dernier rend la cavité inapte au traitement, même sans ultrasons.

Pour finir, des essais prometteurs de polissage ont été réalisés avec succès sur des carrures de montres (sans agitation ultrasonore), permettant d'envisager l'utilisation de ce type de traitement dans l'industrie horlogère.

Références bibliographiques

[1] R. Guigon, J.-J. Chaillout, G. Despesse, T. Jager, Récupération de l'énergie des gouttes de pluie pour l'alimentation de microsystèmes autonomes, Tech. Ing. IN100-2 (2009).

[2] L. Hallez, Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à la sonochimie : application à l'irradiation de polymères, Thèse - Université de Franche-Comté, 2009.

[3] R. Viennet, V. Ligier, J.Y. Hihn, D. Bereziat, P. Nika, M.L. Doche, Visualisation and electrochemical determination of the actives zones in an ultrasonic reactor using 20 and 500 kHz frequencies, Ultrason. Sonochem. 11 (2004) 125–129.

[4] J.P. Dear, J.E. Field, A study of the collapse of arrays of cavities, J. Fluid Mech. 190 (1988) 409–425.

[5] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara III, M.M. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Phys. Eng. Sci. 357 (1999).

[6] P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions., Environ. Health Perspect. 64 (1985) 233–252.

[7] J.P. Lorimer, T.J. Mason, Sonochemistry. Part 1-The physical aspects, Chem. Soc. Rev. 16 (1987) 239–274.

[8] J.L. Luche, Developments of the new 'experimental theory' of sonochemistry initiated in Grenoble, Ultrasonics. 30 (1992) 156–162.

[9] H. Xu, N.G. Glumac, K.S. Suslick, Temperature inhomogeneity during multibubble sonoluminescence, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 1079–1082.

[10] D.J. Flannigan, K.S. Suslick, Molecular and atomic emission during single-bubble cavitation in concentrated sulfuric acid, Acoust. Res. Lett. Online. 6 (2005) 157–161.

[11] N. Moriguchi, The effect of supersonic waves on chemical phenomena, (III). The effect on the concentration polarization, J Chem Soc Jpn. 55 (1934) 749–750.

[12] C.T. Walker, R. Walker, Effect of ultrasonic agitation on some properties of electrodeposits, Electrodepos. Surf. Treat. 1 (1973) 457–469.

[13] F. Touyeras, J.Y. Hihn, X. Bourgoin, B. Jacques, L. Hallez, V. Branger, Effects of ultrasonic irradiation on the properties of coatings obtained by electroless plating and electro plating, Ultrasonics Sonochemistry. 12 (2005) 13–19.

[14] A. Nevers, L. Hallez, F. Touyeras, J.-Y. Hihn, Effect of ultrasound on silver electrodeposition: Crystalline structure modification, SI ESS-15 2016 Istanb. 40 (2018).

[15] A. Nevers, Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines, Thèse - Université de Bourgogne-Franche Comté (2017).

[16] B. Lakard, L. Ploux, K. Anselme, F. Lallemand, S. Lakard, M. Nardin, J.Y. Hihn, Effect of ultrasounds on the electrochemical synthesis of polypyrrole, application to the adhesion and growth of biological cells, Bioelectrochemistry. 75 (2009) 148–157.

[17] A. Et Taouil, F. Lallemand, J.Y. Hihn, V. Blondeau-Patissier, Electrosynthesis and characterization of conducting polypyrrole elaborated under high frequency ultrasound irradiation, Eur. Soc. Sonochemistry ESS12. 18 (2011) 907–910.

[18] A. Et Taouil, F. Lallemand, L. Hallez, J.-Y. Hihn, Electropolymerization of pyrrole on oxidizable metal under high frequency ultrasound irradiation. Application of focused beam to a selective masking technique, Electrochimica Acta. 55 (2010) 9137–9145.

[19] M. Mourad Mahmoud, Application de solvants eutectiques à basse température pour la valorisation du cuivre par sonoelectrochimie, Thèse - Université de Franche-Comté, 2014.

[20] M.-L. Doche, A. Mandroyan, M. Mourad-Mahmoud, V. Moutarlier, J.-Y. Hihn, An ultrasonic-assisted process for copper recovery in a des solvent: Leaching and re-deposition, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 121 (2017) 90–96.

[21] A. Mandroyan, M. Mourad-Mahmoud, M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, Effects of ultrasound and temperature on copper electro reduction in Deep Eutectic Solvents (DES), AOSS 2013. 21 (2014) 2010–2019.

[22] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, Sonoelectrochemical processes: A review, Electroanalysis. 9 (1997) 509–522.

[23] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.J. Walton, Sonoelectrochemistry, Ultrasonics. 28 (1990) 333–337.

[24] A. Mandroyan, M.L. Doche, J.Y. Hihn, R. Viennet, Y. Bailly, L. Simonin, Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sono-reactor working at two low frequencies (20 and 40kHz). Part II: Mapping flow velocities by particle image velocimetry (PIV), Ultrason. Sonochem. 16 (2009) 97–104.

[25] A. Mandroyan, R. Viennet, Y. Bailly, M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sonoreactor working at two low frequencies (20 and 40kHz). Part I: Active zone visualization by laser tomography, Ultrason. Sonochem. 16 (2009) 88–96.

[26] A. Mandroyan, J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, J.-M. Pothier, A predictive model obtained by identification for the ultrasonic "equivalent" flow velocity at surface vicinity, Sonochemistry Scale Ind. Dev. 17 (2010) 965–977.

[27] J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, A. Mandroyan, L. Hallez, B.G. Pollet, Respective contribution of cavitation and convective flow to local stirring in sonoreactors, Eur. Soc. Sonochemistry ESS12. 18 (2011) 881–887.

[28] B. Pollet, J.P. Lorimer, S.S. Phull, J.Y. Hihn, Sonoelectrochemical recovery of silver from photographic processing solutions, Ultrason. Sonochem. 7 (2000) 69–76.

[29] B.G. Pollet, T.J. Mason, J.P. Lorimer, J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, The effect of ultrasound upon the electrode kinetic parameters of the Fe(CN)63-/ Fe(CN)64- redox couple, Usound4 – Fourth Conference on Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing, Besançon, France, 2003.

[30] B. Pollet, J.P. Lorimer, J.-Y. Hihn, F. Touyeras, T.J. Mason, D.J. Walton, Electrochemical study of silver thiosulphate reduction in the absence and presence of ultrasound, Ninth Conf. Eur. Soc. Sonochemistry. 12 (2005) 7–11.

[31] A. Mandroyan, Caractérisation de l'hydrodynamique et de la cavitation dans un réacteur utilisé pour la sonoélectrochimie, Thèse - Université de Franche-Comté, Besançon, (2006).

[32] M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, A. Mandroyan, R. Viennet, F. Touyeras, Influence of ultrasound power and frequency upon corrosion kinetics of zinc in saline media, Ultrason. Sonochem. 10 (2003) 357–362.

[33] S.-J. Lee, J.-J. Lai, Evaluation of Electrode Agitation Effects on Electropolishing Process, ASME 2004 Int. Mech. Eng. Congr. Expo., American Society of Mechanical Engineers, (2004) 673–678.

[34] S. Tietze, M. Reißenweber, J. Schlemmer, G. Lindner, Investigation of the Surface Condition of an Electrode after Electropolishing under the Influence of Surface Acoustic Waves, Proc. 2015 ICU Int. Congr. Ultrason. Metz Fr. 70 (2015) 1039–1042.

[35] E.N. Harvey, Sonoluminescence and Sonic Chemiluminescence, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 2392–2398.

[36] H.N. McMurray, B.P. Wilson, Mechanistic and Spatial Study of Ultrasonically Induced Luminol Chemiluminescence, J. Phys. Chem. A. 103 (1999) 3955–3962.

[37] L. Johansson, T. Singh, T. Leong, R. Mawson, S. McArthur, R. Manasseh, P. Juliano, Cavitation and non-cavitation regime for large-scale ultrasonic standing wave particle separation systems–In situ gentle cavitation threshold determination and free radical related oxidation, Ultrason. Sonochem. 28 (2016) 346–356.

[38] T.J. Tiong, D.K.L. Liew, R.C. Gondipon, R.W. Wong, Y.L. Loo, M.S.T. Lok, S. Manickam, Identification of active sonochemical zones in a triple frequency ultrasonic reactor via physical and chemical characterization techniques, 2nd Asia-Ocean. Sonochemical Soc. Conf. 35 (2017) 569–576.

[39] Y. Son, Simple design strategy for bath-type high-frequency sonoreactors, Chem. Eng. J. 328 (2017) 654–664.

[40] C. Campos-Pozuelo, C. Granger, C. Vanhille, A. Moussatov, B. Dubus, Experimental and theoretical investigation of the mean acoustic pressure in the cavitation field, Ultrason. Sonochem. 12 (2005) 79–84.

[41] R. Mettin, S. Luther, C.-D. Ohl, W. Lauterborn, Acoustic cavitation structures and simulations by a particle model, Ultrason. Sonochem. 6 (1999) 25–29.

[42] E.L. Cooper, L.A. Coury, Mass Transport in Sonovoltammetry with Evidence of Hydrodynamic Modulation from Ultrasound, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1994–1999.

[43] L. Lacourcelle, Traité de galvanotechnique, Galva-Conseils édition, (1996).

Chapitre V. Apport des solvants eutectiques (DESs) pour l'électropolissage d'aciers inoxydables 316L

Chapitre V.Apport des solvants eutectiques (DESs) pour l'électropolissage d'aciers inoxydables 316L

Ce chapitre est consacré à l'utilisation de solvants eutectiques (DES) pour l'électropolissage d'aciers inoxydables 316L issus des deux procédés de fabrication présentés précédemment : la fonderie et la fabrication additive. Dans une première partie, une présentation générale des solvants eutectiques, leurs propriétés physico-chimiques ainsi qu'un état de l'art des connaissances concernant l'utilisation de ces derniers seront proposés. La faisabilité du procédé et le comportement électrochimique des deux matériaux en milieu DES seront caractérisés lors d'une étude électrochimique. Ensuite, l'influence du potentiel de traitement sur la morphologie, la structure, la rugosité et la résistance à la corrosion sera étudiée et comparée aux résultats obtenus en milieu acide. Pour clore le chapitre, l'évolution de la surface électropolie au cours du temps sera étudiée par microscopie à force atomique « in-situ » en milieu liquide.

I. Les solvants eutectiques à basse température

I.1. Historique

Au cours des 30 dernières années, les préoccupations liées au respect de l'environnement se sont traduites par une pression réglementaire accrue, conduisant à la recherche de nouvelles solutions. L'un des grands principes de la « chimie verte » est l'utilisation de solvants propres, non toxiques et biodégradables. Dans le domaine de la galvanoplastie, cela se traduit par l'élimination de substances toxiques telles que le chrome VI et la recherche d'électrolytes alternatifs aux électrolytes aqueux concentrés en acide. C'est dans ce cadre que se sont développés les liquides ioniques. Aussi appelés RTILs (Room Temperature Ionic Liquids), ce sont des sels fondus, composés d'un cation organique et d'un anion inorganique ou organique de taille dissymétrique, ce qui leur donne la particularité d'être liquides à température ambiante.

Les liquides ioniques sont généralement définis comme des mélanges de sels ayant une température de fusion inférieure à 100°C. Initialement développés pour leurs propriétés électrochimiques, ces milieux sont également utilisés comme solvants de réaction. Ils permettent de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques, et possèdent de nombreuses propriétés physico-chimiques qui en font des milieux réactionnels très intéressants pour la chimie verte. Nous pouvons citer entre autres leur bonne stabilité thermique, leur faible tension de vapeur, leur bonne conductivité électrique, leur haute conductivité thermique ou encore leur large plage de température d'utilisation à l'état liquide.

Bien que le nombre de publications concernant les liquides ioniques soit très conséquent, ce type de solvant n'est pas nouveau. En effet, le premier liquide ionique (nitrate d'éthylammonium : $[C_2H_5NH_3]^+$ $[NO_3]^-$) a été synthétisé par Paul Walden en 1914 [1]. Les recherches se sont d'abord orientées vers les chloroaluminates (chlorures alcalins et chlorure

d'aluminium), puis vers les mélanges de chlorure d'aluminium avec un halogénure d'éthylpyridinium [2]. En 1963, l'US Air Force lance un projet ayant pour but de remplacer les mélanges eutectiques LiCl/KCl (sels fondus à haute température) contenus dans les batteries thermiques. Le cation pyridiunium étant trop facilement réductible, de nouveaux liquides ioniques sont mis au point : les « clathrates liquides » découverts et développés par J. Atwood et son équipe [3], ils trouvèrent leur principale utilisation pour l'extraction du pétrole de schistes bitumeux. Toujours dans le cadre du projet lancé par l'US Air Force, Wilkes propose en 1982 d'utiliser un mélange de chlorure d'aluminium et de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($[AlCl_4]^-\cdot[Emim]^+$) pour remplacer l'électrolyte des batteries, mais également comme solvant ou catalyseur [4]. Cependant, malgré le remplacement du cation pyridinium par le cation imidazolium, les liquides ioniques ainsi obtenus restent très sensibles à la teneur en eau et ont tendance à s'hydrolyser.

A partir des année 90 [5,6], les recherches s'orientent vers une seconde génération de liquides ioniques qui résistent mieux à l'hydrolyse et dont l'utilisation ne nécessite pas de travailler en « boîte à gants ». Ainsi, en 1992 Wilkes et Zaworotko [7] ont décrit la synthèse des liquides ioniques stables à l'eau et à l'air basés sur le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium $[Emim]^+$ avec les anions suivants : nitrates $[NO_3]^-$, nitrites $[NO_2]^-$, tétrafluoroborates $[BF_4]^-$, acétates $[MeCOO]^-$, sulfates $[SO_4]^{2-}$ et hexafluorophosphates $[PF_6]^-$. Par la suite de nombreux autres liquides ioniques seront synthétisés en faisant varier la taille des anions [8,9].

Actuellement, il existe une grande variété de liquides ioniques basés sur la combinaison de cations de nature et de forme différentes (pyrrolidinium, sulfonium, picolinium, triazolium, pyrazolium, guanidinium, isoquinolinium, …) et de différents anions (sulfonates, acétates, carboxylates, nitrates, thiocyanates…). Selon Seddon [10], il est possible de synthétiser 10^{18} liquides ioniques différents dont les propriétés physico-chimiques peuvent être modifiées en fonction des constituants utilisés. Ce sont donc des solvants modulables retrouvés dans de nombreuses applications en chimie analytique [11–13], en catalyse organique et organométallique [14–16], ou en électrochimie [17–21]. L'utilisation des liquides ioniques à l'échelle industrielle reste toutefois limitée en raison de leur coût encore prohibitif, liée à leur synthèse qui nécessite généralement l'utilisation d'une grande quantité de sels et de solvants afin d'obtenir le contre-anion désiré, et de leur caractère hygroscopique qui nécessite de travailler sous atmosphère contrôlée.

Depuis les années 2000, une nouvelle classe de liquides ioniques est apparue, moins chère et plus simple d'utilisation. Il s'agit des solvants eutectiques (Deep Eutectic Solvents DESs), qui sont simplement obtenus en mélangeant deux composés dont le diagramme binaire présente une composition eutectique avec un point de fusion plus faible. Généralement, le point de fusion du mélange est très inférieur à 100°C. En 2001, Abbott et son équipe [22] élaborent les premiers DESs, obtenus à partir d'ammonium quaternaire et de chlorure de zinc. Le premier mélange portant réellement le nom de DES est celui synthétisé à partir de chlorure de choline (ChCl) et de $ZnCl_2$ et dont la température de fusion est de 25°C. Par la suite, de nombreux autres DESs

seront synthétisés, la plupart étant basés sur des mélanges associant le chlorure de choline ($HOC_2H_4N^+(CH_3)_3.Cl^-$) à des donneurs d'hydrogène tels que l'urée, les acides carboxyliques ou les alcools [23].

A l'instar des liquides ioniques, les DESs sont modulables et peuvent être adaptés à chaque nouvelle application en modifiant le complexant ou les composés organiques [24]. De nombreuses références rendent compte de l'utilité de ces solvants aussi bien dans le domaine de la recherche que pour de potentielles applications industrielles.

I.1.1. Définition

En 2007, Abbott et son équipe propose une nomenclature générale pour définir les DESs selon la formule suivante : $R_1R_2R_3R_4N^+X^-.zY$ [25].

- Avec :
- $R_1R_2R_3R_4N^+ = [Cat]^+$ qui représente le cation du liquide ionique (souvent un ammonium)
- X^- est l'anion halogénure du DES qui est généralement Cl^-,
- zY est un acide de Lewis ou de Bronsted, il peut être un donneur d'hydrogène (HBD) ou un sel métallique et il est dans certains cas complexé par l'anion X du liquide. z est le nombre de molécules de Y.

Selon cette nomenclature, les 3 catégories suivantes de DESs, sont définies en fonction de la nature de Y.

Eutectique de type I : $Y = MCl_x$, M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga

Eutectique de type II : $Y = MCl_x \cdot yH2O$, M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe

Eutectique de type III : $Y = RZ$ où $Z = –CONH_2$, –COOH, –OH

Les DESs principalement synthétisés et utilisés, notamment lors de cette étude, sont basés sur des mélanges de sels d'ammonium quaternaires associés à des donneurs d'hydrogène tels que des amines, des acides carboxyliques ou des alcools. La Figure 108 présente les différents types de sels pouvant être combinés avec divers de donneurs de liaisons hydrogène (HBD) afin de synthétiser un DES.

Ces solvants offrent des avantages certains par rapport aux liquides ioniques organiques : leur coût est faible, leur fabrication est simple (il suffit de mélanger les deux constituants à chaud), leur utilisation est facilitée puisqu'ils sont stables à l'eau et à l'air, et ce tout en conservant propriétés physico-chimiques comparables aux liquides ioniques synthétisés à partir du cation imidazolium. De plus, ils s'avèrent non-volatils, non-inflammables et biodégradables. Ils remplissent ainsi le cahier des charges de la chimie verte. C'est en particulier le cas pour les DES élaborés à partir de chlorure de choline ($HOC_2H_4N^+(CH_3)_3.Cl^-$), qui fait partie du groupe de la vitamine B (vitamine B4). Cette substance est notamment utilisée comme complément alimentaire dans l'alimentation animale.

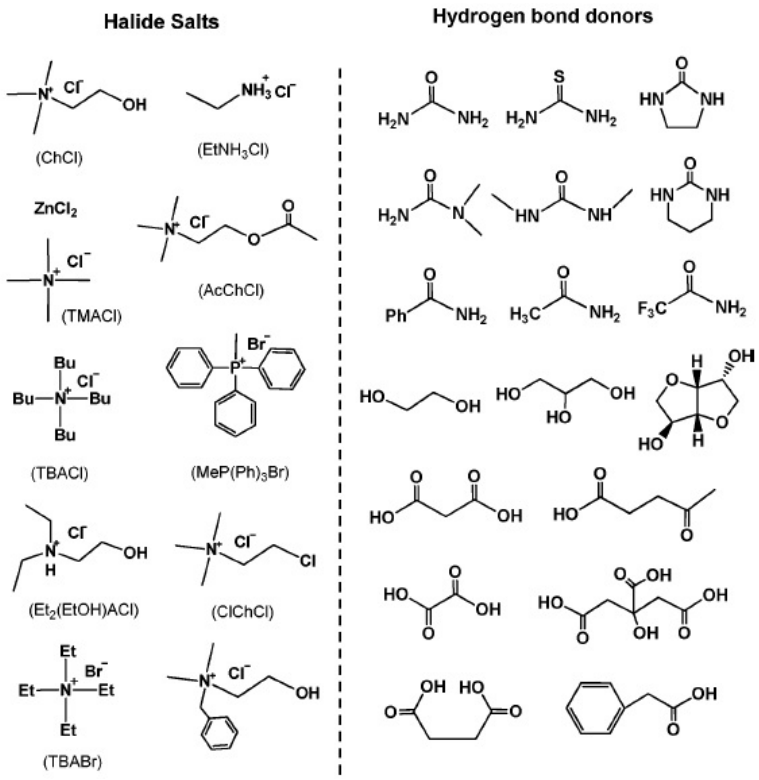


Figure 108 : Principaux sels ioniques et donneurs d'hydrogène utilisés pour la synthèse de DESs [23]

I.2. Propriétés des solvants eutectiques

En fonction de l'application, les DESs peuvent être adaptés afin de leur conférer des spécificités en termes de température de fusion, de viscosité ou de conductivité. En effet, le fait de modifier la nature ou la structure de l'acide de Lewis (Y) du DES peut contribuer à d'importants changements au niveau des propriétés. Il est donc difficile de généraliser les tendances observées à l'ensemble d'une même famille de DES. La littérature mentionne de nombreux articles concernant les méthodes de caractérisation ainsi que les propriétés physico-chimiques de ces solvants. Nous nous intéresserons ici uniquement aux propriétés pouvant avoir une influence sur le choix d'un électrolyte pour l'électropolissage.

I.2.1. Température de fusion

Il a été mentionné précédemment que les DESs sont des mélanges (cation organique et anion halogénure + HBD) qui forment un eutectique avec une température de fusion généralement inférieure à 100°C. Par exemple, le mélange chlorure de choline – urée préparé avec un ratio molaire de 1:2 présente une température de fusion de 12°C, contre respectivement 302°C pour le chlorure de choline seul et 133°C pour l'urée. Les composés inorganiques (à base d'anions hydroxydes, carbonates, nitrates, fluorures, chlorures) possèdent des températures de fusion importantes (proches de 800°C) de par les forces électrostatiques qui existent entre les ions. Pour les solvants eutectiques, les interactions de type Van der Waals, liaisons hydrogènes et les interactions π-π entre le cation et l'anion sont à l'origine des basses températures de fusion observées.

Il n'existe pas de règle permettant de prédire la température de fusion d'un solvant eutectique à partir de sa structure, même si une corrélation entre la taille des ions et la baisse du point de fusion est parfois mise en évidence. En effet l'augmentation du rayon ionique et donc de la distance entre les ions s'accompagne d'une diminution des interactions électrostatiques et de la densité de charges. Les travaux d'Abbott *et al.* [26], consacrés à l'influence de l'anion sur le mélange consitué d'un sel de choline et du même donneur d'hydrogène (l'urée) tendent à montrer que cette remarque n'était pas toujours vraie. En effet une température de fusion plus élevée est obtenue en utilisant du tétrafluoroborate ($[BF4]^-$) plutôt que des anions halogénures (Cl^- ou F^-) de plus petite taille. Le rapport molaire entre le sel et le donneur de liaisons hydrogènes est aussi un facteur qui diminue la température de fusion. Le mélange molaire 1:1 ChCl-Urée présente une température de fusion d'environ 50°C contre seulement 12°C pour la composition 1:2 [26,27].

I.2.2. Masse volumique

Les masses volumiques des DESs oscillent généralement entre 1 et 1,34 g/cm^3 à 25°C [28–31], et varient de 10 et 20 % en fonction du donneur d'hydrogène. Notons que la masse volumique du DES est légèrement inférieure à celle du donneur d'hydrogène pris individuellement (1,25 g/cm^3 pour le mélange chlorure de choline et urée contre 1,32 g/cm^3 pour l'urée seule).

Lorsque la chaîne alkyle du cation augmente, la masse volumique du DES diminue [23]. Dans le cas du mélange ChCl-éthylène glycol, la masse volumique est de 1,12 g/cm^3 contre 1,10 g/cm^3 pour le mélange chlorure de N,N-diéthylenéthanol ammonium ($Et_2(EtOH)NCl$) - éthylène glycol.

L'augmentation de la proportion du sel par rapport à celle du donneur d'hydrogène entraîne également une diminution de la masse volumique du DES. La Figure 109 présente les résultats obtenus par Abbott *et al.* [32] pour le mélange ChCl-glycérol.

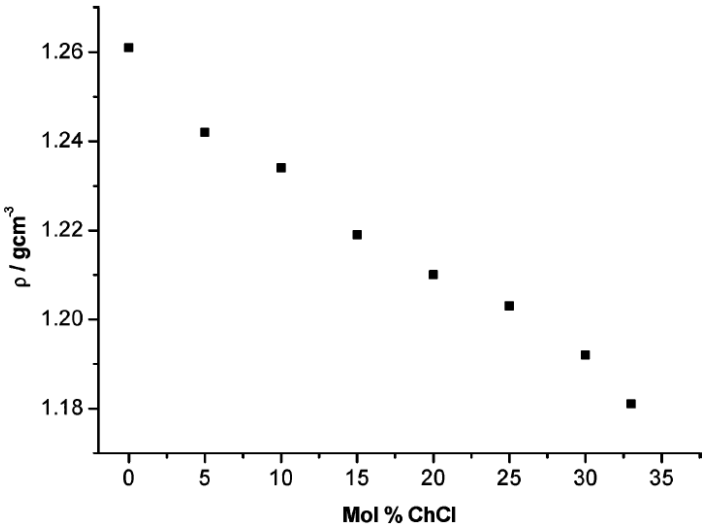


Figure 109 :Densité du DES ChCl-glycérol en fonction de la composition en ChCl d'après [32]

I.2.3. Viscosité

Comme pour les liquides ioniques, la viscosité des DESs est très élevée notamment à température ambiante. Des valeurs entre 50 et 500 mPa.s à 25°C [28–30,33], généralement 100 fois supérieures à celle de l'eau à la même température.

Cette propriété des DESs limite leur utilisation comme électrolyte puisqu'une viscosité élevée s'oppose au phénomène de transfert de matière à l'électrode et ralentit ainsi la cinétique de réaction. En effet, le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive est inversement proportionnel à la viscosité dynamique du solvant comme exprimé par la relation de Stokes-Einstein, ici dans l'hypothèse d'un ion sphérique :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r_S \eta} \qquad \textit{Eq. 18}$$

D : coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

r_S : rayon de Stokes-Einstein (m)

k_B : constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)

η : viscosité dynamique (Pa.s)

T : température (K)

Une augmentation de température permet de diminuer la viscosité de façon à ce qu'elle soit compatible avec le procédé envisagé. Ce défaut récurrent des DESs pourait devenir un avantage dans le cas de l'électropolissage, qui requiert des électrolytes assez visqueux (6,88 mPa.s pour le mélange d'acides phosphorique et sulfurique).

I.2.4. Conductivité ionique

La conductivité ionique d'un liquide est une mesure qui caractérise le déplacement des porteurs de charges ioniques. C'est un point clé conditionnant souvent l'utilisation des liquides ioniques ou DESs en électrochimie. Les valeurs de conductivité des DESs (entre 0,06 mS/cm pour le mélange ChCl-$ZnCl_2$ et 7,61 mS/cm pour le mélange chlorure de choline-éthylène glycol à 20°C) sont bien inférieures à celles rencontrées dans les milieux aqueux (entre 100 et 500 mS/cm) [26,33,30,29].

Ces milieux étant très concentrés en ions (entre 3 et 7 mol/L), ils devraient présenter une conductivité importante. Il est donc évident que la densité en porteurs de charge n'affecte pas spécialement la conductivité mais bien la mobilité de ces derniers. C'est donc la forte viscosité des milieux qui entraîne une mauvaise conductivité. Cette influence néfaste peut être illustrée à l'aide des diagrammes de Walden qui expriment la conductivité molaire (λ en $S.cm^{-1}.mol^{-1}$) en fonction de l'inverse de la viscosité dynamique (η). La loi empirique de Walden permet d'exprimer l'interdépendance de ces deux paramètres [34] :

$$\lambda.\eta = constante \qquad \textit{Eq. 19}$$

Cette représentation (Figure 110) est fréquemment utilisée pour l'étude des liquides ioniques où ils peuvent être comparés à une solution idéale (KCl dilué) [35]. Dans le cas des DESs envisagés pour notre étude, leur comportement est assez proche du comportement idéal [36].

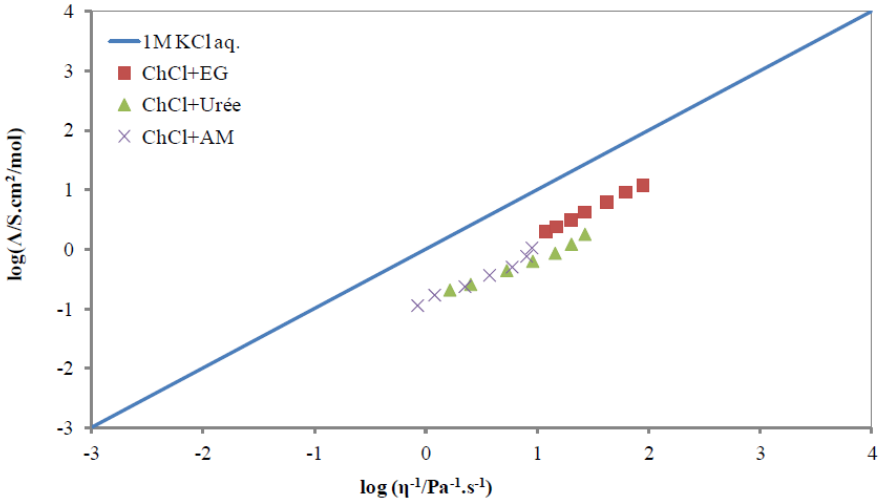


Figure 110 : Diagrammes de Walden pour les DES testés lors de cette étude extraits de [36]

La conductivité est également influencée par la composition des DESs, notamment par la densité et l'agrégation des espèces, la masse molaire des donneurs d'hydrogène, la taille des ions, mais aussi le degré de dissociation et la délocalisation de la charge [33].

Enfin, la température permet également d'augmenter la conductivité des DESs. La variation de la conductivité suit en générale la loi d'Arrhenius [20,35,37,38] :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_{a\sigma}}{RT} \qquad \textit{Eq. 20}$$

σ_0 : constante de la conductivité ionique pour une température infinie (S/m)

$E_{a\sigma}$: énergie d'activation de conduction (J.mol^{-1})

R : constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1})

T : température (K)

I.2.5. Fenêtres électrochimiques des DESs

La fenêtre électrochimique correspond au domaine de potentiel pour lequel le solvant n'est ni oxydé ni réduit. Dans le cas des électrolytes aqueux, la fenêtre électrochimique est liée aux réactions d'électrolyse de l'eau (réduction en dihydrogène et oxydation en dioxygène), elle est donc liée aux potentiels des couples H^+/H_2 (0 V/ESH) et O_2/H_2O (1,23 V/ESH). Pour les liquides ioniques, le domaine d'électro-inactivité du solvant est limité par la réduction du cation à la cathode et par l'oxydation de l'anion à l'anode. C'est pourquoi les DESs présentent une large fenêtre électrochimique qui est généralement comprise entre 2 et 4 V [20]. La fenêtre électrochimique d'un solvant est également liée à la présence éventuelle d'impuretés ainsi qu'à la nature de l'électrode de travail (surtension). Bahadori *et al.* [35] ont montré que la fenêtre

électrochimique passe de 2,64 V pour le mélange ChCl-acide malonique en utilisant une électrode de platine, à 1,62 V avec une électrode en carbone vitreux. L'impureté majoritaire qui peut affecter la valeur de la limite cathodique est l'eau. A titre d'exemple, la fenêtre électrochimique varie entre 2 et 2,5 V pour le mélange ChCl-éthylène glycol avec une électrode de carbone [38,39].

La limite anodique ne dépend pas uniquement du cation, mais aucune tendance n'est observée en fonction de la nature du donneur d'hydrogène comme l'illustre le Tableau 49 [35,40,41]. Cette limite anodique est un paramètre important pour l'électropolissage de métaux contrairement à la limite cathodique.

Tableau 49 : Limitation anodique de quelques DESs à base de chlorure de choline

Cation	Donneurs d'hydrogènes	Limitation anodique sur électrode de Pt (V/Ag)	Fenêtre électrochimique (V)	Ref
Choline	Ethylène glycol	1,18	2,39	[40]
	Glycérol	1,28	2,46	[40]
	Acide malonique	1,11	1,62	[35]
	Acide oxalique	1,14	1,43	[35]

I.3. Application des DESs en traitements de surface

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques spécifiques, et notamment leur large fenêtre électrochimique, les DESs sont une bonne alternative aux électrolytes aqueux. Du fait de leur stabilité et de leur capacité à solubiliser une large gamme de métaux, ils sont envisagés pour l'électrodéposition des métaux, leur récupération mais également pour des applications en électropolissage.

I.3.1. Electrodéposition en milieu DES

Abbott *et al.* ont recensé les métaux électrodéposables dans des DESs [42] (Figure 111). Différentes études concernant les métaux et alliages d'aluminium, de zinc, de nickel, de cuivre et d'étain figurent dans la littérature [20,43–51].

Les dépôts de zinc et de ses alliages, couramment utilisés pour des applications anticorrosion, sont réalisés à 80 % par électrolyse d'une solution de sulfate de zinc. Néanmoins, ce procédé est très sensible aux impuretés, difficiles à séparer de l'électrolyte [52], et il entraîne la formation de dihydrogène qui nuit à la résistance mécanique ou à la résistance à la corrosion du revêtement et/ou du substrat. C'est pourquoi, ces dépôts ont été beaucoup étudiés depuis l'émergence des DESs, aussi bien dans des électrolytes ChCl-éthylène glycol que dans un mélange ChCl-urée [42,53–55]. Leur utilisation a permis de limiter considérablement la quantité de dihydrogène incluse dans le revêtement, mais leur diffusion à l'échelle industrielle

reste limitée à cause du coût de l'électrolyte [56,57]. Les travaux de Whitehead *et al.* [53] ont montré que le mécanisme d'électrodéposition du zinc en milieu ChCl-éthylène glycol diffère de celui observé dans les milieux aqueux, avec notamment présence d'espèces adsorbées à faibles potentiels.

Popescu et son équipe ont élaboré des revêtements de cuivre, à partir de chlorure de cuivre (CuCl) dissous dans un mélange de chlorure de choline et d'urée, d'acide malonique, d'acide oxalique ou encore d'éthylène glycol [58]. Les dépôts présentant les meilleures propriétés d'homogénéité et d'adhérence ont été obtenus avec les mélanges ChCl-acide oxalique et ChCl-éthylène glycol. Des dépôts composites de cuivre associés à des particules de carbure de silicium et d'alumine ont été réalisés par Abbott *et al.* [59]. L'addition de ces particules ne modifie ni la morphologie ni la taille des particules de cuivre.

