455

TRAITEMENTS & MATÉRIAUX

La revue des traitements thermiques, de l'ingénierie des surfaces et des matériaux métalliques

Dossier
SURFACES

Mesurer revêtements et traitements de surface

Jet d'azote cryogénique haute pression

L'électropolissage

Technique

Générateur thermique plasma pour projection thermique

Carbonitrurations « high nitrogen » (partie 2)

Projection dynamique par gaz froid par choc laser

Profession

Qualité de nettoyage optimisée

DÉCEMBRE 2018

ISSN 2108 2804

L'électropolissage : un outil pour le post-traitement des pièces de fabrication additive

Marie-Laure Doche, maître de conférences à l'université de Franche-Comté, institut Utinam, **Jean-Yves Hihn**, professeur à l'université de Franche-Comté, directeur adjoint de l'institut Utinam, **Audrey Mandroyan**, maître de conférences à l'université de Franche-Comté, institut Utinam, **Estelle Drynski**, doctorante de l'IRT M2P à l'institut Utinam, **Chloé Rotty**, post-Doctorante de l'IRT M2P à l'institut Utinam, **Yann Dugenet**, directeur technique Chrome Dur Industriel, **Joffrey Tardelli**, responsable projets Pôle Traitement et Fonctionnalisation de Surfaces à l'IRT M2P,

Bien que connu depuis les années 30, le polissage électrochimique est un procédé de dissolution anodique qui trouve un regain d'intérêt pour le parachèvement des objets métalliques obtenus par fabrication additive. L'institut Utinam développe un procédé d'électropolissage spécifique dans le cadre d'un projet mené par l'IRT M2P.

L'institut Utinam*, riche de son expérience en traitements de surface par voie humide, développe dans le cadre du projet After ALM de l'IRT M2P, un procédé d'électropolissage de pièces en aciers inoxydables 316L élaborées par SLM.

La fabrication additive

Le terme générique fabrication additive (FA) regroupe différentes familles de procédés ayant pour point commun la construction d'une pièce par apport de matière, par opposition aux procédés classiques de mise en forme basés sur une approche soustractive comme l'usinage. Depuis une vingtaine d'années, la FA est en plein essor grâce aux potentialités qu'elle offre pour la production rapide de pièces métalliques de formes complexes ou présentant des structures intérieures sophistiquées telles que des canaux d'écoulement de fluides. Parmi les différents procédés de fabrication additive existants, la technologie dite « lit de poudre » est probablement la plus répandue. Celle-ci permet la construction d'une pièce, à partir d'un modèle numérique 3D, par addition de couches successives de matière et d'un apport localisé d'énergie pour fusionner la poudre. La fusion de chaque section de pièce successivement formée et la cohésion du matériau sont assurées par un faisceau Laser (SLM) ou d'électrons (EBM) [1]. A ses débuts la fabrication additive était essentiellement utilisée pour le prototypage rapide; aujourd'hui tous les secteurs industriels se sont appropriés la technique qui a gagné en rentabilité et permet la mise en forme innovante de presque tous les alliages, des plus nobles (métaux précieux, alliages cuivreux) pour l'industrie horlogère aux plus exigeants (alliages de titane, inconel, acier inoxydable, alliages légers...) pour l'aéronautique et le biomédical. Les progrès technologiques ont permis d'aboutir à des composants de FA dont les propriétés mécaniques et structurales à cœur sont équivalentes à des pièces de fonderie usinées. Il reste cependant un obstacle majeur à l'extension du procédé, qui tient au mauvais état de surface des pièces produites. En effet, les prototypes obtenus par FA présentent un état de surface dégradé, caractérisé par une rugosité élevée (Ra pouvant atteindre 40 mm selon le procédé et les paramètres de fabrication), la présence de particules infondues et de bourrelets consécutifs aux passes du Laser (**figure 1**). Ces défauts peuvent s'avérer incompatibles avec les applications visées (pièce creuse pour écoulement de fluides), et induisent également une dégradation des propriétés fonctionnelles du matériau comme une sensibilité accrue à la fatigue et à la corrosion [2].

