Applications de l'électrochimie dans le traitement de surface des matériaux métalliques et le traitement des effluents industriels

J.C. Catonné

I. Traitements de surface de matériaux métalliques

1. Introduction

Les traitements de surface (TS) sont principalement effectués en phase aqueuse (voie humide). Ils représentent l'essentiel de l'état actuel du marché des "traitements et revêtements de surface des matériaux métalliques", tant en France qu'à l'étranger.

Hors peinture (chiffres 1990), 55 à 60 000 salariés ont été concernés dans notre pays, pour un chiffre d'affaire de l'ordre de 20 GF. L'activité n'est ni marginale, ni confidentielle. Elle demeure toutefois mal connue et généralement dévalorisée aux yeux du grand public.

Trois formes d'applications sont concernées par les TS :

- Protection anticorrosion : Les traitements ont un caractère superficiel (environ 25 µm d'épaisseur). Il s'agit de revêtements protecteurs ou de traitements de conversion.

- Traitements à caractère technique : Ils possèdent plusieurs vocations :

(i) nettoyage de l'interface métallique, soit pour préparer le matériau de base (dégraissage et/ou décapage électrolytiques), soit pour modifier son état de surface (polissage ou décontamination électrolytiques),

(ii) adapter l'interface à des propriétés particulières (électriques, optiques, magnétiques, ...) ou à des fonctions spécifiques (adhérisation, résistance à l'usure et/ou à l'érosion, aptitude au brasage, à la soudure...),

(iii) modifier l'épaisseur initiale du matériau de base (au-delà de 50 µm et jusqu'à plusieurs centimètres), soit par apport de matière (électroformage), soit par enlèvement (usinages chimique ou électrolytique).

- Décoration : C'est probablement la plus connue, mais la plus triviale des opérations de TS. Réputée par son caractère polluant, cette branche est en pleine mutation technologique. L'argenture, la dorure et le nickelage, mais aussi le brillantage chimique et électrolytique en sont les fleurons.

Toutes ces opérations sont réalisées en phase aqueuse ; elles possèdent l'électrochimie comme dénominateur commun. Pour les présenter, nous adopterons deux approches complémentaires : analytique tout d'abord, en vue de décrire l'aspect théorique lié à la nature du traitement effectué ; phénoménologique ensuite, afin de souligner le rôle joué par celle du procédé de mise en œuvre sur la qualité du TS.

Dans le premier cas (nature du traitement de surface), nous serons amenés à nous intéresser aux deux formes principales des TS en phase aqueuse : les "traitements électrolytiques" et les "traitements chimiques". Dans le second (nature du procédé), nous nous intéresserons plutôt à l'aspect du génie des procédés.

2. Nature et aspects électrochimiques des différents TS

D'une manière générale, on définit deux groupes de TS par voie humide : les traitements électrolytiques et les traitements chimiques.

Le principe des traitements électrolytiques est fondé sur l'exploitation d'un matériau de base comme électrode de travail. Il faut donc qu'il soit conducteur et qu'on puisse le polariser.

La polarisation engendre un déséquilibre local de composition, de telle sorte que le système électrochimique, réagissant, se trouve sollicité par des réactions gouvernées par différents modes de cinétique (transfert pur ou bien transport par diffusion, convection ou migration).

L'identification des processus interfaciaux les plus probables exige une approche thermodynamique. Il faut toutefois la compléter par une approche cinétique, afin de déterminer la vitesse de la réaction électrochimique, c'est-à-dire la densité de courant sur l'électrode (aspect pratique). Si l'on connaît le rendement faradique de la réaction, la loi de Faraday permet d'évaluer le bilan du transfert, entre l'électrode et son environnement (électrolyte).

Les traitements chimiques que l'on met en œuvre dans les opérations de TS sont de type "rédox" (oxydo-réducteurs). On les pratique dans le cadre de l'élaboration de dépôts à caractère métallique ou dans des procédés d'attaque sélective, à caractère corrosif. Dans ce cas, l'attaque de la pièce est générale (usinage chimique d'un alliage d'aluminium, gravure du cuivre dans un circuit imprimé), ou bien localisée (démétallisation sélective d'un dépôt, sans altérer le substrat).

2.1. Les traitements électrolytiques

Les traitements électrolytiques sont non seulement appliqués sur des substrats à caractère métallique, mais également sur des matériaux non conducteurs.

En effet, les besoins de l'automobile et de l'électronique.., mais aussi ceux de l'industrie de luxe (parfumerie, emballage) et de l'aéronautique, par exemple, ont contribué au développement des traitements électrolytiques sur des matériaux organiques (ABS principalement), qu'il convient tout d'abord de "préparer".

Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire d'Électrochimie Industrielle, 2, rue Conté, 75003 Paris.

La préparation consiste à "métalliser" l'interface : soit par dépôt sous vide (P.V.D. : physical vapor deposition ou C.V.D. chemical vapor deposition) ; soit par enduction d'une laque conductrice, chargée de cuivre, d'argent ou carbone ; soit enfin par "sensibilisation" chimique.

La sensibilisation chimique est la méthode la plus répandue. Le principe consiste à immerger le substrat (non conducteur) dans un électrolyte à caractère réducteur (un sel stanneux la plupart du temps). L'opération est précédée d'un "décapage" (généralement effectué dans un mélange sulfochromique), dans le but de créer des sites interfaciaux hydrophiles. Leur rôle est de permettre l'adsorption d'ions Sn^{2+} (interaction donneur-accepteur). Après rinçage, le matériau ainsi "sensibilisé" est immergé dans le "révélateur" (sel palladeux par exemple). Un couplage "rédox" contribue à l'implantation locale de sites métalliques de palladium :

$$(Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow Pd + Sn^{4+}),$$

à partir desquels on pourra faire croître le dépôt électrolytique. Le choix de la métallisation au palladium n'est pas fortuit, car le métal (Pd), possède la particularité de présenter un (très) fort pouvoir d'absorption d'hydrogène moléculaire. Ceci permet d'éviter les conséquences fâcheuses du dégagement gazeux (hydrogène) qui accompagne généralement les premiers instants du dépôt électrolytique (défaut d'adhérence).

2.1.1. Les différentes formes de traitements électrolytiques

On définit deux formes de traitements électrolytiques : les traitements cathodiques et les traitements anodiques.

Les traitements cathodiques sont principalement développés en raison des propriétés d'anticorrosion et/ou fonctionnelles du revêtement. D'une manière générale, on définit deux classes : celle des dépôts minces (jusqu'à 25 µm) et celle des revêtements épais (au-delà de 25 µm et jusqu'à plusieurs centimètres). Les revêtements cathodiques peuvent être de nature variable : métallique, organique ou bien minérale.

Les traitements anodiques possèdent de nombreux débouchés industriels, tant pour les dépôts protecteurs ou certaines formes de dépôts épais, que pour la réalisation d'opérations spécifiques sur des métaux réputés difficiles à traiter par voie mécanique (usinage électrolytiques d'alliages spéciaux, polissage ou brillantage électrolytique de certaines formes d'aciers inoxydables) ou enfin, des conversions superficielles (anodisation d'alliages d'aluminium).

2.1.2. Exemples d'applications

Ils seront panachés entre les traitements cathodiques et les traitements anodiques.

2.1.2.1. Les traitements cathodiques

On les répartit habituellement sous deux formes : les dépôts minces et les dépôts épais.

2.1.2.1.1. Les dépôts minces

Il s'agit de dépôts métalliques (anti-corrosion ou applications spécifiques) ou bien de dépôts organiques (anticorrosion et/ou base d'accrochage avant peinture de finition).

Dépôts métalliques (galvanoplastie) :

Les dépôts métalliques sont préconisés dans la décoration et la protection anti-corrosion (de l'acier la plupart du temps), mais aussi dans le cadre d'applications spécifiques, comme l'élaboration de couches superficielles, susceptibles d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques superficielles (brillance, dureté, usure, frottement, rugosité, mouillabilité, ...).

Dans leur quasi-totalité, les revêtements électrolytiques sont élaborés à l'aide de procédés d'électrolyse stationnaire, car les électrodes sont polarisées sous tension (ou sous intensité) constante. Quelques applications font l'objet d'exploitation en régime transitoire ("électrolyse en courant pulsé").

Le principe d'élaboration d'un revêtement électrolytique en électrolyse stationnaire est fondé sur le développement d'une réaction cathodique (Me : métal à déposer) :

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

Pour simplifier, on considère généralement que le réactif (phase mère en solution) est sous sa forme cationique la plus simple : Me^{n+}, mais la plupart du temps, on sait qu'elle se trouve engagée dans des complexes anioniques ($Cr_2O_7^{2-}$, $Ag(CN)_2^-$, $ZnCl_4^{2-}$, ...), à partir desquels il est possible d'élaborer des dépôts à un ou plusieurs composants.

Les dépôts à plusieurs composants connaissent un remarquable succès depuis quelques années. On les élabore directement, sous forme d'alliage ou de codépôt. La plupart sont des codépôts, généralement instables ; selon les circonstances, leur structure peut se modifier, puis tendre vers celle d'un alliage (de façon spontanée ou sous l'effet d'un traitement thermique). Parmi les applications industrielles les plus classiques, il faut citer : Cu + Zn (décoration, adhérisation du caoutchouc sur fil d'acier) ; Zn + Ni, Zn + Co (anticorrosion des tôles automobile) ; Pb + Sn (soudabilité sur cuivre, en électronique) ; Au + Ag, Au + Ag + Cd (décoration, sur laiton ou sur bronze)...

Les propriétés d'un revêtement électrolytique sont différentes de celle du métal brut, élaboré selon les procédés conventionnels (voie thermique). Ses propriétés, et en particulier sa structure microscopique (porosité), varient avec la nature chimique de l'électrolyte de base, la température et des densités de courant appliquées.

La remarque est justifiée d'un point de vue fondamental. En effet, la réaction cathodique proposée ci-dessus ne représente en somme que le bilan de la réduction. Elle ne prend pas en compte le "chemin parcouru", c'est-à-dire l'existence d'étapes transitoires intermédiaires, susceptibles d'affecter les mécanismes et/ou les cinétiques d'électro-cristallisation [1].

Pour simplifier, on admet généralement que Me^{n+}, l'ion en solution, doit atteindre l'électrode, perdre tout ou partie de son cortège de solvatation, s'y adsorber et finir par se réduire. La réduction n'est ni directe, ni immédiate. Elle se fait par étapes, sur des sites de transfert à partir desquels se forment des agrégats atomiques, par diffusion d'atomes adsorbés ("adatomes"). Ces agrégats peuvent diffuser à leur tour (nucléides), se regrouper, coalescer et, enfin, engendrer la croissance proprement dite.

Les conditions de polarisation (donc de densité de courant), ainsi que la forme chimique de la phase mère et l'état de surface et/ou la nature du matériau d'électrode, contribuent à déterminer la taille moyenne des nucléides. Une compétition peut s'engager par la suite, entre une germination à caractère bidimensionnel (dépôts fins) ou tridimensionnel (dépôts grossiers).

Quelques règles générales sont à retenir dans la pratique :

L'élaboration d'un dépôt à structure fine est favorisée par une forte densité superficielle de germination. On l'obtient en choisissant un électrolyte à base de complexes plutôt que de sels simples, en travaillant à froid et en privilégiant les fortes densités de courant. On peut également ajouter des "additifs" appropriés.

Les conditions d'agitation locale interviennent sur la structure des dépôts : l'absence de convection mécanique peut conduire à des dépôts "brûlés" (germination trop fine = dépôt non adhérent). Le phénomène est une conséquence de la polarisation de concentration (pénurie de matière dans le proche catholyte).

Pour pallier la plupart des inconvénients cités, on dispose de deux solutions : si l'étape limitative est attribuable à une polarisation de concentration, on peut opérer en régime transitoire ; sinon, on peut ajouter des "additifs" d'électrolyse.

L'électrolyse transitoire permet de restaurer la composition de la couche limite durant une phase de relaxation, entre deux impulsions successives. On peut donc polariser l'électrode à l'aide d'impulsions de potentiel (ou de courant), qu'il convient d'optimiser, tant en amplitude qu'en fréquence [2]. Ainsi, parvient-on localement à créer une couche de diffusion à deux composantes de gradient : une composante pulsée, au voisinage de l'interface électrode-solution ; une composante stationnaire au-delà. Le gradient de la composante pulsée détermine la densité de courant transitoire ; son optimisation consiste à conjuguer, à chaque impulsion, les valeurs de densité de courant, de quantité d'électricité et de durée de relaxation, afin de pouvoir se placer transitoirement dans une situation de transport ionique diffusionnel (et non pas de diffusion limite), sans que celle-ci soit l'étape limitative du processus. L'ordre de grandeur de la durée d'impulsion est une dizaine de millisecondes ; celui du temps de relaxation est de quelques centaines de millisecondes et la valeur moyenne de la densité de courant impulsionnelle évolue entre 10 et 25 A/dm^2, de sorte que les vitesses moyennes des procédés impulsionnel et transitoire sont sensiblement identiques.

Le principe de la méthode est élégant, mais les développements sont peu nombreux. Deux raisons pour cela : d'une part le surcoût occasionné par la fourniture des générateurs de courant pulsé ; d'autre part les résultats pratiques, qui ne font pas l'unanimité parmi les exploitants. On peut néanmoins considérer que l'électrolyse transitoire permet d'affiner certaines formes de revêtements électrolytiques (or, argent, palladium, ...) et de diminuer leur porosité naturelle.

L'utilisation des "additifs" d'électrolyse est (très) fréquente [3]. Ces composés sont (souvent) des colloïdes organiques ou minéraux, susceptibles de s'adsorber et de modifier les surtensions de décharge cathodique.

Les "affineurs" de grain sont des inhibiteurs de croissance. Ils s'adsorbent à l'électrode et limitent la dimension moyenne des germes, au moment de la coalescence ; en revanche, ils ne modifient pas la densité superficielle de germination. Dans ces conditions, la structure microscopique du dépôt est hétérogène, nodulaire et grossière, car chaque nodule résulte de l'assemblage (empilement) de nodules élémentaires.

Les "brillanteurs" ont un rôle analogue à celui des inhibiteurs de corrosion : la plupart s'incorporent au dépôt et/ou sont électroactifs (par conséquent dénaturables). La structure microscopique du dépôt est fine, puisque la densité superficielle de germination est élevée et (surtout) homogène.

Des tensio-actifs sont souvent ajoutés dans les additifs. En favorisant le détachement des bulles d'hydrogène, ils ont un rôle d'agent anti-piqûres.

La protection anti-corrosion de l'acier, par exemple, se fait de différentes manières. Soit par "anoblissement" de l'interface (dépôt d'un métal de tendance "noble" par rapport au fer), soit par protection sacrificielle (dépôt d'un métal moins "noble" que l'acier). Les revêtements de nickel et les revêtements de zinc sont les plus connus.

Sur des pièces techniques soumises à des contraintes mécaniques, les risques de blessures sont nombreux, c'est pourquoi on privilégie la protection au zinc et en particulier les revêtements électrolytiques.

Trois types d'électrolytes de zingage sont employés : des électrolytes "acides" (pH 4 à 5 unités à la température ambiante), à base de chlorures et/ou de sulfates et des électrolytes "alcalins". Parmi ceux-ci deux classes : les électrolytes "simples", au zincate (ZnO_2^{2-}) et des électrolytes "complexes", à base de cyanure de zinc, dans un excès de soude par exemple [4].

Dans l'ensemble, on s'accorde pour admettre que les électrolytes au zincate sont ceux qui conduisent aux dépôts les plus fins et les moins poreux. Ces dépôts sont également les plus résistants à l'atmosphère d'un brouillard salin : test normalisé en matière d'anticorrosion.

Les dépôts de chrome présentent de nombreux débouchés : on les pratique en finition décorative brillante (flash d'un à deux µm d'épaisseur) et dans des applications spécifiques, telles que le chromage "dur" et le chromage "mat" par exemple.

Le chromage "dur" est très développé dans l'industrie mécanique. Le revêtement confère dureté et brillance à l'interface (dépôts de 20 à 100 µm de chromage "dur" sur les tiges d'amortisseur, les verrins hydrauliques, ...). Le chromage "mat" est une méthode de préparation des surfaces métalliques, qui confère des propriétés de mouillabilité spécifique ; c'est pour cela que les principales applications concernent l'imprimerie (chromage "mat" des plaques "off-set").

La composition de base des électrolytes est la même (CrO_3 2,5 mol/L H_2SO_4 0,25 mol/L) et les rendements faradiques, peu élevés (10 à 15 %). La température, la densité de courant et les conditions d'électrolyse sont différentes selon les applications... et les objectifs visés. Ainsi, pour favoriser la brillance, il faut élever la température (aux alentours de 60 °C) ; pour favoriser la dureté, il faut élever les densités de courant (50 à 70 A/dm^2).

Le chromage "mat" est réalisé aux températures les plus basses (40 °C), sous des densités de courant de l'ordre de 20 à 30 A/dm^2. La durée totale de l'électrolyse est de l'ordre de la minute, mais il est indispensable d'opérer en plusieurs étapes (au minimum, une étape d'arrêt d'électrolyse, entre deux phases de polarisation). L'épaisseur du revêtement est inférieure au micromètre. Au terme de l'électrolyse, l'éprouvette n'est pas entièrement recouverte, mais parsemée de nodules métalliques de chrome, oxydés en surface (Cr_2O_3). C'est cette structure oxydée qui favorise la mouillabilité superficielle du matériau (propriété des composés trivalents).