Ia																0
1 H	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns											

	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Métal
Alliage
Métal et alliage

Figure 111 : Tableau périodique présentant la gamme des métaux électrodéposables en milieu DES [42]

De par la nature toxique des électrolytes contenant du chrome VI utilisés pour le chromage dur ou décoratif, des alternatives ont été développées. L'utilisation d'un solvant eutectique de type II basé sur le mélange de chlorure de choline et de chlorure de chrome ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) et un rendement de 90 % a été obtenu [49]. Des mélanges d'urée et de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ [60] permettent d'obtenir des dépôts adhérents.

Des électrolytes permettant d'obtenir des revêtements de nickel peuvent être synthétisés par dissolution de chlorure de nickel dans des mélanges ChCl-urée et ChCl-éthylène glycol [23,46,61]. Les dépôts obtenus sont lisses, brillants, denses et adhérents dans les deux milieux, avec des rendements d'environ 97 %.

Concernant les dépôts d'alliages, de nombreuses combinaisons ont été testées puisque ce type de milieu permet un meilleur contrôle de la composition dans les revêtements. Il s'agit par exemple d'alliages de Zn (ZnNi, ZnFe, ZnMn, ZnSn) notamment utilisés pour leur propriété

anti-corrosion [42,62]. Ces revêtements sont réalisés dans un mélange ChCl-urée. Il a également été reporté par Dale *et al.* [63] que des revêtements semiconducteurs de CdS, CdSe et ZnS peuvent être obtenus dans le même milieu, ainsi que des alliages de Ni-Co [64] utilisés au niveau industriel pour leur bonne résistance mécanique et à la corrosion, ainsi que leur conductivité thermique. Plusieurs études récentes traitent de l'électrodéposition d'alliages de métalloïdes, tels que Cu-In [65,66], Cu-In-Se [65], Cu-In-Ga-Se [65], ou encore de métalloïde seul tels que l'indium [67] ou le tellure [50] dans des mélanges ChCl-urée, ChCl-éthylène glycol ou ChCl-acide oxalique. Grâce à leurs propriétés thermoélectriques, les métalloïdes peuvent être utilisés dans diverses applications, notamment pour les cellules photovoltaïques. Les travaux de Gómez *et al.* [68] sont consacrés à l'électrodéposition de samarium (Sm) et de l'alliage CoSm. Le samarium est un lanthanide utilisé en microélectronique qui est difficile à électrodéposer en milieu aqueux de par son potentiel très négatif (-2,41 V/ESH). Les auteurs ont réalisé des revêtements de l'alliage CoSm à un potentiel de -1,6V/Ag/AgCl en milieu ChCl-urée.

Enfin, certains métaux nobles peuvent être électrodéposés en utilisant des DESs. Par exemple les revêtements de palladium à partir des mélanges ChCl-éthylène glycol et ChCl-urée ont été étudiés par Lanzinger *et al.* [45]. Comparées aux électrolytes classiques, les densités de courant de travail ainsi que les rendements sont plus faibles dans ces milieux. Abbott *et al.* [69] ont également réalisé des dépôts composites d'argent en incorporant des particules de carbure de silicium ou d'alumine dans le mélange ChCl-éthylène glycol. En plus de l'absence de cyanure, ce milieu présente l'avantage de stabiliser les suspensions sur une longue durée grâce à sa viscosité. Les revêtements obtenus sont homogènes et la morphologie des particules d'argent n'est pas modifiée. Gomez et Vallés ont également étudié l'électrodéposition de platine en utilisant un mélange ChCl-Urée en tant que solvant [43].

I.3.2. Electropolissage dans les liquides ioniques et les DESs

Bien que la littérature soit encore plus réduite en ce qui concerne l'utilisation des DESs pour l'électropolissage, leurs propriétés (stabilité, bonne conductivité,…) en font des solvants prometteurs pour ces procédés. Cette alternative est d'autant plus séduisante que les mélanges d'acides concentrés présentent des difficultés majeures dans leur exploitation, en termes de sécurité des personnels, gestion des installations et risques pour l'environnement. De plus, les forts dégagements gazeux dus à l'électrolyse de l'eau sous forte polarisation anodique sont source de défauts de surface.

Abbott et son équipe [70] ont montré pour la première fois en 2005, que l'électropolissage des aciers inoxydables était possible dans un solvant eutectique de type III composé de chlorure de choline et d'éthylène glycol. Le rendement obtenu dans ce solvant est de 92 % avec un dégagement de gaz très limité, autant à l'anode qu'à la cathode. Une étude menée par voltammétrie et par spectroscopie d'impédance, a permis d'établir que le mécanisme d'électropolissage est différent en milieu DES, par comparaison au milieu classique (acides

phosphorique et sulfurique) [71]. La dissolution de l'oxyde présent en surface est l'étape cinétiquement limitante, mais une fois dépassivé, l'électropolissage de l'acier inoxydable semble être contrôlé par la diffusion des ions chlorures du cœur de la solution vers l'électrode. La dissolution anodique est anisotrope dans ce cas, puisqu'il n'y a pas de dissolution préférentielle. Cette étude a été poursuivie en utilisant la technique de l'AFM in situ afin d'étudier les transformations de la surface au cours de l'électropolissage [72]. Néanmoins, la présence de la couche visqueuse et la diffusion de particules et de fragments métalliques rend l'analyse compliquée. La surface obtenue est lisse et brillante, avec une micro-rugosité inférieure à 100 nm (Figure 112). En 2012, les travaux de thèse de S. Saleem [73] sont consacrés l'electropolissage en milieu DES d'acier inoxydable austénitique et de superalliages base nickel.

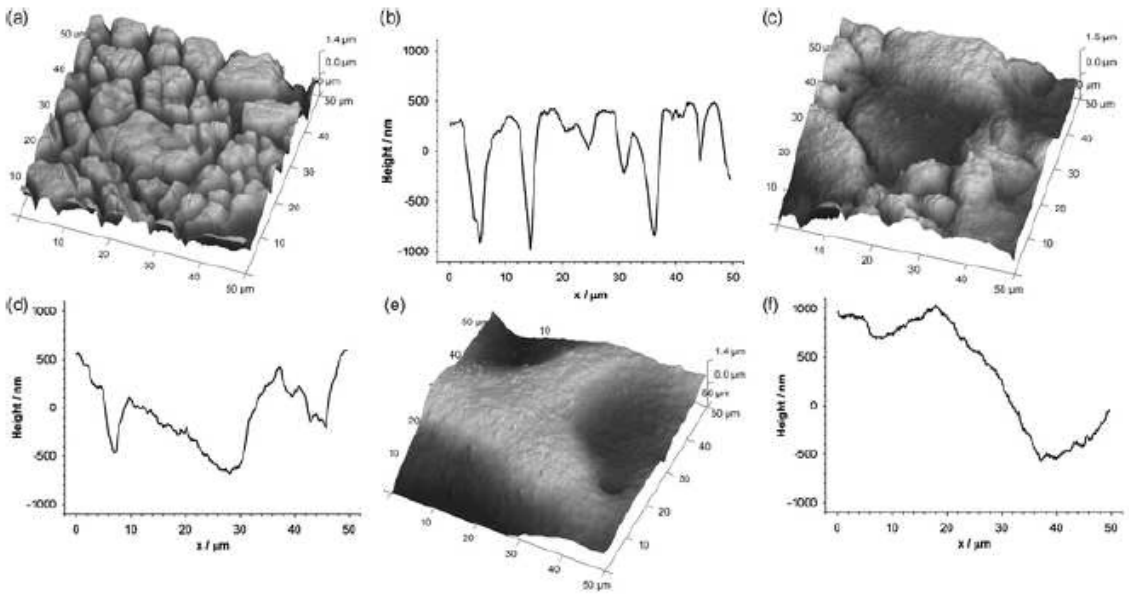


Figure 112 : Images et profils AFM obtenus au cours de l'électropolissage à une densité de courant de 25 mA/cm², (a) (b) surface brute, (c) (d) surface électropolie pendant 10 min et (e) (f) surface électropolie après 25 min [72]

II. Caractérisation physico-chimique des électrolytes utilisés

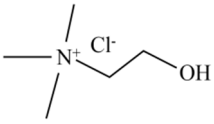
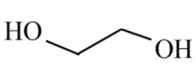
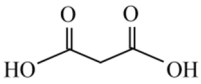
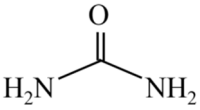
La caractérisation des propriétés physico-chimiques des solvants eutectiques utilisés lors de cette étude est une étape importante, puisque nécessaire à la compréhension des mécanismes électrochimiques mis en jeu lors de l'électropolissage. Dans cette partie, nous déterminerons plusieurs propriétés en adéquation avec l'application envisagée telles que la viscosité, la masse volumique, la conductivité des électrolytes et la stabilité électrochimique. Les techniques utilisées dans ce chapitre sont les mêmes que celles décrites dans le Chapitre II.

II.1. Composants élémentaires des DESs

Nous avons choisi de travailler avec trois DESs préparés en mélangeant du chlorure de choline (2-hydroxyethyltriméthylammonium) avec différents donneurs d'hydrogène comme l'éthylène

glycol, l'acide malonique et l'urée (Tableau 50). Ces solvants sont fréquemment décrits dans la littérature [22] et ont déjà fait l'objet d'une thèse au laboratoire [36].

Tableau 50 : Composition chimique des DESs utilisés lors de cette étude

Chlorure de Choline	Donneur d'hydrogène	Proportion molaire	Abréviation
	Ethylène Glycol 	1:2	ChCl-EG
	Acide Malonique 	1:1	ChCl-AM
	Urée 	1:2	ChCl-Urée

II.2. Préparation des électrolytes

Les mélanges eutectiques ChCl-Amine et ChCl-Alcool ont été préparés en mélangeant les constituants en proportion molaire 1:2 (1 mole de chlorure de choline et 2 moles d'urée ou d'éthylène glycol) alors que le mélange ChCl-Acide est en proportion 1:1. Chaque mélange est porté à 100°C sur une plaque chauffante pour être liquéfié puis refroidi à température ambiante à l'air libre.

Le Tableau 51, regroupe les masses de chaque constituant pour obtenir 250 mL de mélange. La concentration en chlorures est comprise entre 4 et 5 mol.L^{-1}.

Tableau 51 : Tableau de préparation des DESs utilisés

Electrolyte	Masse de chlorure de choline (g)	Masse du donneur d'hydrogène (g)	Volume du mélange (mL)	Concentration en Cl- (mol/L)
ChCl-EG (1:2)	147,1	131,1	250,5	4,23
ChCl-AM (1:1)	175	130,3	250	5,04
ChCl-Urée (1:2)	164,9	141,8	250	4,74

II.3. Détermination de la masse volumique des DESs

La masse volumique a été déterminée par pesée pour chaque électrolyte et à deux températures différentes. Le protocole utilisé est décrit dans le Chapitre II et les résultats sont reportés dans le Tableau 52.

Tableau 52 : Masses volumiques des électrolytes à 21 et 71 °C

Electrolyte	Température (°C ± 2)	Masse volumique (g/cm^3)	Masse volumique issue de la littérature (g/cm^3)
ChCl-EG	21	1,116	1,12 [30]
ChCl-EG	71	1,097	/
ChCl-AM	21	1,262	1,25 [28]
ChCl-AM	71	1,204	/
ChCl-Urée	21	1,257	1,25 [30,28]
ChCl-Urée	71	1,165	/

Les résultats obtenus expérimentalement sont en bonne adéquation avec les valeurs publiées dans la littérature. Comme attendu, l'augmentation de la température de travail entraîne une légère diminution de la masse volumique de l'électrolyte.

II.4. Viscosité des DESs

La viscosité du mélange chlorure de choline-éthylène glycol a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre capillaire de Ubbelohde comme décrit dans le Chapitre II. Les viscosités des deux autres DESs sont tirées de la thèse de Mourad Mahmoud réalisée au laboratoire [36].

L'ensemble des valeurs mesurées (Tableau 53) sont proches de celles de la littérature. Le mélange ayant la viscosité la plus élevée est le ChCl-AM, ce qui est en accord avec la littérature [37]. Le mélange ChCl-EG possède une viscosité dynamique à 70°C d'environ 8 mPa.s, valeur proche de celle des acides et mélanges d'acides à la même température (5 mPa.s). Ce solvant semble donc être un bon candidat pour les applications en électropolissage.

Tableau 53 : Valeurs de la viscosité dynamique pour les trois DESs

Electrolyte	Température (°C ± 5)	Viscosité dynamique (mPa.s)	Viscosité issue de la littérature (mPa.s)
ChCl-EG	24	31,35	35 [28]
ChCl-EG	71	7,88	/
ChCl-AM	25	1200	1124 [33]
ChCl-AM	71	68,54	/
ChCl-Urée	25	616	750 [28]
ChCl-Urée	71	22,11	/

II.5. Conductivité des DESs

Les mesures de conductivité sont présentées dans le Tableau 54. Ces valeurs confirment également les résultats de la littérature. Le mélange ChCl-EG présente une conductivité 10 fois supérieure à celles des autres mélanges, mais reste 10 fois inférieure à celle des mélanges d'acide utilisés en électropolissage (entre 200 et 300 mS/cm de 50 à 70°C). Dans une situation d'électropolissage le courant attendu est donc moins élevé, puisque la valeur de chute ohmique sera plus importante.

Tableau 54 : Conductivité des DESs utilisés

	Température (°C ± 2)	Conductivité (mS/cm)	Conductivité issue de la littérature (mS/cm)
ChCl-EG	21	9,04	7,61 [30]
ChCl-EG	71	30,05	/
ChCl-AM	23	0,46	0,53 [33]
ChCl-AM	70	3,9	/
ChCl-Urée	23	0,98	0,71 [26]
ChCl-Urée	70	8,15	/

II.6. Détermination des fenêtres électrochimiques

II.6.1. Mise en œuvre

Le montage utilisé est celui présenté dans le Chapitre II. L'électrode de travail utilisée est en platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Les courbes de polarisation du platine sont tracées dans le domaine de potentiel de -2 V/ECS à +2 V/ECS avec une vitesse de balayage de 2 $mV.s^{-1}$. En raison de la viscosité élevée des DESs, l'ensemble des mesures a été réalisé à 70°C. Les courbes de polarisation stationnaire obtenues permettent d'évaluer l'étendue de la fenêtre électrochimique de chacun des DESs, qui est définie par les deux points d'intersection entre la ligne du zéro et les tangentes aux zones de réduction et d'oxydation du solvant (lorsque le courant augmente).

II.6.2. Résultats expérimentaux

La Figure 113 présente les courbes obtenues pour les différents DESs étudiés. Les limites anodique et cathodique sont respectivement attribuées à l'oxydation des ions Cl^- et au dégagement d'hydrogène. En effet, la présence d'eau dans ces milieux entraine la formation de bulles de dihydrogène lors de la réduction du solvant. Le premier solvant à être réduit est celui qui contient le plus d'eau, comme l'a déjà observé Mourad Mahmoud [36]. Les mélanges ChCl-EG et ChCl-AM ont une limite d'oxydation du même ordre de grandeur autour de 0,94 V/ECS ce qui correspond au potentiel d'oxydation des ions chlorures qui sont présents en très grande quantité dans ces milieux ($E^0_{Cl_2/Cl^-}$ = 1,36 V/ESH = 1,12 V/ECS).

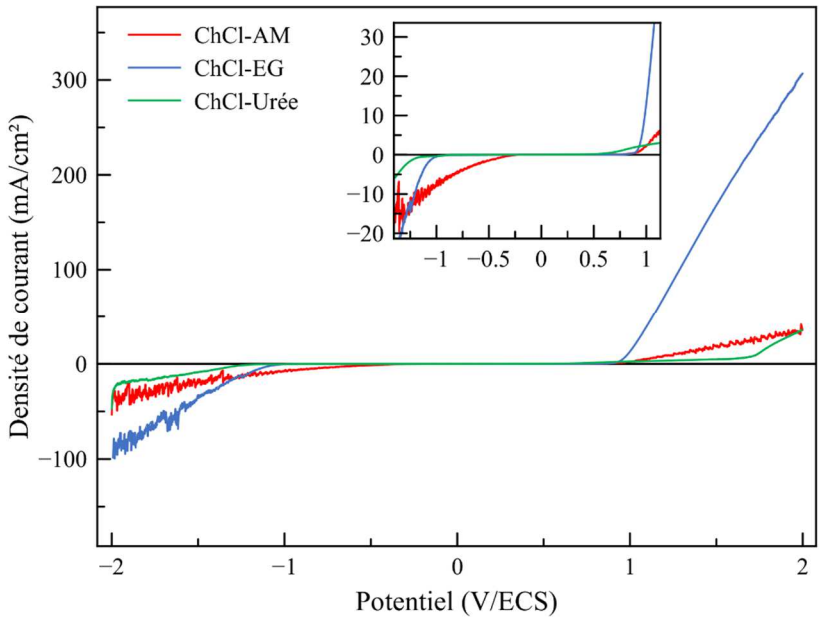


Figure 113 : Courbes de polarisation obtenues dans chacun des DESs à 70°C, 500 rpm

Les solvants ayant la plus large fenêtre électrochimique sont les mélanges ChCl-Urée et ChCl-EG avec un domaine de stabilité d'environ 2 V. Pour le mélange ChCl-AM, une fenêtre électrochimique proche de 1,4 V est obtenue.

II.7. Synthèse des propriétés physico-chimiques

Les solvants eutectiques à basse température sont des liquides ioniques possédant des propriétés physico-chimiques intéressantes pour des applications dans le domaine du traitement de surface et notamment pour l'électropolissage. Leurs principaux avantages par rapport aux liquides ioniques classiques, sont qu'ils sont stables à l'air, biodégradables et économiquement viables pour une utilisation à grande échelle.

Tableau 55 : Propriétés physico-chimiques et électrochimique des trois DESs étudiés

	Température (°C)	ρ (g/cm³)	η (mPa.s)	σ (mS/cm)	Fenêtre électrochimique (V)
ChCl-EG	~ 25	1,116	31,35	9,04	*2,2**
ChCl-EG	~ 70	1,097	7,88	30,05	2
ChCl-AM	~ 25	1,262	*1200**	0,46	*1,2**
ChCl-AM	~ 70	1,204	22,11	3,9	1,4
ChCl-Urée	~ 25	1,257	*616**	0,98	*2,1**
ChCl-Urée	~ 70	1,165	68,54	8,15	2

**Données de la thèse de Mourad Mahmoud* [36]

Trois solvants eutectiques ont été sélectionnés lors de ces travaux, et l'étude préliminaire de leurs propriétés physico-chimiques a permis de les classer les uns par rapports aux autres

(Tableau 55). Pour une application en électropolissage, l'électrolyte envisagé doit posséder certaines caractéristiques particulières notamment au niveau de la viscosité et de la conductivité. C'est pourquoi, le mélange ChCl-EG semble le plus adapté puisqu'il possède des propriétés proches de celles des mélanges d'acides couramment utilisés pour ce procédé. Cependant, l'étude électrochimique sera effectuée sur l'ensemble de ces électrolytes afin de confirmer le choix de cet électrolyte.

III. Etude électrochimique de l'électropolissage du 316L

Après avoir comparé les fenêtres électrochimiques pour les 3 électrolytes, nous avons cherché à mettre en évidence leur aptitude à l'électropolissage. Nous avons travaillé à 70°C, car c'est à cette température que les propriétés physico-chimiques des DESs sélectionnés sont les plus proches de celles des acides.

III.1. Mise en évidence du phénomène pour les différents DESs

Les courbes de polarisation ont été tracées en utilisant le montage à 3 électrodes présenté dans le Chapitre II. Le potentiel de départ était de -0,4 V/ECS et le potentiel final de 4,2 V/ECS pour une vitesse de balayage de 2 mV/s. La vitesse de rotation de l'électrode tournante a été fixée à 500 rpm comme pour les essais en milieu acide.

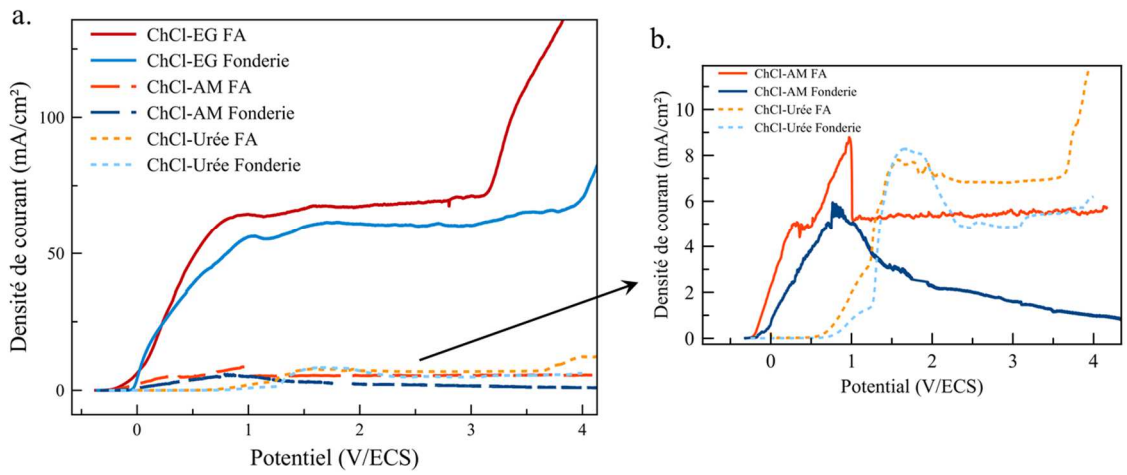


Figure 114 : Courbes de polarisation anodique pour les échantillons de fonderie (bleu) et de fabrication additive (rouge) dans les mélanges ChCl-EG, ChCl-Urée, ChCl-AM à 70°C et 500 rpm : (a) ensemble des solvants et (b) ChCl-Urée et ChCl-AM.

La Figure 114 regroupe les courbes obtenues pour les trois milieux étudiés. Globalement les courbes présentent quatre zones distinctes : une zone de dissolution active, suivie d'une diminution du courant (notamment pour les solvants ChCl-Urée et ChCl-AM sur la Figure 114 b.) qui correspond à la formation de la couche visqueuse. Viennent ensuite le plateau d'électropolissage, et enfin une dernière zone typique de l'oxydation du solvant.

Pour les deux DESs (ChCl-AM et ChCl-Urée), les valeurs de courant obtenues sont très faibles (environ 5 mA/cm² sur le plateau), bien que la température soit élevée (70°C). Les courbes

intensité-potentiel présentent l'allure caractéristique du phénomène d'électropolissage. Les propriétés physico-chimiques de ces solvants et notamment leurs faibles conductivités (10 fois inférieures à celle du ChCl-EG) et leurs fortes viscosités permettent de penser que ces milieux ne sont pas adaptés à l'électropolissage.

Les courbes obtenues en milieu ChCl-EG ont qualitativement la même allure que celles obtenues pour les mêmes matériaux en milieu phospho-sulfurique (cf. paragraphe III.2. du Chapitre III) avec toutefois quelques nuances :

- le potentiel de début de plateau intervient plus tôt pour le solvant ChCl-EG (entre 0,5 et 1 V/ECS contre environ 2 V/ECS en milieu acide),
- le potentiel marquant le début de l'oxydation du solvant est repoussé vers des valeurs plus élevées. Cela a pour conséquence des plateaux d'électropolissage beaucoup plus larges dans le milieu DES (respectivement 2,8 V et 2,31 V pour les échantillons de fonderie et de fabrication additive, contre environ 0,4 V en milieu acide).

Ces résultats correspondent à ceux observés par Saleem [73] sur de l'acier inoxydable 304 dans un mélange ChCl-EG (1:2) comparé à un milieu acide composé de H_3PO_4:H_2SO_4:H_2O (3:1:1).

Il faut noter que l'acier inoxydable de fabrication additive présente un comportement similaire à celui des échantillons de fonderie dans ce milieu. Le courant est légèrement plus important pour l'acier de fabrication additive que pour celui de fonderie en milieu DES, alors qu'en milieu acide le contraire était observé. La longueur du plateau de polissage est légèrement plus faible pour l'échantillon de FA comparé à celui de fonderie.

III.2. Influence de la vitesse de rotation dans le mélange ChCl-EG

L'influence la vitesse de rotation de l'électrode tournante a été étudiée pour les deux types d'aciers inoxydables 316L dans le solvant eutectique ChCl-EG à 70°C (Figure 115). Les Tableaux 56 et 57 présentent la synthèse des données électrochimiques relevées sur les courbes de polarisation.

Pour les deux types d'aciers inoxydables, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode tournante entraîne le décalage des courbes électrochimiques vers les potentiels plus élevés ainsi que l'augmentation du courant limite de diffusion. Le potentiel de début de plateau passe de 0,46 V/ECS pour l'échantillon de fonderie lorsqu'il est statique à 1,67 V/ECS pour une vitesse de rotation de 2000 rpm. Il en est de même pour l'échantillon de fabrication additive, avec un potentiel de 0,64 V/ECS à 0 rpm contre 2,00 V/ECS à 2000 rpm. Les valeurs du courant limite présentent la même évolution avec environ 30 mA/cm² lorsque l'électrode est statique à environ 150 mA/cm² pour 2000 rpm. Les longueurs des plateaux de polissage ne varient pas significativement lors de l'augmentation de la vitesse de rotation, quel que soit le type de matériau étudié.

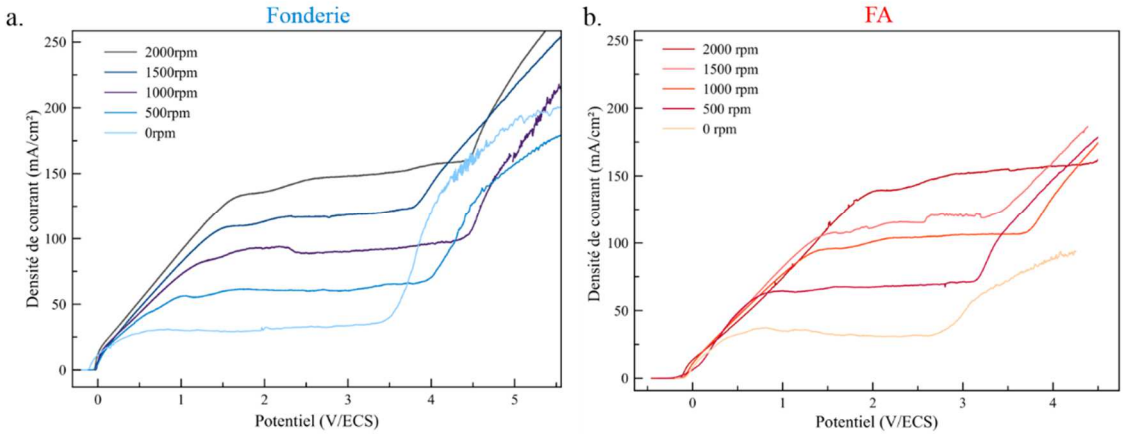


Figure 115 : Courbes de polarisation des aciers inoxydables 316L en milieu ChCl-EG à 70°C pour différentes vitesses de rotation de l'électrode tournante : (a) fonderie et (b) fabrication additive.

Tableau 56 : Évolution des paramètres électrochimiques relevés sur les courbes intensité-potentiel de l'acier inoxydable 316L de fonderie en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante en milieu DES à 70°C

Vitesse de rotation	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)	Densité de courant (mA/cm²)
0 rpm	0,46	3,39	2,93	30,1
500 rpm	1,08	3,88	2,80	61,1
1000 rpm	1,38	4,34	2,96	89,4
1500 rpm	1,53	3,75	2,22	117
2000 rpm	1,67	4,41	2,74	147

Tableau 57 : Évolution des paramètres électrochimiques relevés sur les courbes intensité-potentiel de l'acier inoxydable 316L de fabrication additive en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante en milieu DES à 70°C

Vitesse de rotation	Potentiel début de plateau (V/ECS)	Potentiel fin de plateau (V/ECS)	Longueur du plateau (V)	Densité de courant (mA/cm²)
0 rpm	0,64	2,74	2,10	33,1
500 rpm	0,81	3,12	2,31	67,2
1000 rpm	1,42	3,61	2,19	103,7
1500 rpm	1,53	3,40	1,87	115,4
2000 rpm	2,00	4,44	2,44	149,6

Le tracé de $j_{lim} = f(\omega^{1/2})$ est présenté dans la Figure 116 pour les deux types d'aciers inoxydables étudiés, en milieux DES et acide. La densité de courant du plateau de polissage augmente proportionnellement la vitesse de rotation de l'électrode. En milieu DES, comme en milieu

acide, la réaction d'électropolissage est donc limitée par le transfert de matière et la loi de Levich est vérifiée. Les droites sont confondues pour les deux types d'acier puisque les valeurs de densité de courant limites le sont aussi. Il n'y a donc pas d'influence significative du procédé de fabrication du matériau sur le phénomène d'électropolissage lorsque les matériaux possèdent la même composition. En revanche, les coefficients directeurs des droites $j_{lim} = f(\omega^{1/2})$ sont 5 fois plus faibles en milieu DES qu'en milieu aqueux, impliquant un forte baisse de la cinétique d'électropolissage.

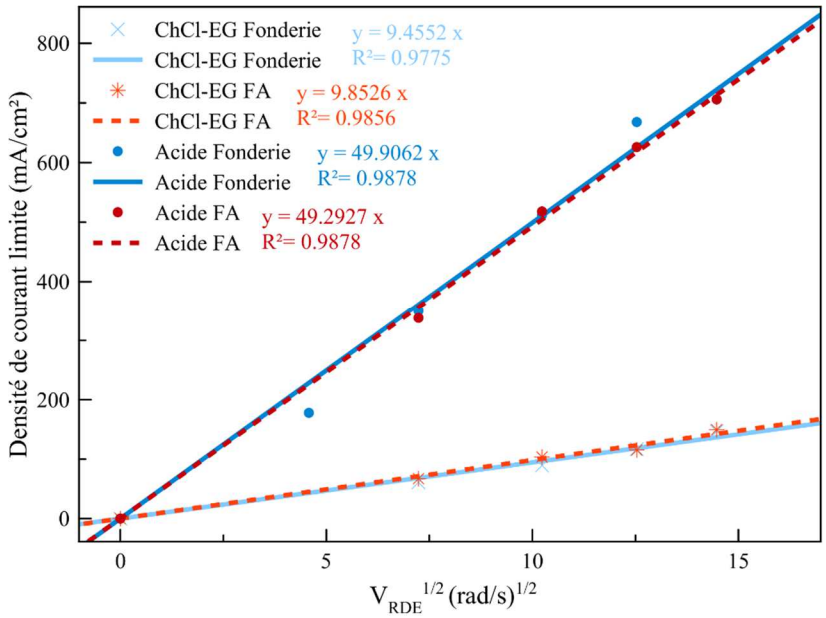


Figure 116 : Droite de Levich pour les aciers inoxydables 316L de fonderie et de fabrication additive en milieu ChCl-EG et en milieu acide à 70°C

III.3. Détermination du rendement et de la vitesse de dissolution

III.3.1. Détermination du degré d'oxydation global

Pour calculer le rendement de dissolution, il est nécessaire de déterminer les équivalents grammes moyens. Le calcul théorique présenté dans le Chapitre III permettait d'obtenir un équivalent gramme d'environ 17,4 g/e^- pour l'acier inoxydable 316L avec les espèces considérées dans le milieu acide. Cependant, en considérant les mêmes espèces (c'est-à-dire Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{6+}), les résultats expérimentaux ne sont pas cohérents. La mesure de la masse effectivement dissoute pour une charge appliquée de 70 C, permet de calculer un nouvel équivalent gramme expérimental (Tableau 58).

L'équivalent gramme moyen expérimental obtenu (25,25 g/e^-) diffère de la valeur théorique calculée pour l'alliage 316L en milieu acide. Il est nécessaire de tenir compte d'autres valences pour les éléments d'alliages lors de l'oxydation en milieu DES : si le Fe au degré II et le Cr au degré III sont maintenant considérés, on obtient les valeurs présentées dans le Tableau 59 et l'équivalent gramme expérimental est retrouvé.

Tableau 58 : Masses d'alliages dissoutes pour une charge appliquée de 70 C et un potentiel de 3,1 V/ECS en milieu DES pour les deux matériaux

Echantillon	Masse dissoute (g)	Charge appliquée (C)	Equivalent gramme (g/e^-)
Fonderie	0,0182 ± 0,0001	70	25,1360 ± 0,1592
Fabrication Additive	0,0184 ± 0,0001	70	25,3657 ± 0,1379
Equivalent gramme moyen			25,2508

Tableau 59 : Détermination des équivalents grammes pour chacun des aciers inoxydables 316L en milieu DES

Eléments	Valence de dissolution	Masse molaire (g/mol)	Equivalent gramme (g/e^-)	Acier inoxydable 316L Fonderie (%m.)	Acier inoxydable 316L Fonderie (% m.)
Fer	+2	55,85	27,93	67,6	66,8
Nickel	+2	58,70	29,35	11,4	11,7
Chrome	+3	51,99	17,33	17,3	17,4
Equivalent gramme moyen				25,22	25,11

Il a plusieurs fois été montré que les milieux DESs contribuent à modifier la spéciation (forme ionique) des éléments et à stabiliser le degré d'oxydation le plus faible lorsque plusieurs valences sont possibles [36] [19]. C'est ce que nous observons pour le fer et le chrome, qui sont les deux éléments majoritaires.

III.3.2. Etude expérimentale du rendement et de la vitesse de dissolution

A partir de mesures gravimétriques, du calcul de l'équivalent gramme moyen ainsi que de la loi de Faraday, les rendements de dissolution ont été déterminés (Figure 117). Pour les deux types d'acier inoxydable 316L, les rendements de dissolution sont proches de 100 %, notamment dans la zone de dissolution active (0,5 V/ECS) et sur le plateau de polissage (entre 1 et 3 V/ECS). Ce résultat met en évidence le fait que le courant est exclusivement utilisé pour dissoudre le métal de base. Lorsque le potentiel est choisi dans la zone d'oxydation du solvant (et de piqûres du matériau), le rendement baisse de 10 à 20 % puisqu'une partie du courant est alors utilisé pour l'électrolyse de l'eau (dégagement de dioxygène).

