AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole des Mines de Nancy
Laboratoire de Science et Génie des Surfaces
(Unité Mixte de Recherche CNRS-INPL 7570)

N° attribué par la bibliothèque

Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude des cinétiques de croissance des couches

Thèse

présentée devant
l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour obtenir le titre de

Docteur de l'INPL

Ecole doctorale Energie, Mécanique, MAtériaux
Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

soutenue par

Flore MECUSON JASPARD

le 9 décembre 2005 devant la commission d'examen

Composition du jury

Rapporteurs	Mr. Francis DALARD, Mr. Vincent PUECH,	Pr, LEPMI/ENSEEG Grenoble DR CNRS, LPGP, Université Paris-Sud
Examinateurs	Mr. Jean STEINMETZ, Mr. Alain VIOLA,	Pr., LCSM, Université H. Poincaré, Nancy I MESSIER-BUGATTI, Molsheim
Directeur de thèse Codirecteur de thèse	Mr. Gérard HENRION, Mr. Thierry CZERWIEC,	CR CNRS, LSGS, ENSMN-INPL, Nancy MC, LSGS, ENSMN-INPL, Nancy
Invités	Mr. Jacques BEAUVIR, Mme Laurence DUJARDIN,	CERATRONIC RECHERCHE, Lingolsheim MESSIER-BUGATTI, Molsheim

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration CIFRE entre la société Messier-Bugatti du groupe Safran et le laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy.

L'ensemble des travaux de thèse s'est déroulé à Molsheim sur le site de la Société Messier-Bugatti, au sein du laboratoire Matériaux et Procédés, sous la direction de Monsieur Alain Viola. Je le remercie de m'avoir permis de réaliser cette thèse en milieu industriel et de m'avoir intégrée à son équipe. J'ai beaucoup apprécié l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et son regard critique.

Je remercie Messieurs Henri Michel, directeur du LSGS et Jean-Philippe Bauer, son successeur, de m'avoir accueillie dans leur laboratoire. Les nombreuses discussions que nous avons eues avec Henri Michel sur mon sujet m'ont beaucoup apportées.

Je remercie vivement Monsieur Vincent Puech, Directeur de Recherche CNRS au laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, ainsi que Monsieur Francis Dalard, Professeur au laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces d'avoir donné de leur temps pour rapporter cette thèse.

Merci à Monsieur Jean Steinmetz, Professeur au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral et Directeur de l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, pour avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Gérard Henrion, Chargé de Recherche CNRS au LSGS et à Monsieur Thierry Czerwiec, Maître de Conférences au LSGS, pour leur encadrement. Je les remercie de m'avoir permis d'être autonome dans mon travail. Leurs compétences scientifiques et leur esprit d'analyse m'ont beaucoup apporté tout au long de ces 3 ans. J'ai particulièrement apprécié leur implication pendant la période de rédaction et les nombreuses discussions que nous avons eues ont été extrêmement enrichissantes. Qui aurait cru que je puisse être un jour incollable sur le corps noir ?

Merci également à Monsieur Thierry Belmonte, Chargé de Recherche CNRS au LSGS et Directeur de l'équipe ESPRITS, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour ses idées et ses conseils toujours très constructifs.

J'adresse ma plus vive gratitude à Madame Laurence Dujardin, Ingénieur de la société Messier-Bugatti, pour avoir assuré l'encadrement industriel de cette thèse. J'ai énormément apprécié ses compétences scientifiques, mais également ses qualités humaines, ses conseils et sa disponibilité tout au long de ces 3 années.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Jacques Beauvir, Directeur de la société Cératronic Recherche, pour m'avoir formée aux micro-arcs, mais aussi pour son aide dans la mise en place de l'installation et pour m'avoir manifesté sa confiance.

Pour nos nombreux échanges et discussions sur l'oxydation micro-arcs, parfois animés, je remercie Mesdames Elisabeth Bauer-Grosse, Professeur, et Teresa Toll-Duchanoy, Ingénieur de Recherche, ainsi qu'Eric Tillous, Doctorant.

Je souhaite remercier Monsieur Denis Ablitzer, Professeur au Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux et de Métallurgie de nous avoir prêté la caméra rapide ainsi que Hafid Elmir et Pierre Chapelle pour leur aide à son utilisation. Merci également à Yann Harmand sans qui l'exploitation des films enregistrés par caméra rapide aurait été bien laborieuse. Enfin, je remercie Pascal Keravec pour la carte d'acquisition courant/tension.

Merci aux équipes d'entretien et de maintenance de la société Messier-Bugatti pour leur aide à l'installation du dispositif. Je souhaite également remercier Marc Brand pour les nombreux litres de bain vidés dans les cuves de la chaîne.

Lors des mes visites au LSGS, j'ai beaucoup apprécié l'accueil et la sympathie des différents thésards, et plus particulièrement Eric, Natalia, Marjorie, Sandrine, Virginie, Aurore, Nicolas, Alain, Rodrigo, Cédric, Randolfo, David, Pascal…

Je remercie très chaleureusement l'équipe du laboratoire matériaux et procédés de la société Messier-Bugatti pour leur bonne humeur et leur sympathie : Marcelle, Daniel, Maude, Nicolas M., Eric, ainsi que ceux qui ne sont plus là : Damien, Nicolas B., Christian et Frédéric. Un clin d'œil tout particulier à ceux qui ont été mes collègues de bureau pour m'avoir supportée !! Je n'ai pas oublié Cécile et Myriam que je suis bien obligée de remercier à part des "collègues" étant donné notre complicité. Sans elles, ces 3 ans auraient été bien tristes et je n'aurais jamais été assez motivée pour aller nager mon kilomètre pendant la pause du déjeuner !

Ma scolarité et mes huit années d'études auraient été bien ennuyeuses sans les amis dont j'ai eu la chance de m'entourer. Je dois donc les associer à ce travail, en particulier Aurélie, Julien, Anne-Sophie et Roxane. Même si nous n'avons jamais mis les pieds dans la même école, un grand merci à Caroline, pour son amitié.

Je remercie très affectueusement toute ma famille, en particulier mes 2 grands frères et mes parents pour m'avoir toujours soutenue dans mes choix et pour m'avoir poussée sur le chemin de la curiosité. Enfin, merci de tout coeur à mon mari, Frédéric.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 7

1. INTRODUCTION 9

2. L'OXYDATION 10

2.1. Les étapes de l'oxydation 10
2.2. Les lois cinétiques d'oxydation 11
2.3. Régimes mixtes d'oxydation 14
2.4. Régimes complexes d'oxydation conduisant à la formation de couches multiples 15

3. L'ANODISATION CLASSIQUE 17

3.1. Principe du procédé 17
3.2. L'anodisation en milieu industriel 22

4. L'OXYDATION PAR PLASMA ELECTROLYTIQUE 24

4.1. Historique 25
4.2. Généralités 26
4.3. Caractéristiques des couches d'oxydes 31
4.4. Les différents modèles de formation des couches proposés dans la littérature 34
4.5. Cinétiques de croissance des couches 37
4.6. Etude des décharges 40

5. CONCLUSION 44

CHAPITRE II : CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES 47

1. INTRODUCTION 49

2. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL 49

2.1. Générateur de courant 49
2.2. Cuve de traitement 55
2.3. Matériaux étudiés 56
2.4. Système de régulation de température 57
2.5. Equipement de caractérisation optique 58

3. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS APRES TRAITEMENT 60

3.1. Observations microscopiques 60
3.2. Résistance à la corrosion 61

4. CONCLUSION 62

CHAPITRE III : PREMIERE APPROCHE DU PROCEDE 63

1. INTRODUCTION 65

2. CARACTERISATION OPTIQUE DES DECHARGES 65

2.1. Espèces présentes dans les décharges ; caractérisation par spectroscopie d'émission optique 65
2.2. Evolution des décharges au cours du traitement 70

3. SEQUENÇAGE 79

3.1. Définitions 79
3.2. Traitements réalisés en 4 séquences 80
3.3. Traitements réalisés en une seule séquence 85
3.4. Choix des paramètres pour la suite de l'étude 87

4. CONCLUSION 87

CHAPITRE IV : CINETIQUES ET MECANISMES DE FORMATION DES COUCHES D'OXYDE D'ALUMINIUM 89

1. INTRODUCTION 91

2. CINETIQUES DE CROISSANCE DES COUCHES D'OXYDE D'ALUMINIUM ASSOCIEES AU TRAITEMENT AVEC ARCS 92

2.1. Conditions opératoires du traitement avec arcs 92
2.2. Caractérisation optique des décharges pendant un traitement avec arcs 92
2.3. Caractéristiques des couches d'oxyde en fonction de la durée de traitement avec arcs 94
2.4. Cinétiques de croissance des couches d'oxyde associées au traitement avec arcs 98
2.5. Propriétés de résistance à la corrosion des substrats oxydés 101
2.6. Evolutions temporelles de la tension et du courant pendant le traitement avec arcs 102
2.7. Bilan des résultats expérimentaux – cas de traitements avec arcs 105

3. CINETIQUES DE CROISSANCE DES COUCHES D'OXYDE ASSOCIEES AU TRAITEMENT SANS ARC (AVEC AUTOREGULATION) 106

3.1. Conditions opératoires du traitement sans arc 106
3.2. Caractérisation optique des décharges pendant un traitement sans arc 106
3.3. Caractéristiques des couches d'oxyde en fonction de la durée de traitement sans arc 108
3.4. Cinétiques de croissance des couches d'oxyde associées au traitement sans arc 113
3.5. Propriétés de résistance à la corrosion des substrats oxydés 117
3.6. Evolution temporelle de la tension et du courant pendant le traitement sans arc 117
3.7. Bilan des résultats expérimentaux – cas de traitements sans arc 121

4. ETUDE PARAMETRIQUE DU DOMAINE OPERATOIRE PERMETTANT L'ETABLISSEMENT DE LA PHASE D'AUTOREGULATION 122

4.1. Influence de la densité de courant anodique sur les traitements sans arc 122
4.2. Influence de la proportion des courants anodiques et cathodiques sur les traitements sans arc 126

5. INTERPRETATION DES RESULTATS 132

5.1. Mécanisme de croissance pendant le traitement avec arcs 132
5.2. Mécanismes de croissance pendant le traitement sans arc 137
5.3. Phénoménologie des décharges pendant les différents types de traitement 141
5.4. Tentative d'une modélisation électrique du système 142

6. CONCLUSION 145

CHAPITRE V : CONSIDERATIONS INDUSTRIELLES 147

1. INTRODUCTION 149

2. INFLUENCE DES PARAMETRES ELECTRIQUES 149

2.1. Influence du courant anodique 149
2.2. Influence de la fréquence 152

3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ELECTROLYTE 155

4. VIEILLISSEMENT DE L'ELECTROLYTE 160

4.1. Spectroscopie optique d'émission 161
4.2. Evolution de l'aspect de la surface des éprouvettes 163
4.3. Evolution de l'épaisseur en fonction du vieillissement 163
4.4. Influence du vieillissement sur les caractéristiques des couches 164
4.5. Analyse de l'électrolyte 167
4.6. Synthèse des résultats de l'étude sur le vieillissement du bain 168

5. CONCLUSION 168

CONCLUSION GENERALE 171

ANNEXE A : NOMENCLATURE DES ETATS MOLECULAIRES 177

1. RAPPELS DE PHYSIQUE ATOMIQUE 179

2. RAPPELS DE PHYSIQUE MOLECULAIRE 180

2.1. Les états électroniques 180
2.2. Les états vibrationnels 181
2.3. Les états rotationnels 182

ANNEXE B : DESCRIPTION DES DIFFERENTES SOUS-COUCHES OBSERVEES..185

1. **COUCHE EN PLAQUES 187**
2. **COUCHE DENSE 188**
3. **COUCHE POREUSE 189**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 191

INTRODUCTION GENERALE

Pour les entreprises aéronautiques, l'allégement des équipements constitue un enjeu permanent et essentiel pour rester compétitif dans un domaine en perpétuelle évolution. Dans ce contexte, l'aluminium est un matériau bien approprié et très utilisé du fait de sa faible densité. En revanche, ses propriétés mécaniques sont médiocres, mais ce handicap peut être compensé en incorporant des éléments d'alliages dans la matrice (cuivre, zinc, silicium, ...).

L'aluminium non allié présente une excellente résistance à la corrosion grâce au film superficiel d'oxyde passif (1-3 nm) dont il se couvre naturellement dès qu'il est en présence d'oxygène. Toutefois, l'incorporation d'éléments d'alliages le sensibilise fortement à la corrosion localisée. En effet, le film protecteur d'oxyde naturel devient hétérogène et peut contenir des défauts liés à la présence de composés intermétalliques dans le matériau allié. Ces particules ont généralement un comportement électrochimique différent de la matrice d'aluminium ce qui engendre le mécanisme de corrosion.

En conséquence, des traitements de surface sont souvent nécessaires pour étendre les domaines d'applications des alliages d'aluminium. En effet, selon les traitements mis en oeuvre, il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques de surface, la résistance à l'usure et/ou la tenue à la corrosion.

Dans l'industrie, notamment aéronautique, les traitements électrolytiques sont très souvent utilisés (dépôts chimiques et électrochimiques, conversion chimique) ; en particulier l'oxydation anodique (dénommée également anodisation) permet d'améliorer les propriétés mécaniques des surfaces, la résistance à l'abrasion et à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages. En fonction des propriétés attendues, l'anodisation peut nécessiter des étapes supplémentaires de colmatage et/ou de peinture. Cependant, les techniques d'anodisation conventionnelles atteignent actuellement certaines limites techniques et environnementales. En particulier, les électrolytes utilisés pour les étapes d'anodisation et de colmatage contiennent souvent du chrome hexavalent, élément nocif dont l'utilisation sera bientôt interdite. Il est donc nécessaire de développer d'autres technologies de traitement afin de s'affranchir de ces limitations.

Si les traitements en phase vapeur (dépôt physique en phase vapeur, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) offrent de vastes potentialités de modification des propriétés de surface et permettent d'élargir les gammes de couches superficielles réalisables par rapport

à celles obtenues par voie électrolytique, ces procédés posent encore un certain nombre de difficultés de développement à grande échelle en milieu industriel, notamment dans le domaine aéronautique. En particulier, la nécessité de travailler en atmosphère contrôlée sous pression réduite impose des réacteurs de grand volume (plusieurs m^3) et donc des systèmes de pompages adaptés. Par ailleurs, lors du traitement d'un grand nombre de pièces dans ces réacteurs, l'homogénéité des couches peut s'avérer être un problème difficile à résoudre. Il résulte de ces difficultés un surcoût imposé par ce type de traitement, aspect qui doit être mis en parallèle avec la juste valeur ajoutée du produit.

Pour répondre aux besoins industriels en matière de traitement de surface de l'aluminium et de ses alliages, l'oxydation par plasma électrolytique (PEO[1]) est un procédé novateur et prometteur qui, outre le fait d'être un procédé propre, permet d'élaborer, rapidement et en une seul étape, des couches d'oxyde d'aluminium épaisses et aux propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion offrant un large éventail de potentialités d'applications.

Si l'étude et la caractérisation des propriétés des couches d'oxyde d'aluminium réalisées en plasma électrolytique ont fait l'objet de nombreux travaux publiés dans la littérature scientifique, peu de recherches abordent l'étude du procédé ou proposent des mécanismes de formation des micro-décharges et de croissance des couches. Ainsi, il est maintenant bien admis que les couches élaborées par ce procédé ont une dureté plus élevée et présentent des propriétés tribologiques supérieures à celles formées par anodisation conventionnelle. Néanmoins, des corrélations entre les paramètres de traitement et les caractéristiques des couches d'oxyde d'aluminium restent à établir.

Pour cela, il est nécessaire d'entreprendre des études du procédé PEO visant à :

- une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'oxydation par plasma électrolytique,
- la détermination des cinétiques de croissance en fonction des paramètres de traitement.

De même, un autre enjeu, plus orienté vers le secteur aval, consiste à déterminer les paramètres les plus influents sur le procédé et les caractéristiques de couches qu'il permet de réaliser. En d'autres termes, il s'agit d'établir les conditions de traitement optimales selon les applications envisagées, c'est-à-dire selon les propriétés et caractéristiques des couches désirées.

[1] PEO = Plasma Electrolytic Oxydation. Cette abréviation étant communément utilisée au sein de la communauté scientifique, nous avons choisi de l'utiliser dans sa version d'origine.

Cependant, compte tenu du nombre important de paramètres pouvant avoir une influence sur le procédé, ainsi que de la complexité et de la diversité des phénomènes mis en jeu, notre ambition n'est pas de réaliser une étude exhaustive de ce procédé, mais bien de fournir des éléments de réponse à un certain nombre des problématiques liées à l'oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques en plasma électrolytique.

Ainsi, afin de situer clairement le contexte et les motivations de notre étude, nous présenterons dans un premier chapitre une étude bibliographique. Celle-ci débutera par une description des notions élémentaires des mécanismes de l'oxydation. Nous avons choisi de rappeler ensuite les principes de fonctionnement des procédés d'anodisation conventionnelle afin de bien cerner les différences avec l'oxydation par plasma électrolytique. L'historique, le principe et les avantages du procédé PEO seront ensuite exposés puis nous nous attacherons à faire un bilan des principaux mécanismes de formation des couches et des cinétiques de croissance décrits dans la littérature scientifique.

La description du dispositif expérimental dont la mise en place a constitué une part importante de notre travail, fera l'objet du second chapitre. Nous décrirons en particulier les différentes techniques de caractérisation du procédé utilisées et les protocoles et moyens d'analyse des échantillons traités.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les études préliminaires réalisées lors de la prise en main du procédé. Nous exposerons notamment les résultats de caractérisation des décharges par spectroscopie d'émission optique et par l'utilisation de moyens vidéo à haute vitesse d'acquisition. Nous décrirons ensuite la démarche qui nous a conduit à choisir les paramètres de traitement étudiés dans la suite de notre travail, à partir des conditions opératoires proposées par le concepteur du générateur. En effet, ces conditions de traitement étant définies pour des applications industrielles bien précises, elles n'étaient pas forcément adaptées à une étude du procédé telle que celle que nous souhaitions mener. Cependant, ces paramètres "constructeur" ont servi de point de départ à nos investigations.

Les principaux résultats de nos travaux seront présentés dans le quatrième chapitre. Nous relaterons les résultats expérimentaux obtenus dans deux conditions de traitement bien particulières, issues des études préliminaires, afin de les comparer ensuite au cours de la discussion. Ceci nous amènera à proposer des mécanismes de croissance des couches d'oxyde d'aluminium par plasma électrolytique. Nous tenterons également de définir les paramètres nécessaires à la formation de couches homogènes en épaisseur puisque, comme nous le verrons, certaines conditions de traitement mènent à l'élaboration de couches d'oxyde d'épaisseur hétérogène, voire non couvrantes.

L'aspect orienté plus spécifiquement vers les applications industrielles dans le domaine aéronautique sera, quant à lui, abordé dans le dernier chapitre. Il s'agira alors de déterminer les paramètres de traitement les plus influents sur les caractéristiques des couches. Ainsi, ce chapitre constituera une étude paramétrique en vue d'une optimisation du procédé d'oxydation par plasma électrolytique le but étant d'être capable, à terme, de réaliser des couches d'oxyde d'aluminium répondant aux attentes industrielles.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. INTRODUCTION

L'amélioration des propriétés de surface des alliages d'aluminium constitue l'une des préoccupations récurrentes des industries aéronautiques et automobiles. Pour satisfaire ce besoin, le procédé d'anodisation est largement utilisé dans ces industries et permet d'obtenir de bons résultats pour la plupart des applications visées. Mais les législations de plus en plus sévères concernant certains produits polluants ont conduit ces industriels à s'intéresser à d'autres traitements de surface, s'ouvrant aussi la possibilité d'élargir les gammes de propriétés obtenues. L'oxydation par plasma électrolytique ou oxydation micro-arcs est un procédé dont le principe est basé sur celui de l'anodisation. Les pièces sont traitées à pression atmosphérique dans des électrolytes alcalins faiblement concentrés. L'originalité du procédé réside dans le claquage du diélectrique en formation qui se traduit par l'apparition de décharges à la surface de la pièce traitée. Ce phénomène permet de former des couches d'oxydes plus épaisses, aux propriétés mécaniques plus intéressantes que les couches d'oxyde anodiques. Bien qu'apparu dans les années 70, ce procédé reste peu connu et nécessite des études approfondies afin de mieux comprendre les mécanismes qui conduisent à l'obtention des couches d'alumine épaisses et de bonne qualité d'une part, et d'envisager son optimisation d'autre part.

Dans ce chapitre, nous commencerons par donner quelques éléments concernant l'oxydation et les lois cinétiques correspondantes. Nous rappellerons ensuite les différents principes de l'anodisation et du colmatage, et nous présenterons les procédés industriels couramment utilisés pour le traitement de pièces en alliage d'aluminium. Il ne s'agit pas ici d'entrer dans les détails de l'anodisation, mais de présenter succinctement les différents procédés utilisés actuellement. Nous verrons notamment quelles sont les faiblesses de l'anodisation et pourquoi il est nécessaire de trouver des solutions alternatives de traitement des surfaces de l'aluminium et de ses alliages. Dans un troisième temps, nous nous appliquerons à dresser l'état de l'art en matière d'oxydation par plasma électrolytique (PEO pour plasma electrolytic oxidation). Nous décrirons le principe du procédé PEO et passerons en revue les paramètres les plus importants du procédé. Nous nous attacherons ensuite plus particulièrement à présenter les caractéristiques des couches d'oxyde et à exposer les mécanismes d'oxydation et de claquage à partir des travaux publiés dans la littérature scientifique.

2. L'OXYDATION

Dans ce paragraphe, nous donnerons quelques notions très élémentaires sur l'oxydation, encore appelée corrosion sèche. La corrosion d'un métal par un gaz constitue un cas particulier de réaction hétérogène. Une importante littérature est consacrée à l'oxydation [add, ant, atk, bar, lan, sar]. Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique se déroulant en milieu liquide, on pourrait penser a priori que les mécanismes sont similaires à ceux observés dans le cas de l'anodisation conventionnelle. Si nous avons pris le parti de décrire les mécanismes de l'oxydation sèche, c'est parce qu'il n'est pas impossible que sous l'effet des décharges, l'oxydation par plasma électrolytique se déroule, partiellement au moins, en phase gazeuse.

2.1. Les étapes de l'oxydation

Le processus d'oxydation d'une surface métallique est divisé en 3 étapes [lan] : une période d'incubation pendant laquelle se forme un film primaire très mince [add], suivie des processus de germination puis de croissance.

L'étape d'incubation correspond en fait à l'**adsorption chimique** des molécules d'oxygène à la surface du substrat. Cette adsorption chimique est dissociative, c'est à dire qu'une molécule O_2 se dissocie en 2 atomes d'oxygène chimisorbés [lan].

Les atomes d'oxygène adsorbés possèdent une forte affinité pour les électrons de valence du métal et forment des liaisons partiellement ioniques avec celui-ci. Ils acquièrent ainsi une charge négative et se repoussent mutuellement. Le système peut alors atteindre une configuration énergétique plus favorable si certains atomes d'oxygène échangent leur place avec des atomes métalliques superficiels. Ce phénomène conduit à la formation d'un germe d'oxyde sur une seule couche moléculaire [lan]. Cette deuxième étape du processus d'oxydation est appelée **germination** (ou nucléation) [riv]. La croissance latérale des germes puis leur coalescence aboutit à la formation d'une couche d'oxyde couvrante [add, lan] de faible épaisseur (quelques nm).

La troisième étape consiste en la **croissance** uniforme, en épaisseur, de la couche d'oxyde sur l'ensemble de la surface [add]. La vitesse de croissance de l'oxyde dicte la cinétique de réaction [lan]. Les lois cinétiques d'oxydation ont été largement étudiées dans la littérature. Nous présenterons ici uniquement celles qui pourront contribuer à une meilleure compréhension de nos résultats présentés dans la suite de l'étude. Les deux premières étapes ne sont observables que pour des doses d'oxygène très faibles.

2.2. Les lois cinétiques d'oxydation

Les processus de **croissance** dépendent fortement de la **température** d'oxydation. Les principales cinétiques d'oxydation observées en fonction de la température et du temps sont regroupées sur la figure I.1.

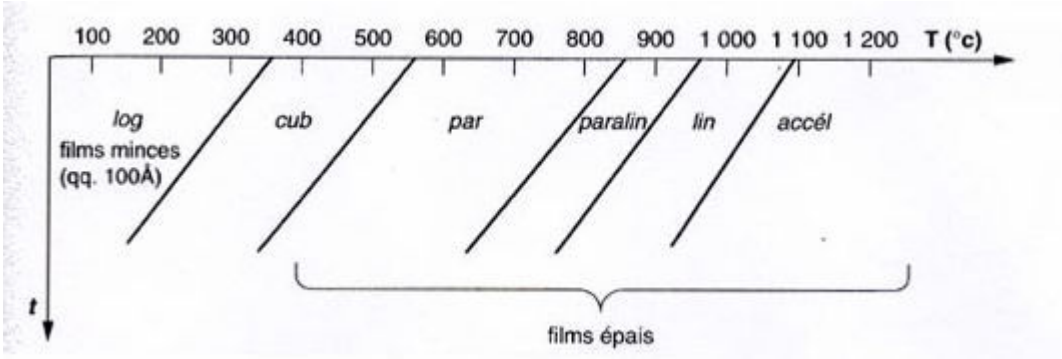


Figure I.1 : Lois cinétiques observées pour un métal donné, en fonction de la température et du temps (log = logarithmique, cub = cubique, par = parabolique, paralin = parabolique/linéaire, lin = linéaire, accel = oxydation accélérée)[sar]

2.2.1. Processus à basse température

A basse température (T < 300°C), on formera une couche compacte ne dépassant guère 2 à 3 nm [lan]. A l'interface oxyde-gaz, l'oxygène se réduit en O^{2-} en acceptant 2 électrons. A l'interface métal/oxyde, les atomes métalliques s'oxydent en cations M^{n+} et libèrent n électrons. Ces électrons doivent donc traverser l'oxyde pour réagir avec l'oxygène. Parallèlement, les cations M^{n+} se déplacent vers l'extérieur du film, tandis que les anions O^{2-} migrent vers l'intérieur (figure I.2). A basse température, le transport par diffusion est négligeable [lan] car le coefficient de diffusion est très faible. Les ions se déplacent alors essentiellement par migration, en raison du fort champ électrique qui règne dans le film d'oxyde (conduction ionique à champ élevé). Ce champ, qui atteint couramment 10^6 à 10^7 V/cm résulte de la séparation des charges induite par l'oxygène chimisorbé. La cinétique obéit alors à une loi logarithmique ou logarithmique inverse [bar, lan, sar]. Nous ne nous intéresserons pas à ce type de cinétiques étant donné les températures élevées atteintes sous l'effet des décharges pendant une oxydation par plasma électrolytique.

2.2.2. Processus à température élevée

A température élevée, on pourra obtenir des couches de forte épaisseur (> 1 µm [bar, atk]). Leur croissance sera contrôlée partiellement ou entièrement par la diffusion (T > 300°C) [lan]. En effet, lorsque la couche d'oxyde devient couvrante, elle constitue une barrière physique qui isole l'oxygène gazeux du métal [ant]. La croissance ne peut se poursuivre que par la diffusion à l'état solide des atomes ou des ions et au transport des électrons à travers la couche d'oxyde (figure I.2) [atk]. En revanche, si l'oxyde contient des pores ou des fissures, les molécules de

gaz pourront pénétrer directement jusqu'au métal pour l'oxyder [atk, lan] ; dans ce cas, la croissance ne sera pas contrôlée par la diffusion à l'état solide. Selon que l'on observe le mécanisme de diffusion ou non, la vitesse et la cinétique de réaction seront différentes.

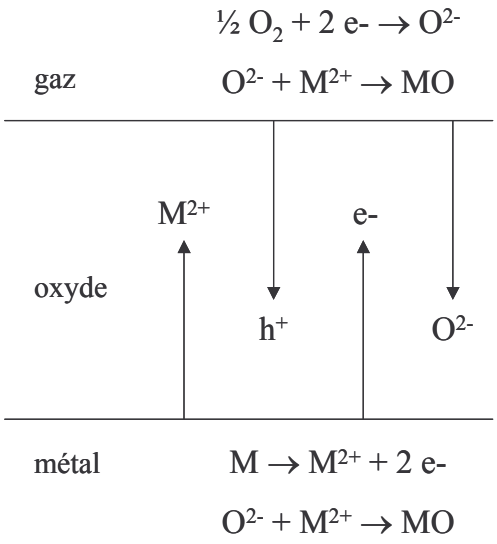


Figure I.2 : Diffusion/transport des espèces à travers la couche d'oxyde et réactions d'oxydation induites [atk]

- Lorsque la vitesse d'oxydation est constante, on parle de cinétique **linéaire** :

$$e = k_l \times t \qquad (I.1)$$

avec e l'épaisseur, t le temps et k_l la constante linéaire. Ce cas apparaît si les couches d'oxyde formées sont poreuses ou fissurées, discontinues ou non adhérentes [lan]. Le processus de croissance est alors un processus interfacial (réaction à l'interface métal/oxyde) [lai, sar].

- Lorsque le transport des espèces ioniques à travers la couche d'oxyde compacte en formation limite la vitesse de réaction, la cinétique d'oxydation obéit à une **loi parabolique** [lan, sar] :

$$e^2 = k_p \times t \qquad (I.2)$$

avec e l'épaisseur, t le temps et k_p la constante parabolique. La vitesse de croissance est alors limitée par la diffusion des réactifs à travers la couche compacte formée [lai]. Deux mécanismes peuvent jouer simultanément : la diffusion des cations métalliques à travers la couche et leur oxydation à la surface d'une part et la diffusion des anions qui vont oxyder le métal à l'interface métal/oxyde d'autre part [add]. Généralement, l'un de ces deux mécanismes prédomine sur l'autre. D'après Barbouth, les oxydes du type Al_2O_3 qui ont des variations de composition extrêmement faibles ou nulles aux températures

élevées, sont rigoureusement imperméables aux ions Al^{3+} [bar]. Il semble donc que la diffusion des anions prédomine dans ce cas.

2.2.3. Mécanisme principal du processus d'oxydation : la diffusion à l'état solide

Comme nous l'avons vu précédemment, à partir du moment où la couche d'oxyde est couvrante, sa croissance est contrôlée partiellement ou entièrement par la diffusion [lan].

2.2.3.1. Moteurs de la diffusion

La cinétique parabolique peut s'expliquer par le fait que le gradient de force motrice, qui contrôle le processus de transport, diminue à mesure que l'épaisseur de la couche augmente :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{2e} \tag{I.3}$$

avec e l'épaisseur, t le temps et k_p la constante parabolique.

Un gradient de concentration dans le solide, ou plus généralement un gradient de potentiel chimique, constitue la force thermodynamique qui provoque la diffusion [atk, add]. D'autres forces, telles qu'un champ électrique ou des gradients de températures ou de contraintes peuvent également modifier le transport [ber]. Rappelons que le gradient de potentiel électrique ne joue un rôle prépondérant que pour les couches de faible épaisseur, de l'ordre de quelques nm (le champ est inversement proportionnel à l'épaisseur). La température influe sur les constantes cinétiques, généralement selon une loi de type Arrhénius [bar], si bien que la croissance sera d'autant plus rapide que la température sera élevée.

2.2.3.2. Mécanismes de diffusion

La diffusion peut se faire en volume (défauts ponctuels) ou le long de défauts linéaires et de défauts plans. Aucun transport de matière ne serait possible dans un cristal parfait, c'est-à-dire dépourvu de défauts.

Les phénomènes de diffusion **en volume** dépendent, dans les oxydes, de la présence de **défauts ponctuels : interstitiels et lacunes** [lan]. En général, en présence de défauts interstitiels, les ions diffusent par sauts d'une position d'équilibre interstitiel à une autre ou par sauts d'un site interstitiel à une site voisin normal (l'ion se trouvant sur le site normal étant alors déplacé vers un site interstitiel voisin). En présence de lacunes, il y a permutation entre ions et lacunes voisines (migration des lacunes) [bar, add].

Les **défauts linéaires** et les **défauts plans** (dislocations, joints de grains, joints d'interface, surfaces internes et externes) [atk, kof] constituent des zones de désordre matriciel facilitant la diffusion [kof]. Parmi ces défauts, les plus importants sont les dislocations et les joints de grains. En particulier, la diffusion le long des joints de grains (et des dislocations) a une énergie d'activation plus faible que la diffusion en volume, si bien qu'elle devient d'autant plus importante que la température est basse [kof]. En pratique, son influence est significative pour des températures inférieures ou égales à $T_f/2$ où T_f est la température de fusion de l'oxyde [lan, ber].

2.3. Régimes mixtes d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation décrites précédemment ne sont pas forcément uniques, et l'on peut observer une combinaison de lois cinétiques simples. Cela peut signifier soit que l'oxydation implique deux mécanismes parallèles, l'un prédominant pendant les premiers stades et l'autre après une longue durée d'oxydation, soit que la nature ou la morphologie de la couche d'oxyde évolue en cours d'oxydation. [add, bar, riv].

Un cas très souvent observé de ces régimes mixtes de diffusion, pour lequel une loi linéaire est suivie d'une loi parabolique, a été étudié par Deal et Grove (figure I.2) [dea, sar]. Cette cinétique est observée lors de l'oxydation du silicium, mais le modèle proposé par Deal et Grove est, en réalité, plus général et s'applique à de nombreux métaux et alliages. Cette cinétique linéaire-parabolique s'explique simplement de la façon suivante. Lorsque plusieurs processus ont lieu en série, le mécanisme le plus lent contrôle la vitesse d'oxydation. Dans le cas présenté ici, les processus successifs sont l'adsorption, la diffusion, et l'oxydation à l'interface métal/oxyde. Lorsque la couche est suffisamment mince, le processus de diffusion est rapide, et l'oxydation du substrat constitue le mécanisme limitant, d'où la cinétique linéaire. Au-delà d'une épaisseur critique, la diffusion devient le processus limitant et la cinétique suit une loi parabolique (figure I.3). La vitesse d'oxydation peut alors être définie selon [sar] :

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k'_l} + \frac{2e}{k'_p}} \qquad (I.4)$$

soit, après intégration :

$$\frac{e^2}{k'_p} + \frac{e}{k'_l} \approx t \qquad (I.5)$$

avec e l'épaisseur, t le temps, k'_p la constante parabolique et k'_l la constante linéaire.

Il existe une multitude d'autres cinétiques mixtes, mais nous avons choisi de ne présenter que celle de Deal et Grove, qui nous permettra d'expliquer certains mécanismes d'oxydation

par plasma électrolytique dans la suite de cette étude. Le lecteur pourra se référer à l'ouvrage écrit par Sarrazin et al. [sar] qui synthétise un grand nombre de cinétiques observées dans la littérature.

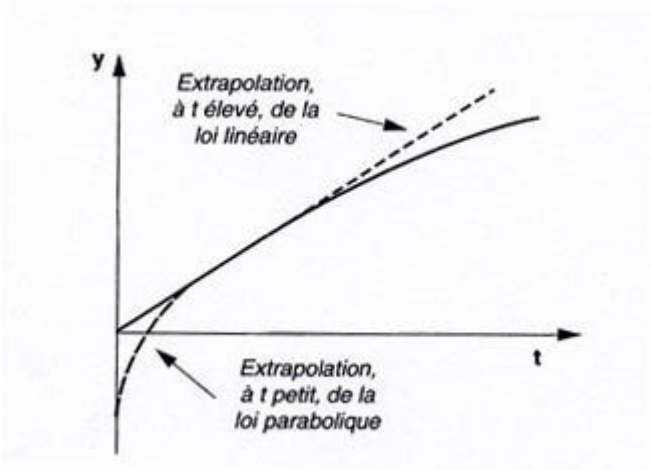


Figure I.3 : Représentation de la loi cinétique stationnaire linéaire-parabolique [sar]

2.4. Régimes complexes d'oxydation conduisant à la formation de couches multiples

La présence de couches multiples est couramment observée à la surface d'un métal. La couche peut ainsi se subdiviser en plusieurs sous-couches, comme on peut le voir sur la figure I.4. Avec de telles configurations, les processus d'oxydation en séries ont lieu et c'est le processus le plus lent qui contrôle l'oxydation, comme nous l'avons expliqué précédemment. La formation de telles couches pourra donner lieu à une modification de la cinétique d'oxydation en cours de traitement. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que la structure des couches d'anodisation poreuse rappelle l'ensemble couche compacte/couche poreuse proposé sur la figure I.4.

Un type de couches multiples telles que celles présentées sur la figure I.4 sera également obtenu suite à une cinétique d'oxydation connue sous le nom de "breakaway" ou oxydation accélérée, dans laquelle on observe une loi parabolique puis une loi linéaire ; le changement de cinétique étant caractérisé par une accélération de la croissance (figure I.5). Dans ce cas, une couche compacte est d'abord formée par diffusion. Cette couche présente une épaisseur critique au delà de laquelle elle se fissure, par exemple en raison de contraintes mécaniques importantes, et n'est plus protectrice [sar]. Le processus de pénétration de l'oxygène à travers la couche d'oxyde est alors très rapide et le processus limitant devient la réaction d'oxydation à l'interface métallique, d'où la cinétique linéaire.

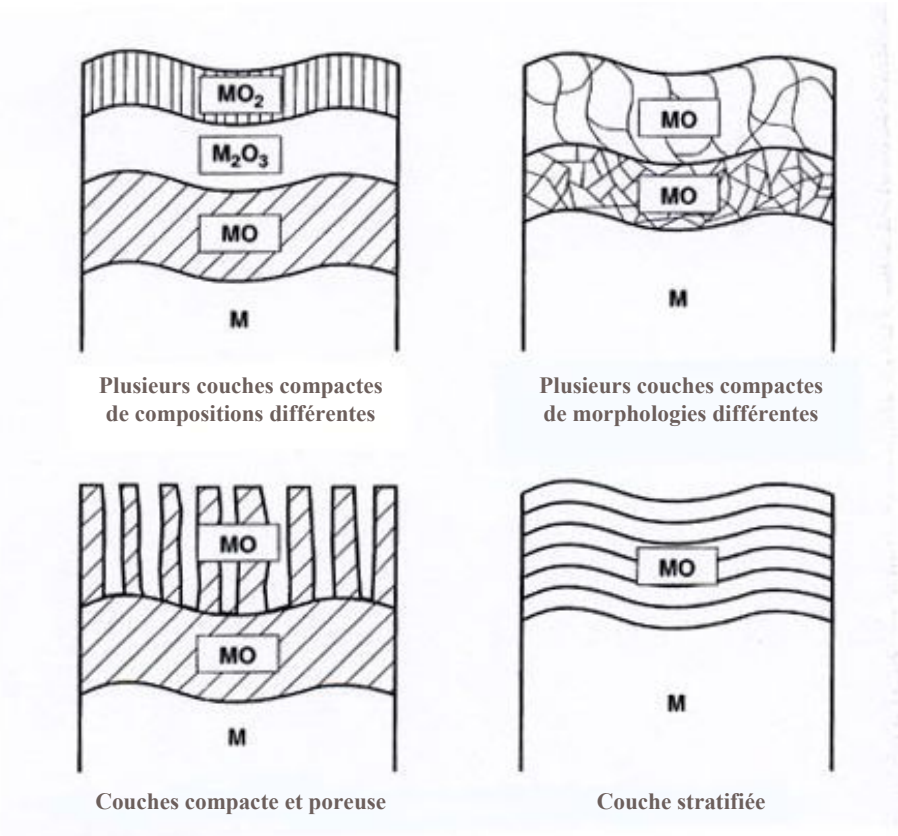


Figure I.4 : Les différentes situations de formation de plusieurs couches d'oxydes par oxydation [sar]

Il est également possible d'observer des cinétiques paraboliques en cascade lorsque la couche redevient compacte avant d'être à nouveau fissurée sous l'effet des contraintes au delà d'une épaisseur critique. Dans ce cas, on obtiendra une couche stratifiée.

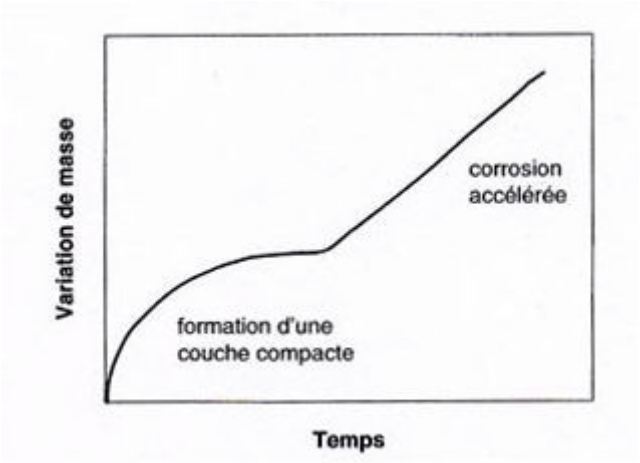


Figure I.5 : Représentation schématique d'un processus d'oxydation accélérée

3. L'ANODISATION CLASSIQUE

En 1857, Buff découvre que lorsque de l'aluminium est placé à l'anode d'une cellule d'électrolyse, un film d'oxyde protecteur se forme à sa surface [saf]. Depuis, le procédé d'anodisation a donné lieu à de nombreuses études et s'est fortement développé, permettant de former des couches protectrices à la surface de certains matériaux oxydables tels que l'aluminium et le titane et offrant une large gamme d'épaisseur et de propriétés.

3.1. Principe du procédé

Le principe de "l'oxydation anodique", communément appelée "anodisation" est basé sur celui de l'électrolyse de l'eau [saf]. L'échantillon à traiter est placé à l'anode d'une cellule d'électrolyse contenant un acide dilué. Lorsqu'on impose une différence de potentiel entre les 2 électrodes, les anions migrent vers l'anode (+) où ils perdent un ou plusieurs électrons et les cations se dirigent vers la cathode. Ainsi, on observe un dégagement d'hydrogène à la cathode. Par contre, à l'anode, on n'observe pratiquement aucun dégagement d'oxygène ; l'oxygène formé sur cette électrode est utilisé pour l'oxyder (figure I.6).

Lorsque l'on impose une différence de potentiel entre les électrodes, diverses réactions électrochimiques se produisent aboutissant à la formation d'oxyde d'aluminium à l'anode.

La réaction globale d'oxydation anodique de l'aluminium en milieu acide habituellement proposée est [saf, mou, sol, wer] :

$$2\ Al + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2 \qquad (I.6)$$

La cathode est le siège de la réduction des protons [sno, sol, mou] :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (I.7)$$

L'anode est le siège de l'oxydation électrolytique de l'aluminium [sno, sol, mou] :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \qquad (I.8)$$

La formation d'**oxyde d'aluminium** s'effectue ensuite par **combinaison des ions aluminium avec les espèces contenant de l'oxygène**, issues de l'électrolyte, en particulier O^{2-} et OH^- [tho] provenant de la dissociation de l'eau selon le processus suivant [mou, pat] :

$$H_3O^+ \leftrightarrows H_2O + H^+ \qquad (I.9)$$

$$2\ H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^- \qquad (I.10)$$

$$2\ OH^- \leftrightarrows H_2O + O^{2-} \qquad (I.11)$$

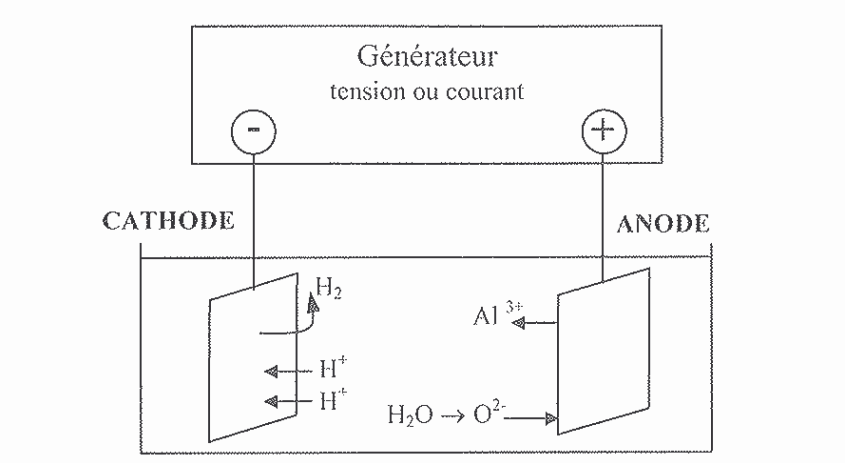


Figure I.6 : Schéma de principe de l'anodisation de l'aluminium en milieu acide [mou].

Il apparaît clairement que l'ensemble des mécanismes d'anodisation et les propriétés des couches obtenues sont très dépendants de la nature de l'électrolyte. En particulier, on distingue l'anodisation poreuse et l'anodisation barrière selon que l'électrolyte a une action dissolvante sur le matériau ou non.

3.1.1. Anodisation de type barrière

Dans les électrolytes ne présentant pas d'action dissolvante sur le métal ni sur son oxyde (acide tartrique, borique, citrique), on observe la formation d'un film d'oxyde fortement adhérent et non conducteur sur l'anode. Ce film croît simultanément et uniquement aux interfaces métal/ oxyde et oxyde/électrolyte [tho]. Sous l'effet du champ électrique élevé, les ions O^{2-} et OH^- migrent de l'interface oxyde/électrolyte vers l'interface film/oxyde, et les ions Al^{3+} migrent dans le sens opposé ; la combinaison de ces 2 espèces aux interfaces conduit à la formation d'oxyde d'aluminium (figure I.7 a) [tho, dav]. Environ 60 % du courant ionique est dû à la mobilité des anions et 40 % à celle des cations [bro-f]. Le caractère barrière de la couche tient au fait que celle-ci s'oppose rapidement au passage du courant [mou] ; on obtient finalement des films extrêmement fins et compacts [wer].

Dans un électrolyte à action non-dissolvante, en régime galvanostatique (densité de courant constante), une montée rapide et linéaire de la tension, traduisant une croissance homogène de la couche barrière, est observée (figure I.7 b). La fin de la croissance de la couche se traduit par un arrêt de l'augmentation de tension. Eventuellement, des étincelles sont observées à la surface de l'anode, traduisant le claquage diélectrique du film barrière [tho].

Notons que la vitesse de formation des films est proportionnelle à la densité de courant imposée [tho].

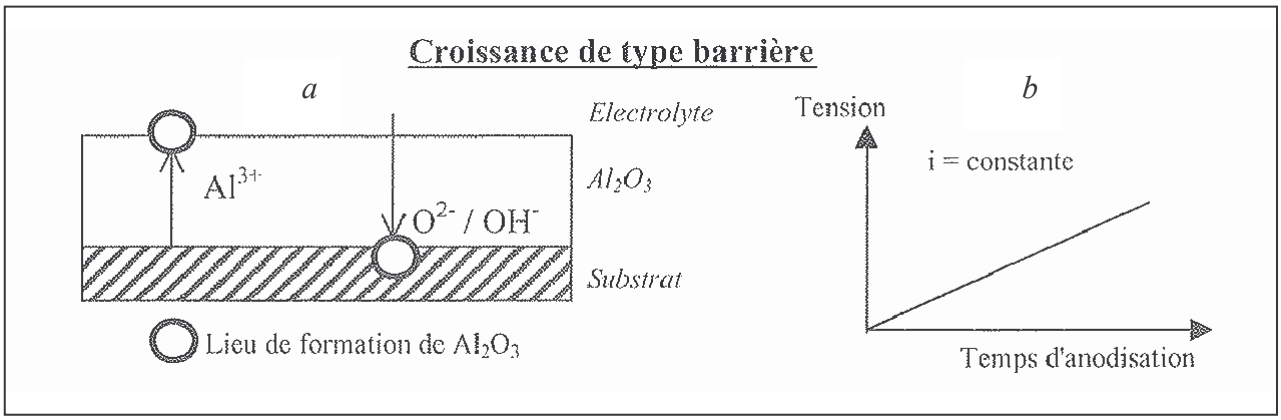


Figure I.7 : a) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière
b) Réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constante [mou]

3.1.2. Anodisation de type poreux

Dans des électrolytes à action dissolvante (acide sulfurique, chromique, phosphorique, oxalique), le processus d'évolution de la couche d'oxyde relève de la compétition entre 2 phénomènes [saf, tho] :

- l'oxydation anodique à l'interface métal/oxyde,
- la dissolution de la couche d'alumine ainsi formée à l'interface oxyde/ électrolyte entraînant la formation de pores dans la couche.

La couche d'oxyde anodique formée dans les électrolytes à action dissolvante possède donc une structure duplex (figure I.8), constituée d'une couche interne mince, dense et diélectrique (**film barrière**) et d'une couche externe épaisse et poreuse (**couche poreuse**) [saf].

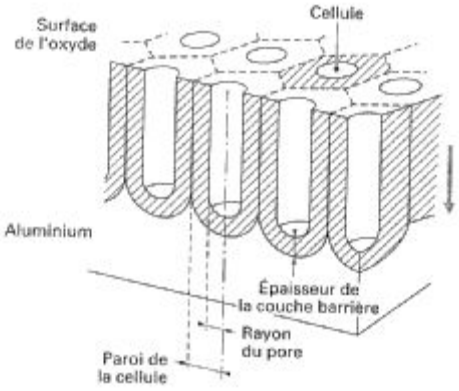


Figure I.8: Représentation schématique d'une structure duplex formée lors de l'anodisation de l'aluminium [saf].