La technique présente une analogie phénoménologique avec les courants pulsés : la période de repos qui suit la première phase de polarisation cathodique est une étape de relaxation, au cours de laquelle les nodules peuvent s'oxyder (se passiver). Au départ de la seconde phase cathodique, l'interface chromée étant passive, la germination se développe préférentiellement sur les parties non chromées de l'éprouvette.

Les quantités d'électricité (efficaces) reçues pendant les phases cathodiques sont faibles (de l'ordre de 0,1 Ah/m^2), expliquant ainsi la structure nodulaire et l'aspect laiteux du revêtement.

Dépôts organiques (par "électrophorèse") [5]

Les dépôts protecteurs à caractère organique sont exploités depuis plus de 25 ans, sous le générique de "peinture par électrophorèse". Développés pour la première fois en Europe (Belgique) vers 1964, ces revêtements concernent principalement l'industrie automobile. Les premières formules ont été exploitées à partir de résines "anaphorétiques" ; on les exploite maintenant à partir de résines "cataphorétiques", dont la première version a été installée en France, vers 1974.

Une "peinture par électrophorèse" est un mélange de charges minérales (pigment) et de résines organiques (liant) en dispersion dans l'eau. Le rapport pondéral pigment/liant est de l'ordre de 1/4 et le mélange, maintenu sous agitation permanente, se comporte finalement comme une suspension colloïdale, pratiquement dépourvue d'électrolyte support. Dans ces conditions, le pigment se trouve enrobé par le liant.

Celui-ci est constitué de macromolécules linéaires, ionisables à leurs extrémités. Selon la nature des fonctions (acide ou basique), le liant possède un caractère anionique ou cationique. Le degré d'ionisation de l'équipage pigment-liant dépend de la valeur du pH de son liquide intergranulaire. Si le degré d'ionisation est suffisant, les interactions ioniques tendent à repousser les charges colloïdales et à stabiliser la suspension ; sinon, la peinture précipite.

Le principe d'élaboration du revêtement consiste à engendrer une variation locale de pH par voie électrolytique. Parvenant ainsi à neutraliser l'excès de charges portées par les résines, on provoque la précipitation de la peinture sur l'électrode.

Si $R\text{-}COO^-$ et $R\text{-}NH_3^+$ symbolisent respectivement les squelettes colloïdaux anioniques et cationiques, il faut conjuguer les réactions suivantes :

- pour les résines "anaphorétiques" :

$1/2H_2O \rightarrow 1/4O_2 + e^- + H^+$ oxydation anodique

$R\text{-}COO^- + H^+ \rightarrow (R\text{-}COOH)_{précipité}$ acidification locale

- pour les résines "cataphorétiques" :

$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + 1/2H_2$ réduction cathodique

$R\text{-}NH_3^+ + OH^- \rightarrow (R\text{-}NH_2)_{précipité} + H_2O$ basification locale

Le pH de précipitation des résines est légèrement supérieur à 7 unités pour les résines anioniques et légèrement inférieur pour les cationiques. Dans tous les cas (vitesse de dépôt), il est donc souhaitable que celui du liquide intergranulaire soit proche de la neutralité (7,6 pour les anioniques ; 6,4 pour les cationiques).

La pièce à peindre est immergée sous tension. Les densités de courant, élevées au départ (10 à 15 A/dm^2), s'atténuent très vite, car la précipitation de la peinture est quasi immédiate. Comme celle-ci n'est pas conductrice, il est nécessaire d'augmenter (progressivement) la différence de potentiel aux bornes de la cellule, tant pour favoriser la "pénétration" du dépôt (revêtir les creux ou les zones en retrait), que pour assécher le film par électro-osmose.

L'électro-osmose est l'une des conséquences de la migration électrophorétique d'ions hydratés dans une structure poreuse. Au moment de la précipitation à l'électrode, le film de peinture est gorgé d'eau ; les réactions électrochimiques, continuant à affecter le solvant, engendrent des protons (anode) ou des hydroxyles (cathode), qui migrent dans la structure et entraînent avec eux un cortège de solvatation. Ainsi, le transport électrophorétique contribue à la deshydratation progressive des films de peinture.

Le temps de séjour moyen d'une pièce dans un bac de peinture est de l'ordre de 3 minutes. Le dépôt est réalisé en une trentaine de secondes ; le reste du temps est consacré à l'électro-osmose. La tension aux bornes est modifiée par paliers successifs. De 10 à 15 V au départ, elle atteint 150 à 170 V en fin de traitement. La densité de courant évolue dans le sens inverse et n'est plus que de quelques centaines de mA/dm^2 à la fin. La fraction pondérale d'eau résiduaire est de l'ordre de 15 %.

A l'inverse des dépôts métalliques, la masse équivalente du matériau "électrophorétique" dépend des paramètres physico-chimiques du bain (composition en extrait sec, rapport pigment/liant, pH, température, ...). La valeur de 1 kg/faraday en fixe l'ordre de grandeur. Le faraday (96 500 coulombs) équivaut à 26,8 A·h (ou 1 608 A·min), sous une tension moyenne de 50 V, on calcule celle de l'énergie électrochimique nécessaire au revêtement : soit environ 1,5 kWh/kg.

En sortie de bain, l'éprouvette, retirée sous tension, est soigneusement rinçée (eau déminéralisée, recyclée par osmose inverse), puis "étuvée" (20 min à 170 °C environ).

Si la plupart des matériaux métalliques acceptent la "cataphorèse", il n'en est pas de même pour "l'anaphorèse". Seuls les matériaux "passivables" (dans les conditions d'exploitation des bains) supportent "l'anaphorèse". Le cuivre et surtout le zinc des aciers prérevêtus, sont inadaptés pour cela.

L'intérêt des procédés de peinture par "électrophorèse" dépasse largement le secteur de l'automobile, mais celui-ci est réputé pour la taille de ses installations : un bac d'électrophorèse est généralement conçu pour contenir en permanence l'équivalent de deux carrosseries complètes (80 à 100 m^2/carrosserie en moyenne), de sorte qu'il est nécessaire de fixer la capacité nominale des cuves aux environs de 50 à 100 m^3.

Toutes les cuves sont équipées d'un système de maintenance du pH. Il s'agit de réservoirs en PVC, munis d'orifice circulaires d'une vingtaine de centimètres de diamètre, directement immergés dans les bacs. Chaque orifice est obturé à l'aide d'un disque de membrane échangeuse d'ions (membrane échangeuse d'anions (MEA) pour la cataphorèse ; membrane échangeuse de cations (MEC) pour l'anaphorèse). Les sous-produits d'électrolyse s'éliminent par migration irréversible à travers les membranes. Il s'agit respectivement d'un anion dans le cas de la cataphorèse (lactate, acétate, ...) et d'un cation dans le cas de l'anaphorèse (potassium ou sodium). Ces ions sont recueillis dans les réservoirs, où ils se combinent respectivement à l'état acide faible et de base forte, consécutivement aux réactions d'électrolyse de l'eau.

L'électrophorèse connaît un grand succès auprès des petites et moyennes industries. Les installations, de dimensions plus modestes (quelques centaines de litres de capacité, pour l'électroménager ou l'industrie générale), sont généralement dépourvues de systèmes de régulation par membranes échangeuses d'ions.

D'une manière générale, les peintures "par électrophorèse" servent de base anticorrosion et de couche d'accrochage aux peintures de finition colorée. Leur propre palette de couleur est limitée ; ceci réside dans la difficulté d'adapter les valeurs entre les potentiels électrocinétiques des colloïdes organiques et ceux des charges minérales coexistantes.

Des laques et des résines (dépourvues de charges minérales) sont également utilisées dans certaines formes élaborées de revêtements organiques (revêtements intérieurs de boîtes de conserves).

2.1.2.1.2. Dépôts et revêtements épais

Les principales applications sont développées dans les domaines suivants : électroformage, élaboration de feuillards métalliques et d'objets réfractaires.

- *Électroformage* [6]

Le principe de l'électroformage est identique à celui des revêtements cathodiques. Le but est d'élaborer un dépôt métallique épais (pouvant atteindre plusieurs centimètres), servant à réaliser des empreintes ou des moules, mais aussi des objets de décoration. Le nickel, le cuivre ou l'or (souvent allié) sont les métaux les plus fréquemment utilisés.

L'électroformage d'objets en nickel est très pratiqué. Les dépôts sont fins et ductiles, mais il faut savoir maîtriser les conditions d'électrolyse. Le choix de l'électrolyte est primordial : il s'agit le plus souvent d'un électrolyte de sulfamates de nickel et de potassium (pH voisin de 4,5 unités à l'ambiante), en présence d'acide borique. Concentré en nickel (80 g/L), on doit l'exploiter à chaud (60 °C). Si l'agitation est suffisante, le rendement faradique est pratiquement unitaire. La densité de courant peut atteindre 25 A/dm^2 (la vitesse de dépôt est de l'ordre de 300 µm/h).

Les dépôts épais exigent que la pièce à traiter soit immergée plusieurs heures durant. L'entretien permanent des électrolytes est essentiel, car l'anion sulfamate ($NH_2SO_3^-$) tend à s'hydrolyser. Les produits de dégradation (ammonium et sulfate) favorisent le dégagement d'hydrogène ; celui-ci engendre à son tour des durcissements rhédibitoires, accompagnés de piqûres.

La cinétique d'hydrolyse est d'autant plus rapide que le pH est bas et la température élevée. On a donc intérêt à travailler avec des anodes "solubles" pour restaurer le capital métallique de l'électrolyte (anodes de nickel, "dépolarisées" au soufre). Dans le cas contraire (anodes insolubles), la restauration est effectuée par addition de carbonate ou d'oxyde de nickel (bases faibles) ; l'acidification locale, consécutives au dégagement d'oxygène sur les anodes, constitue un handicap, dont il convient de savoir mesurer les conséquences (coût d'entretien et de maintenance ; risque de non-qualité). Le rapport des surfaces anodique et cathodique est un paramètre important dans ces conditions : la densité de courant anodique détermine le pH local de l'anolyte. Plus sa valeur est élevée, plus le pH local est bas, plus intense sera l'hydrolyse.

- *Fabrication de feuillard par voie électrolytique* [7]

L'électronique est l'un des plus forts consommateur de feuillard de cuivre de l'ensemble des secteurs industriels. L'électroformage est un outil de choix pour fabriquer les circuits souples et en particulier les multicouches.

Le principe consiste à réaliser un revêtement d'épaisseur normalisée (de 30 à 75 μm selon les besoins), puis à assurer son plaquage sur un matériau approprié (généralement un tissu de verre). Si les techniques de plaquage, qui font partie du savoir-faire des entreprises, sont peu connues, celles des procédés de revêtement le sont davantage.

L'électrolyte de cuivrage est un mélange d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre (sans additifs, car il faut un métal de pureté garantie). Les dépôts doivent être fins et le rendement cathodique unitaire. Pour cela il est nécessaire de travailler à une température de l'ordre de 40 °C, avec un électrolyte très concentré en Cu^{2+} (au voisinage de la saturation).

Plutôt que des anodes de cuivre, il est recommandé d'utiliser des anodes inattaquables et dimensionnellement stables.

En effet, la dissolution des anodes de cuivre s'accompagne du "dérochage" de certains cristaux, qui se déposent progressivement sous forme de nodules cathodiques, incompatibles avec la qualité de l'état de surface recherché.

En milieu sulfurique, la corrosion du cuivre se propage plutôt par les joints de grain. Si la cristallisation est grossière, le grain se détache facilement et peut se retrouver en suspension dans l'électrolyte. Il se comporte alors comme une "électrode bipolaire", susceptible de "canaliser" localement les lignes de courant. Selon les circonstances, son extrémité cathodique peut-être soumise à une densité de courant excessive ; un dégagement d'hydrogène s'ensuit et le grain se recouvre d'une pellicule d'oxyde cuivrique (sans doute partiellement déshydratée par électro-osmose). Dans les conditions de travail (pH de l'électrolyte très acide), l'oxyde superficiel présente un caractère cationique ; pour cette raison, il peut s'adsorber à la cathode, puis s'incorporer sous forme d'inclusion.

Pour éviter le défaut, on utilise des anodes insolubles, dimensionnellement stables. L'électrolyte s'épuise en cuivre et s'acidifie ; on doit le régénérer : soit par voie chimique (addition d'oxyde ou de carbonate), soit par couplage corrosion entre Cu et O_2 (sous barbotage d'air).

Cette dernière technique est la plus simple, elle consiste à immerger des copeaux de cuivre pur dans une aliquote d'électrolyte usé, puis à insuffler de l'air. On parvient ainsi à régénérer l'électrolyte en continu, sans risques d'accumulations diverses, puisque la réaction mise en œuvre est l'inverse de celle du bilan de l'électrolyse :

$$Cu + 2H^+ + 1/2\ O_2 \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

L'une des difficultés majeures dans l'élaboration d'un feuillard réside dans le choix du matériau cathodique de base ; celui-ci doit permettre l'élaboration d'un revêtement d'épaisseur uniforme, sans porosités ni nodules, et dépourvu d'adhérence. Le titane, ainsi que certaines nuances d'acier inoxydable (riches en chrome, pauvres en nickel), préalablement passivés, sont les mieux appropriés.

Si la densité de courant est homogène (optimisation de l'entrode et de la distribution des flux d'électrolyte), la vitesse de dépôt est principalement gouvernée par la cinétique de transfert. Dans ces conditions, le contrôle de l'épaisseur est simple, car le rendement faradique est unitaire : il suffit donc de piloter la ligne de production en fonction de la quantité d'électricité nécessaire.

En pratique, la densité de courant de travail est proche de 5 A/dm². La surface des cathodes est de l'ordre de 1 m² et l'on travaille sur deux faces actives ; la vitesse de dépôt est de l'ordre de 1 μm/min et la tension aux bornes de l'ordre de 2,5 V.

- *Émaillage électrolytique* [8]

L'émaillage électrolytique est très répandu dans l'industrie, principalement pour le revêtement protecteur de nombreux articles en électroménager (capots de machines à laver, réfrigérateurs, ...).

Le principe est très proche de celui des procédés de peinture par "électrophorèse". Les produits de base sont de même nature ; leur différence ne porte que sur la composition des électrolytes : ceux-ci sont moins concentrés en résine (le liant est généralement de type "anaphorétique"), mais plus "chargés" en charges minérales diverses (mélanges d'oxydes alcalino-terreux).

D'un strict point de vue terminologique, ce type de revêtement n'est pas un "émail", car la composition du revêtement protecteur, les conditions d'application et les traitements de "durcissement" post-électrolytique sont très éloignés de celles de l'émaillage traditionnel. L'appellation de prélaquage électrolytique s'avérerait mieux appropriée.

- *Électroformage de réfractaires minéraux* [9]

La technique est séduisante. Elle a donné lieu à de nombreuses études de développement vers les années 1975. L'une des principales applications industrielles, en France, a débouché sur la mise au point d'une machine de production en continu de carreaux de faïence.

A partir d'une "barbotine" (suspension colloïdale à base de silice), on réalise un dépôt, formé de deux couches pâteuses, extraites d'un appareillage composé de deux cylindres horizontaux. La vitesse de rotation des cylindres est lente. Ceci permet l'extraction continue des couches, qu'il suffit de juxtaposer, puis de fritter. Le réglage de l'épaisseur intercylindre détermine celle de la bande.

La réaction électrochimique de base est l'oxydation de l'eau. Sous l'effet de l'acidification locale, la "barbotine" flocule à l'électrode et se déshydrate partiellement par électro-osmose (teneur pondérale finale en eau : 10 à 15 %).

Dans le cas de la silice pure, les particules en suspension ont un diamètre moyen de plusieurs dizaines de micromètres et présentent un caractère anionique. La charge superficielle, de la forme SiO_3H^-, est neutralisée par les protons formés à l'anode, lors de l'électrolyse [10].

La masse déposée dépend de la quantité d'électricité dépensée, ainsi que de la composition du liquide intergranulaire. Certains ions résiduaires (alcalin, alcalino-terreux) sont réputés pour "empoisonner" le dépôt et altérer son rendement. Les explications théoriques sont connues et les procédures d'exploitation (maintenant) bien maîtrisées. La qualité de l'eau joue un rôle essentiel : selon la force ionique du liquide intergranulaire, la masse équivalente d'un dépôt de silice, réalisé à partir de particules de 80 μm de diamètre moyen, peut passer de 1 kg/F (barbotine brute, non "lavée") à quelques tonnes/F (barbotine débarrassée de ses polluants cationiques).

D'un point de vue pratique, le revêtement est élaboré en quelques secondes, mais l'une des difficultés consiste à en maîtriser l'épaisseur. Par la suite, il faut éliminer l'eau résiduelle, puis le "durcir" par frittage, à l'aide d'un traitement thermique approprié.

Selon la forme des électrodes, on peut songer à réaliser des pièces complètes (baignoires, lavabos, etc.). Ces pièces doivent présenter une forme appropriée (objets de révolution, facilement démoulables dans certains cas).

L'intérêt économique d'un tel procédé est évident. Il s'apparente à celui des "technologies propres" (peu ou pas de pollution, les boues de rinçage sont recyclées). Quelques tentatives de développement ont eu lieu dans notre pays. A notre connaissance, aucune d'entre-elles n'aurait débouché.