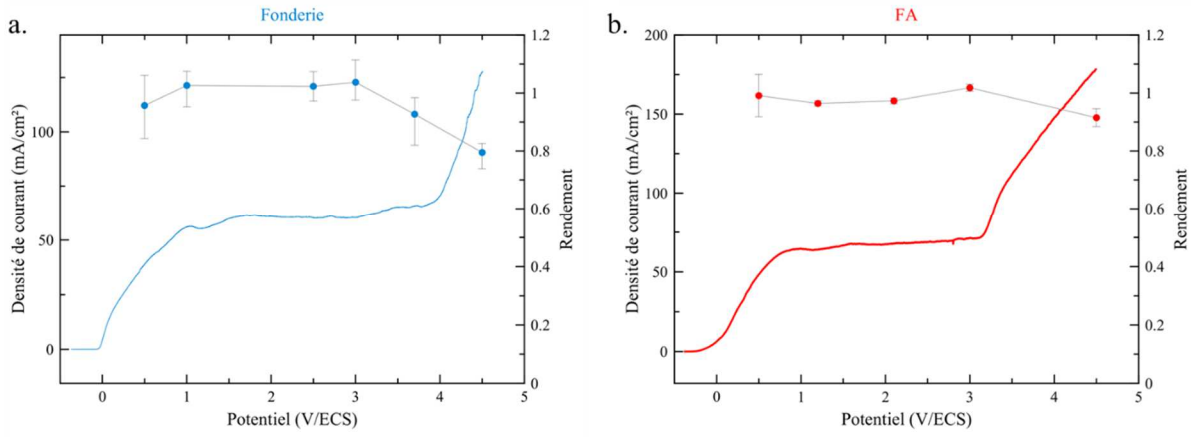


Figure 117 : Évolution du rendement de dissolution en fonction du potentiel lors de l'électropolissage en milieu ChCl-EG à 70°C et 500 rpm : (a) acier inoxydable 316L de fonderie et (b) acier inoxydable 316L de fabrication additive.

L'évolution de la vitesse de dissolution en fonction du potentiel d'électropolissage pour les aciers inoxydables 316L issus de fonderie et de fabrication additive est présentée dans la Figure 118. La vitesse de dissolution évolue de la même manière que les courbes intensité-potentiel puisqu'elle est proportionnelle au courant traversant la cellule (loi de Faraday). Comme en milieu acide, la vitesse de dissolution est plus importante pour l'acier inoxydable de fabrication additive. Une augmentation d'environ 10 % a été constatée entre la densité de courant du plateau de l'acier inoxydable 316L issu de fonderie, et celle de l'échantillon de fabrication additive, mais une augmentation de la vitesse de dissolution de l'ordre de 30 % est remarquée. Il apparaît qu'en plus de la différence de densité de courant, les propriétés structurelles et morphologiques de ce type de matériau influencent la vitesse de dissolution. Ce type de matériau présente en surface et dans la masse divers défauts (particules infondues, porosités …) qui peuvent augmenter la surface spécifique des pièces.

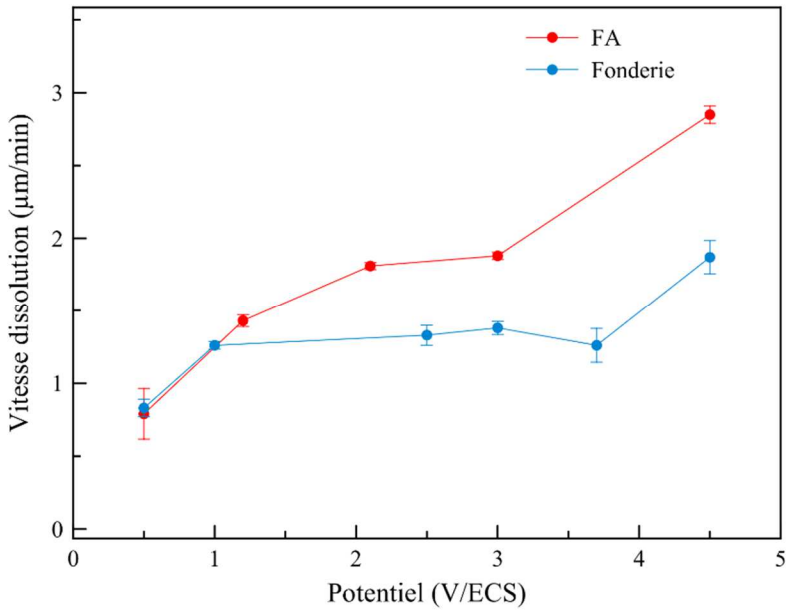


Figure 118 : Évolution de la vitesse de dissolution des aciers inoxydables 316L en milieu DES à 70°C en fonction du potentiel appliqué

IV. Détermination du potentiel optimum d'électropolissage

IV.1. Préparation des échantillons

A partir des courbes intensité-potentiel mesurées à 500 rpm en milieu ChCl-EG à 70°C, nous avons défini 6 potentiels d'électropolissage (Figure 119) et procédé au traitement des pièces pendant 20 minutes.

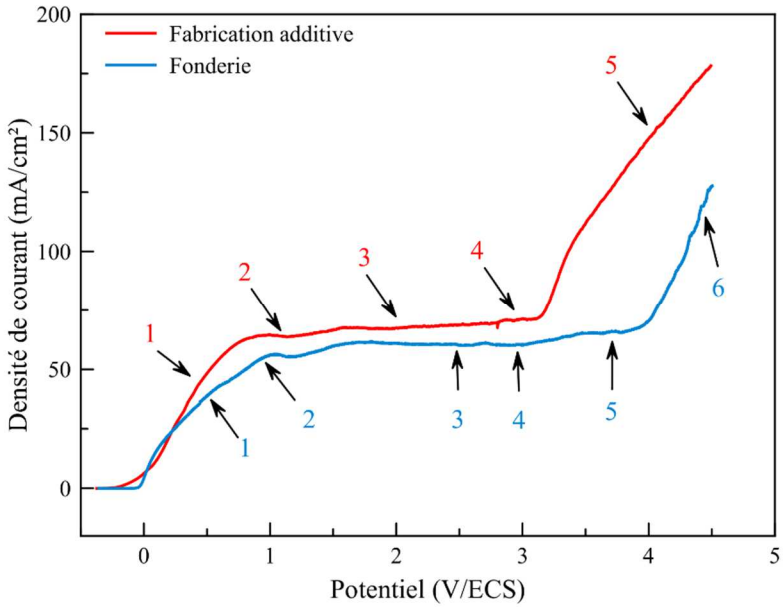
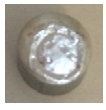


Figure 119 : Potentiels d'électropolissage choisis à partir des courbes intensité-potentiel des deux matériaux en milieu DES à 70°C et 500 rpm

IV.2. Aspect visuel en fonction du potentiel d'électropolissage

L'une des premières analyses effectuée sur les pièces électropolies a été l'évaluation de leur aspect de surface (Tableau 60).

Tableau 60 : Aspect visuel et épaisseur dissoute pour les échantillons électropolis aux potentiels indiqués sur la Figure 119

Echantillons	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Fonderie						
Epaisseur dissoute (µm)	16,53 ±2,36	25,15 ±0,95	26,59 ±2,71	27,67 ±1,44	25,27 ±4,68	37,37 ±4,57
Echantillons	**1**	**2**	**3**	**4**		**5**
Fabrication Additive					/	
Epaisseur dissoute (µm)	15,87 ±7,04	28,66 ±1,68	36,25 ±1,01	37,67 ±1,01	/	57,09 ±2,35

A faible potentiel (dans la zone de dissolution active du métal), un aspect sablé et mat est obtenu sur l'échantillon notamment à cause des attaques préférentielles. Pour les potentiels pris sur le plateau d'électropolissage (2 à 5), une amélioration de l'état de surface est constatée : la surface devient lisse et brillant. A fort potentiel, bien que l'échantillon reste brillant, de nombreux défauts de surface provenant de la formation de bulles apparaissent à la surface de l'électrode.

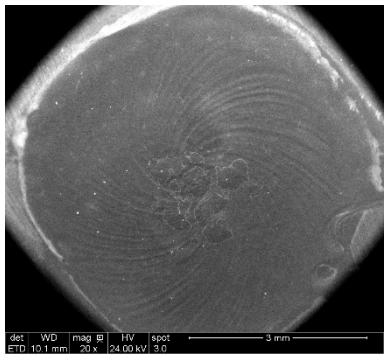


Figure 120 : Image MEB au grossissement x 20 d'un vortex observé après électropolissage en milieu DES à 70°C et 500 rpm

Lors des essais d'électropolissage en milieu DES, nous avons constaté l'empreinte d'un vortex sur les échantillons, lié à l'agitation circulaire induite par l'électrode tournante et à la viscosité du milieu. La Figure 120 présente une image MEB d'un vortex observé sur un échantillon, ce dernier pouvant être plus ou moins marqué.

L'épaisseur dissoute est constante pour les potentiels pris sur le plateau de polissage, et ce pour les deux matériaux. Comparée aux valeurs obtenues en milieu acide, l'utilisation d'un DES permet une diminution de la perte d'épaisseur, ce qui est intéressant pour une utilisation à l'échelle industrielle. Il s'agit d'abaisser la rugosité de surface sans pour autant provoquer une décote importante, ces valeurs sont donc suffisantes.

Les pertes d'épaisseur sont plus élevées pour les échantillons de fabrication additive comparées à celles des échantillons de fonderie. Cette différence peut être attribuée aux différences de microstructures observées entre les deux types d'échantillons.

IV.3. Microscopie électronique à balayage

Les Figures 121 et 122 présentent les micrographies obtenues par MEB, respectivement pour les échantillons de fonderie et pour ceux de fabrication additive.

Pour l'acier inoxydable issu de fonderie, les tendances observées sont les mêmes qu'en milieu acide. A faible potentiel (échantillon 1), dans la zone de dissolution active, le substrat est attaqué selon certains plans cristallographiques préférentiels. En effet, nous observons des pyramides à base carrées, caractéristiques de l'attaque préférentielle du plan (111). Lorsque la couche visqueuse est partiellement formée (échantillon 2), sous l'effet de la dissolution contrôlée, la surface devient plus lisse, même si quelques zones d'attaque préférentielle sont observées. A partir du plateau d'électropolissage, la dissolution est sous contrôle diffusionnel ce qui conduit

à l'obtention d'une surface lisse et brillante. On observe notamment la microstructure de l'acier inoxydable sur l'échantillon 5.

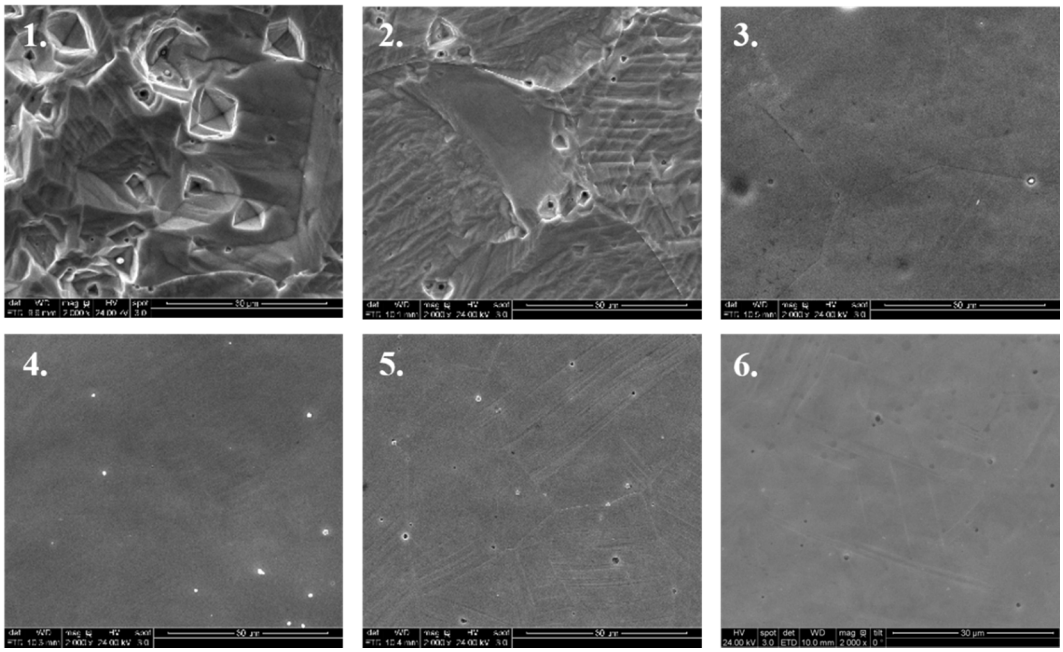


Figure 121 : Évolution de la morphologie de surface pour l'acier inoxydable 316L de fonderie électropoli à différents potentiel en milieu ChCl-EG à 70°C et 500 rpm

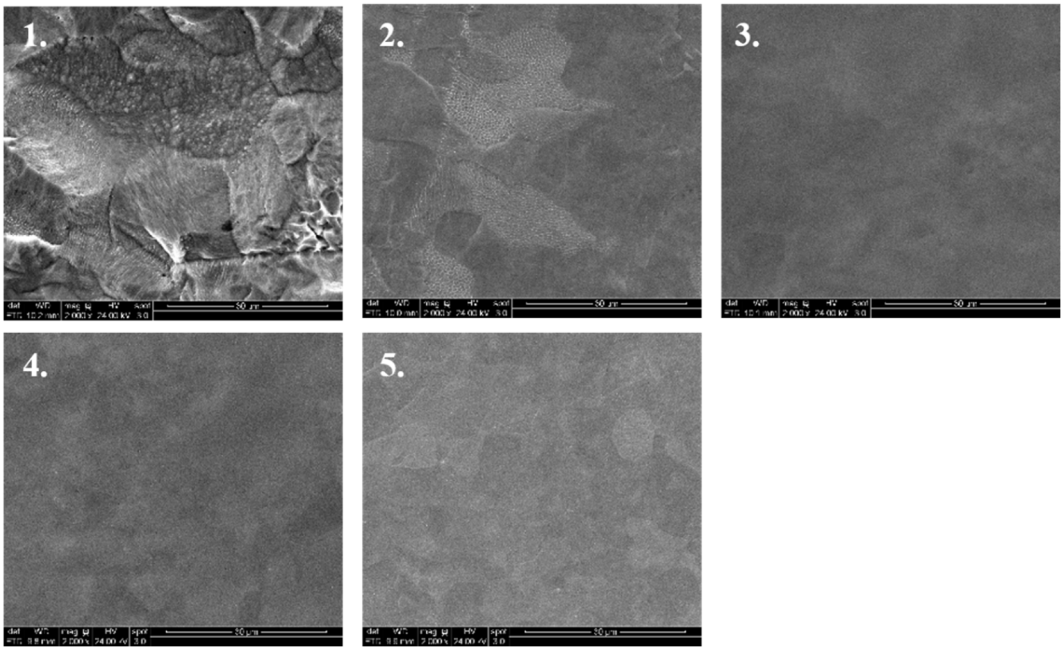


Figure 122 : Analyse morphologique des échantillons d'acier inoxydable 316L de fabrication additive électropolis à différents potentiel en milieu ChCl-EG à 70°C et 500 rpm.

Pour les échantillons de fabrication additive (Figure 122), le comportement est le même que pour l'acier de fonderie, à savoir une attaque anisotrope de l'échantillon à faible potentiel (échantillon 1). Nous observons alors une structure très perturbée avec une rugosité très importante, mais le faciès d'attaque n'est pas le même que pour l'acier inoxydable 316L issu de fonderie. Pour un potentiel pris au début du plateau de polissage (échantillon 2), la

morphologie de l'échantillon, bien que plus lisse, révèle la structure colonnaire typique des échantillons de fabrication additive. L'échantillon électropoli avec le potentiel de milieu de plateau montre une surface lisse, mais sans que la microstructure ne soit révélée.

IV.4. Détermination de la rugosité de surface

La rugosité de surface des échantillons a été étudiée par profilométrie mécanique et par analyse AFM. L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans la Figure 123, les Tableaux 61 et 62.

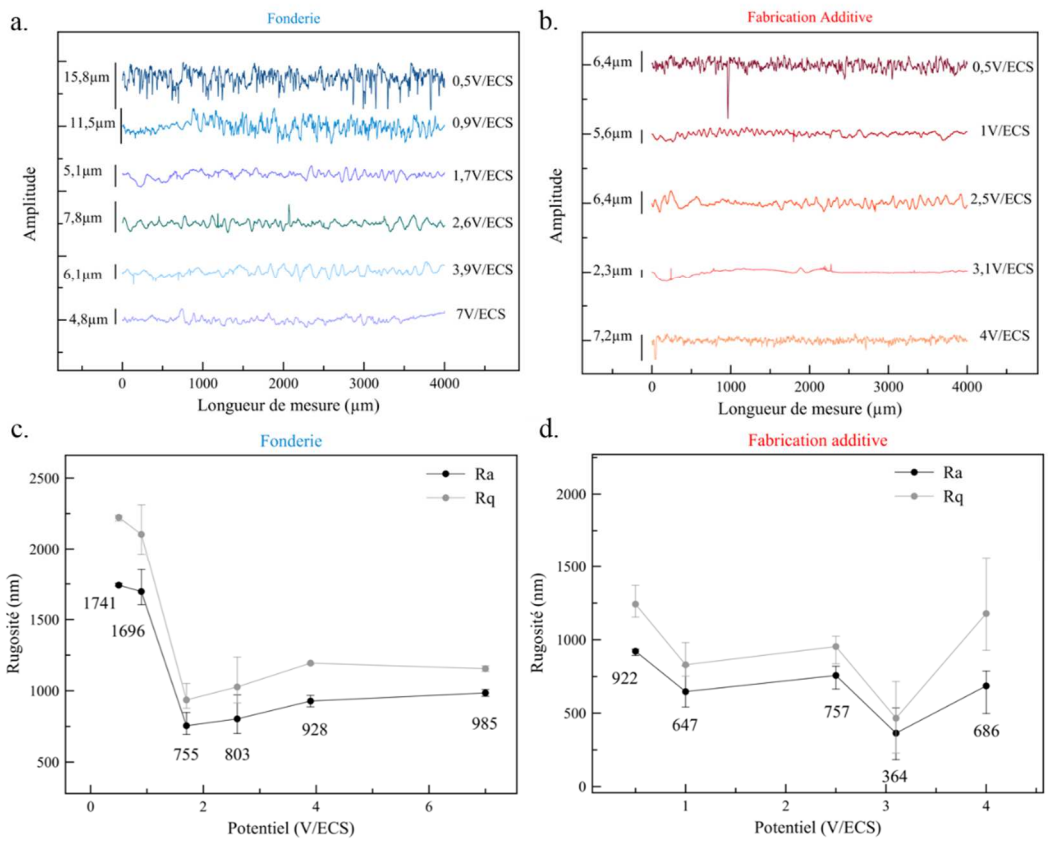


Figure 123 : Évolution des profils de rugosité ainsi que des paramètres Ra et Rq en fonction du potentiel d'électropolissage en milieu DES à 70°C et 500 rpm : (a), (c) acier inoxydable 316L de fonderie et (b), (d) de fabrication additive

L'étude menée à l'aide du profilomètre mécanique permet dans un premier temps, d'observer l'évolution des profils de rugosité de surface en fonction du potentiel (Figure 123 a et b). Dans le cas de l'acier issu de fonderie, la tendance observée correspond à celle donnée par l'analyse morphologique, à savoir une diminution de la rugosité avec l'augmentation du potentiel appliqué. Il apparait que l'amplitude des profils (pic le plus haut – vallée la plus basse) diminue avec le potentiel. De plus, les paramètres de rugosité (Ra et Rq) suivent la même évolution (Figure 123 c), indiquant une diminution de la microrugosité. Dans le milieu ChCl-EG et avec les conditions opératoires utilisées (70°C et 500 rpm), les potentiels favorables à l'obtention d'échantillons électropolis sont ceux situés sur le plateau. A partir de 1,7 V/ECS, les valeurs de Ra sont inférieures à 1 µm et les profils sont lissés. Il faut tout de même noter que l'utilisation d'une électrode tournante dans ce milieu a été fortement préjudiciable puisqu'un vortex a été

observé sur la plupart des échantillons (Figure 120). Ce dernier peut également expliquer des valeurs de rugosité plus élevées qu'en milieu acide.

Au niveau des échantillons de fabrication additive, la tendance précédente est moins marquée puisque la rugosité est inférieure à 1µm pour l'ensemble des échantillons. Néanmoins, à faible potentiel, le Ra est plus élevé ce qui confirme les observations microscopiques précédentes. La meilleure condition d'électropolissage pour ce type d'acier en milieu DES correspond à un potentiel de 3,1 V/ECS permettant d'obtenir un Ra de 364 nm.

Tableau 61 : Résultats de l'analyse topographique effectuée par AFM sur les échantillons d'acier inoxydables 316L de fonderie et de fabrication additive électropolis à 2,6 V/ECS en milieu ChCl-EG à 70°C et 500 rpm

Paramètres de rugosité	Acier inoxydable (SiC1200) (nm)		EP Fonderie E=2,6 V/ECS (nm)		EP Fabrication additive E=2,6 V/ECS (nm)	
	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm
Sa	9,68 ± 0,78	2,65 ± 0,1	1,1 ± 0,2	0,9 ± 0,3	5,9 ± 3,2	1,5 ± 0,7
Sq	14,38 ± 1,9	5,89 ± 1,4	3,3 ± 0,9	1,3 ± 0,3	13,2 ± 10,2	2,4 ± 1,2
Sz	459 ± 139,7	129,8 ± 74,5	256 ± 136,7	60,3 ± 12	285,8 ± 221,4	76,5 ± 41,8

Dans le but de compléter l'étude par profilométrie mécanique, une étude topographique à l'échelle nanométrique a été menée en utilisant l'AFM. Seuls les échantillons présentant les rugosités les plus fines ont été analysés, soit pour des potentiels de 2,6 et 3,1 V/ECS. Les Tableaux 61 et 62 regroupent l'ensemble des résultats obtenus. Quels que soient le potentiel d'électropolissage et la longueur (ou surface) d'évaluation de la rugosité, les échantillons de fonderie présentent des valeurs de rugosité plus faibles que ceux issus de fabrication additive. Pour un potentiel de 2,6 V/ECS, la rugosité est de 1,1 nm pour l'échantillon de fonderie contre 5,9 nm pour l'échantillon de fabrication additive pour une longueur de mesure de 50 µm. Cette différence d'évolution de la micro-rugosité par rapport à la macro-rugosité mesurée par profilométrie mécanique peut être expliquée par la différence de microstructure entre les échantillons. Il a été observé précédemment que l'acier inoxydable de fabrication additive présente une microstructure colonnaire. Cette structure particulière influence la microrugosité des échantillons et se reflète dans les analyses AFM. L'ensemble des échantillons électropolis présentent des valeurs de rugosité plus faibles que lorsque les échantillons sont polis mécaniquement. Après polissage mécanique au papier SiC 1200 des Sa (moyenne arithmétique de la rugosité pour une surface (Annexe 1)) de 9,68 et 2,65 nm (respectivement pour les images à 50 µm et à 10 µm) ont été obtenus contre des valeurs inférieures à 6 et 1,5 nm après électropolissage. Ce résultat confirme nos attentes puisqu'une diminution de la microrugosité de surface est observée.

Tableau 62 : Résultats de l'analyse topographique effectuée par AFM sur les échantillons d'acier inoxydables 316L de fonderie et de fabrication additive électropolis à 3,1 V/ECS en milieu ChCl-EG à 70°C et 500 rpm

Paramètres de rugosité	EP Fonderie E=3,1 V/ECS (nm)		EP Fabrication additive E=3,1 V/ECS (nm)	
	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm	Surface de balayage 50x50µm	Surface de balayage 10x10µm
Sa	1,7 ± 0,8	0,9 ± 0,4	2,0 ± 0,7	1,1 ± 0,3
Sq	4,2 ± 2,0	1,5 ± 0,7	4,3 ± 1,9	2,0 ± 0,5
Sz	245,6 ± 93,0	65,5 ± 44,4	194,9 ± 154,3	69,7 ± 16,6

IV.5. Analyse de la structure cristallographique

La structure cristallographique des échantillons après électropolissage a été analysée par DRX, et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 124.

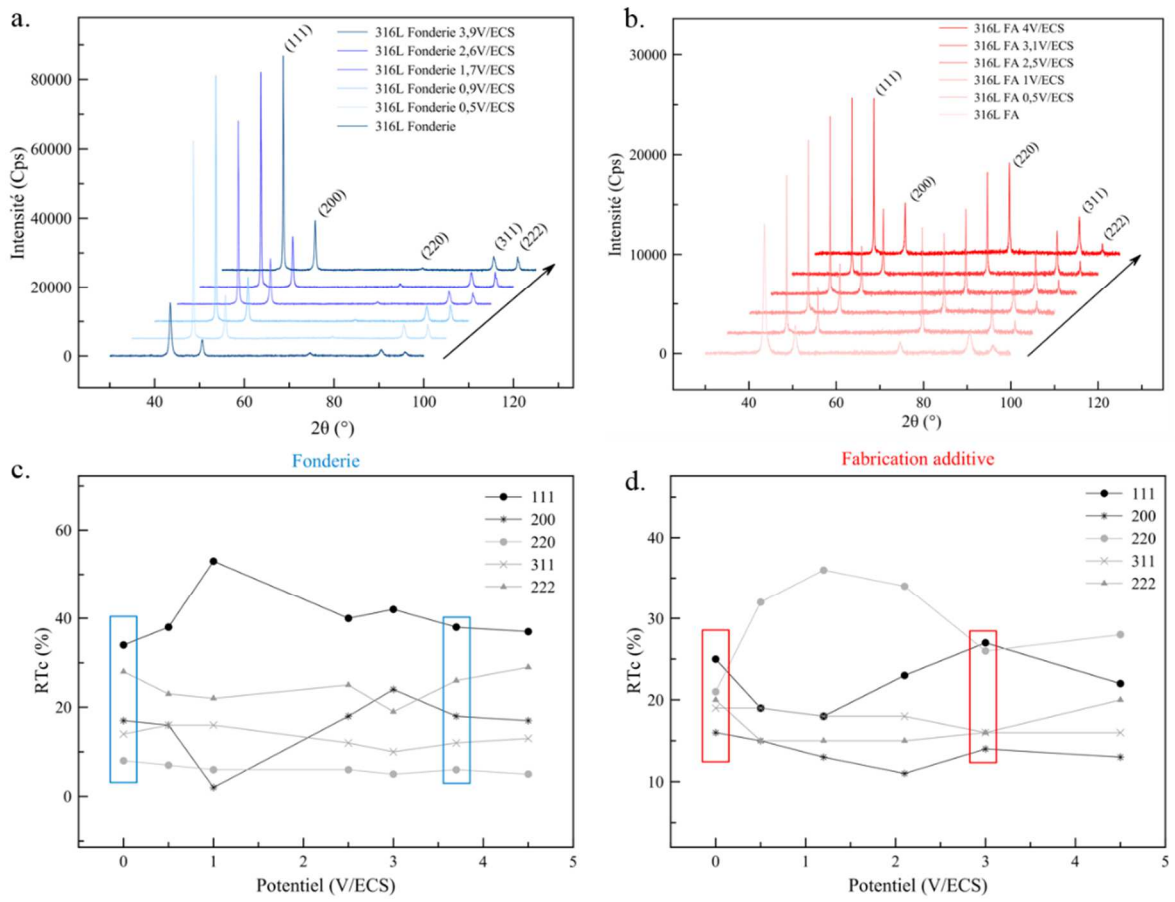


Figure 124 : Évolution des diffractogrammes et des coefficients relatifs de texture pour différents potentiels d'électropolissage en milieu DES : (a), (c) fonderie et (b), (d) fabrication additive

Les graphiques a et b présentent l'évolution des diffractogrammes en fonction du potentiel pour les deux types d'acier inoxydable. L'analyse comparative uniquement basée sur la comparaison de l'allure des diffractogrammes n'étant pas suffisante, nous avons déterminé les coefficients relatifs de texture pour chacun des plans cristallins présents en utilisant la méthode présentée dans le Chapitre II. L'évolution de ces paramètres en fonction du potentiel est exposée dans les graphiques c et d. Comme montré dans le paragraphe II.1.3. du Chapitre III, il apparait qu'avant électropolissage les deux types de matériaux présentent des structures cristallographiques différentes avec une tendance plus anisotrope pour l'échantillon de fabrication additive. Pour l'acier inoxydable de fonderie, à faible potentiel, une dissolution préférentielle du plan (111) est obtenue. Au contraire, la structure cristalline de départ est retrouvée à partir du potentiel de 2,6 V/ECS, cette tendance étant la même jusqu'à potentiel de 3,7 V/ECS. Pour l'acier inoxydable de fabrication additive, la dissolution préférentielle du plan (111) est très marquée jusqu'à un potentiel de 3 V/ECS. A ce potentiel, une légère dissolution préférentielle du plan (222) apparaît, compensée par une augmentation du plan (220). Les coefficients relatifs de texture passent de 22 % avant électropolissage à 16 % après traitement pour le plan (222) et de 28 à 35 % pour le plan (220).

Ces tendances sont similaires à celles observées en milieu acide et ce pour les deux procédés de fabrication.

IV.6. Résistance à la corrosion

De manière à réaliser une étude comparative par rapport à l'électropolissage en milieu acide, une étude de la résistance à la corrosion des échantillons électropolis en milieu ChCl-EG a été menée. La méthodologie de mesure est identique à celle décrite dans le Chapitre III.V.2. Les échantillons utilisés lors de cette étude ont été électropolis pendant 20 minutes à un potentiel de 3,1 V/ECS à 70°C et 500 rpm dans l'électrolyte de chlorure de choline-éthylène glycol. Après suivi du potentiel libre des échantillons électropolis, les courbes de polarisation ont été tracées en milieu NaCl 3 %.

IV.6.1. Suivi du potentiel libre

Le suivi de potentiel est effectué sans agitation de l'électrode tournante ni de l'électrolyte. Les courbes obtenues sont présentées sur les graphiques a et b de la Figure 125. Afin de faciliter la comparaison entre l'électropolissage en milieu acide et celui en milieu DES, les courbes précédemment obtenues dans le Chapitre III ont été ajoutées.

Pour les échantillons bruts, le potentiel libre augmente légèrement au cours du temps, et ce pour les deux types d'acier inoxydables. Après électropolissage, le potentiel libre des pastilles issues de fonderie diminue légèrement avant de se stabiliser.

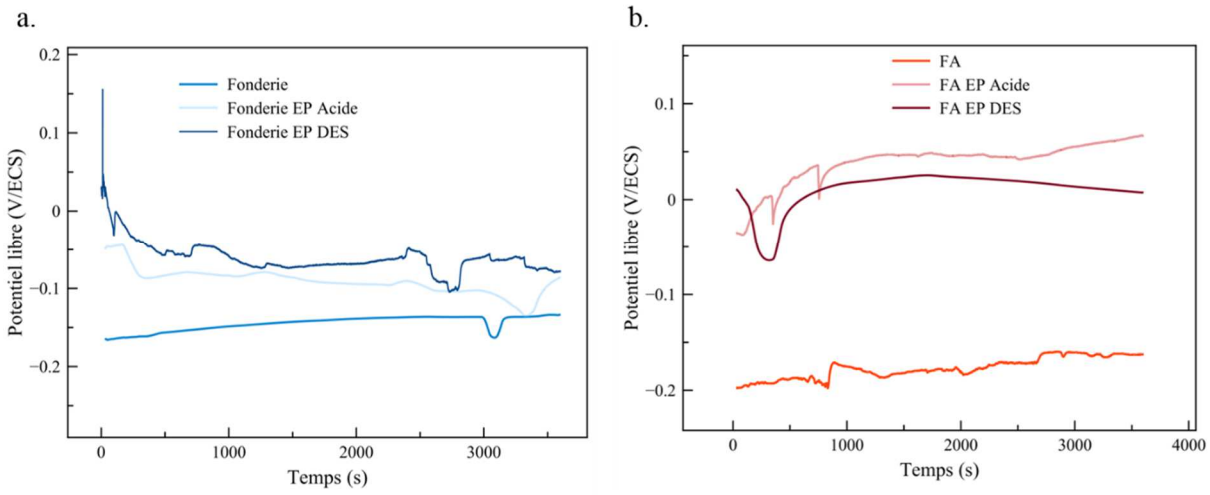


Figure 125 : Suivi du potentiel libre en milieu NaCl à 25°C des aciers inoxydables 316L avant et après électropolissage en milieu DES : (a) fonderie et (b) fabrication additive

Après environ 15 minutes, un régime stationnaire est atteint pour tous les échantillons, révélant un anoblissement des pièces électropolies puisque les valeurs de potentiel libre sont plus élevées après traitement. Un écart de potentiel positif d'environ 100 mV est enregistré pour les pièces de fonderie après électropolissage en milieu DES. La même tendance est observée pour les échantillons de fabrication additive, même si l'augmentation de potentiel libre est plus marquée (~200 mV). L'électropolissage en milieu DES semble donc bénéfique à l'établissement d'un film passif protecteur dont la nature pourra être analysée notamment par XPS.

IV.6.2. Courbes de polarisation en milieu NaCl des aciers inoxydables 316L électropolis

La Figure 126 présente les courbes de polarisation des pièces en milieu NaCl 3 % à 25°C après les différents traitements.