De nombreux modèles et théories ont été proposés pour décrire le mécanisme de formation des couches. La synthèse des principaux modèles (Keller, Murphy and Michelson, Thompson) [wer, tho, mic, kel] permet de décrire le processus de croissance et d'initiation des

porosités en 4 étapes, caractérisées par des variations de la tension ou du courant en fonction du temps. L'ensemble des phénomènes est représenté schématiquement sur la figure I.9 et peut être décrit de la façon suivante [tho, mou]:

Etape I : dès que la différence de potentiel est appliquée, une couche barrière se forme simultanément aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, de manière similaire à l'anodisation de type barrière. Cette étape se traduit par une montée de la tension (si on travaille en régime galvanostatique (figure I.9.a)) ou par une chute de la densité de courant (si on se place en régime potentiostatique (figure I.9.b)).

Etape II : La croissance de l'oxyde se poursuit mais s'accompagne de la dissolution de la surface sous l'effet de l'électrolyte. Cela se traduit par l'apparition d'aspérités à la surface accompagnée du développement de fines fissures.

Etape III : Cette étape se traduit par la chute de la tension d'anodisation ou la hausse du courant, en conséquence de la formation de micro-porosités. Certaines de ces irrégularités évoluent pour former des pores au fond desquels le courant passe préférentiellement [sul] ; il résulte du passage localisé du courant un échauffement qui favorise encore la dissolution au fond des pores.

Etape IV : Cette étape correspond à la stabilité de la tension ou de la densité de courant et traduit la croissance de la structure poreuse. Au fond des pores, l'action de l'électrolyte est accentuée par l'échauffement engendré par le passage du courant. Le film d'alumine ne se développe plus que par migration des ions O^{2-} et OH^- vers l'interface métal/film. Les cations Al^{3+} sont toujours mobiles vers l'extérieur, mais ils sont directement éjectés dans l'électrolyte ou dissous [sul]. C'est une condition nécessaire à la formation d'alumine poreuse puisque sans cela, les ions Al^{3+} formeraient avec l'oxygène un film à l'interface électrolyte/film pouvant "boucher" toute amorce de pore, empêchant ainsi la croissance [tho]. La progression de la couche d'alumine se fait donc de l'extérieur vers l'intérieur [wer]. La croissance de la couche poreuse atteint un régime stationnaire : un équilibre s'établit entre la formation de la couche d'oxyde à l'interface métal/oxyde et sa dissolution à l'interface oxyde/électrolyte.

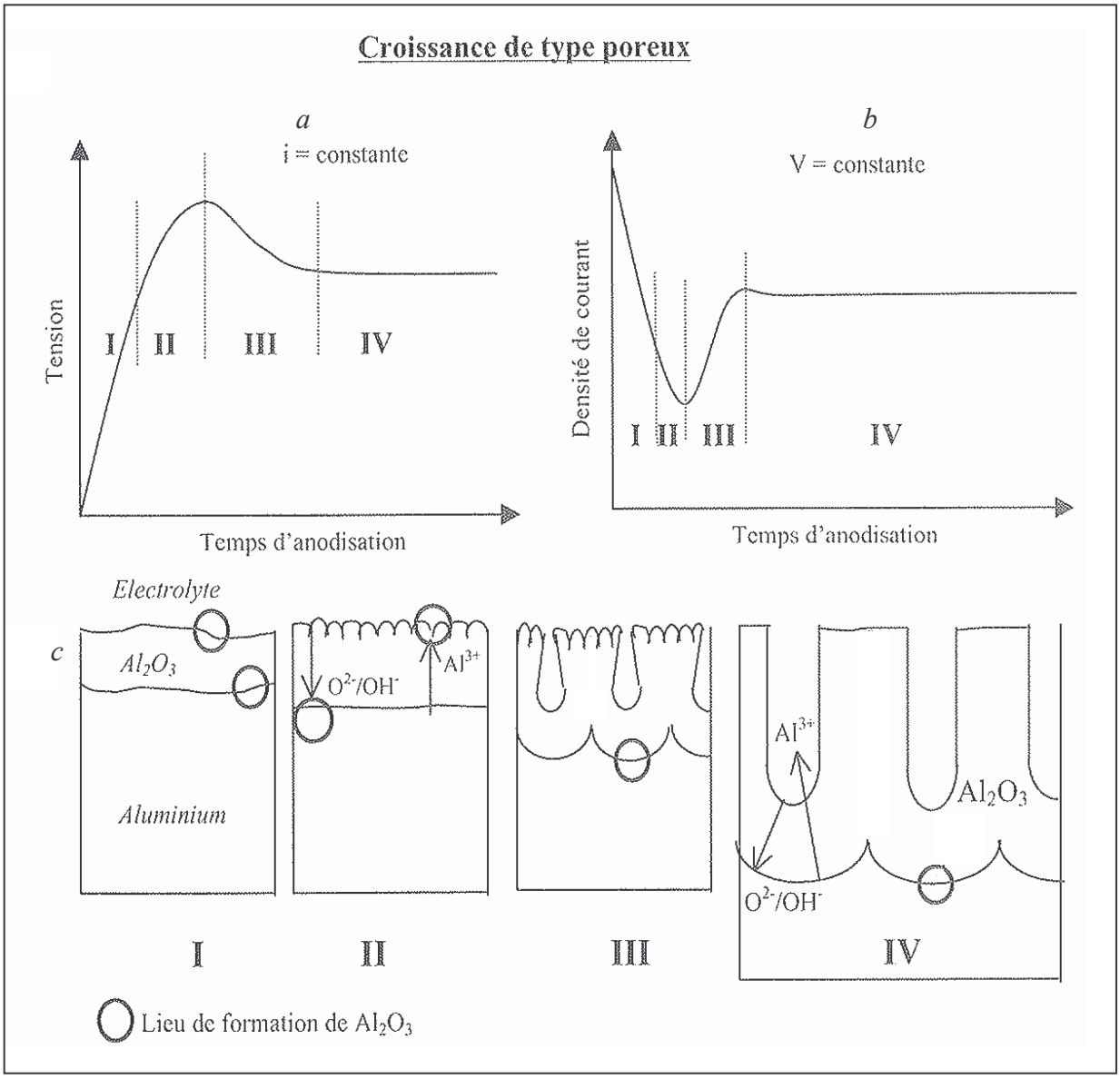


Figure I.9 : a) Réponse en tension pour une anodisation de type poreux à densité de courant constante
b) Réponse en courant pour une anodisation de type poreux à tension constante
c) Représentation de la croissance d'une couche anodique de type poreux [mou]

Selon les propriétés de couches attendues, il peut être nécessaire de réaliser une étape de colmatage après le traitement d'anodisation [saf, sno, per], dans le but d'augmenter la tenue à la corrosion des films anodisés en réduisant leur porosité (jusqu'à un facteur 100). En effet, si les pores ne sont pas colmatés, l'absorption de contaminants dans ceux-ci dégradera rapidement la résistance à la corrosion du film. Le colmatage consiste à immerger le matériau dans une solution aqueuse ou dans un bain de vapeur contenant certains additifs. Il provoque l'hydratation de l'oxyde d'aluminium, qui s'accompagne d'une augmentation de volume (gonflement qui entraîne la fermeture des pores). Le colmatage est en général réalisé à des températures supérieures à 80°C.

3.2. L'anodisation en milieu industriel

3.2.1. Préparation de surface

Préalablement à tout traitement d'anodisation, des étapes de préparation de surface sont nécessaires afin d'éliminer les contaminations superficielles, néfastes à une bonne adhérence de la couche et pouvant générer des défauts inacceptables pour la tenue en corrosion. Cette préparation inclut généralement une étape d'usinage, un dégraissage et des rinçages à l'eau chaude et froide.

3.2.2. Procédés d'anodisation [sno, per]

- **Oxydation Anodique Chromique OAC (Bengough et Stuart – 1923)**

L'OAC est aujourd'hui très utilisée en particulier pour le traitement des alliages à hautes caractéristiques mécaniques (séries 2000 et 7000). Typiquement, les traitements sont réalisés dans des bains d'acide chromique à 30 g/L, à une température de 40°C, et les densités de courant imposées sont de l'ordre de 0,4 A/dm². Les couches obtenues présentent une très bonne résistance à la corrosion en raison du caractère inhibiteur de l'acide chromique, ainsi que des propriétés tribologiques intéressantes. Elles constituent une bonne base d'accrochage pour les collages structuraux en aéronautiques et pour les peintures. Par contre, les films obtenus sont relativement fins (1 à 8 μm) et sont moins résistants à l'abrasion que les couches d'oxydation anodique sulfurique. Par ailleurs, on connaît aujourd'hui la toxicité de l'ion Cr^{6+} (chrome hexavalent) qui rend délicate son utilisation et dont l'emploi sera interdit à partir de juillet 2006 (directive européenne 2002/95/CE du 13/02/2003).

- **Oxydation Anodique Phosphorique OAP (1934)**

Les films réalisés avec ce procédé constituent une excellente base d'accrochage des vernis, colles et peintures car ils sont particulièrement poreux. Par contre, ces films sont très minces (0,4 à 0,8 μm) et leur porosité peut être considérée comme un inconvénient en termes de résistance à la corrosion. Typiquement, la tension imposée est de 10 V et la température du bain (acide phosphorique 10% en masse) est maintenue à environ 25°C.

- **Oxydation Anodique Sulfurique OAS (C.H.R O'Brien – 1937)**

C'est le procédé le plus employé industriellement. En effet, il permet une maîtrise aisée des paramètres de traitement conduisant à la formation de couches épaisses (2 à 20 μm) et poreuses qui résistent bien à la corrosion. De plus, l'électrolyte est peu coûteux. En revanche, les couches obtenues induisent un abattement de la tenue en fatigue de la pièce équivalent ou

supérieur à celui donné par des couches formées par OAC. Les conditions opératoires peuvent varier en fonction de l'épaisseur d'oxyde souhaitée. Généralement, la concentration en acide sulfurique est de 180 g/L et la température de traitement de 20°C. Les densités de courant appliquées sont comprises entre 0,8 et 1,5 A/dm².

× **Oxydation Anodique Dure OAD**

Cette technique est une variante de l'OAS, caractérisée par une température de traitement beaucoup plus faible (< 4°C). Cela se traduit par une diminution de la vitesse de dissolution de l'oxyde par l'électrolyte et par une augmentation de la conductivité de l'électrolyte, d'où un meilleur contrôle de la densité de courant. Il en résulte la formation de couches plus épaisses (25 à 100 μm), peu poreuses et plus dures (jusqu'à 600 Hv).

3.2.3. Procédés de colmatage [sno, per]

▪ Le colmatage au **bichromate de potassium** [eic] est principalement utilisé dans le domaine de l'aéronautique pour colmater les couches obtenues par OAC et OAS. Ce colmatage confère une bonne protection contre la corrosion grâce à l'absorption de Cr VI, excellent inhibiteur de corrosion, mais également très toxique vis-à-vis de l'environnement et de la santé.

▪ L'**acétate de nickel** [spe] permet d'obtenir des propriétés de résistance à la corrosion satisfaisantes. En revanche, il est indispensable de bien contrôler les paramètres (pH, durée, température) pour ne pas s'éloigner des propriétés attendues.

▪ Le colmatage à l'**eau bouillante** nécessite l'utilisation d'une eau distillée ou désionisée, proche de son point d'ébullition (95-98°C). Cette technique présente donc l'avantage de ne pas utiliser de substances nocives et d'être aisée à mettre en oeuvre. En revanche, une efficacité maximale nécessite un contrôle parfait des paramètres (température du bain, pureté de l'eau, durée). On note une tendance du traitement à diminuer la dureté de l'oxyde.

▪ Le colmatage en **phase vapeur** est aussi efficace que celui à l'eau chaude, voire plus. Il présente de plus l'avantage d'être plus rapide et aussi peu polluant. Néanmoins, il nécessite un équipement particulièrement complexe et coûteux.

▪ Il existe un **colmatage à froid** qui relève plutôt d'une imprégnation des couches que d'une hydratation de l'oxyde. Très peu coûteux, il est encore peu utilisé car il pose des

problèmes en terme de dégradation des couches transformées au cours du temps (vieillissement).

3.2.4. Problème d'adhérence des peintures [cun]

Après une anodisation et/ou un colmatage, on peut ajouter une étape finale de peinture. Outre son rôle esthétique, la peinture jouera un rôle protecteur. Pour cela, il est indispensable de contrôler précisément l'épaisseur de peinture déposée sur la totalité des pièces afin d'éviter toute décohésion. Pour améliorer l'adhérence des peintures, on peut envisager de supprimer le colmatage au profit d'une protection par la peinture uniquement. Il est également possible de mettre en place une gamme d'oxydation semi-colmatée (taux d'hydratation d'environ 10 %) de façon à assurer une bonne protection contre la corrosion tout en gardant une porosité suffisante pour assurer une bonne adhérence de la peinture. En réalité, il est aujourd'hui difficile de définir le taux de colmatage nécessaire et chaque industriel détermine ses propres conditions de traitement.

En conclusion, l'oxydation anodique "classique" est un procédé bien développé en milieu industriel pour améliorer les propriétés de surface des alliages d'aluminium. Cependant, les protocoles sont souvent lourds. Une bonne protection contre la corrosion des matériaux nécessite, en plus du traitement anodique lui-même, un colmatage et/ou un dépôt de peinture. Ces deux traitements doivent être réalisés dans des conditions très précises, et posent de nombreux problèmes en termes d'adhérence, de durée de traitement, de coût… De plus, nombre des produits utilisés (pour la préparation, dans l'électrolyte ou pour le colmatage) sont aujourd'hui reconnus comme toxiques ou polluants.

4. L'OXYDATION PAR PLASMA ELECTROLYTIQUE

Offrant de nouvelles gammes de propriétés de couches d'oxyde par rapport à l'anodisation et répondant favorablement aux exigences environnementales, l'oxydation par plasma électrolytique mérite d'être étudiée comme une solution de remplacement des procédés d'anodisation.

Après avoir passé en revue l'historique de l'oxydation par plasma électrolytique ainsi que les principales caractéristiques du procédé et des couches obtenues, nous nous intéresserons aux mécanismes d'oxydation par plasma électrolytique décrits dans la littérature. Nous porterons une attention particulière sur les cinétiques de croissance des couches d'oxyde, puis

nous recenserons les travaux concernant la caractérisation des décharges et l'étude des mécanismes de claquage.

4.1. Historique

Bien que les phénomènes de décharge associés à l'électrolyse aient été découverts en 1880 par Sluginov [yer1], ce n'est qu'en 1932 que Güntherschulze et Betz évoquent la possibilité de dépôt anodique par étincelage [gun]. L'exploitation de ce procédé n'a réellement été mise en place que dans les années 1960 lorsque Mc Neill et Gruss utilisèrent une décharge d'étincelle pour élaborer une couche de niobate de cadmium sur une anode de cadmium plongée dans un électrolyte contenant un sel de niobium [mcn1, mcn2]. Les mêmes auteurs ont par la suite montré que la composition de l'électrolyte et le matériau traité ont une influence sur la décharge et notamment sur la valeur de la tension de claquage[2] [gru1, gru2, mcn3]. En 1967, Wood et Pearson [woo], ont montré que la tension de claquage est en outre fonction des éléments d'alliage pour un métal donné et de la concentration, donc de la conductivité électrique, de l'électrolyte. En 1970, Yahalom et Hoar ont étudié l'augmentation de tension observée au début du traitement et ont montré que cette évolution est d'autant plus rapide que la densité de courant imposée est grande ; en revanche, la tension de claquage est indépendante de la densité de courant [yah1]. En 1971, Yahalom et Zahavi regroupent les différents résultats obtenus au cours des années précédentes et en déduisent que le claquage est contrôlé à l'interface film/électrolyte plutôt qu'au cœur de la couche [yah2]. Pendant la même période, Brown et al. montrent que si on maintient une tension constante pendant le traitement, l'intensité diminue à mesure que la résistivité de la couche augmente jusqu'à extinction de la décharge [bro-s]. C'est pour cette raison qu'en 1976, Markov [mar1] augmente la tension pendant le traitement pour maintenir une densité de courant suffisante et éviter l'extinction de la décharge.

Des études plus approfondies ont été mises en place depuis la fin des années 70. Certains auteurs proposent des modèles théoriques [iko, kle1-2, yer4] mais la plupart s'intéressent à des résultats expérimentaux. Bon nombre de ces travaux reportent les caractéristiques des couches d'oxyde obtenues (épaisseurs, propriétés mécaniques, résistance à la corrosion) en fonction des paramètres de traitement (densité de courant, signal alternatif ou continu, composition et concentration de l'électrolyte) [but, cur, gne1-2, nie1-2, rud, tia, voe, wan1-2, wir, xue3, yak, yer3]. Depuis les années 90, on note une augmentation du nombre de travaux concernant l'étude des mécanismes de croissance [kar, mal, nyk, ram, shu, slo, sni, sun, xue1-2, yer2, yer5].

[2] La tension de claquage est la tension nécessaire au passage d'un courant, sous forme d'avalanche électronique, à travers un diélectrique.

Plusieurs terminologies ont été utilisées dans les différentes études sur les procédés micro-arc : "microplasma oxidation" [tim1], "microarc process" [slo, shu], "plasma micro-discharge" [gne2], "plasma anodising" [boi], "anodic spark deposition" [bro-s, wir] ou "anodic oxidation by spark discharge" [kry]. Les appellations "micro-arc oxidation" (MAO) [kar, mal, mar2, ram, sun, wan1, xue1, yak] et "plasma electrolytic oxidation" (PEO) [cur, lia, yer1] sont les plus utilisées. Nous choisirons donc la terminologie "oxydation par plasma électrolytique" (PEO) dans ce mémoire.

4.2. Généralités

4.2.1. Description du procédé d'oxydation par plasma électrolytique

4.2.1.1. Principe du procédé

De même que l'anodisation, l'oxydation par plasma électrolytique consiste à imposer une différence de potentiel entre la pièce à traiter et une contre-électrode plongées dans un milieu électrolytique. L'une des particularités de l'oxydation par plasma électrolytique réside dans le fait que ce procédé fonctionne bien dans des électrolytes alcalins faiblement concentrés et ne nécessite pas l'action d'un électrolyte à action dissolvante pour obtenir des couches épaisses, contrairement à l'anodisation.

Pendant les premiers instants du traitement, on observe un dégagement gazeux et la formation d'une couche barrière isolante, dense et non poreuse [but]. Cette étape peut être assimilée à une anodisation [yer2]. Lorsque la tension atteint une valeur critique, on observe le claquage diélectrique de la couche isolante ainsi formée à l'interface électrode/électrolyte [xue1]. Cela se traduit par l'apparition de décharges sur la surface de la pièce traitée, qui semblent se déplacer rapidement et de façon aléatoire sur l'échantillon. En réalité, les décharges s'amorcent dans les zones de faible résistivité électrique, où elles induisent la croissance de la couche d'oxyde et donc l'augmentation de la résistivité. Puis, lorsque la résistivité électrique devient plus élevée en ces points que dans les zones environnantes, les décharges s'amorcent dans d'autres zones moins résistives. C'est ainsi que la couche d'oxyde croît de façon relativement homogène sur toute la surface [xue1].

Au fur et à mesure que le procédé se poursuit, l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente, induisant une élévation de sa résistivité. Les décharges ont alors tendance à être moins nombreuses et leur taille et leur intensité lumineuse augmentent progressivement [yer2]. Certains auteurs décrivent cette évolution des décharges au cours du temps en les qualifiant successivement d'**étincelles**, de **micro-arcs** puis d'**arcs** [mal, tim1]. Le régime d'arcs pouvant causer des dommages dans la couche [cur, tim2], il est indispensable de bien contrôler le procédé de manière à éviter les arcs trop violents et destructeurs [mal].

La particularité essentielle de l'oxydation par plasma électrolytique réside donc dans la présence de décharges électriques à la surface de la pièce traitée qui induisent des températures élevées à la surface et dans la couche en formation, favorisant [per] :

- La thermolyse de l'eau entraînant la formation d'oxygène ionisé.
- La formation dans la couche de phases cristallisées telles que l'alumine α, lui conférant ainsi des propriétés mécaniques très intéressantes (en anodisation, on ne forme que des phases amorphes d'oxydes d'aluminium).

En revanche, ces élévations de température sont très locales, et se produisent pendant des durées très courtes (nous verrons ultérieurement que les durées de vie des décharges sont évaluées à quelques millisecondes). En outre, la conductivité thermique de l'alumine est très faible, si bien que les gradients sont très élevés et que l'augmentation de température affecte un très petit volume de la couche. De ce fait, le substrat n'est pas altéré par les décharges.

Les mécanismes d'oxydation sont très complexes et conduisent à la formation de films subdivisés en plusieurs sous-couches. Ces dernières années, de plus en plus de travaux ont été publiés concernant ces mécanismes ; nous y porterons une attention particulière dans la suite de ce chapitre.

4.2.1.2. Alimentation électrique du dispositif

Un procédé typique de traitement PEO est alimenté par une source haute tension. Il est possible de travailler avec un courant alternatif ou continu. Cependant, les caractéristiques de la décharge sont plus difficiles à contrôler en régime continu (DC) [yer1]. De plus, en régime DC, les couches obtenues sont de faible épaisseur et présentent des propriétés physiques limitées [bea, tim2]. Le fonctionnement en régime DC pulsé, permet de limiter la durée des arcs mais on observe souvent une polarisation additionnelle de la surface ; des tensions très élevées sont alors nécessaires pour maintenir la densité de courant souhaitée [yer1].

L'utilisation de courants alternatifs (AC) permet de contrôler la durée de vie des arcs tout en évitant la polarisation de la surface liée à l'accumulation de charges [yer1]. Cela permet un meilleur contrôle des propriétés des couches, par exemple de leur densité et de leur microdureté [nyk]. En outre, il n'est pas nécessaire de choisir des **tensions anodiques** et **cathodiques**[3] identiques [nie2, bea] : un signal asymétrique permet d'améliorer le contrôle de la formation des couches [yer1]. En effet, chaque paramètre électrique (fréquence, courant anodique, courant cathodique, facteur de forme…) peut jouer un rôle sur les propriétés des couches et nécessite d'être contrôlé. C'est ce que préconise Beauvir [bea] dont l'invention permet également de modifier ces différents paramètres pendant le traitement, au fur et à

[3] Lorsqu'on travaille en régime alternatif asymétrique, on parle de tension ou de courant anodique et cathodique selon que la pièce à traiter est alimentée respectivement par un courant positif (elle joue alors le rôle d'anode) ou négatif (elle joue alors le rôle de cathode).

mesure que la couche s'épaissit et que ses propriétés évoluent. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre II.

Les générateurs électriques utilisés par la plupart des auteurs permettent un contrôle, de la densité de courant, qui peut ainsi être maintenue à une valeur constante [cur, nie1, ram, slo, sun, voe]. Cela s'avère indispensable à la croissance de couches épaisses. En effet, si on maintient une tension constante, on observe une décroissance monotone du courant au fur et à mesure que l'épaisseur, et donc la résistivité de la couche d'oxyde, augmente [bro-s], comme on peut le voir sur la figure I.10 (à partir du point 3). Cette décroissance est amplifiée au moment où la couche de céramique, dont la résistance est considérablement plus élevée que celle de la couche barrière formée dans les premiers instants, commence à croître [but].

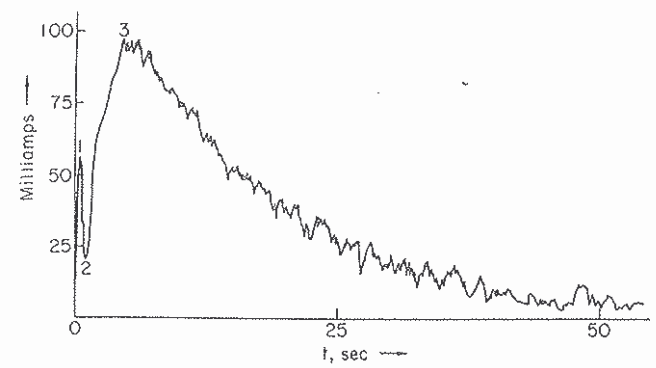


Figure I.10: Exemple d'évolution du courant à tension constante (régime potentiostatique) en fonction du temps de traitement [bro-s]

En revanche, en régime galvanostatique, la tension s'adapte en permanence pour rester égale à la tension de claquage, permettant ainsi un meilleur contrôle du procédé et de l'énergie consommée.

D'autres auteurs utilisent un générateur régulé en puissance [tim2, yer2, yer5] qui permet également d'éviter la chute de courant quand l'épaisseur de la couche augmente [yer5]. Cependant, dans ce dernier cas, il est difficile, voire impossible, d'avoir un contrôle précis du courant et/ou de la tension appliquée.

4.2.1.3. Electrolyte

Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique peut être réalisé dans un électrolyte alcalin faiblement concentré, non agressif et non polluant [per]. Les solutions aqueuses entraînent l'incorporation d'oxygène dans la couche, mais aussi de substances différentes selon leur composition (cations ou anions) : cela permet d'obtenir une grande variété de compositions et de propriétés des couches d'oxyde [yer1].

Plusieurs études ont été menées afin de comparer les propriétés des couches obtenues avec différentes compositions d'électrolytes [but, gne2, rud]. Ces études montrent à quel point la composition du bain peut influer sur les performances des couches, notamment sur leur dureté et sur leur épaisseur[4]. La concentration de l'électrolyte a une influence sur la stœchiométrie de la céramique formée et par conséquent sur les propriétés mécaniques de l'oxyde, et sur l'épaisseur des films obtenus [yer1, yer3].

Une grande partie des travaux publiés ont été réalisés dans des électrolytes alcalins de type silicate [nie2, ram, sun, wan1, yer2]. En particulier, de nombreuses études ont été réalisées avec des électrolytes composés de KOH et de Na_2SiO_3 [but, kar, lia, mal, slo, voe]. L'hydroxyde de potassium (KOH) permet d'augmenter la conductivité électrique du bain [voe, yer1], alors que l'augmentation de la concentration en silicate de sodium (Na_2SiO_3) induit une augmentation de la vitesse de croissance [but, lia, sun, voe, yer1, yer3] et de la concentration en composés silicium dans les couches [but, kar, sun]. Les couches obtenues sont plus homogènes en épaisseur [yer1] mais aussi plus poreuses et donc de dureté moindre qu'avec des faibles concentrations [lia, sun, voe, yer1]. En revanche, si la concentration en Na_2SiO_3 est trop faible, Karakozov et al. [kar] observent également une porosité élevée, qu'ils expliquent par le manque de composés silicium. En effet, il semble que les composés silicium jouent 2 rôles :

- d'une part ils favorisent une vitesse de croissance élevée, au détriment de la densité des couches,
- d'autre part ils remplissent les pores entre les cristaux d'aluminium, grâce à leur faible température de fusion, favorisant une faible porosité des couches [kar].

Il faut donc utiliser une valeur intermédiaire de la concentration en silicate (environ 5 g/L) si on veut limiter la porosité [kar].

Toutefois, nos travaux n'ayant pas pour but d'étudier l'influence de l'électrolyte, nous avons fixé la composition du bain à un mélange de KOH (1 g/L) et Na_2SiO_3 (1,7 g/L). Ces concentrations ont été choisies pour des raisons historiques et correspondent à des valeurs préconisées par le constructeur du générateur de courant.

4.2.1.4. Matériaux traités

Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique permet d'oxyder les surfaces des métaux ayant des propriétés de semi-conducteurs dans leurs oxydes (aluminium, titane, magnésium) et leurs alliages [wir]. La composition de l'alliage peut influer sur la structure des couches.

[4] Le terme "épaisseur" est celui utilisé par les auteurs. On peut supposer, sauf précisions contraires, que les comparaisons sont effectuées pour des durées de traitement identiques.

Dans le cas d'alliages d'aluminium, le contenu en alumine α (α-Al_2O_3) peut atteindre 60% pour les couches formées sur des alliages contenant du cuivre, tandis que la phase γ[5] sera prédominante sur des alliages contenant du magnésium [yer1]. Par ailleurs, on comprend bien que la composition des couches formées sera différente selon l'alliage choisi [gne1, nyk].

La composition de l'alliage peut également induire des variations de l'épaisseur et de la dureté de la couche de céramique. Nykyforchyn et al. [nyk] ont par exemple montré que l'addition de cuivre dans des alliages contenant du magnésium favorise une augmentation de l'épaisseur des couches, sans altérer la microdureté.

Dans le cadre de nos travaux, nous ne nous sommes pas particulièrement intéressés à l'influence de ce paramètre sur le procédé. En effet, cette étude vise à comprendre et à optimiser le procédé PEO pour les alliages Al 2214 et Al 7050. Les compositions de ces 2 alliages est précisée dans le chapitre II.

4.2.1.5. Contre-électrode

De nombreux auteurs utilisent les parois du bac d'électrolyse en acier inoxydable comme contre-électrode [xue2, yer3]. En revanche, Beauvir [bea] préconise l'utilisation d'une contre-électrode dont la forme épouse celle de la pièce à traiter, placée directement dans le bain. Karakozov et al. [kar] expliquent que l'utilisation d'une telle contre-électrode est indispensable à la formation de couches homogènes en épaisseur, en particulier sur des échantillons de géométrie complexe.

4.2.1.6. Préparation de surface avant traitement

Peu de protocoles de préparation des surfaces préliminaire au traitement PEO sont décrits dans la littérature scientifique. Certains auteurs ont montré que cette étape n'est pas forcément indispensable, car elle aurait un effet mineur sur le traitement [mar2, bea] ; la décharge électrique effectuerait elle-même le nettoyage de la surface dans les premiers instants [per]. Seuls quelques auteurs préconisent une préparation, qui consiste en un simple nettoyage, avec un produit détergent, de la surface qui est ensuite rincée [mal, xue1]. D'autres auteurs polissent les échantillons pour améliorer leur état de surface [sun]. Les quelques études visant à déterminer le rôle éventuel de la préparation de surface avant traitement permettent de conclure que cette étape préalable n'a pas d'influence sensible sur le procédé d'oxydation par plasma électrolytique. Cet aspect est particulièrement intéressant au regard de

[5] Température de formation de α-Al_2O_3 > 350 °C ; Température de fusion = 2044 °C
Température de formation de γ-Al_2O_3 > 300 °C

l'industrialisation du procédé. En effet, ces étapes de préparation sont souvent incompatibles avec les exigences en termes de temps de traitement et de nombre d'étapes de traitement.

4.2.2. Intérêts de l'oxydation par plasma électrolytique

L'oxydation par plasma électrolytique est un procédé qui fait l'objet d'un intérêt grandissant de la part des industriels car il permet d'améliorer les propriétés de surface des matériaux tels que l'aluminium, le magnésium et le titane :

- en une seule étape de traitement ; contrairement à l'anodisation qui nécessite des étapes de préparation de surface et de finition [rom],
- dans des électrolytes alcalins et faiblement concentrés, en conformité avec les législations internationales qui sont de plus en plus sévères concernant les produits agressifs et polluants [per],
- sans induire des températures élevées qui peuvent entraîner une dégradation du substrat (voir paragraphe 3.2.1.1), contrairement à certains procédés de type CVD (chemical vapour deposition) ou projection thermique [nie2].

Les couches PEO sur aluminium présentent d'excellentes propriétés mécaniques, grâce à l'alumine α formée sous l'effet thermique des décharges [per]. Ainsi, les couches obtenues en PEO sont particulièrement résistantes à l'usure, au frottement et à l'abrasion [nie1, ram, tia]. Ces propriétés égalent celles obtenues pour de l'alumine projetée (Al_2O_3 detonation sprayed) et de l'alumine massive [ram, sun]. L'alumine confère en outre aux couches obtenues par PEO une excellente dureté [gne2] (> 1000 Hv [wan2, yer1]). Ces caractéristiques tribologiques sont particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications comme par exemple pour des pièces de pompe sèche, sollicitées en frottements [boi] ou pour des pièces aéronautiques et automobiles [per, bea].

Les températures localement élevées induites par le processus d'oxydation par plasma électrolytique confèrent aux couches une très bonne adhérence sur le substrat [nie1, tia, xue4]. En outre, nous verrons dans la suite que l'un des mécanismes qui régit la formation des couches est la diffusion, ce qui favorise également une bonne adhérence couche/substrat.

Enfin, d'après Nie et al. [nie2], les couches obtenues en PEO permettent d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion par rapport à l'alliage non traité, ce qui constitue un des objectifs pour les applications aéronautiques et automobiles [per, bea].

4.3. Caractéristiques des couches d'oxydes

Avant de décrire les mécanismes de formation des couches PEO sur alliages d'aluminium, il est nécessaire de décrire les caractéristiques de ces couches (subdivision en sous-couches,

composition, homogénéité…) et de bien définir la terminologie que l'on utilisera par la suite. De nombreux travaux abordant ce sujet sont décrits dans la littérature.

Les couches obtenues par oxydation par plasma électrolytique se subdivisent principalement en 2 sous-couches [cur, nie1, slo, tia, wan1, xue1-2, yer2] (figure I.11) :

- une couche de **surface** riche en composés silicates [slo] et en alumine γ [tia, xue1] ; très **poreuse**, elle présente des caractéristiques mécaniques médiocres [mal]. J. Curran et al. interprètent la morphologie de la couche comme résultant d'un traitement thermique localisé à la surface sous l'effet des décharges les plus énergétiques [cur].
- une couche **interne** plus **compacte**, composée d'un mélange d'alumines α et γ [tia, xue2] et d'autres éléments dépendant de l'alliage et de l'électrolyte [mal, yer1]. Cette couche épaisse ayant de très bonnes propriétés mécaniques [mal] constitue environ 2/3 [slo] à 3/4 [xue1] de l'épaisseur totale. Elle présente une très bonne adhérence interfaciale avec le substrat [gne1, nie1] notamment grâce aux processus de diffusion de l'oxygène qui semblent être à l'origine de sa croissance [nie1].

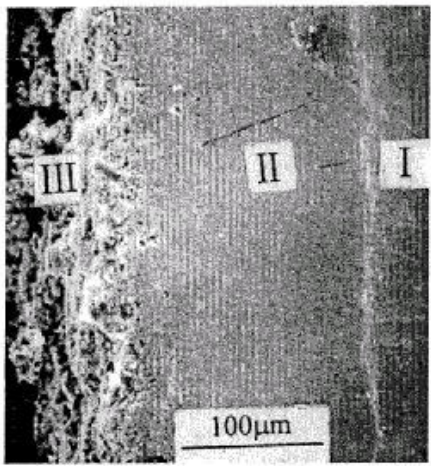


Figure I.11 : Photo obtenue par microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'un échantillon traité par PEO (10 A/dm², 17h) ; substrat (I), couche dense (II) et couche superficielle (III) [xue2]

L'interface entre la **couche interne dense** et la **couche externe poreuse** est localisée au niveau de la surface initiale de l'échantillon [xue2] (figure I.12). Ces sous-couches semblent être formées de part et d'autre de la surface initiale du matériau [voe], c'est à dire que la couche dense croît vers l'intérieur du substrat et la couche poreuse à partir de la surface [xue2].

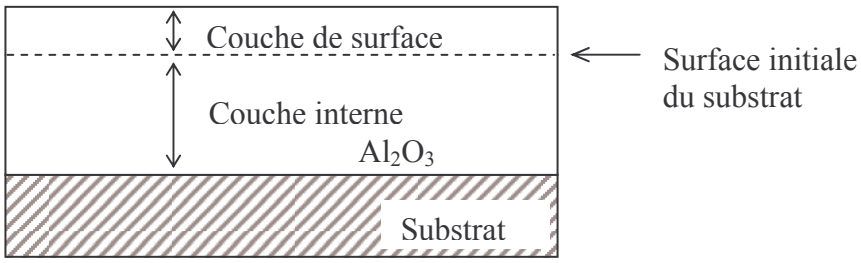


Figure I.12: Répartition des sous-couches obtenue par oxydation par plasma électrolytique par rapport à la surface initiale du substrat (d'après [xue2])

Quelques auteurs ont pu distinguer une troisième couche, très fine, entre le substrat et la couche dense [mal, voe, yer1]. D'après Nie et al. [nie2], cette couche (de 200 nm d'épaisseur) est subdivisée en 3 sous-couches :

- une première (côté substrat) de structure amorphe dense,
- une seconde, poreuse, composée de régions amorphes et nanocristallines (α-Al_2O_3)
- une troisième dont la structure est nanocristalline (α-Al_2O_3).

La première (non-poreuse) et la seconde sous-couches semblent servir de barrière de diffusion, jouant ainsi un rôle protecteur contre la corrosion. Il faut rester prudent par rapport à ces observations étant donnée la faible épaisseur de cette couche.

L'étude des couches de céramique obtenues par oxydation par plasma électrolytique révèle qu'elles sont principalement constituées des phases α et γ de l'alumine. En effet, les températures instantanées atteintes dans les zones de décharges sont suffisamment élevées pour provoquer la fusion de l'aluminium et de l'alumine. L'alumine fondue se solidifie rapidement (refroidissement de 7000 à 300 K d'après Nykyforchyn [Nyk]) au contact de l'électrolyte et subit des transformations polymorphiques ; il en résulte principalement la formation des phases α-Al_2O_3 et γ-Al_2O_3.

La couche superficielle est composée essentiellement de γ-Al_2O_3 tandis que la couche compacte contient plus de 50% d'α-Al_2O_3, ce qui lui confère des propriétés de dureté et de résistance à l'usure très intéressantes [gne2, xue2, yer1]. Plus précisément, on observe une augmentation de la proportion de phase α en profondeur [kus, nyk, xue1]. Cette différence entre la surface et la couche interne est liée à la vitesse de refroidissement de l'alumine fondue [tia]. Cette vitesse, élevée à la surface, favorise la formation de la phase γ tandis que la phase α est formée dans les parties internes soumises à un refroidissement plus lent. La

variation de concentration en phase α avec la profondeur est telle que la dureté des couches dépend de leur épaisseur et n'est pas homogène dans la profondeur du film de céramique. Une étude montre que la courbe de la dureté en fonction de la distance à l'interface substrat/film présente un maximum, puis une décroissance progressive jusqu'à la surface de la couche qui traduit une augmentation de la porosité [nie1, xue3]. De plus, la position de ce maximum varie en fonction du temps de traitement et donc de l'épaisseur obtenue (plus la couche est épaisse et plus le maximum de dureté est éloigné de l'interface substrat/film) [nie1] (figure I.13).

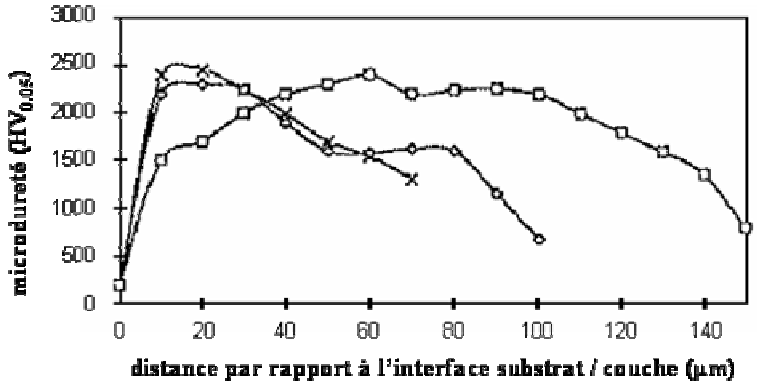


Figure I.13: Profil de dureté obtenu sur la coupe transversale d'une couche PEO pour 3 épaisseurs différentes (400-600 V) [Nie1].

En fonction de l'électrolyte et de l'alliage choisis, d'autres phases peuvent se former dans les couches, en moindre quantité : β-Al_2O_3 et δ-Al_2O_3 ou encore différents composés comme AlOOH, Al_2SiO_5, Na_5AlO_4, $CuAlO_4$, MgO [gne1, nyk, yer1].

4.4. Les différents modèles de formation des couches proposés dans la littérature

Au début du procédé, la formation rapide d'une fine couche d'oxyde isolante à la surface du substrat est observée, de la même manière que pendant un traitement d'anodisation classique [sun, xue1, yer2]. Au-delà d'une valeur critique de la tension, le claquage du film diélectrique se produit à des emplacements discrets et se caractérise par l'apparition de décharges. A partir de ce moment, une couche commence à se former à la surface de l'échantillon. Si de nombreux modèles de croissance sont décrits dans la littérature, on peut regrouper les différentes idées en deux modèles : certains auteurs proposent un seul mécanisme de croissance, et les autres proposent une croissance plus complexe, en deux étapes.

4.4.1. Croissance des couches en une étape [ram, sun, yer4]

Un premier modèle, basé sur la théorie générale du claquage d'un système métal/ diélectrique/liquide dans un champ électrique élevé pour décrire les mécanismes physico-chimiques au sein des canaux de décharges, définit 3 étapes :

1. Après la **perte de la stabilité électrique** dans des **zones de conductivité élevée,** des **canaux de décharge** sont formés. Sous l'effet du claquage de la couche diélectrique, les températures atteintes dans ces canaux sont très élevées, induisant la **fusion de l'aluminium** et des éléments d'alliage du substrat puis leur passage dans les canaux. Parallèlement, le champ électrique élevé induit le transfert des composés anioniques de l'électrolyte vers le substrat à travers les canaux.

2. Des réactions chimiques s'amorcent au sein des plasmas dans les canaux, induisant une augmentation de la pression et du volume des plasmas et l'**oxydation des éléments métalliques fondus**. En même temps, le champ électrique induit la séparation des ions de charges opposées et l'éjection des cations dans l'électrolyte.

3. Les **canaux de décharge se refroidissent** progressivement et les **produits de réaction** se déposent sur les **parois**.

Ce processus se répète à de nombreux emplacements discrets sur toute la surface et conduit à une augmentation globale de l'épaisseur de la couche [sun]. Malyshev décrit une croissance en îlots qui recouvrent progressivement une surface de plus en plus grande de l'échantillon [mal]. Pendant les premières minutes du procédé, l'épaisseur de la couche ainsi formée est très hétérogène, et l'interface couche/substrat est fortement accidentée. Au delà d'un certain temps, dépendant des conditions de traitement, l'interface devient plus régulière et la couche est plus homogène [yer2, mal].

Ce modèle est confirmé par l'observation en surface de structures de type "volcans" avec au centre un cratère dont le diamètre diminue avec la profondeur [cur] ou "pancakes" [sun], qui correspondent en réalité à une vue de surface des canaux de décharge (figure I.14). L'augmentation de l'épaisseur de la couche entraîne une diminution du nombre de cratères et une augmentation de la rugosité de surface, reflétant l'augmentation de l'énergie des décharges [cur]. De durée de vie finie, ces canaux semblent continuellement formés puis fermés tout au long du traitement [sun].

Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente selon ce mécanisme, **les décharges deviennent moins nombreuses et plus énergétiques**. Au delà d'une épaisseur critique, les décharges deviennent fortement localisées, induisant une détérioration de la couche [cur, mal,

tim2]. Il faut donc contrôler les paramètres ou arrêter le traitement pour éviter les défauts de taille importante dans la couche. Pour cela, d'après Malyshev, on peut diminuer la densité de courant ou augmenter la proportion de courant cathodique (négatif) par rapport au courant anodique [mal].

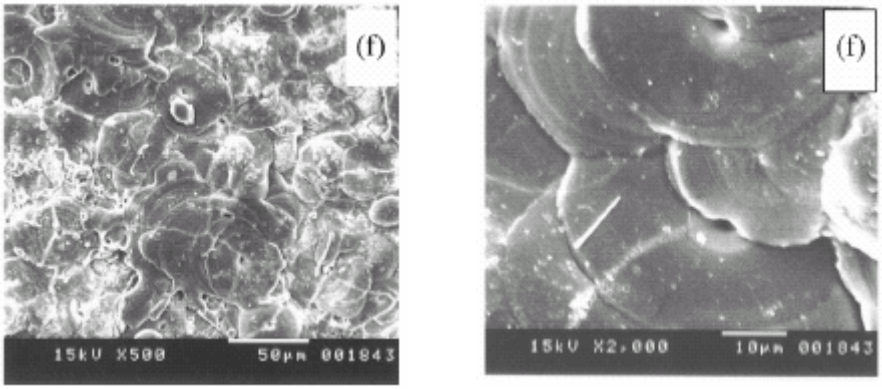


Figure I.14 : Observations au microscope électronique à balayage de la surface d'une couche formée par oxydation par plasma électrolytique pendant 30 minutes (grossissements de 500 et 2000) [sun]

De nombreux auteurs décrivent le procédé selon le modèle précédent [cur, kar, nyk]. Toutefois, ces hypothèses n'expliquent pas la subdivision de la couche en deux sous-couches. Quelques travaux semblent décrire un second mécanisme, mais les explications restent vagues. Nie et al. [nie1] supposent une diffusion de l'oxygène en direction du substrat, sous l'effet des températures élevées induites par les décharges. La formation de la couche par diffusion de l'oxygène vers l'intérieur lui confèrerait le haut degré d'adhérence avec le substrat décrit précédemment. Ces phénomènes pourraient être à l'origine de la formation de la couche interne dense, tandis que le modèle précédent semble expliquer la formation de la couche de surface. Bien que décrivant essentiellement le mécanisme de croissance via les canaux de décharges décrit précédemment, les travaux de Yerokhin semblent conforter l'hypothèse de Nie. En effet, ces auteurs évoquent l'oxydation de la surface métallique en récession et l'incorporation des éléments du bain par des réactions chimiques assistées par plasma [yer2].

4.4.2. Croissance des couches en deux étapes [xue2]

Les travaux de Xue et al. se démarquent des précédents, d'une part car ces auteurs proposent clairement des mécanismes de croissance différents pour chaque sous-couche mais aussi parce que les phénomènes décrits (notamment en termes d'évolution des décharges) semblent être différents. Après une première phase (similaire à celle décrite dans le modèle précédent) pendant laquelle l'alumine fondue est projetée dans la solution sous l'effet des décharges, résultant en la formation d'une **couche poreuse** en surface, l'épaisseur augmente

et le claquage devient de plus en plus difficile. Les étincelles les plus intenses disparaissent progressivement tandis que **restent des étincelles de faible intensité lumineuse,** visibles uniquement dans le noir. A partir de ce moment, la couche d'oxyde croît essentiellement vers le substrat (formation de la **couche dense**) par diffusion des ions O^{2-}. Ces auteurs précisent que la migration des ions oxygène vers le substrat, phénomène habituellement lent, est le résultat d'une part de la diffusion thermique et d'autre part du transfert électrique. La couche de surface formée pendant la première étape empêche l'alumine fondue d'être éjectée dans le bain. En résumé, **après qu'une couche poreuse d'une épaisseur suffisante ait été formée, sous l'effet des décharges, l'oxydation par pénétration de l'oxygène vers le substrat joue un rôle prépondérant dans la croissance de la couche ; la vitesse de croissance est alors contrôlé par le taux de transfert de l'oxygène vers le substrat.**

Notons que Malyshev décrit des phénomènes de décharges similaires [mal]. En effet, il explique qu'après avoir modifié les paramètres pour éviter les arcs destructeurs, il observe un régime qualifié de "doux", moins bruyant, pendant lequel la couche devient plus homogène et de meilleure qualité. D'après lui, cette accalmie dans l'intensité des décharges est la manifestation d'une **"auto-organisation"**.

4.5. Cinétiques de croissance des couches

Les mécanismes de croissance peuvent être mieux cernés grâce à la détermination des cinétiques de formation des couches dans des conditions opératoires données. D'après de nombreux auteurs, la croissance des couches suit une évolution linéaire en fonction du temps [cur, kar, ram, sun, yer2], comme on peut le voir sur la figure I.15. Ce régime cinétique sera qualifié de linéaire par la suite. D'après Rama Krishna et al. [ram], ce **régime de croissance linéaire** suggère que la formation des couches par oxydation par plasma électrolytique est essentiellement un procédé **contrôlé à l'interface couche/substrat**. Cette hypothèse semble confirmer le modèle de croissance via les canaux de décharge, décrit dans le paragraphe précédent. Pour d'autres auteurs, la croissance est linéaire, mais il existe une limite maximale d'épaisseur, cette limite étant fonction de chaque système [cur, ter1-2].

A partir des données reportées sur la figure I.15, on constate également que la vitesse d'oxydation augmente avec la densité de courant [kar, ram, xue4]. En revanche, certains de ces auteurs notent qu'elle semble peu sensible à la température de l'électrolyte ou à la distance inter-électrode [ram].

Quelques travaux se démarquent des précédents et décrivent des cinétiques différentes. Sur la figure I.16, nous avons reporté les résultats issus de différents travaux [nyk, tim2, xue2]

(points expérimentaux). Les droites en traits pleins correspondent aux cinétiques linéaires obtenues par [sun, ram, yer2] décrites ci-dessus.