2.1.2.2. Les traitements anodiques

Les traitements électrolytiques de caractère anodique se répartissent dans deux familles distinctes : les traitements de dissolution et les traitements de conversion. Dans le premier cas, on modifie la forme géométrique du matériau métallique, sans affecter sa composition superficielle ; dans le second cas, on cherche au contraire à modifier la composition chimique superficielle sur quelques dizaines de μm, sans affecter la forme de la pièce, mais en modifiant (légèrement) toutefois ses cotes.

2.1.2.2.1. *Les traitements de dissolution*

Ils sont locaux et profonds dans l'usinage électrolytique (où ils peuvent atteindre plusieurs millimètres) et superficiels dans les opérations d'ébavurage, de polissage et/ou brillantage électrolytiques.

L'usinage électrolytique [11] : Cette technique, brevetée en 1929 (W. Gussef), porte en réalité le nom d'usinage électrochimique (UEC). Elle n'a pas tenu les promesses du développement prévu par ses précurseurs. En France par exemple, il n'existe que quelques unités d'UEC en cours d'exploitation : la lourdeur des investissements et des coûts annexes (traitement des effluents) en sont les causes essentielles.

L'UEC se pratique néanmoins à l'échelle industrielle, sur des alliages difficilement usinables par la voie mécanique traditionnelle ; en particulier pour l'usinage des métaux durs ou tenaces. La méthode n'affecte pas la plupart de leurs propriétés mécaniques (limite élastique, charge de rupture...), mais peut présenter l'inconvénient de réduire leur résistance à la fatigue : contrairement à l'usinage mécanique en effet, l'UEC supprime (ou plus précisemment n'induit pas) l'écrouissage superficiel de l'interface métallique ainsi traitée.

Les principales applications de l'UEC sont le perçage, le copiage (ou le défonçage), le tournage, le tronçonnage et le fraisage.

Le principe consiste en une dissolution anodique du métal à usiner. La pièce est placée en anode et l'outil, en cathode. La dissolution s'effectue au fur et à mesure de l'avance de l'outil, qui pénètre dans la pièce.

La structure géométrique de l'entrode (espace inter-électrodes) fixe la répartition des lignes de courant et par conséquent la forme et la régularité de l'attaque. D'une manière générale, on s'efforce de concentrer les lignes de courant dans la zone à usiner : on parvient ainsi à maximaliser les densités de courant sur ces zones et à les annuler ailleurs.

Dans le perçage et le copiage par exemple, on choisit de préférence une cathode-outil de forme tubulaire et on isole sa paroi externe. L'électrolyte, maintenu en circulation forcée, est introduit par l'intérieur du tube sous une vitesse linéaire particulièrement élevée (30 à 60 m/s). Comme l'épaisseur de l'entrode est réduite à quelques dizièmes de millimètres, il est nécessaire que les pompes de circulation soient en mesure de fournir les pressions requises (typiquement 15 à 30 kgf/cm^2). Dans l'entrode, le régime d'écoulement, d'une turbulence extrême, rend négligeable les polarisations de transport autres que la migration. Ainsi, peut-on parvenir à atteindre des valeurs de densités de courant considérables (quelques centaines à plusieurs milliers d'ampères par centimètre carré), sous un rendement faradique de dissolution variable, entre 70 et 100 %. Pour respecter l'épaisseur de l'entrode, il ne faut pas que des dépôts métalliques soient susceptibles de se former sur l'outil en cours d'usinage. On cherche donc à privilégier le dégagement d'hydrogène à la cathode ; ce qui se induit deux inconvénients d'exploitation : la création d'un intense rideau de bulles (H_2) dans l'espace inter-électrodes (augmentation de la résistance ohmique) et l'augmentation progressive du pH dans la réserve d'électrolyte (qui s'accompagne de la précipitation d'hydroxydes métalliques). Il est donc nécessaire d'assurer une ventilation efficace (risques d'accumulation d'hydrogène), le refroidissement de l'électrolyte, ainsi que la rectification du pH.

Afin de limiter l'effet Joule, les électrolytes sont maintenus au voisinage de leur maximum de conductivité. Il s'agit en général d'électrolytes neutres ou peu acides, dont le choix s'avère primordial vis-à-vis de la qualité de la finition : certains sont inadaptés pour l'UEC (les carbonates et les phosphates passivent la plupart des interfaces anodiques des aciers à caractère inoxydable ou des alliages spéciaux) ; d'autres permettent d'obtenir des vitesses appréciables (NaCl, $NaNO_3$, $NaClO_3$), mais peuvent altérer la rugosité et la précision de la réplique.

Dans le cas du perçage, la vitesse d'avance de l'outil dépend de la densité de courant efficace et varie avec le matériau traité. Pour les bases nickel, l'ordre de grandeur de la vitesse de perçage est de 1 mm.min^{-1}, sous des densités de courant de l'ordre de 200 A/cm^2. Elle se réduit à 0,25 mm.min^{-1} pour les bases cobalt ou le carbure de tungstène, car la fourchette des densités de courant admissibles doit être "réduite" (15 à 100 A/cm^2) ; en revanche, celle-ci peut atteindre des valeurs extrêmes dans le cadre de l'usinage des ferreux (typiquement 800 à 1 500 A/cm^2).

A titre d'exemple, l'intensité efficace, nécessaire pour percer l'équivalent d'un orifice d'environ 20 mm de diamètre dans un acier "dur", est égale à I = 2 500 A. Sachant que la vitesse de perçage, exprimée en cm^3/min, est donnée par :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{Me}{n}\,\frac{I}{\mu F}$$

Me/n masse équivalente (environ 30 g/F), μ masse volumique du métal (7,8 g/cm^3), F = 1 608 A.min.

On en tire la valeur numérique (proche de 6 cm^3/min), et l'on voit qu'il suffit de 5 minutes environ pour percer un tube de 100 mm d'épaisseur (vitesse de perçage = 20 mm/min).

La tension nécessaire est de l'ordre de 20 V ; ce qui représente une puissance électrochimique de 50 kW, dont l'essentiel (80 % au moins) se trouve dissipé sous forme de chaleur (chute ohmique dans l'électrolyte). Pour éviter l'ébullition, il faut non seulement disposer de la puissance nécesssaire pour maintenir l'électrolyte en circulation forcée, mais également prendre en compte la puissance de refroidissement.

L'infrastructure des installations annexes est beaucoup plus conséquente que celle qui est dédiée au traitement proprement dit. D'autant plus que la réaction cathodique, qui s'accompagne du dégagement d'hydrogène et de l'alcalinisation progressive de la réserve d'électrolyte, engendre des boues d'hydroxyde qu'il faut éliminer. L'une des solutions consiste à filtrer en continu sur filtre-presse : ce qui pénalise davantage encore, la souplesse et le coût d'exploitation des procédés d'UEC.

Une curiosité technologique, variante de l'usinage électrochimique, mérite d'être évoquée ici : il s'agit de l'élimination par voie électrolytique d'embouts d'outils rompus. Il est fréquent que les tarauds se cassent lorsqu'on opère sur des matériaux tendres, tels que les alliages d'aluminium par exemple. Si la pièce ne peut pas être rebutée (exemplaire unique, ou à haute valeur ajoutée), il faut la restaurer ; c'est-à-dire parvenir à dissoudre sélectivement le taraud, sans altérer l'alliage. La plupart des tarauds sont en acier et l'on peut utiliser un électrolyte à base de sulfate d'ammonium : en placant la pièce en anode, on épargne l'aluminium par "anodisation", au fur et à mesure que l'on dissout l'acier (cf. la suite de l'article pour plus d'information sur l'anodisation).

L'ébavurage électrolytique : le principal avantage de l'UEC est l'absence de copeaux en fin de perçage. Certains exploitants ont alors eu l'idée d'appliquer la technique dans l'ébavurage des pièces métalliques, après usinage traditionnel. Il s'agit d'une opération de finition qu'on peut pratiquer soit à partir d'une cathode de forme soit, de manière indirecte, par projection d'une poudre de graphite sur les zones à ébavurer.

Une "machine à poudre" se compose de deux réacteurs électrochimiques : un réacteur d'activation et un réacteur d'ébavurage.

Dans un premier temps, la poudre de graphite est "activée" dans l'anolyte d'une cellule à deux compartiments, séparés par une membrane échangeuses d'ions. L'anode, inattaquable, est le siège de l'oxydation du solvant. De l'oxygène se dégage et s'adsorbe progressivement sur le graphite. Dans un deuxième temps, la poudre, "saturée" d'oxygène, sert de véhicule à l'oxygène, qui corrodera le métal. Dans le cas d'un divalent, la réaction s'écrit :

$$1/2O_2 + Me + 2H^+ \rightarrow Me^{2+} + H_2O$$

La cinétique, généralement gouvernée par le processus de réduction cathodique, est limitée par le transport de matière (diffusion de l'oxygène dissous en l'occurence).

Le couple de corrosion se déclenche au moment de l'impact. Si la poudre est projetée sur les pièces à ébavurer, une turbulence locale se développe au moment du choc. Les densités de courant de couplage sont transitoirement élevées (quelques dizaines d'A/

dm^2). L'attaque est intense et la durée du traitement brève (une dizaine de secondes en moyenne). Cette technique se prête au traitement simultané d'un grand nombre de pièces.

Une variante a fait l'objet de la présentation d'un système de gravure chimique du cuivre (fabrication des pistes de circuits imprimés), au salon Innova (Paris, 1980). Le système présenté devait théoriquement permettre, non seulement de graver le métal et de "régénérer" la poudre de graphite, mais aussi de récupérer le cuivre dissous (par dépôt électrolytique simultané dans le compartiment cathodique de la cellule de régénération). Quelques prototypes ont fait l'objet d'essais industriels, mais les performances attendues (principalement liées à la finesse de gravure et à la tenue mécanique des poudres) n'ont pas donné satisfaction.

Polissage et brillantage électrolytiques [12]

Le polissage et le brillantage électrolytiques des métaux sont utilisés pour préparation et la finition des surfaces métalliques. Contrairement à l'UEC, ces deux techniques se pratiquent à grande échelle ; leur champ d'application s'étend de la décoration des métaux (brillantage de bouchons de parfum en alliage d'aluminium : objets manufacturés à haute valeur ajoutée), à l'assainissement des interfaces métalliques (polissage électrolytique d'une fraction de la partie interne des générateurs de vapeur, dans l'industrie nucléaire).

La plupart des métaux supportent le polissage électrolytique (éventuellement assorti à un effet de brillantage), à condition toutefois que leur structure le permette. Tel est le cas des métaux ou alliages métalliques polycristallins, monophasés.

Sous polarisation anodique, la vitesse moyenne de dissolution d'un métal pur, monophasé, peut dépendre de la taille, ainsi que de l'orientation cristalline de ses grains. Si l'on parvient à uniformiser cette vitesse sur chacun d'entre eux, alors on observera une corrosion anodique homogène et l'on constatera que le polissage s'accompagne d'un effet de brillantage électrolytique. Dans le cas contraire, il y aura polissage, sans brillance [13].

En revanche, si le matériau métallique est polyphasé, la différence des vitesses locales ne peut que s'accentuer. Il devient difficile, voire impossible quelques fois, de parvenir à réaliser un polissage électrolytique sur ce type d'interface. Il en est ainsi pour les alliages de cuivre polyphasique (bronzes), ou bien pour la plupart des nuances d'acier inoxydable à caractère ferritique.

On pratique non seulement le polissage et le brillantage électrolytiques sur les aciers inoxydables (austénitiques de préférence), les alliages d'aluminium et les cuivreux (laitons), mais aussi sur des matériaux métalliques aussi difficiles à usiner que l'uranium ou ses alliages.

Il existe de nombreuses formules d'électrolytes : toutes tournent autour d'une même idée : l'exploitation de mélanges d'acides forts (le plus souvent des acides minéraux, dilués dans un minimum d'eau), dans lesquels on ajoute des additifs organiques, généralement réputés pour leur aptitude à former des liaisons hydrogène (glycol, alcools, glycérine...).

Le squelette de base d'un tel électrolyte fait intervenir au moins deux constituants : l'acide phosphorique et l'acide sulfurique, dans des proportions qui dépendent de la nature du métal traité.

Dans le cas d'une nuance d'acier inoxydable type Z10CN 18-10, on préconise la formule suivante : H_3PO_4 : 440 g/kg, H_2SO_4 : 440 g/kg, alors qu'on préconise une formule moins concentrée en acide sulfurique, dans le cas d'un alliage d'aluminium à 0,8 % de magnésium (500 g/kg H_3PO_4, 150 g/kg H_2SO_4, 60 g/kg CrO_3).

Les électrolytes de polissage sont exploités à une concentration largement supérieure à celle de leur maximum de conductivité. Ils sont peu dissociés et se présentent sous la forme d'associations d'ions hydratés. Ainsi se trouvent-ils dépourvus d'agressivité corrosive à l'égard des métaux (l'aluminium n'est pratiquement attaqué lorsqu'on abandonne le métal dans un électrolyte de polissage). Il n'en est plus de même lors du rinçage, au moment où les pièces, aspergées d'eau, sont sorties du polissage. Par dilution locale, les électrolytes s'ionisent davantage ; leur conductivité et leur pouvoir corrosif augmentent.

Une corrosion généralisée peut alors se développer, dont la conséquence se traduit généralement par une perte de brillance. Pour pallier l'inconvénient, on rinçe en présence d'inhibiteur : c'est pour cela qu'on ajoute de l'acide chromique dans l'électrolyte de brillantage de la plupart des alliages d'aluminium.

La qualité d'un polissage électrolytique, souvent appréciée en termes de rugosité finale, dépend (notamment) de l'état de surface initial de l'électrode, de la durée moyenne du polissage et de la densité de courant appliquée.

La réaction électrochimique de base est une dissolution anodique. Le processus est simple si l'on se trouve en présence d'un métal pur ($Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ par exemple) ; il se complique avec les alliages.

Dans le cadre de l'application au brillantage des couverts en "inox", la nuance requise est une base fer, à 18 % de chrome et 10 % de nickel (Z10CN 18-10, selon les normes). Au fur et à mesure que l'on augmente la tension aux bornes des cellules d'électropolissage, l'analyse de la caractéristique courant-tension permet d'identifier trois réactions de base successives :

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

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

$$2Cr + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 12e^- + 14H^+$$

La dernière est prépondérante. On considère qu'elle contribue à l'essentiel du polissage, mais pas forcément au brillantage. La brillance serait due à l'action catalytique de percomposés engendrés à l'anode, simultanément à la dissolution des composés métalliques. La thèse est défendable, dans la mesure où, d'une part, on préconise l'addition de percomposés (eau oxygénée, persulfate, ...) dans les formules de brillantage chimique des aciers inoxydables et, d'autre part, on détecte la présence d'ozone au-dessus des cuves d'électro-brillantage (propriétés organoleptiques, caractéristiques des effluves).

Les courbes courant-tension sont très proches les unes des autres, lorsqu'on compare les alliages Z10CN 18-10 et l'inconel 600 (Ni-Cr14-Fe6). Ceci explique la raison pour laquelle ces deux matériaux présentent la même aptitude, tant au polissage qu'au brillantage électrolytiques. Tel n'est pas le cas du fer pur, qui se polit mais se ternit très rapidement, si l'on ne parvient pas à inhiber l'interface au moment du rinçage. De la même façon, il est difficile de polir du nickel pur par voie électrolytique. Le métal se passive et, si l'on augmente la tension aux bornes, il se pique (corrosion inter-granulaire).

D'une manière générale, la vitesse de polissage et la brillance varient avec la densité de courant de travail. Plus on augmente celle-ci, plus le rendement faradique de dissolution du métal tend à diminuer, mais meilleure est la brillance. Ceci est en accord avec l'idée selon laquelle on pourrait engendrer des percomposés.

Les applications les plus récentes du polissage électrolytique concernent l'industrie nucléaire. L'objectif est de limiter la rugosité superficielle des infrastructures métalliques (avant mise en service des matériels), afin d'éviter la rétention des produits de corrosion et de diminuer les débits de dose au moment des interventions (intérieur des boîtes à eau de générateurs de vapeur) [14].

Une des machines de polissage, conçue pour cela, est autonome. Sa surface nominale d'action est de l'ordre du dm^2. La densité de courant de travail est de l'ordre de 150 A/dm^2 et la tension aux bornes, voisine d'une dizaine de volts.

L'installation est robotisée. La cellule d'électrolyse proprement dite se compose d'une ventouse et d'une cathode en forme de grille, jouant le rôle de promoteur de turbulence. Elle est reliée à la réserve d'électrolyte et se déplace automatiquement sur la structure à polir. La durée de traitement est courte (2 à 3 minutes suffisent pour diminuer le facteur de rugosité arithmétique d'un rapport 2, sur une nuance d'acier inoxydable type 304, laminé à chaud). La vitesse de polissage est de l'ordre de 350 µm/h, le rendement faradique de dissolution, proche de 60 % (compte tenu de la composition de l'acier).

2.1.2.2.2. Les traitements de conversion [15]

Les traitements de conversion électrolytique ont pour but de modifier la nature chimique de l'interface métallique, afin de conférer des propriétés de surface particulières au substrat. L'opération consiste à former une couche superficielle insoluble, sans (trop) affecter les cotes de la pièce d'origine. L'anodisation en est l'exemple type.

"L'anodisation" d'une interface métallique permet d'élaborer une couche d'oxyde protecteur, généralement déshydratée. L'oxyde est dur, adhérent et non poreux. C'est pourquoi les applications du procédé visent non seulement l'anticorrosion (souvent assortie à la décoration, après coloration des pièces), mais également la lubrification, la résistance à l'abrasion et aux frottements, ainsi que l'électronique (certains condensateurs électrochimiques sont toujours fabriqués à partir d'aluminium ou de tantale anodisés). Enfin, il convient de souligner qu'une interface anodisée constitue une (remarquable) base d'accrochage pour les peintures, vernis et autres colorants [16].