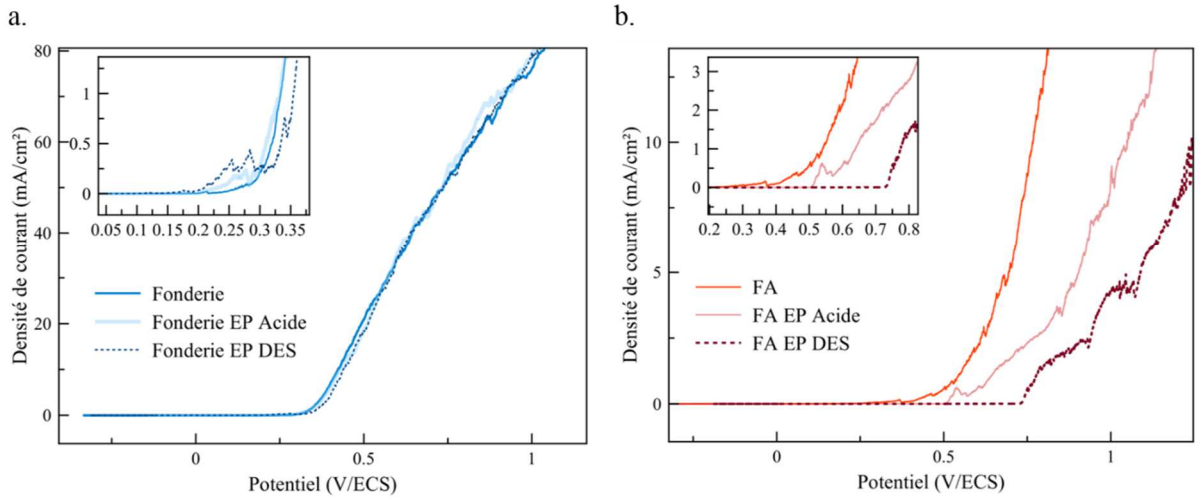


Figure 126 : Courbes de polarisation en milieu NaCl à 25°C des échantillons avant et après électropolissage en milieu acide et milieu DES : (a) acier inoxydable 316L de fonderie et (b) de fabrication additive

Le Tableau 63 réunit l'ensemble des paramètres électrochimiques extraits des courbes de polarisation obtenues en milieu NaCl. Les paramètres (Ecorr et Jres), qui traduisent la résistance à la corrosion généralisée, sont peu représentatifs et ne seront pas commentés. En revanche, après électropolissage en milieu DES, un élargissement du domaine de passivation lié en particulier à une augmentation de la limite de piqûration est constaté notamment pour les échantillons de fabrication additive. En comparant avec les résultats obtenus après polissage en milieu acide, il apparait que le polissage en milieu DES conduit à une amélioration de la résistance à la piqûration comparable, aux incertitudes de mesure près, à ce qui a été observé après traitement en milieu acide. Il apparait l'effet induit par l'électropolissage sur la corrosion par piqûre est supérieur pour les échantillons issus de fabrication additive, comme déjà observé en milieu acide.

Tableau 63 : Paramètres électrochimiques extraits des courbes de polarisation des aciers inoxydables 316L de fonderie et de fabrication additive étudiés en milieu NaCl

Echantillon	OCP 1h (mV/ECS)	Ecorr (mV/ECS)	Icorr (µA)	Epitt (mV/ECS)	Longueur plateau passivation L (mV)
Fonderie	-151 ±5	-196< ±14	0,034 ±0,01	140 ±15	336 ±58
Fonderie EP Acide	-105 ±14	-160 ±20	0,005 ±0,003	157 ±8	317 ±56
Fonderie EP DES	-62 ±15	-111 ±10	0,016 ±0,002	70 ±31	181 ±82
FA	-177 ±5	-204 ±28	0,05 ±0,002	245 ±30	449 ±116
FA EP Acide	38 ±30	-77 ±17	0,008 ±0,001	1007 ±42	1034 ±118
FA EP DES	10 ±17	-81 ±11	0,002 ±0,001	721 ±21	802 ±73

Tout comme en milieu acide, l'électropolissage de l'acier inoxydable 316L en milieu DES conduit vraisemblablement à une modification de la structure et de l'épaisseur de la couche passive menant à une meilleure résistance à la corrosion [74,75].

IV.6.3. Etude de la corrosion par piqûres des échantillons

Dans le but d'approfondir l'étude précédente, des mesures potentiométriques ont été réalisées sur les échantillons avant et après électropolissage dans les deux milieux, acide et DES. La densité de courant utilisée (100 µA/cm² pendant 1 heure) correspond à celle utilisée pour faire croitre des piqûres. La morphologie des échantillons après traitement dans la zone de piqûration est analysée par MEB. Les résultats sont présentés en sur les Figures 127 et 128 pour les deux types de fabrication.

Pour l'ensemble des matériaux, l'analyse des images MEB montre les mêmes tendances dans les deux électrolytes d'électropolissage. Nous observons un nombre de piqûres plus important avec des tailles de piqûres plus grandes pour les échantillons de fonderie, par rapport à celles

présentes sur les pastilles issues de fabrication additive. Cette tendance est la même que celle observée dans le Chapitre III, et il a déjà été montré que le taux de manganèse dans les matériaux pouvait expliquer ces différences de résistance à la corrosion par piqûre. Le milieu dans lequel est réalisé le polissage électrochimique ne semble pas avoir de réelle influence sur le nombre et la croissance des piqûres.

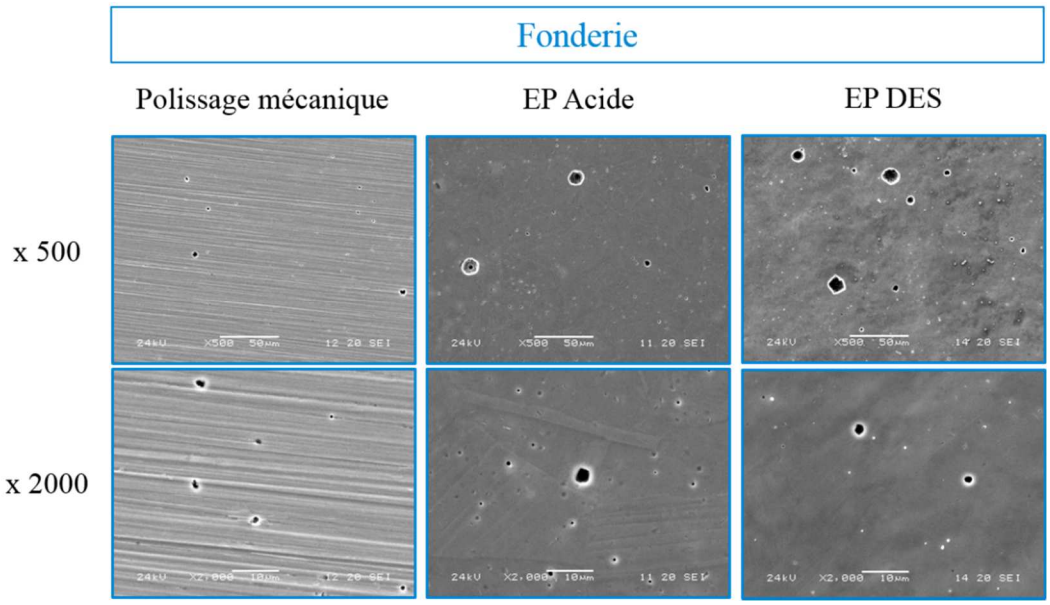


Figure 127 : Images MEB des échantillons de fonderie après croissance des piqûres pendant 1 heure à 100 µA/cm² dans NaCl 3 %

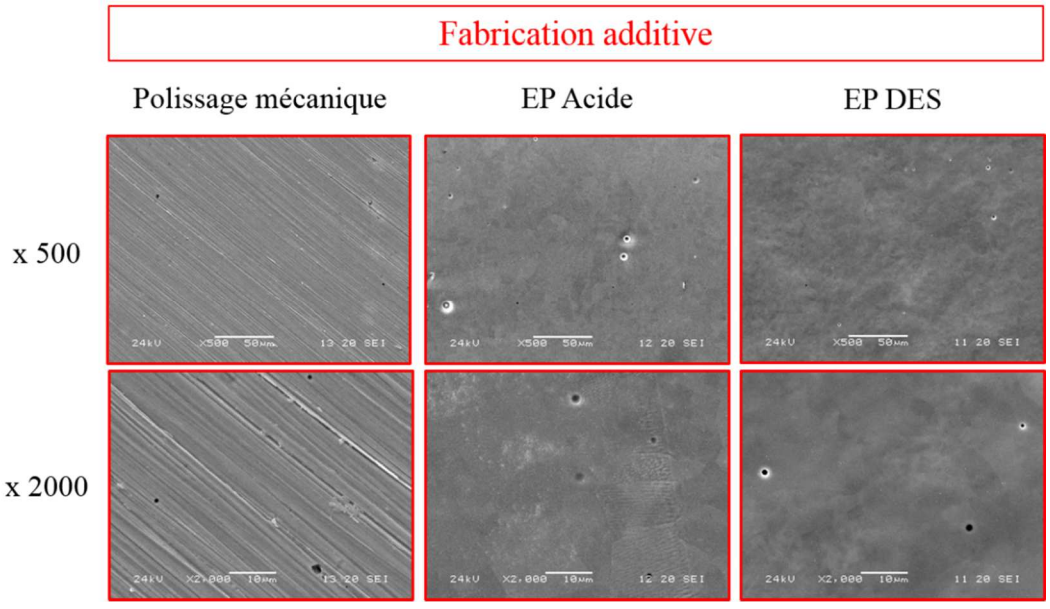


Figure 128 : Images MEB des échantillons de fabrication additive après croissance des piqûres pendant 1 heure à 100 µA/cm² dans NaCl 3 %

IV.7. Synthèse des résultats de l'étude laboratoire

Dans cette partie, nous avons défini le potentiel optimum d'électropolissage des aciers inoxydables 316L issus de fonderie et de fabrication additive dans l'électrolyte DES composé de chlorure de choline et d'éthylène glycol à 70°C.

L'étude électrochimique a mis en évidence un plateau d'électropolissage dans ce milieu et a permis de sélectionner les potentiels remarquables du phénomène. L'analyse de l'aspect visuel des échantillons ne permet pas de discriminer la qualité de l'électropolissage au niveau des potentiels du plateau, mais l'utilisation des techniques microscopiques a montré que la polarisation du matériau au potentiel de fin de plateau permet l'obtention d'une morphologie de surface uniformément lisse pour les deux types de matériaux.

Pour l'acier de fonderie, les résultats obtenus du point de vue de la rugosité de surface désignent une gamme optimale de potentiels entre 2 et 4 V/ECS avec un potentiel optimal à 2,6 V/ECS. En ce qui concerne l'acier de fabrication additive, le potentiel optimum s'établit à 3,1 V/ECS. Ces résultats sont confirmés par l'analyse DRX. Les mesures électrochimiques couplées à l'observation microscopique des échantillons après croissance des piqûres ont confirmé l'effet bénéfique de l'électropolissage du point de vue de la résistance à la corrosion localisée de ces matériaux.

Au final, l'ensemble des analyses montre que les modifications du procédé de fabrication et de l'électrolyte n'entraînent pas de différence de comportement lors de l'électropolissage des deux matériaux. L'utilisation du mélange ChCl-EG, solvant bien moins dangereux que les mélanges d'acides, est donc adaptée pour le procédé d'électropolissage des aciers inoxydables.

V. Analyse in-situ de l'évolution de surface au cours de l'électropolissage en milieu DES

Le but de cette étude est d'observer l'évolution de la microrugosité de surface pendant l'électropolissage en utilisant la microscopie à force atomique (AFM) in-situ.

La méthode de mesure in-situ permet d'imager la surface alors qu'elle est impliquée dans des réactions électrochimiques. L'échantillon de travail est placé dans une cellule électrochimique équipée d'un montage classique à trois électrodes. Il est analysé dans son milieu réactionnel (électrolyte) au cours de la polarisation qu'il subit, d'où l'appellation « in situ ».

V.1. Conditions de l'analyse in-situ

V.1.1. Matériel utilisé

Les images en microscopie à force atomique sont réalisées à l'aide d'un microscope Nano-Observer CSI. Les mesures sont effectuées en mode contact avec les pointes AppNano Fort Part. La vitesse de balayage utilisée est de 1 ligne/s et la taille des images est de 35 µm x 35 µm. La cellule électrochimique et le support de pointe spécifique au travail en milieu liquide, sont

fournis par la société CSI®. La Figure 129 a. présente la disposition des trois électrodes ajoutées au système. Les électrodes utilisées sont :

- comme **électrode de travail**, une plaque d'acier inoxydable 316L de fonderie dont la surface active est contrôlée (réduction de la surface par masquage au scotch),
- une **contre-électrode** en fil de platine qui est fixée sur le bord de la cellule,
- une **électrode de référence** en platine.

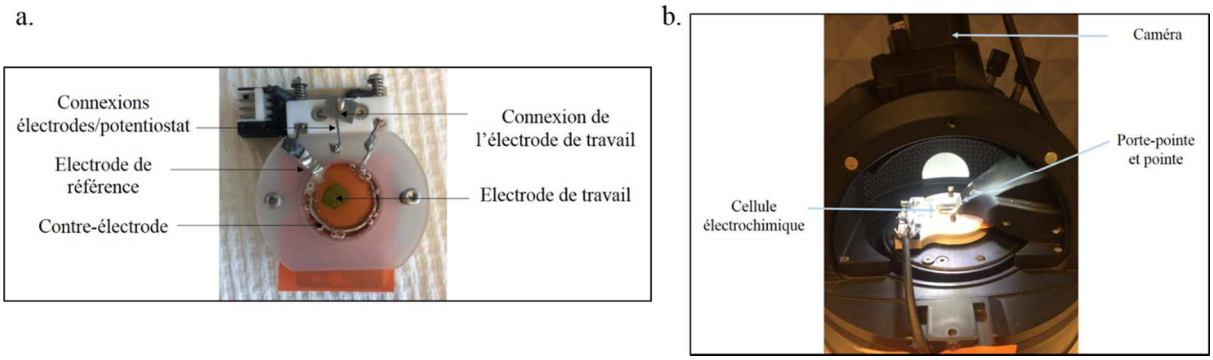


Figure 129 : Montage utilisé pour les expériences d'AFM in-situ : cellule électrochimique utilisée (a.), emplacement de la cellule dans l'AFM (b.).

Un potentiostat Radiometer® PGZ 301 est utilisé en mode chronoampérométrie et le potentiel de travail est fixé à 2,1V/Pt.

L'électrolyte ChCl-EG étant moins corrosif, il permet d'éviter la dégradation de l'appareil. Il est cependant chauffé à l'extérieur de la cellule à 35°C, avant d'être placé dans la cellule.

V.1.2. Protocole opératoire

Après avoir préparé la cellule électrochimique, la pointe AFM est immergée dans l'électrolyte puis les réglages pour l'analyse en milieu liquide sont effectués. La surface est imagée avant électropolissage. Une séquence d'électropolissage (chronoampérométrie) est lancée via le potentiostat pendant un temps donné (50 à 100 s). A la fin de cette dernière, la surface est de nouveau imagée. L'opération est répétée jusqu'à ce que la pointe « décroche » de la surface et que l'analyse devienne impossible même en intervenant sur les différents paramètres (retrait/approche de la pointe, réglage optique).

La principale difficulté rencontrée lors de cette étude est la formation de la couche visqueuse en surface. En effet, celle-ci génère des perturbations rendant parfois les mesures impossibles. Nous avons alors choisi de travailler en mode AFM contact en effectuant 2 passages de la pointe : le premier passage permet l'élimination de la couche visqueuse formée sous la pointe et le second passage conduit à l'obtention d'une image représentative de la surface.

Cette méthode est difficile à mettre en œuvre autant au niveau de l'utilisation et des réglages du microscope qu'au niveau de la mise en œuvre de l'électropolissage en lui-même. En effet, l'appareil nécessitant un environnement stable (sans vibration), l'immersion de la pointe dans un milieu liquide est donc délicate. Concernant les conditions d'électropolissage, la géométrie

de la cellule et son faible volume entrainent des perturbations au niveau du renouvellement des espèces électro-actives. Enfin, l'emplacement de l'électrode de travail n'est pas optimal puisque la distance anode/cathode est importante.

Il est également nécessaire de mentionner qu'Abbott *et al.* ont tenté d'effectuer un tel suivi en cours d'électropolissage lors d'une étude publiée en 2006 [72]. Ils ont cependant effectué l'analyse en relevant la pointe de l'AFM de la surface ce qui ne garantit pas de replacer cette dernière au même endroit. De plus, les temps d'électropolissage étudiés ne sont pas les mêmes puisqu'une première image a été acquise après 10 minutes et la seconde après 25 minutes d'électropolissage à une densité de courant de 25 mA/cm².

V.1.3. Analyse de la rugosité de surface

Un logiciel spécifique (Mountains Map™) a été utilisé afin de déterminer les paramètres de rugosité à partir des images. Dans un premier temps, un filtre gaussien a été appliqué à l'image, puis un cut off de 0,8µm. La surface a été redressée ligne à ligne avec un polynôme de degré 3. L'ensemble des images ayant été traité avec la même méthode, celles-ci sont donc comparables entre elles. Les paramètres relevés sont la rugosité moyenne (arithmétique) Ra ou Sa, la rugosité moyenne quadratique (Rq ou Sq) ainsi que la hauteur maximale entre le pic le plus haut et la vallée la plus basse (Rz ou Sz). L'annexe 1 présente la définition des principaux paramètres de rugosité utilisés lors de cette étude.

V.2. Résultats

V.2.1. Images AFM

De nombreux essais ont été réalisés avant d'obtenir des images représentatives du phénomène d'électropolissage. Les résultats présentés dans la Figure 130, montrent l'évolution de la morphologie de la surface d'acier inoxydable 316L pour un temps d'électropolissage de 1400 s dans le DES ; elles sont obtenues lors d'un seul et même essai.

Sur l'échantillon avant EP, les marques linéaires et parallèles correspondant aux stries de polissage mécanique du papier SiC 1200 utilisé pour la préparation des échantillons sont observées. Après 100 s d'électropolissage, les rayures de polissage sont encore visibles, mais la microsrugosité de l'échantillon commence s'estomper. A partir de 150 s d'électropolissage, les joints de grains commencent à être révélés et sont totalement visibles après 300 s. Ce phénomène peut être attribué à un mauvais établissement de la couche visqueuse ou à des défaillances de celle-ci, conduisant à des dissolutions préférentielles et donc à une augmentation de la rugosité de surface. Après 400 s et jusqu'à la fin du traitement, la surface est lissée et les marques liées aux joints de grains disparaissent. L'échelle des images AFM devient de plus en plus faible, indiquant une diminution de la rugosité globale de la surface. Ces observations montrent que la couche visqueuse parvient à s'établir et qu'elle remplit son rôle.

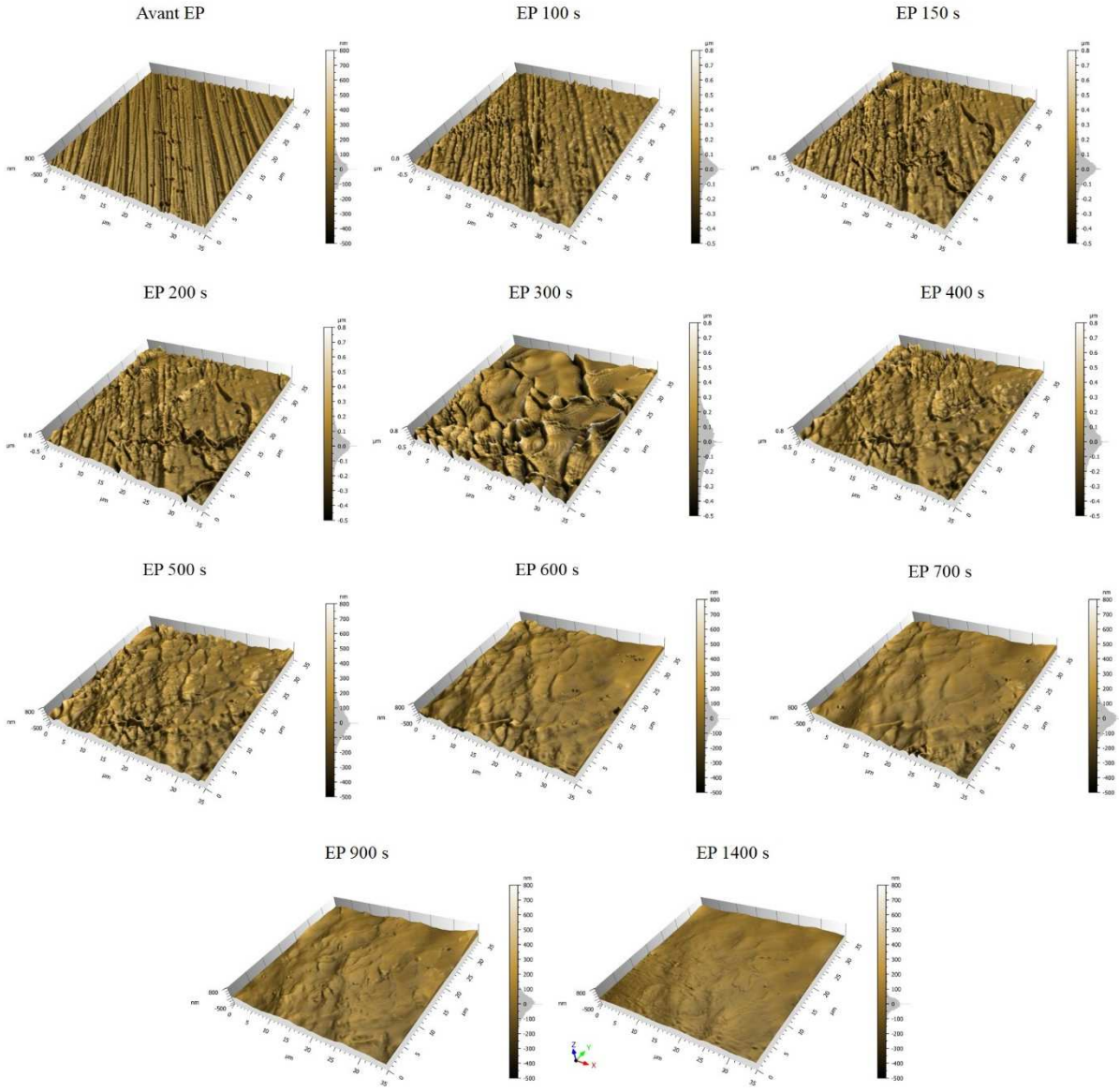


Figure 130 : Images AFM in situ de la surface d'acier inoxydable 316L lors de l'électropolissage

V.2.2. Évolution de la rugosité de surface

A partir des images AFM in-situ, il est possible d'étudier l'évolution de la rugosité de surface des échantillons aussi bien en 2D qu'en 3D.

Les profils de rugosité en 2D (Figure 131) ont été tirés des images précédentes. L'évolution des profils confirme ce que nous avons observé précédemment sur les images. En effet, le profil initial avant traitement montre une rugosité assez fine et régulière correspondant au pré-polissage mécanique. Après 100 s d'électropolissage, la microrugosité disparaît, mais elle laisse place à des vallées et des pics plus amples conduisant à une rugosité moyenne plus importante. C'est une phase de dissolution active. A partir de 600 s, une diminution de cette dernière accompagnée d'un aplanissement du profil de la surface est observée. Après 1400 s, la microrugosité n'est plus visible mais il reste l'effet de « forme » de l'échantillon. Localement la rugosité passe donc de 50 à 7 nm.

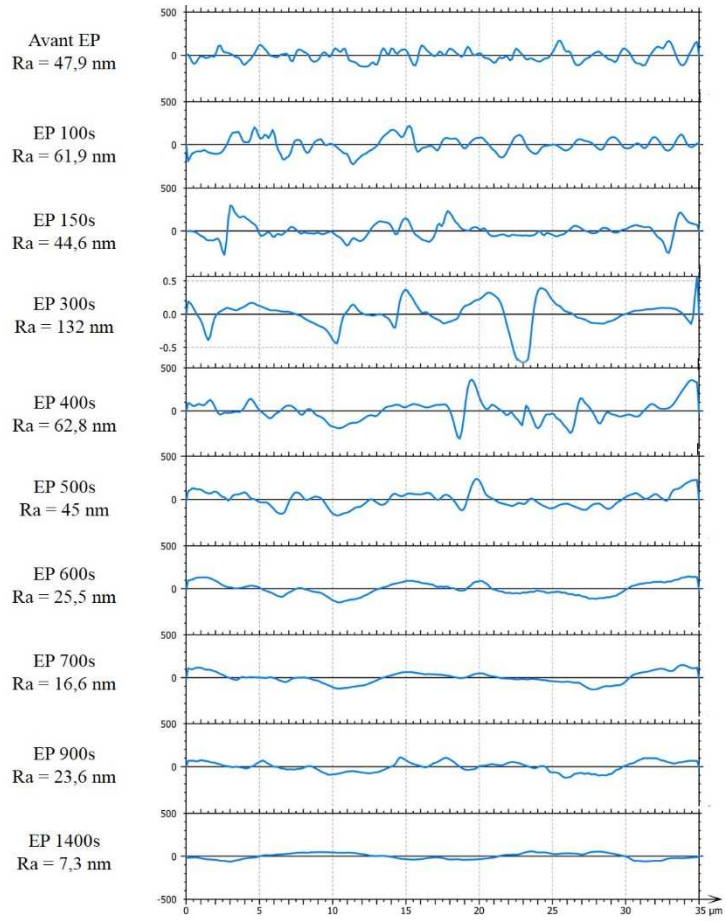


Figure 131 : Profils de rugosité 2D obtenus à partir des images AFM in-situ présentées dans la Figure 130

La Figure 132 reporte l'évolution des paramètres de rugosité 3D obtenus à partir de la surface entière (35 x 35 µm) en fonction du temps d'électropolissage. Il s'agit des moyennes obtenues avec l'ensemble des expériences réalisées en AFM in situ. Une augmentation de la rugosité est observée au début de l'électropolissage, avec un pic à 300 s. Cette tendance peut être expliquée par le fait que la couche visqueuse n'est pas correctement établie étant donné que peu de cations métalliques sont en solution. De plus, cette augmentation de la rugosité correspond aux images où les joints de grains sont attaqués (Figure 130). Les observations confirment les tendances obtenues sur les profils de rugosité par Abbott *et al.* [72]. Après 10 minutes de traitement à une densité de courant de 25 mA/cm², une différence entre la surface géométrique et la surface réelle de l'échantillon de 3,9 % a été trouvée contre 12,3 % avant électropolissage. Ce ratio passe à 1,9 % après 25 minutes de polissage indiquant un réel aplanissement de la surface. Il a également été souligné que les pics de la surface, où les lignes de courant sont les plus fortes, sont dissous préférentiellement, conduisant ainsi à l'obtention d'une surface lisse.

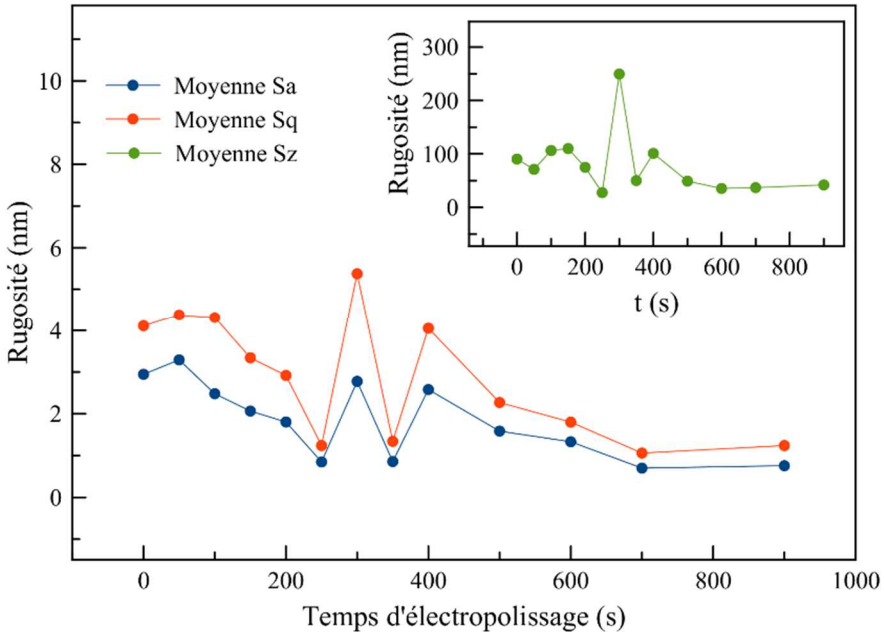


Figure 132 : Évolution de la rugosité (mesures sur la surface en 3D) de surface en fonction du temps d'électropolissage

L'étude effectuée en cours d'électropolissage à l'aide de l'AFM a permis une meilleure compréhension de l'évolution de la surface, notamment par l'observation d'une « phase » où la rugosité augmente puisque la couche visqueuse n'est pas encore formée. Cette observation permet d'expliquer les résultats obtenus lors des études précédentes puisque nous avons souvent observé une augmentation de la rugosité avant le phénomène d'électropolissage. Cela permet également d'expliquer les différences observées au niveau de la rugosité lorsqu'une surface pré-polie mécaniquement est électropolie.

L'acquisition des images en milieu liquide et au cours de la réaction électrochimique n'est pas facile puisque plusieurs paramètres peuvent perturber les réactions. La conception de la cellule de mesure électrochimique étant primordiale, nous avons essayé de modifier certains éléments, avec une contre électrode en forme de « U » qui entoure le support de pointe de l'AFM comme présenté sur la Figure 133. Le passage du courant est facilité par cette disposition puisqu'elle est presque en face de l'électrode de travail. Néanmoins, après quelques essais, nous avons constaté des difficultés pour l'évacuation des bulles formées lors du phénomène de polissage. D'autres optimisations de la cellule seraient à envisager, comme l'ajout d'une circulation de l'électrolyte afin de contrôler le renouvellement des espèces électroactives et d'empêcher l'accumulation des bulles de gaz.

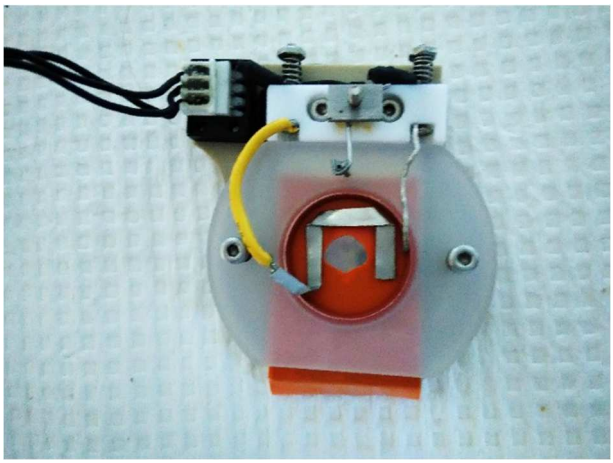


Figure 133 : Nouvelle contre électrode pour la cellule électrochimique d'AFM in situ

VI. Conclusion

L'étude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des DESs a montré que, parmi les électrolytes testés, le mélange de chlorure de choline et d'éthylène glycol est un solvant possédant des caractéristiques proches des milieux acides utilisés traditionnellement pour l'électropolissage.

Une étude électrochimique approfondie du phénomène dans le mélange ChCl-EG a confirmé son aptitude à être utilisé comme électrolyte d'électropolissage. La signature d'une réaction limitée par le transfert de matière a été retrouvée dans ce milieu pour les deux types de matériaux, mais aucune différence significative n'a été observée entre les deux.

Les essais d'électropolissage se sont avérés concluants. L'analyse des échantillons obtenus par différentes techniques de caractérisation a montré que les potentiels situés à la fin du plateau de polissage sont optimaux. Pour les deux types d'échantillons, une surface lisse et brillante avec une rugosité finale inférieure à 800 nm (profilométrie mécanique) est obtenue. Les tests de résistance à la corrosion révèlent par ailleurs que les échantillons de fabrication additive résistent mieux à la corrosion par piqûres.

L'utilisation du milieu ChCl-EG a permis de suivre l'évolution de la rugosité de surface par AFM in-situ ce qui était impossible en milieu acide concentré, et ainsi de mieux comprendre le phénomène en fonction du temps.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les deux procédés d'élaboration des aciers inoxydables présentent une même aptitude à l'électropolissage dans le milieu DES. Ils sont en accord avec ceux observés en milieu acide. Il faut néanmoins inclure le fait que l'ensemble des échantillons a été pré-poli mécaniquement avant traitement. Or les échantillons bruts issus de fabrication additive peuvent présenter un état de surface plus détérioré qu'en sortie de fonderie.

Références bibliographiques

[1] P. Walden, Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts, Bull. Russ. Acad. Sci. (1914) 405–422.

[2] F.H. Hurley, T.P. Wier, Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts, J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 203–206.

[3] J.L. Atwood, J.D. Atwood, Non-Stoichiometric Liquid Enclosure Compounds ("Liquid Clathrates"), Inorganic Compounds with Unusual Properties, (1976). 112–127.

[4] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, Inorg. Chem. 21 (1982) 1263–1264.

[5] P.B. Hitchcock, T.J. Mohammed, K.R. Seddon, J.A. Zora, C.L. Hussey, E. Haynes Ward, 1-methyl-3-ethylimidazolium hexachlorouranate(IV) and 1-methyl-3-ethylimidazolium tetrachlorodioxo-uranate(VI): Synthesis, structure, and electrochemistry in a room temperature ionic liquid, Inorganica Chim. Acta. 113 (1986) L25–L26.

[6] A.A. Fannin, D.A. Floreani, L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, J.L. Williams, Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities, J. Phys. Chem. 88 (1984) 2614–2621.

[7] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 965–967.

[8] J. Fuller, R.T. Carlin, H.C. De Long, D. Haworth, Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 299–300.

[9] J. Fuller, R.T. Carlin, Structural and electrochemical characterization of 1,3-bis-(4-methylphenyl)imidazolium chloride, J. Chem. Crystallogr. 24 (1994) 489–493.

[10] R.D. Rogers, K.R. Seddon, Ionic liquids--solvents of the future?, Science. 302 (2003) 792–793.

[11] W.L. Hough, R.D. Rogers, Ionic Liquids Then and Now: From Solvents to Materials to Active Pharmaceutical Ingredients, Bull. Chem. Soc. Jpn. 80 (2007) 2262–2269.

[12] M. Smiglak, A. Metlen, R.D. Rogers, The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials—Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 1182–1192.