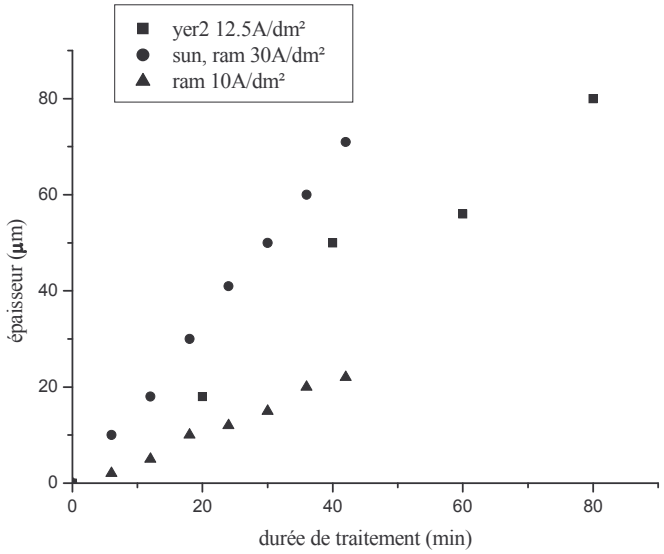


Figure I.15 : Régimes de cinétique de croissance linéaire décrits dans la littérature (influence de la densité de courant)

Ces cinétiques ont toutes en commun une **diminution de la vitesse de croissance pour des temps longs** (ces temps dépendent des paramètres de traitement). Selon Butyagin et al. [but], cela peut s'expliquer par le fait que la vitesse de formation de la couche est limitée par l'étape de **transport des ions vers le substrat**. Notons que la cinétique décrite par Xue et al [xue2] n'est pas représentée en entier sur la figure I.16 à cause des durées de traitement largement supérieures à celles données par Nykyforchyn et al. [nyk] et Timoshenko et al. [tim2]. Sur la figure I.17, on peut voir cette cinétique dans sa globalité et mieux se rendre compte du ralentissement de la croissance pour les temps longs.

A partir de ces résultats, on peut se demander comment auraient évolué les cinétiques présentées sur la figure I.15 pour des durées de traitement plus longues. En effet, ces auteurs [ram, sun, yer2] ont observé des cinétiques linéaires sur des temps de traitement beaucoup plus courts que ceux qui permettent de mettre en évidence une diminution de la vitesse pour des densités de courant données.

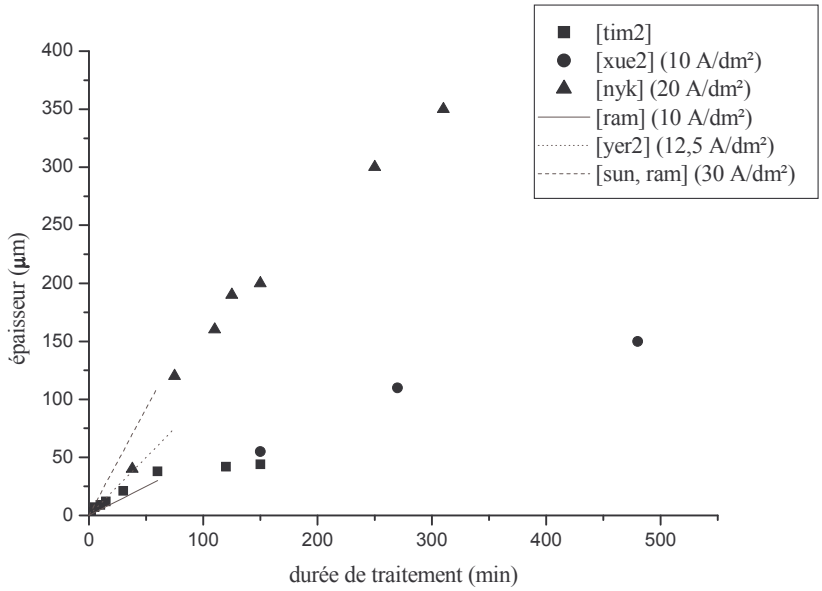


Figure I.16 : Différents régimes de croissance non-linéaire décrits dans la littérature

D'après Xue et al. [xue2], la cinétique obtenue correspond à 2 mécanismes (figure I.17) : la croissance de la couche de surface (courbe a sur la figure) au début du traitement (3 premières heures), puis la croissance de la couche interne (courbe b sur la figure) contrôlée par la diffusion des anions vers le substrat dans un second temps, tandis que la couche de surface ne croît plus.

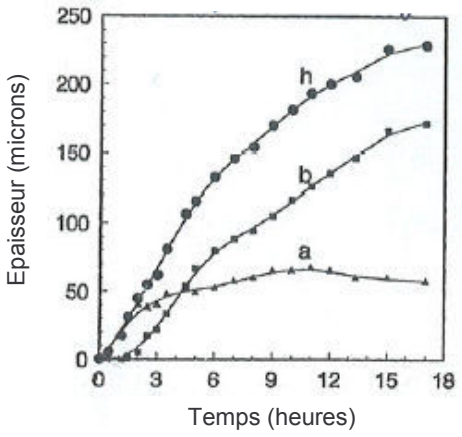


Figure I.17 : Evolution de l'épaisseur des couches de surface (a), interne (b) et totale (h) en fonction du temps [xue2].

Nous avons regroupé les différents résultats significatifs de la littérature dans le tableau I.1. Cette synthèse met en évidence l'influence de la densité de courant imposée sur la vitesse de croissance des couches (les vitesses ont été déterminées pour des temps de traitement courts, lorsque toutes les cinétiques sont linéaires).

Référence	densité de courant	durée de traitement	cinétique	vitesse de croissance au début du traitement
[ram]	10 A/dm²	40 minutes	linéaire	0,5 µm/min
[xue2]	10 A/dm²	17 heures	asymptotique	0,4 µm/min
[tim2]		150 minutes	asymptotique	0,7 µm/min
[yer2]	12,5 A/dm²	80 minutes	linéaire	1 µm/min
[nyk]	20 A/dm²	5 heures	asymptotique	1,7 µm/min
[sun, ram]	30 A/dm²	40 minutes	linéaire	1,7 µm/min

Tableau I.1 : Synthèse des résultats présentés dans la littérature concernant les cinétiques de croissance des couches PEO

4.6. Etude des décharges

4.6.1. Observation des décharges par caméra

Yerokhin et ses collaborateurs ont étudié les caractéristiques des décharges pendant un traitement à partir d'enregistrements réalisés avec une caméra vidéo [yer2, yer5]. Le traitement d'images a permis de confirmer l'augmentation de la taille moyenne des décharges en fonction du temps de traitement (figure I.18). Notons que leurs résultats doivent être considérés avec prudence étant donné la faible vitesse d'acquisition de leur caméra (24 Hz) comparée à la fréquence du signal électrique (50 Hz), soit une image pour 2 périodes électriques, ce qui peut induire des chevauchements de plusieurs décharges. Dès lors, on ne peut pas exclure l'éventualité d'un recouvrement de 2 (ou plusieurs) décharges pendant la durée d'acquisition d'une image. Cependant, on peut considérer que leurs résultats correspondent à une mesure des tailles de décharges moyennée dans le temps.

D'après cette étude, les décharges dont la surface est inférieure à 0,03 mm² restent toujours majoritaires, mais après des temps de traitement de l'ordre de 35 minutes (pour une densité de courant de 12,5 A/dm²), les décharges "larges" (surface > 0,15 mm²) et "extra-larges" (surface > 0,3 mm²) sont présentes en quantité non négligeable (entre 6 et 12 %). Ces décharges "larges", apparaissant dans les dernières étapes du procédé, affectent la formation des films d'oxyde. De façon surprenante, d'après le diamètre des défauts observés dans les couches, environ la moitié des impacts affectant la formation des couches semble causée par les décharges "larges" et "extra-larges", dont le pourcentage total n'excède pourtant jamais 10-12 % de l'ensemble des décharges.

A partir de l'évaluation du nombre de décharges cumulées sur la surface de la pièce traitée pendant toute la durée de traitement (5,3 x 10^8 décharges pendant 80 minutes pour une densité de courant de 12,5 A/dm²) et de l'épaisseur de couche obtenue après cette même durée (80 µm en moyenne sur toute la surface), le taux de croissance des couches peut être exprimé en nm par décharge : ce taux est évalué à 8-10 nm/décharge [yer2].

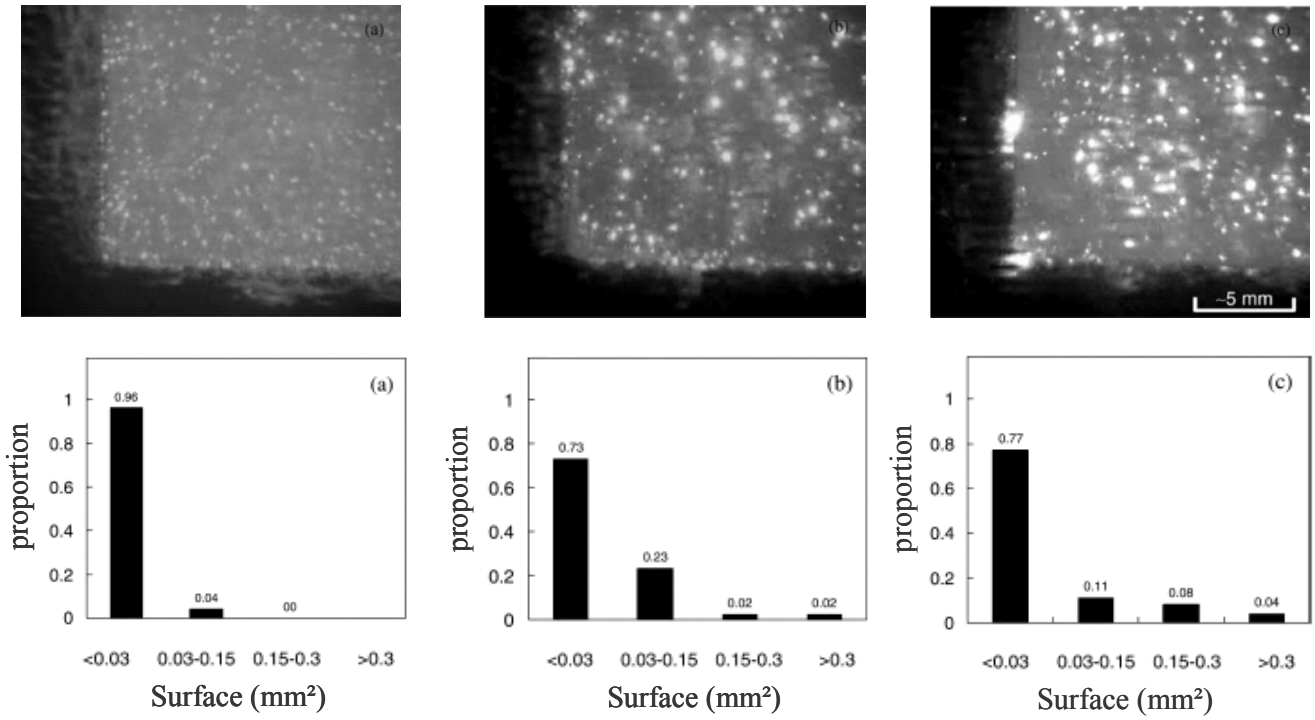


Figure I.18 : Evolution de l'apparence et de la taille des décharges à différents stades du traitement (a) 10 min ; (b) 35 min et (c) 65 min (densité de courant de 12,5 A/dm²) [yer5]

La durée de vie moyenne d'une décharge est difficile à déterminer. Les valeurs données dans la littérature peuvent varier selon les conditions opératoires. Cette durée serait comprise entre 0,5 et 4,5 ms d'après l'analyse des signaux acoustiques [boi]. D'après Xue et al. [xue2], la durée de vie d'une décharge est inférieure à 1 ms tandis que Gnedenkov et al. [gne2] l'évalue à 10-20 ms. D'après Yerokhin et al, cette durée de vie doit être inférieure à la durée de la demi-période positive du signal alternatif (< 10 ms à 50 Hz), et ces auteurs l'évaluent à 5-7 ms d'après l'analyse des signaux de courant et de tension [yer 2].

4.6.2. Caractérisation par spectroscopie d'émission optique (SEO)

Les espèces identifiées par spectroscopie d'émission optique (figure I.19) peuvent être divisées en deux groupes dans le cas du traitement d'un alliage d'aluminium dans un électrolyte alcalin composé du mélange KOH-Na_2SiO_3 :

- Les espèces issues de l'électrode métallique (substrat) : Al (308,6 nm ; 394,4-396,2 nm) [siz, nyk, lia], Mg (279,4–280,2 nm ; 285,2 nm ; 383,2 nm) [siz]. Quels que

soient les éléments d'alliage, la raie la plus intense est celle de l'atome d'aluminium (doublet 394,4 –396,2 nm).

- Les atomes et molécules provenant du bain électrolytique : Na (589 nm) [siz, nyk, lia], H (H_α = 656 nm ; H_β = 486,8 nm) [lia, nyk] et K (766,5 nm ; 769,9 nm) [lia, nyk]. Il ne semble pas impossible d'observer des raies correspondant à l'émission des molécules diatomiques OH et AlO. Cependant, il peut se produire des recouvrements entre les raies OH (306,4 nm) et Al (308,6), et entre AlO (486,6 nm) et H_β [lia], la résolution du spectromètre utilisé par ces auteurs ne permettant pas de résoudre ces raies.

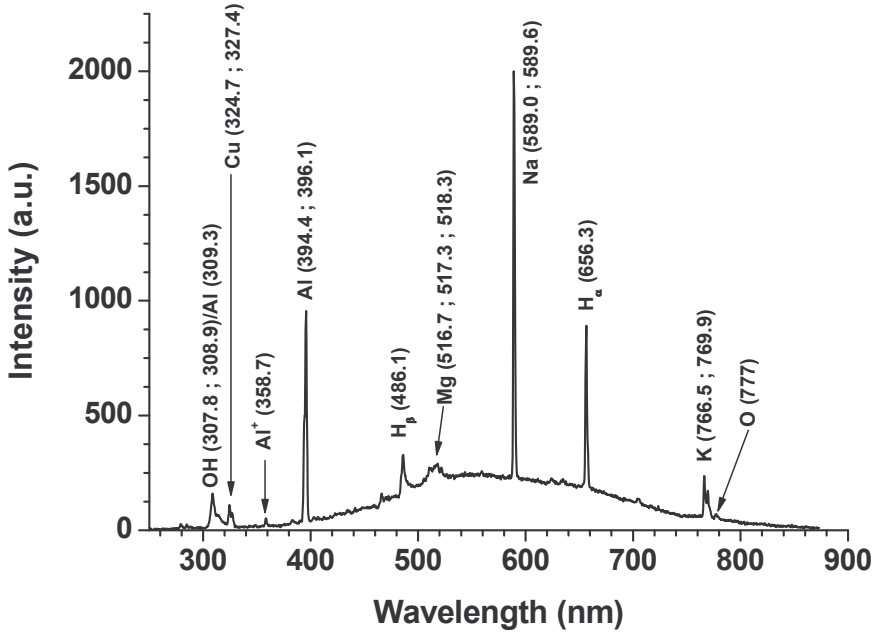


Figure I.19: Spectre type des décharges dans le cas du traitement d'un alliage d'aluminium dans un bain KOH- Na_2SiO_3 [mec]

L'émission continue entre 400 et 750 nm semble résulter de la recombinaison radiative électrons/ions et du rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) [gri]. Elle a été discutée plus en détail par Klapkiv et al. [kla1,2]. D'après Liaw et al. [lia], le fond continu serait plutôt dû au rayonnement thermique, on peut alors appliquer la loi de Planck pour déterminer la température au cœur des plasmas (~ 5000 K). Il faut néanmoins être prudent car la loi de Planck ne s'applique que pour des corps noirs dont les décharges PEO ne présentent pas toutes les caractéristiques[6].

[6] Un corps noir est par définition un corps absorbant intégralement l'énergie électromagnétique qu'il reçoit.

4.6.3. Modèles de formation des décharges

D'après la littérature, on peut distinguer plusieurs mécanismes de formation des décharges comme l'ont proposé Yerokhin et al. [yer5].

Le premier de ces mécanismes considère que les décharges sont formées par **claquage diélectrique de la couche d'oxyde en formation** sous l'effet du champ électrique élevé [iko, kle1-2]. Le claquage se manifeste par une propagation filamentaire due à l'avalanche électronique, les électrons étant fournis par les éléments dopants et les défauts. D'après Yerokhin et al., ce modèle ne peut s'appliquer au procédé PEO pour deux raisons [yer5] :

- La tension de polarisation n'augmente pas proportionnellement à l'épaisseur de la couche.
- La durée de vie des décharges serait plus de deux fois supérieure à celle d'une avalanche électronique traditionnelle. Il faut rester prudent par rapport à ce second point puisque les évaluations de durées de vie des décharges restent très approximatives.

D'autres auteurs proposent un second mécanisme selon lequel chaque décharge serait assimilable à une **décharge gazeuse ayant lieu dans un pore du film** [tim1, kry]. Plus précisément, Timoshenko et Magurova assimilent la décharge PEO à une décharge couronne de type pointe/ plan, l'interface bulle de gaz/électrolyte jouant le rôle du plan et le fond des pores celui de la pointe [tim1]. La formation de la phase gazeuse et l'amorçage de la décharge seraient induits par le claquage diélectrique de la couche barrière au fond des pores. Yerokhin et al. réfutent cette hypothèse : d'après ces auteurs, la description de la décharge PEO par ce modèle nécessiterait que la taille des pores et celle des décharges soient du même ordre de grandeur alors qu'ils évaluent les sections des décharges à environ 100 μm et qu'ils ont mesuré des diamètres de pores entre 5 et 25 μm [yer5]. Ces arguments ne sont pas forcément justifiés puisqu'il n'est pas évident que la section des décharges mesurée grâce à une caméra soit représentative de la taille des pores.

L'analogie avec le procédé de **décharge à barrière diélectrique** (DBD) a également été proposée [yer5]. Il s'agit d'un procédé à pression atmosphérique, dans lequel on impose un potentiel alternatif entre 2 électrodes, entre lesquelles on place un film diélectrique fin. La DBD est généralement caractérisée par la formation de décharges filamentaires entre les électrodes. En revanche, la DBD se différencie de l'oxydation par plasma électrolytique par le fait que les décharges sont observées à la fois pendant les demi-périodes positive et négative du signal électrique et parce que les densités de courant imposées sont nettement plus élevées [yer5]. En outre, la DBD fonctionne uniquement en régime alternatif avec des impulsions très courtes (fréquences jusqu'à quelques centaines de kHz [mul] et des durées de vie des

décharges inférieures à 100 ns [eli]) alors que l'oxydation par plasma électrolytique peut fonctionner en DC.

Yerokhin et al. [yer5] proposent un modèle alternatif aux deux premiers, en faisant une analogie avec l'**électrolyse par décharge luminescente de contact** (contact glow discharge electrolysis [gao]). Dans ce procédé, une décharge luminescente est observée à l'interface électrolyte/matériau et une fine gaine de vapeur se forme à la surface d'une électrode en platine (fil). Dans le cas de l'oxydation par plasma électrolytique, le rôle de la gaine de vapeur serait joué par les bulles de gaz qui se dégagent sous l'effet de l'oxydo-réduction et la décharge luminescente se subdiviserait en une multitude de décharges (figure I.20). Dans ce modèle, l'amorçage de la décharge serait attribué à l'émission d'électrons depuis la surface de l'électrolyte (cathode partielle) vers la phase gazeuse, plutôt qu'au claquage diélectrique du film en formation. Les électrons libres apparaîtraient initialement à l'interface oxyde/ électrolyte sous l'effet du champ électrique élevé et participeraient immédiatement à des séries de réactions avec l'eau résultant en la formation de produits gazeux (H_2, O_2), procurant ainsi au système les conditions nécessaires au maintien d'un environnement de décharge stable.

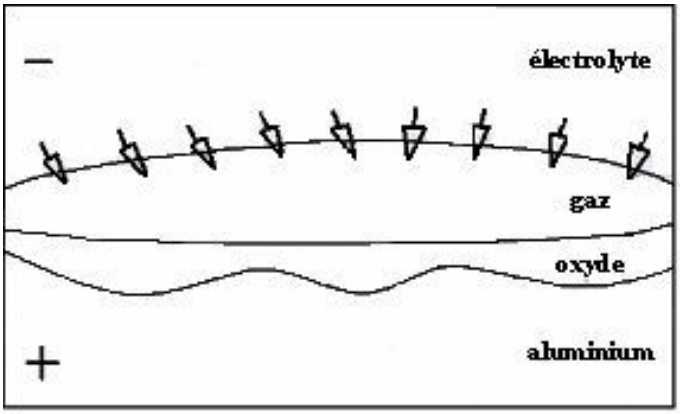


Figure I.20 : Représentation schématique du modèle de l'électrolyse par décharge luminescente de contact adapté au cas où un film d'oxyde est présent sur la surface métallique [yer5]

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons rappelé le principe de l'anodisation conventionnelle et présenté succinctement les principaux procédés d'anodisation utilisés actuellement à l'échelle industrielle. Nous avons en outre mis en évidence les limites de ces procédé, tant d'un point de vue environnemental que technologique, et en particulier les problèmes posés par les opérations nécessaires de colmatage et/ou de peinture.

L'oxydation par plasma électrolytique (PEO), qui se présente comme solution permettant de pallier ces limites, fonctionne selon le principe de l'anodisation, avec la particularité de provoquer le claquage du diélectrique en formation, mettant ainsi en jeu des décharges à la surface de la pièce traitée. L'oxydation par plasma électrolytique s'avère être un procédé novateur et prometteur pour les raisons suivantes :

- les pièces sont traitées dans un bain non-polluant et non toxique,
- l'oxydation par plasma électrolytique permet d'élargir les gammes de propriétés de couche par rapport à l'anodisation (dureté et résistance à l'usure supérieures à celles obtenues par anodisation, bonne tenue à la corrosion, bonne adhérence…),
- les couches peuvent être beaucoup plus épaisses que celles obtenues par anodisation,
- l'oxydation par plasma électrolytique ne nécessite pas de préparation de surface particulière avant traitement.

Cependant, cette étude bibliographique a montré que l'oxydation par plasma électrolytique est un procédé complexe dont il est difficile de cerner les mécanismes de croissance. Malgré un certain nombre de travaux rapportés dans la littérature scientifique, les processus conduisant à la formation des couches sont encore mal compris. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la croissance des couches ; il semble que celle-ci soit le résultat de 2 processus :

- une part de la croissance des couches se fait via les canaux de décharge : sous l'effet des arcs, l'aluminium du substrat est fondu, oxydé et projeté sur les parois et à la surface des canaux,
- ce premier mécanisme semble accompagné par la diffusion des anions oxydants à travers l'alumine jusqu'au substrat qui est ainsi oxydé.

La combinaison de ces deux mécanismes expliquerait la constitution des couches en 2 sous-couches : une couche interne dense et une couche de surface aux propriétés mécaniques médiocres. La fin du traitement peut s'accompagner, dans certaines conditions, de l'apparition de décharges violentes causant des dommages irréversibles à la couche ; en conséquence, les paramètres doivent être parfaitement contrôlés pour éviter ce phénomène. Toutefois, l'ensemble de ces mécanismes n'est pas encore bien compris, et de nombreux points restent à éclaircir. En outre, les différences mises en évidence au travers des travaux publiés sur ce sujet amènent à penser qu'il existe différents modes de croissance selon les paramètres de traitement.

Par ailleurs, si quelques tentatives de caractérisation des décharges ont été entreprises, aucune corrélation n'a pu être établie entre les résultats issus de cette caractérisation et les caractéristiques des couches élaborées. En particulier, il n'existe pas aujourd'hui de lien clair entre les caractéristiques électriques des décharges et les mécanismes de croissance des couches.

La connaissance des mécanismes de croissance, en étroite relation avec l'étude des décharges et des mécanismes de claquage, est donc un point essentiel pour la compréhension et la maîtrise du procédé PEO. Dans la suite de ce mémoire, nous nous attacherons à étudier ces mécanismes, et nous porterons une attention toute particulière sur le lien qui peut exister entre la forme du signal électrique imposé et les mécanismes d'oxydation. Nous tenterons de déduire de ces études un modèle de croissance des couches par oxydation par plasma électrolytique.

CHAPITRE II

CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES

1. Introduction

Le dispositif expérimental a été mis en place au cours de la première année de thèse sur le site de Messier-Bugatti à Molsheim. La configuration de l'installation a été choisie de manière à pouvoir mettre en œuvre les différents moyens de caractérisation in situ envisageables. L'utilisation de techniques d'analyse des échantillons après traitement s'est très vite avérée indispensable à la compréhension du procédé d'oxydation par plasma électrolytique et permettra de relier les caractéristiques des couches formées aux caractéristiques du procédé.

Nous présentons dans ce chapitre les différents éléments constituant le dispositif expérimental, en particulier le générateur électrique, la cuve de traitement, le système de régulation de température, ainsi que les techniques de caractérisation optiques (spectroscopie d'émission optique et vidéo rapide) et électrique (carte d'acquisition). Nous décrivons ensuite le mode de préparation des échantillons et les techniques d'observation (loupe binoculaire, microscope optique et microscope électronique à balayage) et de caractérisation (test de brouillard salin) utilisées.

2. Description du dispositif expérimental

L'installation, sur laquelle nous avons mené l'ensemble des études du procédé d'oxydation par plasma électrolytique, est représentée schématiquement sur la figure II.1. Elle comporte quatre parties principales :

- un générateur de courant,
- une cuve de traitement,
- un système de régulation de température,
- un ensemble de caractérisation optique des décharges.

2.1. Générateur de courant

2.1.1. Paramètres de contrôle

Le **générateur de courant** [bea] délivre des impulsions dont la forme générale est représentée sur la figure II.2. Chacun des dix paramètres (T, $T_{1\text{-}7}$, I_p, I_n) caractéristiques de la forme du courant appliqué au circuit électrique est ajustable dans les limites et/ou conditions définies dans le tableau II.1 :

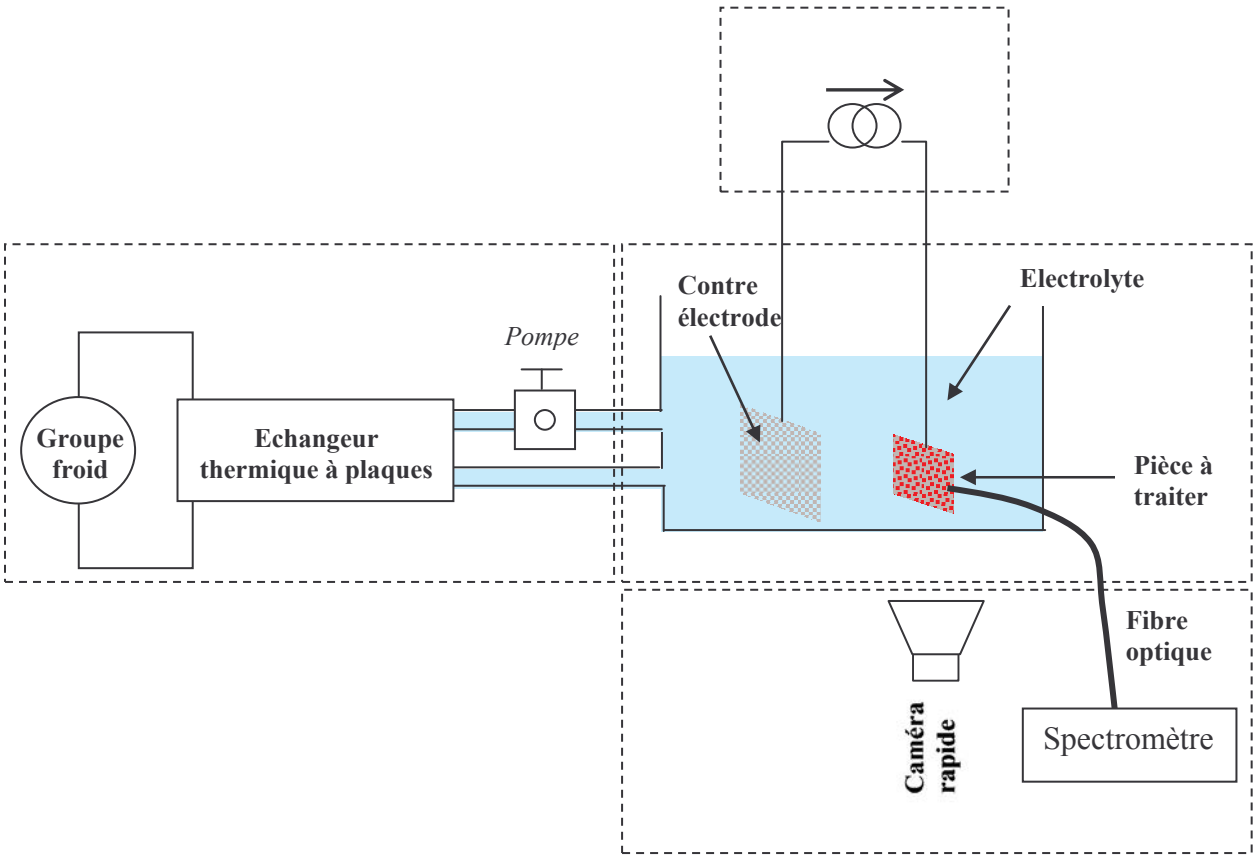


Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental de traitement

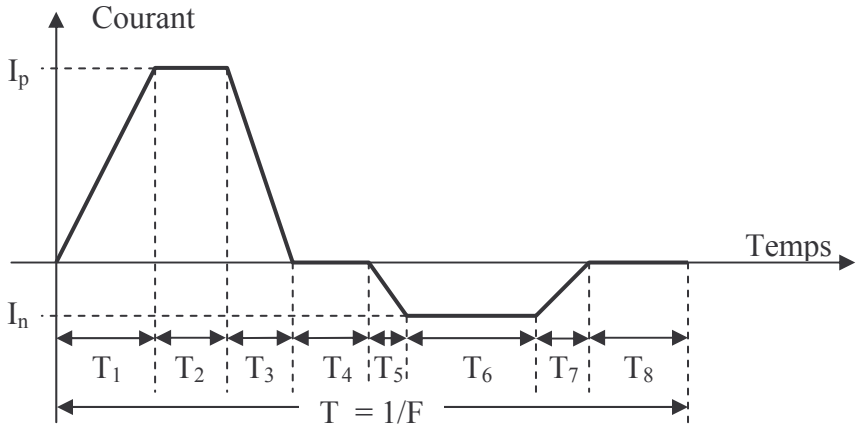


Figure II.2 : Représentation schématique de la forme des impulsions de courant, et définition des paramètres de ces impulsions.

	Valeur minimale	Valeur maximale
fréquence F (Hz)	100	950
période T (ms)	1,05	10
T_1(µs)	250	$\sum_{i=1}^{8} T_i = T$
$T_{3,5,7}$ (µs)	100	$\sum_{i=1}^{8} T_i = T$
courant positif I_p (A) [7]	4	35
	75	210
courant négatif I_n (A) [8]	4	35
	75	210

Tableau II.1 : Gamme des paramètres ajustables du générateur de courant

Avec :

I_p : intensité du courant positif
I_n : intensité du courant négatif
R : I_n/I_p
T : période ; F : Fréquence
T_1 : temps de montée positif
T_2 : temps de palier positif
T_3 : temps de descente positive
T_4 : temps de palier à courant nul
T_5 : temps de descente négative
T_6 : temps de palier négatif
T_7 : temps de montée du courant négatif
T_8 : temps de palier à courant nul

Le choix d'un jeu complet de ces paramètres constitue ce que l'on appelle une **séquence** ; les paramètres pouvant être modifiés en cours d'opération, un traitement complet peut ainsi être réalisé en plusieurs séquences (on parlera de **séquençage**), sans excéder 30 séquences.

On comprend aisément que le séquençage et le choix des paramètres de chaque séquence aura une forte influence sur le procédé et sur la nature et les propriétés des couches élaborées, ainsi que nous le verrons au chapitre 3.

Notons que le choix d'imposer un courant et non une tension est nécessaire pour assurer un bon contrôle du procédé ainsi que nous l'avons mentionné au chapitre 1. En effet, la variation de l'impédance de la pièce traitée au fur et à mesure que la couche d'oxyde croît induirait, si

[7] La conception du générateur de courant autorise le fonctionnement dans ces deux gammes de courant uniquement. Le domaine 35 A – 75 A ne peut donc pas être exploré.

[8] Par convention, le courant négatif est toujours donné en valeur absolue. En réalité, la valeur du courant négatif I_n est fixée comme un pourcentage du courant positif I_p, soit $I_n = R.I_p$, la valeur de R étant libre ($R \geq 0$) dans le respect des limites de courant imposées par la conception du générateur.

on imposait une tension alternative d'amplitude constante au dispositif, une chute du courant au cours du temps, comme l'ont observé Brown et al. [bro-s]. Cela se traduirait par une diminution du nombre et de la taille des décharges, ainsi que d'une diminution progressive de la vitesse de croissance jusqu'à extinction totale des décharges et arrêt de la croissance.

2.1.2. Mesure des signaux électriques

La valeur de la tension entre l'électrode et la contre-électrode, ainsi que celle du courant circulant dans le circuit sont mesurées par l'intermédiaire de deux sorties prévues à cet effet au niveau du générateur ; chacune de ces sorties fournit une tension (- 10 V, + 10 V) proportionnelle à la grandeur réelle correspondante. Ces valeurs sont enregistrées numériquement via deux entrées différentielles d'une carte d'acquisition *(Keithley KPCI 3102)*. La fréquence d'échantillonnage par entrée est de 110 kHz (~ 9 µs). La conversion analogique/numérique (12 bits) confère à la mesure une résolution de 5 mV ce qui correspond à une résolution de 0,5 V pour la mesure de tension et 0,15 A ou 0,03 A (selon la gamme de courant utilisée) sur la mesure de courant. Le logiciel de contrôle de la carte d'acquisition permet l'enregistrement des valeurs instantanées (chronogramme) et de l'évolution temporelle des valeurs crêtes (minima et maxima) du courant et de la tension[9]. Nous avons pris soin au préalable de vérifier que les mesures en sortie du générateur sont identiques à celles obtenues directement au niveau des électrodes à l'aide de sondes de tension et de courant.

Regardons précisément un oscillogramme I = f(t) enregistré via cette carte d'acquisition (figure II.3), pendant un traitement réalisé dans les conditions regroupées dans le tableau II.2.

J ***(A/dm²)***	***R*** ***(%)***	**F (Hz)**	**T_1 (%-ms)**	**T_2 (%-ms)**	**T_3 (%-ms)**	**T_4 (%-ms)**	**T_5 (%-ms)**	**T_6 (%-ms)**	**T_7 (%-ms)**	**T_8 (%-ms)**
38	48	100	6 - 0,6	33 –3,3	3 - 0,3	3 - 0,3	3 - 0,3	47 – 4,7	3 - 0,3	2 - 0,2

Tableau II.2 : Paramètres de traitement correspondant à l'oscillogramme de la figure II.3

L'évolution du courant correspond bien au signal imposé, avec cependant quelques limites (figure II.3) :

- On observe un offset négatif de l'ordre de 10 % de la valeur du courant crête.
- Les amplitudes de courant positif et négatif correspondent à la valeur commandée avec une erreur de 4 %.
- Les durées T_i correspondent à la valeur commandée avec une erreur de 20 %.

[9] Pour déterminer une valeur crête, le logiciel détermine la moyenne des valeurs maximales de 10 périodes.

- On observe des oscillations haute fréquence de faible amplitude, en particulier pendant les temps T_2 et T_6, quand le courant reste constant pendant plusieurs ms. Ces oscillations sont une conséquence du maintien du courant par le générateur.

Ces particularités sont celles typiquement observées sur les oscillogrammes I = f(t).

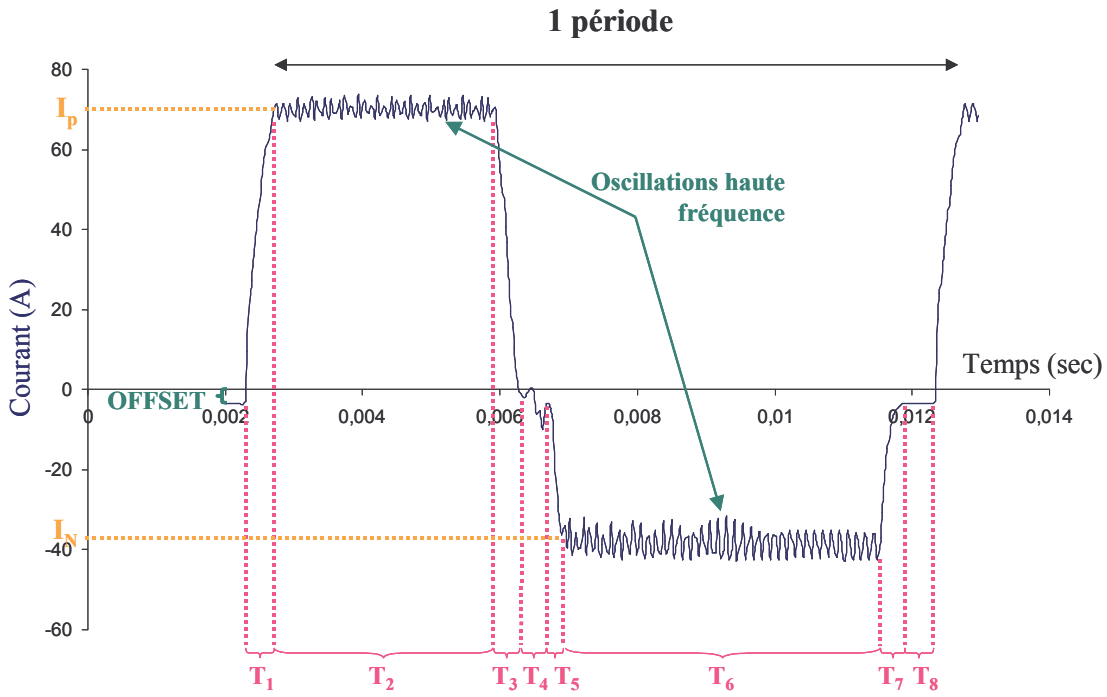


Figure II.3 : Forme du courant réellement imposée par le générateur

L'évolution de la tension pendant une période (figure II.4-a) présente également des signatures caractéristiques du procédé :

- La tension est en phase avec le courant.
- Les oscillations haute fréquence observée sur l'oscillogramme I = f(t) sont également observées, avec une fréquence identique à celle du courant et une amplitude supérieure.
- On observe un pic de tension pendant le temps T_3 (chute de tension). D'après le concepteur du générateur, il semblerait que cette augmentation de tension soit une "réaction" du système qui chercherait à maintenir la valeur du courant lorsque celui-ci chute brutalement.

Sur la figure II.4-b, on peut voir qu'il y a un très léger retard (τ_b) du courant sur la tension ; le courant commence à circuler lorsque la tension est supérieure à la tension de claquage (U_b).

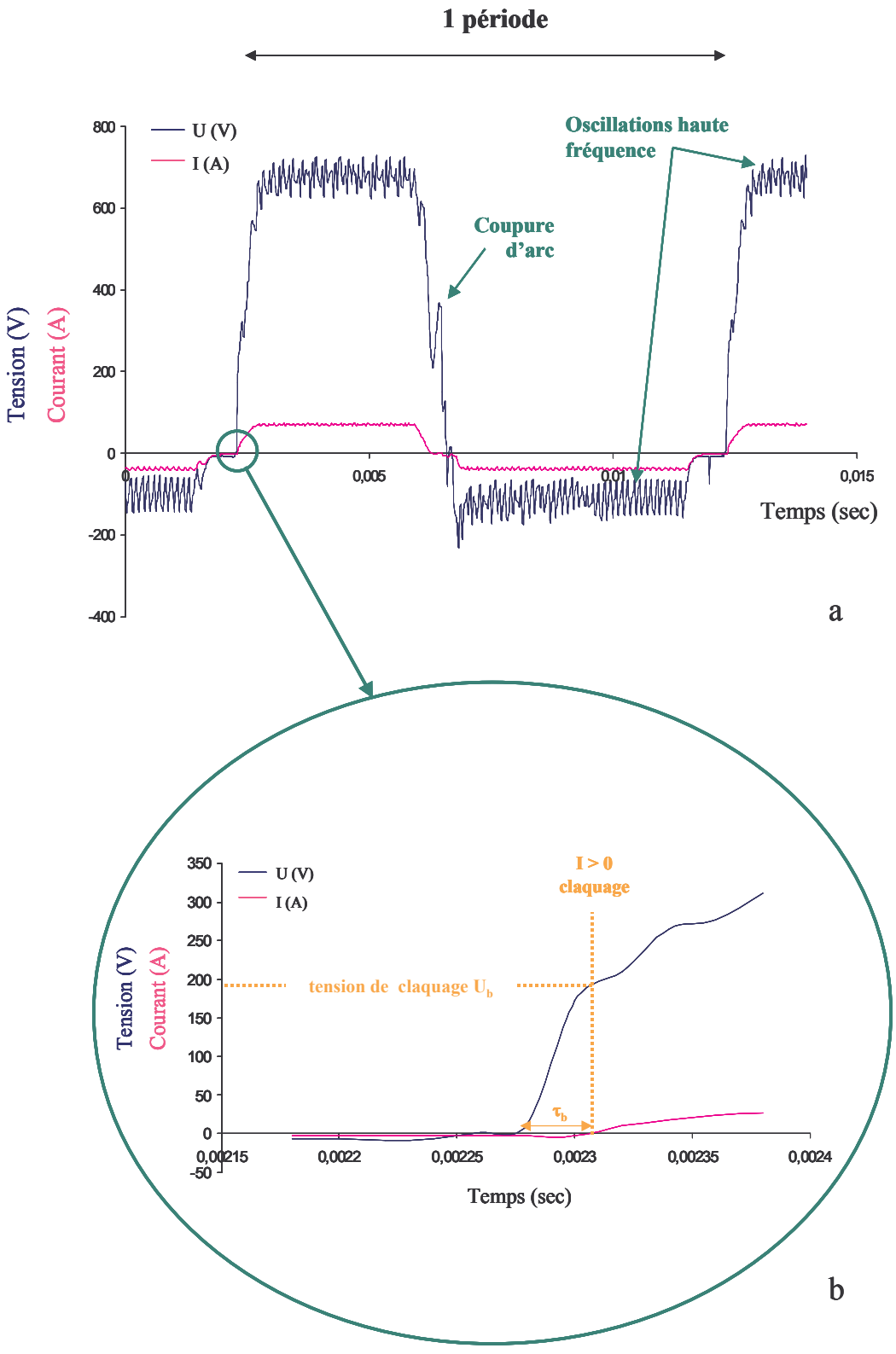


Figure II.4 : Forme du courant réellement imposée par le générateur et de la tension induite

a. oscillogramme U et I = f(t)

b. visualisation du déphasage entre le courant et la tension à l'amorçage de l'impulsion de courant > 0

2.2. Cuve de traitement

La cuve de traitement, en verre, de dimensions 80 x 36 x 40 cm^3, possède un volume utile d'environ 85 L (figure II.5). L'utilisation de verre pour ses parois se justifie par la nécessité de pouvoir observer les éprouvettes en cours de traitement. Ce type de matériaux permet également une observation des décharges par des moyens vidéo. Cette cuve de traitement est remplie par un bain électrolytique dans lequel sont immergées les deux électrodes reliées au générateur de courant. Par convention, dans la suite de ce mémoire, nous appellerons **électrode** la pièce que l'on souhaite traiter par oxydation par plasma électrolytique et **contre-électrode** la (les) pièce(s) placée(s) en regard de l'électrode, et de polarité opposée.

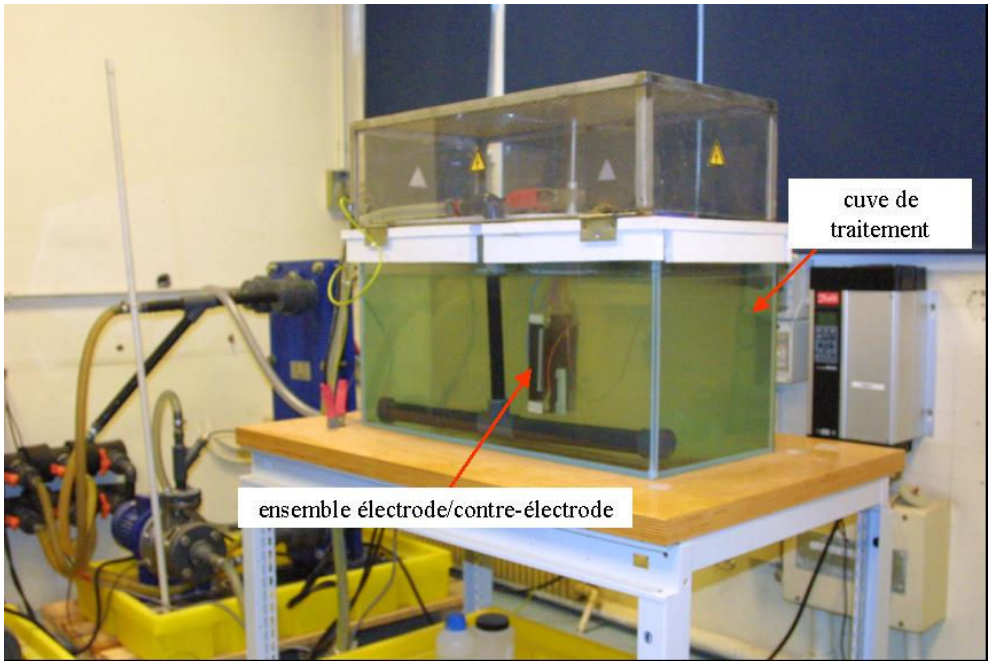


Figure II.5 : Photographie du dispositif expérimental de traitement

D'après Karakozov et al. [kar], les revêtements ne pourront être homogènes en épaisseur que si on utilise des contre-électrodes dont la forme épouse celle de la pièce à traiter, placées à une faible distance de celle-ci. Etant donné la géométrie des électrodes (plaques de dimensions 115 x 95 x 7 mm^3), nous travaillons avec des contre-électrodes planes et nous avons choisi d'utiliser deux contre-électrodes, disposées de part et d'autre de l'électrode. Ceci offre l'avantage d'un meilleur contrôle de la densité de courant appliquée, en limitant fortement les courants de fuite. Les contre-électrodes sont placées à environ 2 cm de l'électrode. Pour permettre une meilleure circulation de l'électrolyte et éviter que la température du bain soit trop élevée dans l'espace inter-électrode, nous avons choisi d'utiliser des plaques perforées (trous de 1 mm de diamètre, 22,7 % de vide).

Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique ne permettant pas toujours de réaliser des traitements très homogènes à cause d'effets de bord conséquents, il est préférable d'utiliser des contre-électrodes de surfaces plus grandes que celle de l'éprouvette. En conséquence, nous avons opté pour des contre-électrodes ayant chacune une surface double de celle de l'électrode traitée.

Puisque le procédé fonctionne en courant alternatif, il est nécessaire de choisir un matériau inoxydable pour la contre-électrode. Nous travaillons donc avec des contre-électrodes en acier inoxydable (AISI 304).

Ainsi que nous l'avons précisé dans le chapitre précédent, le choix de la composition de l'électrolyte est à prendre en compte selon l'alliage traité, des propriétés de céramique attendues, etc… Dans la littérature, de nombreux électrolytes sont proposés. Le plus utilisé est le mélange hydroxyde de potassium (KOH) et silicate de sodium (Na_2SiO_3) [mal, voe, kar, but, slo, lia]. Notre but n'étant pas de mener une étude de l'influence de la nature de l'électrolyte sur le procédé, nous utiliserons pour l'ensemble de nos échantillons et sauf précisions contraires, un **électrolyte composé de 1 g/L de KOH et 1,65 g/L de Na_2SiO_3, dans de l'eau désionisée** (électrolyte de référence).

2.3. Matériaux étudiés

Différents types d'alliages d'aluminium de compositions variables ont été étudiés afin de déterminer l'influence des éléments d'alliage sur les plasmas ainsi que sur les propriétés des couches céramiques obtenues. Les alliages utilisés sont les suivants :

- alliages d'aluminium de types 2214 T6 et 7050 T74 dans le but d'optimiser le procédé. Ces alliages sont couramment utilisés chez Messier-Bugatti,
- aluminium pur à 99,5 % (1050) contenant peu d'éléments d'alliage.

La composition de ces trois alliages d'aluminium est reportée dans le tableau II.3.

Alliage	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Zn (%)	Ti (%)	Zr (%)	Al
1050	0,25	0,40	0,05	0,05	0,05		0,07	0,05		base
7050	0,12	0,15	2-2,6	0,1	1,9-2,6	0,04	5,7-6,7	0,06	0,08-0,15	base
2214	0,5-1,2	0,3	3,9-5	0,4-1,2	0,2-0,8	0,1	0,25	0,15	-	base

Tableau II.3 : Composition des alliages d'aluminium étudiés : types 1050, 2214 et 7050 (pourcentages massiques)

Certains auteurs [mar2, xue2, mal] s'accordent à dire qu'une préparation de surface avant traitement a un effet mineur sur les paramètres du procédé et sur les couches obtenues. Néanmoins, les éprouvettes non-traitées étant conservées dans de l'huile de protection temporaire, nous avons choisi de les nettoyer systématiquement avant chaque traitement par une opération de dégraissage à l'acétone. Cette procédure permet ainsi d'éviter une quelconque influence de l'huile de protection temporaire sur le traitement et de limiter la pollution du bain électrolytique.