Les technologies actuelles ne permettent pas toujours une utilisation directe des pièces de fabrication additive sans avoir recours à une étape de parachèvement qui doit permettre d'améliorer l'état de surface général (rugosité, élimination des particules) y compris dans les zones occluses telles que les canaux et les orifices.

C'est l'objectif du projet After ALM piloté par l'IRT M2P**. Ce projet qui réunit 25 entreprises (donneurs d'ordres, applicateurs, partenaires technologiques et sociétés exploitant la fabrication additive) et trois partenaires académiques (dont l'institut Utinam) a pour objectif la recherche de solutions technologiques permettant d'optimiser le parachèvement des pièces produites par FA pour différents procédés de fabrication et quatre familles de matériaux : les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, les alliages de titane, les alliages base nickel. Les procédés évalués sont variés : polissage chimique, électrochimique, plasma électrochimique, tribofinition, revêtements lissants, polissage jet d'eau et Laser.

Parmi les pistes envisagées, le polissage électrochimique a déjà fait l'objet de travaux antérieurs à l'institut Utinam, lors du projet MOMEQA (financé par la BPI) et dont l'objet était la finition soignée de composants d'horlogerie et de l'industrie du luxe [3]. Cette expérience est mise à profit dans le cadre du projet After ALM avec pour première étape de développer un procédé industrialisable d'électropolissage de pièces en aciers inoxydables 316L élaborées par SLM à partir de rugosités élevées (Ra > 10 µm).

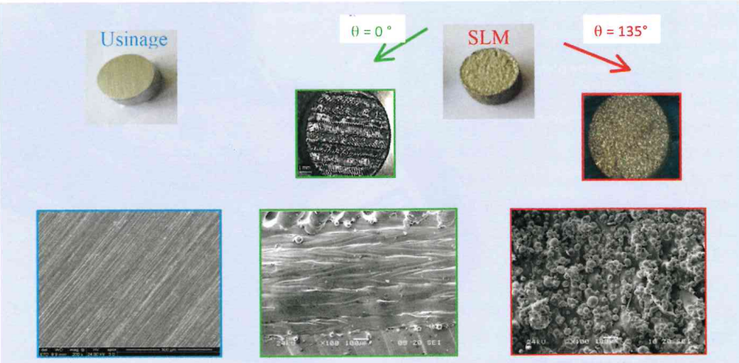

FIGURE 1 : Pastilles d'acier inoxydable 316 L élaborées par usinage (gauche) et par fabrication additive SLM (droite) selon deux angles de fabrication (pièce parallèle au support ou inclinée de 135 degrés) et image MEB de la surface. Origine des échantillons présentés (BV PROTO - Volum-e).

Principe de l'électropolissage

L'électropolissage est un procédé électrolytique de dissolution anodique, connu depuis les années 1930 et les travaux de Jacquet [4]. Le procédé fonctionne à l'inverse de l'électrodéposition puisque, dans la cellule électrochimique, la pièce à traiter est placée à la borne (+) du générateur (anode). La borne (-) est reliée à une cathode inattaquable et sera le siège d'une réaction de réduction du solvant (**figure 2**). Sa spécificité tient à l'oxydation contrôlée d'une fine couche de surface permettant de réduire la rugosité et de conférer à la pièce un aspect de surface lisse et brillant [5].

La technologie est donc simple à mettre en œuvre sous réserve d'adapter la composition de l'électrolyte au matériau à traiter. Pour l'acier inoxydable, 316L il existe de nombreuses solutions commerciales souvent à base d'acides sulfurique et phosphorique concentrés [6,7]. On peut ensuite optimiser le procédé en agissant sur les paramètres électriques (tension-courant), la température du bain, l'hydrodynamique et la durée du traitement. Ce procédé permet d'agir à différentes échelles au niveau de la surface en éliminant les macrorugosités (> 1 µm, on parle alors de nivelage) mais aussi les microrugosités (< 1 µm on parle alors de brillantage). Du point de vu électrochimique, le phénomène d'électropolissage se caractérise par l'établissement d'une couche « visqueuse » à l'interface métal-électrolyte qui va permettre la dissolution sélective (localisée) des aspérités aux dépens des creux (**figure 3**). Si du point de vue théorique les mécanismes du polissage électrolytique ne sont pas totalement élucidés (effet résistif, limitation par la diffusion des cations ou des anions accepteurs,...), sa signature électrochimique est en revanche très caractéristique et offre une possibilité pratique de prédiction des paramètres électriques de traitement en amont [8,9].