[13] M.H. Zainal-Abidin, M. Hayyan, A. Hayyan, N.S. Jayakumar, New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review, Anal. Chim. Acta. 979 (2017) 1–23.

[14] V.I. Pârvulescu, C. Hardacre, Catalysis in Ionic Liquids, Chem. Rev. 107 (2007) 2615–2665.

[15] L. Xu, J. Xiao, Asymmetric Catalysis in Ionic Liquids, Recoverable and Recyclable Catalysts, John Wiley & Sons, Ltd, 2009: pp. 259–300.

[16] S. Khandelwal, Y.K. Tailor, M. Kumar, Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations, J. Mol. Liq. 215 (2016) 345–386.

[17] T.A. Green, Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications, Gold Bull. 40 (2007) 105–114.

[18] A.P. Abbott, I. Dalrymple, F. Endres, D.R. Macfarlane, Why use Ionic Liquids for Electrodeposition?, Electrodeposition from Ionic Liquids, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2008) 1–13.

[19] A.P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, W.O. Karim, K.S. Ryder, Anodic dissolution of metals in ionic liquids, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 25 (2015) 595–602.

[20] A.P. Abbott, K.J. McKenzie, Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 4265–4279.

[21] D. Wei, A. Ivaska, Applications of ionic liquids in electrochemical sensors, Anal. Chim. Acta. 607 (2008) 126–135.

[22] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, H.L. Munro, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains, Chem. Commun. (2001) 2010–2011.

[23] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 7108–7146.

[24] B. Tang, K.H. Row, Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences, Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon. 144 (2013) 1427–1454.

[25] A.P. Abbott, J.C. Barron, K.S. Ryder, D. Wilson, Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations, Chem. – Eur. J. 13 (2007) 6495–6501.

[26] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003) 70–71.

[27] A. Andrew, D. David, J. Paul, Reactions in ionic liquids based on choline chloride, Spec. Chem. Redhill. 24 (2004) 36–37.

[28] C. D'Agostino, R.C. Harris, A.P. Abbott, L.F. Gladden, M.D. Mantle, Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by 1H pulsed field gradient NMR spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 21383–21391.

[29] A.P. Abbott, G. Capper, S. Gray, Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory, ChemPhysChem. 7 (2006) 803–806.

[30] A.P. Abbott, R.C. Harris, K.S. Ryder, Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties, J. Phys. Chem. B. 111 (2007) 4910–4913.

[31] K. Shahbaz, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures, Thermochim. Acta. 515 (2011) 67–72.

[32] A.P. Abbott, R.C. Harris, K.S. Ryder, C. D'Agostino, L.F. Gladden, M.D. Mantle, Glycerol eutectics as sustainable solvent systems, Green Chem. 13 (2011) 82–90.

[33] A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 9142–9147.

[34] W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 6170–6178.

[35] L. Bahadori, M.H. Chakrabarti, F.S. Mjalli, I.M. AlNashef, N.S.A. Manan, M.A. Hashim, Physicochemical properties of ammonium-based deep eutectic solvents and their electrochemical evaluation using organometallic reference redox systems, Electrochimica Acta. 113 (2013) 205–211.

[36] M. Mourad Mahmoud, Application de solvants eutectiques à basse température pour la valorisation du cuivre par sonoelectrochimie, Thèse Université de Franche-Comté, (2014).

[37] Z. Maugeri, P. Dominguez de Maria, Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based polyols, RSC Adv. 2 (2012) 421–425.

[38] D. Lloyd, T. Vainikka, S. Schmachtel, L. Murtomäki, K. Kontturi, Simultaneous characterisation of electrode kinetics and electrolyte properties in ionic liquids using a rotating disc electrode, Electrochimica Acta. 69 (2012) 139–145.

[39] M.H. Chakrabarti, N.P. Brandon, F.S. Mjalli, L. Bahadori, I.M. Al Nashef, M.A. Hashim, M.A. Hussain, C.T.J. Low, V. Yufit, Cyclic voltammetry of metallic acetylacetonate salts in quaternary ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents., J. Solut. Chem. 42 (2013) 2329–2341.

[40] M.H. Chakrabarti, N.P. Brandon, M.A. Hashim, F.S. Mjalli, I.M. AlNashef, L. Bahadori, N.S. Abdul Manan, M.A. Hussain, V. Yufit, Cyclic voltammetry of iron (III) acetylacetonate in quaternary ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents, Int J Electrochem Sci. 8 (2013) 9652–9676.

[41] L. Bahadori, N.S.A. Manan, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, F.S. Mjalli, I.M. AlNashef, M.A. Hussain, C.T.J. Low, The electrochemical behaviour of ferrocene in deep eutectic solvents based on quaternary ammonium and phosphonium salts, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 1707–1714.

[42] A.P. Abbott, K.S. Ryder, U. König, Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids, Trans. IMF. 86 (2008) 196–204.

[43] E. Gómez, E. Vallés, Platinum Electrodeposition in an Ionic Liquid Analogue. Solvent Stability Monitoring, Int J Electrochem Sci. 8 (2013) 1443–1458.

[44] L. Anicai, A. Petica, S. Costovici, P. Prioteasa, T. Visan, Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior, Electrochimica Acta. 114 (2013) 868–877.

[45] G. Lanzinger, R. Böck, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, T. Lampke, Electrodeposition of palladium films from ionic liquid (IL) and deep eutectic solutions (DES): physical–chemical characterisation of non-aqueous electrolytes and surface morphology of palladium deposits, Trans. IMF. 91 (2013) 133–140.

[46] A.P. Abbott, K. El Ttaib, K.S. Ryder, E.L. Smith, Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids, Trans. IMF. 86 (2008) 234–240..

[47] T. Liu, R. Vilar, S. Eugénio, J. Grondin, Y. Danten, Electrodeposition of nanocrystalline copper thin films from 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulphate ionic liquid, J. Appl. Electrochem. 44 (2014) 189–198.

[48] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter, Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 3428–3430.

[49] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, J. Archer, C. John, Electrodeposition of Chromium Black from Ionic Liquids, Trans. IMF. 82 (2004) 14–17.

[50] C. Agapescu, A. Cojocaru, A. Cotarta, T. Visan, Electrodeposition of bismuth, tellurium, and bismuth telluride thin films from choline chloride–oxalic acid ionic liquid, J. Appl. Electrochem. 43 (2013) 309–321.

[51] R. Bernasconi, G. Panzei, A. Accogli, F. Liberale, L. Nobili, L. Magagnin, Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents, Progress and Developments in Ionic Liquids, InTech, 2017.

[52] R.M. Morrison, D.J. MacKinnon, D.A. Uceda, P.E. Warren, J.E. Mouland, The effect of some trace metal impurities on the electrowinning of zinc from Kidd Creek electrolyte, Hydrometall. Theory Pract. Proc. Ernest Peters Int. Symp. Part A. 29 (1992) 413–430.

[53] A.H. Whitehead, M. Pölzler, B. Gollas, Zinc Electrodeposition from a Deep Eutectic System Containing Choline Chloride and Ethylene Glycol, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) D328–D334.

[54] N.M. Pereira, C.M. Pereira, J.P. Araújo, A. Fernando Silva, Zinc Electrodeposition from deep eutectic solvent containing organic additives, J. Electroanal. Chem. 801 (2017) 545–551.

[55] H. Yang, R.G. Reddy, Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2:1 urea/choline chloride ionic liquid, Electrochimica Acta. 147 (2014) 513–519.

[56] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, P. Shikotra, Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids, Inorg. Chem. 44 (2005) 6497–6499.

[57] P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic liquids in synthesis, John Wiley & Sons, (2008).

[58] A.-M. Popescu, V. Constantin, M. Olteanu, O. Demidenko, K. Yanushkevich, Obtaining and Structural Characterization of the Electrodeposited Metallic Copper from Ionic Liquids, Rev. Chim. - Buchar. 62 (2011) 626–632.

[59] A.P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 4269–4277.

[60] A.A. Al-Barzinjy, Electrodeposition of chromium using novel deep eutectic solvents, Thèse University of Leicester, 2014.

[61] M.R. Ali, M.Z. Rahman, S.S. Saha, Electroless and electrolytic deposition of nickel from deep eutectic solvents based on choline chloride, Indian J. Chem. Technol. 21 (2014) 127–133.

[62] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, Chem. Rev. 114 (2014) 11060–11082.

[63] P.J. Dale, A.P. Samantilleke, D.D. Shivagan, L.M. Peter, Synthesis of cadmium and zinc semiconductor compounds from an ionic liquid containing choline chloride and urea, Proc. Sympodium O Thin Film Chalcogenide Photovolt. Mater. EMRS 2006 Conf. 515 (2007) 5751–5754.

[64] Y.H. You, C.D. Gu, X.L. Wang, J.P. Tu, Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 3632–3638.

[65] D.D. Shivagan, P.J. Dale, A.P. Samantilleke, L.M. Peter, Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes, Proc. Sympodium O Thin Film Chalcogenide Photovolt. Mater. EMRS 2006 Conf. 515 (2007) 5899–5903.

[66] J.C. Malaquias, M. Steichen, M. Thomassey, P.J. Dale, Electrodeposition of Cu–In alloys from a choline chloride based deep eutectic solvent for photovoltaic applications, Electrochimica Acta. 103 (2013) 15–22.

[67] A.A.C. Alcanfor, L.P.M. dos Santos, D.F. Dias, A.N. Correia, P. de Lima-Neto, Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol, Electrochimica Acta. 235 (2017) 553–560.

[68] E. Gómez, P. Cojocaru, L. Magagnin, E. Valles, Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent, J. Electroanal. Chem. 658 (2011) 18–24.

[69] A.P. Abbott, K.E. Ttaib, G. Frisch, K.S. Ryder, D. Weston, The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 2443–2449.

[70] A.P. Abbott, G. Capper, B.G. Swain, D.A. Wheeler, Electropolishing of stainless steel in an ionic liquid, Trans. IMF. 83 (2005) 51–53.

[71] A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid, Electrochimica Acta. 51 (2006) 4420–4425.

[72] A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, A. Glidle, K.S. Ryder, Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 4214.

[73] S. Saleem, Electropolishing in deep eutectic solvents, Thèse University of Leicester,(2012).

[74] S.E. Ziemniak, M. Hanson, P.C. Sander, Electropolishing effects on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water, Corros. Sci. 50 (2008) 2465–2477.

[75] Y. Han, E.-H. Han, Q. Peng, W. Ke, Effects of electropolishing on corrosion and stress corrosion cracking of Alloy 182 in high temperature water, Corros. Sci. 121 (2017) 1–10.

Chapitre VI. Etude du mécanisme d'électropolissage par spectroscopie d'impédance électrochimique

Chapitre VI.Etude du mécanisme d'électropolissage par spectroscopie d'impédance électrochimique

L'objectif de ce chapitre est d'approfondir le mécanisme d'électropolissage de l'acier 316L en milieu aqueux et en solvant non-conventionnel. Une première partie est consacrée à la présentation du principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et à l'interprétation de diagrammes de Nyquist. Une étude expérimentale effectuée dans les deux milieux d'étude nous a ensuite permis de proposer un modèle réactionnel de l'électropolissage (incluant deux hypothèses). Pour terminer, l'identification des diagrammes simulés et diagrammes expérimentaux a conduit à la validation de l'un des modèles, ce qui permet également d'identifier l'espèce limitant le procédé d'électropolissage.

I. Application de la SIE à l'électropolissage

I.1. Introduction

L'étude de systèmes électrochimiques (interface électrode/électrolyte) peut être effectuée en utilisant deux types de techniques électrochimiques :

- les techniques dites stationnaires donnent des informations relatives à la thermodynamique des réactions et dans certains cas également des informations sur la cinétique. Ce sont des techniques couramment utilisées parmi lesquelles la voltampérométrie, la chronoampérométrie ou encore la chronopotentiométrie peuvent être citées.
- les techniques transitoires permettent une étude cinétique des réactions aux électrodes. C'est le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Dans un système électrochimique, le passage du courant correspond à un transfert électronique entre électrode et électrolyte. La réaction globale peut alors s'effectuer en une seule étape correspondant directement à ce transfert. Elle peut également s'effectuer en plusieurs étapes comprenant une ou plusieurs réactions de transfert électronique, des réactions purement chimiques se produisant dans la solution ou à l'électrode telles que l'adsorption/désorption auxquelles peuvent d'ajouter des étapes limitées par le transfert de matière.

Le but est d'identifier les réactions pouvant intervenir lors du processus global d'électropolissage. Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec M. Vincent Vivier du LISE UMR 8235 CNRS Sorbonne Université à Paris. Nous avons basé notre étude sur le modèle de l'interface donné par Matlosz *et al.* [1,2]. La mise en équation du modèle a finalement aboutie à la validation de ce dernier par comparaison entre les diagrammes expérimentaux et les diagrammes simulés.

I.2. Principe de la SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique d'analyse développée dans les années 1960 qui permet d'étudier les processus électrochimiques. Sous certaines conditions, des analogies entre une réaction électrochimique donnée et un circuit électrique équivalent peuvent être effectuées. Le schéma électrique ainsi obtenu, composé de résistances, condensateurs et bobines, est plus ou moins complexe et fonction du nombre et de la nature des étapes intervenant au cours de la réaction globale. D'un point de vue expérimental, une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (pour respecter l'hypothèse d'un système linéaire) est appliquée autour d'un point de fonctionnement à l'état stationnaire. La relation entre la perturbation et la réponse obtenue correspond à la fonction de transfert décrivant le comportement du système (Figure 134).

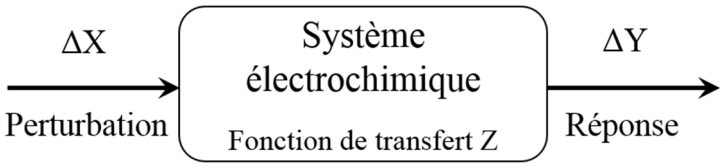


Figure 134 : Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Dans le cas des systèmes électrochimiques, c'est une perturbation sinusoïdale qui est le plus souvent appliqué. Pour notre cas, nous avons opté pour une régulation en potentiel d'amplitude ΔE_0 de quelques millivolts et de pulsation $\omega = 2\pi f$.

La perturbation est donc de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \qquad \textit{Eq. 21}$$

$$\text{avec } \Delta E(t) = |\Delta E|\, sin(\omega t) \qquad \textit{Eq. 22}$$

Pour que le système puisse être assimilé à un système linéaire et stationnaire sur une échelle de temps compatible avec la gamme de fréquences utilisées, l'amplitude doit être suffisamment faible. Une réponse sinusoïdale en courant qui est déphasée d'un angle φ par rapport au signal d'excitation est obtenue (Figure 135).

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \qquad \textit{Eq. 23}$$

$$\text{avec } \Delta I(t) = |\Delta I|\, sin(\omega t + \varphi) \qquad \textit{Eq. 24}$$

Pour chacune des fréquences utilisées, l'impédance $Z(\omega)$ est le rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie lorsque la perturbation est appliquée sur le potentiel. En mode galvanostatique, c'est l'inverse.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \qquad \textit{Eq. 25}$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, c'est-à-dire respectivement à $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$.

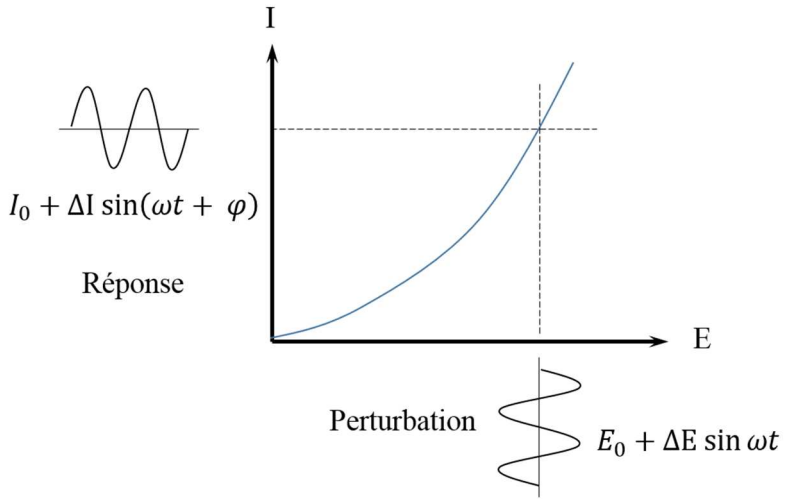


Figure 135 : Principe de la SIE : perturbation en potentiel et réponse en courant

Cette impédance complexe peut se mettre sous la forme :

$$Z(\omega) = Re(Z) + jIm(Z) = |Z|e^{j\varphi} = |Z|(\cos\varphi + j\sin\varphi) \qquad \textit{Eq. 26}$$

La mesure est répétée pour une gamme donnée de fréquences (typiquement de quelques centaines de kHz jusqu'à 0,01 Hz). Deux types de tracés sont le plus souvent utilisés pour représenter ces relations et analyser les diagrammes d'impédance électrochimique :

- Le tracé de la Figure 136 a. dans le plan complexe ou plan de Nyquist, représente l'opposé de la partie imaginaire ($-ImZ_{(\omega)}$) en fonction de la partie réelle ($ReZ_{(\omega)}$).
- Le second, dans le plan de Bode, permet de représenter le logarithme du module de la fonction de transfert ($\log(Z_{(\omega)})$) et la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence (Figure 136 b.).

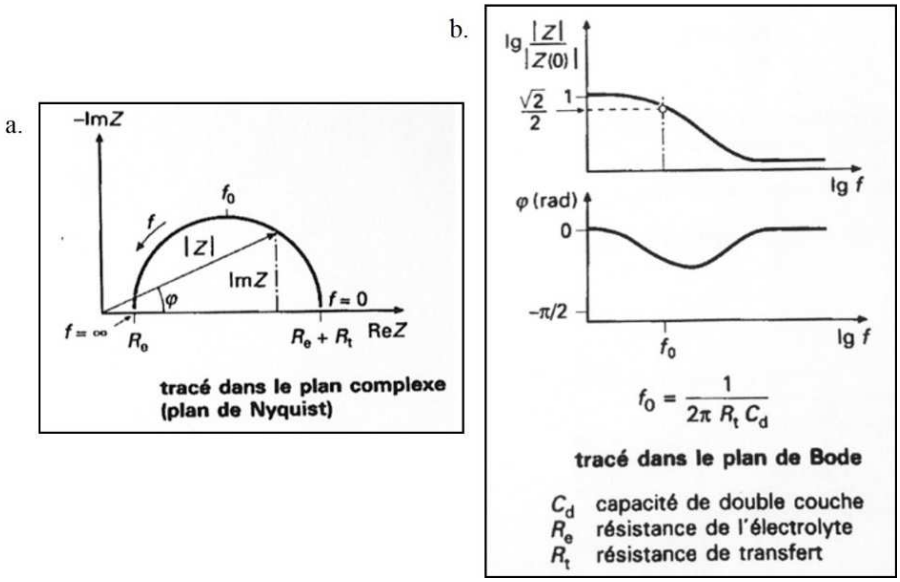


Figure 136 : Représentations graphiques de la fonction de transfert [3]

I.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist

I.3.1. Transfert de charge à l'interface

Considérons le cas d'une réaction électrochimique simple :

$$Ox + ne^- \leftrightarrow Red$$

Lorsque le transfert de charge constitue la cinétique limitante du processus électrochimique global, la plupart des modèles définissant l'interface métal/électrolyte considèrent que le courant global traversant le système est composé par le courant faradique I_F et par le courant de charge de la double couche I_c [4]. Le courant instantané est la somme de ces deux contributions et l'interface peut être représentée par un circuit électrique équivalent dans lequel la capacité de la double couche électrochimique C_d, assimilée à un condensateur plan, est en parallèle avec la résistance de transfert de charges R_t. Il faut également ajouter la résistance de l'électrolyte R_e en série avec le circuit équivalent pour décrire la résistance rencontrée par le courant entre la contre électrode et l'électrode de travail. Cette résistance dépend de la géométrie de la cellule, de la dimension des électrodes, de la position de l'électrode de référence et de la conductivité de l'électrolyte. L'impédance de ce circuit est alors donnée par :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + jC_d\omega} \qquad \textit{Eq. 27}$$

La Figure 137 présente le spectre d'impédance représenté dans le plan de Nyquist ainsi que le circuit équivalent correspondant.

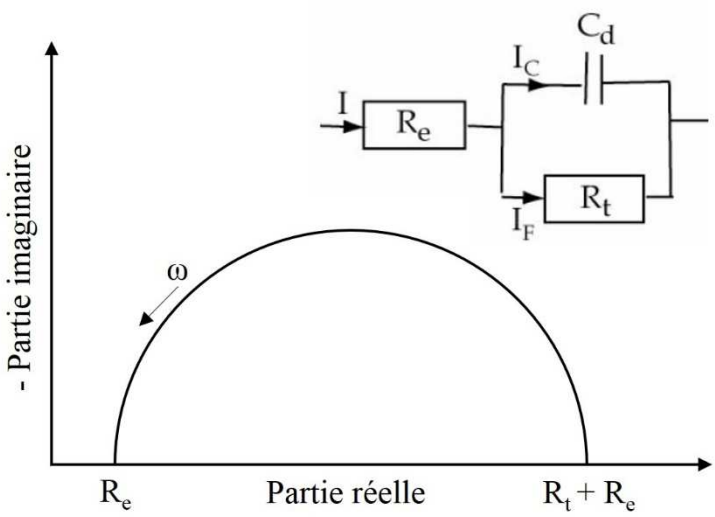


Figure 137 : Représentation de Nyquist de l'impédance électrochimique dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit équivalent

I.3.2. Impédance de diffusion

Lorsque le transfert de matière à l'intérieur d'une couche de diffusion limite la dissolution anodique, l'impédance faradique se décompose en deux termes : la résistance de transfert de

charges R_t et l'impédance de diffusion W. L'impédance de diffusion traduit les phénomènes de relaxation de la concentration dans la couche de diffusion.

Le circuit électrique équivalent est dans ce cas connu sous le nom de circuit de Randles. En faisant l'hypothèse d'une couche de diffusion semi-infinie, l'impédance de diffusion connue sous le nom d'impédance de Warburg est définie par [5] :

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \qquad \textit{Eq. 28}$$

$$\text{Avec } \sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left[\frac{1}{C_{Red}\sqrt{D_{Red}}} + \frac{1}{C_{Ox}\sqrt{D_{Ox}}}\right] \qquad \textit{Eq. 29}$$

σ : en $\Omega.s^{-1/2}$ définie par l'Eq.29

D_{Red} et D_{Ox} : coefficients de diffusion des espèces du couple rédox

C_{Red} et C_{Ox} : concentrations des espèces du couple rédox

La représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist (Figure 138) conduit à l'obtention d'une boucle capacitive aux hautes fréquences (liée au transfert de charge) et d'une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences. Cette dernière est caractéristique de la diffusion semi-infinie qui représente le phénomène de diffusion de Warburg.

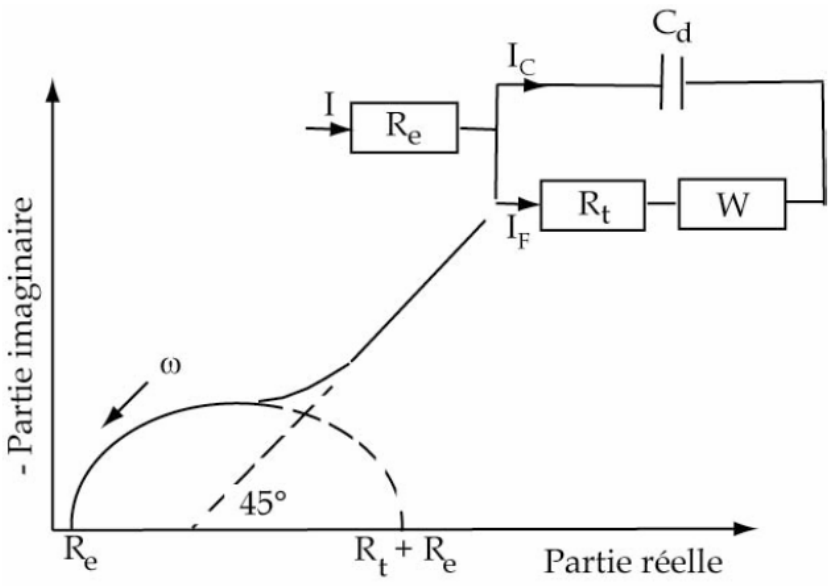


Figure 138 : Diagramme d'impédance électrochimique pour une cinétique mixte d'activation diffusion dans le cas d'une diffusion semi-infinie et circuit électrique équivalent de Randles

Lorsque une électrode tournante est utilisée, l'épaisseur de la couche de diffusion est contrôlée. En utilisant l'hypothèse de Nernst, l'impédance de diffusion s'écrit alors :

$$Z_d = R_d \frac{tanh\left(\sqrt{j\omega\frac{\delta_n^2}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega\frac{\delta_n^2}{D}}} \qquad \text{Eq. 30}$$

R_d : résistance de diffusion

δ_d : épaisseur de la couche de diffusion (hypothèse de Nernst)

D : coefficient de diffusion

Le diagramme d'impédance fait alors apparaître deux constantes de temps où $(R_e + R_t + R_d)$ représente la résistance de polarisation (Figure 139).

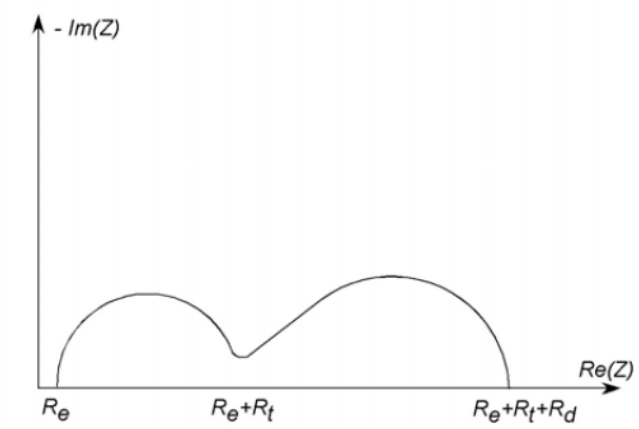


Figure 139 : Diagramme de l'impédance électrochimique d'une cinétique d'activation-diffusion dans une couche de diffusion d'épaisseur finie (dans l'hypothèse de Nernst) [5]

I.3.3. Etape d'adsorption

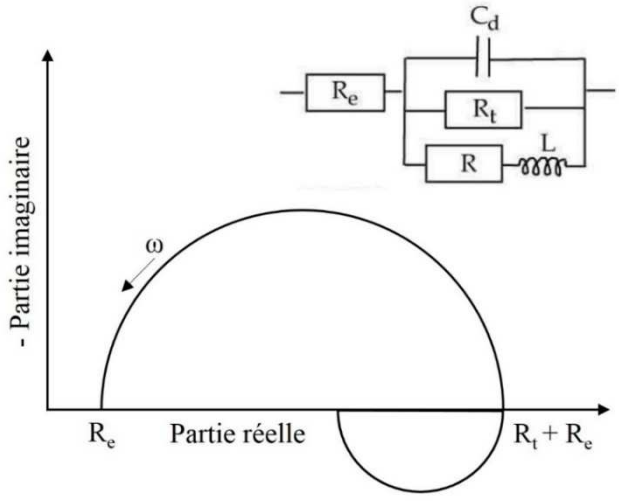


Figure 140 : Représentation du diagramme d'impédance lorsque qu'une espèce est adsorbée à la surface d'une électrode et circuit électrique équivalent [7,8]

L'oxydation d'un métal est généralement un mécanisme en plusieurs étapes mettant en jeu des espèces adsorbées : cations métalliques ou complexes métalliques. Cette étape peut se manifester par la présence d'une boucle inductive ou capacitive à basses fréquences sur le

diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist [6]. Le circuit électrique équivalent est composé d'une résistance R et d'une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

La présence d'une boucle inductive aux basses fréquences indique donc que l'étape de recouvrement de la surface en fonction du potentiel appliqué est un processus lent.

I.4. Etude de l'électropolissage par spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance d'une interface électrochimique a été appliquée à de nombreux domaines tels que l'étude de la corrosion, des batteries, la caractérisation des matériaux… Le comportement anodique de nombreux matériaux métalliques a notamment été analysé. Nous nous intéresserons ici, plus particulièrement à celui du fer en milieu acide.

Il est aujourd'hui bien établi, notamment grâce aux travaux de Epelboin et Keddam [9] concernant le fer en milieu acide sulfurique, que la dissolution du fer passe par une réaction de transfert de charge mais également une étape d'adsorption. Plusieurs études [10–13], où la réaction de dissolution est limitée par la diffusion (sur une certaine gamme de potentiel seulement), se sont appuyées sur les résultats précédents. C'est par exemple le cas pour Glarum et Marshall [14,15] qui ont étudié la dissolution anodique du cuivre dans l'acide phosphorique.

Comme nous l'avons déjà développé dans ce manuscrit, il existe différentes théories permettant d'expliquer la perte de rugosité et le brillantage de la surface [16] : présence d'une couche visqueuse au voisinage de l'électrode ; formation d'un film d'oxydes ou encore saturation en cations métalliques à l'interface. Différents auteurs ont donc cherché à déterminer le mécanisme permettant d'expliquer ce phénomène par l'intermédiaire de mesures d'impédance électrochimique. A notre connaissance, les travaux de Kojima et Tobias [17] concernant l'étude du film formé à la surface d'une électrode de cuivre lors de l'électropolissage dans l'acide phosphorique peuvent être cités. Il a été montré que le film est composé d'oxydes de cuivre et que son épaisseur varie en fonction des conditions expérimentales entre 13 et 124 Å. Entre 1993 et 1995, les travaux de Matlosz, Magaino et Landolt [1,2,18] ont particulièrement étudié le mécanisme d'électropolissage d'un acier (Fe13Cr) en milieu phospho-sulfurique. Tous aboutissent à la même conclusion, à savoir que le mécanisme est limité par la diffusion d'une espèce dite acceptrice.

Deux mécanismes différents permettant tous deux d'expliquer le phénomène de polissage ont été développés par Matlosz (cette partie a été détaillée dans le Chapitre I) :

- le mécanisme dit du « salt film » où les espèces limitantes sont les cations métalliques
- le mécanisme dit de l'accepteur où la réaction est limitée soit par une espèce acceptrice de cations métalliques (phosphates), soit par les molécules d'eau du solvant.

De plus, il a été montré que suivant le mécanisme limitant, la signature obtenue par spectroscopie d'impédance diffère. C'est sur ces observations et sur les travaux de Diard *et al.* [19] que nous avons basé la présente étude.

Enfin, en fonction des couples matériau/électrolyte étudiés, les mécanismes déterminés en utilisant la SIE peuvent être différents. Ainsi, dans le cas de l'Inconel 718 en milieu acide acétique et acide perchlorique [20] où c'est le modèle du « salt film » qui a permis d'expliquer les mesures. Les études concernant l'électropolissage du niobium [21,22] ont montré que la réaction est limitée par un mécanisme de type accepteur. Abbott et son équipe [23] ont étudié le phénomène de polissage de l'acier inoxydable 316 en milieu DES et ont montré que la qualité du polissage est liée à la « dissolution » de la couche passive. De plus, certaines données expérimentales ont suggéré que la réaction est contrôlée par la diffusion des ions chlorures.

II. Etude expérimentale par SIE du phénomène d'électropolissage

II.1. Dispositif expérimental

Le montage électrochimique utilisé est constitué d'une cellule à 3 électrodes décrite ci-dessous (Figure 141).

- L'**électrode de travail** est une électrode tournante avec un embout d'acier inoxydable 316L issu de fonderie ou de fabrication additive. La surface active est un disque de 3,5 mm de diamètre qui est systématiquement poli mécaniquement avant chaque expérience. La vitesse de l'électrode est, sauf précision contraire, fixée à 500 rpm.
- La **contre-électrode** est une grille de titane platiné positionnée en face de l'électrode de travail.
- Une **électrode de référence** coudée au calomel saturé a été utilisée, et elle a été positionnée proche de l'électrode de travail afin de limiter la chute ohmique.

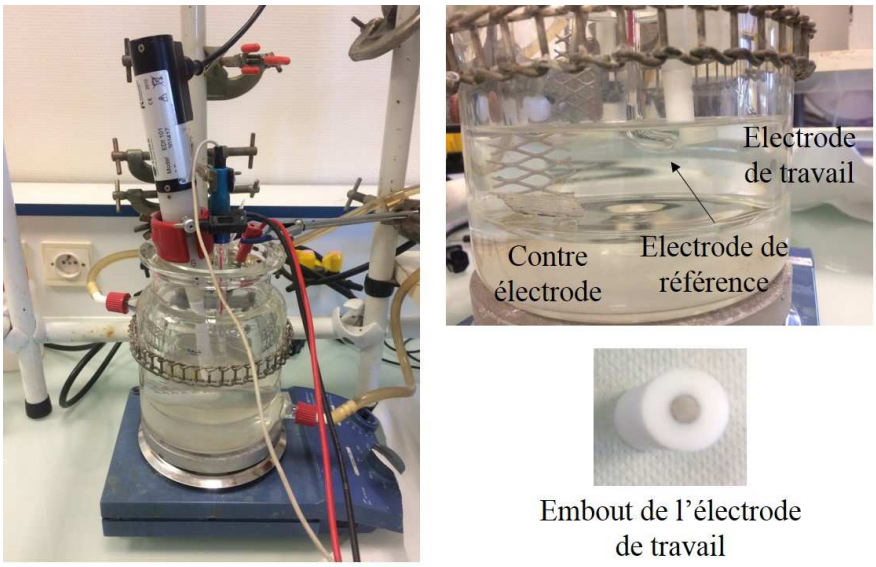


Figure 141 : Cellule électrochimique utilisée pour les mesures par SIE

La cellule est à double enveloppe pour réguler la température et le volume d'électrolyte utilisé est de 200 mL. Le potentiostat utilisé pour cette étude est un SP 240 de la marque BioLogic®. Les mesures ont été effectuées dans deux électrolytes différents : le mélange phospho-sulfurique (45 % d'acide phosphorique, 35 % d'acide sulfurique et 20 % d'eau) et le mélange chlorure de choline et d'éthylène glycol (ChCl-EG) (cf. Chapitre V). Les deux électrolytes sont chauffés à 70°C lors de leur utilisation.