2.4. Système de régulation de température

Afin de conserver les propriétés du bain électrolytique tout au long du traitement (en particulier les propriétés de conductivité électrique), il est nécessaire d'éviter une élévation de température excessive dans la cuve de traitement. Pour cela, une pompe permet de faire circuler l'électrolyte dans un circuit fermé entre la cuve et le circuit secondaire d'un échangeur thermique à plaques. Le circuit primaire de l'échangeur est relié à un groupe de refroidissement d'une puissance de 30 kW (figure II.6). La boucle de refroidissement permet en outre d'assurer une agitation permanente du bain, et ainsi d'homogénéiser sa composition et sa température.

Grâce à ce système de régulation, nous maintenons la température de l'électrolyte entre 20 et 30 °C dans nos conditions habituelles de traitement.

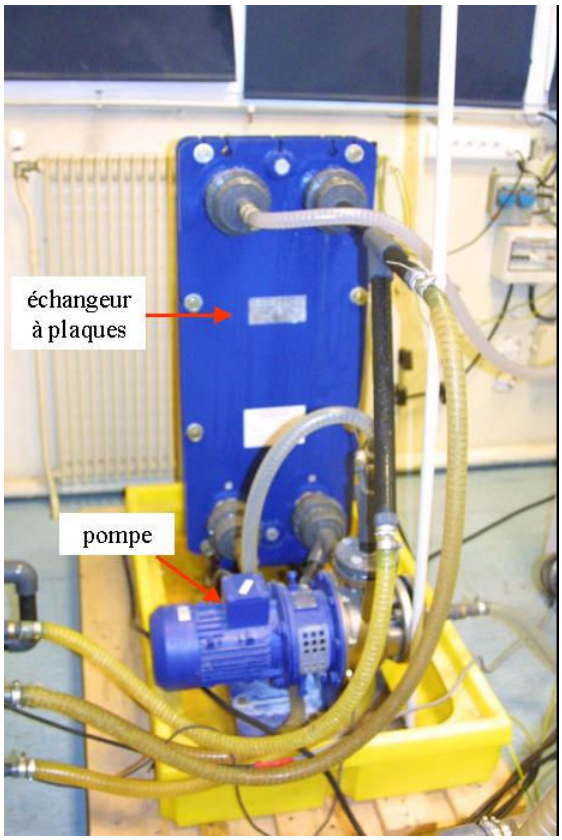


Figure II.6 : photographie du système de régulation de température

2.5. Equipement de caractérisation optique

2.5.1. Spectroscopie d'Emission Optique (SEO)

La spectroscopie d'émission optique est une technique in situ et non perturbatrice de caractérisation des décharges qui consiste à analyser spectralement la lumière émise spontanément par un plasma. Elle permet de déterminer des densités d'espèces atomiques et moléculaires et de suivre leur évolution avec la pression, la puissance, la composition du milieu, ou le temps. Elle constitue donc un moyen d'étudier les phénomènes au sein des décharges et ainsi d'obtenir des renseignements quant à leur action sur le revêtement et leur rôle vis-à-vis de la formation des couches d'oxyde.

Un inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet de déterminer des densités absolues que si la réponse spectrale du système optique est connue.

⇒ Principe : lorsqu'un atome ou une molécule se trouve dans un état radiatif d'énergie E_j, il peut se relaxer sur un niveau d'énergie $E_i < E_j$ par émission d'un photon d'énergie $h\nu_{ji}=E_j-E_i$ (figure II.7), où ν_{ji} est la fréquence de la transition de l'état radiatif j vers l'état i[10].

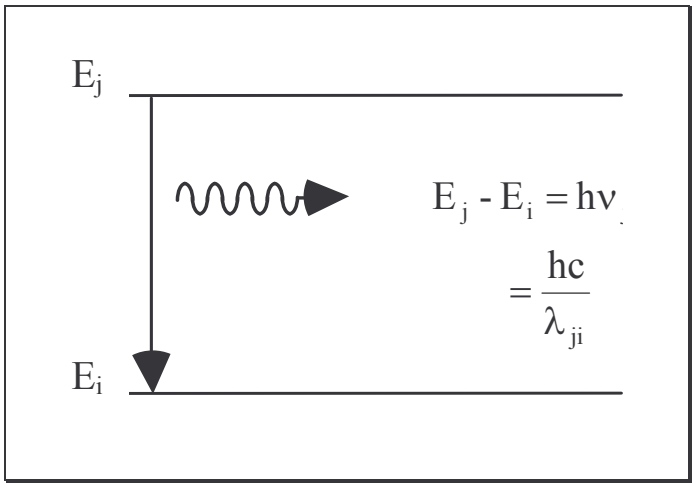


Figure II.7 : Schéma de principe de la spectroscopie d'émission

L'intensité de la lumière émise lors de la transition j → i est donnée par :

$$I_{ji} = n_j\, h\, \nu_{ji}\, A_{ji} \quad (W.cm^{-3}) \qquad (1)$$

où :

- $\mathbf{n_j}$ est la densité du niveau supérieur j (cm^{-3}).
- **h** est la constante de Planck ($h = 6.62.10^{-34}$ J.s)
- $\mathbf{\nu_{ji}}$ est la fréquence de transition j → i (s^{-1}).

[10] Les transitions j → i sont régies par les règles de sélection rappelées en annexe A

- $\mathbf{A_{ji}}$ est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée qui traduit la probabilité de transition de j vers i (s^{-1}).

Cette expression montre que l'intensité d'émission est directement proportionnelle à la densité de l'état radiatif j. Néanmoins, l'intensité mesurée $\mathbf{I_{ji}^m}$ dépend de trois autres paramètres : le volume émissif **V**, l'angle solide **Ω** sous lequel le plasma est observé, ainsi que la réponse spectrale du système de mesure à la longueur d'onde de la transition étudiée $\mathbf{R(\lambda_{ji})}$:

$$I_{ji}^{m} = V \frac{\Omega}{4\pi} R(\lambda_{ji})\ n_j\ h\ \nu_{ji}\ A_{ji} \quad (W) \qquad (2)$$

Ces trois coefficients traduisent une diminution de l'intensité de la lumière quand elle parcourt le chemin optique. On les regroupe dans un coefficient $\mathbf{C_{ji}} = \mathbf{V} \frac{\Omega}{4\pi} \mathbf{R(\lambda_{ji})} < 1$:

$$I_{ji}^{m} = C_{ji}\ n_j\ h\ \nu_{ji}\ A_{ji} \quad (W) \qquad (3)$$

Si on veut déterminer la densité absolue n_j à partir des mesures de spectroscopie, ce coefficient C_{ji} doit impérativement être pris en compte. Mais il est difficile à déterminer précisément, et il sera donc plus facile de réaliser une étude relative qu'une étude quantitative absolue.

La lumière émise par les décharges est analysée à l'aide d'un ensemble spectroscopique composé de :

- un monochromateur *S 2000 (Ocean optics)* de 68 mm de distance focale équipé d'un réseau 600 traits/mm blasé à 400 nm, ce qui lui confère une bonne efficacité dans le domaine 250 – 800 nm. Muni d'une fente d'entrée de 25 µm, il permet une résolution spectrale de $\Delta\lambda \cong 1{,}2$ nm.
- un détecteur CCD *(Sony ILX511)* de 2048 pixels (14 µm/pixel).
- une fibre optique silice/silice de 200 µm de diamètre de coeur connectée directement à l'entrée du monochromateur. La fibre optique est placée au centre de la plaque, dans l'axe normal à la surface, à une distance de 2 cm.

Le logiciel de pilotage de cet ensemble permet, outre l'enregistrement de spectres de la lumière émise par les plasmas, d'effectuer un suivi temporel de l'intensité d'une ou de plusieurs raies d'émission au cours du temps.

2.5.2. Moyens vidéo

Nous avons également étudié les décharges au moyen d'une caméra rapide. Cet outil permet l'observation des phénomènes temporels (durée de vie, période d'extinction) et spatiaux (taille, mobilité) des décharges.

Nous avons utilisé une caméra de type *Kodak Motion Corder Analyzer, SR series*, qui permet de réaliser des enregistrements de 30 à 2000 images par seconde. Etant donné que l'intensité lumineuse émise par les décharges est faible et que nous travaillons en milieu électrolytique agité, toutes les acquisitions ont été limitées à 500 images par secondes, valeur au-delà de laquelle le temps d'exposition est trop court. Pour toutes les acquisitions, nous avons réalisé des traitements à la fréquence minimale délivrée par le générateur (100 Hz), de façon à enregistrer 5 images par période ; la résolution temporelle de nos enregistrements est donc de 2 ms.

Pour ne pas être gênés par les contre-électrodes, les observations par des moyens vidéos ont été faites sur la tranche de 7 mm d'épaisseur).

3. Caractérisation des échantillons après traitement

3.1. Observations microscopiques

Les surfaces et les coupes métallographiques des échantillons sont observées à l'aide des différents microscopes décrits ci-dessous. Les épaisseurs des couches sont déterminées de manière statistique sur les coupes métallographiques des échantillons. Pour cela, nous mesurons l'épaisseur sur une série de points choisis aléatoirement ; pour un résultat significatif, nous réalisons environ 40 mesures pour un échantillon de 2 cm de longueur. Notons que, dans le but de pouvoir comparer les résultats, cet échantillon de 2 cm de longueur est toujours prélevé au même endroit, à 2 cm du bord de l'échantillon.

3.1.1. Loupe binoculaire (Leica Wild M3Z)

La loupe binoculaire permet d'observer la surface des échantillons avec des faibles grossissements. Cet outil offre une observation intermédiaire entre l'œil (macroscopique) et le microscope optique. On peut ainsi mettre en évidence des macroporosités, des hétérogénéités d'aspect de surface tout en gardant les véritables couleurs de la couche. Elle permet d'obtenir un grossissement maximal d'environ 40.

3.1.2. Microscope optique (Leica DMR)

L'observation au microscope optique (grossissement jusqu'à 1500) de coupes métallographiques d'échantillons nous permet de déterminer l'homogénéité des couches d'oxyde et de mesurer leur épaisseur. On peut également déterminer la répartition des sous-couches si le revêtement n'est pas trop fin (épaisseur supérieure à 10 μm).

3.1.3. Microscope électronique à balayage (LEO 430i)

Les observations ont été menées sur des coupes métallographiques et en surface des échantillons à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un système d'analyse X à dispersion d'énergie (EDX). L'observation de coupes métallographiques au MEB nous permet de réaliser des observations à fort grossissement et de distinguer les différentes couches non-visibles au microscope optique. On peut également observer les surfaces des échantillons afin de compléter les observations faites à l'aide de la loupe binoculaire. Le système d'analyse EDX permet en outre de déterminer la composition chimique des couches et de la surface.

3.2. Résistance à la corrosion

La tenue en corrosion des pièces traitées peut-être évaluée par exposition au Brouillard Salin (BS). Actuellement, c'est le test le plus utilisé dans l'industrie pour contrôler la résistance à la corrosion d'un matériau ou d'un revêtement. Il s'agit d'un test destructif de corrosion accélérée.

Une solution corrosive (NaCl 50 $g.L^{-1}$ soit 0,856 $mol.L^{-1}$, pH = 6,5 à 7,2) est pulvérisée en brouillard dans une enceinte où règne une température de (35 ± 2) °C. Les éprouvettes (1 dm^2) y sont placées, inclinées de (20 ± 5)° par rapport à la verticale, et on les observe régulièrement (intervalle de 24 heures environ) pour voir l'apparition d'éventuelles piqûres de corrosion. Pour cela, les éprouvettes sont rincées à l'eau distillée, puis séchées à l'air chaud avant d'être observées visuellement. Ce test est donc très subjectif puisque les résultats dépendent fortement de l'appréciation de l'observateur.

Ce test est utilisé chez Messier-Bugatti pour caractériser différents traitements de surface (conversion chimique, anodisation, colmatage, peinture…) et est tout à fait transposable à des traitements d'oxydation par plasma électrolytique. Le test est validé lorsque les éprouvettes ne présentent aucune trace de corrosion après un temps imposé par les normes aéronautiques (par exemple 500 heures pour des éprouvettes anodisées et colmatées).

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble du dispositif expérimental mis en place et des méthodes de travail et de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse. Le chapitre suivant portera sur toutes les études préliminaires effectuées qui se sont avérées indispensables pour une bonne prise en main du procédé et des outils.

CHAPITRE III

PREMIERE APPROCHE DU PROCEDE

1. Introduction

Le procédé d'oxydation par plasma électrolytique a déjà fait l'objet de nombreuses études mais peu d'auteurs se sont intéressés à la caractérisation optique des décharges. Seuls quelques travaux ont été publiés concernant l'observation de telles décharges par caméra [yer2, yer5] et l'analyse des plasmas par spectroscopie d'émission optique (SEO) [siz, kla1, kla2]. Pourtant, la compréhension des mécanismes de croissance ne peut être totale si on s'intéresse uniquement aux propriétés des couches obtenues. L'évolution avec le temps de traitement de la taille, de la densité surfacique et de la composition des décharges, et le couplage de ces variations avec la caractérisation des couches formées dans différentes conditions de traitement s'avère donc indispensable pour la compréhension des mécanismes d'oxydation par plasma électrolytique.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à la caractérisation optique des décharges et à leur évolution avec la durée de traitement. Dans une seconde partie, nous nous attacherons à étudier les caractéristiques des couches obtenues en appliquant les paramètres de traitement préconisés par le constructeur du générateur (traitement séquencé). Nous comparerons ces résultats à ceux obtenus en réalisant des traitements avec une seule séquence électrique afin de comprendre le rôle du séquençage. Nous verrons notamment que les paramètres électriques influencent fortement l'évolution des décharges et les caractéristiques des couches élaborées. A partir des résultats obtenus, nous déterminerons les paramètres les plus pertinents pour mener la suite de l'étude.

2. Caractérisation optique des décharges

Pour la caractérisation des décharges, nous avons choisi des conditions de traitement typiquement utilisées dans la littérature. Ces conditions, qui correspondent à une évolution progressive des décharges telle que leur taille augmente et leur densité surfacique diminue, ne sont pas forcément optimales d'un point de vue du procédé. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que, dans certaines conditions, l'intensité lumineuse des décharges diminue fortement et devient très faible, ne permettant pas d'effectuer des mesures optiques. La caractérisation optique des décharges ne concerne donc que celles dont l'intensité lumineuse est suffisante.

2.1. Espèces présentes dans les décharges ; caractérisation par spectroscopie d'émission optique

A partir de bases de données spectrales, les raies d'émission observées dans le spectre du plasma sont identifiées comme appartenant aux espèces présentes dans les décharges. Cependant, l'indexation d'un spectre d'émission optique est assez délicate, surtout si le

pouvoir de résolution spectrale du spectromètre utilisé est faible. Certaines raies d'espèces différentes sont émises à des longueurs d'ondes très voisines et il est parfois nécessaire de réaliser des mesures complémentaires pour préciser l'indexation. On peut par exemple faire varier les paramètres de traitements, augmenter la concentration de l'électrolyte ou modifier sa composition et celle de l'alliage, et observer l'influence de ces changements sur l'intensité d'émission d'une raie. Il faut en outre être vigilant car il peut y avoir recouvrement de deux raies, le spectromètre ne permettant pas toujours de les résoudre (résolution spectrale $\Delta\lambda \cong 1{,}2$ nm). Pour lever l'ambiguïté sur l'indexation de certaines raies, nous avons enregistré des spectres complémentaires avec un spectromètre de meilleure résolution (TRIAX 550, focale = 550 mm, réseau 1200 traits/mm, muni d'une fente d'entrée de largeur variable, ce qui lui confère une résolution $\Delta\lambda = 0{,}13$ pour une largeur de fente de 100 µm).

Pour faciliter l'indexation des raies d'émission, et afin d'éviter toute confusion dans l'identification de certaines d'entre elles, nous avons enregistré des spectres émis par des plasmas générés dans des conditions différentes. Ces spectres de référence ont ainsi été obtenus pour trois types de matériaux constitutifs de l'électrodes (Al1050, Al2214 et Al7050) traités dans des électrolytes de compositions différentes (Na_2SiO_3+KOH et $NaAlO_2$+Na_3PO_4). Ces spectres de référence sont présentés sur les figures III.1 à III.3. L'ensemble des raies identifiées est regroupé dans le tableau III.1 dans lequel figurent, pour chaque raie, la transition et les niveaux d'énergie correspondants, la longueur d'onde d'émission théorique et la longueur d'onde observée. Notons que certaines raies issues de multiplets n'ont pu être spectralement résolues et sont identifiées comme une seule raie.

Les espèces présentes dans les décharges et identifiées par spectroscopie d'émission optique (SEO) peuvent être classées en deux catégories, comme l'ont proposé Sizikov et al. [siz] :

- **Les espèces issues de l'électrode métallique**. On constate que la plupart des espèces constitutives de l'alliage métallique (Cu, Zn, Mg, Al) sont observées, signe de leur présence dans les plasmas, traduisant ainsi la vaporisation locale de l'électrode sous l'effet des décharges. Dans tous les cas, la raie la plus intense est celle de l'aluminium (doublet à 394,4 nm et 396,2 nm, mal résolu sur la figure III.1), ce qui est cohérent avec la nature des alliages utilisés. Toutefois, certaines espèces (Si, Mn) n'ont pu être observées. Elles peuvent cependant être présentes dans les plasmas sans pouvoir être détectées par SEO. Les raisons de cette absence d'émission lumineuse sont nombreuses. Dans le cas particulier du silicium par exemple, les principales transitions radiatives de cet élément se produisent dans l'ultra-violet ($\lambda < 290$ nm), gamme spectrale inaccessible avec notre appareillage. De même, les sections efficaces d'excitation et/ou la probabilité de transition à partir des niveaux excités peuvent être très faibles (la probabilité de transition de la raie

caractéristique du Mn à 403 nm est 5 fois plus faible que celle de la raie d'Al à 396 nm). Enfin, la quantité de ces espèces dans les décharges peut être très faible, résultant en une émission lumineuse négligeable par rapport aux autres espèces radiatives, et donc inobservable dans nos conditions de mesure.

- **Les atomes et molécules provenant du bain électrolytique** (O, H, OH, Na, K). Les plus intenses de ces raies sont attribuées aux atomes de sodium (doublet à 589 et 589,6 nm), d'hydrogène (H_α et H_β), d'oxygène (triplet à 777 nm) et de potassium (766,5 et 769,9 nm). Etant donnée sa forme élargie, en particulier du coté des grandes longueurs d'onde, la bande autour de 308 nm est attribuée au radical OH (bande vibrationnelle entre 306,4 et 308,9 nm) plutôt qu'à l'atome d'aluminium (doublet à 308,2 et 309,3 nm).

Notons que les éléments provenant de la contre-électrode (Fe, Cr, Ni) ne sont pas détectés, aucune décharge ne se produisant au niveau de celle-ci.

Enfin, comme nous l'avons vu au chapitre I, l'émission continue entre 400 et 750 nm pourrait résulter de la recombinaison radiative électron-ion et/ou du rayonnement de freinage (bremsstrahlung) [gri, kla1]. Cependant, ne disposant pas de la réponse spectrale de notre ensemble optique, nous ne sommes pas en mesure d'étudier ce fond continu.

Longueur d'onde mesurée (nm)	**Longueur d'onde théorique (nm)**	**Espèce**	**E_{Final} (eV)**	**$E_{Initial}$ (eV)**	**transition**
279,8	279,5	Mg^+	0	4,43	$^2S - ^2P^0$
	280,3		0	4,42	
	279,8	Mg^+	4,43	8,86	$^2P^0 - ^2D$
285,2	285,2	Mg	0	4,35	$^1S - ^1P^0$
308,8	308,2	Al	0	4,02	$^2P^0 - ^2D$
	309,3		0,01	4,02	
306,4 – 308,9	306,4 – 308,9	OH	~ 0,2	~ 3,7	$A^2\Sigma^+$ (v=0) – $X^2\Pi$ (v=0)
324,8	324,8	***Cu***	0	3,82	$^2S - ^2P^0$
327,4	327,4		0	3,79	
334,5	334,5	Zn	4,08	7,79	$^3P^0 - ^3D$
358,7	358,7	Al^+	11,85	15,3	$^3D - ^3F^0$
383,3	382,9	Mg	2,71	5,95	$^3P^0 - ^3D$
	383,2				
	383,8				

394,4	394,4	Al	0	3,14	$^2P^0 - ^2S$
396,2	396,2		0,01	3,14	
434,1	434	H_γ	10,2	13,06	n = 2 – n = 5
448,1	448,1	Mg^+	8,86	11,63	$^2D - ^2F^0$
466,4	466,3	Al^+	10,60	13,26	$^1D - ^1P^0$
466,7	466,7	Al^+	15,60	18,26	$^1P^0 - ^1S$
472,2	472,2	Zn	4,03	6,66	$^3P^0 - ^3S$
481	481,1		4,08	6,66	
486,1	486,1	H_β	10,20	12,77	n = 2 – n = 4
517,5	516,7	Mg	2,71	5,11	$^3P^0 - ^3S$
	517,3				
	518,4				
559,3	559,3	Al^+	13,3	15,5	$^1P^0 - ^1D$
589,3	589	Na	0	2,10	$^2S - ^2P^0$
	589,6				
624,3	624,3	Al^+	13,07	15,06	$^3P^0 - ^3D$
636,2	636,2	Zn	5,8	7,75	$^1D - ^1P^0$
656,3	656,3	H_α	10,20	12,09	n = 2 – n = 3
766,5	766,5	K	0	1,62	$^2S - ^2P^0$
769,9	769,9		0	1,61	
777,4	777,2	O	9,14	10,74	$^5S^0 - ^5P$
	777,4				
	777,5				
844,6	844,62	O	9,52	10,99	$^3S^0 - ^3P$
	844,64				
	844,68				

Tableau III.1 : Liste des raies identifiées dans le spectre (domaine UV-visible) d'une décharge PEO et des transitions qui leurs sont associées [pea, str, phy]

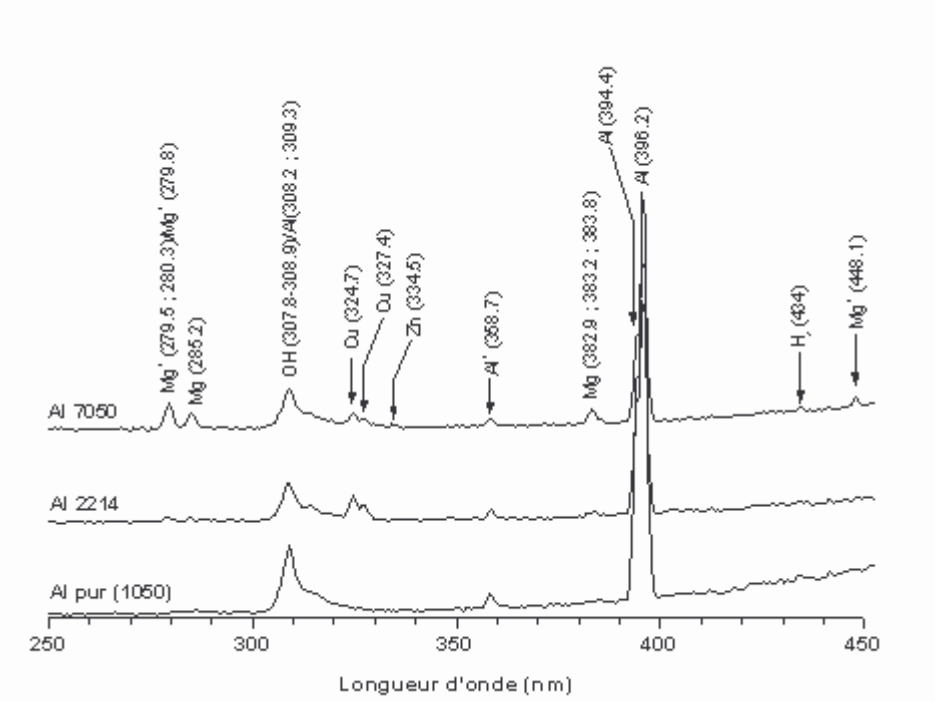


Figure III.1 : Spectres d'émission des espèces présentes dans les décharges pour des longueurs d'onde comprises entre 250 et 450 nm (électrolyte de référence, 60A/dm², 100 Hz)

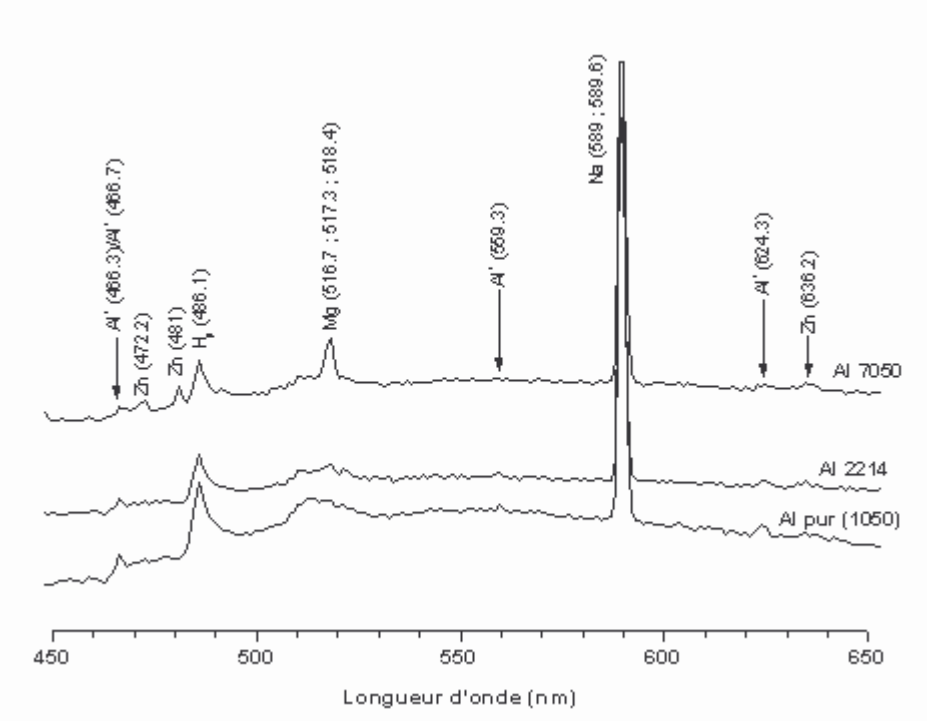


Figure III. 2 : Spectres d'émission des espèces présentes dans les décharges pour des longueurs d'onde comprises entre 450 et 650 nm (électrolyte de référence, 60A/dm², 100 Hz)

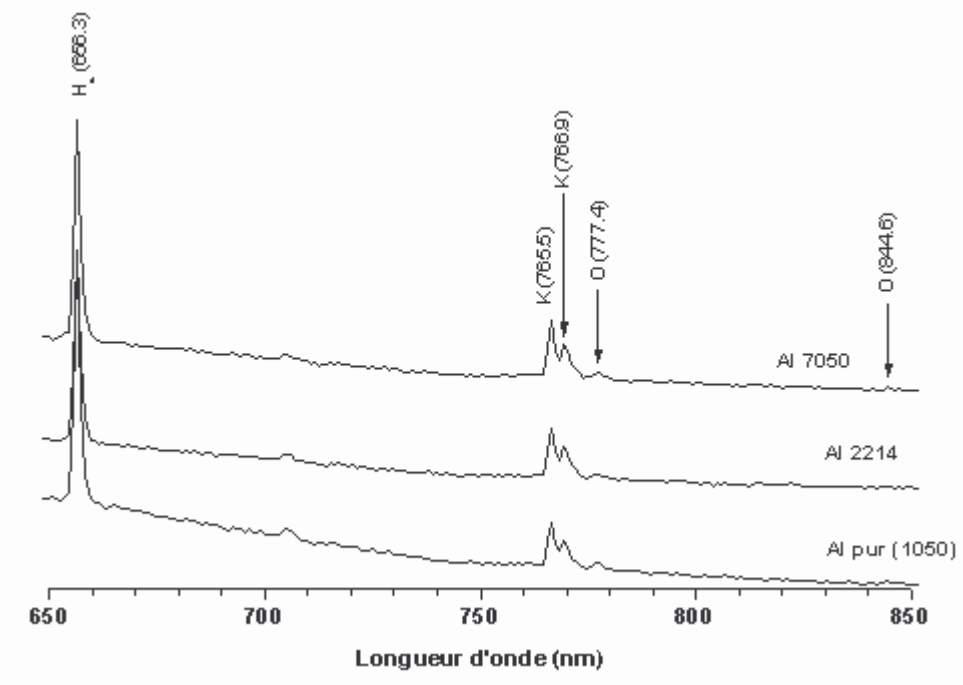


Figure III.3 : Spectres d'émission des espèces présentes dans les décharges pour des longueurs d'onde comprises entre 650 et 850 nm (électrolyte de référence, 60A/dm², 100 Hz)

2.2. Evolution des décharges au cours du traitement

2.2.1. Caractérisation de l'évolution des décharges par caméra rapide

Pendant un traitement d'oxydation par plasma électrolytique, les décharges évoluent de façon progressive ; au fur et à mesure que la couche s'épaissit, le nombre de décharges diminue et leur intensité lumineuse augmente. Nous avons pu quantifier ces observations grâce à l'utilisation d'une caméra rapide avec une vitesse d'acquisition de 500 images par seconde. La figure III.4 représente l'évolution des décharges au cours d'un traitement réalisé avec des densités de courant I_P = 60 A/dm² et I_N = 30 A/dm² et une fréquence de 100 Hz.

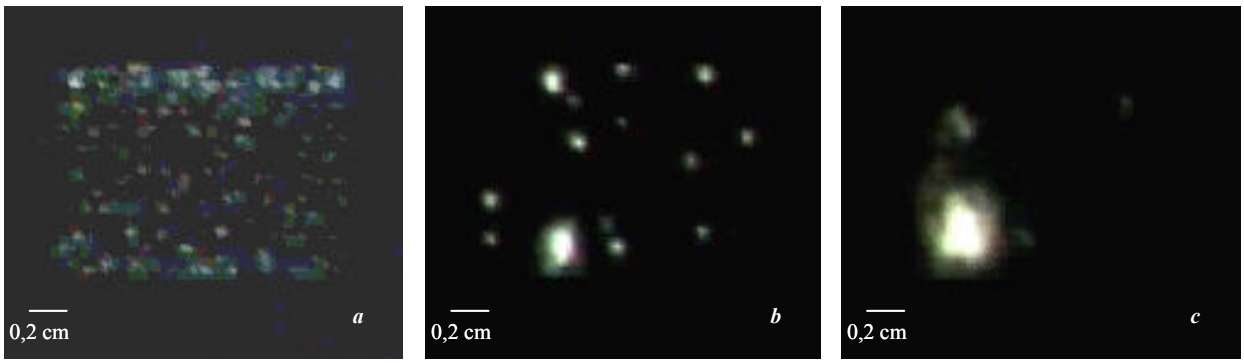


Figure III.4 : Evolution de l'aspect des décharges avec le temps de traitement (I_p = 60 A/dm², I_N = 30 A/dm², F = 100 Hz) : (a) 2 minutes ; (b) 18 minutes ; (c) 48 minutes.

- **Dimension des décharges**

L'évolution de la taille caractéristique des décharges au cours du traitement est représentée sur le graphique de la figure III.5. On parle de taille caractéristique plutôt que de diamètre car les décharges ne sont pas parfaitement sphériques, néanmoins, ces tailles sont assimilables à un diamètre. Les valeurs présentées correspondent à la valeur moyenne de mesures effectuées sur un échantillonnage de photographies à un temps de traitement donné. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, après une courte étape similaire à une anodisation, le claquage du diélectrique formé à la surface induit l'apparition de décharges. Sur le graphique de la figure III.5, on peut voir que la taille caractéristique de ces décharges est inférieure à 100 µm ($t \leq 2$ minutes). Ensuite, au fur et à mesure que la couche s'épaissit, l'intensité lumineuse des décharges semble augmenter, tandis que leur nombre diminue, ce qui se traduit par l'apparition de décharges de plus grandes dimensions (figure III.5 : $t \leq 9$ minutes, taille ≤ 300 µm). Néanmoins, les décharges ayant une taille inférieure à 100 µm restent, à ce stade du traitement, majoritaires. Des décharges de plus grande dimension (≥ 300 µm, ≥ 400 µm et ≥ 800 µm) apparaissent entre 9 et 18 minutes, dans des proportions non négligeables par rapport aux petites décharges présentes au début du traitement. Après 48 minutes, la proportion de décharges de taille ≥ 300 µm devient supérieure à celle des décharges de plus petites dimensions.

Notons que Yerokhin et al. obtiennent des ordres de grandeur équivalents en terme de taille des décharges [yer5]. En effet, ils ont mesuré des décharges de surfaces comprises entre 0,03 et 0,3 mm², soit des diamètres de 200 à 600 µm. En revanche, leur évaluation de la proportion de décharges de grande dimension est beaucoup plus faible que dans notre cas, certainement à cause de conditions opératoires différentes. En particulier, la densité de courant utilisée par ces auteurs est environ 5 fois inférieure à la nôtre. On peut donc penser que l'évolution des décharges est plus lente que dans notre cas, et que c'est pour cette raison que l'on observe plus rapidement une proportion importante de décharges de grande dimension.

Ces décharges de taille importante (jusqu'à 8 fois supérieure à celle des décharges présentes au début du traitement), détectées dans des proportions importantes, vont jouer un rôle sur la croissance et sur la qualité des couches formées. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce chapitre et dans le chapitre IV.

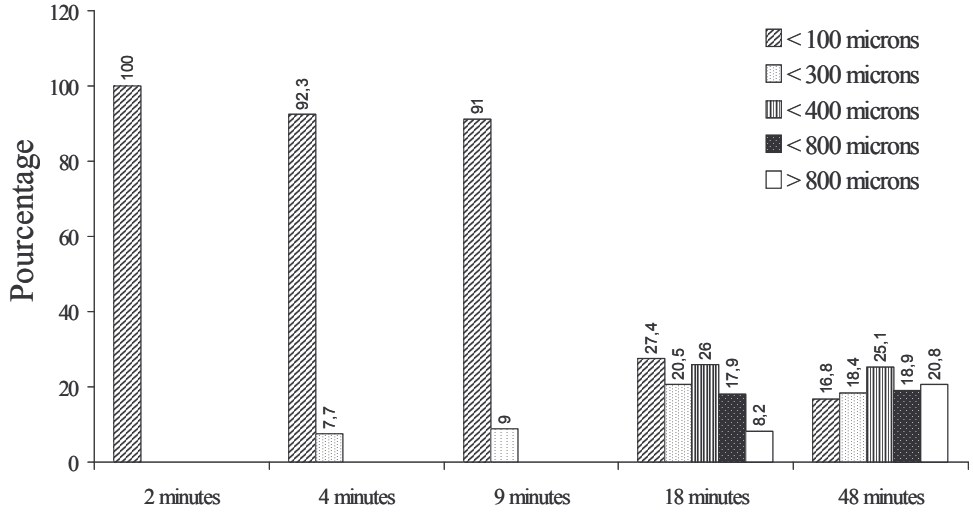


Figure III.5 : Distribution relative de la taille des décharges en fonction du temps de traitement (I_P = 60 A/dm², I_N = 30 A/dm², F = 100 Hz)

× **Densité surfacique des décharges**

Intéressons-nous à présent à la densité surfacique des décharges. Cette grandeur peut être déterminée par le calcul du nombre moyen de décharges présentes sur les images enregistrées par caméra, rapporté à la surface observée. Notons que cette moyenne ne prend pas en compte les images sur lesquelles on ne voit pas de décharges. En effet, nous verrons au paragraphe suivant que les micro-décharges ne sont visibles que pendant les demi-périodes positives.

Les densités ainsi déterminées doivent être prise en compte avec une certaine prudence étant donné que l'on fait le comptage sur une image, soit 2 ms. En effet, les décharges ont des durées de vie différentes, supérieures ou inférieures à ce temps. Les densités surfaciques présentées ici sont donc des mesures "moyennes" intégrées sur 2 ms.

Sur la figure III.6, nous avons représenté la densité surfacique de décharges en fonction de la durée de traitement. L'évolution du nombre de décharges par unité de surface confirme les observations faites à l'œil, à savoir une diminution importante et progressive de la quantité de décharges présentes à la surface de l'échantillon.

D'autres auteurs [yer5] ont déterminé les densités surfaciques des décharges. Toutefois, la comparaison de nos mesures avec celles de la littérature est difficile en raison des différences de densités de courant imposées et de temps d'intégration des caméras. En particulier, les mesures rapportées dans [yer5] correspondent à des acquisitions d'image sur une durée de 2 périodes (fréquence électrique 50 Hz, fréquence de la caméra 24 Hz).

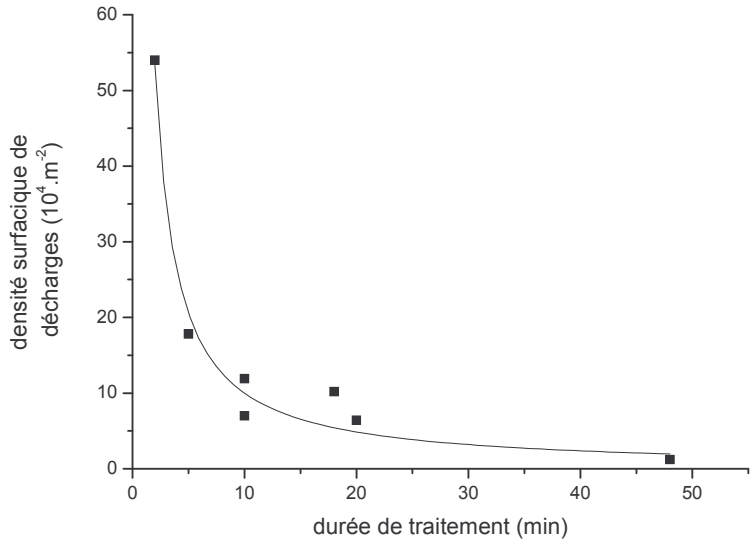


Figure III.6 : Evolution de la densité surfacique de décharges κ en fonction *du temps de traitement (I_P = 60 A/dm², I_N = 30 A/dm², F = 100 Hz)*

- **Durée de vie des décharges**

Les enregistrements par caméra rapide nous ont permis d'évaluer la durée de vie moyenne des décharges. Dans nos conditions de traitement (I_P = 60 A/dm², I_N = 30 A/dm²), pour une fréquence de 100 Hz, celle-ci est de 3,3 ms[11] (avec des valeurs comprise entre 2 et 4 ms). Cette valeur est cohérente avec celles rapportées dans la littérature (0,5 à 7 ms [boi, xue2, yer2]).

Afin d'étudier les caractéristiques qui différencient les décharges pendant les demi-périodes positive et négative nous avons fait varier les durées de polarités positive et négative (figure III.7).

[11] Mesure moyenne déterminée sur un échantillonnage statistique avec un écart-type de 0,6 ms

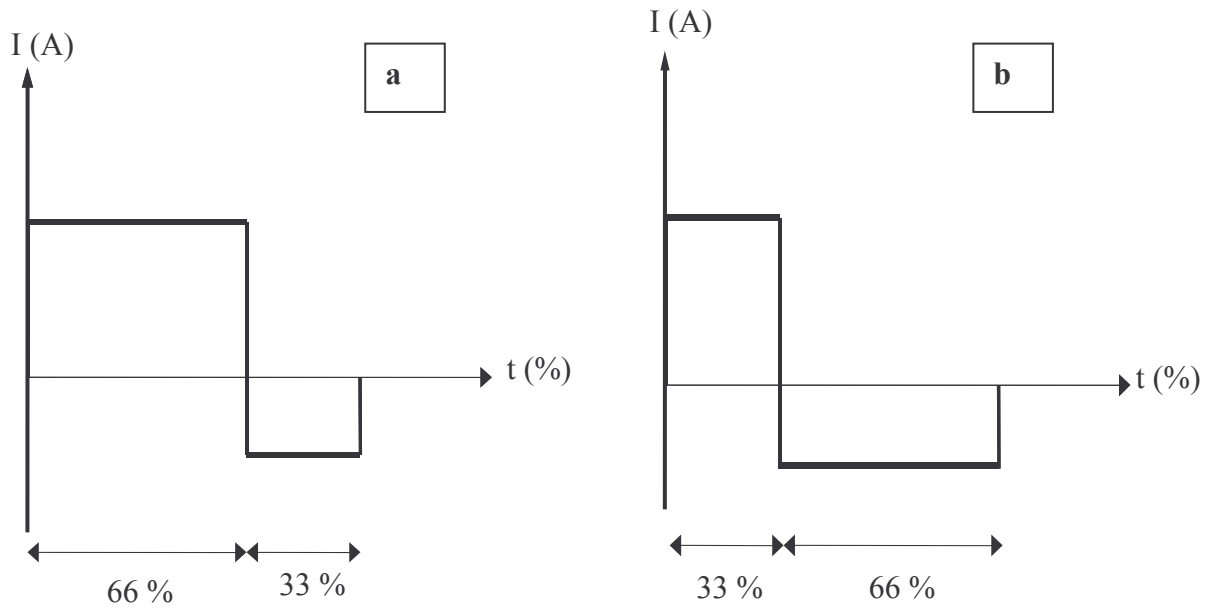


Figure III.7 : Formes schématiques du courant pour des durées de polarité positive et négative respectivement de a) 66 et 33 % ou b) 33 et 66 %

L'enregistrement des images par caméra rapide permet de voir que les décharges apparaissent et disparaissent périodiquement à la surface de l'éprouvette. En faisant varier les durées de courant positif et négatif (T_2 et T_6), nous avons observé un lien direct entre la durée pendant laquelle on observe des décharges et la durée du signal positif (tableau III.2). C'est donc pendant la demi-période de courant négatif qu'il n'y a pas de décharge visible à la surface (figure III.8).

En outre, ces enregistrements montrent bien que la durée de vie des décharges augmente avec la durée de la demi-période de courant positif.

Temps positif (% de la période)	**10**	**33**	**66**	**90**
Temps de décharge moyen(ms) θ	Intensité trop faible pour permettre des acquisitions	3,4	7	8,7
Durée de vie maximale moyenne (ms)		3,4	6	/

Tableau III.2: Influence de la proportion du temps de courant positif par rapport à la période sur la durée de décharge moyenne (θ) par période

Le temps de décharge moyen θ correspond à la durée moyenne par période pendant laquelle sont observées des décharges sur les enregistrements vidéo. La durée de vie maximale moyenne a été déterminée par le calcul de la moyenne des durées pendant lesquelles on voit une décharge au même point. Le terme maximal a été utilisé pour préciser,

étant donnée la résolution temporelle des acquisitions, que cette valeur est une limite supérieure de la durée de vie des décharges.

L'absence de décharges à la surface de l'échantillon pendant la demi-période négative semble présager d'une modification des propriétés diélectriques de la couche lorsqu'on inverse la polarité. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre IV.

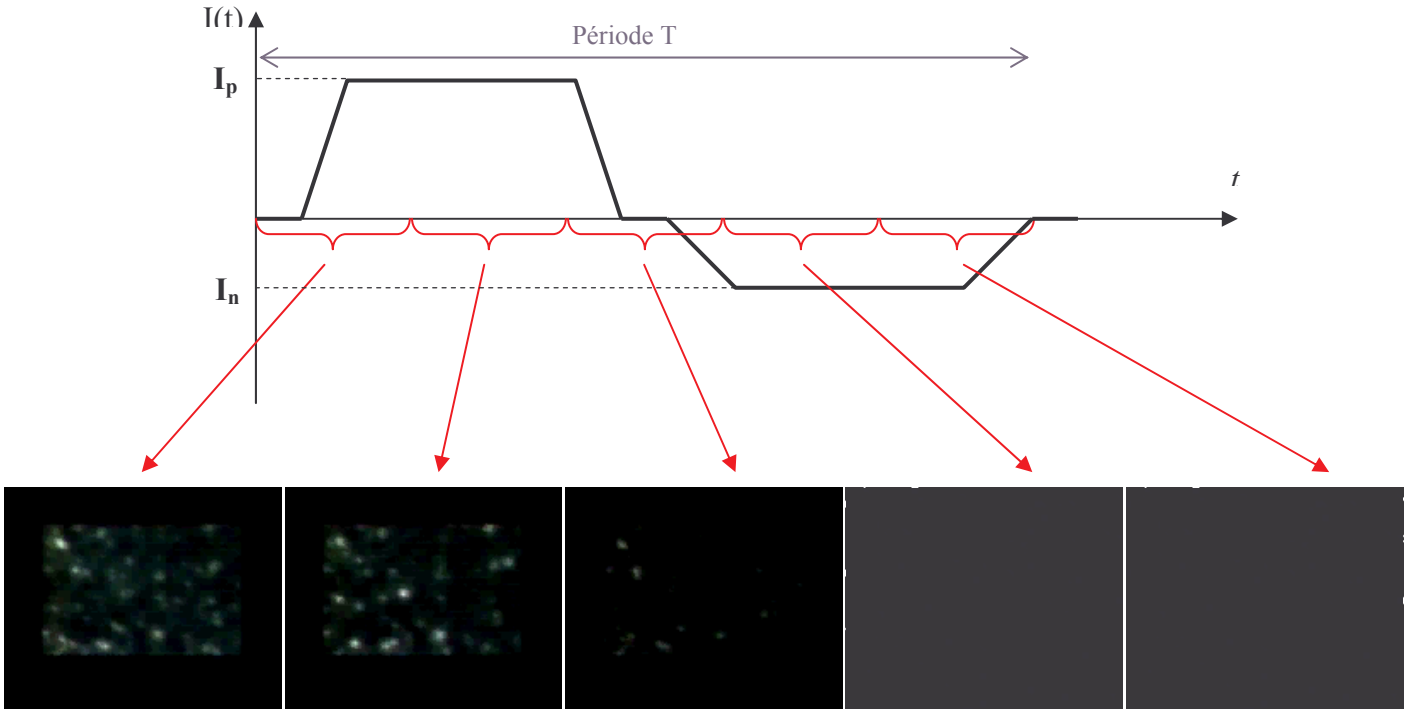


Figure III.8 : Illustration de l'absence de décharges pendant la demi-période de courant négatif.

- **Densité de courant dans les décharges**

On peut définir le courant circulant dans une décharge i selon l'équation suivante :

$$i = \frac{J}{\kappa} \qquad \text{III.1}$$

J étant la densité de courant imposée par le générateur (J = 60 A/dm²) et κ la densité surfacique de décharges. A partir des valeurs de κ (figure III.6) après différents temps de traitement, nous pouvons déterminer l'évolution du courant moyen circulant dans une décharge[12] (figure III.9).

Quand la durée de traitement augmente, on note une augmentation importante du courant circulant dans une micro-décharge, ce qui confirme bien les observations visuelles. En effet,

[12] Cette détermination de la valeur du courant moyen dans une micro-décharge suppose que tout le courant passe dans les décharges.

nous observons une augmentation de la taille et de l'intensité lumineuse des décharges au cours du traitement.

Cette augmentation du courant moyen circulant dans une décharge a pour conséquence une augmentation probable des températures atteintes avec la durée de traitement, entraînant une fusion de la couche d'oxyde d'aluminium. Ces élévations de températures risquent, si elles ne sont pas controlées, d'endommager la couche. Certains auteurs ont évalué les températures atteintes dans les décharges entre 6000 K [kla1-2] et 10000 K [tim1].

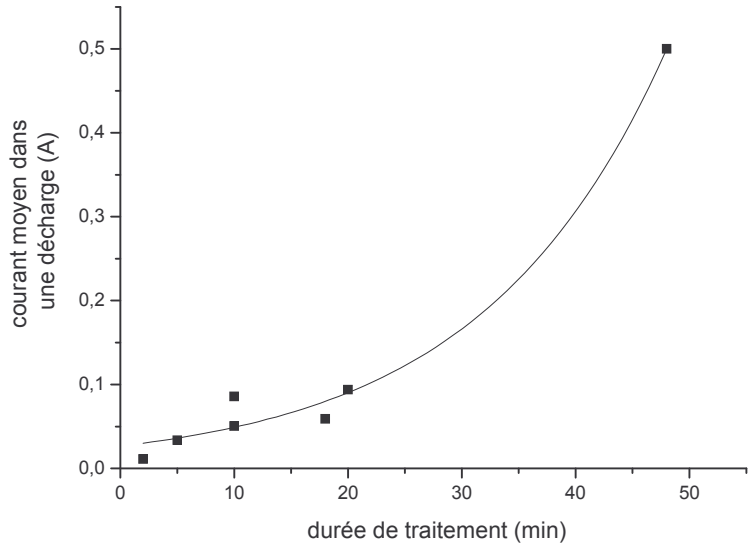


Figure III.9 : évolution du courant moyen dans une décharge en fonction du temps de traitement

2.2.2. Caractérisation de l'évolution des décharges par SEO

Au fur et à mesure que la couche de céramique se forme, l'intensité des décharges augmente et leur couleur évolue, traduisant l'évolution de la nature des plasmas. Pour décrire cette évolution progressive, certains auteurs parlent d'étincelles, de micro-arcs puis d'arcs [mal, tim1].