En effet, le tracé de la courbe intensité-potentiel du matériau dans la solution d'électropolissage permet de mettre en évidence différents phénomènes matérialisés par quatre domaines de potentiel sur la courbe Intensité I - Potentiel E (**figure 4**).

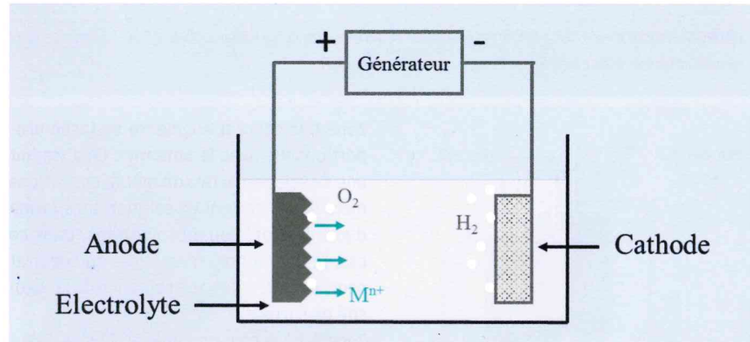

FIGURE 2 : Cellule électrolytique pour le polissage électrochimique des métaux.

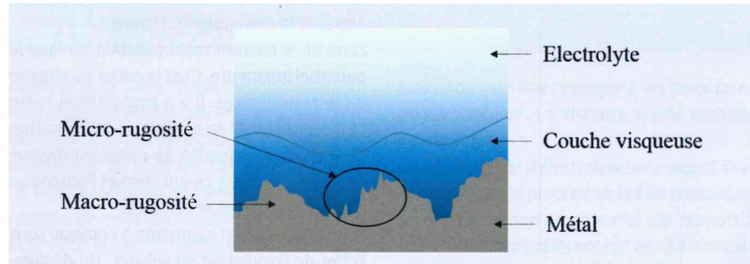

FIGURE 3 : Représentation schématique des macro et micro-rugosités et de la couche visqueuse.

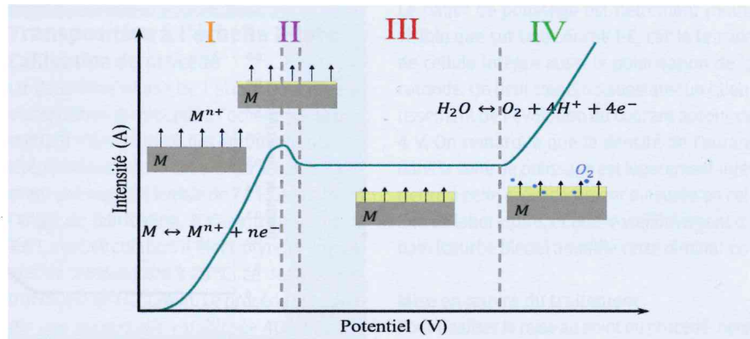

FIGURE 4 : Courbe de polarisation typique révélant l'aptitude d'un métal à l'électropolissage.