Nous avons travaillé en mode potentiostatique afin de tracer les graphiques d'impédance à divers potentiels choisis sur les courbes intensité-potentiel.

Les paramètres expérimentaux utilisés sont :

- Polarisation au potentiel de travail de l'échantillon pendant 1 minute avant les mesures.
- Fréquences de 1 MHz à 100mHz
- 10 points/décade
- Amplitude du signal : Va = 14mV (Vrms = 9,90 mV)
- Période entre chaque fréquence : 0,1 s/fréquence
- Nombre de mesures : 15 mesures/fréquence

II.2. Influence du potentiel de dissolution anodique sur les caractéristiques des diagrammes d'impédance

Dans le but d'étudier l'influence de l'électrolyte sur le mécanisme de l'électropolissage des aciers inoxydables 316L issus de fonderie ou de fabrication additive, nous avons réalisé des mesures de SIE dans les deux types d'électrolyte (acide et DES).

II.2.1. Etude en milieu acide

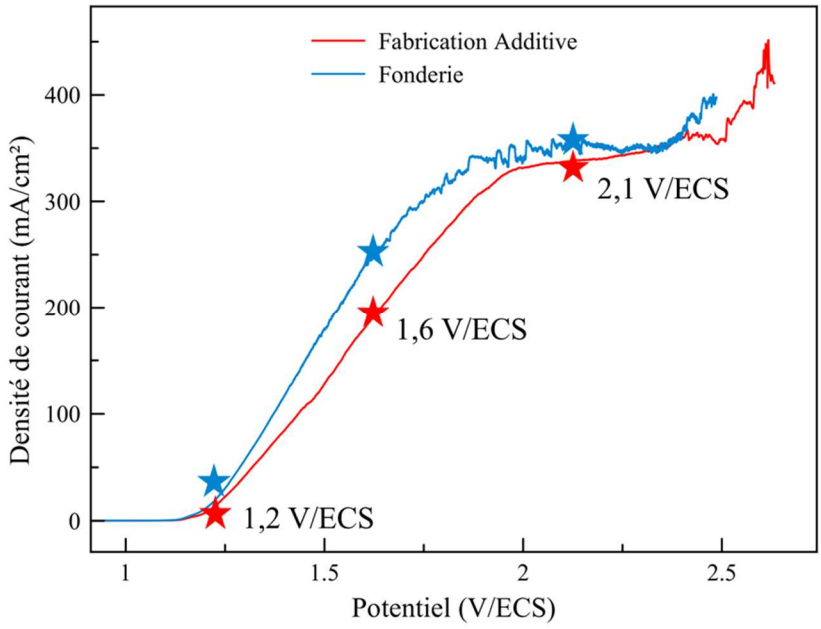


Figure 142 : Potentiels choisis pour les mesures d'impédance électrochimique à partir des courbes intensité-potentiel des aciers inoxydables 316L de fonderie (bleu) et de fabrication additive (rouge) en milieu phospho-sulfurique à 70°C et 500 rpm

Dans cette partie, les mesures d'impédances présentées ont été réalisées pour les deux types d'acier inoxydable 316L (fonderie et fabrication additive), à différents potentiels (Figure 142). Ces potentiels ont été sélectionnés dans les régions caractéristiques des courbes intensité-potentiel : le premier (1,2 V/ECS) se trouve au début de la zone de dissolution active, le second (1,6 V/ECS) est pris au milieu de la zone de dissolution active et le dernier (2,1 V/ECS), est choisi sur le plateau de polissage lorsque la couche visqueuse s'est établie.

La Figure 143 montre les diagrammes d'impédance obtenus pour les différents potentiels, pour les deux matériaux étudiés en milieu acide à 70°C.

Dans la zone de début de dissolution active (Figure 143 a.), le diagramme d'impédance présente un arc capacitif aux hautes fréquences suivi d'une boucle inductive aux basses fréquences. Ce comportement a déjà été suggéré par différents auteurs [4,7,10,12,13,18] lors de la dissolution anodique du fer ou d'acier en milieu acide sulfurique. Epelboin *et al.* [13] ont montré que la dissolution anodique du fer en milieu acide peut être expliquée en couplant réactions électrochimiques de transfert de charge et une étape de diffusion (tel que décrit dans le paragraphe I.3.).

En augmentant le potentiel à 1,6 V/ECS (Figure 143 b.), il est possible d'observer plusieurs constantes de temps capacitives dont la première est séparée des suivantes par une petite boucle inductive. Pour les deux types de matériaux, la réponse obtenue aux basses fréquences correspond à une pente de type Warburg. Ce type de diagramme a été observé entre autres, par Magaino *et al.* [18] lors de l'étude de l'électropolissage en milieu phospho-sulfurique d'un acier type Fe13Cr et également par Bojinov *et al.* [24] lors de l'étude de la dissolution du fer en milieu acide phosphorique.

Pour un potentiel pris sur le plateau de polissage (2,1 V/ECS), quel que soit le mode d'élaboration de l'acier, les diagrammes d'impédance sont caractérisés par la présence de deux boucles capacitives séparées par une boucle inductive aux fréquences intermédiaires mettant en évidence le même mécanisme réactionnel (Figure 143 c.). Les points aux basses fréquences étant mal définis, ils ne sont pas interprétés comme une seconde boucle inductive, mais plutôt comme la limite basse fréquence pour la condition de stationnarité. Ce comportement serait induit par la formation d'une couche visqueuse à l'interface. L'origine de cette couche visqueuse repose sur la forte viscosité de l'électrolyte combinée aux réactions de dissolution qui entraînent un enrichissement du milieu en cations métalliques et une diminution de la concentration du solvant à l'interface (eau + espèces acceptrices). Les diagrammes obtenus correspondent en tout point à ceux décrits dans la littérature concernant l'acier en milieu acide [18,1,2] et ils corroborent ainsi l'hypothèse d'un mécanisme limité par la diffusion d'une espèce acceptrice notamment développé par Matlosz [1,2]. Ce mécanisme dit de l'accepteur est rappelé dans la Figure 144.

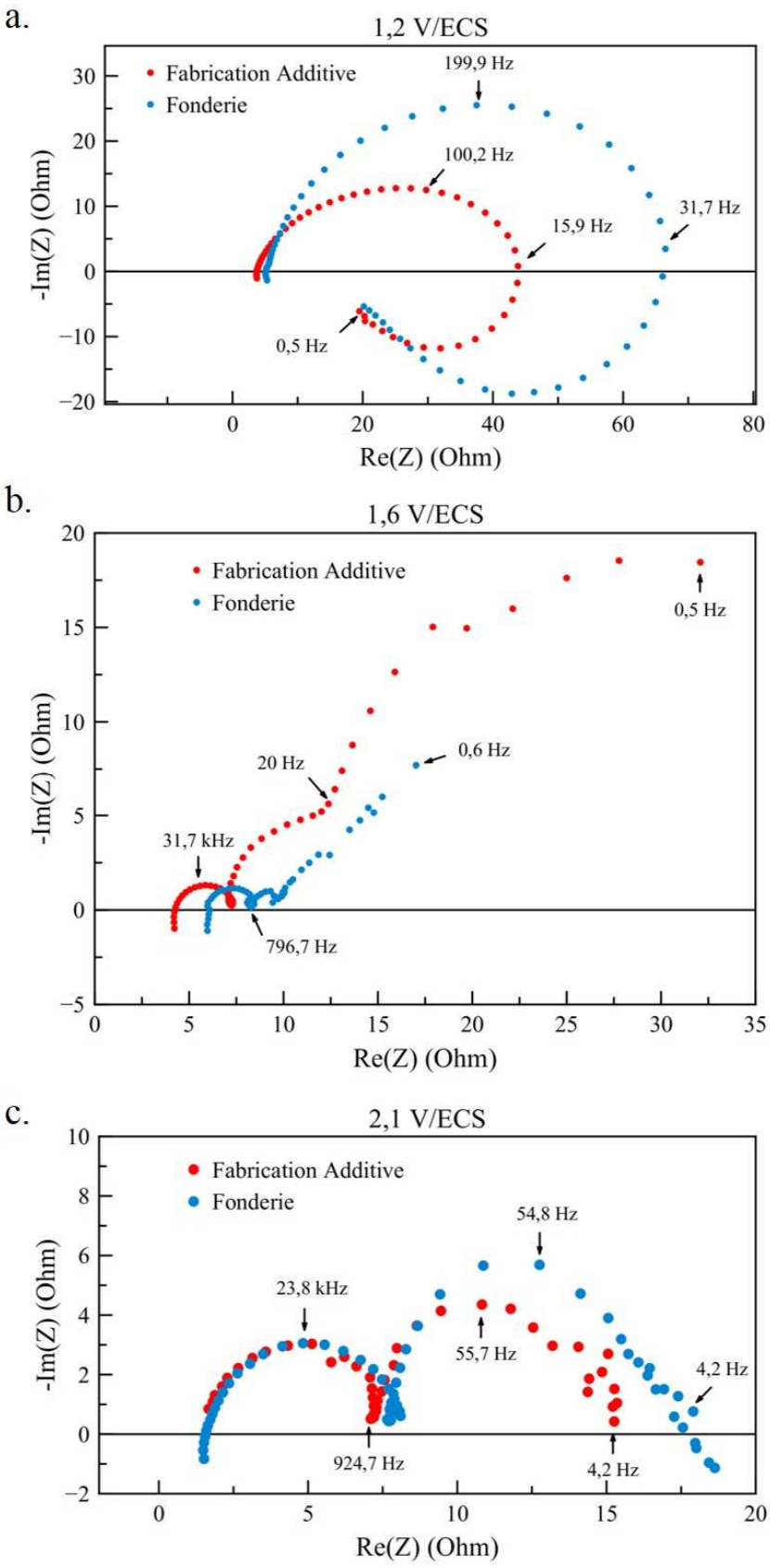


Figure 143 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance des aciers inoxydables 316L de fonderie (bleu) et de fabrication additive (rouge) électropolis dans un mélange d'acide phosphorique et sulfurique à 70°C et 500 rpm à différents potentiels : (a) 1,2 V/ECS, (b) 1,6 V/ECS et (c) 2,1 V/ECS

De plus, l'analyse de l'ensemble des diagrammes d'impédance de la Figure 143 indiquent que le procédé de fabrication de l'acier inoxydable 316L (fonderie ou fabrication additive) n'implique pas de modifications majeures du comportement électrochimique du matériau, lorsque sa composition n'est pas modifiée. Cette observation est en accord avec l'ensemble des résultats obtenus dans les Chapitres III et V.

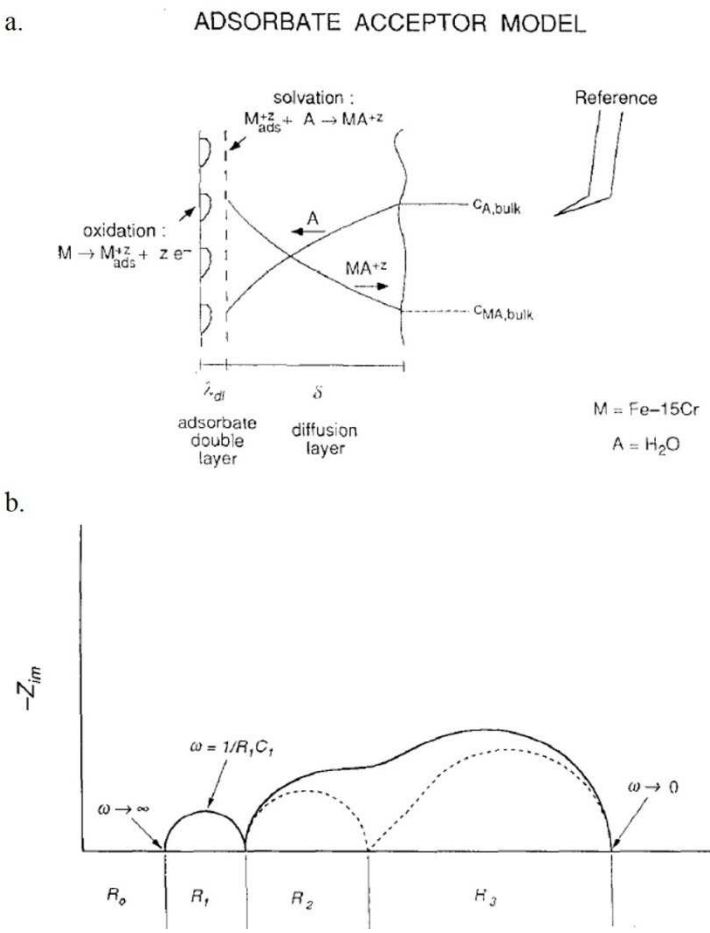


Figure 144 : Modèle de « l'accepteur » dans lequel la réaction d'électropolissage est limitée par la diffusion d'espèces acceptrices : (a) schéma illustrant le principe du modèle et (b) diagramme d'impédance associé au mécanisme réactionnel [2]

II.2.2. Etude en milieu solvant eutectique

Afin d'être en mesure de proposer une comparaison entre les mécanismes d'électropolissage pour les deux types d'aciers inoxydables 316L avec les deux milieux utilisés dans cette thèse, les diagrammes de Nyquist pour ces matériaux ont été également enregistrés à différents potentiels dans le milieu solvant eutectique (Figure 145). Le premier (0,4 V/ECS) correspond à la zone de dissolution active du matériau, le second (1,2 V/ECS) est choisi au début du plateau de courant, lors de l'établissement de la couche visqueuse et le dernier (2,1 V/ECS) est choisi au milieu du palier d'électropolissage.

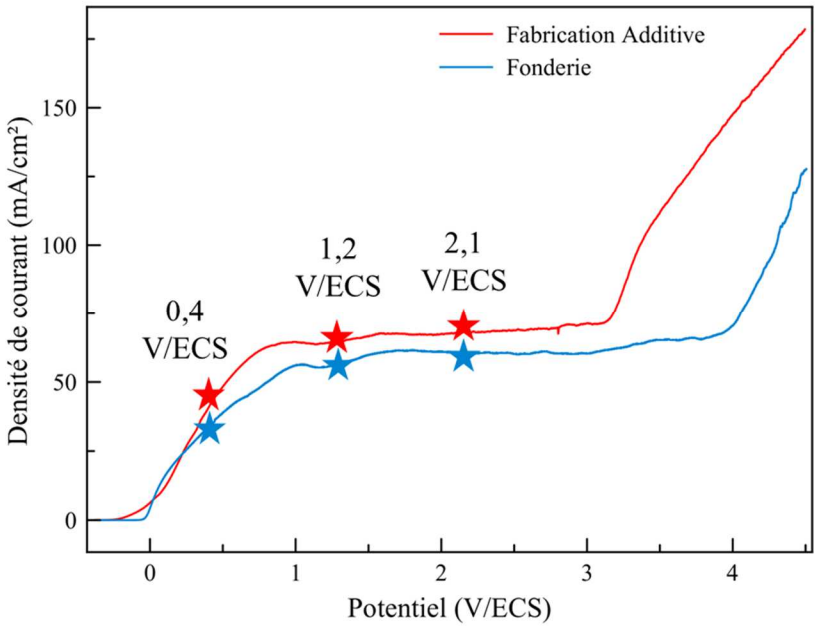


Figure 145 : Potentiels sélectionnés pour les mesures d'impédance électrochimique à partir des courbes intensité-potentiel des aciers inoxydables 316L de fonderie (bleu) et de fabrication additive (rouge) en milieu ChCl-EG à 70°C et 500 rpm

La Figure 146 présente la comparaison des diagrammes d'impédance des deux aciers inoxydables pour les potentiels sélectionnés précédemment.

A faible potentiel (Figure 146 a.), dans la zone de dissolution active du matériau, les diagrammes d'impédance obtenus présentent une boucle inductive aux basses fréquences. Bien que la boucle inductive ne soit pas exactement la même, le comportement observé ressemble à celui obtenu lors de la dissolution anodique de ces matériaux en milieu phospho-sulfurique présenté dans la Figure 143 a. Dans la zone de dissolution active, cette nuance d'acier inoxydable semble se comporter de la même manière que le fer en milieu acide sulfurique.

La Figure 146 b. correspond aux diagrammes d'impédance obtenus lorsque la couche visqueuse s'établit à la surface de l'électrode pour les deux types d'acier inoxydable. A priori, les diagrammes révèlent un arc capacitif aux hautes fréquences, une petite boucle inductive puis une droite de pente proche de 45° aux basses fréquences, caractéristique d'une impédance de Warburg qui peut probablement être attribuée à un phénomène de diffusion. L'allure des diagrammes correspond donc aux observations réalisées lors de l'étude électrochimique présentée dans le Chapitre V. En effet, à ce potentiel, la couche visqueuse commence à s'établir (ou vient de s'établir), la réaction de dissolution passe donc d'un contrôle par transfert de charge (dissolution active) à un contrôle par transfert de matière (plateau de polissage). L'ensemble des éléments observés sur les diagrammes de la Figure 146 b. permet donc de confirmer les observations précédentes et correspondent à ceux obtenus par Abbott *et al.* [23] lors d'une étude effectuée sur une nuance similaire et dans le même milieu.

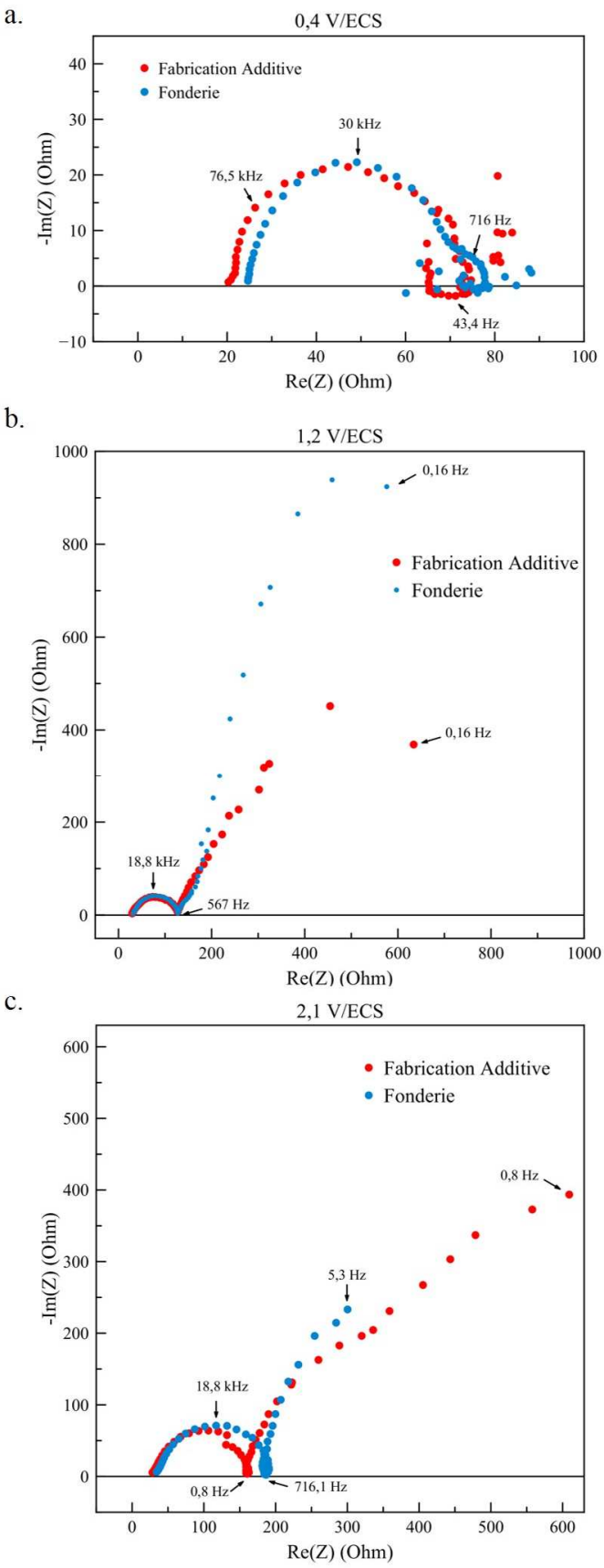


Figure 146 : Évolution en fonction du potentiel des diagrammes d'impédance des aciers inoxydables 316L issus de fonderie (bleu) et de fabrication additive (rouge) tracés en milieu ChCl-EG à 70°C et 500 rpm : (a) 0,4 V/ECS, (b) 1,2 V/ECS et (c) 2,1 V/ECS

Sur les diagrammes tracés à un potentiel de 2,1 V/ECS (Figure 146 c), il est possible de distinguer un premier arc capacitif qui est suivi d'une petite boucle inductive, puis un second arc capacitif se dessine. Matlosz *et al.* [1] ont obtenu des diagrammes d'impédance similaires lors de l'étude de l'électropolissage d'un acier Fe13Cr dans un mélange d'acide phosphorique (65 %) et d'acide sulfurique (20 %) à 25°C et 70°C. Ces auteurs ont montré que cette allure est signe que la réaction d'électropolissage est limitée par la diffusion d'une espèce acceptrice de cations métalliques (Figure 144).

L'analyse de l'ensemble des diagrammes d'impédance de la Figure 146 indique que le procédé de fabrication de l'acier inoxydable 316L (fonderie ou fabrication additive) n'implique pas de modifications majeures du comportement électrochimique du matériau, lorsque sa composition n'est pas modifiée. Nous retrouvons également les conclusions des Chapitres III et V.

D'après nos résultats expérimentaux, dans le milieu ChCl-EG à 70°C, le mécanisme réactionnel d'électropolissage de l'acier inoxydable 316L semble être limité par la diffusion d'une ou plusieurs espèces acceptrices de cations métalliques. C'est *a priori*, le même mécanisme que celui impliqué dans le cas de l'électropolissage du même acier en milieu acide. Nous avions présenté les mécanismes potentiellement impliqués lors de l'électropolissage dans le Chapitre I, et montré qu'il est difficile de définir avec exactitude la nature de l'espèce limitante (les cations métalliques, une ou des espèces acceptrices ou encore l'eau). D'après la littérature, le contrôle cinétique de la réaction par la diffusion des cations métalliques est peu probable dans le cas de l'acier inoxydable en milieu acide. Il reste alors deux hypothèses : soit la limitation par l'eau, soit par une ou plusieurs espèces acceptrices. Dans le cas du milieu acide, les espèces acceptrices sont potentiellement les anions phosphates et éventuellement sulfates (ainsi que leurs dérivés), alors que dans le cas du solvant ChCl-EG il s'agirait des ions chlorures [23]. A partir de ces deux hypothèses, nous allons modéliser les diagrammes d'impédance des deux aciers pour des potentiels anodiques en milieu acide et DES.

III. Etude du mécanisme d'électropolissage : comparaison entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux

Dans la littérature, seul un petit nombre d'études rapportent l'expertise du phénomène d'électropolissage, notamment dans un milieu non-conventionnel tel que le mélange ChCl-EG. Nous avons donc étudié l'influence du milieu (acide phospho-sulfurique et mélange ChCl-EG) sur les diagrammes d'impédance. Dans un premier temps, un modèle a été établi avec Monsieur V. Vivier puis les équations exprimant l'impédance électrochimique ont été développées en utilisant deux hypothèses différentes. A partir de ces équations, des simulations ont été programmées (au LISE) avec les différents modèles puis comparées aux résultats expérimentaux. Cette étape nous a permis de sélectionner l'un des deux modèles et de l'appliquer.

III.1. Etude théorique du système électrochimique de la cellule d'électropolissage : modélisation de l'impédance

L'électropolissage d'un métal M est décrit par un mécanisme de réactions élémentaires mettant en jeu deux réactions électrochimiques mono-électroniques successives (transfert de charge ; Eq. 31 et 32) suivies d'une étape chimique de dissolution (Eq. 33) :

$$M \overset{K_1}{\rightarrow} \underbrace{M^+_{ads}}_{\theta_1} + e^- \qquad \textit{Eq. 31}$$

$$\underbrace{\mathrm{M}^+_{ads}}_{\theta_1} + \mathrm{A} \overset{K_2}{\rightarrow} \underbrace{\mathrm{MA}^{2+}_{ads}}_{\theta_2} + e^- \qquad \textit{Eq. 32}$$

$$\underbrace{\mathrm{MA}^{2+}_{ads}}_{\theta_2} + \mathrm{B} \overset{k_d}{\rightarrow} \mathrm{MAB}^{2+} \qquad \textit{Eq. 33}$$

Les hypothèses suivantes sont posées :

- les taux de recouvrement θ_1 et θ_2 respectivement des espèces adsorbées M^+_{ads} et MA^{2+}_{ads}, suivent des isothermes de Langmuir et la couverture maximale de la surface est donnée par $\beta = 10^{-9}$ mol.cm^2.

- les étapes électrochimiques suivent des cinétiques de Tafel, les constantes de vitesse étant alors représentées par les équations 34 et 35.

$$K_1 = k_1 \exp\left(\frac{\alpha_1 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} E\right) \qquad \textit{Eq. 34}$$

$$K_2 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} E\right) \qquad \textit{Eq. 35}$$

- la concentration en A à la surface de l'électrode est contrôlée par la diffusion (électrode tournante – $\Omega = 260$ rad.s^{-1}),

- la concentration en B à la surface de l'électrode est contrôlée par la diffusion (électrode tournante – $\Omega = 260$ rad.s^{-1}),

- nous assimilons la concentration et l'activité des espèces dissoutes.

A priori, il est possible de faire deux hypothèses concernant la nature de l'espèce limitante pour le phénomène de polissage : une des deux espèces A ou B est limitante, la concentration de l'autre espèce restant alors constante à la surface de l'électrode. L'espèce **A** est considérée comme étant l'espèce **acceptrice** permettant de complexer les cations métalliques (type phosphates) et l'espèce **B** comme étant **l'eau** contenue dans le solvant.

Les vitesses des réactions des Eq. 31, 32 et 33 sont données par

$$v_1 = K_1(1 - \theta_1 - \theta_2) \qquad \textit{Eq. 36}$$

$$v_2 = K_2[\mathrm{A}]_0 \theta_1 \qquad \textit{Eq. 37}$$

$$v_3 = k_d[\mathrm{B}]_0\theta_2 \qquad \textit{Eq. 38}$$

Les variations des taux de recouvrement sont données par :

$$\beta\frac{d\theta_1}{dt} = v_1 - v_2 = K_1(1-\theta_1-\theta_2) - K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1 \qquad \textit{Eq. 39}$$

$$\beta\frac{d\theta_2}{dt} = v_2 - v_3 = K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1 - k_d[\mathrm{B}]_0\theta_2 \qquad \textit{Eq. 40}$$

A l'état stationnaire : $\frac{d\theta_1}{dt} = 0$ et $\frac{d\theta_2}{dt} = 0$ donc :

$$\begin{cases} K_1(1-\theta_1-\theta_2) - K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1 = 0 \\ K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1 - k_d[\mathrm{B}]_0\theta_2 = 0 \end{cases} \qquad \textit{Eq. 41}$$

ainsi

$$\theta_2 = \frac{K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1}{k_d[\mathrm{B}]_0} \qquad \textit{Eq. 42}$$

$$K_1 - K_1\theta_1 - K_1\frac{K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1}{k_d[\mathrm{B}]_0} - K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1 = 0 \qquad \textit{Eq. 43}$$

$$\bar{\theta}_1 = \frac{K_1k_d[\mathrm{B}]_0}{K_1k_d[\mathrm{B}]_0 + K_1K_2[\mathrm{A}]_0 + K_2[\mathrm{A}]_0k_d[\mathrm{B}]_0} \qquad \textit{Eq. 44}$$

$$\bar{\theta}_2 = \frac{K_1K_2[\mathrm{A}]_0}{K_1k_d[\mathrm{B}]_0 + K_1K_2[\mathrm{A}]_0 + K_2[\mathrm{A}]_0k_d[\mathrm{B}]_0} \qquad \textit{Eq. 45}$$

L'expression du courant des réactions électrochimiques Eq. 31 et 32 sont représentées par les équations suivantes (dans le cas général, avant de faire une hypothèse sur une espèce limitante) :

$$i = F(v_1 + v_2) \qquad \textit{Eq. 46}$$

$$i = F\{K_1(1-\theta_1-\theta_2) + K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1\} \qquad \textit{Eq. 47}$$

ce qui permet de calculer la courbe courant-tension à l'état stationnaire à partir de $\bar{\theta}_1$ et $\bar{\theta}_2$.

$$i = F(K_1 - K_1\bar{\theta}_1 - K_1\bar{\theta}_2 + K_2[\mathrm{A}]_0\bar{\theta}_1) \qquad \textit{Eq. 48}$$

Pour le calcul de l'impédance faradique, un développement en série de Taylor du courant est utilisé

$$\Delta i(t) = \left.\frac{\partial i}{\partial E}\right|_{\theta_1,\theta_2,[A]_0}\Delta E(t) + \left.\frac{\partial i}{\partial \theta_1}\right|_{E,\theta_2,[A]_0}\Delta\theta_1(t) + \left.\frac{\partial i}{\partial \theta_2}\right|_{E,\theta_1,[A]_0}\Delta\theta_2(t) + \left.\frac{\partial i}{\partial [A]_0}\right|_{E,\theta_1,\theta_2}\Delta[A]_0(t) \qquad \textit{Eq. 49}$$

En utilisant la transformée de Laplace pour faire apparaître l'expression de l'impédance,

$$\frac{1}{Z(p)} = \frac{\Delta i(p)}{\Delta E(p)} = \left.\frac{\partial i}{\partial E}\right|_{\theta_1,\theta_2,[A]_0} + \left.\frac{\partial i}{\partial \theta_1}\right|_{E,\theta_2,[A]_0}\frac{\Delta\theta_1(p)}{\Delta E(p)} + \left.\frac{\partial i}{\partial \theta_2}\right|_{E,\theta_1,[A]_0}\frac{\Delta\theta_2(p)}{\Delta E(p)} + \left.\frac{\partial i}{\partial [A]_0}\right|_{E,\theta_1,\theta_2}\frac{\Delta[A]_0(p)}{\Delta E(p)} \qquad \textit{Eq. 50}$$

Les équations suivantes sont obtenues à partir des dérivées partielles de l'Eq. 49 par rapport à chacune des variables E, θ_1, θ_2 et $[A]_0$:

$$\left.\frac{\partial i}{\partial E}\right|_{\theta_1,\theta_2,[A]_0} = F\left\{\frac{\alpha_1 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} K_1(1-\theta_1-\theta_2) + \frac{\alpha_2 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\} \quad \textit{Eq. 51}$$

$$\left.\frac{\partial i}{\partial \theta_1}\right|_{E,\theta_2,[A]_0} = F(K_2[\mathrm{A}]_0 - K_1) \quad \textit{Eq. 52}$$

$$\left.\frac{\partial i}{\partial \theta_2}\right|_{E,\theta_1,[A]_0} = -FK_1 \quad \textit{Eq. 53}$$

$$\left.\frac{\partial i}{\partial [\mathrm{A}]_0}\right|_{E,\theta_1,\theta_2} = FK_2\theta_1 \quad \textit{Eq. 54}$$

Il faut maintenant expliciter $\frac{\Delta\theta_1(p)}{\Delta E(p)}$, $\frac{\Delta\theta_2(p)}{\Delta E(p)}$, $\frac{\Delta[A]_0(p)}{\Delta E(p)}$ et $\frac{\Delta[B]_0(p)}{\Delta E(p)}$

$$\beta\frac{d\theta_1}{dt} = K_1(1-\theta_1-\theta_2) - K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1 \quad \textit{Eq. 55}$$

$$j\omega\beta\Delta\theta_1 = \left\{K_1\frac{\alpha_1 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}(1-\theta_1-\theta_2) - K_2\frac{\alpha_2 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\}\Delta E - (K_1 + K_2[\mathrm{A}]_0)\Delta\theta_1 - K_1\Delta\theta_2 - K_2\theta_1\Delta[\mathrm{A}]_0 \quad \textit{Eq. 56}$$

$\Delta[\mathrm{A}]_0$ est déterminé par les conditions de rotation de l'électrode (couche de diffusion d'épaisseur finie)

$$\beta\frac{d\theta_2}{dt} = K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1 - k_d[\mathrm{B}]_0\theta_2 \quad \textit{Eq. 57}$$

$$j\omega\beta\Delta\theta_2 = K_2\frac{\alpha_2 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1\Delta E + K_2[\mathrm{A}]_0\Delta\theta_1 - k_d[\mathrm{B}]_0\Delta\theta_2 - k_d\theta_2\Delta[\mathrm{B}]_0 + K_2\theta_1\Delta[\mathrm{A}]_0 \quad \textit{Eq. 58}$$

$\Delta[\mathrm{B}]_0$ est déterminé par les conditions de rotation de l'électrode (dans l'hypothèse de Nernst, avec couche de diffusion d'épaisseur finie).