L'utilisation de la spectroscopie d'émission optique nous permet de suivre l'évolution des intensités d'émission des espèces présentes dans les plasmas au cours du temps (Al, Cu, H, OH, K et O). L'évolution temporelle des espèces constitue un moyen d'étude du procédé et des mécanismes mis en jeu, et pourra servir, à terme d'outil, de contrôle du procédé. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure III.10 l'évolution des éléments typiquement observée par SEO.

L'évolution de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) est très caractéristique. Son intensité d'émission augmente fortement et rapidement pendant les premières secondes de traitement,

puis elle décroît progressivement pendant plusieurs minutes pour finalement atteindre une décroissance très lente jusqu'à la fin du traitement. On peut penser que la surface est d'abord évaporée[13] sous l'effet des décharges puis, à mesure que l'on forme une couche d'oxyde résistante en surface, l'effet "d'évaporation" diminue jusqu'à être quasiment nul. Nous nous intéresserons plus en détail à ces phénomènes dans le chapitre IV.

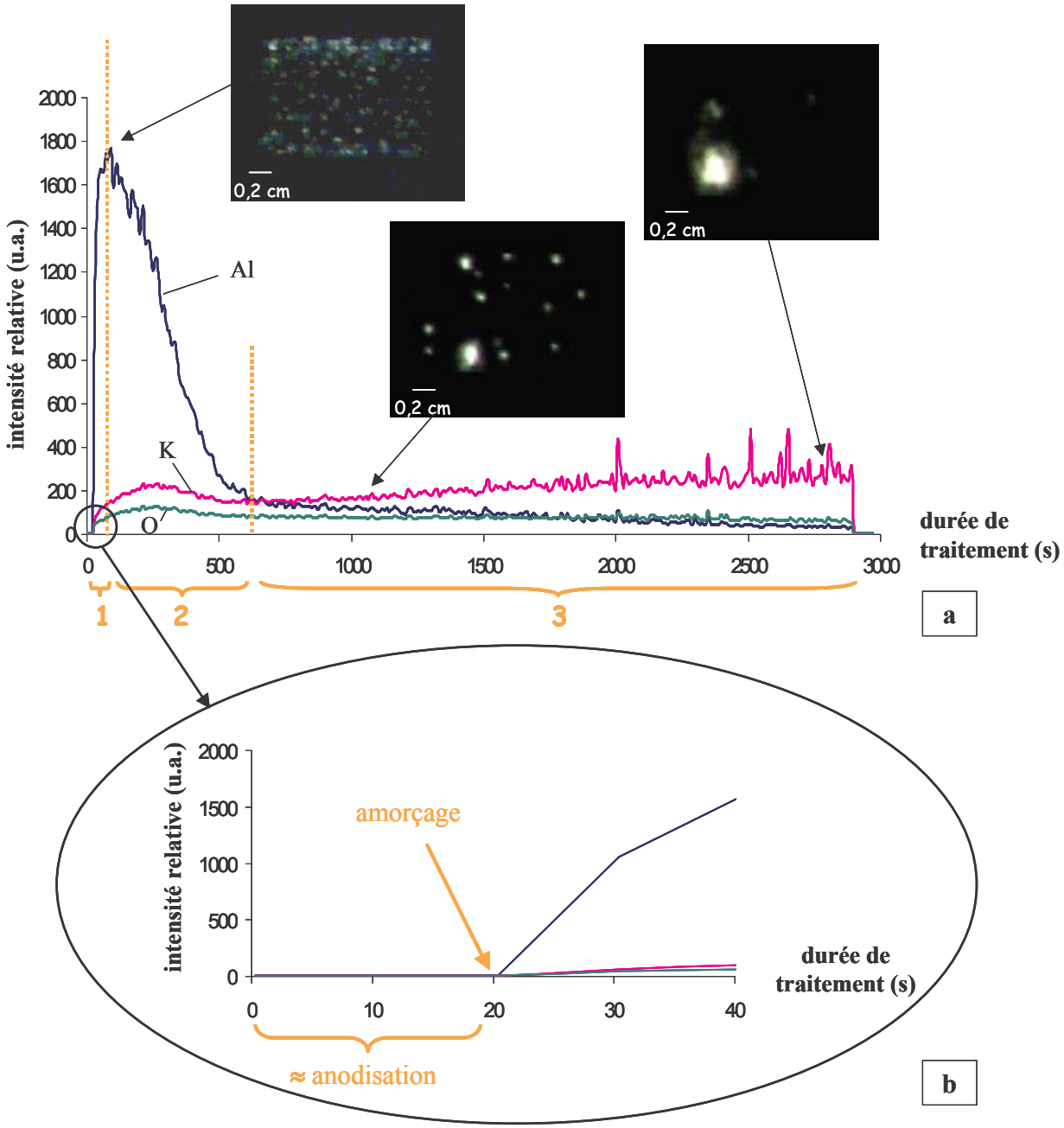


Figure III.10 : a) Evolution temporelle typiquement observée par spectroscopie d'émission optique pendant un traitement d'oxydation par plasma électrolytique et apparence des décharges correspondantes. (Al : λ = 396,2 nm, K : λ = 768 nm, O : λ = 777 nm)
b) Agrandissement de l'évolution de l'intensité d'émission pendant les premiers instants du traitement.

[13] Nous ne sommes pas en mesure de savoir si l'aluminium de surface est évaporé (liquide → gaz) ou sublimé (solide → gaz). Nous parlerons d'évaporation dans la suite.

L'évolution de l'intensité de la raie d'aluminium peut être interprétée de la manière suivante (les numéros correspondent aux différentes zones représentées sur la figure III.10-a) :

1. Après une courte étape similaire à une anodisation classique menant à la formation d'un film d'oxyde d'aluminium isolant, le fort courant électrique imposé provoque le claquage de ce diélectrique. L'apparition de décharges sur l'ensemble de l'éprouvette entraîne l'augmentation de l'intensité d'émission (figure III.10-b). L'intensité de la raie d'aluminium est particulièrement élevée. Il semble qu'il y ait un effet d'évaporation de l'oxyde d'aluminium de surface et de l'aluminium du substrat sous l'effet des plasmas.

2. La raie d'aluminium atteint un maximum puis commence à décroître. A ce moment, une couche d'alumine protectrice commence à être formée sous l'effet des plasmas. L'évaporation de la couche d'oxyde d'aluminium de surface formée avant le claquage et de l'aluminium du substrat est donc de moins en moins importante.

3. Une fois que la couche d'oxyde formée grâce aux plasmas est couvrante, il n'y a pratiquement plus d'évaporation de l'aluminium. L'intensité non nulle et quasi constante de la raie d'aluminium montre que le système a atteint un état stationnaire : la formation de la couche se poursuit tandis que les décharges provoquent toujours l'évaporation d'une faible quantité d'oxyde d'aluminium de surface et d'aluminium du substrat.

Les espèces issues du bain (O et K) évoluent de la même manière : leur intensité d'émission augmente en même temps, mais de façon beaucoup moins marquée, que celle de l'aluminium. Puis, après une légère décroissance (qui débute vers la fin de la décroissance l'aluminium), leur intensité croît à nouveau et est très bruitée. Cette augmentation d'intensité s'accompagne d'une modification des décharges dont la taille augmente (figures III.10 et III.5). On peut en déduire que l'évaporation de l'électrolyte devient plus importante à mesure que la taille des décharges augmente, tandis que l'évaporation d'éléments de surface diminue.

L'observation par SEO de l'évolution des espèces présentes dans les plasmas va constituer un outil intéressant pour l'étude du procédé. Nous verrons dans la suite de ce chapitre qu'elle est étroitement liée aux paramètres de traitement et nous nous intéresserons à leur interprétation dans le chapitre IV.

3. Séquençage

3.1. Définitions

Si les traitements présentés précédemment pour la caractérisation des décharges ont tous été réalisés avec des paramètres électriques constants, le générateur avec lequel nous travaillons permet de **diviser le traitement en séquences.** Chaque séquence est définie par un **ensemble de paramètres électriques (I_p, I_n, T_i, et F) fixé pendant une durée donnée** (voir chapitre II). Le nombre de séquences peut varier de 1 (cas où l'on garde les mêmes paramètres pendant tout le traitement) à 30. Ces modifications se font à différents instants du traitement ; elles ne peuvent être réalisées en continu. On appelle **séquençage** la **division d'un traitement en séquences**. Le séquençage (tel que le propose le constructeur) consiste à modifier la forme du courant électrique de façon à éviter tout au long du traitement les décharges destructrices tout en optimisant la vitesse de formation des couches. Plus précisément, il s'agit de diminuer le rapport $\mathbf{r = q_p/q_n}$, q_p étant la quantité de charge positive et q_n la quantité de charge négative. Les **quantités de charge q_p et q_n** sont définies selon (figure III.11) :

$$q_P = \int_0^{T_1+T_2+T_3} I_P.dt \qquad q_N = \int_{T_1+T_2+T_3}^{T_1+T_2+T_3+T_4+T_5+T_6+T_7} I_N .dt \qquad \text{III.2}$$

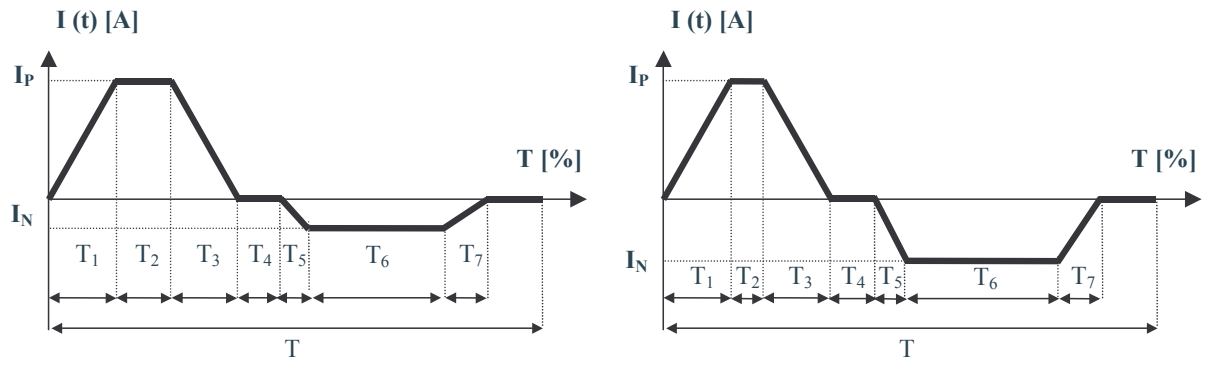


Figure III.11 : Représentation schématique de l'évolution de la forme du courant induite par un séquençage

Pour diminuer le rapport **r**, on peut diminuer le temps T_2 de l'impulsion de courant positif et augmenter le temps T_6 de l'impulsion de courant négatif, ainsi que le rapport $R = I_N/I_P$, tout en maintenant constantes les valeurs de T_1, T_3, T_4, T_5, T_7 et I_P. Grâce à ces modifications, lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente, on peut adoucir le traitement, en diminuant le mécanisme d'oxydation, et limiter ainsi la formation d'**arcs destructeurs**. Sur la figure III.11, nous avons représenté schématiquement l'évolution de la forme du courant induite par un séquençage. On voit bien sur ce schéma que lorsque l'on diminue la valeur de T_2 et que l'on augmente les valeurs de T_6 et R, l'aire sous la courbe du courant positif (quantité de charge) diminue tandis que l'aire sous la courbe de courant négatif augmente. On

peut noter que Malyshev préconise également cette évolution de la forme du signal pour éviter la transition à l'arc destructeur [mal].

Lors de la prise en main du générateur, le nombre important de paramètres de contrôle et la méconnaissance du procédé nous ont amenés à utiliser tout d'abord les paramètres et le séquençage que nous avait proposés le constructeur. Ces conditions ayant été définies de manière empirique pour des applications industrielles bien précises, elles ne sont pas forcément optimales pour toute application. Dans le but d'étudier un procédé complexe comme l'oxydation par plasma électrolytique, on peut penser que fixer des paramètres constants pour chaque traitement pourrait permettre une meilleure compréhension des mécanismes de croissance et du lien qui existe entre les caractéristiques de couche obtenues et les conditions opératoires. Dans la suite de ce chapitre, nous allons comparer les résultats obtenus à la suite de traitements en plusieurs séquences à ceux obtenus par des traitements réalisés à paramètres constants (1 seule séquence).

3.2. Traitements réalisés en 4 séquences

Nous avons traité un échantillon dans les conditions préconisées par le constructeur (100 Hz, 48 minutes, 4 séquences - tableau III.3). Puis nous avons recommencé le même traitement en l'arrêtant après les 3 premières séquences (38 minutes), après les 2 premières séquences (32 minutes) et après la première séquence (20 minutes).

Séquence	**1**	**2**	**3**	**4**
J_P (A/dm²)	65	60	60	85
R (%)	50	52	55	55
F (Hz)	100	100	100	100
Durée (minutes)	20	12	6	10
T_1 (%)	24	24	24	24
T_2 (%)	10	8	6	4
T_3 (%)	11	11	10	10
T_4 (%)	1	1	1	1
T_5 (%)	24	24	24	24
T_6 (%)	20	22	25	27
T_7 (%)	10	10	10	10
quantité de charge positive par unité de surface q_p (A.s/dm²)[14]	0,18	0,155	0,14	0,18
quantité de charge négative par unité de surface q_n (A.s/dm²)	0,12	0,12	0,14	0,205
q_p/q_n	1,5	1,29	1	0,89

Tableau III.3 : Paramètres de traitement appliqués pour étudier le séquençage

[14] On reporte ici des quantités de charge par unité de surface. Cette grandeur correspond bien à la définition donnée par les expressions III.2 et III.3 , mais rapportée à la surface de l'échantillon traité.

Sur la figure III.12, nous avons représenté l'évolution temporelle (observée par SEO) des éléments présents dans le plasma. Le séquençage induit des baisses d'intensité d'émission brutales :

- le passage à la deuxième séquence engendre une diminution de l'intensité d'émission des espèces présentes dans le plasma de l'ordre de 24 % (vers 1200 s) par rapport à la première séquence,
- le passage à la troisième séquence induit une diminution de 40 % (vers 1900 s) par rapport à la deuxième séquence
- la transition à la quatrième séquence est caractérisée par une diminution d'intensité beaucoup plus importante, de l'ordre de 95 % par rapport à la troisième séquence (après environ 2300 secondes de traitement).

Ces baisses d'intensité se traduisent par une **diminution conséquente** non seulement **de la taille des décharges** (visible à l'œil) mais aussi des **intensités lumineuse et sonore émises**. Nous appellerons ce régime caractérisé par une faible activité de décharge **régime "d'autorégulation[15]"** et nous l'étudierons dans la suite de ce mémoire. On peut d'ores et déjà remarquer que lors de la quatrième séquence, q_n est supérieur à q_p, contrairement aux 3 séquences précédentes.

Les micrographies en coupes transversales réalisées sur des échantillons à l'issue de chaque séquence sont présentées sur la figure III.12.

[15] Le terme "autorégulation" a été proposé à l'origine par le constructeur du générateur. On retrouve un terme très proche (selforganizing) dans une publication de Malyshev [mal].

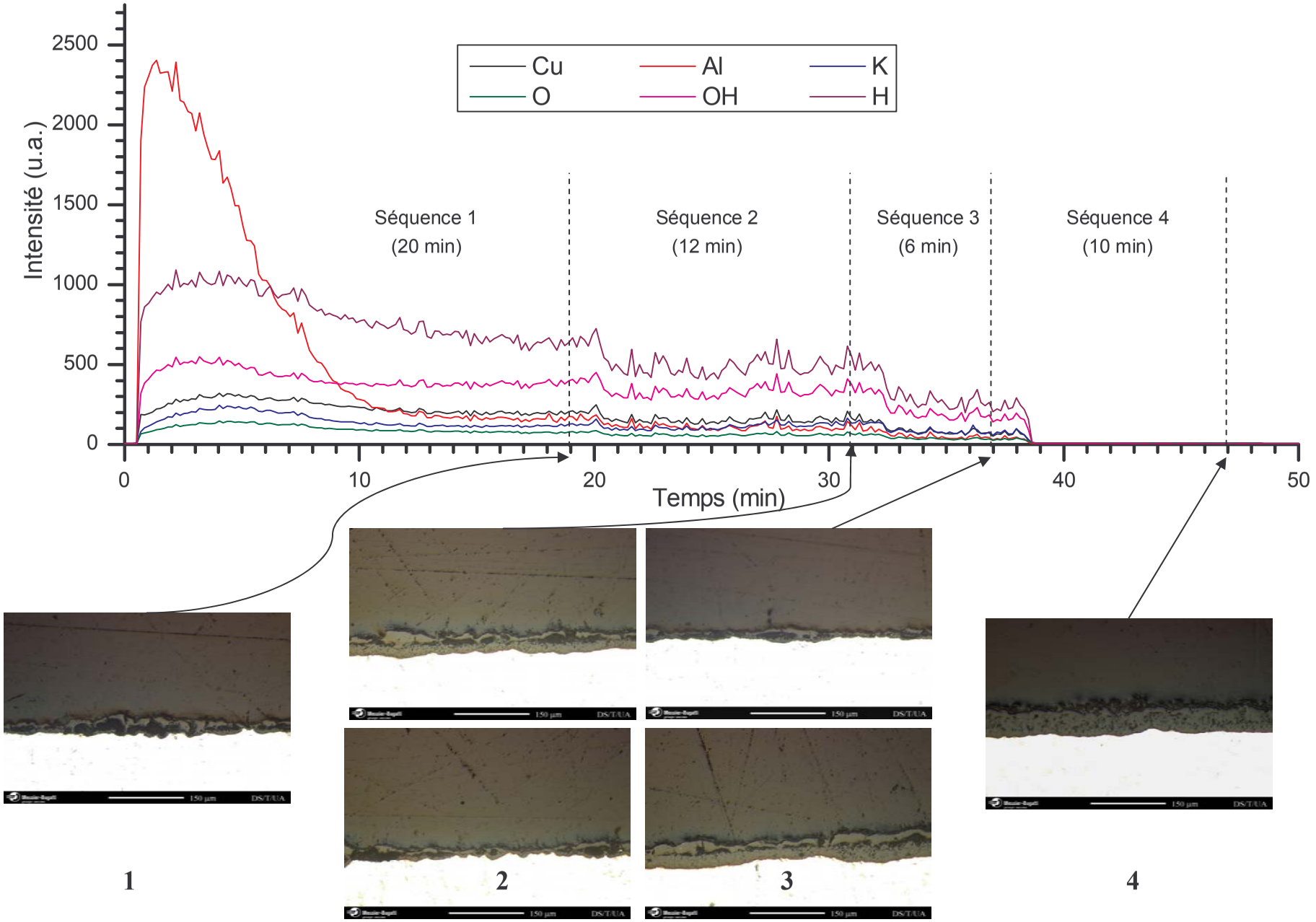


Figure III.12 : Evolution temporelle des éléments observés par SEO pendant un traitement (100 Hz – 4 séquences – tableau III.3) et micrographies optiques en coupes transversales des couches obtenues à l'issue de chaque séquence.

1. Après la première séquence (20 minutes), la couche est très fine et irrégulière, tant à l'interface avec le substrat qu'en surface (voir agrandissement de la photo sur la figure III.13). On distingue 2 sous-couches disjointes : une couche interne dense (que l'on nommera **couche dense**[16]) et une couche de surface présentant l'aspect de plaques discontinues (**couche en plaques**[17]). L'épaisseur moyenne de l'ensemble est d'environ 20-25 µm (variant de 5 à 50 µm).

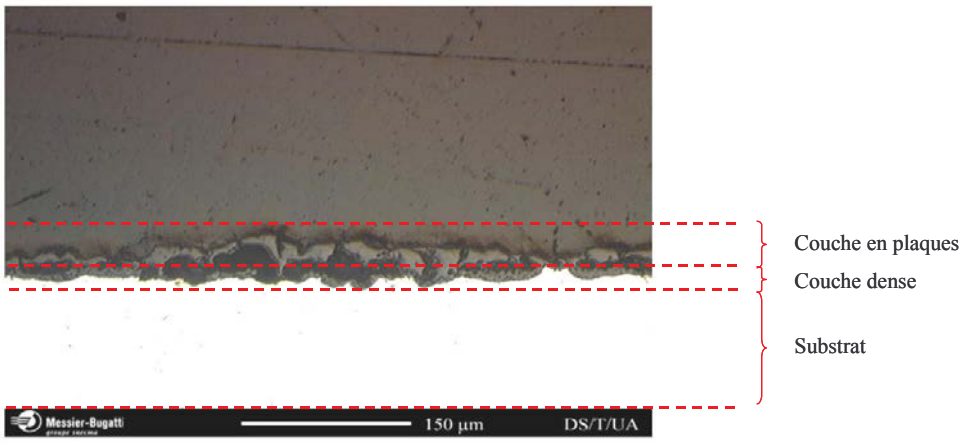


Figure III.13 : Micrographie optique obtenue sur coupe transversale après la 1ère séquence (20 min) – agrandissement de la photo n°1 de la figure III.12. Conditions de traitement : tableau III.3

2. La couche obtenue après 2 séquences (32 minutes) est similaire à la précédente, avec le même aspect de surface, mais une épaisseur moyenne supérieure (environ 35-40 µm, avec des variations de 10 à 80 µm). La couche commence à s'homogénéiser localement.

3. Après 3 séquences (38 minutes), on observe le même type de couche, plus épaisse et légèrement plus homogène en épaisseur, de 40-45 µm de moyenne (variant de 20 à 80 µm). Les 2 sous-couches sont toujours disjointes.

4. Après la 4ème séquence (48 minutes de traitement), l'observation en coupe met en évidence une couche nettement plus homogène (voir figure III.14). On distingue 2 sous-couches parfaitement solidaires :
   - la **couche dense** coté substrat, plus épaisse et plus homogène que dans les 3 premiers cas,

[16] L'appellation "couche dense" est généralement utilisée dans la littérature, mais la notion de densité est très subjective. Une description plus précise des différentes sous-couches est donnée dans l'annexe B.
[17] Cette couche n'est pas décrite dans la littérature et nous choisissons de la nommer "couche en plaques" dans ce mémoire, étant donné son aspect.

- la **couche poreuse**[18] en surface, dans laquelle on trouve des plaques. Cette couche est beaucoup plus poreuse que la couche en plaques, mais également plus couvrante, et donne l'impression de venir "colmater" toutes les porosités. L'épaisseur de l'ensemble est de (60 ± 10) µm.

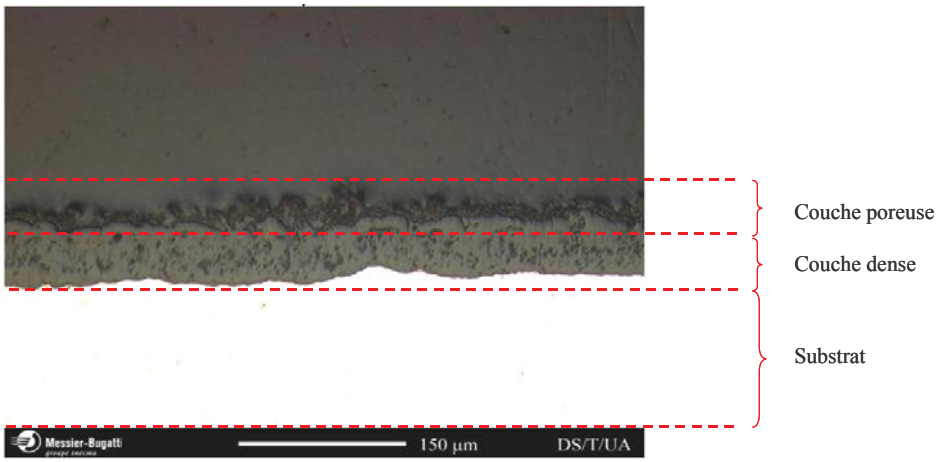


Figure III.14: Micrographie optique obtenue sur coupe transversale après 4 séquences (48 min) – agrandissement de la photo n°4 de la figure III.12. Conditions de traitement : tableau III.3

Globalement, une augmentation de la durée de traitement induit une augmentation de l'épaisseur des couches formées. L'évolution de la croissance pendant les 3 premières séquences est constante, tandis que le passage à la quatrième séquence, qui s'accompagne de l'établissement du régime d'autorégulation, engendre une homogénéisation marquée de la couche (en terme d'épaisseur) ainsi qu'une modification de l'aspect de la surface de la couche qui devient très poreuse mais plus couvrante. Les deux sous-couches présentent une bonne cohésion à l'interface.

Les résultats de tenue à la corrosion sont également très significatifs : les éprouvettes traitées en 20, 32 et 38 minutes sont couvertes d'une multitude de piqûres et d'amorces de piqûres après 24 heures d'exposition au brouillard salin tandis que l'éprouvette traitée pendant 48 minutes n'est piquée qu'après 100 heures (on compte alors 2 piqûres). Après 200 heures, les piqûres ont évolué pour devenir des petites cloques, on en compte environ 20.

En conclusion, nous avons montré qu'une augmentation du temps de traitement entraîne une augmentation de l'épaisseur, ainsi que l'homogénéisation de la couche et améliore ses propriétés de tenue à la corrosion (plus particulièrement si la dernière séquence est réalisée). Ces résultats ne permettent pas de savoir si l'amélioration de la qualité des couches est liée au temps de traitement ou bien aux conditions appliquées pendant les différentes séquences et en

[18] Le terme "couche poreuse" est choisi pour respecter l'appellation généralement utilisée dans la littérature, mais la notion de porosité reste très subjective.

particulier la quatrième séquence. Nous avons alors entrepris de comparer deux traitements réalisés avec des paramètres constants (un avec ceux de la première séquence et un autre avec ceux de la quatrième, pendant une même durée de 48 minutes).

3.3. Traitements réalisés en une seule séquence

Afin de mieux comprendre le rôle du séquençage, nous avons réalisé deux traitements de 48 minutes avec une seule séquence chacun. Les paramètres de traitement sont donc présentés dans le tableau III.3 :

- Le premier (traitement 1) avec les paramètres de la première séquence du traitement précédent ($q_p/q_n = 1,5$).
- Le second (traitement 2) avec les paramètres de la quatrième séquence du traitement précédent ($q_p/q_n = 0,89$).

Au cours du traitement 1, on observe (à l'œil) une augmentation progressive de l'intensité lumineuse des décharges, tandis que leur nombre semble diminuer. Par spectroscopie d'émission optique, cette évolution des décharges se traduit, après le pic d'intensité observé au début du traitement ($t < 500$ s), par une intensité d'émission relativement constante dans le temps (figure III.15- traitement 1). On peut penser qu'au fur et à mesure que la couche est plus épaisse et plus isolante, le claquage devient plus difficile et plus localisé. L'éprouvette présente le même aspect que celles traitées précédemment en 20 et 32 minutes. L'observation en coupe (figure III.15.a) met en évidence une couche très hétérogène, de 50-60 µm d'épaisseur moyenne (variant entre 10 et 90 µm), subdivisée en deux sous-couches disjointes (la **couche dense** coté substrat et la **couche en plaques** discontinues en surface). On remarque localement des zones marquées par des **arcs destructeurs**, où la couche est très fine voire inexistante, comme on peut le voir sur la figure III.15.b.

Pendant le traitement 2, après une évolution des décharges similaire à celle observée dans le premier cas pendant environ 10 minutes, l'intensité des décharges diminue progressivement jusqu'à une quasi-extinction après environ 20 minutes (phase d'autorégulation), comme le montre l'évolution temporelle des espèces présentes dans les plasmas (figure III.15 – traitement 2). La couche obtenue est très régulière (figure III.15.c), elle est formée de deux sous-couches parfaitement solidaires l'une de l'autre : la **couche dense** coté substrat et la **couche poreuse** en surface (figure III.15.d). L'épaisseur totale de la couche est de 110 ± 10 µm.

La différence non négligeable d'épaisseur entre les deux traitements est surprenante puisque, si les densités de courant sont différentes (65 et 85 A/dm²), les quantités de charges

positives par unité de surface sont strictement égales (0,18 A.s./dm²). C'est un point sur lequel nous porterons notre attention dans le chapitre IV.

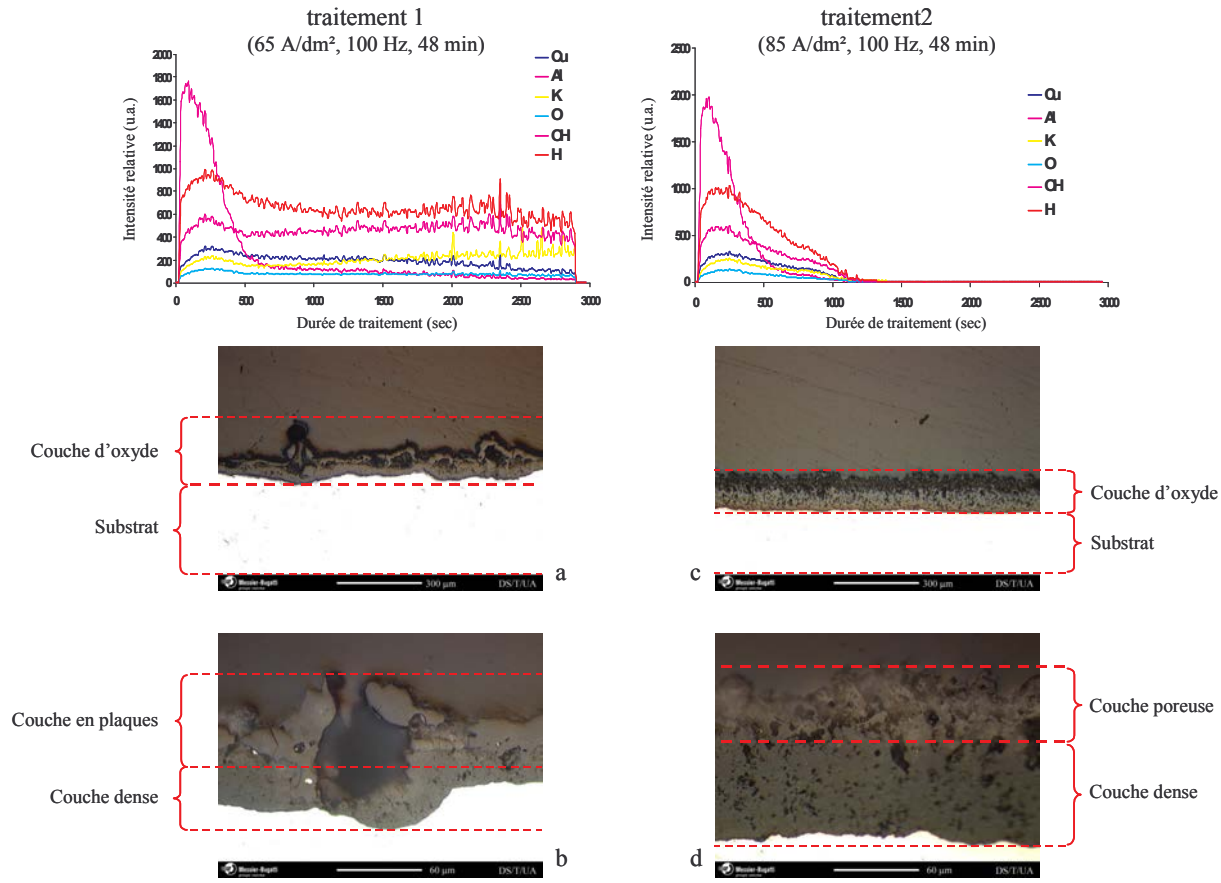


Figure III.15 : Evolutions temporelles observées par SEO et coupes transversales des échantillons traités en une seule séquence. a et b) traitement 1 ; c et d) traitement 2

Le test de corrosion accélérée au brouillard salin a été très sélectif : l'éprouvette traitée avec les paramètres du traitement 1 était recouverte d'une multitude de piqûres après seulement 24 heures d'exposition, tandis que la seconde (traitement 2) a résisté plus de 150 heures ; la corrosion s'est ensuite traduite par la formation de cloques (7 après 200 heures) plus grandes que celles observées sur l'éprouvette traitée avec 4 séquences, et avec des petites piqûres sur le pourtour des cloques.

En conclusion, l'évolution des décharges et les caractéristiques des couches obtenues sont fortement influencées par la forme du courant électrique. Avec les paramètres du traitement 1, les décharges sont de plus en plus intenses et la couche obtenue n'est pas homogène et présente des défauts dus aux décharges violentes. Avec les paramètres du traitement 2, on observe l'établissement progressif d'un régime d'autorégulation qui s'accompagne de la formation d'une couche très homogène et résistante à la corrosion. Ce régime d'autorégulation est donc très bénéfique et son établissement semble dépendre d'une part de

la forme du signal et d'autre part de l'épaisseur de la couche puisqu'on ne l'observe pas dès le début du traitement.

3.4. Choix des paramètres pour la suite de l'étude

Nous avons vu que les traitements en une seule séquence peuvent conduire à la formation de couches très différentes en fonction de la forme du courant imposé. Il semble que le rapport $\mathbf{r = q_p/q_n}$ soit un paramètre influent sur les mécanismes d'oxydation et les caractéristiques des couches obtenues. En outre, dans le but d'étudier le procédé, le séquençage pourrait causer des erreurs d'interprétation de résultats et il est préférable de fixer les paramètres pendant toute la durée des traitements. Dans la suite de ce mémoire, chaque traitement sera donc réalisé à paramètres électriques constants, c'est-à-dire en une seule séquence, et nous porterons un intérêt tout particulier aux différences observées en fonction de la forme du courant, en termes de procédé et de couche obtenue.

4. Conclusion

A l'aide de la spectroscopie d'émission optique, nous avons pu observer les espèces radiatives présentes dans les plasmas. Il s'agit principalement des éléments de l'électrolyte et du substrat. Les éléments de la contre-électrode n'ont pas pu être mis en évidence. L'évolution temporelle de la raie d'aluminium est très caractéristique et s'explique par un effet d'évaporation du substrat sous l'effet des décharges, en particulier au début du procédé, avant la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium couvrante et protectrice en surface.

Nous avons mis en évidence l'influence des paramètres électriques, notamment la forme des impulsions du courant sur les mécanismes d'oxydation et les caractéristiques de la couche d'oxyde d'aluminium obtenues. L'homogénéité de la couche d'oxyde et sa résistance à la corrosion semblent fortement favorisées si, à la fin du procédé, il y a établissement d'une phase d'autorégulation. Cette phase d'autorégulation peut être provoquée par le séquençage, cependant nous avons montré qu'elle peut se produire au cours de traitements réalisés avec une seule séquence dans certaines conditions. Dans le prochain chapitre, nous nous intéresserons aux conditions nécessaires à son établissement. L'étude de l'influence de la forme du courant imposé (traitement en une seule séquence) sur le procédé et sur les mécanismes d'oxydation fera l'objet d'une attention particulière dans la suite de l'étude.

CHAPITRE IV

Cinétiques et mécanismes de formation des couches d'oxyde d'aluminium

1. Introduction

Les mécanismes de formation des couches d'oxyde d'aluminium par le procédé d'oxydation par plasma électrolytique sont encore mal définis. Dans la littérature, les auteurs décrivent des cinétiques de croissance différentes et plusieurs hypothèses sont proposées quant aux mécanismes de formation des couches. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ces différences peuvent être dues à des conditions opératoires différentes, mais aussi à des divergences d'interprétation. En outre, si certains auteurs [nie1, gne1, xue2] s'accordent à dire que la couche est essentiellement divisée en 2 sous-couches (une couche interne dense et une couche poreuse en surface), peu d'entre eux [xue2] prennent en compte cette subdivision quand ils proposent des mécanismes de croissance. Or, on peut supposer que la subdivision de la couche en sous-couches est le résultat de l'association de plusieurs modes de formation des couches.

Le but de ce chapitre est, à partir d'un ensemble de résultats expérimentaux, de proposer des mécanismes de formation des couches lors d'un traitement caractérisé par la formation d'arcs destructeurs en fin de traitement et lors d'un traitement sans arc, avec établissement de la phase d'autorégulation mise en évidence dans le chapitre III. Nous avons pris parti de présenter d'abord tous les résultats, de manière à construire la discussion en fin de chapitre avec toutes les données nécessaires à la compréhension des hypothèses proposées. En particulier, nous avons réalisé les caractérisations optique et électrique du procédé, l'observation des couches formées et la détermination des cinétiques de croissance. A partir des résultats obtenus, nous pourrons proposer des hypothèses quant aux mécanismes d'oxydation et de claquage en fonction des conditions de traitement. Parallèlement, nous exploiterons la spectroscopie d'émission optique pour suivre l'évolution temporelle des espèces caractéristiques dans les plasmas, notamment celle de la raie d'aluminium. Nous montrerons comment cette technique peut servir de moyen de contrôle du procédé. Nous étudierons ensuite les conditions nécessaires à l'établissement de la phase d'autorégulation pour la formation de couches homogènes et nous tenterons de comprendre les mécanismes qui en sont à l'origine.

Pour étudier la cinétique de croissance des couches, nous avons réalisé des traitements de différentes durées. L'ensemble des échantillons est traité avec une densité de courant de 38A/dm² (courant crête), une fréquence de 100 Hz, sur des éprouvettes en Al 2214, dans l'électrolyte de référence.

2. Cinétiques de croissance des couches d'oxyde d'aluminium associées au traitement avec arcs

2.1. Conditions opératoires du traitement avec arcs

Afin d'étudier la cinétique de croissance des couches, nous avons appliqué les paramètres regroupés dans le tableau IV.1, et nous avons fait varier la durée de traitement.

J (A/dm²)	R (%)	F (Hz)	T_1 (%-ms)	T_2 (%-ms)	T_3 (%-ms)	T_4 (%-ms)	T_5 (%-ms)	T_6 (%-ms)	T_7 (%-ms)	T_8 (%-ms)
38	48	100	6 - 0,6	33 –3,3	3 - 0,3	3 - 0,3	3 - 0,3	47 – 4,7	3 - 0,3	2 - 0,2

Tableau IV.1 : paramètres électriques pour l'étude des traitements avec arcs

A partir de cette forme de courant, on peut déterminer la quantité de charge (aire sous la courbe I = f(t)) positive par période (q_p) et la quantité de charge négative par période (q_n). On obtient des quantités de charge par unité de surface q_p = 0,143 A.s/dm² et q_n = 0,091 A.s/dm². La quantité de charge positive est supérieure à la quantité de charge négative.

$$\frac{q_p}{q_n} = 1{,}571$$

2.2. Caractérisation optique des décharges pendant un traitement avec arcs

Ces conditions de traitement correspondent à une évolution progressive des micro-décharges avec la durée de traitement, comme celle observée par caméra rapide et reportée dans le chapitre 3. Au fur et à mesure que la couche croît, on observe une augmentation de la taille des décharges tandis que leur nombre diminue.

Les photographies numériques réalisées pour des temps de traitement croissants avec un temps de pause de l'ordre de 8 à 10 ms sont présentées sur la figure IV.1. On peut voir que l'augmentation de la taille des décharges est particulièrement rapide dans les premiers instants ; en revanche, elle est nettement moins marquée à partir de 30 minutes de traitement

environ. En particulier, on voit peu de différence entre les photographies correspondant respectivement à des temps de 45 et 100 minutes de traitement.

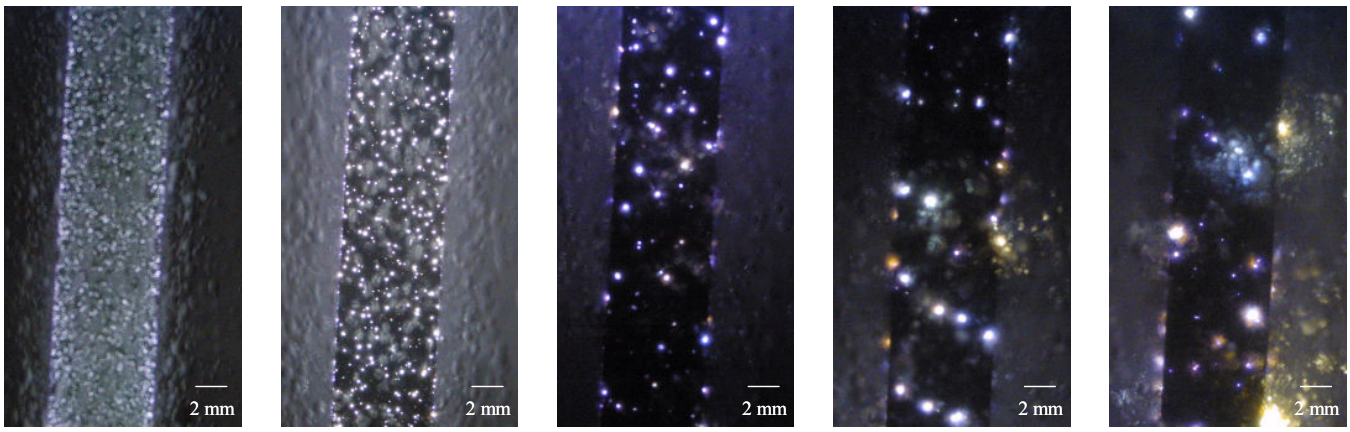


Figure IV.1 : évolution de l'aspect des décharges au cours d'un traitement avec arcs (temps de pause compris entre 8 et 10 ms)

Sur la figure IV.2, nous avons représenté l'évolution temporelle de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm)pendant un traitement avec arcs. Une interprétation de ce type d'évolution a été proposée dans le chapitre III. On note que le maximum d'intensité est atteint après environ 1 minute de traitement et que la décroissance de l'émission de l'aluminium se poursuit jusqu'à environ 15 minutes. On observe ensuite un changement de régime avec une nouvelle augmentation de l'intensité d'émission, probablement lié à la modification des décharges, comme nous l'avons remarqué précédemment. En effet, une augmentation marquée de la taille des décharges a été observée pour des temps équivalents et explique que le signal soit très bruité, en particulier entre 20 et 80 minutes de traitement. Au-delà de ce temps, l'intensité d'émission diminue légèrement et reste approximativement constante, traduisant la présence de décharges jusqu'à la fin du traitement. La diminution du bruit donne à penser que la taille et l'intensité des décharges diminuent. En réalité, nous avons vu précédemment que, si leur densité diminue effectivement, leur taille augmente. Par conséquent, la probabilité de présence de décharges dans l'angle solide de mesure de la fibre optique diminue et se traduit par une diminution du signal.

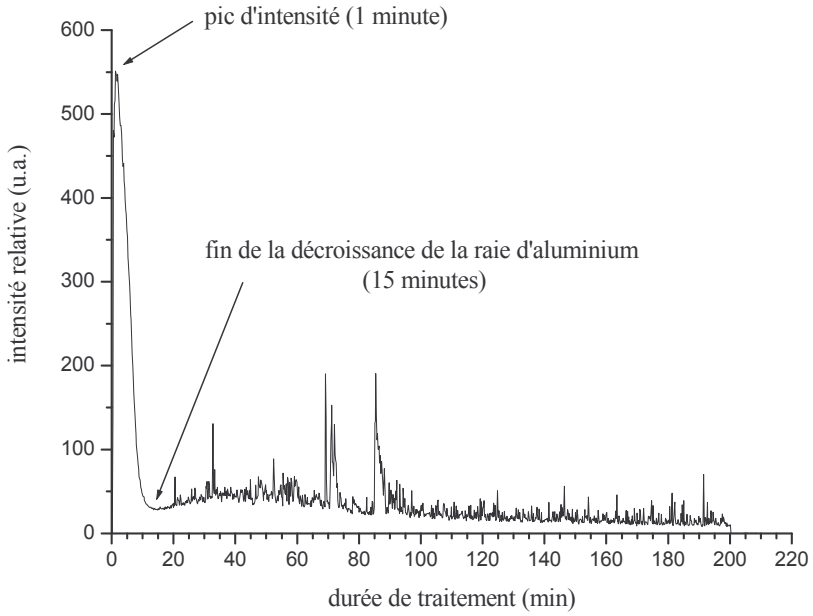


Figure IV.2: évolution temporelle de l'intensité d'émission de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) pendant un traitement avec arcs (densité de courant = 38 A/dm², $q_p > q_n$)

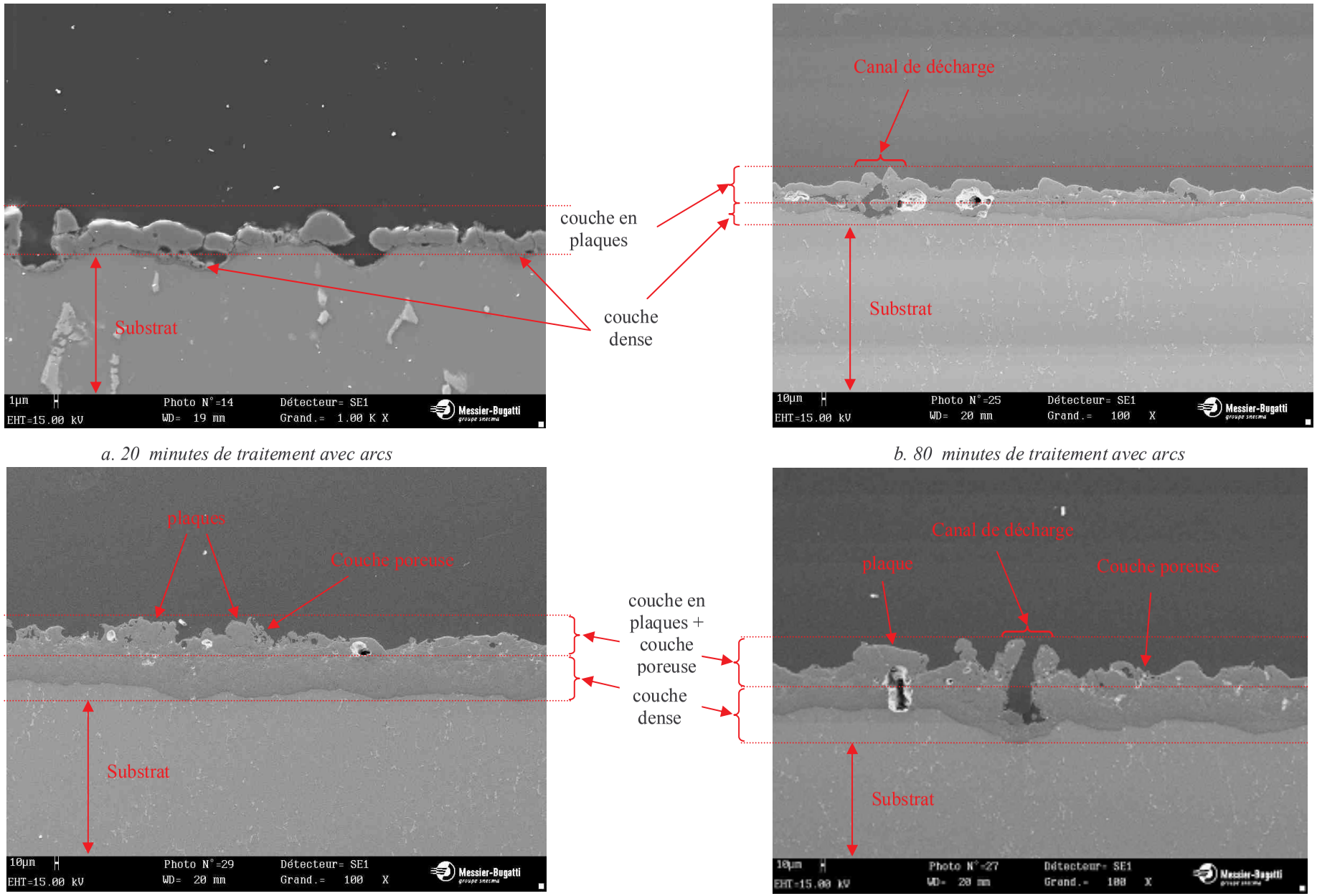
2.3. Caractéristiques des couches d'oxyde en fonction de la durée de traitement avec arcs

Pendant les 20 premières minutes de traitement, on observe, sur des coupes transversales, une très fine couche, non-couvrante, à la surface du substrat (figure IV.3-a). Cette couche peut être décrite comme un ensemble de petites plaques, apparemment très denses, mais discontinues et d'épaisseur hétérogène. C'est cette couche que nous appelons couche en plaques (voir annexe B). Sous celle-ci, on observe localement la présence d'une seconde couche (couche dense), très solidaire du substrat mais dont la cohésion avec la couche en plaques est très mauvaise. Cela se traduit par la présence de nombreuses porosités entre les 2 sous-couches, comme si la couche en plaques était soulevée. On observe en outre des zones non-traitées qui pourront initier une corrosion précoce des échantillons.