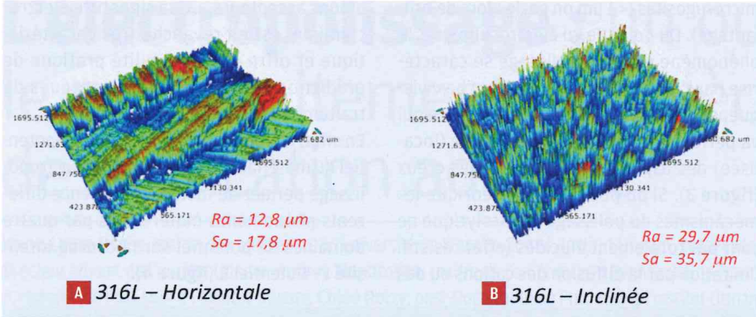

FIGURE 5 : Profilométrie interférométrique des échantillons de 316 L en sortie de fabrication additive- a) Pièce fabriquée parallèlement au support b) Pièce inclinée de 135 degrés par rapport au support.

Zone I, le courant augmente de façon proportionnelle avec le potentiel. Cela traduit une dissolution active du métal. 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 II, où 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 III, 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 IV, le courant augmente à nouveau sous l'effet de l'oxydation du solvant. Un dégagement important d'oxygène apparaît à l'anode. Cette zone n'est en principe pas recommandée pour l'électropolissage puisque les bulles formées peuvent entraîner la formation de piqûres ou de marques à la surface.

Une étude électrochimique préalable permet donc de déterminer la plage de travail en potentiel permettant d'induire le phénomène d'électropolissage.

Mise au point du procédé sur 316 L SLM

Définition des attendus

Avant toute chose, il est nécessaire de définir des critères quantitatifs de validation du post-traitement de la surface. L'objectif principal reste l'abattement de la rugosité qui est quantifiée par la mesure des paramètres de rugosité du profil (Ra, Rz...) obtenus par profilométrie mécanique, ou de la surface (Sa, Sz...) obtenus grâce à un profilomètre interférométrique 3D. La valeur cible de rugosité est fixée à une valeur de Ra de l'ordre du micromètre. La brillance de l'échantillon bien que mesurée n'est pas un critère retenu. Contrairement aux objectifs du projet MOMEQA, il n'est pas nécessaire d'atteindre un polissage miroir pour un aspect cosmétique mais de prévenir les défauts de surface pour garantir certaines propriétés fonctionnelles telle que la tenue en fatigue. Appliqué à des formes complexes aux fortes tenues mécaniques, il faut également tenir compte du respect de l'intégrité géométrique de la pièce. Si le procédé d'électropolissage induit une nécessaire décote de la pièce (quantifiée par analyse d'images et différence de marches), il faut faire en sorte que celle-ci soit uniforme. Ces évaluations sont complétées par un set d'analyses morphologiques, et de composition de la surface telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un système d'analyse de composition chimique par dispersion d'énergie (EDS), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM)...

La rugosité moyenne initiale des pièces obtenues par SLM varie entre 12,8 et 29,7 mm (**figure 5**) selon l'angle de fabrication.

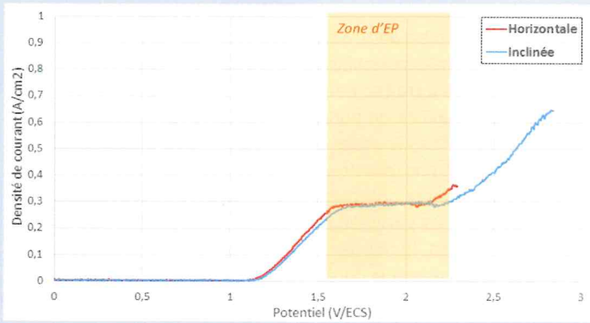

FIGURE 6 : Courbes I-E de l'acier inoxydable 316 L fabriqué SLM selon l'inclinaison de fabrication.

Détermination des paramètres de traitement

La phase de mise au point et d'optimisation du procédé est réalisée à l'échelle du laboratoire dans une cellule électrochimique à trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et contre-électrode) et pilotée par un potentiostat. Les pastilles de 316 L fabriquées par SLM (f = 6 mm) (**figure 1**) sont introduites dans une électrode à disque tournant permettant une agitation modérée (500 rpm). Une fois les trois électrodes plongées dans la solution d'électropolissage, on applique une variation de potentiel anodique à l'électrode de travail (par rapport à une électrode de référence de potentiel constant) et le potentiostat mesure pour chaque saut de potentiel le courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. On peut ainsi tracer la courbe I-E de l'électrode.