Pour simplifier la notation, l'épaisseur de la couche de diffusion est notée δ, indépendamment de la nature de l'espèce limitante. D_A et D_B sont les coefficients de diffusion respectifs des espèces A et B (en $cm^2.s^{-1}$).

$$\delta = 1.61 D_B^{1/3}\Omega^{-1/2}\nu^{1/6} \quad \textit{Eq. 59}$$

$$\frac{\Delta[\mathrm{A}]_0}{\Delta i} = \frac{1}{n\mathrm{F}AD_A}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}} \quad \textit{Eq. 60}$$

$$\frac{\Delta[\mathrm{B}]_0}{\Delta i} = \frac{1}{n\mathrm{F}AD_B}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_B}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_B}}} \qquad \textit{Eq. 61}$$

Dans ce qui suit, la surface de l'électrode est supposée de 1 cm^2 et 1 électron est échangé pour chaque étape. On suppose dans une première étape que l'espèce limitante est B et que la concentration de A reste constante à la surface de l'électrode. A partir de $\Delta\theta_2$, les expressions suivantes sont obtenues :

$$\{j\omega\beta + k_d[\mathrm{B}]_0\}\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} - K_2[\mathrm{A}]_0\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + k_d\theta_2\frac{\Delta[\mathrm{B}]_0}{\Delta E} = K_2\frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1 \qquad \textit{Eq. 62}$$

$$\{j\omega\beta + k_d[\mathrm{B}]_0\}\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} - K_2[\mathrm{A}]_0\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + k_d\theta_2\frac{\Delta[\mathrm{B}]_0}{\Delta i}\frac{1}{Z} = K_2\frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1 \qquad \textit{Eq. 63}$$

$$\{j\omega\beta + k_d[\mathrm{B}]_0\}\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} - K_2[\mathrm{A}]_0\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + k_d\theta_2\frac{1}{\mathrm{F}D_B}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_B}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_B}}}\frac{1}{Z} = K_2\frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1 \qquad \textit{Eq. 64}$$

Le système d'équations linéaires suivant est donc à résoudre

$$\begin{cases} \{j\omega\beta + (K_1 + K_2[\mathrm{A}]_0)\}\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + K_1\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = \left\{K_1\frac{\alpha_1\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}(1-\theta_1-\theta_2) - K_2\frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\} \\ \{j\omega\beta + k_d[\mathrm{B}]_0\}\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} - K_2[\mathrm{A}]_0\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + k_d\theta_2\frac{1}{\mathrm{F}D_B}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_B}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_B}}}\frac{1}{Z} = K_2\frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1 \\ \frac{1}{Z} = F\left\{\frac{\alpha_1\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}K_1(1-\theta_1-\theta_2) + \frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\} + F(K_2[\mathrm{A}]_0 - K_1)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - FK_1\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} \end{cases} \qquad \textit{Eq. 65}$$

Il est maintenant supposé que l'espèce limitante est A et que la concentration de B reste constante à la surface de l'électrode. On obtient donc à partir de $\Delta\theta_1$ et $\Delta\theta_2$

$$(j\omega\beta + K_1 + K_2[\mathrm{A}]_0)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + K_1\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + K_2\theta_1\frac{\Delta[\mathrm{A}]_0}{\Delta E} = \left\{K_1\frac{\alpha_1\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}(1-\theta_1-\theta_2) - K_2\frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\} \qquad \textit{Eq. 66}$$

$$(j\omega\beta + K_1 + K_2[\mathrm{A}]_0)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + K_1\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + K_2\theta_1\frac{1}{\mathrm{F}D_A}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}}\frac{1}{Z} = \left\{K_1\frac{\alpha_1\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}(1-\theta_1-\theta_2) - K_2\frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\} \qquad \textit{Eq. 67}$$

$$-K_2[\mathrm{A}]_0\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + (j\omega\beta + k_d[\mathrm{B}]_0)\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} - K_2\theta_1\frac{\Delta[\mathrm{A}]_0}{\Delta E} = K_2\frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1 \qquad \textit{Eq. 68}$$

$$-K_2[\mathrm{A}]_0\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + (j\omega\beta + k_d[\mathrm{B}]_0)\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} - K_2\theta_1\frac{1}{\mathrm{F}D_A}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}}\frac{1}{Z} = K_2\frac{\alpha_2\mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1 \qquad \textit{Eq. 69}$$

$$\frac{1}{Z} = F\left\{\frac{\alpha_1 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} K_1(1-\theta_1-\theta_2) + \frac{\alpha_2 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\} + F(K_2[\mathrm{A}]_0 - K_1)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - FK_1\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + FK_2\theta_1\frac{\Delta[A]_0}{\Delta E}$$

Eq. 70

$$\left\{1 - FK_2\theta_1\frac{1}{\mathrm{F}D_A}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}}\right\}\frac{1}{Z} = F\left\{\frac{\alpha_1 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} K_1(1-\theta_1-\theta_2) + \frac{\alpha_2 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\} + F(K_2[\mathrm{A}]_0 - K_1)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - FK_1\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E}$$

Eq. 71

Le système d'équations linéaires suivant est obtenu :

$$\begin{cases} (j\omega\beta + K_1 + K_2[\mathrm{A}]_0)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + K_1\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + K_2\theta_1\frac{1}{\mathrm{F}D_A}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}}\frac{1}{Z} = \\ \left\{K_1\frac{\alpha_1 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}(1-\theta_1-\theta_2) - K_2\frac{\alpha_2 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\} \\ -K_2[\mathrm{A}]_0\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + (j\omega\beta + k_d[\mathrm{B}]_0)\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} - K_2\theta_1\frac{1}{\mathrm{F}D_A}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}}\frac{1}{Z} = K_2\frac{\alpha_2 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}}[\mathrm{A}]_0\theta_1 \\ -F(K_2[\mathrm{A}]_0 - K_1)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + FK_1\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + \left\{1 - FK_2\theta_1\frac{1}{\mathrm{F}D_A}\frac{tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_A}}}\right\}\frac{1}{Z} = \\ F\left\{\frac{\alpha_1 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} K_1(1-\theta_1-\theta_2) + \frac{\alpha_2 \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} K_2[\mathrm{A}]_0\theta_1\right\} \end{cases}$$

Eq. 72

Deux hypothèses ont été faites lors de la détermination des équations d'impédance conduisant à l'obtention de ces deux systèmes d'équations différents : le système d'équations Eq. 65 lorsque l'espèce B (eau) est considérée comme limitante et le système d'équations Eq. 72 lorsque c'est l'espèce A (espèce acceptrice) qui est limitante.

III.2. Simulation des diagrammes d'impédance

A partir des équations déterminées précédemment et à l'aide du logiciel Matlab®, les diagrammes d'impédance des deux aciers inoxydables 316L (fonderie et fabrication additive) en milieu acide et en milieu DES ont été simulés pour les deux hypothèses.

Le premier modèle, lorsque l'espèce B (c'est-à-dire l'eau) est prise comme espèce limitante, ne permet pas d'obtenir une bonne corrélation. Ces résultats ne sont donc pas présentés ici.

A contrario le second modèle aboutissant au système d'équations Eq. 72, permet l'ajustement des courbes simulées avec les courbes expérimentales. Ces dernières sont présentées ci-après.

Application du modèle proposé pour l'électropolissage en milieu acide

Les ajustements ont été réalisés à partir des données expérimentales pour l'électropolissage des deux aciers en milieu acide (Figure 147).

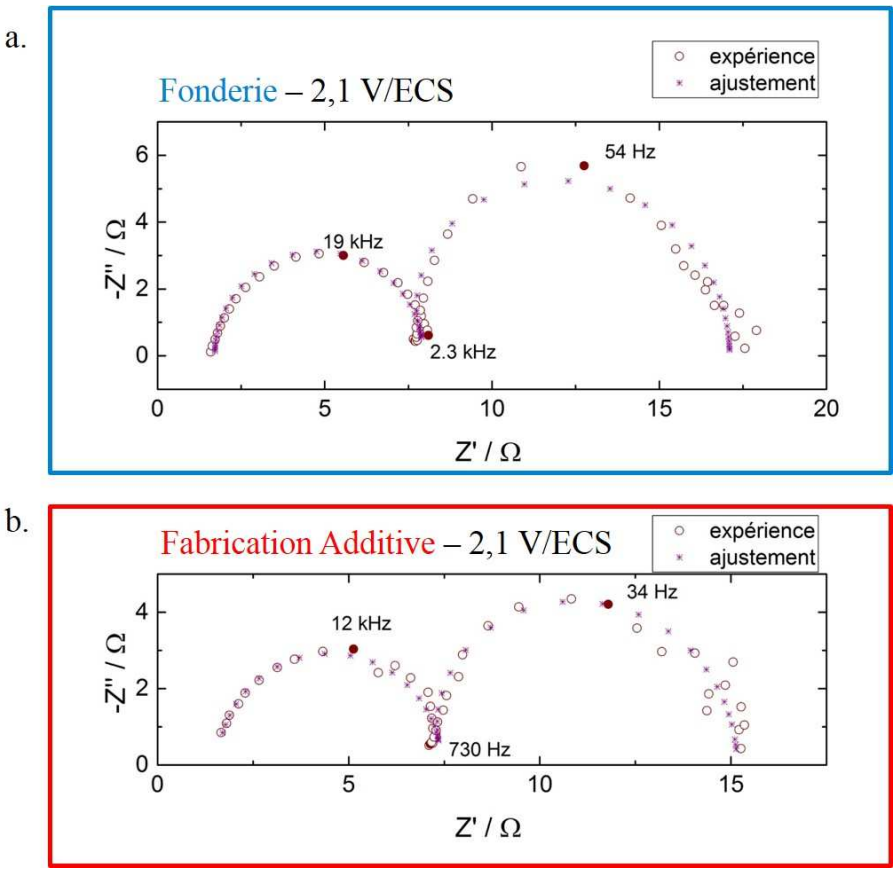


Figure 147 : Comparaison entre les diagrammes d'impédance simulés et expérimentaux pour l'électropolissage des deux aciers inoxydables 316L en milieu acide pour un potentiel de 2,1 V/ECS : (a) fonderie et (b) fabrication additive

Les courbes simulées correspondent aux courbes expérimentales obtenues pour les deux matériaux : le second modèle envisagé (où l'espèce acceptrice est l'espèce limitante) permet de décrire correctement le phénomène d'électropolissage du couple matériau/électrolyte.

Le modèle déterminé précédemment fait intervenir un grand nombre de variables qui ne peuvent pas toutes être identifiées : c'est pourquoi, seules les combinaisons de certains paramètres ont été déterminées à partir des diagrammes simulés (Tableau 64).

Les paramètres suivants sont relevés:

- C_{eff} : capacité interfaciale effective de la couche (F/cm²)
- α_1 : coefficient de transfert de charge de la première réaction (ou facteur de symétrie)
- α_2 : coefficient de transfert de charge de la deuxième réaction (ou facteur de symétrie)
- K_1 : constante électrocinétique de la première réaction d'oxydation ($mol^{-1}.cm^{-3}.s^{-1}$)
- K_2 : constante électrocinétique de la deuxième réaction d'oxydation ($mol^{-1}.cm^{-3}.s^{-1}$)
- K_d : constante cinétique de l'étape chimique ($mol^{-1}.cm^{-3}.s^{-1}$)
- C_B : concentration de l'espèce B au voisinage de l'électrode ($mol.cm^{-3}$)

Il apparaît entre autres que la capacité interfaciale est comparable à celle d'une couche d'oxyde et non à une capacité de double couche, ce qui est courant pour ce type de matériau.

Tableau 64 : Paramètres déterminés à partir des diagrammes d'impédance simulés (Figure 147) pour l'électropolissage à 2,1 V/ECS en milieu acide pour les deux matériaux

Paramètres	Abréviations	Acier inoxydable 316L Fonderie	Acier inoxydable 316L FA
Capacité interfaciale	C_{eff}	1,1 µF/cm²	1,9 µF/cm²
Paramètres cinétiques étape 1	$K_1\alpha_1$	$7{,}99.10^{+2}$	$4{,}22.10^{+2}$
Paramètres cinétiques étape 2	$K_2(\alpha_1+\alpha_2)$	$7{,}65.10^{-4}$	$1{,}67.10^{-4}$
Constante de désorption	K_dC_B	$1{,}22.10^{-6}$	$2{,}68.10^{-6}$

Vérification du modèle proposé lors de l'électropolissage en milieu DES

Les simulations ont ensuite été réalisées à partir des résultats expérimentaux obtenus en milieu DES. Le but étant de vérifier si le modèle où l'espèce acceptrice est limitante permet l'ajustement des diagrammes dans le cas d'un autre solvant. La Figure 148 présente les diagrammes d'impédance pour un potentiel d'électropolissage de 2,1 V/ECS. L'analyse de tous les résultats met en évidence plusieurs points :

- Le même modèle a permis les ajustements pour les diagrammes obtenus avec l'acier inoxydable de fonderie et celui de fabrication additive.
- La constante de désorption (k_dC_B) tend vers une valeur constante lorsque le potentiel augmente.
- La valeur de la capacité interfaciale ne correspond pas à une capacité de double couche (généralement comprise entre 10 et 50 µF/cm²) mais plutôt à celle d'une couche mince qui s'épaissit avec le potentiel. Nous pouvons penser que cette dernière est formée par l'accumulation des produits de réaction.
- La résistance d'électrolyte augmente légèrement avec le potentiel.
- Les constantes cinétiques (apparentes) dépendent également du potentiel.

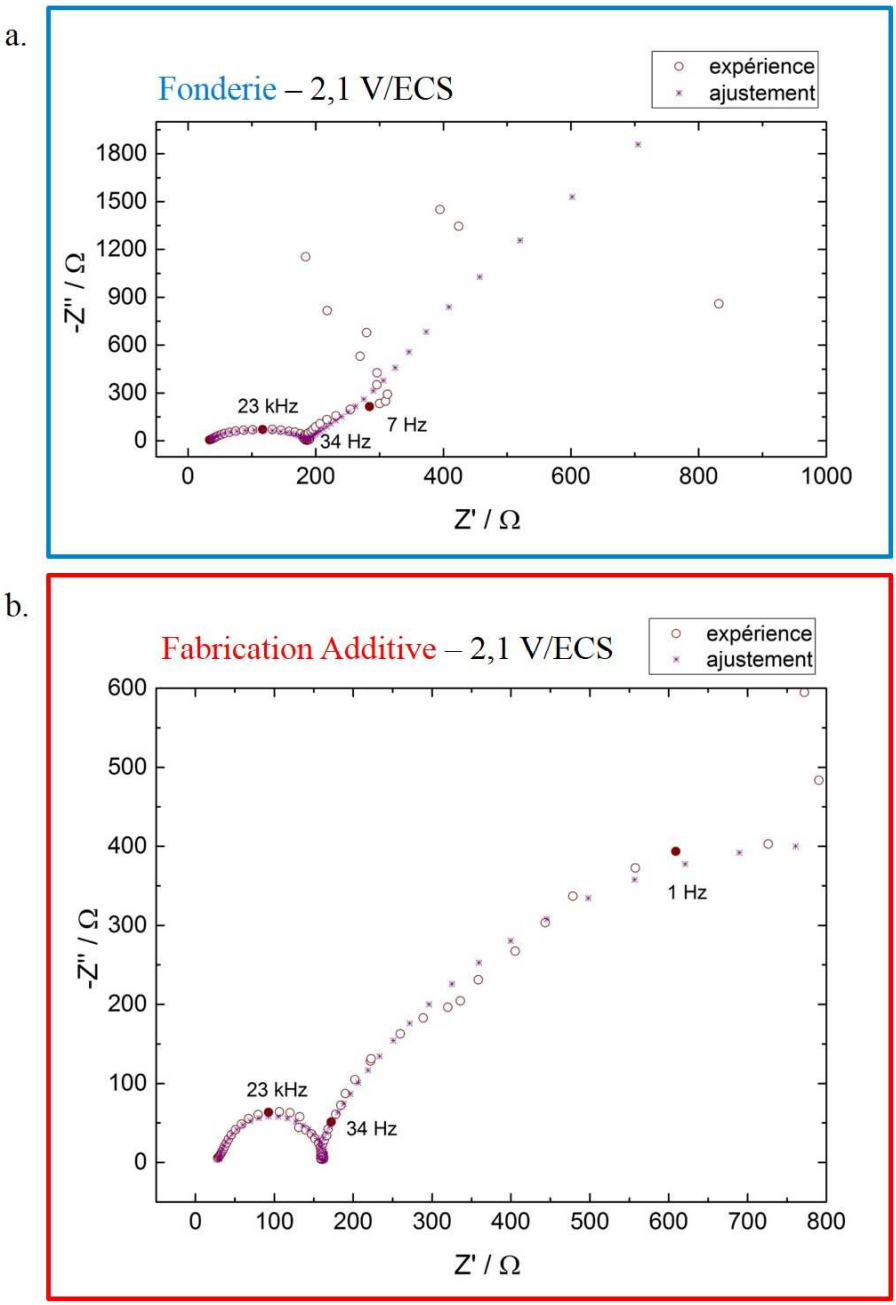


Figure 148 : Comparaison entre les diagrammes d'impédance simulés et expérimentaux pour l'électropolissage des deux aciers inoxydables 316L en milieu ChCl-EG pour un potentiel de 2,1 V/ECS : (a) fonderie et (b) fabrication additive

IV. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la définition, au développement et à la vérification d'un modèle réactionnel permettant de déterminer la nature de l'espèce limitante dans le cas de l'electropolissage d'aciers inoxydables 316L issus de fonderie ou de fabrication additive.

Des diagrammes d'impédance électrochimique ont été établis à différents potentiels. Leur analyse a permis d'orienter le choix des réactions possibles afin de développer un modèle réactionnel mettant en jeu deux étapes de transfert de charge et une étape d'adsorption/désorption.

En adéquation avec la littérature, deux hypothèses ont été proposées concernant la nature des espèces limitantes : dans la première hypothèse l'espèce limitante est l'eau et dans la seconde, ce sont les espèces acceptrices. Elles ont conduit au développement de deux systèmes d'équations pour exprimer l'impédance faradique.

Les deux modèles ont été simulés pour les deux types d'électrolytes. Il s'est avéré que l'ajustement des diagrammes d'impédance expérimentaux n'a été possible qu'avec un seul modèle : celui impliquant la limitation par une ou plusieurs espèces acceptrices.

Les diagrammes expérimentaux de l'acier inoxydable 316L en milieu acide et en milieu DES ont des allures très différentes. La simulation du modèle a permis de mettre en évidence que le mécanisme limitant la réaction d'électropolissage reste toutefois le même quel que soit l'électrolyte, avec un jeu de paramètres différents. Une même remarque peut être faite concernant le procédé d'élaboration de l'acier lorsque sa composition n'est pas modifiée : celui-ci ne joue pas un rôle majeur au niveau de la réaction d'électropolissage.

En revanche, les variables étant dépendantes les unes des autres, nous n'avons pas pu extraire des données physico-chimiques caractéristiques de nos deux électrolytes lors de l'ajustement à partir des courbes expérimentales. Toutefois l'analyse des différents paramètres déjà obtenus permet de définir que la capacité interfaciale est comparable à celle d'une couche d'oxydes.

Références bibliographiques

[1] M. Matlosz, S. Magaino, D. Landolt, Impedance analysis of a model mechanism for acceptor-limited electropolishing, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 410–418.

[2] M. Matlosz, Modeling of impedance mechanisms in electropolishing, Electrochimica Acta. 40 (1995) 393–401.

[3] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances, Techniques de l'Ingénieur. P2210 v1 (1994).

[4] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Solartron Electronic Group, Irvine, Calif., (1980).

[5] G. Galicia Aguilar, Etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91, Thèse - Université Pierre et Marie Curie Paris 6, (2006).

[6] C. Gabrielli, M. Keddam, Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics, Electrochimica Acta. 41 (1996) 957–965.

[7] P. Li, T.C. Tan, J.Y. Lee, Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid, Corros. Sci. 38 (1996) 1935–1955.

[8] J. Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, Thèse - Université Paris Est-Créteil, (2010).

[9] I. Epelboin, M. Keddam, Kinetics of formation of primary and secondary passivity in sulphuric aqueous media, Electrochimica Acta. 17 (1972) 177–186.

[10] M. Keddam, O.R. Mottos, H. Takenouti, Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: I . Experimental Results and Reaction Model, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 257–266.

[11] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: II . Determination of the Reaction Model, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 266–274.

[12] B. Bechet, I. Epelboin, M. Keddam, New data from impedance measurements concerning the anodic dissolution of iron in acidic sulphuric media, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 76 (1977) 129–134.

[13] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, A model of the anodic behaviour of iron in sulphuric acid medium, Electrochimica Acta. 20 (1975) 913–916.

[14] S.H. Glarum, J.H. Marshall, The Anodic Dissolution of Copper into Phosphoric Acid: I . Voltammetric and Oscillatory Behavior, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2872–2878.

[15] S.H. Glarum, J.H. Marshall, The Anodic Dissolution of Copper into Phosphoric Acid: II . Impedance Behavior, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2878–2885.

[16] D. Landolt, Fundamental aspects of electropolishing, Electrochimica Acta. 32 (1987) 1–11.

[17] K. Kojima, C.W. Tobias, Interpretation of the Impedance Properties of the Anode-Surface Film in the Electropolishing of Copper in Phosphoric Acid, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1202–1205.

[18] S. Magaino, M. Matlosz, D. Landolt, An Impedance Study of Stainless Steel Electropolishing, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1365–1373.

[19] J.-P. Diard, P. Landaud, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, Interprétation Cinétique du Palier de Polissage Electrochimique des Métaux, 6ème Forum sur les Impédances Electrochimiques, Montrouge, (1992).

[20] C.A. Huang, J.Y. Chen, S.W. Yang, AC Impedance Responses of the Inconel 718 Alloy During Electropolishing in Perchloric-Acetic Mixed Acids, Int J Electrochem Sci. 12 (2017) 3503–3515.

[21] F. Eozénou, S. Berry, M. Bruchon, N. Larabi-Gruet, Mesures de spectroscopie d'impédance appliquées à l'électro-polissage du niobium dans le milieu HF-H2SO4, Rapport interne du CEA (2009).

[22] H. Tian, S.G. Corcoran, C.E. Reece, M.J. Kelley, The Mechanism of Electropolishing of Niobium in Hydrofluoric–Sulfuric Acid Electrolyte, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) D563–D568.

[23] A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid, Electrochimica Acta. 51 (2006) 4420–4425.

[24] M. Bojinov, I. Betova, G. Fabricius, T. Laitinen, R. Raicheff, Passivation mechanism of iron in concentrated phosphoric acid, J. Electroanal. Chem. 475 (1999) 58–65.

Conclusion générale

Dans la première partie de ce travail, une méthodologie de recherche expérimentale adaptée au procédé a été mise en place à travers l'étude de deux types d'alliages fréquemment utilisés par l'industrie horlogère : les laitons et les aciers inoxydables. Des électrolytes de référence ont été sélectionnés et caractérisés pour chacun des matériaux : l'acide phosphorique pour les laitons et un mélange phospho-sulfurique pour les aciers inoxydables. Une étude électrochimique effectuée sur électrode tournante a confirmé que le polissage électrolytique intervient lorsque la réaction de dissolution est limitée par un phénomène de diffusion aussi bien pour les laitons que pour les aciers inoxydables 316L.

L'influence de la composition des alliages lors du procédé de polissage électrolytique a été étudiée à l'aide de différents laitons horlogers : $CuZn_{37}$, $CuZn_{42}$ et $CuZn_{39}Pb_2$. Pour des conditions expérimentales similaires (potentiel d'électropolissage au milieu du plateau), il apparaît que c'est la composition, et plus encore le nombre de phases présentes, qui conditionne la qualité du polissage. Ainsi, un laiton composé de deux phases ($CuZn_{42}$ et $CuZn_{39}Pb_2$) est plus difficile à électropolir à cause de la dissolution préférentielle d'une phase par rapport à l'autre.

Pour aller plus loin dans la compréhension, l'aptitude au polissage électrolytique des aciers inoxydables 316L issus de modes d'élaboration différents (fonderie ou fabrication additive) a été évaluée. Bien que de composition similaire, le mode d'élaboration induit d'importantes différences au niveau de l'état de surface, de la microstructure ou de l'orientation cristalline des échantillons. Pour des conditions de polissage identiques (électropolissage au potentiel de fin de plateau), une amélioration équivalente de la qualité de surface (morphologie) a été obtenue pour les deux types d'échantillons, même si la structure du matériau de fabrication additive (avec notamment la présence de porosités) entraîne une légère augmentation de la rugosité finale des échantillons. Dans le cas d'échantillons monophasés, l'obtention d'un polissage de qualité est conditionnée par la dissolution isotrope des plans cristallins. Ces résultats ont été confirmés sur deux revêtements d'aciers inoxydables 316L obtenus par projection thermique. En présence de deux phases, la qualité du polissage (rugosité et aspect visuel) reste bien inférieure à celle obtenue avec une seule phase d'alliage.

Cette approche de l'électropolissage a été étendue à une cellule pilote, avec pour objectif le traitement de pièces de plus grandes tailles et de géométries complexes. Ces travaux ont permis d'une part de valider les paramètres du procédé déterminés à l'échelle du laboratoire, mais également de répondre aux objectifs fixés dans le cadre du projet MoMeQa, à savoir l'utilisation l'électropolissage sur des pièces d'horlogerie. Les essais menés sur les éprouvettes rectangulaires ont montré l'importance d'une couche visqueuse homogène sur toute la surface pour un polissage de qualité. Cette couche se révèle par contre un handicap lorsqu'il s'agit de géométries complexes, s'il faut intervenir au fond de rainures par exemple. Même l'utilisation d'ultrasons de puissance à basse fréquence ne permet pas d'agiter l'électrolyte à ces endroits,

alors qu'ils perturbent le phénomène en surface avec notamment l'apparition de bulles de cavitation. Le recours à des ultrasons à plus haute fréquence, dont la longueur d'onde est inférieure à la profondeur de la rainure, devrait permettre d'abaisser encore la rugosité des pièces.

Les propriétés physico-chimiques des solvants eutectiques (DESs), particulièrement leur forte viscosité et stabilité, en font des solutions prometteuses pour des applications en électropolissage. Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un mélange constitué de chlorure de choline (vitamine B4) et d'éthylène glycol. Après une étude similaire à celle réalisée en milieu acide, il est apparu que ce mélange conduit à l'obtention d'un plateau de courant plus large sur les courbes électrochimiques, et que par la faible présence d'eau dans ce milieu, le dégagement gazeux est réduit. Néanmoins, la forte viscosité du mélange empêche l'évacuation des bulles entraînant la formation de défauts de surface. Pour un potentiel de polissage choisi à la fin du plateau, des résultats équivalents à ceux des mélanges d'acides en termes de morphologie, de rugosité et d'aspect visuel, ont été obtenus sur les deux types d'aciers inoxydables 316L. En considérant que ce solvant est moins corrosif et moins dangereux pour l'Homme et l'environnement, cela constitue en soi un point très encourageant. De plus, son agressivité moins élevée a permis l'utilisation d'une technique d'analyse de surface, l'AFM in-situ, impossible à mettre en œuvre en milieu acide. L'évolution de la surface a pu être analysée pendant le déroulement du procédé d'électropolissage. Une perspective immédiate de ce travail consiste maintenant à tester ce milieu à plus grande échelle, puisque ses propriétés physico-chimiques et les résultats obtenus en font un bon candidat pour une application industrielle.

Le mécanisme d'électropolissage, déjà abordé lors des études électrochimiques, a été approfondi grâce à des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le modèle mathématique et les résultats des simulations, réalisées avec la collaboration de Monsieur Vincent Vivier du LISE, ont permis de simuler des diagrammes d'impédance pour les deux types d'aciers inoxydables 316L en milieu acide phospho-sulfurique. Même si les grandeurs associées aux paramètres du modèle n'ont pas pu être identifiées individuellement, il apparaît qu'un même modèle permet de simuler également les diagrammes obtenus lors du changement d'électrolyte (ChCl-éthylène glycol). L'ensemble des résultats a confirmé que le mécanisme de dissolution anodique, dans le cas de nos couples matériau/électrolyte, est limité par la diffusion d'espèces acceptrices contenues dans l'électrolyte, qui ne sont pas les molécules d'eau. Enfin, le procédé d'élaboration des matériaux (fonderie ou fabrication additive) n'influence pas le mécanisme d'électropolissage. Il convient maintenant de poursuivre cette étude sur des couples matériau/électrolyte de différentes natures, et également d'optimiser l'acquisition de points obtenus à basses fréquences pour l'ensemble des mesures d'impédance.

Annexes

Annexe 1 : Techniques de caractérisation

I. L'analyse ICP

Les techniques d'analyses à plasma induit (ICP : Inductively Coupled Plasma) permettent de mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau dont les concentrations varient entre 1 ppt et un pourcentage massique.

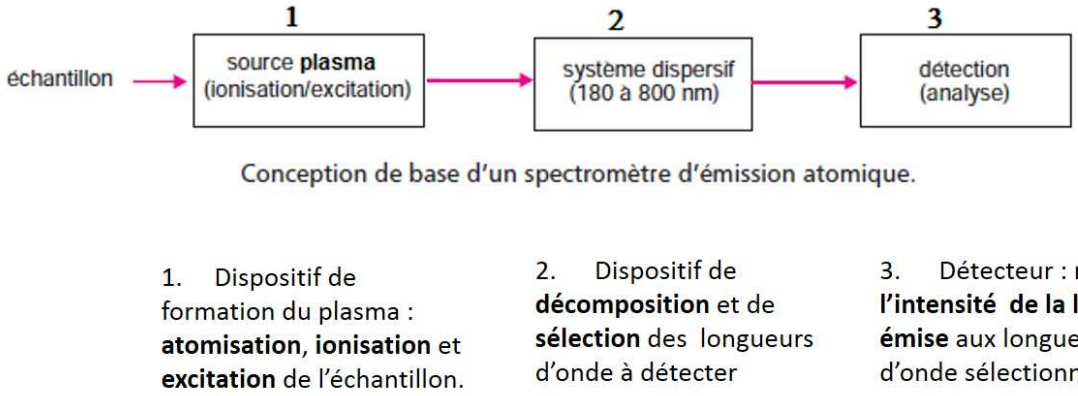


Figure 149 : Schéma du principe de fonctionnement

L'échantillon à analyser, dans le cas d'un échantillon métallique, est mis en solution par dissolution en milieu généralement acide. La solution ainsi obtenue est alors ionisée et atomisée à l'aide d'un plasma d'argon induit à partir de radiofréquences. L'argon est introduit dans la torche et l'ionisation est faite par une étincelle provenant d'une bobine Tesla. Les ions et électrons du plasma peuvent ainsi interagir avec le champ magnétique produit par la bobine d'induction. La température dans le plasma peut atteindre 8000 K, cette température élevée permet une atomisation, une ionisation et une excitation thermique des substances à analyser. Il faut ensuite utiliser un détecteur afin de quantifier les éléments présents. Deux types de détecteurs peuvent être utilisés : un spectromètre à émission optique (OES) ou un spectromètre de masse (MS).

La spectrométrie à émission optique couplée à l'ICP repose sur l'excitation thermique des ions au sein du plasma. Lorsqu'ils sont à l'état excité, les électrons des couches extérieures des ions passent à des niveaux électroniques supérieurs. Cet état est bref et leur retour à l'état fondamental provoque l'émission d'un photon. Les éléments composants l'échantillon émettent chacun un spectre de raies distinct. Un tube photomultiplicateur est alors utilisé pour identifier les spectres de raies de chaque atome et leurs intensités respectives, et ainsi en déduire la concentration dans l'échantillon par l'intermédiaire de solutions étalons.

La spectrométrie de masse couplée à l'ICP utilise quant à elle la masse des ions pour les distinguer et les quantifier. Après ionisation des atomes de l'échantillon, les ions sont transférés dans le détecteur via un système de cônes, de lentilles, et de multipôles maintenus à faible pression. Un quadripôle permet de trier les ions selon leurs ratios masse-sur-charge (m/z). Ils

sont ensuite identifiés et comptabilisés, cela permet un calcul des concentrations élémentaires par l'intermédiaire d'un étalonnage externe. Cette technique offre une sensibilité très élevées donc des seuils de détection très bas pour de nombreux éléments.

Dans le cadre de ces travaux, un appareil type ICP-MS a été utilisé par le laboratoire QUALIO pour effectuer l'ensemble des analyses.

II. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant de déterminer l'organisation cristalline de la matière.

Les propriétés des matériaux sont définies par l'arrangement atomique, la microstructure et la nature des liaisons chimiques. L'état cristallin est caractérisé par la présence d'un réseau périodique symétrique où les atomes sont ordonnés. Ce motif atomique est constitué de plans parallèles et équidistants : les plans réticulaires (h,k,l) (Figure 150).

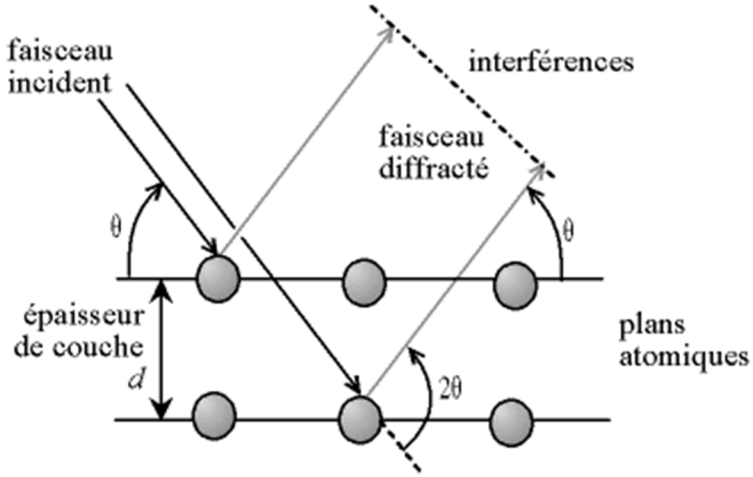


Figure 150 : Schéma du phénomène de diffraction des rayons X, avec θ l'angle de Bragg

Un faisceau incident de rayon X peut interagir avec le nuage électronique des atomes du matériau étudié. Parmi toutes les interactions possibles, la « diffusion élastique » ou « diffusion de Rayleigh » se montre particulièrement intéressante. Dans ce mode d'interaction, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique et sont diffusés dans toutes les directions en gardant la même énergie et la même longueur d'onde. Si les rayons diffusés sont en phase, les interférences sont constructives : les rayons X diffractent et un pic de diffraction apparaît. Au contraire, si les rayons diffusés ne sont pas en phase, il n'y a pas de signal (bruit de fond).