L'aluminium et ses alliages sont les matériaux les plus utilisés en matière d'anodisation. Le titane, le magnésium, le zinc et, plus rarement encore, le tantale ou le niobium le sont également.

Le principe de l'anodisation consiste à réaliser la conversion superficielle par polarisation anodique du métal de base, immergé dans un électrolyte approprié. On choisit de préférence une solution aqueuse d'acide minéral (acide sulfurique ou bien acide chromique dans la majorité des cas), qu'il faut nécessairement maintenir à basse température.

La réaction proprement dite met en jeu plusieurs étapes successives :

(i) une étape de dissolution du métal sous rendement faradique unitaire ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$), au cours de laquelle la composition locale de l'anolyte se déséquilibre (enrichissement en sulfate d'aluminium ; appauvrissement simultané en acide sulfurique) ;

(ii) une étape chimique de précipitation de sulfate d'aluminium à l'interface ($2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} \rightarrow Al_2(SO_4)_3$). Le sulfate est (sans doute) hydraté et le précipité, gorgé d'eau ;

(iii) enfin, une dernière étape électrochimique, qui se déroule en deux temps : oxydation de l'eau et électro-osmose.

L'oxydation de l'eau se matérialise par un dégagement d'oxygène (rendement faradique pratiquement unitaire). Elle s'accompagne d'une acidification locale, ultérieurement assortie à une déhydratation électro-osmotique.

La composition chimique du précipité se modifie pendant la déshydratation : le sulfate se transforme progressivement en oxyde. On admet généralement que la réaction se développe sous l'effet du champ électrique intense qui règne au sein du film. Elle s'écrirait :

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Al_2O_3 + 3\,SO_4^{2-} + 6\,H^+$$

Comme la réaction cathodique n'engage que la réduction du solvant, le bilan de la cellule est :

$$2Al + 3H_2O \rightarrow 3H_2 + Al_2O_3$$

trois équivalents sont mis en jeu par atome-gramme d'aluminium et la nature chimique de l'électrolyte n'intervient théoriquement pas.

La succession des étapes est facilement observable en pratique ; notamment si l'on travaille à intensité constante (analogie avec la chronopotentiométrie) : dans un premier temps (durée de une à dix secondes), le courant circule et l'électrolyte s'opacifie au voisinage de l'anode. Par la suite, l'interface se trouble, puis un violent dégagement d'oxygène se manifeste. Enfin, l'intensité décroît, à mesure que le dégagement d'oxygène s'atténue.

L'élaboration du film d'oxyde s'accompagne de la "pénétration" de l'anodisation dans les parties creuses d'une pièce de forme tourmentée. Le phénomène contribue à un remarquable effet de régulation des épaisseurs.

Le film d'alumine formée n'est pas conducteur. L'essentiel de l'énergie dépensée en fin d'électrolyse se dissipe en son sein, par effet joule. Une compétition peut alors s'engager de part et d'autre de ses deux faces : sa formation côté anodique, à partir duquel Al^{3+} est engendré par voie électrochimique et sa destruction, côté électrolyte, à partir duquel il peut se dissoudre par réaction acide-base :

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 3H_2O$$

Si la vitesse d'apparition de l'oxyde est prépondérante, la déshydratation électro-osmotique est quasiment complète et le film finit par se comporter comme un isolant parfait : l'anodisation ainsi effectuée est une anodisation "dure", peu poreuse mais d'épaisseur limitée (< 10 μm). L'anodisation "dure" concerne typiquement les alliages d'aluminium, à base de magnésium. Elle leur confère des propriétés superficielles d'anti-usure et améliore leur aptitude au frottement. C'est ce que l'on parvient à réaliser en travaillant à froid plutôt qu'à chaud (0 à 5 °C au lieu de 15 à 20 °C), en choisissant un acide dilué et/ou un acide faible de préférence à acide fort.

Si l'on privilégie, au contraire, la cinétique de dissolution, la déshydratation n'est pas totale. Le film, plus poreux, peut croître en épaisseur. Deux flux d'eau sont en mesure de s'opposer : la déshydratation électro-osmotique du film et son hydratation osmotique (diffusion du solvant depuis l'électrolyte) ; c'est leur contribution relative qui détermine finalement les caractéristiques de la conversion.

La gestion de l'épaisseur des films d'anodisation est délicate. Théoriquement en effet, il faut prendre en compte la quantité d'électricité nécessaire à sa formation, ainsi que la vitesse de sa dissolution. La quantité d'électricité se mesure facilement, à l'aide d'intégrateurs de courant (compteurs d'ampère-heures ou d'ampère-minutes) ; en revanche, on ne dispose d'aucun appareil simple pour évaluer la vitesse de dissolution. Dans la pratique, il faut procèder par étalonnage et gestion (extrêmement) rigoureuse des paramètres de travail.

Le traitement est réalisé sous densité de courant moyenne constante (quelques A/dm²). Dans ces conditions, le champ électrique varie pendant l'anodisation et il est nécessaire d'augmenter progressivement la tension aux bornes de la cellule (de quelques volts au début, la tension atteint 120 à 150 V en fin de traitement), mais si la valeur du champ électrique est trop intense, le film peut "claquer".

La structure du film d'anodisation dépend des éléments d'alliation du matériau de base. La composition des joints de grains d'un alliage a donc une très grande importance sur son aptitude à l'anodisation.

Coloration-colmatage des films d'anodisation : Les films d'anodisation présentent une structure chimique qui n'est pas sans rappeler celle des supports de certaines colonnes chromatographiques. Pour cette raison ils en possèdent les propriétés générales, et, en particulier, la faculté d'adsorber de nombreux colorants. Cette propriété est mise à profit dans la pratique pour la coloration des films, après anodisation.

L'opération peut se faire de deux manières différentes :

(i) directement, par immersion des structure anodisées dans une solution aqueuse de colorant organique (après avoir soigneusement rinçé les pièces anodisées dans de l'eau désionisée) ;

(ii) indirectement, par coloration électrolytique. Après avoir été rincées, les pièces sont immergées dans un électrolyte minéral peu conducteur, puis polarisées en cathode. Le cation (coloré) pénètre dans la couche, par électrophorèse (analogie avec les méthodes d'intercalation ionique).

La qualité des couleurs (nuance, intensité, stabilité au cours du temps) dépend de la nature des colorants et de l'alliage. D'une manière générale, la coloration minérale est toujours plus stable qu'une coloration organique (propriété intéressante pour l'industrie du bâtiment). D'autre part, certains éléments d'alliation (de l'aluminium) tendent à "assombrir" les teintes (Cu, silicium).

Pour stabiliser la coloration, il faut procéder à une ultime opération : le colmatage du film. Le principe consiste à "boucher" les

pores par réhydratation du film, dans le but d'engendrer un oxyde d'aluminium monohydraté (stable). Pour cela il faut immerger les pièces colorées dans une eau de très grande pureté. Le colorant est piégé, mais la dureté initiale du film est amoindrie.

Dans de nombreuses applications (aéronautique en particulier) on souhaite que les films d'anodisation soient en mesure de concilier deux qualités antagonistes : une forte épaisseur (50 à 100 μm) et une microdureté élevée (400 HV).

Pour augmenter l'épaisseur, il faut augmenter la quantité d'électricité spécifique et diminuer la température de l'électrolyte (il n'est pas rare que la température des bains soit maintenue en dessous de 0 °C). La microdureté du film est attribuée à l'efficacité de l'électro-osmose, c'est pourquoi on doit opérer sous forte densité de courant (4 A/dm^2), afin d'augmenter la valeur moyenne du champ électrique dans la couche de conversion. Mais comme l'augmentation de la densité de courant moyenne s'accompagne de celle de l'effet Joule, il est quelquefois nécessaire d'amplifier à l'extrême la puissance de refroidissement des bains.

Certains alliages, enfin, sont réputés pour la difficulté de leur anodisation (alliages d'aluminium à haute teneur en cuivre par exemple). C'est pour pallier cet inconvénient qu'on a été amené à développer des procédés électrochimiques en courant périodique [17]. Le procédé Durkalu est un de ceux-là. Mis au point en France, il y a moins de dix ans, son principe est fondé sur la superposition d'un courant alternatif (fréquence du secteur) et d'un courant continu, d'amplitude mutuellement adaptée. Le but est de parvenir à trouver un compromis entre les phases consolidation électro-osmotique (dureté du film) et de réhydratation par osmose (augmentation des épaisseurs). Les amplitudes s'ajoutent : l'effet d'électro-osmose est à son maximum au moment de l'alternance positive. Il est minimum dans l'autre cas.

Le procédé est simple de mise en œuvre..., dans quelques cas triviaux, il suffit d'utiliser un générateur de (très) bas de gamme, équipé d'un redresseur monophasé, que l'on débarrasse de ses filtres !

2.2. Les traitements chimiques

Les traitements chimiques que l'on est amené à réaliser dans les opérations de traitement de surface sont fondés sur le principe du développement de réactions d'oxydo-réduction à l'interface métallique. Le matériau joue un rôle essentiel, selon qu'on exploite le caractère cathodique (dépôts métalliques), ou anodique des réactions (usinage chimique, conversions, ...).

2.2.1. Traitements chimiques à caractère cathodique [18]

Ils sont mis en œuvre dans l'élaboration de dépôts métalliques, à travers deux variantes distinctes : les dépôts chimiques et les dépôts par déplacement.

Dépôts par déplacement

Ils ont de multiples applications industrielles :

(i) dans la "métallisation par déplacement" : d'une part à titre temporaire, afin de servir d'interface lubrifiante (déformation à froid - tréfilage - sur certaines nuances d'acier inoxydable), d'autre part, servir de base d'accrochage à des traitements de finition sur acier doux ("métallisation par déplacement" de nickel, avant "émaillage électrophorétique") ;

(ii) comme "promoteur d'adhérence" avant traitement électrolytique : le nickelage ou le chromage électrolytiques sont difficiles à réaliser sur des alliages légers (aluminium et surtout magnésium) : les dépôts sont dépourvus d'adhérence. Pour pallier l'inconvénient, il faut exécuter au préalable un "zingage par déplacement" selon les modalités suivantes : après décapage, l'éprouvette est immergée dans un électrolyte, constitué à partir d'un mélange de cyanure de zinc, de cyanure de sodium et de soude (quelques secondes, à la température ambiante). Immédiatement après, le dépôt est dissous dans une solution d'acide nitrique suffisamment concentrée (400 mL/L par rapport à la solution commerciale), éventuellement additionnée de fluorure de sodium si l'alliage contient du silicium. Selon le cahier des charges on doit, ou non, renouveler l'opération avant de pratiquer le traitement final (nickelage ou chromage électrolytiques). On a peu d'informations sur les raisons théoriques d'un tel traitement, mais on peut avancer l'hypothèse que des atomes de zinc seraient amenés à jouer un rôle de modérateur rédox sur l'interface, au moment du traitement électrolytique. On pense en effet que tout le zinc ne serait pas dissous après la seconde étape ; les atomes "résiduels" pourraient contribuer à "anoblir" (augmenter) le potentiel de l'interface, avant le traitement électrolytique final. Les conséquences bénéfiques du déplacement préalable sont toutefois indiscutables : sans cette opération, les dépôts électrolytiques sont dépourvus d'adhérence (ou ils la perdent progressivement).

Le principe de la "métallisation par déplacement" est fondé sur le développement d'un couplage rédox entre deux couples métalliques. Le substrat (couple Me_2/Me_2^{n+}) doit présenter un potentiel d'équilibre plus faible que celui du matériau qu'on cherche à "déplacer" (Me_1/Me_1^{n+}).

Deux formes principales de polarisation peuvent limiter la cinétique :

- La passivation de l'interface, si l'on atteint le produit de solubilité d'un composé engendré lors de la dissolution du substrat.
- La limitation par apport diffusionnel de Me_1^{n+}.

En général, on recommande l'utilisation d'électrolytes issus de sels à anion monovalent, à base de chlorure, de préférence aux sulfates (bivalents, moins solubles). On opère à chaud (les électrolytes de "déplacement" sont le plus souvent employés au voisinage de l'ébullition), sous agitation vigoureuse.

Au contraire des revêtements électrolytiques, les dépôts par déplacement sont poreux et souvent très fins. Leur croissance est assujettie aux conditions de débit d'une pile électrochimique locale. Lorsque l'épaisseur atteint quelques μm, le contact direct entre le substrat et l'électrolyte d'origine se ramène à une série de ponts électrolytiques, shuntés par le couple dépôt-électrolyte. Il devient alors difficile d'assurer la restauration de l'électrolyte au sein des pores. Ainsi, la pile se polarise davantage et cesse finalement de débiter.

Cette situation est intéressante dans certains cas (elle contribue à l'uniformité de l'épaisseur du dépôt). Elle peut aussi être source d'inconvénients dans certains autres (fragilité du revêtement, s'il est peu épais).

Pour augmenter l'épaisseur, on préconise le "déplacement par contact", dont le principe s'apparente à celui de la protection cathodique à caractère sacrificiel. En pratique, il faut tout d'abord coupler le substrat (Me_2) avec un tiers métal, plus électronégatif (Me_3), puis immerger l'ensemble dans un électrolyte constitué à partir d'un sel de Me_1^{n+}.

Deux réactions sont en compétition :

- celle qu'on veut développer : $Me_2 + Me_1^{n+} \rightarrow Me_1 + Me_2^{n+}$;
- une réaction parasite : $Me_3 + Me_1^{n+} \rightarrow Me_1 + Me_3^{n+}$.

La réaction parasite contribue à empoisonner l'électrolyte de base (accumulation de Me_3^{n+}), mais son caractère dépolarisant vis-à-vis du substrat favorise en revanche le développement d'un dépôt épais et adhérent (Me_1) ; celui-ci est également fin.

Les déplacements par contact se sont développés dans l'industrie moderne, à travers deux variantes principales : le cuivrage de fils d'acier inoxydable (le fer doux sert d'anode sacrificielle) et l'étamage de l'acier (le zinc est employé comme anode sacrificielle : Me_3).

La **cémentation** est une variante des dépôts par déplacement. Largement développée à l'échelle industrielle, son champ d'application va de la métallurgie extractive des non ferreux (zinc principalement) à l'industrie des TS (épuration sélective des électrolytes).

La cémentation consiste à éliminer les impuretés les plus "nobles" (électropositives), présentes dans un électrolyte, par déplacement direct sur le métal de l'électrolyte de base (cémentation du cuivre ou du nickel, dans un électrolyte de sulfate de zinc concentré, à l'aide d'une poudre de zinc). L'optimisation de la procédure fait intervenir plusieurs facteurs : le pH et la composition de l'électrolyte de base ; la forme physique du cément (poudre, billes, paillettes métalliques...).

La cinétique est souvent du premier ordre apparent par rapport au temps. Elle est limitée par l'apport diffusionnel des ions à cémenter. Les conditions d'optimisation consistent non seulement à optimiser la valeur du coefficient de transfert de masse, mais aussi à choisir la taille moyenne d'une poudre par exemple, afin de limiter les pertes de matière première dans les rejets fatals.

L'hydrodynamique possède un caractère essentiel dans la rentabilité des procédés. C'est donc sur cet aspect du problème qu'ont porté les efforts d'amélioration des procédés de cémentation au cours de ces dix dernières années. Parmi les plus récents, il faut citer le procédé "Actimag".

La procédé "Actimag" consiste à utiliser une électrode dispersée, à caractère magnétique (billes de fer) préalablement recouverte de zinc, pour servir de base de cémentation [19]. En cours de service, l'électrolyte à purifier circule à travers le lit de billes, dans un réacteur électromagnétique à flux pulsé. Sous l'effet conjugué de la réaction de cémentation et du champ électromagnétique pulsé, des chocs sont transmis aux billes. L'énergie cinétique contribue d'une part à améliorer la valeur du coefficient moyen de transfert de masse de la charge métallique, d'autre part au détachement du cément, au moment où celui-ci atteint une taille critique de quelques dizaines de µm.

Si le pH de l'électrolyte est optimisé, la réaction de cémentation peut-être assortie à la décharge d'hydrogène qui sature le cément. Celui-ci se détache et se rassemble dans une partie haute du réacteur, sous la forme d'une pulpe, facile à éliminer, lors d'une décantation ultérieure.

Le revêtement de zinc des billes de fer est consommé au fur et à mesure de la cémentation. On peut le "recharger" par électrolyse. La recharge doit être faite dans des conditions particulièrement soignées, afin d'élaborer un revêtement de zinc le moins poreux possible. Plus la porosité est élevée, moins la durée de vie moyenne des billes d'acier est longue et plus forts sont les risques de pollution du bain par le fer.

La technique se développe peu à peu dans l'industrie des TS, en particulier pour la cémentation d'impuretés majeures dans les électrolytes de zingage les plus modernes (électrolytes "acides" ou les codépôts à base de zinc).

Une dernière application des dépôts par déplacement se situe en marge des traitements de surface. Elle concerne la récupération de l'argent dans les solutions de fixateur utilisée en radiographie médicale. C'est l'un des procédés parmi les plus anciens et triviaux que l'on connaisse. En dépit des innombrables tentatives faites pour élaborer des "machines d'électrolyse" sophistiquées, c'est souvent à la "paille de fer" que l'on fait encore appel pour cémenter l'argent dissous à l'état d'un complexe anionique dans les électrolytes à base de thiosulfate. Si la mise en application est en effet des plus triviales, le rendement des opérations laisse à désirer. D'autre part, il est nécessaire de traiter les effluents après élimination de l'argent et cémentation au fer.