Tous les essais ont été réalisés dans un bain formulé par Utinam à base de mélange d'acides forts (H2SO4/H3PO4/H2O) qui a été antérieurement développé au laboratoire [10,11] pour l'acier inoxydable 316 L. La température optimale de l'électrolyte de traitement est de 70 ° C.

La courbe de la figure 6 présente l'allure caractéristique du phénomène d'électropolissage avec un palier de courant qui se situe pour l'alliage 316 L entre 1,6 V/ECS et 2,3 V/ECS. La vitesse de polissage caractérisée par la densité de courant sur le plateau est de l'ordre 0,3 A/cm² ce qui correspond à une décote théorique de 4 mm/min. Le mode de fabrication a peu d'influence sur l'amplitude du domaine de polissage ni sur sa vitesse.

Grâce à la courbe I-E, nous avons sélectionné une série de potentiels allant du début à la fin du plateau de polissage pour effectuer les premiers essais sur les pastilles de 316 L. Le traitement consiste en une polarisation à potentiel constant de l'électrode pendant une durée déterminée qui, au regard de la rugosité initiale et de la vitesse de dissolution théorique, a été fixée à 20 min. Les échantillons ainsi électropolis ont été caractérisés en termes de rugosité et de perte d'épaisseur notamment. Nous avons pu vérifier que la gamme de potentiel de traitement permettant d'aboutir à un abattement de rugosité d'au moins 50 % en 20 min correspond à la deuxième moitié du plateau de polissage soit entre 2V et 2,7 V/ECS. Pour les échantillons horizontaux dont la rugosité est plus faible au départ, l'abattement n'est que de 20 % mais un brillantage est observé.

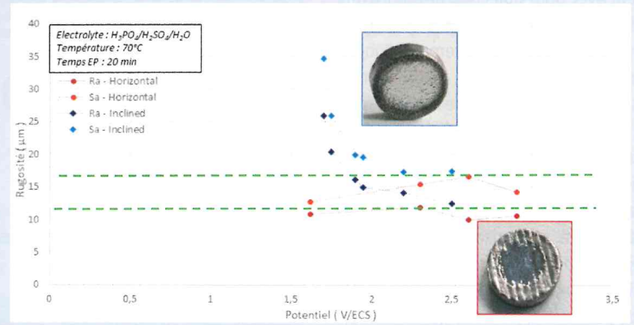

FIGURE 7 : Évolution de la rugosité des échantillons en fonction du potentiel d'électropolissage.

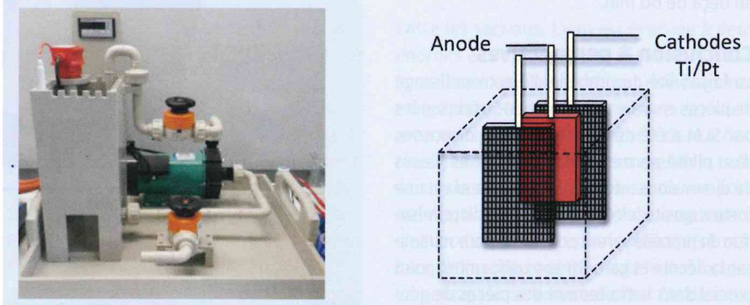

FIGURE 8 : Cellule pilote d'électropolissage et positionnement des électrodes.

Transposition à l'échelle Pilote

Calibration du procédé

La deuxième phase de l'étude concerne la transposition du procédé à l'échelle pilote permettant d'électropolir des éprouvettes parallélépipédiques de 4 cm x 6 cm x 0,5 cm affichant une rugosité initiale de 7 à 13 mm suivant l'angle de fabrication. Il s'agit d'une cuve de 3,6 L avec circulation d'électrolyte et régulation de température à 70 °C. Le débit d'électrolyte est de 17,2 L/min. Le procédé est piloté par une alimentation stabilisée 40A / 20V.