Progressivement, les deux sous-couches croissent en épaisseur, sans jamais présenter une bonne cohésion (figure IV.3-b). Globalement, la couche d'oxyde devient couvrante mais son épaisseur reste toujours hétérogène et on note la présence de canaux (**canaux de décharges**) perpendiculaires à la surface, qui la traverse dans toute son épaisseur. Après 140 minutes de traitement, on observe une certaine homogénéisation et une augmentation de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde, ainsi que l'apparition locale d'une troisième couche, plus poreuse (couche poreuse) autour ou à la place de la couche en plaques (figure IV.3-c, d). On trouve

toujours des canaux, de dimension de plus en plus grande, traversant la couche de la surface jusqu'au substrat.

L'observation au microscope électronique à balayage de la surface des échantillons après différentes durées de traitement (figure IV.4) met en évidence des zones concentriques, d'aspect lisse, au centre desquelles se trouve toujours un pore. Ces zones ressemblent aux "pancakes" décrits par Sundararajan et al. [sun], et semblent correspondre aux canaux de décharge décrits précédemment, mais vus de la surface.



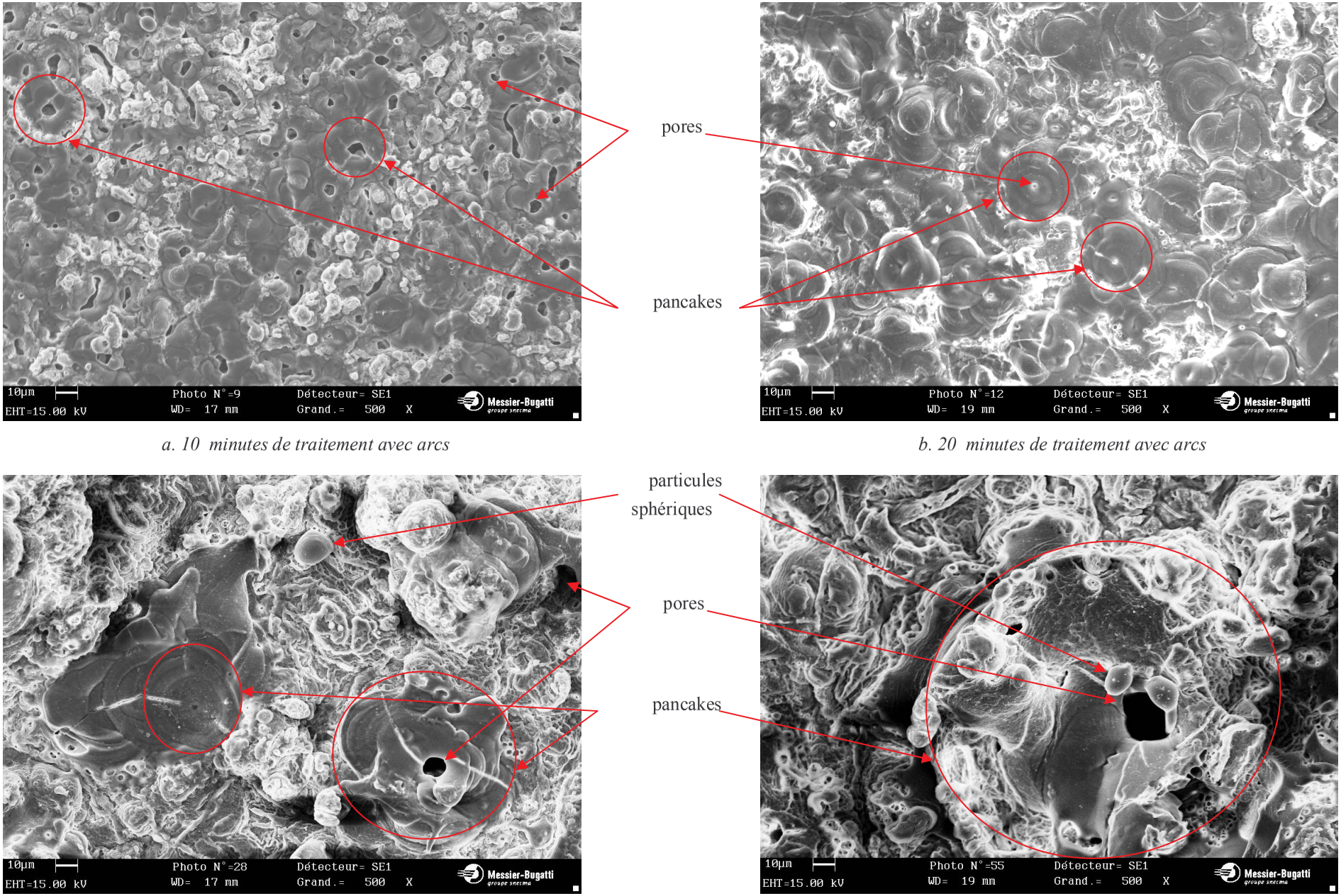
a. 20 minutes de traitement avec arcs

b. 80 minutes de traitement avec arcs

c. 140 minutes de traitement avec arcs – zone homogène

d. 140 minutes de traitement avec arcs - zone hétérogène

Figure IV.3 : micrographies en coupe transverse des couches obtenues à 38 A/dm² après différents temps de traitement avec arcs



a. 10 minutes de traitement avec arcs

b. 20 minutes de traitement avec arcs

c. 80 minutes de traitement avec arcs

d. 140 minutes de traitement avec arcs

Figure IV.4 : micrographies de la surface des couches obtenues à 38 A/dm² après différents temps de traitement avec arcs

Les diamètres respectifs des pores et des "pancakes" augmentent linéairement avec la durée de traitement (figure IV.5), ce qui confirme l'augmentation de la taille des canaux observée en coupe transverse (figure IV.3). Ces observations peuvent être corrélées avec l'augmentation de la taille des micro-décharges enregistrée par caméra rapide (chapitre III). Notons que le diamètre des pores et celui des "pancakes" n'augmentent pas avec la même vitesse. La densité surfacique des "pancakes" diminue fortement, passant de 4000 pancakes.mm^{-2} à t = 10 min à 49 pancakes.mm^{-2} à t = 80 min. Cette diminution est à mettre en parallèle avec la décroissance de la densité surfacique des décharges que nous avons mise en évidence dans le chapitre III. Rappelons que dans notre terminologie, un pore se trouve toujours au centre d'un "pancake", par conséquent, les densités de pores et de "pancakes" sont toujours identiques.

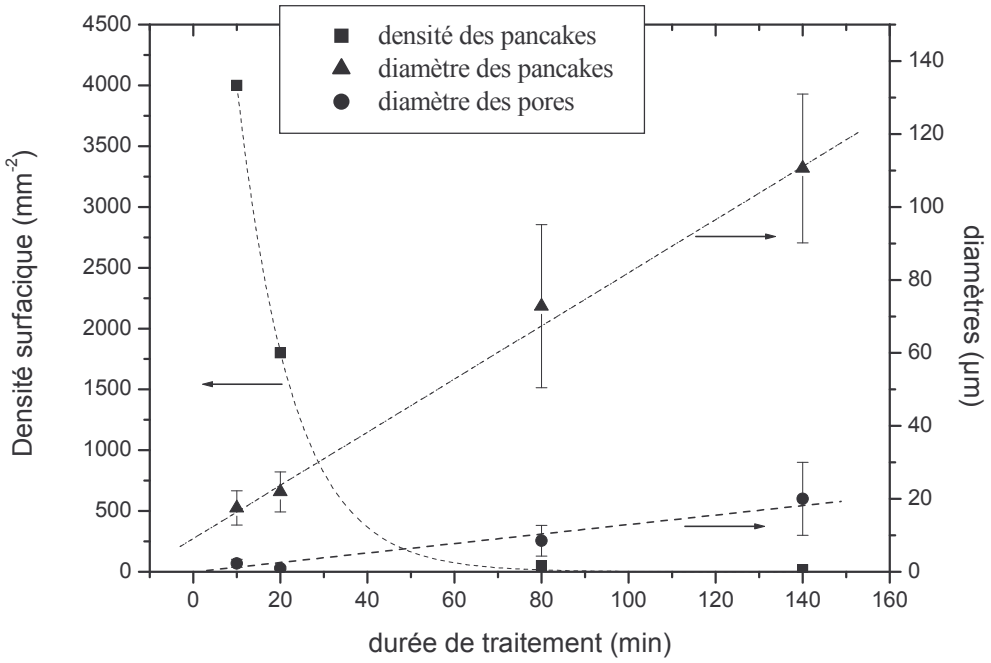


Figure IV.5 : évolution de la densité surfacique de pancakes, ainsi que de la taille des pores et des pancakes, en fonction du temps de traitement avec arcs

2.4. Cinétiques de croissance des couches d'oxyde associées au traitement avec arcs

L'évolution de l'épaisseur des couches en fonction de la durée de traitement est représentée sur la figure IV.6. En première approximation, on pourrait considérer que la croissance est linéaire. Néanmoins, nous avons pris le parti de distinguer 2 régimes de croissance : le premier pour des temps inférieurs à 120 minutes et le second pour des durées de traitement supérieures. Cette division apparaîtra plus évidente pour le traitement avec autorégulation présenté au paragraphe 3. Pour les courtes durées de traitement, la cinétique de

formation des couches est linéaire tandis que pour des temps de traitement supérieurs à 120 minutes, la cinétique de croissance s'accélère. Il semble que ces deux régimes soient la signature de mécanismes différents.

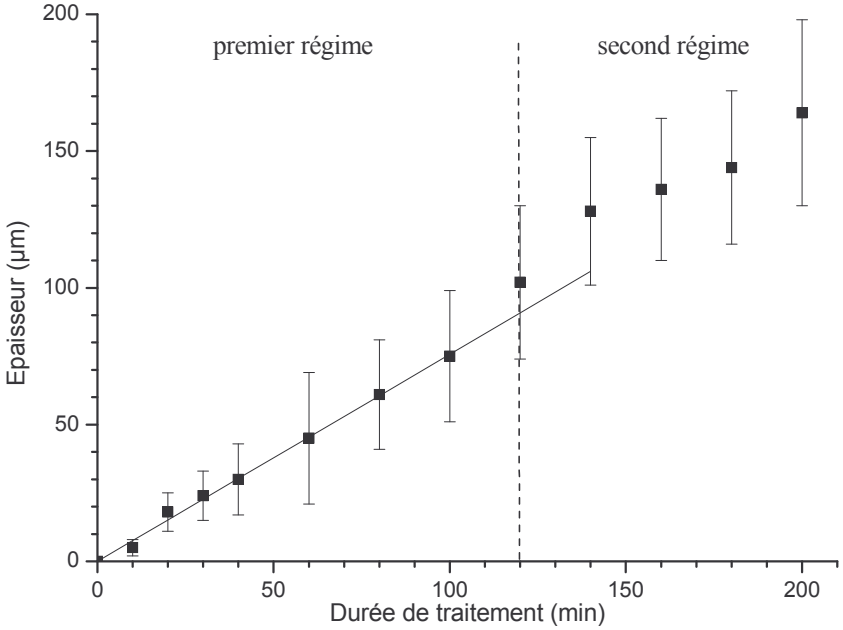


Figure IV.6 : Cinétique de croissance des couches lors d'un traitement avec arcs (densité de courant = 38 A/dm², $q_p > q_n$). Les points correspondent aux valeurs expérimentales et la courbe continue a été déterminée par interpolation analytique.

La figure IV.7 présente l'évolution de l'épaisseur des sous-couches décrites au paragraphe précédent (couche en plaques, couche dense et couche poreuse). La cinétique de la couche dense semble correctement décrite par une droite, sauf au voisinage du changement de régime. En ce qui concerne la couche en plaques, on observe une croissance linéaire pour $t < 120$ min suivie d'une décroissance linéaire pour $t > 120$ min. Cette décroissance est la signature de la disparition locale de la couche en plaques. Les zones où la couches en plaques a disparue sont composées de couche poreuse, de telle manière que l'ensemble "couche dense + couche poreuse" est couvrant et relativement homogène en épaisseur. Il est difficile de décrire l'évolution de la couche poreuse. En effet, son épaisseur est trop hétérogène pour qu'on puisse la mesurer. Par contre, on peut aisément mesurer l'épaisseur de la somme des couches en plaques et poreuse. Les valeurs obtenues sont reportées sur le graphique de la figure IV.7.

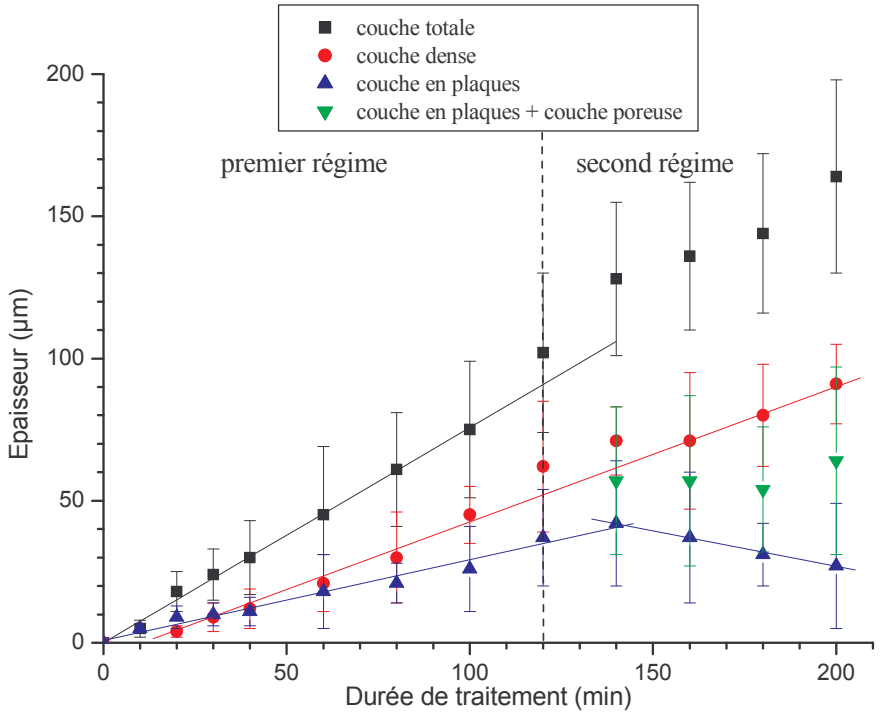


Figure IV.7 : Cinétique de croissance des couches en plaques, dense et totale lors d'un traitement avec arcs (densité de courant = 38 A/dm², $q_p > q_n$). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les courbes continues ont été déterminées par interpolation analytique.

Nous avons interpolé les cinétiques de croissance par des équations de manière à décrire les différents régimes. Les résultats des interpolations obtenues pour les différentes couches sont présentés ci-dessous :

× Couche en plaques

Pendant le premier régime, la croissance de la couche en plaques suit une évolution linéaire dans le temps. On peut donc interpoler cette croissance par une relation linéaire liant l'épaisseur de la couche ($e_{plaques}$ en µm) à la durée de traitement (t en min) :

$$e_{plaques} = 0.29 \times t \qquad R^2 = 0.98 \qquad \text{IV.1}$$

A partir de 120 minutes de traitement, l'épaisseur de la couche décroît selon :

$$e_{plaques} = -0.26 \times t + 77.60 \quad R^2 = 0.99 \qquad \text{IV.2}$$

× Couche dense

On peut décrire la croissance de la couche dense par une droite pour $t \geq t_0 = 9{,}3$ min, temps à partir duquel elle commence à croître :

$$\begin{cases} e_{dense} = 0 & (t < 9{,}3 \text{ min}) & & \text{IV.3} \\ e_{dense} = 0.49 \times t - 4.54 & (t \geq 9{,}3 \text{ min}) & R^2 = 0.98 & \text{IV.4} \end{cases}$$

× Couche totale

Pour le premier régime, on peut interpoler la croissance de la couche totale par une droite d'équation :

$$e_{plaques} = 0.89 \times t - 5.56 \qquad R^2 = 0.98 \qquad \text{IV.5}$$

Pour le second régime, la croissance de la couche totale est difficile à interpoler. Les modifications de morphologies des différentes sous-couches (couche poreuse et couche en plaques) pendant ce régime induisent des variations discontinues de l'épaisseur de la couche totale.

Notons que l'on ne retrouve pas l'équation IV.5 si on additionne les équations IV.1 et IV.4. En réalité, la courbe correspondant à l'épaisseur totale de la couche sur les figures IV.6 et IV.7 a été déterminée en mesurant l'épaisseur moyenne de la couche totale, en incluant les porosités aux interfaces, tandis que ces porosités ne sont pas prises en compte dans la mesure des épaisseurs de chaque sous-couche. De ce fait, la couche totale est plus épaisse que la somme des sous-couches.

Ainsi, le premier régime correspond à une cinétique linéaire, caractéristique d'une croissance régie à l'interface (chapitre I). S'il est difficile de décrire le second régime, on peut néanmoins noter qu'il est caractérisé par une accélération de la croissance. Cette accélération, qui s'opère précisément au moment où débute la décroissance de la couche en plaques, pourrait être due à l'arrêt d'un mécanisme de perte.

Nous n'avons pas réussi à déterminer une équation unique pour décrire la cinétique de croissance de la couche totale et nous ne sommes pas capables, à ce stade de l'étude, de donner une signification physique aux équations que nous avons déterminées. Nous compléterons cette réflexion dans la discussion du paragraphe 5 après avoir décrit les cinétiques obtenues lors d'un traitement sans arc (paragraphe 3).

2.5. Propriétés de résistance à la corrosion des substrats oxydés

Dans les conditions électriques d'un traitement avec arcs, le caractère protecteur de la couche d'oxyde est médiocre quelle que soit la durée du traitement. En effet, l'exposition des pièces au brouillard salin s'est avérée être un test discriminant puisque nous avons observé l'apparition de piqûres de corrosion dès 24 heures d'exposition. Il semble que les canaux de

décharges mis en évidence au paragraphe 2.3 constituent des points de corrosion préférentielle du substrat et sont en partie responsables de la mauvaise résistance à la corrosion des échantillons traités.

2.6. Evolutions temporelles de la tension et du courant pendant le traitement avec arcs

L'évolution des tensions et courants crêtes en fonction du temps de traitement est représentée sur le graphique de la figure IV.8. Après l'amorçage de la décharge, les valeurs positive et négative du courant atteignent rapidement les valeurs de consignes puis demeurent constantes puisque le générateur utilisé permet de maintenir l'intensité à une valeur donnée. En revanche, la tension varie avec le temps de traitement, reflétant les changements des propriétés électriques de la couche (changements d'épaisseur et de structure [slo]).

Dans les premiers instants du traitement, la tension anodique (U_a, valeur positive de la tension) augmente très rapidement sans que l'on n'observe aucune décharge à la surface de la pièce. Pendant ce temps, le procédé PEO est assimilable à une anodisation conventionnelle [tim2, slo]. Très rapidement, on observe la formation de décharges sur la surface de l'éprouvette, et le courant crête atteint sa valeur de consigne (76 A) correspondant à une densité de courant de 38 A/dm². La tension anodique U_a continue d'augmenter rapidement jusqu'à (690 ± 10) V puis reste constante pendant environ 6 minutes. La valeur de U_a augmente à nouveau, plus lentement que pendant la première phase d'augmentation, puis sa croissance ralentit légèrement après 30 minutes avant de rester constante jusqu'à la fin du traitement. La tension semble augmenter progressivement avec le temps de manière à maintenir la densité de courant imposée lorsque l'épaisseur de la couche augmente, comme l'ont observé Sundararajan et al. [sun].

En ce qui concerne la tension cathodique U_c (valeur négative de la tension), son évolution au cours du temps est similaire à celle de la tension anodique pour des durées de traitement supérieures à 15 minutes. En revanche, les variations de U_c dans les premiers instants de traitement ($t < 15$ min) se différencient de celles de U_a. Nous n'avons pas pour l'instant d'explication à ce comportement. Toutefois, nous pouvons remarquer que cette période correspond aux variations les plus importantes observées lors de la caractérisation optique des décharges (paragraphe 2.2). En effet, c'est au cours de ces premiers instants que l'on observe l'évolution la plus marquée de la raie d'émission de l'aluminium et de la densité surfacique des décharges (chapitre III). De telles modifications des caractéristiques optiques des décharges lors des premiers instants, liées à des mécanismes de croissance et d'évaporation de la couche en formation, ne doivent pas être sans conséquence sur les modifications des paramètres électriques.

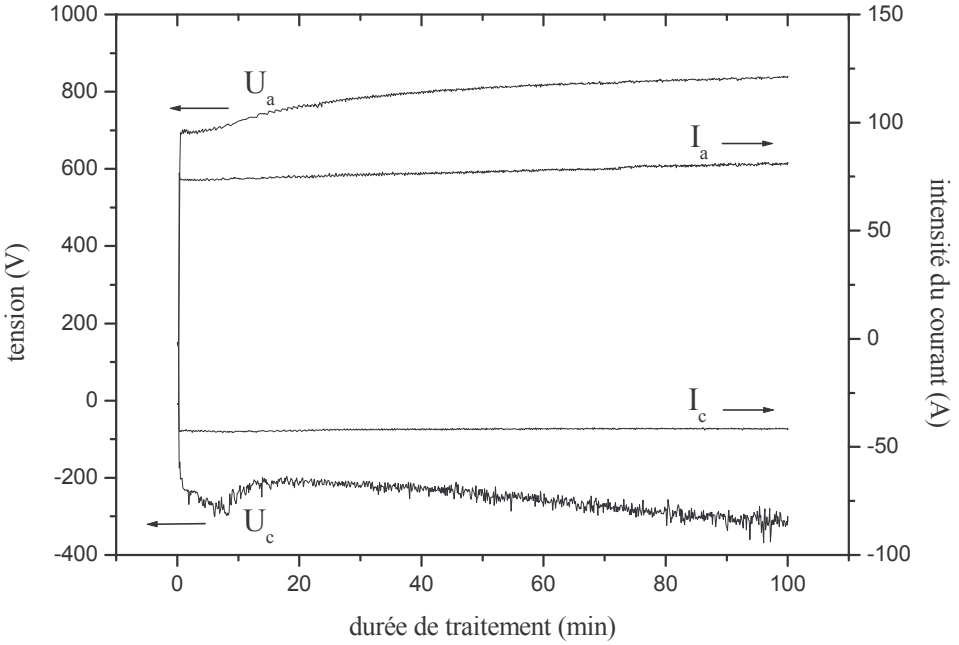


Figure IV.8 : évolution des valeurs crêtes de tension et d'intensité pendant le traitement avec arcs (densité de courant = 38 A/dm², $q_p > q_n$)

Intéressons nous maintenant aux variations instantanées du courant et de la tension à travers les oscillogrammes des figures IV.9 et IV.10. Après une minute de traitement, la tension est en avance de phase sur le courant (figure IV.9). La couche présente des propriétés diélectriques suffisamment élevées pour empêcher le passage du courant [tim1] pendant un temps τ_b = 0,02 ms (chapitre II). Lorsque U = U_b = 300 V (tension de claquage), le courant commence à croître et un claquage a lieu [tim1]. Le courant augmente et atteint son maximum à peu près au même moment que la tension (temps de montée[19] de la tension : 0,24 ms), la tension et le courant restent ensuite constants pendant environ 3 ms. La demi-période positive se termine par une décroissance du courant et de la tension. On notera cependant que les valeurs de la tension sont non-nulles tandis que le courant est déjà égal à zéro. On observe une remontée de tension pendant la décroissance. Ceci traduit une augmentation brutale de la tension aux bornes du système électrode / contre-électrode due à une décroissance rapide du courant (chapitre II).

A mesure que l'épaisseur de la couche augmente, l'allure de la tension instantanée évolue légèrement (figure IV.10). Le retard du courant par rapport à la tension reste quasiment constant mais la tension de claquage U_b (tension à partir de laquelle I circule) diminue jusqu'à 245 V. Le temps de montée de la tension augmente pendant les 15 premières minutes de traitement, puis reste approximativement constant jusqu'à la fin du traitement. Sa valeur en fin de traitement est de (0,64 ± 0,08) ms.

[19] Le temps de montée correspond au temps nécessaire pour atteindre une valeur crête stationnaire.

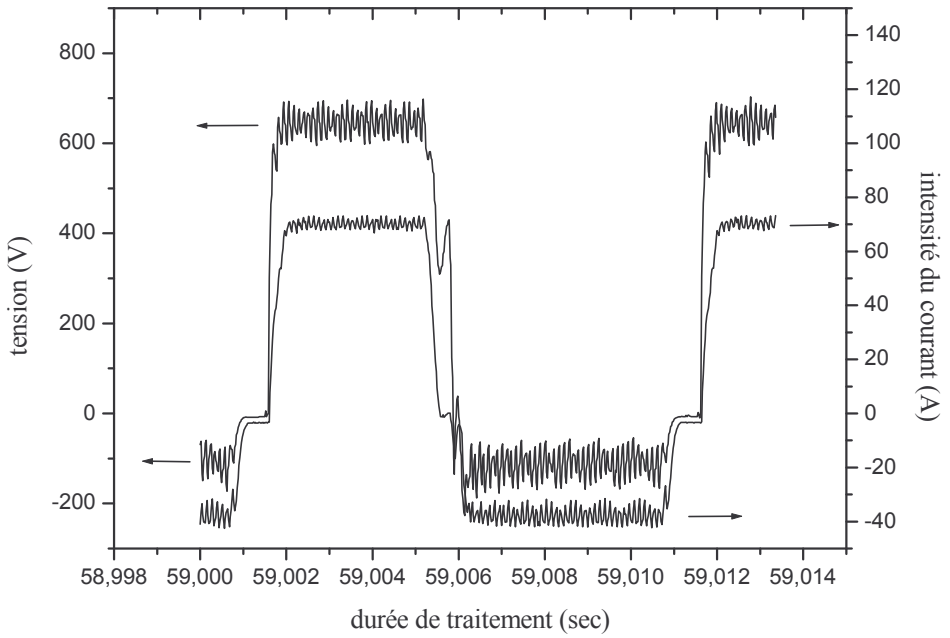


Figure IV.9 : oscillogrammes des tension et courant instantanés enregistrés après 1 minute de traitement avec arcs (densité de courant = 38 A/dm², $q_p > q_n$)

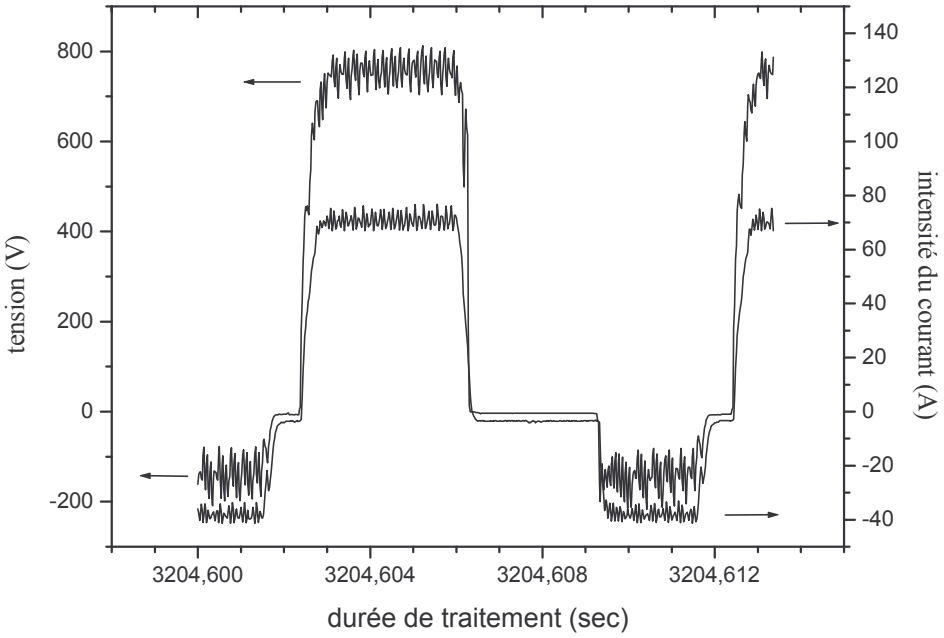


Figure IV.10 : oscillogrammes des tension et courant instantanés enregistrés après 55 minutes de traitement avec arcs (densité de courant = 38 A/dm², $q_p > q_n$)

Pendant la demi-période négative, quel que soit le temps de traitement, il n'y a pas de déphasage entre le courant et la tension. La tension maximale (Uc) est beaucoup plus faible que la tension atteinte pendant la demi-période positive (Ua). Cette différence de comportement du courant et de la tension suivant la demi-période, déjà observée par

Timoshenko et al. [tim1,2] semble mettre en évidence des propriétés électriques de l'ensemble substrat/couche/électrolyte différentes selon la polarité imposée.

2.7. Bilan des résultats expérimentaux – cas de traitements avec arcs

La figure IV.11 regroupe tous les résultats concernant les traitements avec arcs. Nous avons représenté les différentes caractérisations effectuées en ordonnée et la durée de traitement en abscisse. Ce diagramme permet de visualiser des évènements concomitants ou qui découlent les uns des autres, de manière à mieux cerner les liens entre les phénomènes et les informations que peuvent apporter les différents moyens de caractérisation utilisés. De cette manière, nous aurons tous les outils pour mener notre discussion destinée à mieux comprendre les mécanismes d'oxydation des couches par plasma électrolytique. Celle-ci sera présentée dans le paragraphe 5.

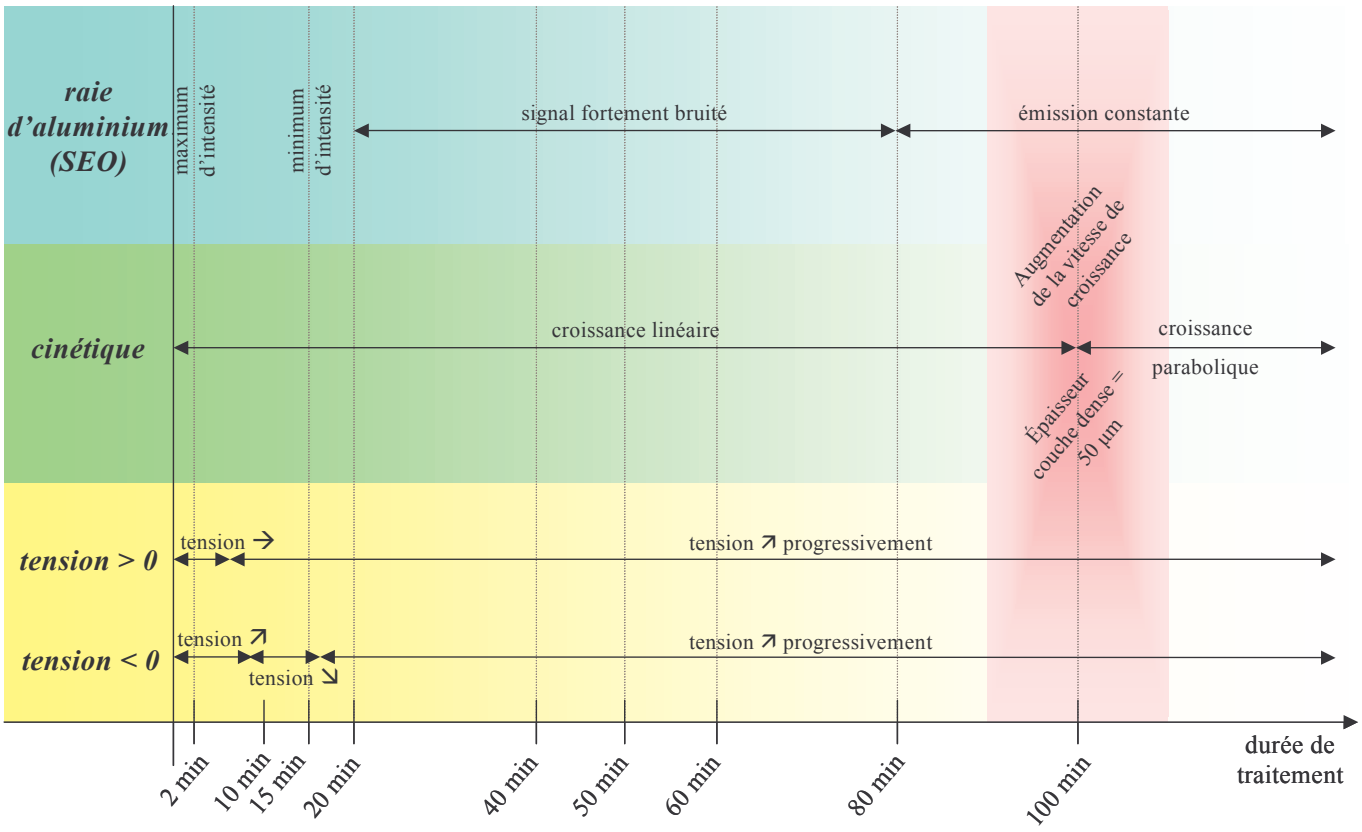


Figure IV.11 : bilan des résultats présentés concernant un traitement avec arcs (les diminutions de tensions sont relatives aux valeurs absolues de cette grandeur).

3. Cinétiques de croissance des couches d'oxyde associées au traitement sans arc (avec autorégulation) [20]

3.1. Conditions opératoires du traitement sans arc

Afin d'étudier la cinétique de croissance des couches, nous avons appliqué les paramètres regroupés dans le tableau IV.2, et nous avons fait varier la durée de traitement :

J (A/dm²)	*R (%)*	**F (Hz)**	**T_1 (%-ms)**	**T_2 (%-ms)**	**T_3 (%-ms)**	**T_4 (%-ms)**	**T_5 (%-ms)**	**T_6 (%-ms)**	**T_7 (%-ms)**	**T_8 (%-ms)**
38	59	100	6 - 0,6	26 –2,6	3 – 0,3	3 - 0,3	3 - 0,3	55 – 5,5	3 - 0,3	1 - 0,1

Tableau IV.2 : paramètres électriques pour l'étude des traitements sans arc

A partir du signal décrit dans le tableau IV.2, on peut déterminer la quantité de charge positive par période q_p et la quantité de charge négative par période q_n. On obtient des quantités de charge par unité de surface q_p = 0,116 A.s/dm² et q_n = 0,130 A.s/dm², soit un rapport :

$$\frac{q_p}{q_n} = 0{,}892$$

3.2. Caractérisation optique des décharges pendant un traitement sans arc

Ces conditions se traduisent par une évolution des décharges très différente de celle observée pendant le traitement avec arcs (figure IV.12). En effet, si au début du traitement les décharges présentent un aspect similaire à celui des décharges du traitement précédent, on note un changement de l'aspect visuel des décharges à partir de 40 minutes de traitement. On se trouve alors dans la phase d'autorégulation décrite dans le chapitre III, caractérisée par une forte diminution de l'émission lumineuse des décharges (on les appelle alors **pseudo-décharges**) et du volume sonore. Cette phase n'autorise aucune acquisition par caméra rapide, tant l'intensité lumineuse est faible. A titre indicatif, la photographie de la figure IV.12 après 45 minutes de traitement a été réalisée avec un temps de pause de 2 secondes alors que pour toutes les autres photographies de cette figure, le temps de pause était compris entre 8 et 10 ms. On intègre alors la contribution des décharges produites pendant environ 200 périodes.

[20] La désignation de "traitement sans arc" sera utilisée pour décrire les traitements avec autorégulation, donc sans arc destructeur en fin de traitement, par opposition au "traitement avec arc", pour lequel on observe des arcs destructeurs en fin de traitement.

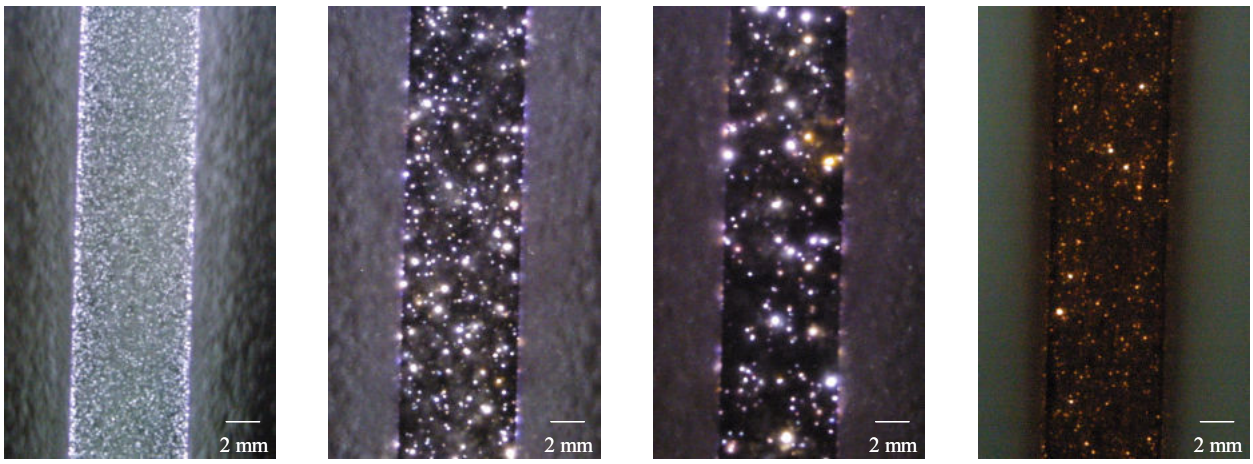


Figure IV.12 : évolution de l'aspect des décharges au cours d'un traitement sans arc (le temps de pause utilisé pour réaliser la photographie après 45 minutes de traitement (2s) est environ 200 fois supérieur à celui utilisé pour les autres photographies (8-10 ms))

Sur la figure IV.13, nous avons représenté l'évolution temporelle de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) pendant un traitement sans arc. On note que le maximum d'intensité est atteint après environ 2 minutes de traitement. La décroissance de la raie d'aluminium s'achève après environ 15 minutes. L'intensité lumineuse décroît ensuite progressivement jusqu'à extinction après environ 38 minutes. Cette extinction constitue la signature de l'établissement de la phase d'autorégulation. En effet, le temps d'intégration du spectromètre et l'angle solide de mesure de la fibre optique n'autorisent pas l'acquisition d'un signal pendant cette phase. A l'œil, l'établissement de cette phase est observé entre 40 et 50 minutes de traitement.

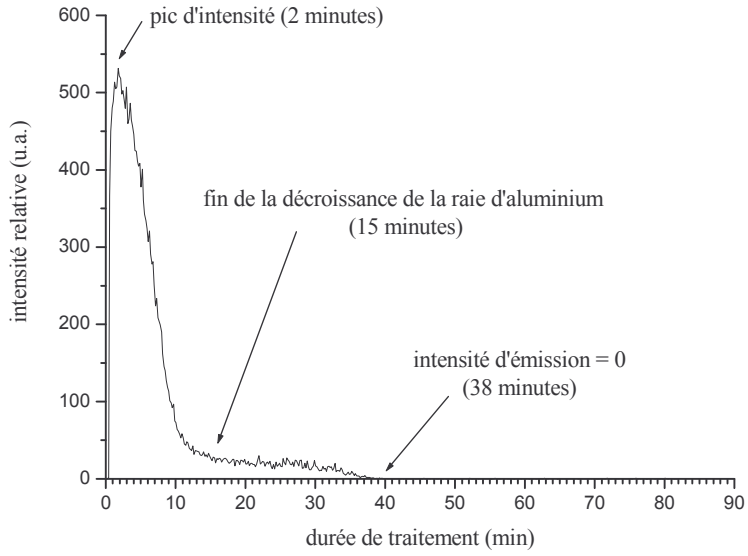


Figure IV.13: évolution temporelle de l'intensité d'émission de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) pendant un traitement sans arc (densité de courant = 38 A/dm², $q_p < q_n$)

3.3. Caractéristiques des couches d'oxyde en fonction de la durée de traitement sans arc

Après 10 minutes de traitement, la couche ressemble fortement à celle observée après le traitement avec $q_p > q_n$ (figure IV.14-a) : elle est constituée de plaques denses et discontinues (couche en plaques). Lorsque le temps de traitement augmente, on observe la croissance de la couche dense sous la couche en plaques, accompagnée de l'épaississement de cette dernière (figure IV.14-b). La couche est toujours très hétérogène en épaisseur et on compte de nombreuses porosités à l'interface entre les 2 sous-couches, ainsi que quelques canaux de décharges, traversant toute l'épaisseur de la couche.

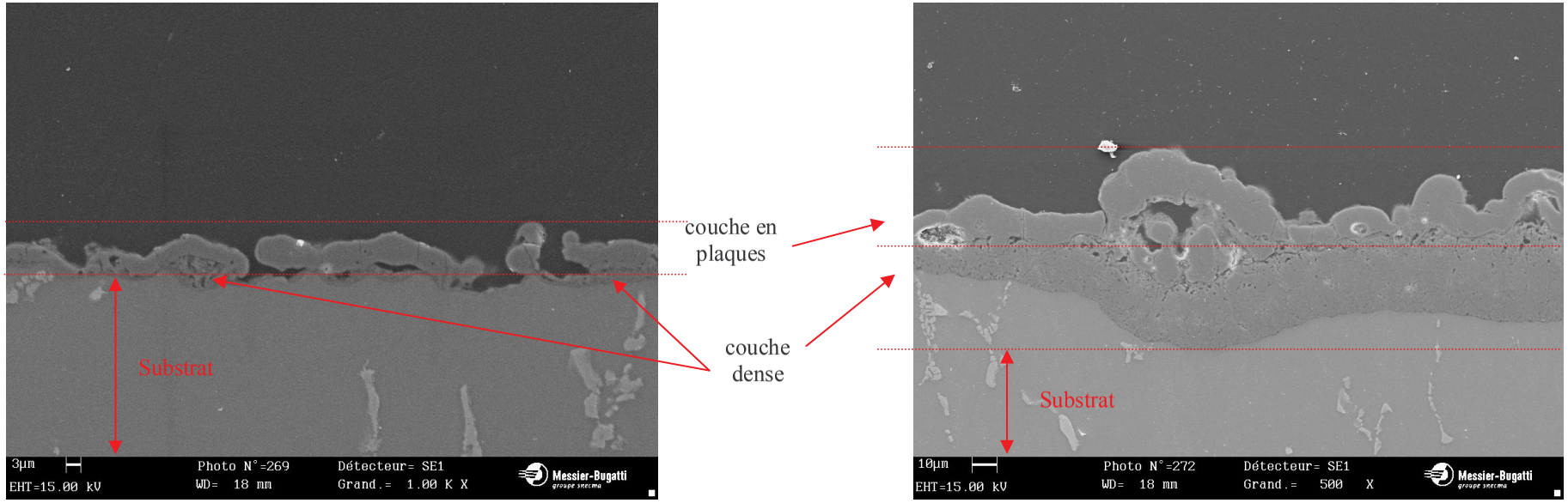
Progressivement (entre 40 et 60 minutes de traitement), on observe une homogénéisation de la couche d'oxyde, caractérisée par un "lissage" de l'interface avec le substrat et une diminution des variations d 'épaisseurs de la couche totale (figures IV.14-c,d). Cette homogénéisation, qui est très localisée pour des temps de traitement de l'ordre de 60 minutes, est à mettre en parallèle avec des ilôts de croissance. Elle se traduit par une disparition progressive de la couche en plaques qui laisse place à une couche plutôt poreuse (cette couche, que nous appellerons couche poreuse, est décrite dans l'annexe B) présentant une bonne cohésion avec la couche dense. On compte de moins en moins de canaux de décharge et de porosités entre les sous-couches. A l'échelle macroscopique, des tâches blanches recouvrent progressivement la surface de l'échantillon et caractérisent l'apparition locale de la couche poreuse en surface.

Après des traitements longs ($\geq$ 80 minutes), la couche d'oxyde est homogène en épaisseur et présente une bonne cohésion avec le substrat (figure IV.15). A ce stade du traitement, la couche en plaques a totalement disparue. La couche totale est alors subdivisée en 2 sous-couches : la couche dense à l'interface avec le substrat et la couche poreuse à la surface. Notons que la proportion de couche dense par rapport à la proportion de couche poreuse est très importante (de l'ordre de la moitié de l'épaisseur totale). Les porosités entre les 2 sous-couches ont disparu, ainsi que les canaux de décharge.

La surface des couches après 10 minutes de traitement présente un aspect similaire à celui observé après un traitement avec arcs (figure IV.16-a). Progressivement, on ne voit plus de pores ce qui confirme la disparition des canaux de décharge entre 60 et 90 minutes de traitement dans ces conditions. Les "pancakes" paraissent détruits ou transformés (figure IV.16-c,d). L'aspect de la surface est alors "alvéolée", et une analyse EDX permet de mettre en évidence une composition identique à celle obtenue sur une coupe transverse de la couche poreuse, dont le spectre est donné dans l'annexe B. En réalité, si on ne voit plus de "pancakes" présentant l'aspect "lisse" décrit précédemment et au centre desquels se trouve un

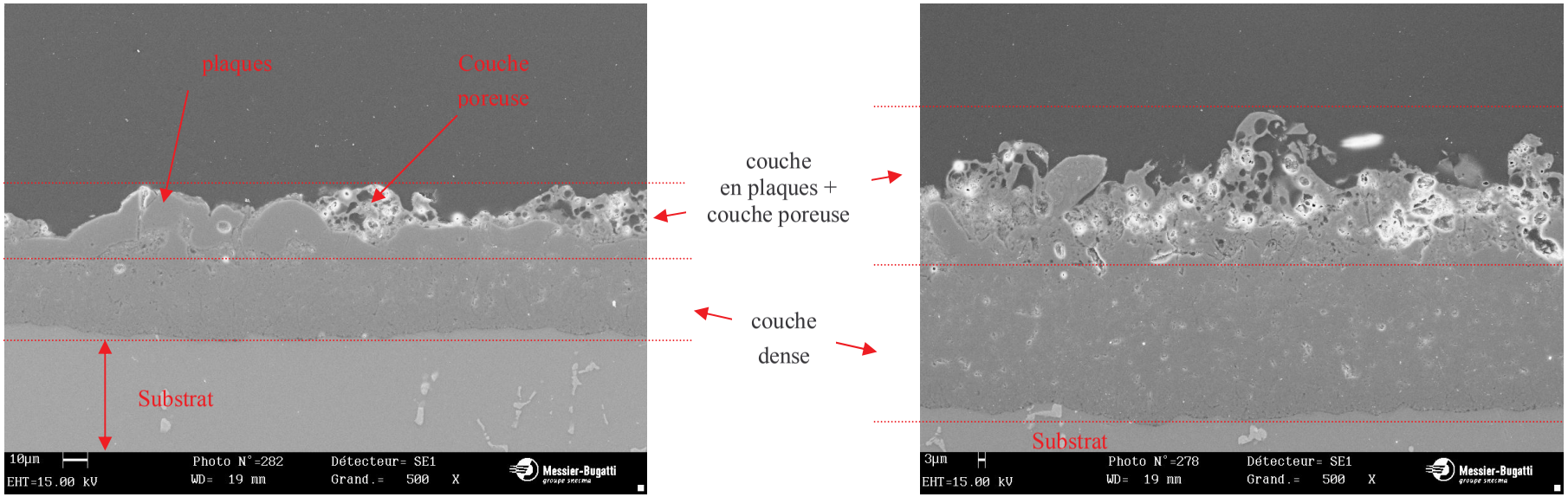
pore, on reconnaît, malgré l'aspect alvéolé, des éléments de forme sphérique rappelant fortement celle des "pancakes". Si on représente l'évolution de la taille des "pancakes", en incluant celle des éléments alvéolés qui y ressemblent ainsi que leur densité surfacique en fonction de la durée de traitement (figure IV.17), on remarque que :

- le diamètre des "pancakes" ne varie pratiquement pas (environ 18 µm), tandis que celui des pores passe de 2,9 µm après 10 minutes de traitement à 0 µm (c'est à dire qu'on n'en compte plus du tout) après 60 minutes.
- la densité surfacique des "pancakes" diminue fortement au début (passant de 2800 pancakes.mm^{-2} après 10 minutes à environ 600 pancakes.mm^{-2} après 60 minutes), puis, à partir du moment où les pores disparaissent, et que la surface devient alvéolée, la densité des éléments reste approximativement constante.



a. 10 minutes de traitement sans arc

b. 40 minutes de traitement sans arc



c. 60 minutes de traitement sans arc - zone fine, avec présence de plaques en surface

d. 60 minutes de traitement sans arc - zone épaisse avec essentiellement de la couche poreuse en surface

Figure IV.14 : micrographies en coupe transverse des couches obtenues à 38 A/dm² après différents temps de traitement sans arc

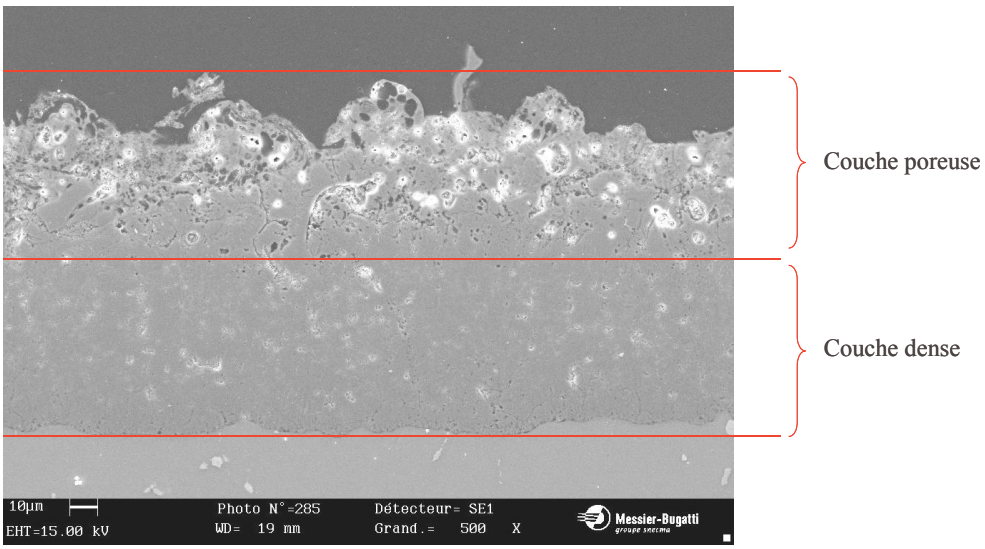
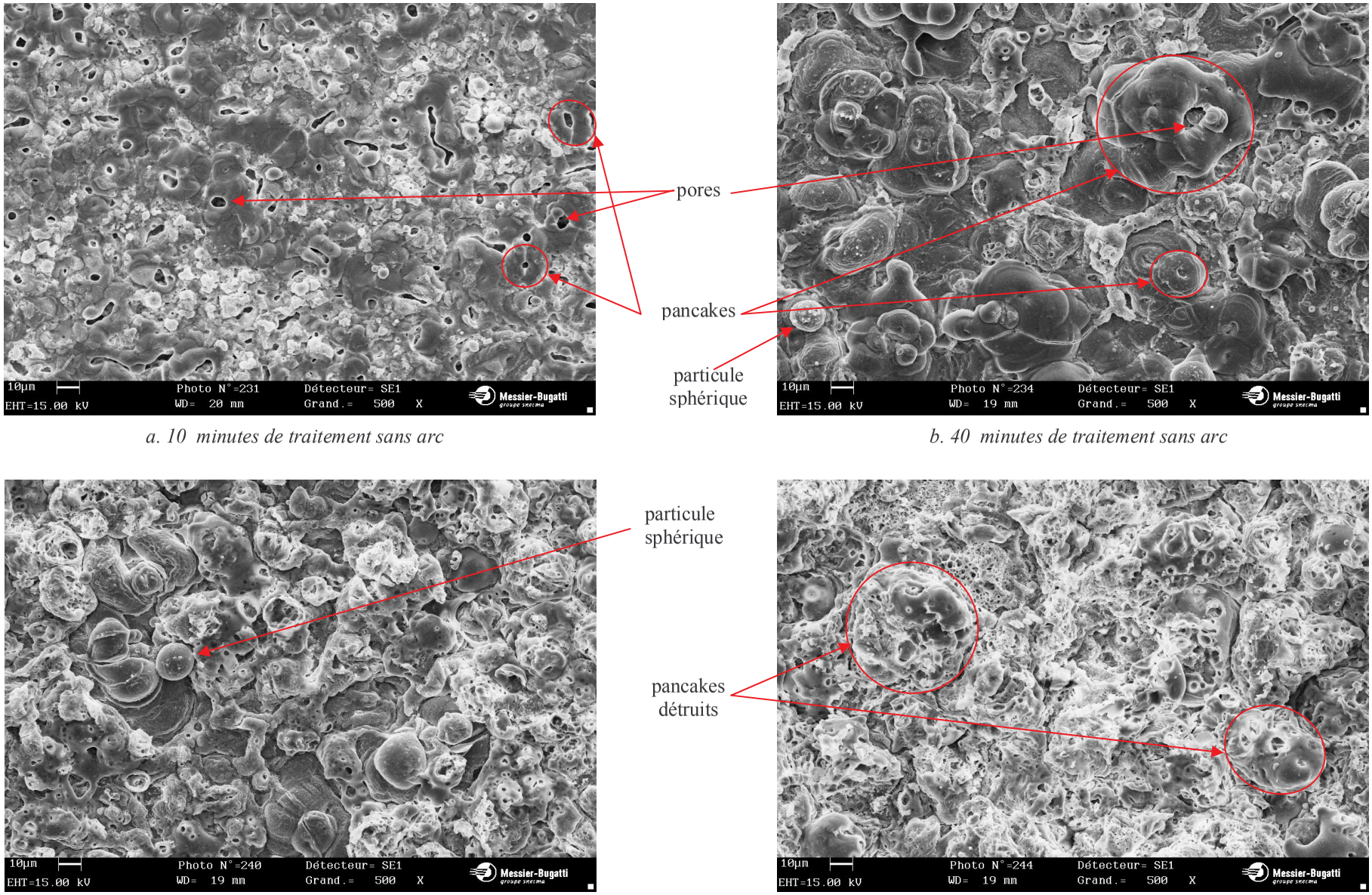


Figure IV.15 : micrographie en coupe transverse de la couche obtenue à 38 A/dm² après 90 minutes de traitement sans arc

Ces observations donnent à penser que la formation de la couche poreuse en surface est le résultat d'une transformation de la couche en plaques, ce qui expliquerait la disparition de cette dernière observée sur les coupes transversales.