Les dépôts chimiques [20]

Au contraire des dépôts par déplacement, les dépôts chimiques peuvent être élaborés sans limite théorique d'épaisseur. Le couplage oxydo-réducteur mis en œuvre est de la forme :

$$\text{Red} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me} + \text{Ox}$$

Red et Ox sont les composants rédox conjugués d'un réactif soluble et Me^{n+}, le cation du métal à déposer. Dans ces conditions, le substrat joue le rôle d'électrode ; le dépôt est dit "autocatalytique".

Les "réducteurs" qu'il convient d'employer dans les électrolytes de dépôt chimique, présentent un potentiel rédox standard faible. Si le réactif est en quantité suffisante (ou si sa composition est convenablement restaurée en cours de travail), la réaction n'est pas limitée dans le temps : le dépôt se développe de façon uniforme ; son épaisseur croît à vitesse constante.

Il existe de nombreuses applications industrielles des dépôts chimiques. La plupart concernent l'élaboration de revêtements à base de nickel. Quelques-unes servent à l'argenture, le cuivrage et la dorure ou enfin (plus rares) à des revêtements de palladium et de cobalt. D'une manière générale, les dépôts "autocatalytiques" sont réputés pour la finesse de leur cristallisation et la faiblesse de leur porosité.

La composition de l'électrolyte de base dépend de la nature du revêtement à élaborer. Dans le cas du nickel, on utilise un sel de base (sulfate de nickel hydraté en général) auquel on associe un "réducteur" approprié (hypophosphite HPO_2^- ou borohydrure BH_4^-, mais aussi dérivé de l'hydrazine $N_2H_5^+$ ou diméthylaminoborane Me_2NHBH_3).

La cinétique de dépôt varie selon les électrolytes, leur température et surtout leur pH. Les vitesses de dépôts sont moins élevées qu'en électrolyse traditionnelle (comprises entre 0,1 et 0,3 µm/min). En revanche, le pouvoir de répartition est bien meilleur (peu ou pas d'effet de pointe, homogénéité des épaisseurs).

L'inconvénient majeur des électrolytes "autocatalytiques" est leur instabilité naturelle. La réaction qui engendre le dépôt est susceptible de se déclencher sur n'importe quel type d'interface à caractère métallique (ou organique, si le matériau a été blessé par exemple) ; d'autre part, elle est capable de "s'emballer" si l'électrolyte est mal filtré (décomposition spontanée, consécutive à la présence de colloïdes).

Afin de stabiliser les bains, on utilise de plus en plus le principe des cuves métalliques polarisées (acier inoxydable ou titane), préalablement passivées. Dans ces conditions, il faut parvenir à maintenir le potentiel électrochimique de l'interface cuve-électrolyte à une valeur supérieure à celle de l'équilibre Ni/Ni^{2+} : on empêche ainsi (ou on limite) le développement de la réaction cathodique et par conséquent celui du dépôt.

Dans la pratique, les conditions de polarisation sont fixées de façon à placer le matériau des cuves dans un domaine de transpassivité (dégagement d'oxygène). Les chlorures sont à proscrire. D'autre part, il faut veiller à la disposition des cathodes, de manière à homogénéiser la distribution des lignes de courant sur la structure à protéger (on travaille souvent à densité de courant constante). On peut enfin ajouter des "poisons catalytiques" aux électrolytes. Il s'agit de composés à base de plomb, cadmium, germanium, indium..., réputés pour leur très forte surtension de décharge d'hydrogène. On explique ainsi leur action : ils inhibent la première étape du processus de revêtement, qui correspond toujours à un intense dégagement d'hydrogène.

Les réactions de base du nickelage chimique sont généralement mal connues et les bilans stoechiométriques, variables selon les auteurs. Ainsi, la réaction de base du procédé Kanigen (Katalitic Nickel Generation) s'écrirait :

$$3H_2PO_2^- + Ni^{2+} + 3H_2O \rightarrow 3H_2PO_3^- + Ni + 2H^+ + 2H_2$$

L'expérience démontre néanmoins que du phosphore s'incorpore au revêtement (fraction pondérale de l'ordre de 10 %).

Dans le cas des électrolytes à base de bore, cet élément s'incorpore au dépôt dans un rapport pondéral qui dépend du pH (variable entre 5 et 7 % pour les électrolytes alcalins ; entre 1 et 3 % pour les acides).

Les dépôts chimiques de nickel sont réputés pour leur ductilité, leur résistance à l'abrasion et au frottement.

Faciles de mise en œuvre, on peut également élaborer des composites (incorporation de poudres lubrifiantes - Téflon -, de matières colorantes ou de particules abrasives).

2.2.2. Traitements chimiques à caractère anodique

Leur principe s'apparente aux phénomènes de corrosion électrochimique. Comme dans le cas des traitements électrolytiques, on est amené à en distinguer deux formes principales : les dissolutions chimiques (usinage, polissage et/ou brillantage chimique des métaux et alliages métalliques) et les conversions chimiques (phosphatation, chromatation, colorations et pâtines).

2.2.2.1. Les traitements de dissolution chimique

Il s'agit de procédés d'enlèvement de métal dans lesquels on utilise le pouvoir corrosif de l'électrolyte de base. Celui-ci peut possèder un caractère acide, basique ou neutre, selon les matériaux à traiter.

Le champ d'application est varié. Il concerne principalement l'industrie aérospatiale (usinage chimique de cellules d'avions, engins, moteurs), l'électricité et l'électronique (gravure chimique des contacts électriques, circuits imprimés) et enfin la mécanique de précision (engrenages, feuilles minces, grilles diverses).

Pour la suite, nous nous intéresserons successivement à l'usinage et à la gravure chimique des métaux.

L'usinage chimique des métaux [12]

Opération peu coûteuse et d'entretien simple, la méthode a des avantages (aptitude à usiner de façon homogène des matériaux de dureté différente), mais également des inconvénients (l'usinage chimique reproduit les défauts géométriques du substrat et ne permet (généralement) pas l'amélioration de l'état de surface initial). D'autre part, il est délicat, voire difficile, d'usiner des soudures par voie chimique ; dans de nombreux cas, l'opération se traduit par une fragilisation du substrat (titane ou aciers spéciaux par exemple).

Les matériaux usinables par voie chimique sont les alliages d'aluminium et de titane, les aciers (doux et inoxydables), les bases nickel (Inconel, Hastelloy), les bases cobalt et des métaux divers, parmi lesquels le tungstène, le tantale et le cuivre.

Chacun d'entre-eux occupe une place différente dans l'échelle des potentiels électrochimiques standards. Leurs réactifs sont donc différents. Les uns sont acides (aciers inoxydables, titane), d'autres sont neutres (cuivre) ou alcalins (alliages d'aluminium, cuivre).

Le principe de la méthode consiste à réaliser un couplage corrosion entre le métal (Me) et le réactif (Ox).

Une réaction d'oxydation affecte le substrat et une réduction, le réactif :

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

$$Ox + ne^- \rightarrow Red$$

Le bilan global s'écrit :

$$Me + Ox \rightarrow Me^{n+} + Red$$

Me^{n+} et Red sont les sous-produits d'usinage.

La cinétique est généralement gouvernée par la réduction cathodique (vitesse d'attaque du réactif). Pour éviter les polarisations de transport, on travaille à chaud (pratiquement 100 °C pour les alliages d'aluminium), avec des électrolytes concentrés et sous agitation vigoureuse. Dans ces conditions, la vitesse de dissolution varie avec la nature du réactif. Les vitesses les plus élevées sont obtenues avec les acides (une centaine de µm/min pour les aciers inoxydables, usinés à l'aide d'un mélange d'acide HCl, HNO_3, H_3PO_4 ; ce qui représente une densité de courant de corrosion de l'ordre 500 A/dm² !). Les plus faibles, le sont à partir des réactifs alcalins (25 µm/min pour l'aluminium, usiné dans la soude caustique ; soit une densité de courant de corrosion de l'ordre de 125 A/dm²).

Il existe trois techniques de mise en œuvre : l'usinage intégral, l'usinage décroissant et l'usinage partiel. Les deux premières sont employées sur le cuivre et l'aluminium. La dernière l'est surtout sur aluminium.

L'usinage intégral se pratique sur des pièces nues. L'usinage partiel se pratique sur des pièces "épargnées", c'est-à-dire préalablement revêtues à l'aide d'une laque imperméable (masque). Le masque est déposé sur la pièce, puis il est "gravé" et polymérisé (durci) avant traitement. Les parties non masquées du matériau métallique sont gravées à leur tour, par attaque chimique ; après rinçage et séchage, on élimine le masque (sur les parties en saillie) par dissolution dans un solvant approprié (démasquage).

L'usinage décroissant se pratique en particulier sur des pièces d'aviation (voilure). On commence par progressivement immerger la pièce à partir d'un mouvement uniforme, ou par paliers successifs. Lorsque l'immersion est totale, on inverse le mouvement : l'émersion commence alors et l'on procède en continu ou par paliers. Les durées d'immersions successives sont calculées en fonction des épaisseurs à enlever, et par conséquent de la vitesse de corrosion. Si la vitesse de corrosion est (sensiblement) constante, le temps de séjour moyen dans l'électrolyte, de chaque partie de pièce ainsi traitée, est directement proportionnel à l'épaisseur enlevée. Il est donc indispensable de contrôler (et de piloter le cas échéant) les paramètres physico-chimiques de l'électrolyte.

La gravure chimique des métaux

C'est une méthode industrielle également très répandue. Elle se prête aux fabrications en série dans les secteurs les plus divers : étiquetage, cartonnage pour articles de luxe ; cylindre d'impression en acier (imprimerie) ; découpage chimique ou gravure des circuits imprimés, ...

L'industrie des circuits imprimés est probablement la plus concernée par cette application. Le choix des réactifs est large ; il n'a pas cessé d'évoluer au cours du temps (problèmes liés aux contraintes d'environnement).

Il y a une vingtaine d'années, on utilisait le "perchlorure de fer" : réactif à base de chlorure ferrique et d'acide chlorhydrique, puis le mélange sulfo-chromique.

Les vitesses d'attaque étaient élevées (de l'ordre de 10 à 20 µm/min) en raison de l'importance des densités de courant du couplage corrosion entre le métal (Cu) et le réactif (2 à 4 A/dm²).

Le perchlorure de fer est l'un des meilleurs réactif à usage industriel. En effet, à température constante, la vitesse de gravure du fer présente un maximum en fonction de la concentration en Fe^{3+}, ce qui facilite les conditions d'exploitation de l'électrolyte.

Le mélange sulfochromique présente également des avantages, parmi lesquels celui de son entretien et de la restauration de son capital ionique. Les sous-produits de corrosion sont des cations : Fe^{3+} et Cr^{3+}, faciles à éliminer par voie chimique (chromatographie ionique) ou électrochimique (couplage électrolyse-électrodialyse par exemple).

Les qualités de la gravure sont liées à la régularité du profil d'attaque. Ce point de vue plaide de nouveau en faveur des électrolytes à base de perchlorure de fer, progressivement abandonnés cependant au bénéfice d'un réactif alcalin moins polluant : sulfate de cuivre (cuivrique) en solution ammoniacale.

La réaction de couplage s'écrit :

$$Cu^{2+} + Cu + 4NH_3 \rightarrow 2Cu(NH_3)^+_2$$

Elle résulte de la réduction du cuivre bivalent en cuivre monovalent et de l'oxydation du métal en Cu^+, stable sous la forme d'un complexe ammoniacal.

Au cours du vieillissement, le bain se charge en cuivre monovalent. Lorsqu'il est épuisé (contrôle densitométrique), il suffit d'insuffler de l'air pour éliminer l'ammoniac (NH_3), libérer Cu^+ de son complexe et le réoxyder en Cu^{2+}. Par la suite, l'excès de cuivre sera récupéré par électrolyse. Le bain est rechargé en ammoniaque, l'électrolyte est recyclé.

2.2.2.2. Les traitements de conversion [21]

Ce sont des traitements chimiques à caractère anodique. On les utilise pour la décontamination des métaux (aciers inoxydables, dans l'industrie nucléaire), pour la décoration (patines) et surtout dans les opérations de phosphatation.

La phosphatation se pratique en particulier sur les aciers, à condition qu'ils ne soient pas passivables (les nuances à caractère inoxydable, contenant plus de 5 % de Cr sont donc exclues). Deux domaines d'application se trouvent concernés par cette forme de TS : la lubrification avant déformation à froid et la préparation avant peinture ; dans ce dernier cas, on peut pratiquer une phosphatation cristalline (industrie automobile), ou une phosphatation amorphe (industrie ménagère).

Le principe de la phosphation consiste à conjuguer l'action d'un couplage corrosion et la précipitation d'un phopsphate métallique.

Les composants de base sont l'acide phosphorique dilué, un phosphate métallique, un "accélérateur" (généralement un nitrite NO_2^-) et un sel de nickel.

Le couplage initial est réalisé entre le réactif de base (acide phosphorique, environ à pH = 3 à l'ambiante) et le métal. De l'hydrogène se dégage puis, sous l'effet progressif de l'augmentation de pH, un dépôt de $FeHPO_4$ s'amorce à l'interface. Le dépôt est poreux. Le dégagement d'hydrogène cesse rapidement, sans toutefois que ni l'abaissement local de pH, ni la corrosion ne cessent de progresser (rôle des nitrites).

Le nickel est un catalyseur de germination (0,5 à 1 g/l en Ni^{2+}). Par déplacement sur l'acier, cet élément joue le rôle de régulateur et contribue à homogénéiser la densité de germination.

Les phosphates métalliques sont à base de manganèse (Mn^{2+}) pour la déformation à froid, et de zinc (Zn^{2+}) pour la préparation avant peinture. Dans le premier cas, les épaisseurs sont élevées (10 à 20 µm), alors qu'elles ne sont que de 1 à 5 µm dans le second. D'un strict point de vue pratique, on préfère substituer la notion "poids de couche" à celle d'épaisseur (1 à 3 g/m² pour la phosphatation au zinc, 10 à 30 g/m² pour la phosphatation au manganèse) ; ceci permet d'évaluer la porosité moyenne et s'explique par le fait que le dépôt de phosphate s'accompagne de la dissolution du substrat et de la formation de boues (à base de phosphate ferrique). Le rendement de phosphatation n'est donc pas unitaire (80 % du fer dissous se retrouvent dans les boues).

2.3. Les autres formes d'applications

L'électrochimie présente d'autres formes d'applications dans le secteur du traitement et de la protection des surfaces métalliques : d'une part dans le cadre de la préparation ou de la restauration des interfaces, d'autre part dans celui de la protection anticorrosion (protections cathodique ou anodique, par courant imposé).

2.3.1. Les préparations et les restaurations de surface

Le décapage est l'une des méthodes de préparation parmi les plus connues. L'objectif est d'assainir l'interface et de préparer le matériau à des traitements ultérieurs (mécaniques et/ou chimiques, ou électrolytiques).

Le décapage ne se pratique que si l'interface est polluée par une gangue épaisse ; lorsque la pollution ne présente qu'un caractère superficiel, on ne procède qu'à un simple "avivage". L'opération est banale ; elle se ramène à la dissolution d'un hydroxyde superficiel (engendré à l'occasion d'un dégraissage alcalin par exemple) et ne fera pas l'objet d'un commentaire particulier dans le cadre de cet article.

Le décapage des métaux est probablement l'une des opérations de traitement de surface parmi les plus pratiquées, mais aussi les plus mal connues dans l'industrie mécanique, que l'on présente généralement comme un résultat de la dissolution de gangues superficielles (les "calamines" dans le cas des aciers). La dissolution est pratiquée dans une liqueur de décapage (acide ou basique selon les métaux), sous deux formes possibles : le décapage chimique et le décapage électrolytique.

Les mécanismes mis en jeu sont complexes et le choix du réactif doit être adapté à la nature physico-chimique des gangues interfaciales. Dans le cas des aciers, le matériau de base a généralement subi un traitement thermique préalable, dont la nature (caractère oxydant ou réducteur) détermine celle du polluant (mélange d'oxyde(s) dans le premier cas ; de carbures ou de nitrures dans le second).

Phénoménologiquement très proches, les principes respectifs des décapages chimique et électrolytique sont intéressants à analyser.

Ainsi, le *décapage chimique* d'un acier doux est une opération qui met en jeu le développement d'une réaction électrochimique entre les calamines (épaisseur typique : une dizaine de micromètres, principalement constituées de magnétite) et le fer. Cette étape débute par la percolation de l'acide à travers le réseau des calamines. Elle se poursuit par un couplage oxydo-réducteur entre la magnétite (matériau conducteur de structure type spinelle, formule proche de celle de Fe_3O_4) et le fer. La conséquence est de désacidifier l'électrolyte de percolation, au sein des calamines :

$$Fe + Fe_3O_4 + 8H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + 4H_2O$$

Pendant que le générateur débite, la concentration locale en Fe^{2+} augmente ; d'autre part, une compétition se manifeste entre l'apport des protons (diffusion) et leur consommation.