L'éprouvette de 316L SLM est positionnée entre deux cathodes en titane platiné de façon à traiter de manière homogène les deux faces de l'échantillon. La distance anode-cathode est de 3 cm.

Dans une cellule d'électrolyse semi-industrielle la régulation du procédé se fait en courant ou en tension et non en potentiel par rapport à une électrode de référence. Il est donc nécessaire de calibrer *in situ* le procédé par le tracé de la courbe courant - tension aux bornes de la cellule de pile (I-U).

Le palier de polissage est nettement moins visible que sur une courbe I-E, car la tension de cellule intègre aussi la polarisation de la cathode. On peut toutefois constater un ralentissement de l'évolution du courant autour de 4 V. On remarque que la densité de courant dans la zone de polissage est légèrement inférieure à celle précédemment mesurée en cellule de laboratoire, et que le vieillissement du bain (courbe bleue) amplifie cette diminution.

Mise en œuvre du traitement

Pour finaliser la mise au point du procédé, nous avons traité plusieurs éprouvettes sous une tension de 4 V en faisant varier la durée du

traitement avec pour objectif d'atteindre une valeur de rugosité finale de l'ordre de 1 mm. A partir de 20 minutes de traitement, l'objectif en Ra est quasiment atteint, mais il faut 60 minutes de traitement pour que les deux indicateurs de rugosité Ra et Sa soient tous deux inférieurs à 2 mm. L'échantillon est alors brillant et lisse et les stries de fabrication ont été éliminées mais la perte d'épaisseur atteint une valeur de 50 mm, très raisonnable au regard de la rugosité initiale. On constate d'ailleurs que la vitesse de dissolution, mesurée par la décote de part et d'autre de la ligne d'immersion, augmente régulièrement avec le temps de traitement (de 0,4 à 0,8 mm/min). Le temps de traitement optimum se situe donc un peu en deçà de 60 min.

Conclusion & perspectives

La faisabilité du procédé d'électropolissage de pièces en acier inoxydable 316L fabriquées par SLM a été démontrée et nous disposons d'un pilote permettant de traiter des pièces de dimensions intermédiaires présentant une forte rugosité initiale. Les travaux d'optimisation du procédé seront poursuivis pour minimiser la décote et garantir son uniformité, point crucial dans le traitement des pièces de géométries complexes pour lesquelles l'utilisation de tensions pulsées semble être une voie prometteuse. Ce protocole d'essai développé sur l'acier inoxydable est maintenant étendu aux autres alliages d'intérêt du projet After ALM : alliages base nickel, alliages de titane et alliages d'aluminium. Les prochains mois verront un passage à des volumes de traitement plus importants dans les installations de l'IRT M2P sur le site de Duppigheim, où des éprouvettes technologiques et des prototypes proposés par les donneurs d'ordres du projet After ALM seront électropolis.

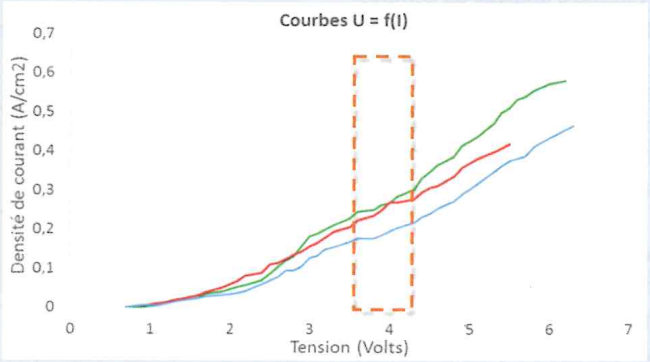

FIGURE 9 : Courbes de calibration I- U dans la cellule pilote d'électropolissage - répétabilité sur 3 essais.