Notons que la taille des pores et des "pancakes" et leur densité surfacique après 10 minutes de traitement (respectivement 2,9 µm, 12,5 µm et 2800 pancakes.mm^{-2}) sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour le traitement avec arcs (respectivement 2,3 µm, 17,5 µm et 3500 pancakes.mm^{-2}). Cette similitude montre que les mécanismes sont probablement identiques au début des traitements avec et sans arc, bien que l'on observe des phénomènes très différents pour des temps de traitement plus longs.



a. 10 minutes de traitement sans arc

b. 40 minutes de traitement sans arc

c. 60 minutes de traitement sans arc

d. 90 minutes de traitement sans arc

Figure IV.16 : micrographies de la surface des couches obtenues à 38 A/dm² après différents temps de traitement sans arc

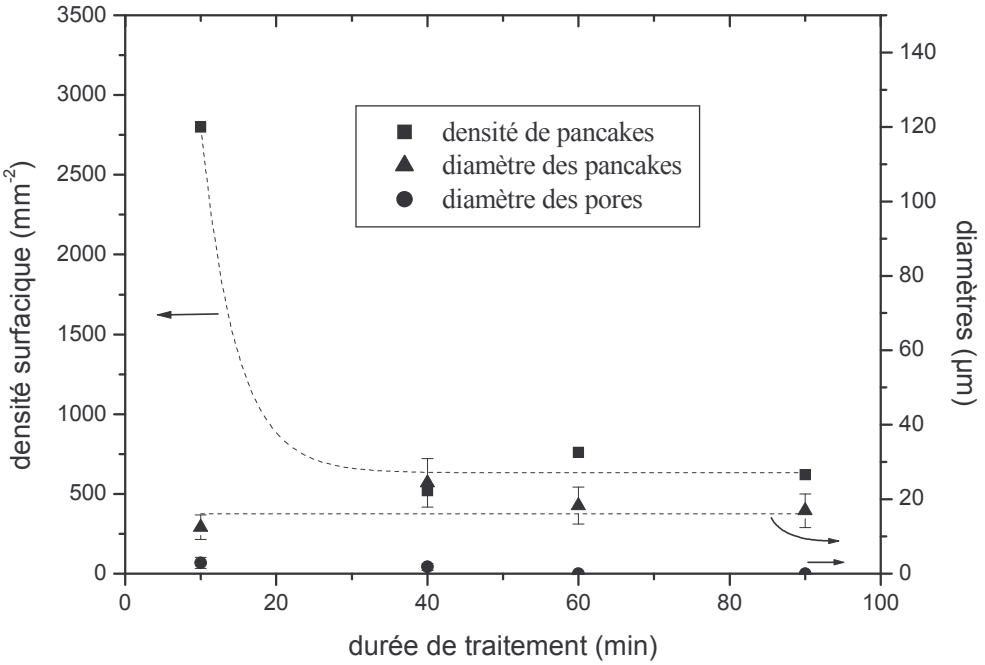


Figure IV.17 : évolution de la densité surfacique de pancakes, ainsi que de la taille des pores et des pancakes, en fonction du temps de traitement sans arc

3.4. Cinétiques de croissance des couches d'oxyde associées au traitement sans arc

Nous avons représenté l'évolution de l'épaisseur moyenne des couches en fonction de la durée de traitement sur la figure IV.18. La cinétique de croissance présente des similarités avec celle observée avec les paramètres électriques du traitement avec arcs. En effet, on retrouve 2 régimes de croissance. En revanche, si le premier régime semble linéaire comme dans le cas du traitement avec arcs, le second présente une allure parabolique. En outre, on remarque que le changement de régime survient après un temps beaucoup plus court (60 minutes) que lors du traitement avec arcs. Il est probable que ce changement de régime soit lié à l'établissement de la phase d'autorégulation observé entre 40 et 50 minutes de traitement.

Une telle cinétique, caractérisée par un premier régime linéaire pour les temps courts suivi d'un régime parabolique pour les temps longs n'est pas sans rappeler le modèle de croissance proposé par Deal et Grove pour la croissance de couches d'oxyde de silicium [dea, sar]. Cependant, il n'est pas possible d'interpoler la croissance de la couche en se basant sur une loi unique du type :

$$\frac{e^2}{k'_p} + \frac{e}{k'_l} = t \qquad \text{IV.6}$$

caractéristique du modèle de Deal et Grove (avec e l'épaisseur, t le temps, k'_p la constante parabolique et k'_l la constante linéaire).

La figure IV.19 présente l'évolution de l'épaisseur des sous-couches décrites au paragraphe précédent. Le mode de croissance des sous-couches est quelque peu différent de celui observé dans le cas du traitement avec arcs (figure IV.7). Ainsi, on constate la disparition rapide de la couche en plaque qui stoppe sa croissance et semble être remplacée par la couche poreuse dont l'épaisseur reste constante pour des temps de traitement supérieurs à 70 minutes. Concernant la couche dense, elle décrit 2 régimes, de même que la couche totale. Nous n'avons pas pu interpoler la courbe de croissance de la couche dense par une seule équation en se basant sur le modèle de Deal and Grove.

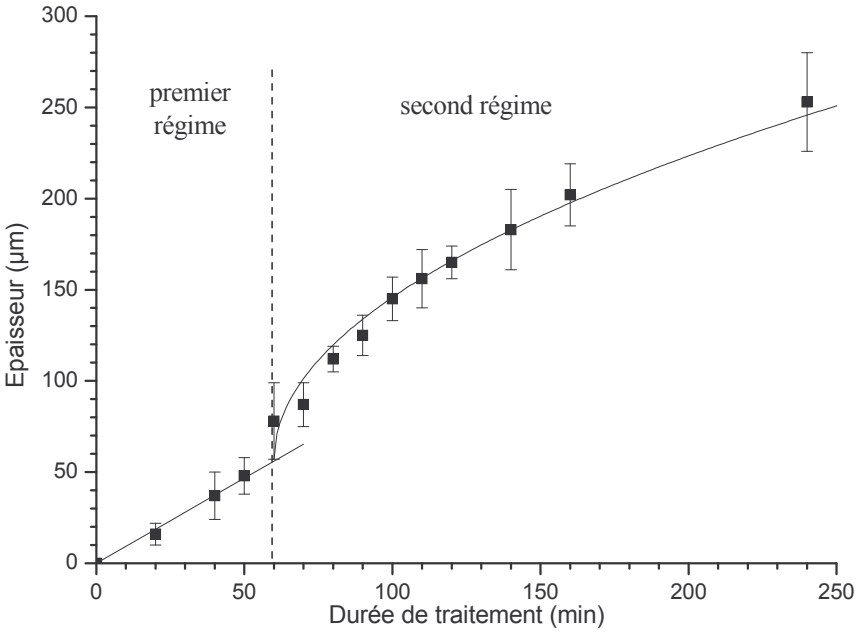


Figure IV.18 : Cinétique de croissance de la couche totale lors d'un traitement sans arc (densité de courant = 38 A/dm², $q_p < q_n$). Les points correspondent aux valeurs expérimentales et la courbe continue a été déterminée par extrapolation analytique

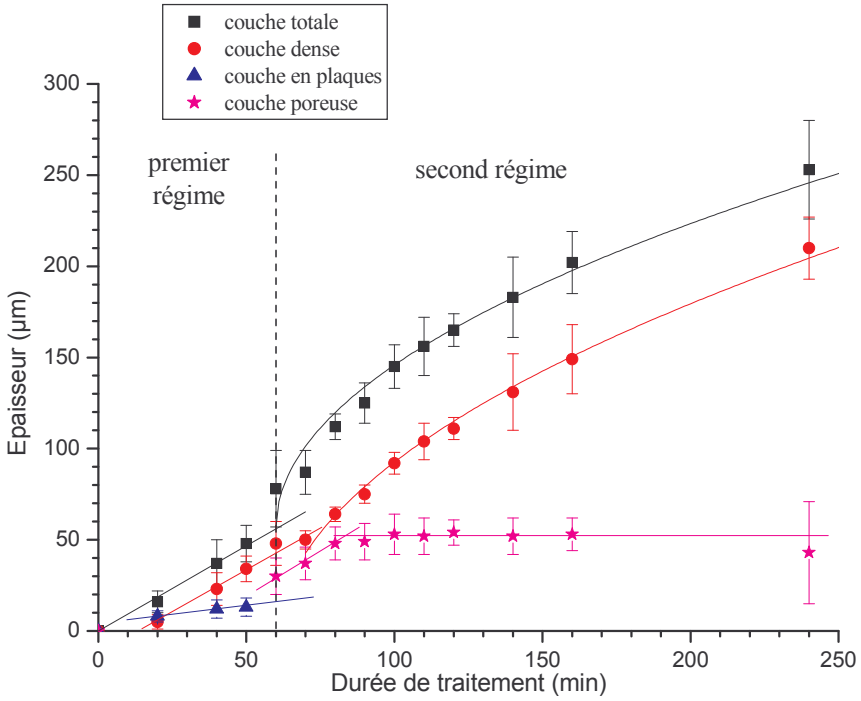


Figure IV.19 : Cinétique de croissance des couches en plaques, poreuse, dense et totale lors d'un traitement sans arc (densité de courant = 38 A/dm², $q_p < q_n$). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les courbes continues ont été déterminées par extrapolation analytique.

Nous avons alors pris le parti d'interpoler nos cinétiques de croissance par des équations distinctes pour les 2 régimes de croissance observés. Pour le second régime, nous avons testé différentes équations, et c'est une loi en racine du temps qui s'est avérée la mieux adaptée. Les résultats des interpolations obtenues pour les différentes couches sont présentés ci-dessous :

× Couche en plaques

La couche en plaques croît linéairement lors du premier régime avant d'être détruite ou transformée après 50 minutes de traitement :

$$e_{plaques}' = 0.29 \times t \qquad (t \leq 50 \text{ min}) \qquad R^2 = 0.93 \qquad \text{IV.7}$$

Notons que la valeur du coefficient directeur de la droite est égale à celle obtenue dans le cas du traitement avec arcs. Les mécanismes qui régissent la formation de cette couche sont donc probablement les mêmes pour les courtes durées de traitement, pour des traitements avec et sans arc, comme nous l'avons déjà proposé dans le paragraphe précédent.

× Couche dense

De la même manière que pour la couche totale, on observe 2 régimes pour la croissance de la couche dense. De même que lors d'un traitement avec arcs, la courbe commence à croître

après un temps t_0'; on peut alors décrire cette croissance pendant le premier régime par une droite pour $t \geq t_0' = 6{,}6$ min :

$$\begin{cases} e_{dense}' = 0 & (t < 6{,}6 \text{ min}) & & \text{IV.8} \\ e_{dense}' = 0.80 \times t - 5.23 & (t \geq 6{,}6 \text{ min}) & R^2 = 0.97 & \text{IV.9} \end{cases}$$

Pour le second régime, la croissance de la couche dense peut être interpolée avec un accord satisfaisant par la relation parabolique suivante :

$$e_{dense}' = 15.77 \times \sqrt{t - 60} - 7.15 \qquad (t \geq 60 \text{ min}) \qquad R^2 = 0.92 \qquad \text{IV.10}$$

La vitesse de croissance de la couche dense est plus élevée que dans le cas d'un traitement avec arcs. En effet, le coefficient directeur du régime linéaire est supérieur (0,80 > 0,49). Cette différence montre que la modification des paramètres électriques engendre des phénomènes différents dès le début du traitement et ce, même si d'autres mécanismes, comme la formation de la couche en plaques, semblent similaires pour des traitements avec et sans arc.

- Couche poreuse

La couche poreuse apparaît au début du second régime et sa croissance s'arrête rapidement, on observe alors une épaisseur constante :

$$e_{poreuse}' \approx 50\ \mu m \qquad (t \geq 60 \text{ min}) \qquad \text{IV.11}$$

La formation de la couche poreuse survient juste après la disparition de la couche en plaques. En outre, son épaisseur au moment de son apparition est égale à celle de la couche en plaques. Ces observations confirment l'hypothèse faite précédemment sur la nature de la couche poreuse qui résulterait de la transformation de la couche en plaques. Nous complèterons cette réflexion dans la discussion du paragraphe 5.

- Couche totale

Pour le premier régime, l'épaisseur de la couche totale correspond à la somme des épaisseurs des couches en plaques et dense, chacune étant linéaire :

$$e_{totale}' = 1.05 \times t - 4.99 \qquad (t \geq 6{,}6 \text{ min}) \qquad R^2 = 0.98 \qquad \text{IV.12}$$

Pour le second régime, on peut interpoler la croissance de la couche totale par la courbe d'équation :

$$e_{totale}' = 56.79 + 14.08 \times \sqrt{t - 60} \qquad (t \geq 60 \text{ min}) \qquad R^2 = 0.97 \qquad \text{IV.13}$$

Dans ces conditions, les couches sont très homogènes et on n'observe pratiquement pas de porosité aux interfaces. L'épaisseur de la couche totale correspond de ce fait à la somme des épaisseurs des sous-couches avec un accord satisfaisant. En effet, si on somme les équations IV.7 et IV.9, on retrouve une équation proche de l'équation IV.12, de même, l'équation IV.13 peut être approchée en sommant les équations IV.10 et IV.11.

Dans ces conditions, on observe également une accélération de la croissance au début du second régime, cette accélération est sans doute en partie responsable de l'impossibilité d'appliquer le modèle de Deal et Grove.

Les équations que nous avons déterminées dans le cas d'un traitement avec arcs et sans arc n'ont probablement pas de réelle signification physique, étant donnée qu'elles ne sont associées à aucun modèle cinétique. Néanmoins, elles permettent de quantifier les vitesses de croissance et d'établir des comparaisons entre les deux types de traitement. Nous établirons ces comparaisons dans le paragraphe 5.

3.5. Propriétés de résistance à la corrosion des substrats oxydés

La protection contre la corrosion du substrat permise par ces couches est fortement améliorée par rapport à celle des couches formées dans le cas d'un traitement avec arcs. Si on réalise des traitements de durées telles que l'on se place dans le second régime, on obtient une meilleure protection contre la corrosion. En effet, pour des traitements de 60 minutes et plus, les premières piqûres et cloques apparaissent seulement après 200 heures d'exposition.

Par conséquent, les paramètres permettant d'obtenir la phase d'autorégulation sont très intéressants et devront, à terme, être explorés et optimisés pour permettre d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion (minimum de 500 h sans piqûre exigé par les avionneurs).

3.6. Evolution temporelle de la tension et du courant pendant le traitement sans arc

L'évolution des tensions et courants crêtes en fonction du temps de traitement est représentée sur le graphique de la figure IV.20. De même que pendant le traitement avec arcs, après le claquage diélectrique, les courants positif et négatif restent constants pendant tout le traitement puisque le générateur permet de contrôler la valeur de ces paramètres (figure IV.20).

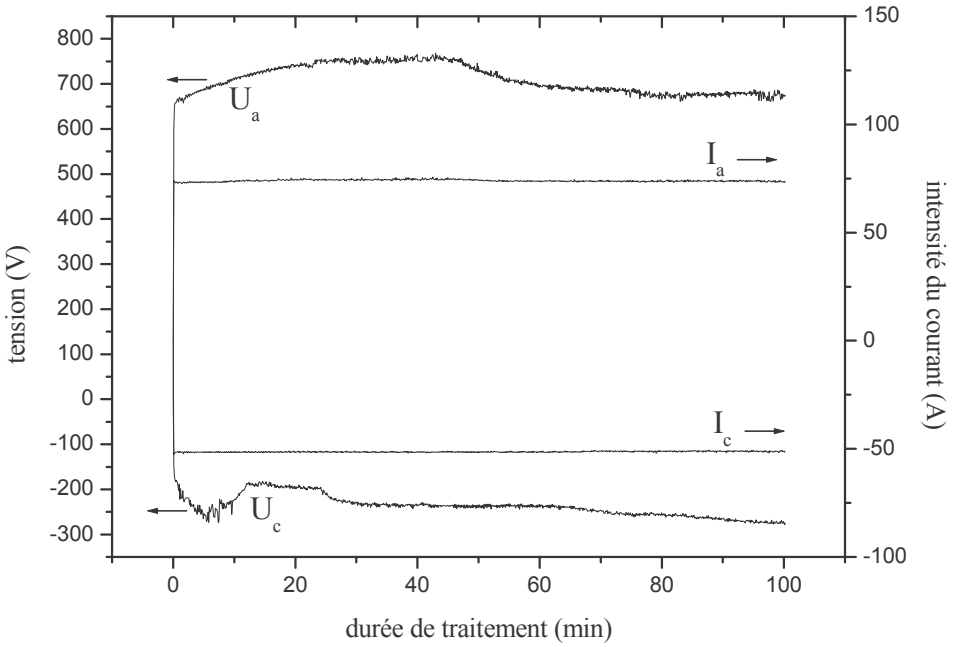


Figure IV.20 : évolution des valeurs crêtes de tension et d'intensité pendant un traitement avec autorégulation (densité de courant = 38 A/dm², $q_p < q_n$)

Après une variation très rapide observée pendant les premières secondes du traitement (jusqu'à 660 V), la tension crête anodique U_a augmente pendant environ 25 minutes (de 660 à 760 V). Puis elle reste approximativement constante jusqu'à 48 minutes, temps correspondant à l'établissement de la phase d'autorégulation. A partir de ce moment, la tension anodique décroît progressivement pour atteindre une valeur constante (680 V) à partir de 80 minutes de traitement. L'évolution de U_a est donc très différente de celle observée lors du traitement avec arcs ; en particulier, on note des changements marqués lors du passage à l'autorégulation, dont la signature est la modification de l'aspect des décharges qui deviennent moins intenses. La valeur de U_a est globalement plus faible dans ces conditions que dans celles d'un traitement avec arcs, ce qui d'une part montre que la tension dépend des paramètres électriques, et d'autre part semble confirmer que le traitement sera moins énergétique qu'avec les arcs destructeurs.

L'évolution dans le temps de la tension négative (U_c) suscite, quant à elle, un certain nombre d'interrogations. Si, au début du traitement, l'évolution de U_c est similaire à celle observée lors d'un traitement avec arcs, son comportement au-delà de 15 minutes reste pour l'heure inexpliqué. En outre, aucune variation marquée de U_c n'est observée lors du passage à la phase d'autorégulation.

En ce qui concerne les variations instantanées du courant et de la tension, elles ressemblent fortement à celles observées lors du traitement avec arcs dans les premiers instants du

traitement, mais évoluent ensuite différemment. Sur la figure IV.21, nous avons représenté les oscillogrammes des tension et courant instantanés obtenus après une minute de traitement. Globalement, la forme de la tension est identique à celle obtenue dans un traitement avec arcs. Le déphasage entre le courant et la tension (τ_b = 0,02 ms), la tension de claquage (U_b = 330 V) et le temps de montée de la tension (0,3 ms) sont à peu près du même ordre de grandeur que dans le cas d'un traitement avec arcs. On observe également le pic de tension suite à la chute de courant à la fin de la demi-période positive.

A mesure que l'épaisseur du revêtement augmente, l'évolution de la forme de la tension est beaucoup plus marquée que dans le cas d'un traitement avec arcs (figure IV.22). En effet, si le déphasage (τ_b) entre le courant et la tension reste sensiblement constant, la tension de claquage (U_b) diminue d'environ 60 % pour atteindre 140 V après 50 minutes de traitement. De plus, le temps de montée de la tension évolue fortement pendant les 40 premières minutes de traitement.

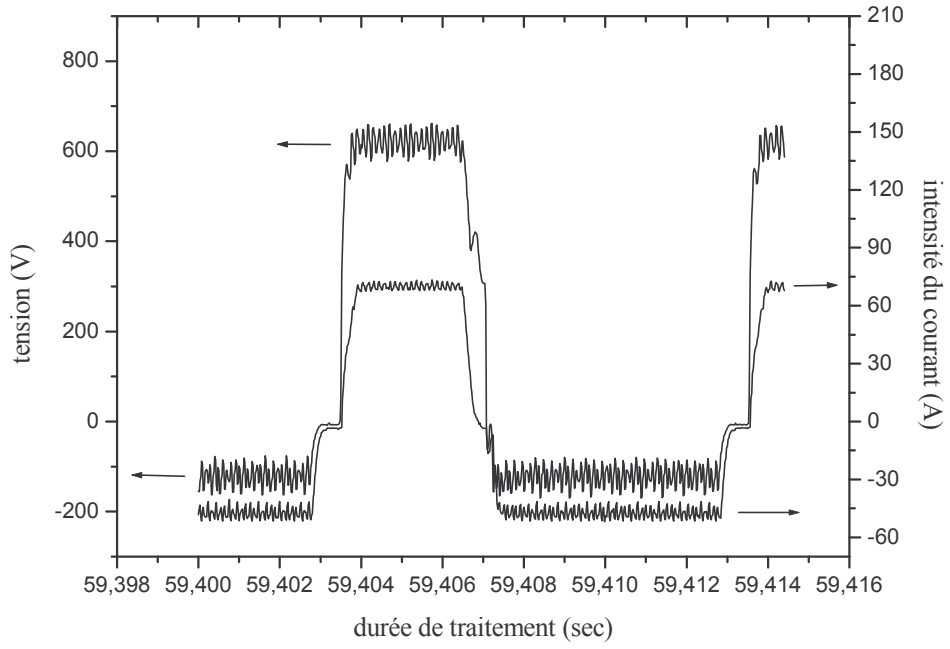


Figure IV.21 : oscillogrammes des tension et courant instantanés enregistrés après 1 minute de traitement sans arc (densité de courant = 38 A/dm², $q_p < q_n$)

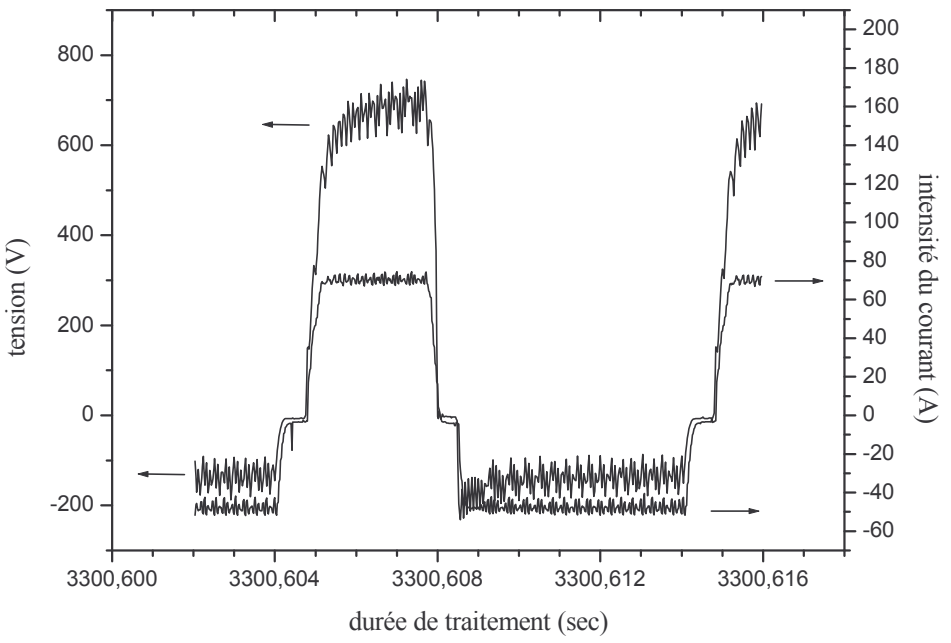


Figure IV.22 : oscillogrammes des tension et courant instantanés enregistrés après 55 minutes de traitement sans arc (densité de courant = 38 A/dm², $q_p < q_n$)

Pendant la demi période négative, il n'y a pas de déphasage entre le courant et la tension. La tension maximale est plus faible que la tension atteinte pendant la demi-période positive.

En outre, on peut remarquer que l'impulsion de tension anodique (U_a) présente une forme laissant penser à un comportement capacitif de plus en plus marqué à mesure que le temps de traitement augmente (figure IV.22). Aussi, si l'on assimile le système électrolyte/couche d'oxyde/substrat à un circuit électrique, la forme de la tension positive peut être interpolée par une loi exponentielle du type $U = U_{max}.(1 – \exp(-t/\tau_c))$. Les variations, au cours du traitement, de la constante de temps du système τ_c sont représentées sur la figure IV.23.

On constate que les valeurs de τ_c sont faibles et identiques (environ 0,05 ms) pour les 2 types de traitement (avec et sans arc) aux temps courts. Les valeurs de τ_c augmentent ensuite pour atteindre des maxima différents pour les 2 types de traitements (0,27 ms avec arcs et 0,42 ms sans arc) pour des durées de traitement de 20 minutes. Les valeurs de τ_c décroissent ensuite assez lentement pour atteindre des valeurs stationnaires en fin de traitement (~ 0,17 ms avec arcs et ~ 0,35 ms sans arc). On notera l'écart de près de 50 % sur les valeurs de τ_c entre les deux traitements. Nous reviendrons sur ces aspects lors de la discussion des résultats.

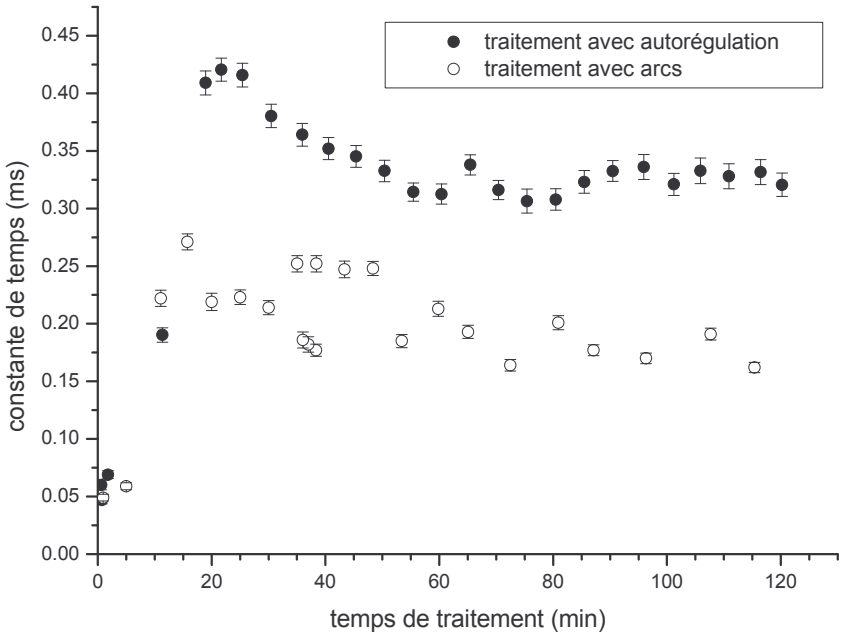


Figure IV.23 : évolution de la constante de temps τ_c du système avec la durée de traitement pour des conditions avec et sans arc

3.7. Bilan des résultats expérimentaux – cas de traitements sans arc

La figure IV.24 regroupe les principaux résultats concernant les traitements sans arc, de la même manière que la figure IV.11. Ces 2 figures permettront d'appréhender les mécanismes de croissance pour des traitements avec ou sans arc et ce qui les différencient.

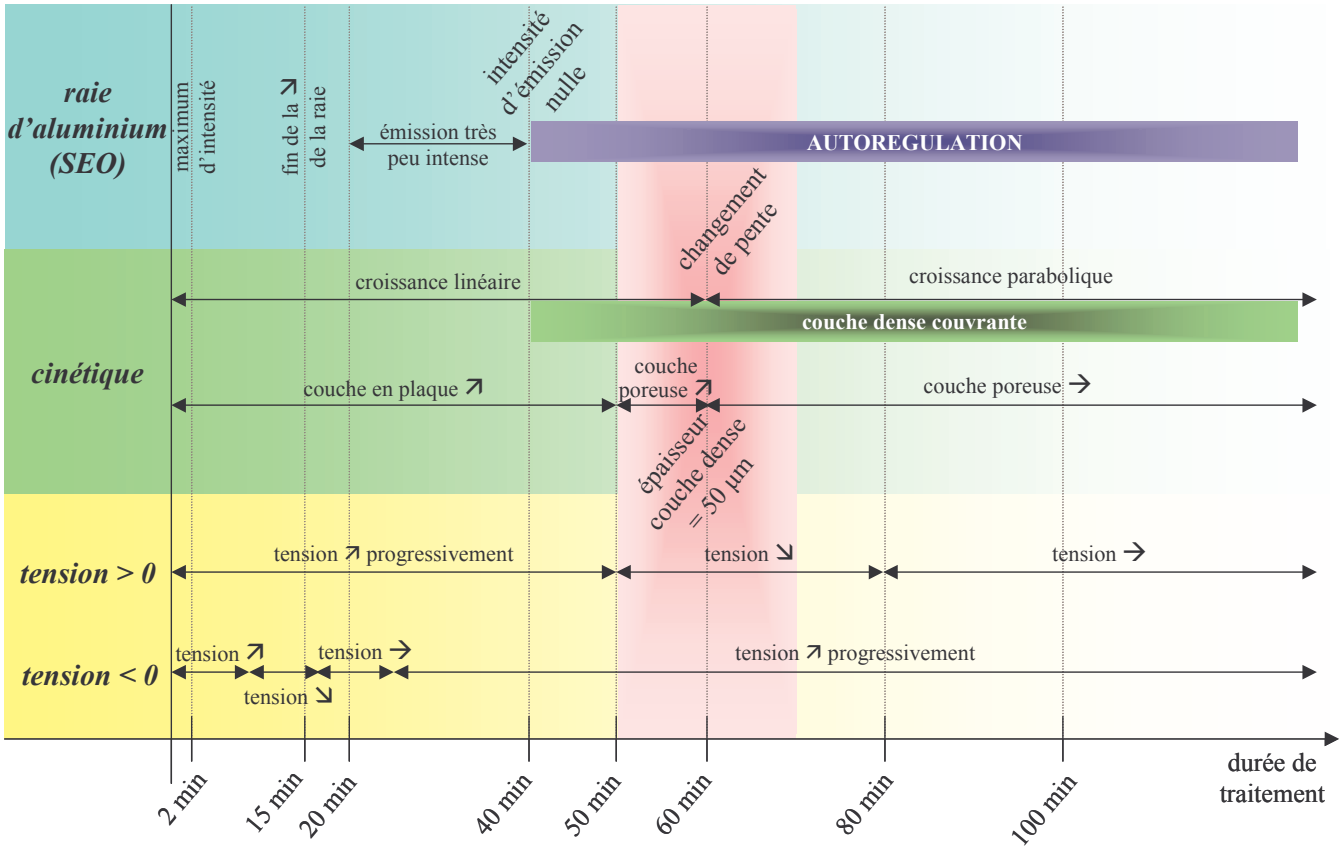


Figure IV.24 : bilan des résultats présentés concernant un traitement sans arc (les augmentations et diminutions de tension sont relatives aux valeurs absolues de cette grandeur).

4. Etude paramétrique du domaine opératoire permettant l'établissement de la phase d'autorégulation

4.1. Influence de la densité de courant anodique sur les traitements sans arc

Nous nous sommes intéressé à l'influence de la densité de courant anodique J sur les évolutions d'intensité de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) en cours de traitement et sur les cinétiques de croissance, en particulier, les vitesses de formation et d'homogénéisation des couches PEO. Pour cela, nous avons réalisé des traitements avec les paramètres électriques regroupés dans le tableau IV.2, avec pour paramètres variables la densité de courant anodique J (18, 38 et 75 A/dm²) et la durée de traitement.

Du point de vue de la cinétique des couches, une augmentation de la densité de courant induit la formation d'une couche d'oxyde de plus grande épaisseur pour des durées de traitement identiques (figure IV.25). Par ailleurs, on constate que la transition entre les régimes de croissance linéaire et parabolique se produit pour des temps d'autant plus courts

que la densité de courant est élevée. Il n'est pas à exclure que la transition entre les 2 régimes se produisent pour une même épaisseur de la couche (40-50 µm). Cependant, le faible nombre de points de mesure ne permet pas de conclure sur ce point.

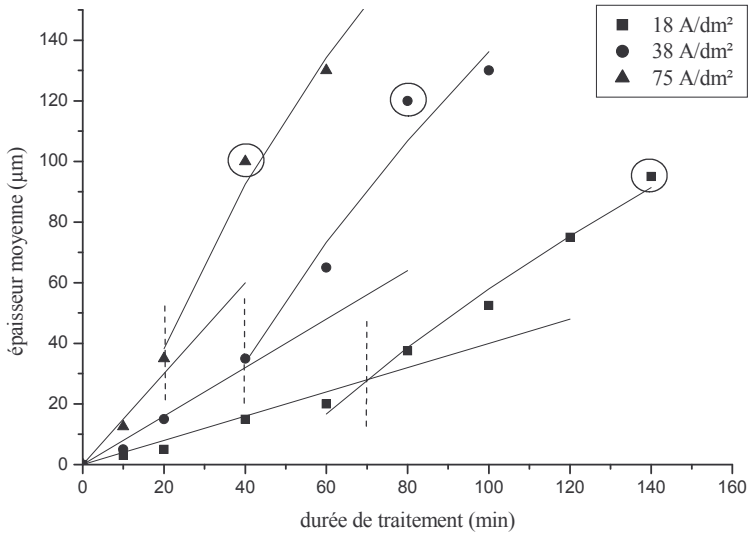


Figure IV.25 : influence de la densité de courant anodique sur les cinétiques de croissance dans le cas d'un traitement sans arc. Les points entourés correspondent aux temps t_h où la couche est homogène

Si on regarde l'évolution de la raie d'aluminium en fonction du temps de traitement pour différentes densités de courant, on remarque que (figure IV.26) :

- le maximum d'intensité d'émission atteint dans les premières minutes du traitement est d'autant plus élevé que la densité de courant J est grande,
- Les temps caractéristiques (temps de montée et de descente) décrivant l'évolution de la raie d'aluminium avec le temps de traitement diminuent avec la densité de courant.

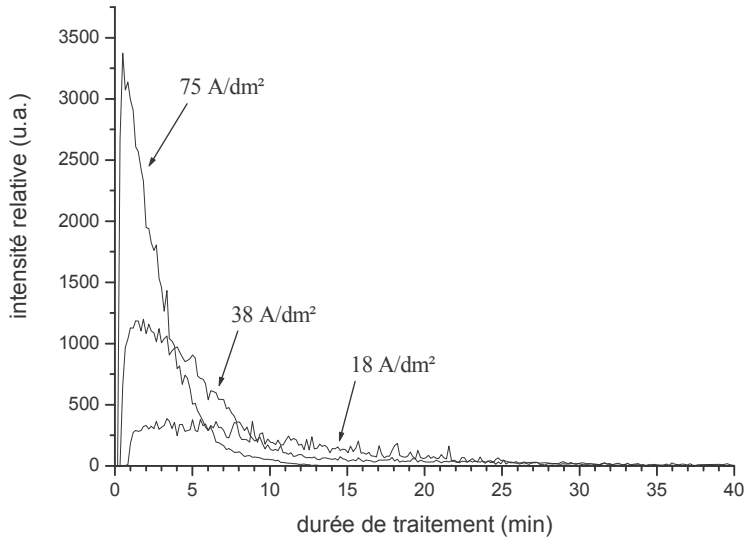


Figure IV.26 : influence de la densité de courant sur l'évolution temporelle de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) pour des traitements sans arc

Pour quantifier ces variations, nous avons interpolé la décroissance de la raie d'aluminium par une courbe de type $\exp(-t/\tau_{Al})$ où τ_{Al} représente la constante de temps de la décroissance (figure IV.27).

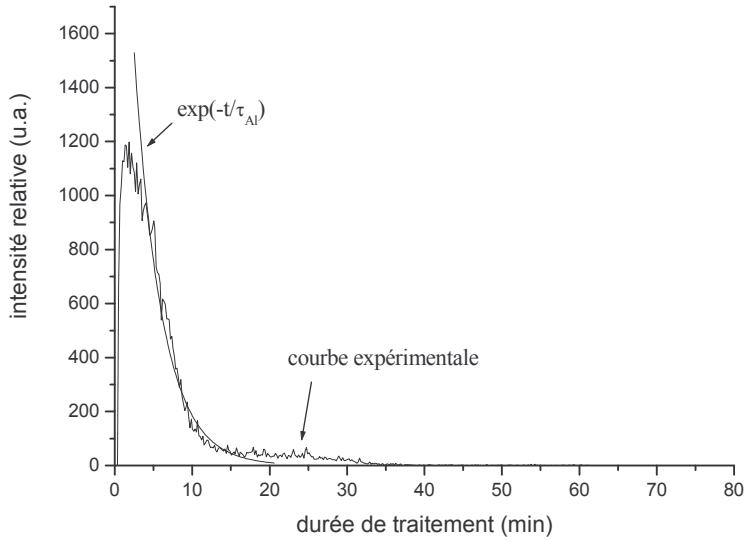


Figure IV.27 : représentation de la décroissance de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) et de son interpolation par une courbe du type exp(-t/ τ_{Al})

Si on représente les constantes de temps de la décroissance τ_{Al} en fonction de la densité de courant J (figure IV.28), on observe immédiatement que τ_{Al} est inversement proportionnel à J.

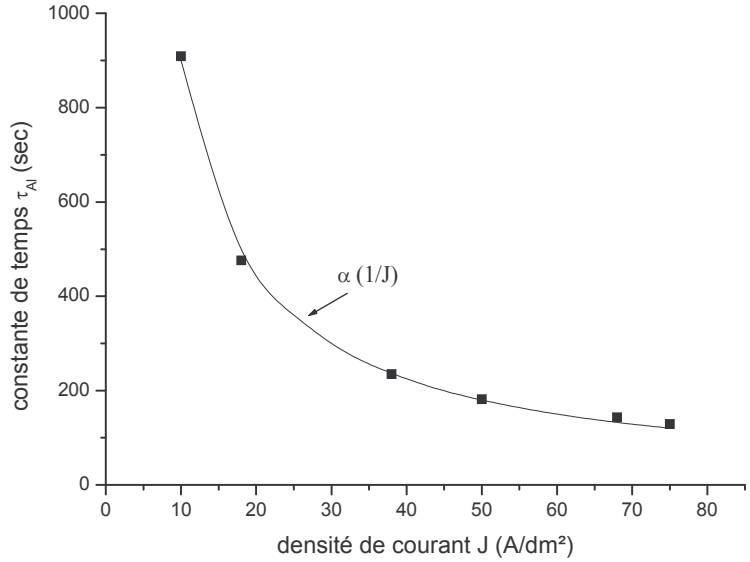


Figure IV.28 : représentation de l'évolution de τ_{Al} en fonction de la densité de courant anodique

Etant donnée cette proportionnalité, le produit τ_{Al}.J (A.s/cm²) de la dimension d'une quantité de charge par unité de surface, reste constant. Cette relation montre le couplage qui

existe entre les charges anodiques et le taux d'éjection de l'aluminium lors du régime de croissance linéaire des formations de la couche d'oxyde

A partir de l'observation des coupes transversales des couches après des temps de traitement croissants, nous avons déterminé le temps t_h nécessaire à l'obtention d'une couche d'épaisseur homogène, sans canaux, ni porosités aux interfaces, comme celle présentée sur la figure IV.15. Ce temps d'homogénéisation (t_h) est sensible aux variations de densité de courant, comme on peut le voir sur la figure IV.25. Sur la figure IV.29, nous avons représenté l'évolution du temps d'homogénéisation t_h en fonction de la densité de courant anodique J.

On peut déduire de cette courbe que le temps d'homogénéisation t_h est inversement proportionnel à J, de la même façon que la constante τ_{Al} déterminée par SEO précédemment (figure IV.28).

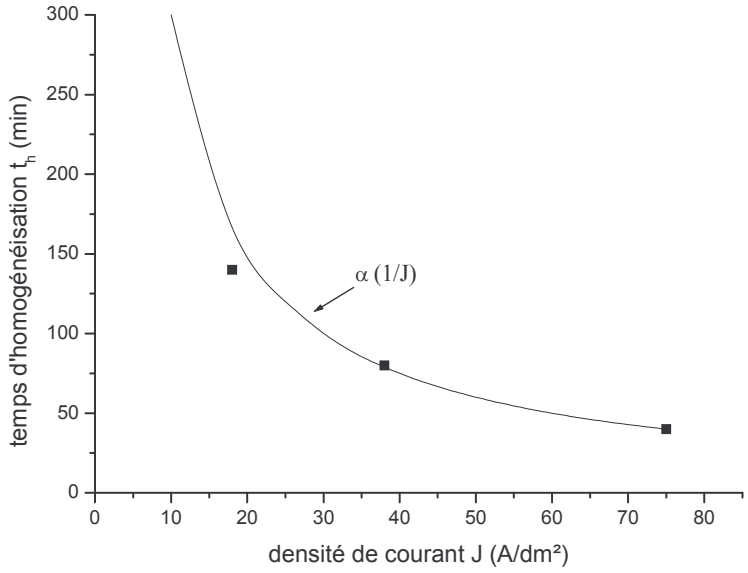


Figure IV.29 : évolution du temps d'homogénéisation t_h en fonction de la densité de courant anodique J

Le temps t_h est donc directement proportionnel à la constante de temps de la décroissance de la raie d'aluminium τ_{Al} (figure IV.30). Ceci permet d'établir un lien entre le temps caractéristique de l'évolution temporelle de la raie d'aluminium et les caractéristiques de couches élaborées. Nous n'avons pour le moment, pas d'explication claire concernant cette relation. Néanmoins, cette proportionnalité ($t_h = f(\tau_{Al})$) permet de prédire approximativement le temps nécessaire pour obtenir une couche homogène pour des paramètres électriques donnés, grâce aux mesures optiques de la raie d'aluminium. Ce résultat n'est pas dépourvu d'applications pratiques pour l'optimisation et le pilotage du procédé PEO.

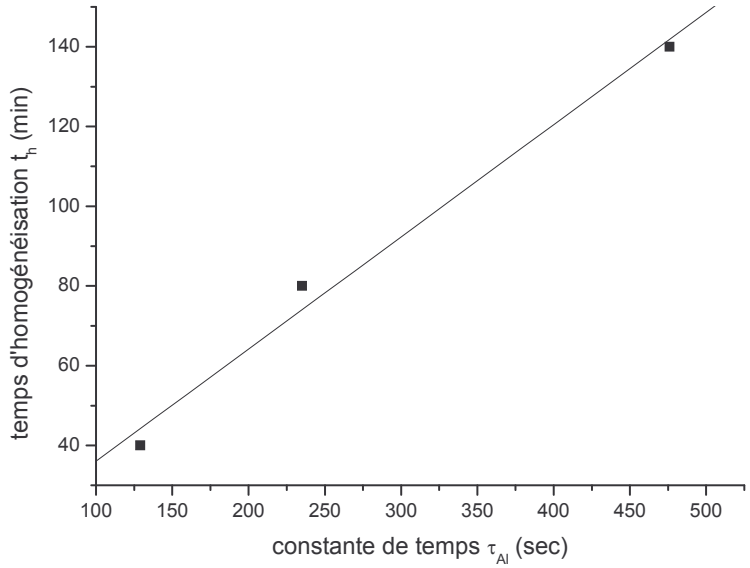


Figure IV.30 : temps d'homogénéisation t_h en fonction de la constante de temps de la décroissance de la raie d'aluminium τ_{Al}

4.2. Influence de la proportion des courants anodiques et cathodiques sur les traitements sans arc

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence l'influence bénéfique de la phase d'autorégulation sur la cinétique de formation des couches d'oxyde. Nous avons noté le rôle de la forme du signal électrique et plus précisément de la valeur du rapport q_p/q_n sur l'établissement de ce régime. L'objectif de ce paragraphe est de déterminer avec plus de précision les conditions nécessaires à l'établissement de la phase d'autorégulation, en particulier en étudiant les courants positif et négatif (I_p et I_n) ainsi que les rapports des temps positif et négatif (T_2 et T_6).

Aussi, nous avons fait varier les paramètres qui influent sur la valeur du rapport q_p/q_n, à savoir :

- les durées respectives T_2 et T_6, et plus précisément le rapport T_2/T_6 : T_2 définit la durée pendant laquelle $I = I_p$ et T_6 la durée pendant laquelle $I = I_n$. Il est possible de faire varier indépendamment chaque composante T_2 et T_6.
- le coefficient R : la conception du générateur est telle que I_n est fonction de I_p selon la relation $R = I_n / I_p$.