Si la température est trop faible, un sel de fer peut précipiter à l'interface métal-calamines : le décapage se ralentit (probable difficulté de pénétration du proton dans le réseau cristallin du sel hydraté). Lorsque le proton finit par atteindre l'interface métallique, il corrode le métal de base et engendre un brutal dégagement d'hydrogène. Celui-ci provoque à son tour l'éclatement de la gangue.

D'un point de vue pratique, il est connu que l'acide sulfurique présente un moins bon pouvoir de décapage que l'acide chlorhydrique. L'explication tient dans la différence des solubilités : les sulfates sont moins solubles que les chlorures.

Après l'éclatement de la gangue, il faut (en général, mais pas toujours) s'efforcer d'éviter la dissolution du métal de base afin de limiter le sur-décapage. Pour cela, on ajoute des "inhibiteurs" de corrosion dans les électrolytes. Ces composés sont d'origine organique. Ils possèdent une structure colloïdale et peuvent s'adsorber au métal de base ; en conférant à celui-ci des propriétés superficielles hydrophobes, ils contribuent à ralentir sa cinétique de dissolution.

Le *décapage électrolytique* se pratique généralement sur les aciers à caractère inoxydable, en milieux sulfurique, neutre ou bien alcalin. La méthode est très empirique et sa théorie fait encore l'objet de nombreuses polémiques. La technique semble en voie de disparition, dans la mesure où la plupart des exploitants déclarent envisager à en abandonner l'usage (le surcoût énergétique de l'électrolyse ne compenserait pas le gain de productivité).

D'une façon générale, le principe consiste à alterner les fonctions anodique et cathodique sur une même éprouvette. L'objectif est triple. D'une part, on s'efforce d'activer la pénétration électrophorétique de la gangue par le proton (le champ électrique est intense au sein de la gangue, mais pour qu'il soit convenablement orienté, il faut polariser le métal en cathode) ; d'autre part, on cherche à réduire les calamines en FeO (le plus soluble de tous les oxydes en milieu acide) ; enfin, on favorise l'éclatement de la gangue par le dégagement gazeux (hydrogène et oxygène) à l'interface métallique.

Outre le fer, les (principaux) sous-produits de décapage sont le nickel et le chrome ; ce dernier se trouve généralement présent sous sa forme hexavalente, ce qui contribue à pénaliser davantage le développement du procédé (contrainte environnementale).

La *restauration électrolytique* a fait l'objet d'une médiatisation récente de la part d'EDF (élimination des gangues minérales sur des superstructures métalliques portées par des bateaux coulés en mer). En réalité le procédé n'est pas récent, mais en dehors de "l'imprégnation électrolytique", il n'a plus beaucoup d'applications industrielles (l'imprégnation électrolytique consiste à incorporer des ions dans une structure poreuse par voie électrophorétique ; les techniques d'intercalation ionique en sont l'une des variantes).

Les gangues dont il est question sont des agglomérats minéraux, à base de calcium et de sodium, de chlorures et de carbonates. Pour les détruire, il suffit théoriquement d'éliminer l'un des ions de l'édifice. Comme ces ions sont mobiles, on peut les déplacer par électrophorèse. Si la pièce est polarisée en cathode, le sens du champ tend

à extraire les anions de la gangue (en particulier les chlorures) et à déstabiliser l'édifice minéral. Le matériau métallique est alors mis à nu, mais le dégagement d'hydrogène auquel il est soumis présente toutefois le risque de le fragiliser.

2.3.2. Les protections électrolytiques

Les protections électrolytiques représentent le dernier aspect des applications que nous souhaitions décrire dans le cadre de cet article.

Placées à la lisière des traitements de surface, on les exploite dans de nombreux secteurs de l'industrie traditionnelle, sous deux formes différentes : la protection cathodique et la protection anodique.

La *protection anodique* est la moins répandue. On la met surtout en œuvre dans le domaine des dépôts chimiques autocatalytiques, afin de protéger les infrastructures métalliques du dépôt de nickel par exemple (les cuves sont en en acier inoxydable classique ou en titane).

Le principe consiste à polariser la cuve métallique dans un domaine de potentiel propice à la passivation de l'acier ou du titane et à la corrosion simultanée du nickel. Pour cela, il est d'une part nécessaire de disposer localement des cathodes de très petite dimension et, d'autre part, de régler la tension aux bornes en fonction de la nature du matériau que l'on veut protéger, afin de se placer au pied de la zone anodique de transpassivité.

La *protection cathodique* des infrastructures métalliques est très pratiquée en revanche (pipe-lines, cuves enterrées pour le stockage des gaz liquéfiés, coques de bateaux, portes d'écluses, etc.) [22].

Au contraire de la protection anodique, la méthode s'applique sur tous les substrats métalliques et consiste schématiquement à utiliser ceux-ci comme des électrodes sur lesquelles on réduit l'oxygène dissous par voie électrolytique.

L'oxygène dissous est à l'origine de la plupart des corrosions aqueuses. Il est électro-actif et se réduit en eau oxygénée, puis en ion hydroxyle OH^- :

$$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$$
$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

D'un point de vue théorique, il suffit de se placer au potentiel de la deuxième vague de réduction pour consommer le réactif et éviter la corrosion du métal.

C'est ce que l'on fait, en pratique, après avoir pris soin de polariser le métal à des valeurs de potentiel appropriées. On utilise pour cela des anodes inattaquables (contre-électrodes de titane platiné ou de titane recouvert d'oxyde de ruthénium) et l'on impose une différence de potentiel continu aux bornes de l'ensemble. Si la cathode est de grande longueur (ou de grande surface), on doit s'assurer que la protection reste localement efficace ; il est nécessaire de parvenir à contrôler les valeurs locales du potentiel cathodique par rapport à une série d'électrodes de comparaison régulièrement espacées (Cu immergé dans du sulfate de cuivre, ou bien électrode d'argent immergée dans l'eau de mer).

Le contrôle du potentiel cathodique alourdit la procédure, mais elle sécurise l'exploitant ; notamment si le métal que l'on souhaite protéger est déjà peint (coque de bateau par exemple). Dans ces conditions, il faut éviter le risque de sur-protection, susceptible d'induire des décollements rédhibitoires. L'un de ces risques consiste à mal choisir la zone géométrique d'implantantion de la cathode et à la placer dans une zone à risque, favorable une amplification exagérée du dégagement d'hydrogène : par exemple, face à une zone en saillie, siège des densités de courant les plus élevées. Le décollement de la peinture peut se produire sous l'effet conjugué de l'alcalinisation locale et du dégagement d'hydrogène.

3. Nature et aspects électrochimiques des différents procédés

La qualité d'un traitement de surface dépend souvent du procédé choisi pour son élaboration. L'exemple typique est celui de la phosphatation des carrosseries automobiles.

Pour des raisons d'économie d'énergie, les électrolytes récents sont conçus pour une exploitation à basse température (40 °C au lieu de 90 °C), mais le choix de leur procédé d'application détermine la structure cristalline du revêtement protecteur : au trempé (immersion des carrosseries dans une cuve d'électrolyte), on favorise la germination bidimensionnelle et le développement de cristaux de phosphophyllite en forme de pavé (formule générale $Zn_2Fe(PO_4)_2,4H_2O$). Par pulvérisation (passage des carrosseries dans un tunnel d'aspersion), on favorise au contraire la germination tridimensionnelle ; les cristaux se développent sous la forme d'aiguilles d'hopéite ($Zn_3(PO_4)_2,4H_2O$). Les propriétés des revêtements sont différentes, tant en terme de protection anticorrosion (l'hopéite se dissout plus facilement que la phosphophyllite dans un environnement alcalin), qu'en termes d'aptitude à l'emboutissage, au soudage, ou à l'accrochage des peintures.

D'une façon schématique, on convient de distinguer trois procédés principaux : les traitements à "l'attache", en vrac et en continu.

3.1. Les traitements à "l'attache"

Probablement les plus connus, ils consistent à disposer les éprouvettes sur un porteur métallique (montage), par accrochage (picots ou de pinces), ou bien par simple appui (barrettes), puis à immerger l'ensemble dans un réacteur électrochimique (la cuve d'électrolyse).

Sans pour autant faire l'objet d'une norme, les réacteurs industriels présentent toutefois des dimensions quasiment standardisées. Les capacités des "standards" les plus classiques sont 600, 1 200 et 2 400 litres. Certaines installations peuvent cependant avoir des capacités largement supérieures : des installations de chromage "dur", de nickelage chimique ou bien de décapage peuvent par exemple atteindre 30 à 90 m^3.

De nombreux problèmes technologiques se posent dans ces conditions, parmi lesquels l'homogénéité de la distribution du champ électrique dans les réacteurs d'électrolyse.

L'homogénéité de la distribution du champ électrique au sein des électrolytes induit la valeur des densités de courant locales de travail (donc celle des épaisseurs et des propriétés locales d'un revêtement électrolytique) ; le phénomène est d'autant plus amplifié que le dépôt est épais (chromage ou électroformage). On définit trois formes principales de distribution du champ électrique dans une cuve d'électrolyse : primaire, secondaire et tertiaire.

La distribution primaire ne prend pas en compte l'aspect électrochimique du problème. Le réacteur est considéré comme un conducteur ohmique homogène. On peut accéder à son réseau d'équipotentielles à l'aide de méthodes analogiques simples (papier conducteur, cuves rhéologiques). Ces méthodes ne sont qu'approximatives mais, d'un point de vue technique, elles sont suffisantes pour réaliser "l'anodage" ou le "cathodage" de pièces de formes tourmentées, lorsque celles-ci doivent être traitées aux cotes. Le principe consiste à modifier la répartition du champ électrique local en conjuguant l'utilisation d'anodes annexes (ou de cathodes, utilisées en "voleur" de courant) et de "caches", qu'il faut convenablement implanter, dans les zones de moindre densité de courant (pour les anodes) et au voisinage des zones en saillie (pour les caches).

Les distributions secondaire et tertiaire (efficaces) tiennent respectivement compte de la polarisation des électrodes, de la conductibilité locale de l'électrolyte et du rendement faradique. Enfin, l'hydrodynamique peut contribuer à modifier les composi-

tions locales : l'électrolyte perd son homogénéité et des réactions annexes peuvent se développer ; celles-ci perturbent la distribution secondaire et/ou la distribution tertiaire du potentiel, à l'interface électrode-solution. La modélisation est difficile dans ces conditions, tant d'un point de vue théorique que pratique (choix de la méthode de calcul, difficulté dans la précision des réelles conditions aux limites). Les outils disponibles sont peu nombreux et les logiciels manquent (encore) cruellement de convivialité.

3.2. Traitements en "vrac"

Les traitements en "vrac", plus connus sous l'appellation de traitement "au tonneau", sont utilisés depuis plus de cent ans. Ils concernent principalement les pièces métalliques de petit format (épingles, vis, écrous...) et conviennent parfaitement aux formes les plus tourmentées (ce qui n'est pas le cas des traitements à "l'attache").

L'outil de base est le réacteur : un tonneau horizontal en rotation, de forme (généralement) hexagonale et dans lequel on place une charge de pièces métalliques (entre 1 kg et 1 tonne, selon les modèles). Cette forme de réacteur est la version industrielle la plus triviale des électrodes dispersées (voire pulsante et percolante dans certains cas). En effet, les parois (isolantes) des tonneaux sont percées d'orifices et un contact tournant permet de polariser la charge métallique pendant la rotation. Lorsque le tonneau est immergé, l'électrolyse se développe et le renouvellement de l'électrolyte est assuré.

Les traitements en vrac présentent de nombreux avantages. Du fait de la rotation de la charge, la distribution moyenne des densités de courant locale est homogène (les dépôts ont une épaisseur sensiblement constante, même sur des pièces de forme tourmentée). Les chocs sont favorables à l'homogénéisation locale de l'électrolyte (anfractuosité, trous borgnes, ...). D'autre part, contribuant à diminuer l'épaisseur des couches de diffusion, ils engendrent la brillance et la compacité des dépôts.

Cette forme de traitement présente néanmoins deux inconvénients majeurs. Le premier concerne la possible situation de dépolarisation transitoire de certaines pièces pendant la rotation du tonneau ; deux situations peuvent se présenter dans ces conditions : la pièce se passive ou bien elle se comporte comme une électrode bipolaire (placée entre la charge cathodique et les anodes). Dans les deux cas, le dépôt sera dépourvu d'adhérence. C'est pour cette raison, qu'on ne pratique pas le chromage au tonneau.

Le second inconvénient est d'origine technique : en dépit du nombre, de la taille et de la disposition des orifices, on ne parvient pas à s'affranchir de la chute ohmique, consécutive à la contribution des parois de l'infrastructure des tonneaux, qui contribuent à augmenter (dans une large mesure) la résistance équivalente du réacteur. Il est donc nécessaire d'augmenter la tension aux bornes si l'on veut travailler sous des intensités suffisantes. La chute ohmique se traduit par un effet Joule quelquefois rédhibitoire.

3.3. Les traitements en continu

Les traitements en continu sont le fleuron des traitements de surface modernes. On les met en pratique sous trois formes différentes : les traitements en ligne, hors cuve et aux jets ; on les exploite tant sous des basses que sous des hautes densités de courant.

Les *traitements en ligne* sont appliqués sur des bandes minces, des tôles et des fils, dans des installations de faible ou de très forte capacité d'accueil.

Les plus fortes capacité d'accueil sont celles de la sidérurgie (élaboration des tôles pré-revêtues pour l'industrie automobile). On y réalise des dépôts protecteurs d'étain, de chrome, de zinc, et/ou des codépôts "d'alliage" (zinc-fer, zinc-nickel, zinc-cobalt, ...). Les lignes sont conçues pour procéder à toutes les formes de revêtement (simple ou double face, zinc pur ou zinc "allié"). Les tôles sont préalablement assemblées par soudage. Elles se présentent sous la forme d'un ruban, qui défile en continu, à travers plusieurs réacteurs placés en série (6 à 8 cellules élémentaires). Les densités de courant de travail sont importantes (100 à 200 A/dm^2) et l'épaisseur moyenne du revêtement est de l'ordre de 10 µm. Si l'on se souvient que l'ordre de grandeur d'une vitesse de dépôt (métaux divalents, rendement faradique unitaire) est de 0,2 µm.min^{-1}/(A.dm^2), on déduit facilement la valeur du temps de séjour moyen dans chaque cellule : 2 à 3 secondes environ.

Les traitements en ligne sont également exploités dans des installations de faible capacité d'accueil (petites et moyennes industries). Par exemple, sur des feuillards de quelques centimètres de largeur (traitements sélectifs de nickelage, dorure, argenture de connecteurs) ou sur des fils.

Dans ce dernier cas, on parvient ainsi à élaborer des revêtements techniques sur des fils utilisés comme électrodes inattaquables dans des machines d'électro-érosion. Le marché est actuellement très porteur et le produit, à haute valeur ajoutée. On procède en deux temps : tout d'abord, on procède à deux dépôts électrolytiques successifs (zinc, puis cuivre), sur un fil de quelques centaines de µm d'épaisseur ; ensuite, on réalise un traitement thermique d'alliation (Zn + Cu → laiton). La composition des électrolytes, ainsi que la valeur des densités de courant de travail déterminent la structure cristalline des deux revêtements. Leur choix doit être judicieux, car la qualité de l'alliation (composition et homogénéité de l'alliage) dépend de la structure.

Les *traitements hors cuve* consistent à procéder à un traitement électrolytique sélectif, à l'aide d'une cellule de petite dimension, convenablement appliquée et solidaire de la pièce à traiter. L'électrolyte est prélevé dans une réserve, soit en circuit ouvert, soit en recyclage.

L'industrie nucléaire est à l'origine des applications les plus modernes : nickelage de rechargement interne des tubes d'Inconel (générateurs de vapeur), ou bien polissage électrolytique des boîtes à eau. Dans ce dernier exemple, le matériau de base est une nuance austénitique d'acier inoxydable. Le réacteur est une ventouse de faible capacité (environ 1 litre), munie d'une cathode-grille dont l'aire utile est d'environ 1 dm^2 (voir plus haut, pour la description du système) ; les densités de courant de travail sont de l'ordre de 120 A/dm^2.

L'industrie automobile, ainsi que l'aéronautique ont contribué au développement des traitements hors cuve : d'une part, dans le cadre de la rénovation des traitements "au tampon", d'autre part, dans celui des traitements localisés [23,24].

Les traitements "au tampon" consistent à exécuter une électrolyse locale, à l'aide d'une contre-électrode portable, munie d'une bonnette en tissu constamment imbibée d'électrolyte. La technologie est rustique. Elle consiste finalement à "badigeonner" une pièce métallique, convenablement polarisée par rapport à la contre-électrode. Le maniement de l'outil est délicat et les spécialistes, peu nombreux, sont fort prisés. Il s'agit d'un procédé de chantier, que l'on utilise aussi bien dans les recharges électrolytiques (nickelage, mais surtout chromage sur acier), que dans la restauration des dégats d'oxydation anodique (sur alliages d'aluminium).

Les traitements localisés consistent à adapter une cellule d'électrolyse aux pièces à traiter. La cellule est alimentée sous un fort débit d'électrolyte, dans le but de réduire l'épaisseur de la couche hydrodynamique. On parvient ainsi à minimiser la polarisation de diffusion et à augmenter la valeur des densités de courant limites. D'autre part, si à l'aide d'une épargne isolante (résine organique), on masque les zones qui ne doivent pas être concernées par le traitement électrolytique, on peut effectuer des traitements sélectifs sur une série de pièces d'un même berceau, comme le ferait une machine-outil multipostes. Ces installations sont de plus en plus nombreuses. Elles sont utilisées pour le chromage, le nickelage et des traitements de démétallisation sélective.