Les diffractogrammes sont tracés en irradiant l'échantillon avec des rayons X de longueur d'onde λ, tout en faisant varier l'angle d'incidence θ du faisceau incident. Les rayons diffractés ont alors des positions différentes sur le diffractogramme qui sont directement liées aux plans réticulaires de la structure cristalline. Ce phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg (Figure 151) :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

d : la distance inter-réticulaire

n : l'ordre de diffraction

θ : l'angle entre le plan atomique et le faisceau dévié

λ : la longueur d'onde des rayons X

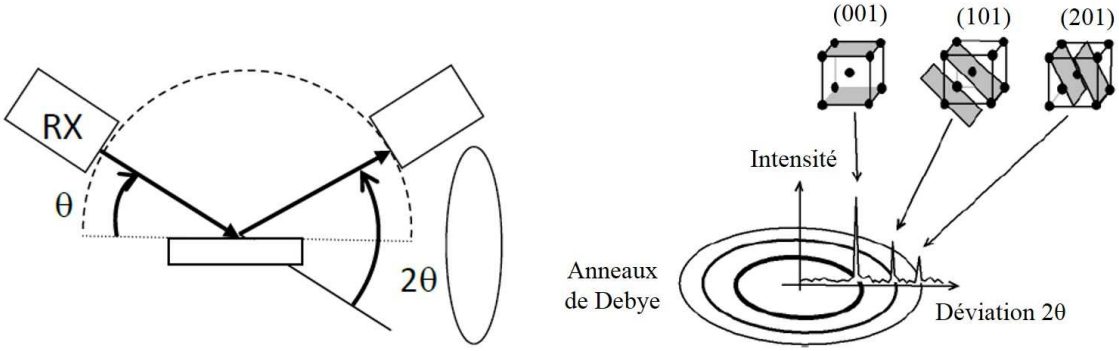


Figure 151 : Principe général de la DRX avec l'utilisation de la loi de Bragg

L'indexation des diffractogrammes est réalisé par comparaison avec la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). A partir des informations contenues dans cette base de données, il est possible de déterminer l'orientation préférentielle des matériaux mais également le pourcentage de chacune des phases en présence lorsqu'il y a lieu.

L'appareil utilisé lors de cette étude est un appareil D8 Advance Bruker®.

III. Mesures de viscosité

Il existe de nombreux viscosimètres cinématiques (également appelés à gravité) comme le consistomètre de Bostwick, la coupe d'écoulement, le viscosimètre à bille, les viscosimètres capillaires, le viscosimètre de Laray,…

Lors de ces travaux, un viscosimètre de type capillaire a été utilisé. Son principe de fonctionnement repose sur la mesure du temps d'écoulement d'un liquide de viscosité donné dans un capillaire de diamètre choisi en fonction de sa viscosité (Figure 152). Son application est basée sur l'équation de Poiseuille permettant de calculer la viscosité d'un fluide s'écoulant dans un tube capillaire :

$$\mu = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8QL}$$

R : le rayon du tube (m)

ΔP : la chute de pression le long du tube (Pa)

Q : le débit volumique du fluide ($m^3.s^{-1}$)

L : la longueur du tube (m)

Cependant il est nécessaire d'introduire des termes correctifs permettant de prendre en compte la variation d'énergie cinétique ainsi que les effets dus aux extrémités du capillaire. L'équation devient alors :

$$\mu = \frac{\pi a^4 \Delta P}{8Q(L+na)} - \frac{m\rho Q}{8\pi(L+na)}$$

Où n et m sont respectivement les facteurs correctifs d'extrémité et d'énergie cinétique.

Cette équation s'applique uniquement lorsque :

- le capillaire est droit et de section circulaire et uniforme
- le fluide est newtonien et incompressible
- la température et la pression du fluide sont maintenues constantes
- la vitesse du fluide est constante et suit une distribution parabolique
- l'écoulement est laminaire.

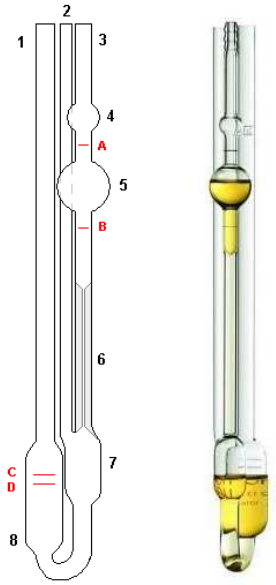


Figure 152 : Schéma et photographie d'un viscosimètre capillaire (viscosimètre de Ubbelohde)

IV. Mesures rugosimétriques

La rugosité est l'un des « défauts » de forme qui peut être introduite pendant la fabrication d'un objet métallique. Elle s'ajoute à d'autres imperfections pouvant être relevées sur une surface finie, telles que :

- L'erreur de forme, qui entraîne des écarts de grandes longueurs d'ondes par rapport à la surface nominale.
- La texture, qui est une combinaison d'écarts de longueurs d'ondes assez petites de la surface par rapport à la surface nominale. Elle comprend :
    - La rugosité, composée des plus fines irrégularités (de plus petites longueurs d'onde) ;

- L'ondulation, qui est une erreur située en termes de longueur d'onde entre la rugosité et l'erreur de forme ;
- L'orientation, qui se réfère à la direction prédominante de la texture de la surface. Cette orientation se présente sous forme de stries directionnelles en travers de la pièce.

La rugosité d'une surface peut être caractérisée par différentes méthodes telles que la profilométrie mécanique, la profilométrie optique ou encore la microscopie électronique à balayage.

1. Les paramètres conventionnels de rugosité

De nombreuses formules ont été mises au point afin d'estimer la rugosité d'une surface par le passé [1,2]. Une norme (ISO 4287) regroupe maintenant les paramètres conventionnels de rugosité. Seul un petit nombre de ces paramètres est couramment utilisé pour caractériser l'état de surface des pièces métalliques. Nous trouvons les paramètres Ra (Arithmetic Average Roughness), Rq (Root-Mean-Square Roughness) ou encore Rz, la hauteur maximale du profil. Ce sont ces paramètres qui seront utilisés lors de ces travaux.

Les paramètres Ra et Rq se calculent à partir d'un profil grâce aux équations ci-dessous.

$$R_a = \frac{1}{L}\sum_0^L |z - \bar{z}| \qquad R_q = \sqrt{\frac{1}{L}\sum_0^L |z - \bar{z}|^2}$$

L correspond au nombre de points du profil, z et $\bar{z}$ sont respectivement les altitudes courante et moyenne de ses points. Ils traduisent l'écart moyen du profil par rapport à un plan neutre. Ce sont les aires représentées en bleu sur la Figure 153.

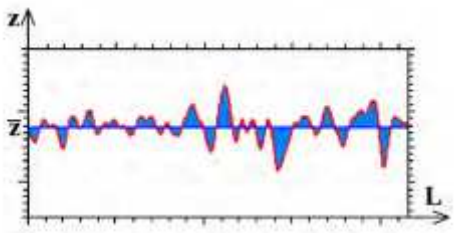


Figure 153 : Représentation schématique du calcul des paramètres conventionnels de rugosité Ra ou Rq d'un profil donné [3]

Il est impératif de noter que dans certains cas l'utilisation de ces paramètres a conduit à des erreurs d'interprétation [4]. En effet, deux morphologies de rugosité de surface très différentes peuvent posséder la même valeur de Ra ou de Rq (Figure 154). Ce problème peut être attribué à plusieurs raisons. La première source d'erreur peut provenir du fait que le calcul de ces paramètres conventionnels est mené sur un unique profil de rugosité qui est, par hypothèse, censé être représentatif de toute la surface analysée. Ensuite, La méthode de calcul de ces paramètres donne un poids très important à l'amplitude de la rugosité au détriment de la morphologie de la distribution des motifs de rugosité. Ces paramètres de rugosité sont très sensibles aux changements brusques de variations du profil.

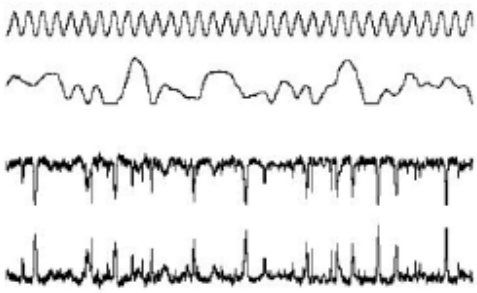


Figure 154 : Schéma de quatre profils possédant la même valeur de Ra [4]

Cependant pour cette étude, ces paramètres seront analysés mais afin d'obtenir des mesures représentatives de l'état de surface des échantillons étudiés, deux techniques complémentaires seront utilisées : la profilométrie mécanique et la microscopie à force atomique (AFM). La première permet d'étudier la macro-rugosité des échantillons et la seconde concerne la micro-rugosité de ce dernier.

2. La profilométrie optique

Ce type de profilomètre permet d'évaluer la rugosité de surface d'échantillon avec une hauteur d'échantillon varie d'une dizaine de nanomètres à 1 mm sur des distances maximales d'environ 5 cm.

Le profilomètre mécanique utilisé lors de cette étude est un appareil Dektak 150 de la marque Veeco®. Le système est composé d'une plateforme permettant le déplacement de l'échantillon à analyser dans deux directions et d'un système de visualisation/numérisation permettant de positionner la pointe du stylet sur l'échantillon de façon très précise puis de lancer l'acquisition.

Les mesures de profils de surface sont effectuées avec un stylet à pointe diamant, de rayon de courbure de 2,5 µm. La précision de la mesure est fonction du choix du stylet et différents poids compris entre 3 mg et 15 mg peuvent être imposés à la pointe selon la nature du matériau, permettant ainsi le profilage de surfaces plus ou moins dures. Un boîtier en acrylique protège l'échantillon de l'environnement et la zone de numérisation des influences extérieures telles que le bruit, les vibrations, la poussière, les courants d'air...

Figure 155 : Profilomètre mécanique Veeco Dektak 150

Le profil est obtenu en déplaçant un stylet sur la surface de l'échantillon.

3. La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM), développée en 1985 par G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber [5], est une technique d'imagerie à balayage de sonde qui permet de cartographier les interactions entre une pointe fine et une surface. Le principe de fonctionnement de l'AFM (Figure 156) est lié à un levier souple (également nommé cantilever) au bout duquel se trouve une pointe nanométrique. Pour effectuer la mesure, le levier est approché de la surface de l'échantillon, sous l'effet des interactions pointe-échantillon, le levier se tord et la déflexion de son extrémité est mesurée par un système de détection optique. Le faisceau laser est réfléchit sur le levier, s'écartant plus ou moins du centre d'une photodiode à quatre quadrants [6]. La mesure de la déflexion du lever (utilisé dans son domaine élastique) revient à mesurer la force appliquée sur la surface par la pointe (et vice-versa). En ajustant la distance entre la pointe et l'échantillon, il est possible d'enregistrer les changements de distance au cours du balayage : une image topographique de l'échantillon est alors obtenue.

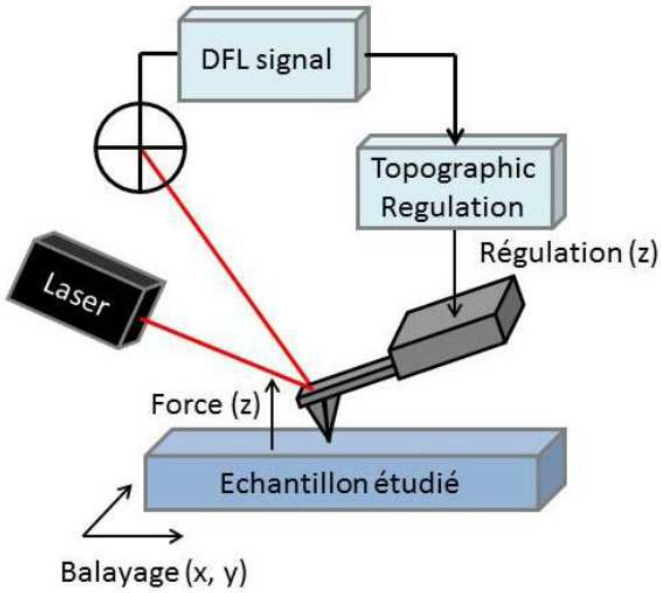


Figure 156 : Principe de fonctionnement d'un AFM. La force appliquée sur le levier est traduite en signal électrique par la mesure de la déflexion sur une photodiode quatre quadrants, cela permet de garder la distance entre la pointe et la surface constante et ainsi obtenir une cartographie de la surface [7]

Dans le mode présenté précédemment, la pointe est constamment en contact avec la surface, ce mode de microscopie AFM est appelé « mode contact », c'est ce dernier qui a été utilisé dans ces travaux.

Il existe également un autre mode d'utilisation appelé « mode tapping » ou mode oscillant [8]. Il utilise une excitation mécanique alternative qui fait osciller le cantilever et permet de moins abimer les surfaces étudiées et les pointes utilisées.

La résolution des images obtenues est fonction d'un grand nombre de paramètres (forme et nature de pointe, vitesse de balayage, portée des forces d'interaction).

Pour ces travaux, un microscope Nano-Observer CSI® a été utilisé et l'ensemble des conditions expérimentales utilisées ont été détaillées pour chacune des études réalisées. Les images obtenues par AFM ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel Mountains Map™ de la société Digital Surf®.

Pour les mesures AFM, les paramètres de rugosité obtenus à la suite de l'analyse sont des Sa, Sq et Sz. Ces paramètres sont similaires aux Ra, Rq, et Rz présentés précédemment exceptés qu'ils ne concernent plus une seule ligne (profil en 2 dimensions) mais une surface. Ainsi, les paramètres de rugosité suivants peuvent être définis :

- le Sa donne la moyenne arithmétique de la différence de hauteur de chacun des points par rapport au plan moyen de la surface
- le Sq représente la valeur de la moyenne quadratique des valeurs dans la zone de mesure. Il équivaut à l'écart-type des hauteurs.
- enfin, le Sz est défini comme la somme de la valeur de hauteur de crête maximale et de profondeur de creux la plus grande dans la zone étudiée.

V. La microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'étudier la morphologie de surface des revêtements, c'est actuellement la technique la plus utilisée en matière d'analyse topographique à l'échelle microscopique. Couplée à la microsonde, elle permet d'obtenir des informations sur la topographie et la composition chimique des échantillons.

Le microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons, de lentilles, d'une bobine de déflexion et de trois détecteurs. Le canon à électrons permet de générer le faisceau incident jusqu'à l'échantillon, ce dernier est focalisé par le biais des lentilles. La bobine de déflexion impose au faisceau un balayage par lignes successives. Les détecteurs permettent d'accéder à différentes informations données par l'échantillon. Il s'agit par exemple d'un détecteur d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction du faisceau d'électrons incident avec l'échantillon. Les électrons incidents pénètrent dans le matériau en fonction du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Suite à cette irradiation, il se produit une série de réactions pouvant conduire entre autres à l'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétro-diffusés.

L'analyse des électrons secondaires émis après interaction du faisceau d'électrons primaires avec la matière informent sur la topographie de l'échantillon. Ces électrons possèdent une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles de la surface (10 nm), pour cette raison, ils sont très sensibles aux variations du profil de surface et permettent d'obtenir une cartographie détaillée de la morphologie des revêtements.

Les électrons rétro-diffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ils peuvent provenir d'une grande profondeur du fait de leur forte énergie et ils permettent une meilleure résolution lors de la reconstruction de l'image. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon.

Les MEB utilisés sont les microscopes *Environmental FEI Quanta 450 W*® de l'institut Femto ST et *JEOL JSM-5510LV*® de l'institut UTINAM. L'énergie du faisceau d'électrons primaires était de 24 kV. Les images ont été réalisées en mode « électrons secondaires » et également en mode « électrons rétro-diffusés » pour des grossissements x 500, x 1000, x 2000 et x 5000.

Références bibliographiques

[1] T.R. Thomas, Rough Surfaces, Longman Press, London, 1982.

[2] B. Nowicki, Multiparameter representation of surface roughness, Wear. 102 (1985) 161–176.

[3] A. Guillotin, Étude de la rugosité de surface induite par la déformation plastique de tôles minces en alliage d'aluminium AA6016, Thèse – Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010.

[4] M.R. Stoudt, J.B. Hubbard, Analysis of deformation-induced surface morphologies in steel sheet, Acta Mater. 53 (2005) 4293–4304.

[5] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.

[6] G. Meyer, N.M. Amer, Novel optical approach to atomic force microscopy, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1045–1047.

[7] R. Roche, Plateforme multifonctionnelle de microscopies à sonde locale sous illumination, Thèse – Aix-Marseille Université, 2014.

[8] R. Garcıa, R. Perez, Dynamic atomic force microscopy methods, Surf. Sci. Rep. 47 (2002) 197–301.

Annexe 2 : Essais préliminaires d'électropolissage sous ultrasons

Les conditions expérimentales utilisées dans le paragraphe IV.2. du Chapitre IV ont été définies en effectuant des essais préliminaires avec une gamme de densités de courant plus importantes.

Tableau 65 : Paramètres expérimentaux utilisés pour les essais d'électropolissage et masse dissoute pour chacune des conditions

Echantillon	Mode d'agitation	DDC (A/cm^2)	Temps de polissage (min)	Distance entre les électrodes (cm)	Masse dissoute (g)
1	Sans US	0,6	10	7,5	0,3055
2	Sans US	0,6	10	4,5	0,3255
3	Sans US	0,6	10	10	0,2501
4	Sans US	0,8	10	7,5	0,4244
5	Sans US	0,7	10	7,5	0,3165
6	Sans US	0,7	10	4,5	0,2885
7	Sans US	0,7	10	10	0,2999
8	Sans US	0,7	10	6	0,2884
9	Sans US	0,5	10	7,5	0,2096
10	Sans US	0,7	10	9	0,2510
11	Sans US	0,6	10	6	0,2453
12	Sans US	0,7	20	7,5	0,4750
13	Sans US	0,6	20	7,5	0,4411
14	Sans US	0,7	20	6,5	0,4031
15	Sans US	0,7	20	6,5	0,5194
16	Avec US	0,7	10	7,5	0,2930
17	Avec US	0,7	10	10,5	0,2894
18	Avec US	0,7	10	16	0,2069
19	Sans Pompe Avec US	0,7	10	16	0,2737
20	Avec US 50 %	0,7	10	16	0,4010
21	Avec US	0,6	10	16	0,5911
22	Avec US	0,7	20	16	0,5363

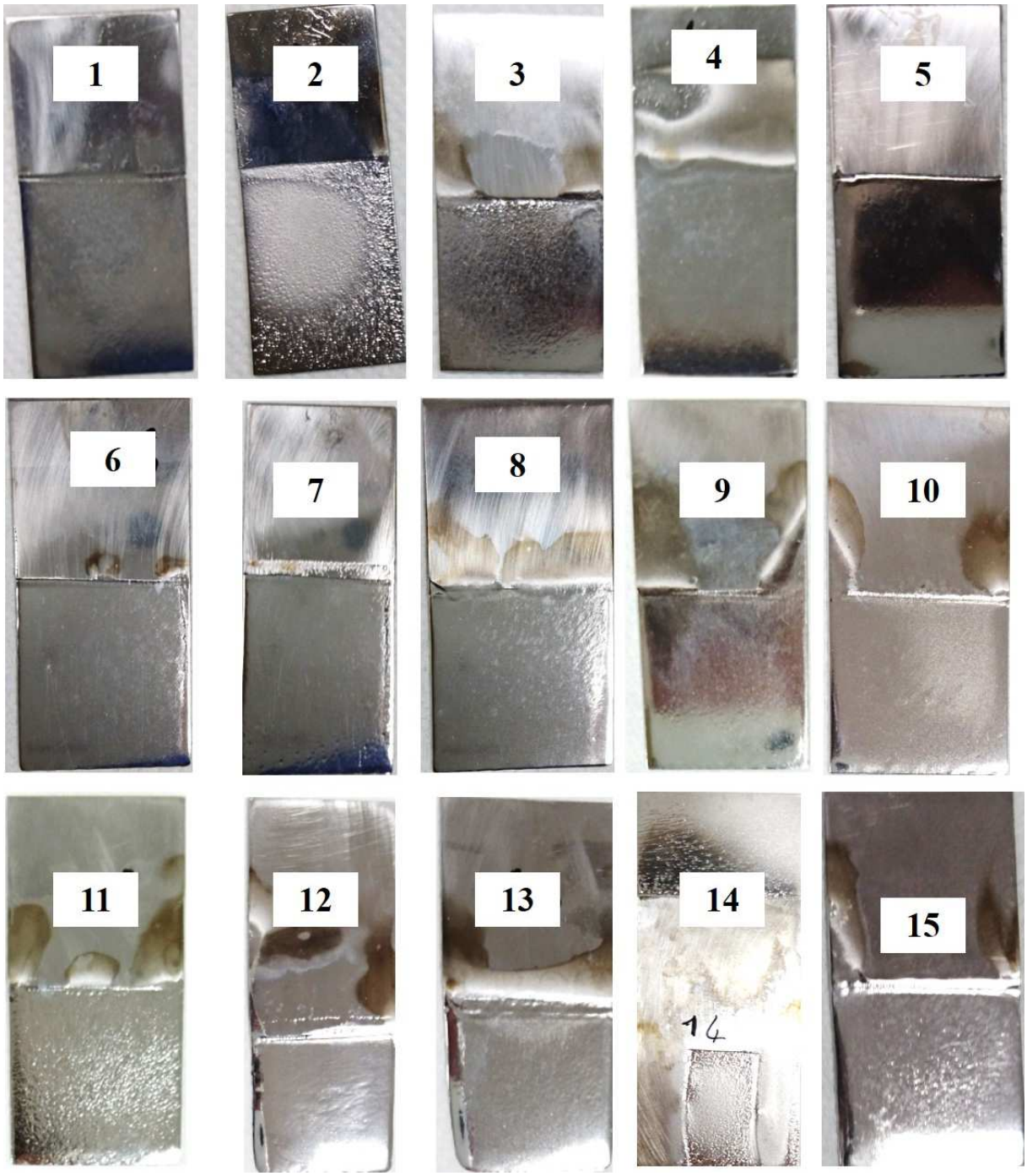


Figure 157 : Aspect visuel des plaques d'acier inoxydable 316L de fonderie après électropolissage dans les conditions présentées dans le Tableau 65, traitées dans le mélange acide phosphorique et acide sulfurique à 70°C sans ultrasons

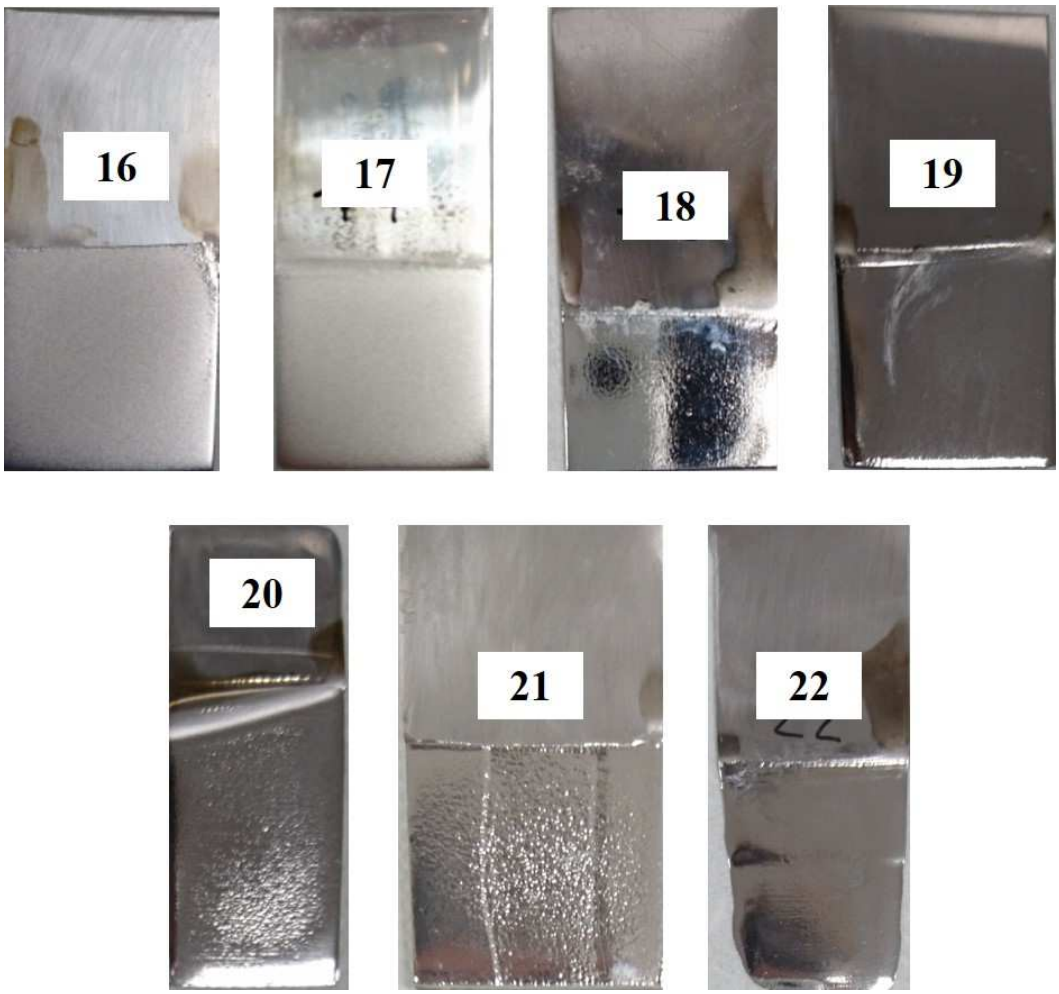


Figure 158 : Aspect visuel des plaques d'acier inoxydable 316L de fonderie après électropolissage dans les conditions présentées dans le Tableau 65, traitées dans le mélange acide phosphorique et acide sulfurique à 70°C avec ultrasons

A partir de l'analyse des échantillons présentés dans les Figures 157 et 158, il apparaît que la gamme la plus adaptée au polissage des plaques en acier inoxydables 316L est située entre 0,5 et 0,7 A/cm². Ce sont ces paramètres qui seront utilisés lors de l'étude présentée dans le Chapitre IV.

Annexe 3 : Analyses par AFM in situ

L'analyse par microscopie AFM in situ de l'évolution de la surface d'acier inoxydable 316L de fonderie en milieu ChCl-EG a donné lieu à de nombreux essais afin d'obtenir des images représentatives du procédé. Comme décrit dans le paragraphe IV du Chapitre V, cette technique est délicate à mettre en œuvre notamment à cause du milieu concentré dans lequel les mesures sont réalisées mais également puisque l'échelle de mesure est faible (ici 35 µm²).

La Figure 159 présente une autre série de mesure effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites dans le Chapitre V.

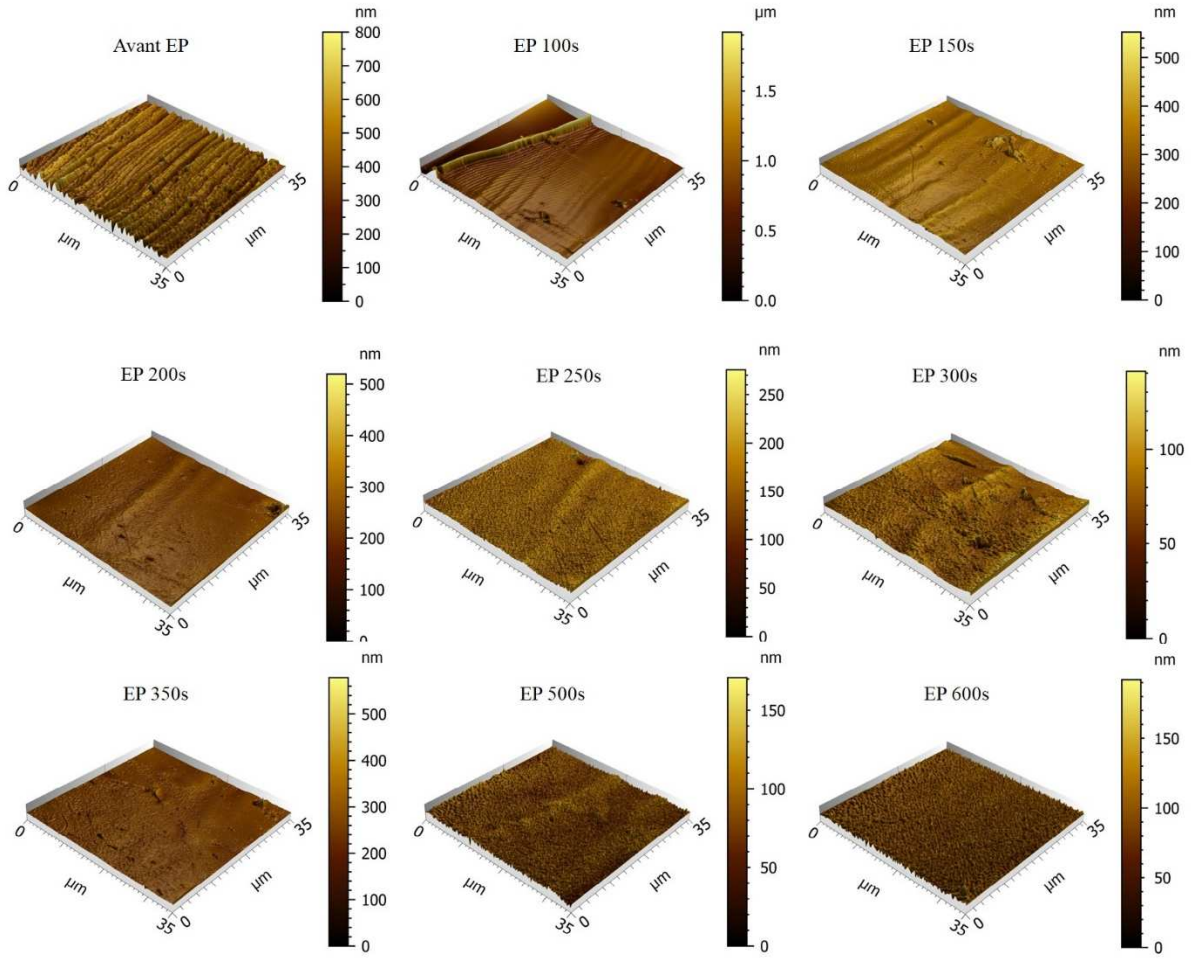


Figure 159 : Évolution au cours du temps des images obtenues par microscopie AFM in situ de la surface d'acier inoxydable 316L de fonderie lors de l'électropolissage en milieu DES (ChCl-EG) à 35°C

Cette figure met en évidence une diminution de la rugosité de surface notamment due au lissage de cette dernière. Il apparait également en observant l'évolution de l'échelle des images, qu'aux premiers instants du phénomène (après 100 s de polissage), la rugosité augmente fortement par rapport à l'initiale. Ensuite les stries de polissage disparaissent complètement après 300 s puis la surface devient de plus en plus lisse jusqu'à 600 s où l'expérience a été arrêtée.

Les résultats obtenus ici, confirment ceux présentés dans le Chapitre V.

ECOLE DOCTORALE CARNOT - PASTEUR (ED 553)

Titre : Etude de l'électropolissage d'alliages horlogers issus de fabrication additive en milieu aqueux et solvant non-conventionnel

Mots clés : Electropolissage, Electrochimie, Caractérisation de surface, Fabrication Additive.

Résumé : Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet « MOMEQA » dont l'objectif est le soutien à l'innovation dans l'industrie horlogère en Franche-Comté. La première impression visuelle conditionne notre relation à l'objet, c'est pourquoi une finition soignée est primordiale. L'électropolissage est un procédé de dissolution électrochimique permettant de réduire la rugosité de surface d'un objet. La pièce traitée constitue l'anode dans une cellule d'électrolyse. La première partie de l'étude est consacrée aux laitons et à l'acier inoxydable 316L. Une étude électrochimique préliminaire a permis de définir les conditions optimales d'électropolissage pour chaque matériau et milieu. La suite de l'étude a été dédiée à l'étude des comportements des aciers inoxydables 316L de fonderie comme de fabrication additive, afin de mettre en évidence l'influence du procédé de fabrication sur l'aptitude à l'électropolissage. Un dispositif spécialement conçu a également permis de faire varier les conditions hydrodynamiques et d'appliquer des ultrasons, en vue d'optimiser l'agitation. L'obtention d'une finition poli miroir sur des carrures de montres a validé la conception du pilote. Enfin, l'usage d'un électrolyte moins nocif que les mélanges d'acides, le Deep Eutectic Solvent constitué d'un mélange de chlorure de choline et d'éthylène glycol se montre prometteur. L'utilisation de ce solvant non-conventionnel permet d'utiliser des techniques d'analyses de surface impraticables in-situ en milieu très corrosif, tel que l'AFM. Finalement, un modèle décrivant les mécanismes d'électropolissage de l'acier inoxydable 316L dans les deux milieux a été proposé, qui permet une bonne simulation des résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Title : Electropolishing of additively manufactured watchmaking alloys in aqueous and ionic solvent

Keywords : Electropolishing, Electrochemistry, Surface characterization, Additive Manufacturing.

Abstract: This work is part of the project "MOMEQA" whose main purpose is to support innovation in watchmaking industry in Franche-Comté. For high-end pieces, the first visual impression is crucial and that is why a neat finishing is required. This is achieved by electropolishing, which consists in an electrochemical dissolution process that enables surface roughness reduction. Although it is present in several applications, fundamental mechanisms of electrochemical polishing remain poorly understood and tailoring the process to additive manufacturing parts is in its early stages. The first part of the study is dedicated to brass and 316L stainless steel. Basic electrolytic baths (H_3PO_4 for brasses and a H_3PO_4/ H_2SO_4 mixture for 316L stainless steel) are used as references. A preliminary electrochemical study allows the determination of optimal electropolishing conditions for each material and medium. A special attention has been paid to characterization methods, such as micro-roughness, brightness, microstructure, texture and corrosion resistance. Subsequently, the study was restricted to both cast and additive manufacturing 316L stainless steels, in order to identify the influence of manufacturing process on the electropolishing ability. To meet the project requirements, a pilot cell dedicated to large area parts was designed and built. The aim was to study the scale-up as well as the effects of workpieces shape. The outcome of this study was the realization of a mirror finish on a watch dial, allowing validation of the pilot-cell design. The last part of our study consists in replicating the process in a less harmful electrolyte, a green solvent (Deep Eutectic Solvent), made by a mixture of choline chloride and ethylene glycol. This allows successful electropolishing, compatible with an industrial application. Moreover, it makes possible in-situ AFM measurements, impossible in highly corrosive electrolytes. Finally, a model for electropolishing mechanism in the case of 316L stainless steel was proposed for both media, allowing a good simulation of electrochemical impedance spectroscopy behaviour.

UBFC UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

Université Bourgogne Franche-Comté
32, avenue de l'Observatoire
25000 Besançon