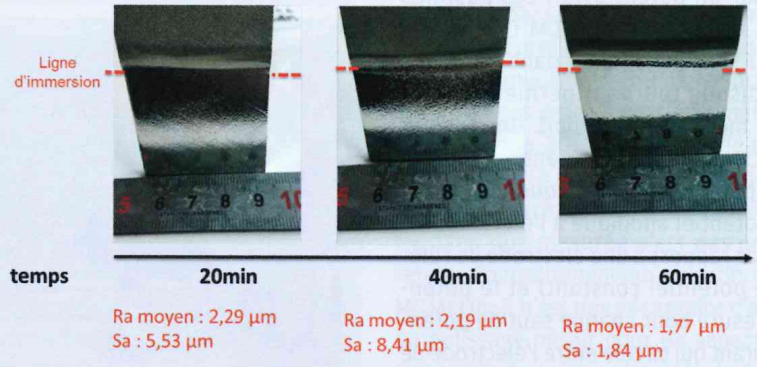

FIGURE 10 : Aspect visuel et rugosité des éprouvettes électropolies à différents temps.

Bibliographie

[1] L.E. Murr, S.-M. Gaytan, D.-A. Ramirez, E. Martinez, J. Hernandez, K-.N. Amato, P.-W.Shindo, F.-R. Medina, R.-B. Wicker, *Metal fabrication by additive manufacturing using Laser and electron beam melting technologies*, J. Mater. Sci. Technol. 28 (1) (2012) 1-14.

[2] 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 (1-3) (2003) 206-210.

[3] C. Rotty, *Etude de l'électropolissage d'alliages horlogers issus de fabrication additive en milieux aqueux et solvant non-conventionnels*, thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne Franche-Comté, mars 2018.

[4] P.-A. Jacquet, *Electrolytic method for obtaining bright copper surfaces*, Nature 135 (1935) 1076.

[5] D. Landolt, *Fundamental aspects of electropolishing*, Electrochim. Acta 32 (1) (1987) 1-11.

[6] C.-A. Huang, C.-C. Hsu, *The electrochemical polishing behavior of duplex stainless steel (SAF 2205) in phosphoric-sulfuric mixed acids*, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 34 (9-10) (2007) 904-910.

[7] P.-J. Núñez, E. García-Plaza, M. Hernando, R. Trujillo, *Characterization of surface finish of electropolished stainless steel AISI 316L with varying electrolyte concentrations*, Procedia Eng. 63 (2013) 771-778.

[8] R. Rokicki, T. Hryniewicz, *Enhanced oxidation dissolution theory of electropolishing*, Trans. Inst. Met. Finish. 90 (4) (2012) 188-196.

[9] M. Matlosz, *Modeling of impedance mechanisms in electropolishing*, Electrochim. Acta 40 (4) (1995) 393-401.

[10] C. Rotty , A. Mandroyan, M.-L. Doche, J.-Y. Hihn , *Electropolishing of CuZn brasses and 316L stainless steels: Influence of alloy composition or preparation process (ALM vs. standard method)*, Surface & Coatings Technology 307 (2016) 125-135.

[11] C. Rotty, M.-L. Doche , A. Mandroyan, J.-Y. Hihn, G. Montavon, *Comparison of electropolishing behaviours of TSC, ALM and cast 316L stainless steel in H3PO4/H2SO4*, Surfaces and Interfaces, 6 (2017): 170-176.

* Réparti sur plusieurs sites francs-comtois, l'institut Utinam UMR 6213 (Univers, transport, interfaces, nanostructures, atmosphère et environnement, molécules) est une unité mixte de recherche de l'université de Bourgogne Franche Comté et du CNRS réunissant plus de 140 personnes et travaillant sur la physique-chimie au sens le plus large du terme.

** L'institut de Recherche Technologique Matériaux, Métallurgie et Procédés (IRT M2P) est un des huit regroupements de plates-formes de recherche françaises visant à développer des filières technologiques innovantes et très compétitives issu du Programme d'Investissement d'Avenir. L'IRT M2P est implanté sur quatre sites localisés dans la région Grand Est à Uckange, Metz, Porcelette et Duppigheim.