Les *traitements au jet* sont principalement développés dans le cadre des traitements anodiques (phosphatation ou usinage chimique par exemple). Dans les applications en usinage chimique, on optimise la distribution de jets multiples (émergés ou immergés). On parvient ainsi à limiter l'épaisseur (moyenne) de la couche hydrodynamique et à favoriser l'établissement d'une turbulence, propice à la dépolarisation de la couche de diffusion. Pour éviter des ondes stationnaires de surgravure, il faut conjuguer la distribution des flux d'aspersion et le déplacement (latéral ou horizontale) des pièces.

Parmi les technologies les plus récentes en la matière, il faut citer celle du jet stationnaire. Connue des analystes (polarographie sous jet continu), la méthode a été revue et adaptée aux dépôts continus et localisés (nickel ou cuivre sur feuillard défilant en continu). Le principe consiste à pratiquer l'électrolyse à partir d'une goutte d'électrolyte, placée entre un tube (anode creuse) et un feuillard cathodique. La goutte s'apparente à un jet, de sorte que les lignes de courant sont régulières et convergentes. Si l'électrolyte est convenablement choisi, les densités de courant peuvent atteindre des valeurs considérables (on indique qu'elles dépassent parfois 300 A/dm^2 dans des électrolytes de nickelage, à base de sulfamate). L'inconvénient majeur se trouve du côté anodique : les densités de courant élevées n'autorisent pas l'utilisation d'anodes solubles, mais elles favorisent en revanche la formation de percomposés. Le bain s'acidifie et se déstabilise ; ceci est préjudiciable pour la structure cristalline du revêtement.

4. Conclusion

Cet article avait pour but de décrire quelques-unes des principales applications de l'électrochimie dans le traitement de surface des matériaux à caractère métallique. Nous avons cherché à montrer qu'elles sont nombreuses et variées.

D'un point de vue industriel, la discipline des TS se trouve en pleine mutation, sur le plan des techniques comme sur celui des technologies. Les enjeux sont de taille. Economiques bien sûr, mais également techniques : améliorer la qualité des protections (anticorrosion), augmenter la productivité (électrolyses grande vitesse, courants pulsés...), intégrer les traitements de surface dans les chaînes de production (la "machine outil des TS")... On peut donc penser que les électrochimistes pourraient avoir un rôle à jouer dans un tel cadre : ils sont suffisamment armés en effet pour contribuer au développement de la qualité des procédés et à leur compétitivité économique.

Les solutions envisageables sont nombreuses. La difficulté majeure est de savoir les adapter aux contraintes d'exploitation. Ceci suppose une souplesse d'adaptation et une vue suffisamment large des problèmes posés, tant pour les électrochimistes que pour leurs partenaires !

II. Traitement des effluents par voie électrochimique

1. Introduction

Le point de départ de l'antipollution en France remonte à 1964, année du décret de création des Agences Financières de Bassin. Depuis, de nombreux efforts ont été entrepris dans l'ensemble des secteurs industriels et en particulier dans tous ceux qui, de près ou de loin, concernent la chimie. D'une manière générale, ils ont débouché sur deux voies principales : la prévention et la guérison.

L'objet de cet article est de montrer que l'électrochimie est souvent mise en œuvre dans les procédés industriels d'antipollution et qu'elle le sera sans doute davantage avec l'avènement des "technologies propres".

2. Traitements des déchets par voie électrochimique

Toute production (ou transformation) d'origine chimique s'accompagne d'une émission de rejets. Certains d'entre eux présentent un caractère "obligatoire" (sous-produits de procédés) ; d'autres, au contraire, sont "accidentels" (fortuits ou systématiques). Dans les deux cas, ils pénalisent l'exploitant, tant par la diminution des rendements (matière et énergie) que par le surcoût occasionné par l'obligation qui lui est faite de traiter les déchets qu'ils engendrent (contrainte environnementale).

Le "traitement des déchets" peut être résolu de plusieurs façons, selon qu'on cherche à les détruire (aspect curatif du problème) ou à les recycler (aspect préventif).

Si l'opération est conduite en phase aqueuse (ce qui est vrai dans neuf cas sur dix), on constate que l'électrochimie est souvent mise à contribution. Nous illustrerons ces propos à l'aide d'exemples appropriés, en insistant toutefois sur les aspects préventifs : là où l'avenir des "technologies propres" semble le plus prometteur.

2.1. La destruction des effluents

Après leur installation en France, les Agences de Bassin ont été amenées à préciser les normes en matière de rejets industriels. D'autre part et à leur initiative, une enquête nationale a été menée dans le but d'identifier les principales sources de pollution d'origine industrielle : la palme revenait à l'industrie chimique en général et à celle des traitements de surface en particulier, qui se trouvaient ainsi placées, bien malgré elles, sous les projecteurs de l'actualité... et dans la ligne de mire des pouvoirs publics.

Entre 1965 et 1972 ont ainsi été implantées un grand nombre de "stations d'épuration". Celles-ci étaient théoriquement conçues pour neutraliser les acides et les bases ; réduire les oxydants (parmi lesquels le chrome hexavalent) ; limiter la DCO (demande chimique en oxygène) ou la DBO (demande biologique en oxygène) par oxydation des espèces concernées ; enfin, précipiter les métaux lourds sous forme de boues.

Les stations d'épuration de la première génération n'ont pas donné les résultats escomptés. Elles étaient disproportionnées, mal exploitées et onéreuses, en fonctionnement comme en maintenance.

Pour cette raison, les pouvoirs publics ont été amenés à rectifier leur point de vue initial : plutôt que de "tout envoyer" à la station d'épuration, il s'est avéré préférable de traiter le problème à sa source et de privilégier les procédés de destruction sélective.

C'est dans ce contexte qu'ont été mis en place la plupart des procédés de destruction par voie électrochimiques actuellement exploités.

De tels procédés ne sont rentables que s'ils sont suffisamment rapides en termes de vitesse de traitement. Pour cela, deux conditions sont théoriquement nécessaires : densités de courant élevées (généralement supérieures à 5 A/dm^2), rendement faradique unitaire.

Ces conditions sont rarement réunies dans la pratique, car les effluents sont généralement dilués. On sait néanmoins pallier la difficulté par l'augmentation de la surface spécifique des électrodes (électrodes poreuses, dispersées, volumiques...) et la mise en œuvre d'énergie mécanique supplémentaire (circulation forcée de l'électrolyte, agitation de l'électrode...).

C'est sur ces bases simples que sont fondés les principes d'utilisation des réacteurs électrochimiques décrits par la suite. Deux formes de procédés de destruction d'effluents divers seront successivement examinées : les procédés d'oxydation et de réduction.

2.1.1. Destruction des effluents par oxydation électrochimique

L'oxydation électrochimique d'un effluent à caractère électrolytique peut être réalisée par voie directe ou indirecte.

Oxydations directes

(i) Destruction des cyanures concentrés (métallurgie, traitements de surface)

La technique, déja ancienne, reste encore largement utilisée à l'échelle industrielle. L'électrolyte est généralement concentré (plusieurs g/l en cyanure libre) et, selon son origine, il peut être à base de cyanure simple ou bien associé à des complexes métalliques (plus difficiles à détruire).

Le principe consiste à oxyder directement les cyanures en cyanates (ces derniers s'hydrolysent par la suite en carbonates et ammonium). L'opération se fait en milieu alcalin (excès de soude libre par rapport aux cyanures totaux), sur des électrodes inattaquables (anodes en carbone ou en acier, selon les circonstances).

La cellule d'électrolyse se compose de plaques planes et parallèles, distantes de quelques millimètres. L'électrolyte est en circulation forcée et les densités de courant sont de l'ordre de quelques A/dm^2. Dans ces conditions, le rendement faradique demeure unitaire jusqu'à des niveaux de concentration de l'ordre de 500 mg/l en cyanure libre. Sous 1 A/dm^2, la vitesse de destruction est de 0,5 g/h en cyanure libre (environ 1 g/h en NaCN) [25].

(ii) Destruction des effluents dilués

Le traitement électrolytique d'un effluent dilué nécessite l'utilisation de grandes surfaces d'électrodes. Une cellule originale a été mise au point dans cet esprit, vers les années 1975 ; son principe a été emprunté à celui des générateurs zinc-air à électrode dispersée et rechargeable [26].

Il s'agit d'un réacteur cylindrique, muni d'un séparateur d'électrodes et d'une structure conductrice dans l'un de ses compartiments (compartiment anodique en l'occurence). Les électrodes sont des matériaux composites, faits à partir de particules organiques (sphères creuses de quelques millimètres de diamètre), métallisées sur leur surface externe. Ainsi, la masse volumique de l'électrode dispersée est faible (voisine de celle de l'eau) ; l'énergie de circulation l'est également.

Les applications sont de tous ordres. Parmi elles : l'oxydation d'effluents de poudreries, de raffineries...

Oxydations indirectes

Les normes en vigueur fixent à 0,1 mg/l la concentration maximale admissible en CN^- dans les rejets. L'électrolyse directe n'est pas envisageable dans ces conditions ; c'est pourquoi, on a été amené à mettre au point des procédés électrolytiques d'oxydation indirecte.

Le principe consiste à générer un composé capable de réagir sur l'effluent dilué.

Dans le cas des cyanures, on génère l'anion ClO^- (hypochlorite), par oxydation directe des chlorures (Cl^-) en milieu neutre ou alcalin :

réaction électrochimique : $Cl^- + 2OH^- \rightarrow ClO^- + 2e^- + H_2O$

réaction chimique : $ClO^- + CN^- \rightarrow CNO^- + Cl^-$

Les cyanates sont difficiles à réduire, de sorte qu'il est inutile d'utiliser un séparateur d'électrodes.

Le procédé est appliqué dans de nombreux ateliers de traitements de surface [25]. Son principe a été étendu aux générateurs de chloration : pour les eaux de refroidissement [27], les eaux de piscine ou l'assainissement des plages (dans ce cas, le réacteur est embarqué) [28].

Tant en raison de ses propriétés organoleptiques que corrosives, on cherche à remplacer l'hypochlorite par des ions lourds, tels que $Cu2^+$ et Ag^+, dans un bon nombre d'opérations d'assainissement de fluides divers (eaux de piscine et autres fluides assujettis à la prolifération bactérienne). Dans certains cas, on préconise l'utilisation de générateurs électrochimiques à anodes solubles. De taille restreinte, ils doivent fonctionner dans des conditions très strictes pour ce qui concerne les eaux de piscine (limitation de la concentration en ions lourds) [29] et dans des conditions beaucoup plus lâches, lorsqu'il s'agit par exemple d'inhiber la prolifération d'algues sur des circuits d'eau de refroidissement, en bord de mer [30].

2.1.2. Destruction des effluents par réduction électrochimique

Les contraintes d'exploitation sont identiques aux précédentes. Deux domaines d'application sont évocables : la réduction (directe ou indirecte) et la démétallisation des effluents.

Réductions directe et indirecte

La panoplie des réacteurs électrochimiques à réduction directe est riche; en particulier dans le cadre de la destruction directe d'effluents à base de chrome hexavalent.

Le principe consiste à réduire Cr^{VI} en chrome trivalent, puis à précipiter, floculer et décanter les boues de $Cr(OH)_3$.

Les réacteurs électrochimiques les plus triviaux [25] ne permettent pas de respecter les normes visées (0,1 mg/L en Cr^{VI}). Dans ces réacteurs, en effet, la réduction électrochimique du chrome hexavalent n'est pas irréversible ; elle s'accompagne d'une réaction inverse (oxydation du chrome trivalent) qui finit par induire l'existence d'un équilibre de distributions des concentrations en Cr^{VI} et Cr^{III} dans l'effluent [31].

Pour modifier le rapport des concentrations d'équilibre, on est amené, soit à interposer des séparateurs (sélectifs ou non) entre les électrodes, soit à utiliser des réacteurs à réduction indirecte.

Le principe de ces réacteurs est fondé sur le développement d'un couplage oxydo-réducteur entre un matériau métallique (billes d'acier en général) et Cr^{VI}. Il s'apparente aux procédés de cémentation chimique et le couplage s'écrit :

$$2CrO_4^{2-} + 16H^+ + 3Fe \rightarrow 3Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 8H_2O$$

La réaction est quantitative en présence d'un excès de réactif (billes d'acier), mais elle contribue à augmenter la teneur en métaux lourds dans les effluents et par conséquent le volume des boues dans la station d'épuration.

Une installation originale a été récemment implantée dans une société de la région de Besançon (spécialisée dans l'électrozingage) [32]. Il s'agit d'un réacteur à billes d'acier, maintenu sous une agitation induite à partir d'un champ électromagnétique pulsé (procédé Actimag).

Démétallisations

Le principe des réacteurs à cathode volumique a été étendu à la démétallisation des effluents (traitements de surface, photographie...).

Ceux-ci sont généralement optimisés et disposent d'une grande surface cathodique, ainsi que des éléments nécessaires pour augmenter la valeur moyenne des coefficients de transfert de masse sur la cathode.

C'est ainsi qu'ont été développés des réacteurs munis de séparateurs (généralement sélectifs) et de cathode diverses : en mousse métallique, pour traiter les rinçages après décapage du cuivre (procédé Rétec) [33] ; à grilles, pour le traitement des effluents de bains de fixation photographique [34] ; enfin, poreuse, percolante et pulsée (réacteur E3P), pour la plupart des effluents métallifères) [35].

2.2. Le recyclage des effluents par voie électrochimique

Lorsqu'on examine plus précisemment la structure technique d'une boucle de production industrielle, on constate souvent que les rejets s'accompagnent d'une autre autre forme de dégénérescence : la dilution progressive des effluents.

L'industrie des traitements de surface peut fournir de nombreux exemples dans ce domaine. En particulier dans les opérations de rinçage, placées entre deux séquences successives.

Si l'opération de base n'induit pas de rejets fatals, les bains de rinçages ne représentent en somme qu'une image diluée de l'effluent amont. Pour limiter les effluents de l'atelier, il suffit de concentrer l'effluent de rinçage, puis de le recycler. En revanche, si l'opération de base induit des déchets fatals, il faudra opérer en deux temps : séparer le déchet du reste de l'effluent, puis concentrer avant recyclage.

La séparation peut-être réalisée par des procédés de dialyse ou d'électrodialyse, dans lesquels des matériaux membranaires, les membranes échangeuses d'ions, jouent un rôle déterminant. Nous décrirons tout d'abord le matériau, avant d'en illustrer l'emploi à l'aide de quelques exemples d'applications industrielles.

2.2.1. Les membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont des matériaux organiques artificiels, qui se présentent sous la forme de feuilles souples et renforcées, de quelques dizièmes de millimètres d'épaisseur lorsqu'elles sont sèches. Le matériau proprement dit est généralement constitué d'une enduction de copolymère, peu ou pas réticulé et ionisable.

L'ionisation résulte d'une hydrolyse. Elle s'accompagne d'un gonflement qui confère au matériau des propriétés acides, lorsqu'on a affaire à des membranes échangeuses de cations (MEC), ou basiques, pour les membranes échangeuses d'anions (MEA). La nature chimique des sites ionisables (principalement aminés pour les MEA, sulfonés ou carboxylés pour les MEC) leur confère, d'autre part, des propriétés d'échangeurs "forts" ou "faibles" par rapport aux électrolytes avec lesquels ils seront mis en contact.

Les propriétés physico-chimiques des MEI sont mieux connues depuis les travaux de Grot (Du Pont de Nemours), à l'origine du développement spectaculaire des plus connues d'entre elles : les MEC "Nafion", formées à partir d'un squelette perfluorocarboné sur lequel sont greffées des fonctions sulfonées [36]. Leur homologue MEA n'est proposée que depuis peu de temps à l'échelle industrielle (Morgane). Il s'agit d'un polymère perfluoré, sur lequel on pratique un greffage par peroxydation radiochimique [37].

D'autres membranes sont utilisées dans l'industrie (Sélémion, Néospta, Ionac...). Leur comportement électrochimique, sans être identique aux précédentes, est (au moins) qualitativement comparable, tant sous champ électrique, que hors champ électrique imposé.

Sous champ électrique, le comportement d'une MEI s'apparente à celui d'une "diode à ions". La conduction est assurée par la migration sélective des contre-ions au sein du matériau (électrodialyse) et s'accompagne d'un mouvement d'eau associé (électroosmose), dont on attribue l'existence à la couronne de solvatation des contre-ions (anions pour les MEA, cations pour les MEC).

La migration s'effectue à travers le réseau d'eau d'hydratation des sites ionisables (eau de "gonflement"). Selon la nature du matériau, les sites pourraient se regrouper sous la forme de canaux cylindriques grossiers, dont la partie interne serait occupée par l'eau d'hydratation, ou bien adopter une structure globulaire (de type "micellaire inversée"), formée par un réseau de "clusters" hydratés et pontés par de fins canaux (également hydratés) [38].

A l'évidence, la sélectivité des MEI dépendrait ainsi du diamètre des canaux hydratés. Et l'on comprend que les membranes "clustérisées" soient en mesure de présenter une (bien) meilleure sélectivité que les autres.

Sous champ électrique imposé, la sélectivité se traduit en termes de "nombre de transport" apparent du contre-ion. Il s'agit d'une grandeur qui représente en somme le rendement de migration d'une espèce ionique donnée. Plus le nombre de transport des contre-ions est grand (voisin de l'unité), meilleure est la sélectivité de la membrane.

Hors champ électrique, le défaut de sélectivité s'accompagne d'une diffusion intempestive des électrolytes à travers le matériau (dialyse), éventuellement assortie à un mouvement d'eau qui résulte d'une compétition entre la diffusion du solvant pur (osmose) et l'hydratation des ions de dialyse.

Le phénomène, généralement considéré comme rédhibitoire, présente un intérêt particulier dans le cas des membranes échangeuses d'anions, placées au contact d'un mélange d'électrolytes forts. Si le mélange se compose d'un sel et d'un acide, certaines formes de MEA peuvent se révèler quasiment imperméables au sel, mais présenter en revanche une perméabilité importante à l'égard des acides (faibles ou forts). Le phénomène résulte d'une "fuite H^+", qui accompagne la diffusion de l'anion à travers l'édifice [39].

2.2.2. Exemples d'application

La sélectivité des membranes échangeuses d'ions est mise à profit dans les procédés d'électrodialyse. La "fuite H^+" des MEA l'est dans les procédés de séparation par dialyse acide.

Dialyse acide

C'est est un procédé de séparation sélective, qui s'accompagne de la dilution de l'acide que l'on cherche à récupérer. Pour recycler celui-ci, il est (souvent) nécessaire de le concentrer au préalable.

Le principe de la dialyse acide consiste à faire circuler l'effluent pollué dans l'un des deux compartiments d'une cellule élémentaire, munie d'une MEA comme séparateur. La cellule peut comporter plusieurs centaines de cellules élémentaires, assemblées dans des structures de type filtre-presse, horizontales ou verticales. La vitesse de traitement dépend de la nature des MEA, de la surface installée, ainsi que de la différence des concentrations de part et d'autre du séparateur. Typiquement, l'ordre de grandeur se situe aux alentours de 2 moles.h^{-1}/m^2 (cas des acides minéraux).

En France, les premières applications datent des années 78. Elles ont été mises en œuvre dans le cadre des activités du CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) et portent sur la récupération d'effluents à base d'acide nitrique [40].

D'autres applications sont maintenant développées à l'échelle industrielle : la récupération de l'acide sulfurique dans un mélange à base de sulfate de fer (industrie du pigment) ou bien de sulfate d'aluminium (électrolyte d'anodisation) ; la récupération des acides de décapage d'aciers inoxydables (acides nitrique et fluorhydrique) ; ou enfin, la récupération de la soude [41].

Électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de concentration d'effluents à caractère électrolytique. Son principe consiste à associer en alternance deux cellules élémentaires : une cellule de déminéralisation, dans laquelle circule l'effluent à traiter et une cellule de concentration, dans laquelle circule l'effluent traité.

Ces cellules, formées à partir d'un empilement alterné de MEA et de MEC, présentent une faible épaisseur (généralement inférieure au millimètre). Elles sont montées en série électrique, mais en parallèle hydraulique. Elles sont alimentées sous une tension continue (quelques centaines de volts), dont la valeur est

réglée en fonction de la densité de courant de travail admissible sur les membranes (le plus souvent inférieure à 1 A/dm^2). L'intensité totale débitée est rarement supérieure à 1 ampère.

Les applications les plus citées (qui sont aussi les plus anciennes) concernent le "dessalement" de l'eau mer (ou plutôt son adoucissement). En dépit d'une littérature abondante, consacrée pour l'essentiel à des études théoriques ou à des travaux de laboratoire, on s'aperçoit que, dans notre pays, il n'y a finalement pas beaucoup d'installations connues (ou tout au moins décrites), spécifiquement dédiées au traitement des effluents.

L'exemple classique est celui de chez Legrand, à Limoges. Il se rapporte à un effluent de rinçage alcalin (cyanuré), placé après argenture et traité par ED [42].

2.3. La régénération des effluents par voie électrochimique

Si le principe de la destruction d'un effluent est satisfaisant d'un point de vue environnemental, il se révèle en revanche aberrant en termes d'économie de matière et d'énergie. En effet, il faut non seulement restaurer le capital des matières premières détruites, mais également celui des réactifs.

C'est à ce titre que les techniques de l'électrochimie moderne présentent à nos yeux un intérêt évident. Bien souvent, l'eau et de l'énergie électrique suffisent pour régénérer un effluent chargé de déchets fatals. Selon les cas, on pourra procéder par électrolyse directe, ou bien par couplage EED (électrolyse-électrodialyse).

Électrolyse directe

Le cas le plus connu est celui de la régénération des liqueurs de décapage du cuivre.

L'opération de décapage se ramène à une réaction acide-base :

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow H_2O + CuSO_4$$

La régénération consiste à réaliser la réaction suivante :

$$CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu + H_2SO_4$$

résultat de la conjugaison entre

- la réduction cathodique : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
- et l'oxydation du solvant : $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2e^- + 2H^+$

Ce type de traitement est largement développé dans l'ensemble des secteurs de l'hydrométallurgie. On le met en œuvre dans des réacteurs simples (cuves parallélipipédiques, électrodes planes et parallèles). Le cuivre métallique est recyclé (son coût à la tonne dépasse celui de l'argent) ; le dépôt est fait sous rendement faradique unitaire tant que l'électrolyte est suffisamment concentré (typiquement 5 à 6 g/L en Cu^{2+}). L'énergie consommée est faible (< 10 kWh/kg Cu) et la vitesse de traitement élevée (environ 1 kg/h pour 1 000 A dépensés). L'intérêt du procédé réside dans l'exploitation simultanée du décapage et de la cellule de régénération. La méthode permet ainsi de maintenir le bain de décapage dans un état quasi stationnaire de composition. Pendant la production, son indice d'agressivité (IA = vitesse de décapage) peut demeurer sensiblement constant.

Procédés d'EED

Ils ont été introduits, en France, au milieu des années 70. Les premiers brevets sont d'origine américaine (Lancy) et datent de 1973 [43]. Le laboratoire d'électrochimie du CNAM a été précurseur en la matière [44, 45].

Les procédés d'EED sont séduisants dans leur principe. Théoriquement, ils permettent en effet d'associer les résultats du transfert irréversible des ions dans les MEI et les réactions aux électrodes. Les membranes peuvent ainsi jouer un double rôle : interdire le contact direct entre une électrode et un électrolyte électroactif (susceptible de se détruire); favoriser la récupération d'un effluent concentré. Trois exemples d'application seront successivement évoqués :

(i) Régénération de l'acide chlorhydrique dans les électrolytes de décapage des aciers doux

Le procédé porte le nom de "Séprac" (système d'épuration de l'acide chlorhydrique). Son principe consiste à associer deux MEI dans un même réacteur électrochimique. Une MEC, côté anodique et une MEA, côté cathodique. L'anolyte (entre anode inattaquable et MEA) est conditionné par de l'acide sulfurique ; les compartiments médian et cathodique le sont par la liqueur de décapage.

Sous champ électrique imposé, la composition de l'anolyte ne varie pas, car la vitesse d'acidification (consécutive à la réaction anodique de dégagement d'oxygène) équilibre la vitesse de désacidification (migration du proton dans la MEC). Le catholyte subit une déminéralisation progressive : d'une part, l'hydrogène se décharge seul dans un premier temps (désacidification jusqu'à pH voisin de 2), puis avec un dépôt de fer dans une deuxième temps ; d'autre part, les chlorures migrent à travers la MEA. Enfin, le compartiment médian s'enrichit constamment en HCl. Globalement, tout se passe comme si :

$$FeCl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + 1/2O_2 + Fe$$

Plusieurs cellules pilotes ont été installées (4 kA/cellule) ; leur rendement faradique de déferrage était de l'ordre de 35 à 40 % et l'énergie consommée, légèrement supérieure à 20 kWh/kg Fe extrait (composition type de bains : Fe=120 g/l, HCl=80 g/l).

Ces cellules ne tournent plus et le procédé est dans le domaine public. L'échec n'est pas d'origine technique ; ce qui a permis à l'auteur de vérifier le principe connu, selon lequel une idée n'est bonne que si elle ne vient ni trop tard... ni trop tôt.

(ii) Régénération d'un effluent de blanchiment

Contrairement au précédent, le procédé décrit par la suite est de taille réduite, mais concerne un produit à (très) haute valeur ajoutée (ferricyanure de potassium). D'autre part, il n'a jamais fait l'objet d'aucune publication (confidentialité décennale).

Le ferricyanure de potassium est utilisé dans l'industrie photographique, dans l'une des phases de traitement des pellicules cinématographiques. Mélangé à une une solution d'halogénure de potassium (KX), il sert d'agent de corrosion douce à certains grains d'argent métallique, noyés dans la gélatine. La réaction s'écrit :

$$Ag + X^- + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow AgX + Fe(CN)_6^{4-}$$

L'halogénure d'argent demeure dans la pellicule (il sera solubilisé ultérieurement), mais l'effluent s'enrichit en ferrocynure (diminution de la cinétique de blanchiment), c'est pourquoi l'exploitant a été amené à régénérer ce dernier par couplage EED.

La cellule est à deux compartiments, séparés par une MEC. Elle est équipée d'une anode inattaquable, maintenue sous faible densité de courant. Dans ces conditions, l'halogènure est électrochimiquement stable et le rendement faradique d'oxydation du ferrocyanure en ferrycyanure unitaire. Le potassium migre à travers la membrane; le catholyte s'enrichit en potasse (effluent "perdu").

Pour maintenir le bain de blanchiment dans un état stationnaire de composition, il suffit de le recharger en KX. L'opération se pratique avec une pompe doseuse, réglée sur la quantité d'électricité dépensée.

L'intensité débitée est de quelques ampères et la tension aux bornes, de l'ordre de 3 volts. Le rendement matière de la régénération est pratiquement unitaire (à condition de traiter simultanément les eaux de rinçage).

(iii) Régénération d'un effluent chromique

Le chromage électrolytique est largement employé dans l'industrie des traitements de surface. Le chrome est coûteux (12 kF/t de CrO_3) et réputé pour sa toxicité, c'est pourquoi, dès 1976, nous avons été amené à mettre au point un procédé de régénération du Cr^{VI} par EED, à partir d'un effluent de rinçage chromique.

Ce procédé a été testé pendant plusieurs mois sur un pilote industriel (site de la Polymécanique, une filiale de Motobécane). Globalement, il s'agissait d'introduire l'effluent de rinçage dans le catholyte d'une cellule à deux compartiments, séparés par une MEA. Sous l'effet conjugué du champ électrique et des réactions aux électrodes, on parvient à inhiber la réduction du chrome hexavalent (anionique), qui migre dans la MEA. Il s'accumule dans l'anolyte à l'état d'acide chromique, forme sous laquelle on pratique le chromage. Les rendements de migration sont de l'ordre de 40 % et l'énergie nécessaire, de l'ordre de 20 kWh/kg de CrO_3 récupéré.

L'intérêt économique du système est évident quand on compare les coûts de fonctionnement de la cellule avec ceux qui résultent de l'achat du produit de base (restauration des bains) et du traitement des effluents. Dans l'ensemble le procédé s'est révèlé efficace, sans pour autant prendre l'essor attendu.

3. Conclusions

L'objet de cet article était de montrer que l'électrochimie reste une discipline vivante et qu'elle s'intègre parfaitement dans le concept des "technologies propres".

Pour que l'effort d'intégration ait une chance de réussite, il est toutefois nécessaire que les électrochimistes fassent l'effort de "franchir le Rubicon" : analyser les problèmes sous leur vraie dimension industrielle et proposer des solutions qui soient adaptées à la préoccupation (et aux moyens) des exploitants.

Bibliographie

[1] J. Amblard ; G. Maurin ; R.Wiart, Electro-cristallisation ; aspects fondamentaux, *Techniques de l'Ingénieur ;* D-906.
[2] B. Nguyen ; E. Chainet, L'électrolyse en courant pulsé, *L'Actualité Chimique ;* 3e trim. 1990.
[3] Plating Chemicals for optimum brightness and leveling, Documentation technique (1990), Raschig AG (Ludwigshafen).
[4] Recueil des communications des journées du chrome dur, Collection de l'AFTS (Association Française des Traitements de surface ; 5, rue Le Bua 75020).
[5] J.C. Catonné ; C. Verrel, Peinture par électrophorèse : principe, perspectives, Journées d'études industrielles, Versailles, mai 1981, Comité Français d'Electrothermie.
[6] S.A. Watson ; L. Vintrou, L'électroformage : un outil de production, *Moules et modèles*, n° 40, 3e trim. 1974.
[7] Documentation technique (1990), Metclad ; Lannemezan.
[8] Documentation technique (1988), Syndicat de l'Emaillage, 16, av. Hoche, 75008 Paris.
[9] S. Chronberg, Les possibilités de l'électrophorèse pour le façonnage des produits céramiques, *Industrie céramique*, n° 718, juin 1978.
[10] H. Van der Poorten, Caractérisation de l'électrodéposition et des électro-dépôts de pâtes céramiques, *Silicates industriels*, n° 9, sept. 1981.
[11] A.E. de Barr ; D.A. Olivier, L'usinage électrochimique (traduit par J.Deilles), Eyrolles Ed., Paris 1971.
[12] W.J. Mc.G. Tegart, Polissage électrolytique et chimique des métaux (traduit par A. Robillard), Dunod Ed., Paris 1960.
[13] J.C. Catonné, Le polissage électrolytique des aciers inoxydables, Surmat 90 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
[14] J.P. Cizel, Traitement de surface par électropolissage à grande vitesse, Interfinish 88 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
[15] Auteurs collectifs, Manuel des traitements de surface à l'usage des bureaux d'études, Collection du CETIM (Centre d'études techniques des Industries Mécaniques), Senlis.
[16] C.Brault, Les anodisations des alliages d'aluminium, Colloque AITE 1983 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
[17] J. Bru, Anodisation dure, Colloque AITE 1983 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
[18] L. Lacourcelle, Dépôt chimiques, Manuel des Traitements de surface à l'usage des bureaux d'études, Collection du CETIM (Centre d'études techniques des Industries Mécaniques), Senlis.
[19] Documentation technique Actimag (1990), Extramet ; Annemasse.
[20] S. Alpérine ; P. Steinmetz, Dépôts chimiques et autocatalytiques des métaux. Traitements de surface et protection contre la corrosion. Ecole d'été, Aussois 1987, Les Ed. de Physique.
[21] Th.Guégen, Traitements de conversion, Traitements de surface et protection contre la corrosion, Ecole d'été, Aussois 1987, Les Ed. de Physique.
[22] Guide pratique de la protection cathodique, Collection du CEBELCOR (Centre Belge de la corrosion).
[23] J.P. Pernoud, La métallisation électrochimique sélective, Surmat 89 ; Recueil des conférences, Collection de l'AFTS.
[24] D. Prioux, Revêtements métalliques par voie électrolytique ; revêtements localisés au tampon, *Techniques de l'Ingénieur* ; M 1 592.
[25] J.P. Divin, Destruction électrolytique des cyanures et du chrome hexavalent, Mémoire d'ingénieur CNAM ; Paris 1971.
[26] R. Rouget, Traitements électrochimiques d'effluents industriels, Actes du colloque technologies propres ; CETIM Senlis (1981).
[27] Documentation technique (1989), Krebbs, Trappes.
[28] J.M. Fresnel ; M. Fresnel ; E. Dubois, Actes du colloque Mer et littoral; Biarritz 1987.
[29] T.Paul ; B. Serpaud ; C. Caullet, Traitement des eaux de piscine par un procédé électrochimique, Actes du colloque Electrochimie et environnement ; Gif-sur-Yvette 1991.
[30] Documentation technique DCAN-Toulon (1990), (direction des construction de l'arme navale).
[31] J.C. Catonné ; J. Royon, Electrolytic and Electrodialytic Association used as Regeneration Technic in Metal Finishing Industry, Actes du Xe Congrès de l'International Union of Metal Finishing ; Kyoto 1990.
[32] Documentation technique (1991), Société Rivex ; Ornans.
[33] Documentation technique (1991), F-Tec St. Genis-Pouilly.
[34] C.Molina ; G. Lacoste, *Informations Chimie*, 308, 1989.
[35] G.Valentin ; M. Giro ; J.P. Guerlet ; A. Stork, Un nouveau réacteur électrochimique pour la récupération de l'argent dans les bains de fixation photographique, Actes du colloque Electrochimie et environnement ; Gif-sur-Yvette 1991.
[36] W.G.F. Grot ; C.E. Munn ; P.N. Walmsley, Perfluorinated Ion Exchange Membrane (XR Membranes), *J. Electrochem. Soc.* ; 119 (1972), 1050.
[37] T. Cohen ; G. Catton, Nouvelles membranes échangeuses d'ions pour la récupération des acides et des métaux, Actes du colloque Traitement des effluents par les procédés à membranes. Montpellier, 1990.
[38] T.D. Gierke ; W.Y. Hsu, The Cluster Network Model of Ion Clustering in Perfluorinated Membranes, ACS. Symp. SEr. (1982), 180.
[39] J.C. Catonné, Thèse d'Etat, 1986.
[40] L. Barnier, Actes du colloque technologies propres ; CETIM Senlis (1981).
[41] B. Gillery, Application de la dialyse à la récupération et au recyclage des acides et des bases, Actes du colloque Traitement des effluents par les procédés à membranes. Montpellier, 1990.
[42] Actes du colloque technologies propres ; CETIM Senlis (1981).
[43] Brevet d'invention n° 73 02946.
[44] Brevet d'invention n° 74 18478.
[45] Brevet d'invention n° 75 29044.