Tous les autres paramètres (I_p, F, T_1, T_3, T_4, T_5, T_7) sont maintenus constants, ainsi que la durée du traitement (t). Les valeurs de ces paramètres fixes sont regroupées dans le tableau IV.3. La forme du signal que l'on peut imposer avec le générateur est rappelée sur la figure IV.31.

Ip (A/dm²)	t (min)	F (Hz)	T_1 (ms)	T_3 (ms)	T_4 (ms)	T_5 (ms)	T_7 (ms)
38	80	100	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3

Tableau IV.3 : paramètres fixés pour l'étude de la phase d'autorégulation

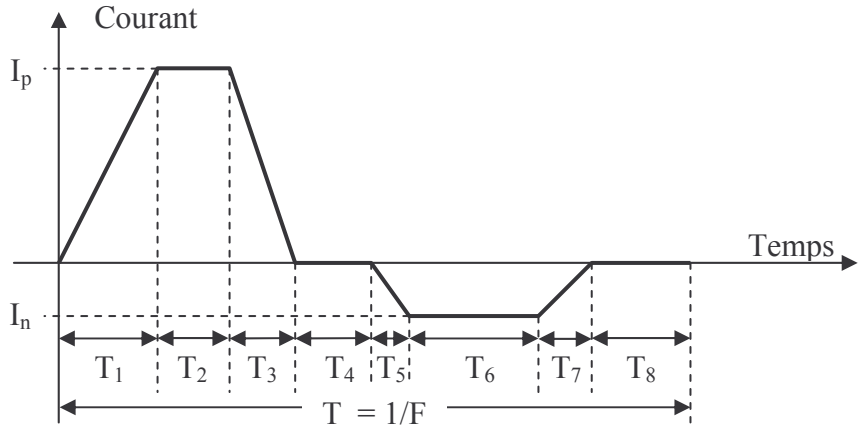


Figure IV.31 : représentation schématique de la forme du courant imposée

D'après le concepteur du générateur, il n'est pas nécessaire d'explorer toute la gamme des valeurs de R et de T_2/T_6, la phase d'autorégulation étant toujours observée pour des valeurs de q_p/q_n proches de 1. Aussi, nous avons choisi de faire varier les valeurs de R et de T_2/T_6 dans des gammes centrées sur les valeurs paramétrées pour les traitements avec et sans arc dans les paragraphes précédents. En particulier, pour le traitement avec arcs, nous avions paramétré R = 48 et T_2/T_6 = 0,70 (tableau IV.1), tandis que le traitement sans arc a été réalisé dans des conditions telles que R = 59 et T_2/T_6 = 0,47 (tableau IV.2).

Les résultats obtenus, en terme d'homogénéité en épaisseur, pour différentes valeurs de R et de T_2/T_6 sont rassemblés sur le graphique de la figure IV.32. La zone rouge délimite le domaine de paramètres pour lequel les couches obtenues sont hétérogènes en épaisseur, avec des plaques et des canaux de décharges. Le dégradé de couleur matérialise les couches "intermédiaires", c'est à dire homogènes en épaisseur, mais présentant quelques défauts (canaux de décharges) ; les points correspondants sont représentés en orange sur la figure. Les points verts correspondent aux traitements qui ont permis la formation de couches homogènes en épaisseur et divisées en deux sous-couches : la couche dense coté substrat et la couche poreuse en surface. On peut donc définir deux domaines de paramètres (matérialisés par une droite sur la figure IV.32). Les couches élaborées avec des paramètres tels qu'on se situe dans le domaine supérieur sont homogènes en épaisseur, tandis que les traitements réalisés avec des paramètres situés dans le domaine inférieur conduisent à des couches hétérogènes.

Notons que la formation des couches les plus homogènes (représentées par des points verts sur le graphique) s'accompagne de l'établissement de la phase d'autorégulation. Lorsque cette

phase n'est pas observée, la couche obtenue présente des défauts importants (pas d'autorégulation non plus pour les points orange).

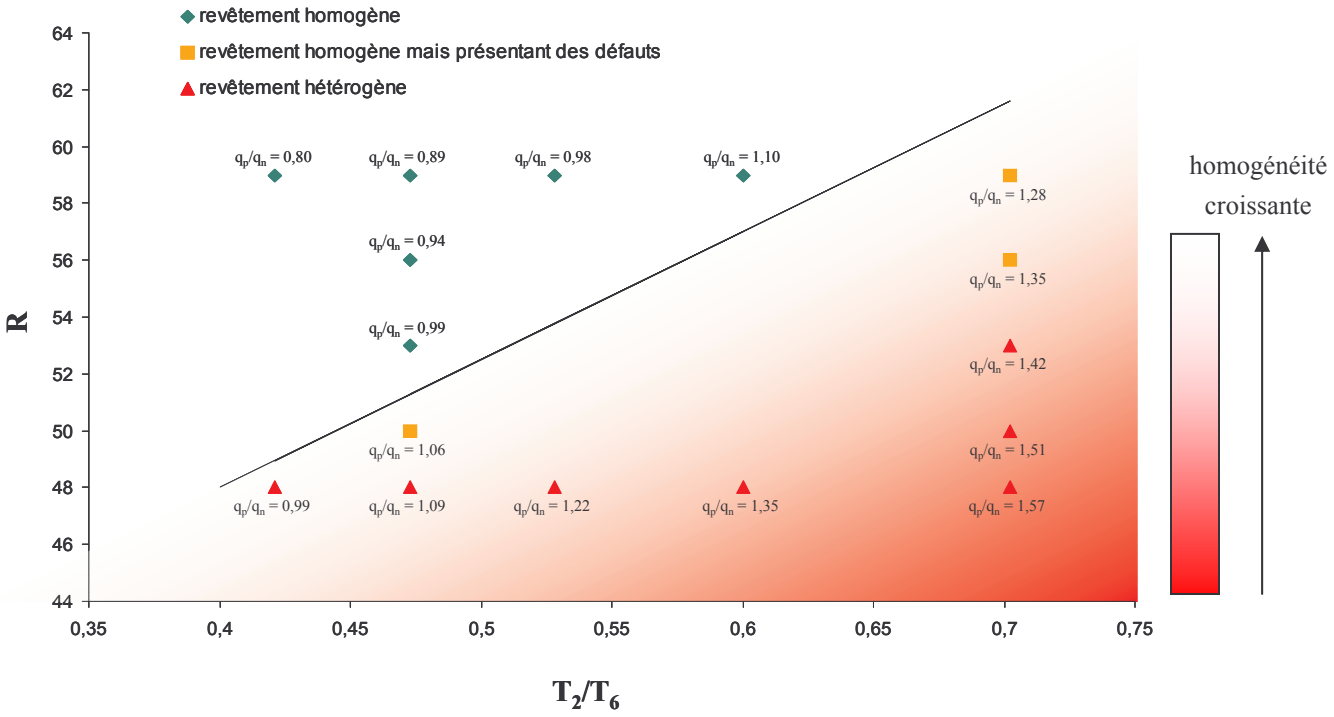


Figure IV.32 : représentation schématique de l'homogénéité en épaisseur des couches obtenues en fonction des valeurs de R et T_2/T_6

Afin de quantifier l'établissement ou non de la phase d'autorégulation, nous nous sommes intéressés à l'évolution au cours du traitement de l'intensité d'émission optique des éléments présents dans les plasmas, puisque nous avons vu que cette évolution était différente selon que la phase d'autorégulation s'établissait en fin de traitement ou non. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) puisque étant la plus intense et la plus représentative de la vaporisation de la surface sous l'effet des décharges (cf. figure III.9, chapitre III). Afin de pouvoir comparer ces variations d'un traitement à l'autre, les mesures sont normées au maximum d'intensité de la raie d'aluminium observé dans les premières minutes de traitement. Ainsi, en représentant l'intensité relative de l'aluminium en fonction du temps pour différentes combinaisons de paramètres de traitement, on peut déterminer s'il y a décroissance ou non, et si cette décroissance est suffisamment marquée pour être la signature de l'établissement de la phase d'autorégulation. L'observation en coupe transverse des couches formées permettra d'établir des corrélations entre l'homogénéité des couches obtenues et l'évolution des décharges pendant le traitement, en vue de déterminer l'influence de la phase d'autorégulation sur les mécanismes de croissance.

L'évolution temporelle de l'intensité relative de l'aluminium en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs de T_2/T_6, avec un rapport $R = I_n/I_p$ constant, est tracée sur la figure IV.33 pour deux valeurs de I_n.

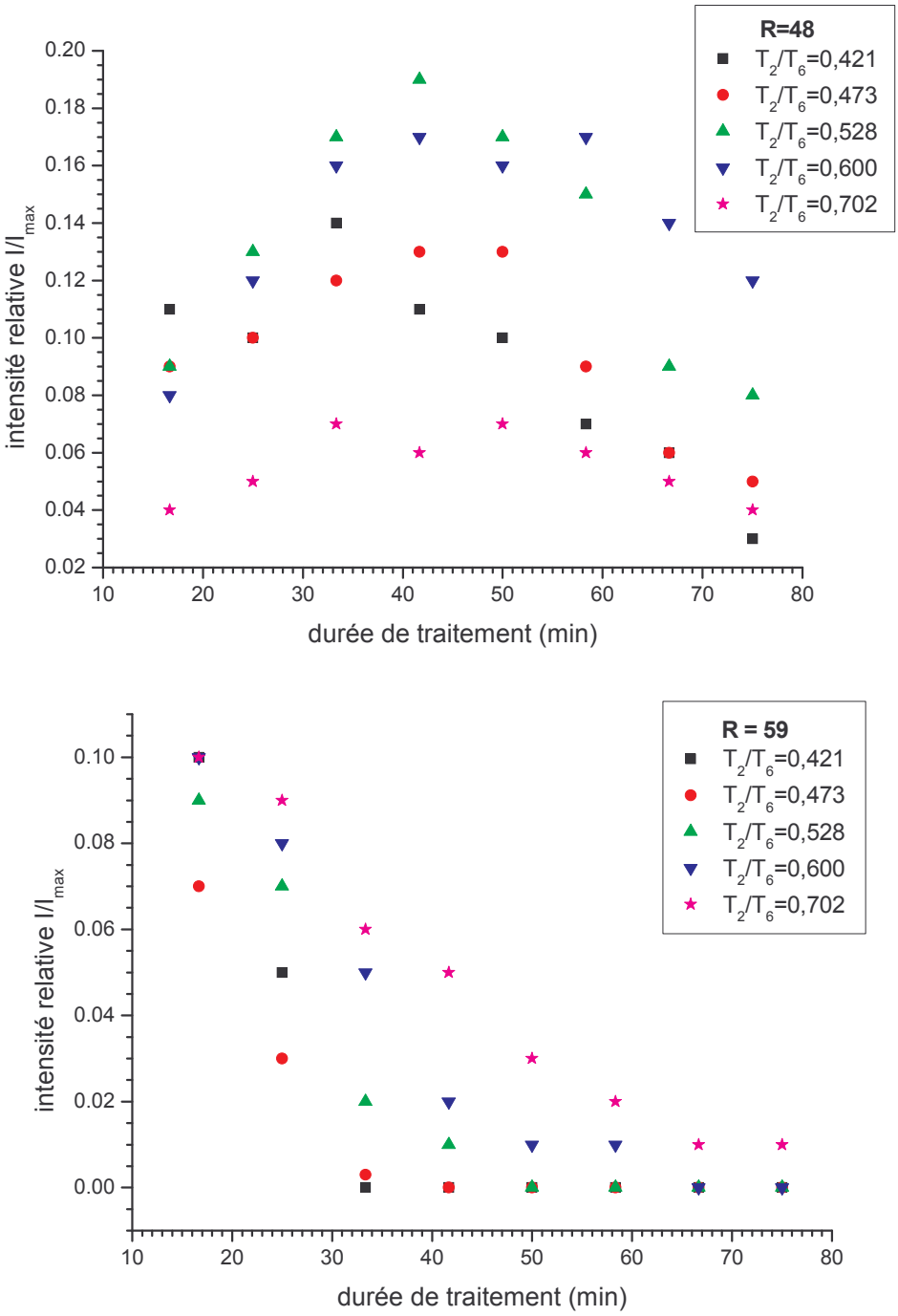


Figure IV.33 : Evolution de l'intensité relative d'émission de l'aluminium en fonction de la durée de traitement pour différentes valeurs de T_2/T_6 à R = constante

Pour R = 59, on remarque une décroissance monotone de l'intensité relative d'émission de la raie d'aluminium, quelle que soit la valeur de T_2/T_6. Globalement, plus la valeur du rapport T_2/T_6 est faible, plus la décroissance de l'intensité est rapide. En particulier, pour les valeurs de $T_2/T_6 \leq 0,6$ (correspondant à des valeurs de $q_p/q_n \leq 1,1$), l'intensité atteint une valeur nulle qui traduit l'établissement de la phase d'autorégulation. Ces courbes correspondent aux traitements qui ont donné lieu à des couches très homogènes en épaisseur. La courbe obtenue pour $T_2/T_6 = 0,7$ tend vers une valeur limite (0,02) pour les temps de traitement élevés. Cette valeur non-nulle traduit la présence de décharges trop intenses pour être assimilées aux "pseudo-décharges" de la phase d'autorégulation. La couche obtenue dans ces conditions est relativement homogène mais présente des défauts importants (canaux de décharges), signatures de ces décharges intenses.

Pour R = 48, l'évolution de l'intensité d'émission est plus complexe. Quelle que soit la valeur du rapport T_2/T_6, l'intensité relative croît jusqu'à un maximum puis décroît lentement. La valeur de l'intensité d'émission est élevée pendant tout le traitement, ce qui est caractéristique de la présence de décharges intenses, voire d'arcs destructeurs à la fin du traitement pour les valeurs les plus élevées de T_2/T_6. La décroissance de l'intensité d'émission à la fin du traitement alors que les décharges sont de plus en plus intenses peut s'expliquer par la diminution du nombre de ces décharges. La probabilité pour qu'une décharge s'amorce dans l'angle solide de mesure de la fibre optique est beaucoup plus faible à cet instant qu'au début du traitement.

La figure IV.34 présente l'évolution de l'intensité relative de l'aluminium en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs de $R = I_n/I_p$ et pour deux valeurs du rapport des temps de courant positif et négatif T_2/T_6. Quelle que soit la valeur de T_2/T_6, on remarque que la diminution du rapport $R = I_n/I_p$ induit une diminution de la vitesse de décroissance de l'intensité d'émission relative. Néanmoins, pour une valeur de T_2/T_6 égale à 0,7, l'intensité relative n'atteint jamais une valeur nulle, même lorsque R = 59, ce qui montre que la phase d'autorégulation n'est pas totalement établie. Pour R = 48, quelle que soit la valeur du rapport T_2/T_6, l'intensité ne décroît pas avec le temps de traitement, comme nous l'avons observé sur le graphique de la figure IV.33.

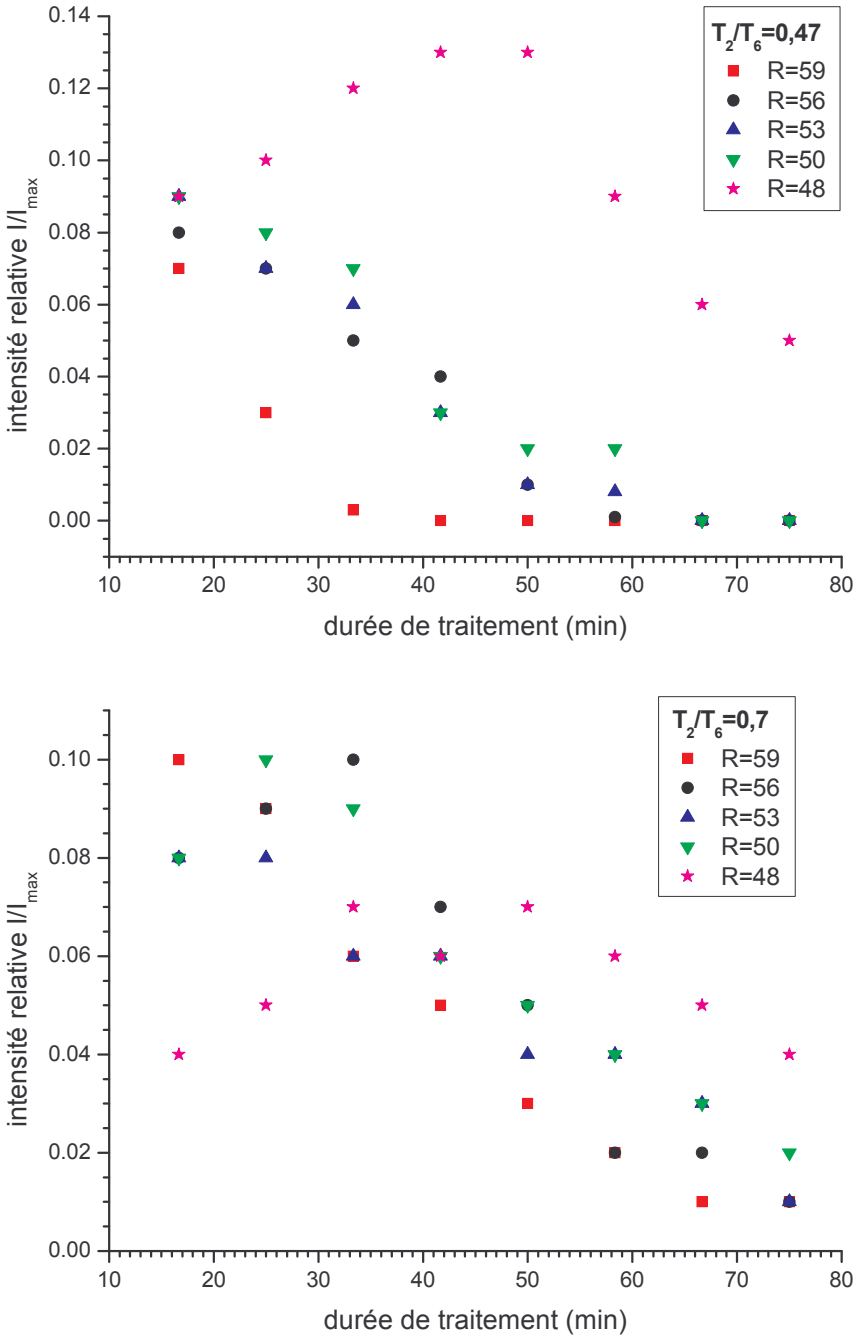


Figure IV.34 : Evolution de l'intensité relative d'émission de l'aluminium (λ = 396,2 nm) en fonction de la durée de traitement pour différentes valeurs de R pour deux valeurs de t_2/t_6

On peut déduire de ces résultats que les valeurs de $R = I_n/I_p$ et T_2/T_6 sont effectivement des paramètres très influents sur l'établissement de la phase d'autorégulation, et donc sur la qualité des couches obtenues. Ainsi, il est nécessaire de fixer des valeurs de R et de T_2/T_6 telles que l'on se situe au-dessus de la droite délimitant les deux domaines de paramètres de la figure IV.32 pour induire l'établissement de la phase d'autorégulation en fin du traitement. Bien que nous ayons vu que les traitements réalisés dans des conditions telles que $q_p/q_n \leq 1$ permettent d'obtenir des revêtements d'épaisseur homogène, le paramétrage indépendant sur

R et T_2/T_6 est plus adéquat car il permet d'élargir le nombre de degrés de libertés sur l'ajustement du courant imposé. Nous avons en effet obtenu des résultats plus que satisfaisant dans le cas d'un traitement avec q_p/q_n =1,101 alors que d'autres traitements, effectués avec q_p / q_n = 0,991, ont conduit à des résultats médiocres. Ceci montre à quel point la demi-période négative joue un rôle important. Il ne faut donc pas négliger cet aspect lors du réglage des paramètres de traitement.

L'oxydation de l'aluminium se produit pendant l'alternance positive, néanmoins nous avons montré que l'alternance de courant négatif joue un rôle fondamental sur les caractéristiques finales des couches. En particulier, le temps pendant lequel le courant est négatif (T_6) et la valeur du courant négatif doivent être parfaitement contrôlés. On peut penser que la valeur du courant négatif influe sur la vitesse de relaxation des espèces chargées, tandis que le temps de l'alternance T_6 contrôle cette relaxation, et permet aussi le refroidissement de la couche.

En outre, la demi-période négative est aussi le siège de la réduction de la couche par apport d'hydrogène. Les bulles d'hydrogène vont pouvoir jouer un rôle sur l'homogénéisation thermique dans les canaux par l'agitation qu'elles engendrent.

5. Interprétation des résultats

A partir des observations métallographiques en coupe et en surface et de la détermination des cinétiques de croissance des différentes couches, il est possible de proposer des hypothèses quant aux mécanismes de formation de celles-ci lors du procédé d'oxydation par plasma électrolytique. Nous nous attacherons également à décrire les mécanismes de claquage potentiels selon le type de traitement.

5.1. Mécanisme de croissance pendant le traitement avec arcs

5.1.1. Couche en plaques

Pendant le premier régime du traitement avec arcs, on observe une croissance constante de la couche en plaques. Sundararajan et al. [sun] et Rama Krishna et al. [ram] décrivent des cinétiques similaires. D'après ces auteurs, la croissance de la couche résulterait de l'oxydation de l'aluminium fondu lorsqu'il est projeté hors des canaux de décharge formés lors du claquage de la couche. De cette manière, de l'oxyde d'aluminium est formé et contribue à la croissance en étant rapidement refroidi au contact de l'électrolyte et condensé à la surface de l'électrode. En outre, l'observation de la surface des échantillons (figure IV.4) met en évidence des "pancakes" tels que ceux décrits dans les travaux de Sundararajan [sun]. A

mesure que l'épaisseur de la couche augmente, la diminution du nombre de décharges est probablement contrebalancée par l'augmentation du courant moyen par décharge (figure III.9). Les courants de décharge élevés sont associés à une plus grande quantité de matière "fondue" par canal de décharge. Les canaux de décharges sont alors de plus en plus profonds et larges, et la quantité de matière éjectée est de plus en plus importante, d'où une augmentation de la taille des "pancakes". D'après ces mêmes auteurs, la vitesse de croissance de cette couche reste constante tant que les canaux de décharge atteignent la surface métallique : le processus de croissance est alors un processus interfacial (les réactions à l'interface métal/oxyde contrôlent alors la cinétique, comme nous l'avons vu dans le chapitre I) [ram].

Sur la surface des pièces traitées, on trouve également des petites sphères d'oxyde d'aluminium (figure IV.4 et IV.16), dont la composition est la même que celle des plaques (Al-O-Si, voir spectre EDX en annexe B). De même, si on observe au microscope électronique la poudre prélevée au fond du bain après plusieurs traitements, on y trouve des particules sphériques (figure IV.35). Une analyse EDX de ces particules sphériques montre qu'elles ont la même composition que celle des plaques. Sous l'effet des décharges de plus en plus violentes, il semble donc que si une majeure partie de l'aluminium en fusion s'écoule comme de la lave autour du pore, une plus faible partie est éjectée hors des pores et se solidifie instantanément au contact de l'électrolyte froid (d'où la présence d'oxygène et de silicium) avec une géométrie qui minimise l'énergie (sphère). Les sphères d'oxyde d'aluminium ainsi formées se déposent sur la surface où sont évacuées dans le bain. Cette éjection d'aluminium n'est pas sans rappeler l'évolution de la raie d'aluminium enregistrée par SEO, et confirme l'hypothèse faite au chapitre III concernant l'évaporation d'aluminium de surface, en particulier au début du traitement.

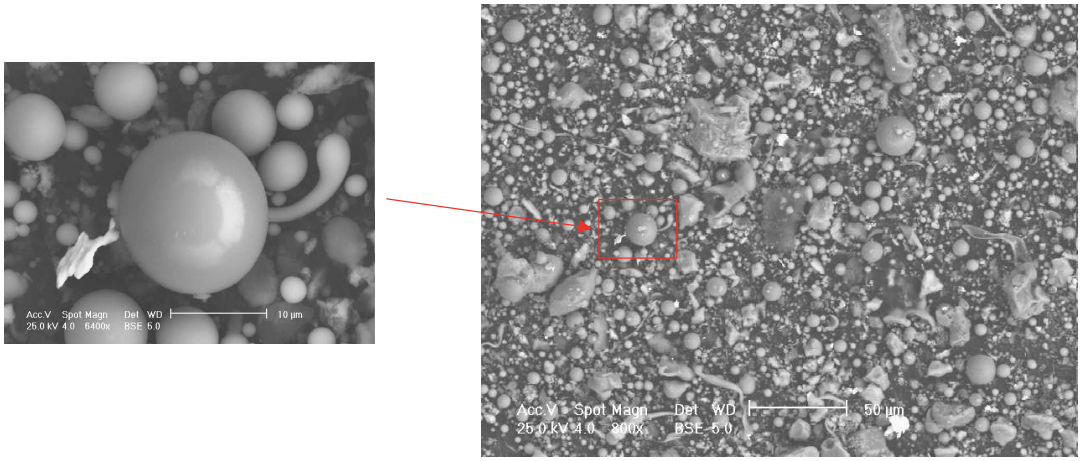


Figure IV.35 : photographie réalisée au MEB de la poudre prélevée au fond du bain

Après 80 minutes de traitement avec arcs, la densité de "pancakes" a fortement diminué, passant de 4000 pancakes.mm^{-2} après 10 minutes de traitement à 49 pancakes.mm^{-2} après 80 minutes (figure IV.5). En revanche, la taille des "pancakes" continue d'augmenter linéairement, de même que la taille des pores, ce qui explique probablement que la couche en plaques continue de croître. Après 120 minutes de traitement avec arcs, alors que la densité de pancakes a encore diminué (on en compte environ 17 par mm^{-2} après 140 minutes), la croissance de la couche en plaques s'arrête et on observe même une diminution de l'épaisseur moyenne de cette couche. On peut penser que la densité surfacique des décharges n'est plus suffisante pour permettre la poursuite du mécanisme de formation des plaques, bien que leur taille soit très élevée. La diminution d'épaisseur observée indique qu'il existe un mécanisme de destruction des plaques. Notons le lien qui existe entre la décroissance de la couche en plaques et l'apparition locale de la couche poreuse ; nous discuterons plus en détail ce point dans la discussion concernant les mécanismes de croissance lors d'un traitement sans arc.

5.1.2. Couche dense

Dans la littérature, on trouve peu d'explication concernant la formation de la couche dense. W. Xue et al. [xue2] montrent que, après la formation d'une couche de surface (couche en plaques ?), l'oxydation par diffusion (dans la couche en formation) de l'oxygène vers le substrat joue un rôle prépondérant pour la croissance de la couche et que le taux de croissance est alors contrôlé par le taux de transfert de l'oxygène (de l'interface électrolytique vers le substrat). La figure IV.36 présente une micrographie en coupe transverse d'une couche élaborée avec une zone protégée par un masque. La couche dense se trouve sous la surface initiale de l'échantillon traité, ce qui met en évidence le fait qu'un processus d'oxydation à l'interface couche/substrat est à l'origine de la formation de cette couche. Au vu de ces résultats, on est en droit de penser que la couche dense croît par un mécanisme de *diffusion*[21] comme celui décrit par Xue et al. [xue2].

Nous avons mis en évidence la croissance de la couche dense suivant une cinétique linéaire. Il semble que dans ces conditions, le processus limitant soit l'oxydation à l'interface. Le processus de *diffusion* décrit précédemment n'est probablement pas le processus limitant puisque la couche au fond des canaux de décharges est très fine, voire inexistante. On se trouve alors dans un cas similaire à celui décrit par le modèle de Deal et Grove [dea, sar] dans lequel une couche d'oxyde formée par diffusion croît linéairement tant que la couche est

[21] Le terme diffusion sera utilisé dans ce document pour décrire tout mécanisme de transport qui contribue à l'oxydation à l'interface métal-oxyde. Nous ne sommes pas, en réalité, capable de dire s'il s'agit de diffusion, de fusion / solidification, ou encore d'un autre mécanisme. Notons que l'on ne sait pas sous quelle forme l'oxygène diffuse (O, O^{2-}, O^{-}, OH^{-}…), nous parlerons donc de diffusion de l'oxygène.

suffisamment fine. Dans nos conditions, sous l'effet des décharges, les canaux de décharges sont perpétuellement formés et il existe toujours des zones où la couche est fine.

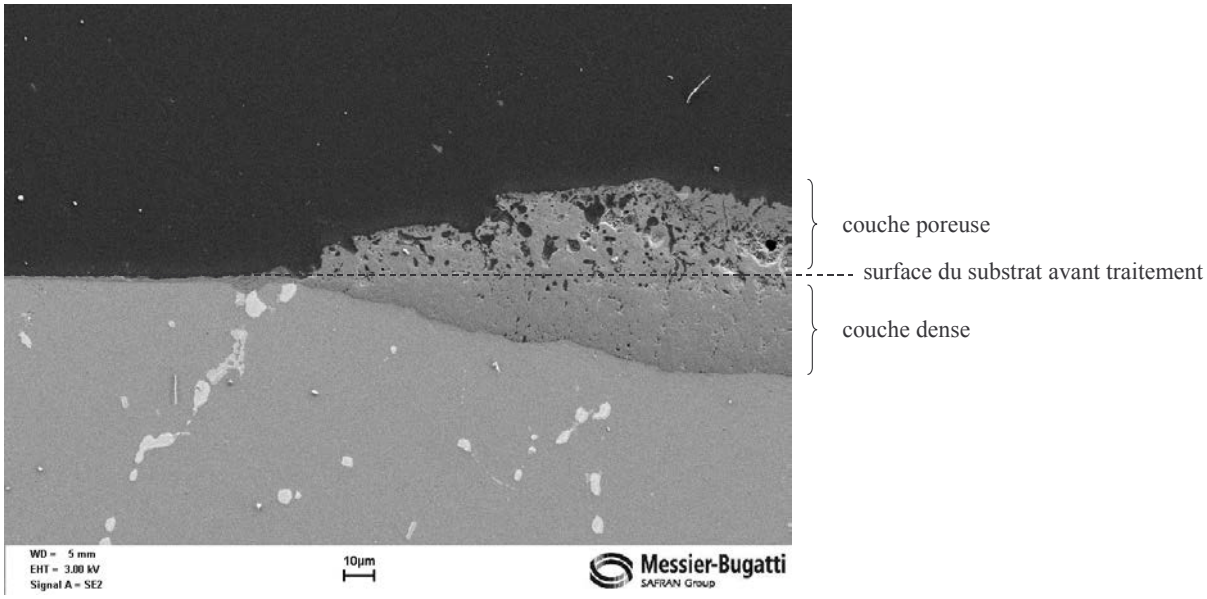


Figure IV.36 : Mise en évidence de la croissance de la couche dense depuis la surface vers le substrat (conditions régroupées dans le tableau IV.2, durée = 60 minutes)

5.1.3. Cinétique globale d'un traitement avec arcs

On peut proposer, à partir de ces observations, une cinétique caractérisée par deux mécanismes de croissance (figure IV.37) :

- **le premier mécanisme**, assimilable à un **dépôt** et conduisant à la formation de la couche en plaques: sous l'effet des décharges, il y a fusion locale du substrat (figure IV.37-2), le métal fondu est projeté vers l'électrolyte (figure IV.37-3), au contact duquel il est oxydé et solidifié à la surface du substrat (figure IV.37-4). Ce processus s'arrête lorsque la densité surfacique de décharges devient faible ; la couche en plaques s'arrête alors de croître.

- **le second mécanisme,** conduisant à la formation de la couche dense : sous l'effet des décharges, la croissance est localisée et des îlots d'oxyde se forment. Il est probable que dans les premières minutes du traitement, l'oxydation soit le résultat d'une fusion/solidification du substrat sous l'effet des décharges (figure IV.37-2,3). Ensuite, il n'est pas impossible d'envisager une ***diffusion*** de l'oxygène sous l'effet de la température induite par les décharges [tim2], entraînant la croissance des îlots d'oxyde (figure IV.37-4). On observe progressivement le recouvrement des îlots (figure IV.37-5,6), mais l'hétérogénéité de répartition des décharges empêche la formation d'une couche d'épaisseur homogène par ce processus.

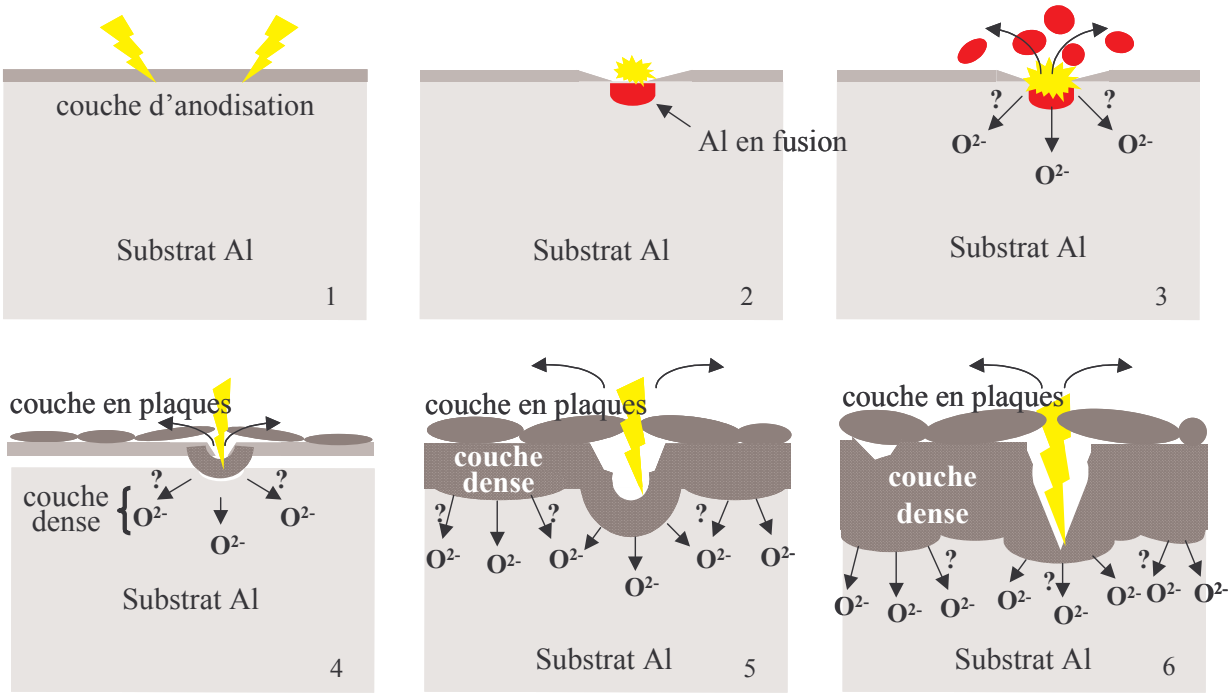


Figure IV.37 : Représentation schématique de la croissance des couches pendant un traitement avec arcs. Les flèches indiquent le sens dans lequel se produit l'oxydation.

Le changement de régime cinétique observé sur la figure IV.6 est caractérisé par une augmentation de la vitesse de croissance. Nous n'avons pas réussi à établir de modèle permettant de décrire l'ensemble de la courbe cinétique, en particulier à cause de cette accélération. Les mécanismes de formation de la couche en plaques et des particules sphériques décrits précédemment indiquent que la croissance des couches s'accompagne d'un mécanisme de perte puisque nous avons montré qu'une partie de l'aluminium en fusion est projetée dans le bain. Pendant le second régime, l'arrêt de la croissance de la couche en plaque semble montrer que ce mécanisme de perte est stoppé. Un tel arrêt du mécanisme de perte engendrerait une accélération de la croissance comme celle observée au moment du changement de régime. Nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse, car il est très difficile de quantifier ce terme de perte. En particulier, il faudrait pouvoir quantifier le volume de matière prélevée sous l'effet d'une décharge, et être capable d'évaluer la proportion de matière allouée à la croissance de la couche en plaque ainsi que la proportion de matière perdue dans le bain.

5.2. Mécanismes de croissance pendant le traitement sans arc

Les 2 cinétiques correspondant à des traitements avec arcs et sans arc (avec autorégulation) sont représentées sur le graphique de la figure IV.38. La modification de la valeur de q_p/q_n a entraîné des changements notables concernant les cinétiques de croissance de la couche.

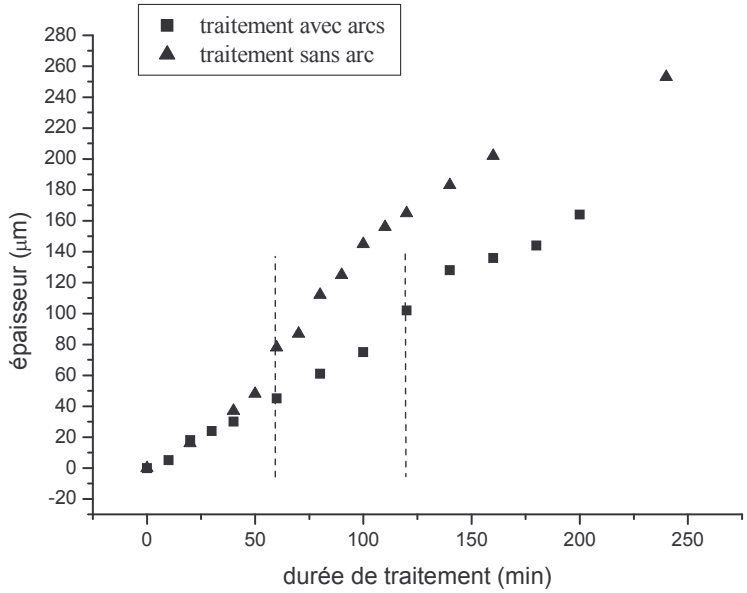


Figure IV.38 : Comparaison des cinétiques de croissance pour des traitements réalisés dans les conditions avec et sans arc.

5.2.1. Couche en plaques

La couche en plaques croît sensiblement à la même vitesse que dans le cas d'un traitement avec arcs (équations IV.1 et IV.7). Ce résultat confirme les observations faites en surface qui montraient que les ordres de grandeur de taille et de densité surfacique des "pancakes" étaient les mêmes pour les temps courts (figures IV.5 et IV.17). En revanche, les mécanismes deviennent ensuite différents. L'établissement de la phase d'autorégulation s'accompagne de l'arrêt de la croissance des plaques, suivi de leur disparition ainsi que de celle des canaux de décharge. On peut penser que c'est la disparition des canaux de décharges, suite à la diminution de l'activité des décharges, qui empêche la croissance de la couche en plaques comme décrite précédemment. Nous proposerons une explication concernant la disparition des plaques dans le paragraphe suivant.

5.2.2. Couche poreuse

A partir du moment où les canaux de décharges disparaissent, l'aspect de la surface de la couche change et devient très poreux. En coupe transversale, on observe la formation d'une couche poreuse, dont l'épaisseur est très homogène. Cette couche apparaît rapidement et son

épaisseur, au moment où elle apparaît, est égale à celle de la couche en plaques au moment où elle disparaît. Il semble que la couche en plaques ait été transformée en couche poreuse sous l'effet des décharges très peu actives observées pendant la phase d'autorégulation. Les porosités entre couche dense et couche en plaques sont alors comblées, comme si la couche en plaques avait subi une dilatation. La croissance de la couche poreuse s'arrête peu de temps après son apparition comme l'ont observé Xue et al. [xue2]. Puisque le processus de formation des plaques s'est arrêté et qu'elles ont toutes été transformées en couche poreuse, cette dernière n'a plus de raison de croître et reste constante jusqu'à la fin du traitement.

5.2.3. Couche dense

Pendant les premiers instants, la croissance de la couche dense semble être le résultat de mécanismes similaires à ceux décrits pour le cas d'un traitement avec arcs. En revanche, cette couche croît beaucoup plus rapidement lors du traitement sans arc que pendant le traitement avec arcs (équations IV.4 et IV.9). Nous ne sommes pas capables, à l'heure actuelle, d'expliquer cette différence. Cette cinétique plus rapide entraîne une augmentation de la vitesse d'homogénéisation de la couche qui devient couvrante plus rapidement. C'est ainsi que l'on peut expliquer que le second régime s'amorce après des temps de traitements plus courts (environ 60 minutes de traitements, tandis que le changement était observé aux alentours de 120 minutes lors du traitement avec arcs).

Pendant le second régime, la croissance de la couche dense semble suivre une loi parabolique (équation IV.10). Cette couche est alors d'épaisseur très homogène, et on ne distingue plus de canaux de décharges. On peut penser que l'absence de décharges destructrices favorise la disparition des canaux de décharges. Ainsi, l'épaisseur de la couche est relativement constante et la *diffusion* de l'oxygène jusqu'au substrat devient le processus limitant, d'où la cinétique parabolique. On peut s'étonner que dans ces conditions, la vitesse de croissance de la couche soit toujours supérieure à celle formée pendant un traitement avec arcs. En effet, si la *diffusion* est le processus limitant, on peut s'attendre à un ralentissement de croissance. Néanmoins, la présence de décharges beaucoup moins actives et la disparition des canaux de décharges sont autant de points divergents entre les deux types de traitement, et rendent difficile la comparaison pour des durées de traitement élevées.

Dans leurs travaux, W. Xue et al. [xue2] obtiennent des résultats comparables aux nôtres. D'après ces auteurs, dès qu'une couche d'épaisseur suffisante est formée, c'est l'oxydation par pénétration de l'oxygène vers le substrat qui joue un rôle dominant pour la croissance des couches, et le taux de croissance des couches est alors contrôlé par le taux de transfert de l'oxygène à travers la couche en formation.

5.2.4. Cinétique globale d'un traitement sans arc

On peut déduire de ces observations que la cinétique observée est la signature de trois mécanismes de croissance (figure IV.39) :

- **Le premier mécanisme**, linéaire, est assimilable à un **dépôt** du substrat à la surface, sous l'effet des décharges (figure IV.39-2, 3 et 4), de la même façon que dans le cas d'un traitement avec arcs. Ce mécanisme s'arrête quand il n'y a plus de canaux de décharges. La couche en plaques disparaît alors rapidement (figure IV.39-5 et 6).
- **le second mécanisme** est le résultat de la ***diffusion*** de l'oxygène dans la couche formée jusqu'à l'interface couche/substrat où cette espèce oxyde l'aluminium du substrat. Dans un premier temps, l'oxydation se fait sous forme d'îlots par un processus de fusion/solidification (figure IV.39-2,3), puis l'oxygène *diffuse* sous l'effet de la température induite par les décharges [tim2] et on observe le recouvrement des îlots (figure IV.39-4,5), comme dans le cas d'un traitement avec arcs. La *diffusion* de l'oxygène vers le substrat devient alors le processus limitant, d'où la cinétique de croissance parabolique. C'est à partir de ce moment (60 minutes de traitement) que l'on observe une homogénéisation de la couche, qui est particulièrement bien couvrante (figure IV.15).
- **le troisième mécanisme**, conduisant à la **formation de la couche poreuse**, semble être la **transformation de la couche en plaques**, sous l'effet des micro-décharges très peu intenses de la phase d'autorégulation (figure IV.39-5). Une fois la transformation de la couche en plaques achevée, la couche poreuse ne croît plus et son épaisseur reste constante jusqu'à la fin du traitement (figure IV.39-6).

Le changement de cinétique, de même que dans le cas d'un traitement avec arcs, est caractérisé par une augmentation de la vitesse de croissance. Dans ces conditions, il est également probable que la croissance soit ralentie par la perte de matière sous l'effet des décharges, et on peut penser que la disparition des canaux de décharges au moment du changement de cinétique induit l'arrêt de ce mécanisme de perte, ce qui justifierait l'accélération. A partir de ce résultat, on peut imaginer que notre hypothèse était valable dans le cas du traitement avec arcs, à savoir que le terme de perte diminue au-delà d'une certaine épaisseur. Une modélisation globale de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde reste délicate et nécessiterait de connaître précisément les mécanismes qui régissent ces pertes.

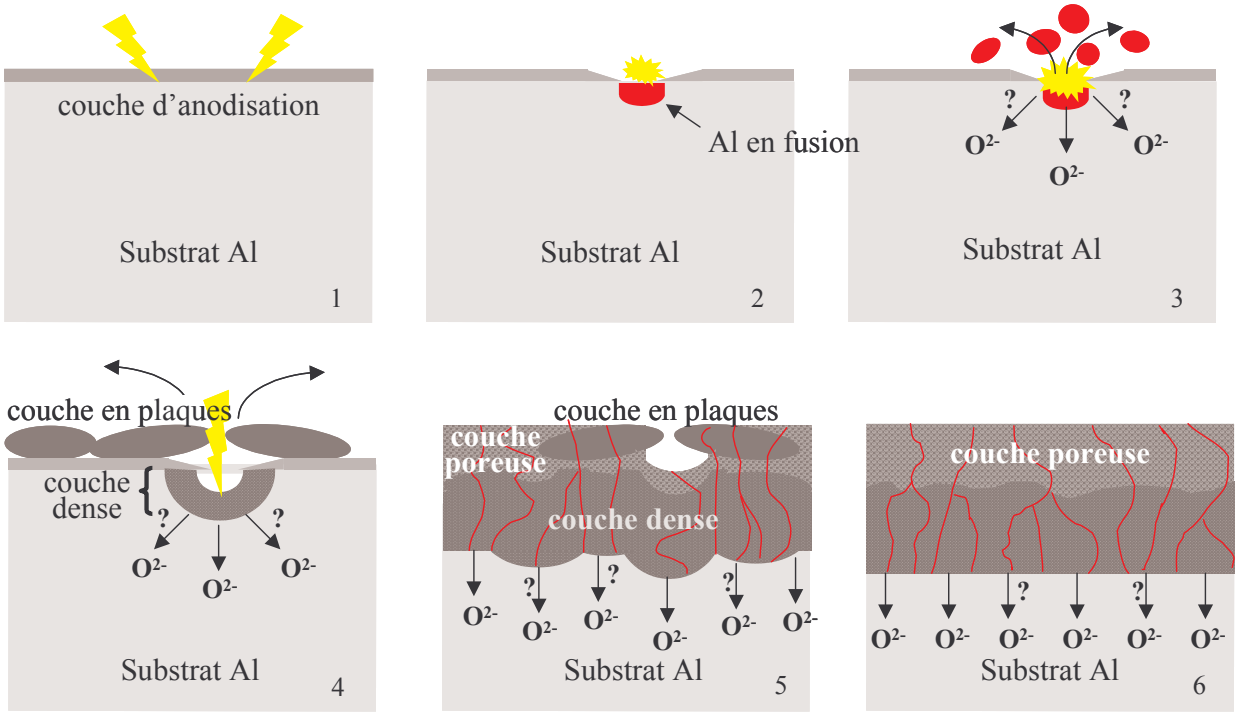


Figure IV.39 : Représentation schématique de la croissance des couches pendant un traitement sans arc. Les flèches indiquent le sens dans lequel se produit l'oxydation.

Les cinétiques de croissance que nous avons décrites sont à comparer à celles proposées dans la littérature. En effet, nous avons vu dans le chapitre I que l'on pouvait distinguer deux groupes d'auteurs.

- Le premier groupe [ram, sun, yer2] décrit des cinétiques linéaires qui peuvent être similaires à celles que nous observons dans le cas d'un traitement avec arcs. Néanmoins, ces cinétiques ont été déterminées pour des durées de traitement faibles. Il est alors délicat d'affirmer que dans leur cas, la croissance ne va pas dévier pour atteindre le second régime mis en évidence dans nos travaux dans le cas d'un traitement sans arc.
- Le second groupe [nyk, tim2, xue2] décrit des cinétiques qui ne sont pas sans rappeler celles que nous avons obtenues dans le cas d'un traitement sans arc. En effet, pour des durées de traitement élevées (correspondant au deuxième régime que nous avons observé), leurs cinétiques mettent en évidence un ralentissement de la croissance, assimilable à une loi parabolique. En revanche, aucun de ces auteurs ne décrit l'accélération de croissance que nous avons mise en évidence au début du second régime.

5.3. Phénoménologie des décharges pendant les différents types de traitement

Lors d'un traitement avec arcs, au fur et à mesure que la couche d'oxyde s'épaissit, on observe en coupe transverse des canaux de décharges de plus en plus grande dimension. Sous l'effet de la différence de potentiel, le courant électrique passe préférentiellement par ces canaux de décharges. En effet, on peut supposer que ces canaux constituent des points de passage facile pour le courant, l'épaisseur de la couche au fond de ces canaux étant très faible donc certainement d'impédance plus faible que dans les zones épaisses. L'accumulation locale de courant induit un claquage violent sous forme d'**arcs**, et la destruction locale de la couche. C'est ainsi que les canaux de décharges sont continuellement renouvelés. Le modèle de **claquage diélectrique de la couche en formation** décrit dans la littérature [iko, kle1-2] pourrait expliquer la formation de ces arcs destructeurs. Une analogie peut également être faite avec le mécanisme proposé par [tim1, kry] selon lequel chaque décharge serait assimilable à une **décharge gazeuse ayant lieu dans un pore du film**.

Lors d'un traitement sans arc, les mécanismes de claquage semblent identiques à ceux observé lors d'un traitement avec arcs pendant le premier régime : le courant se concentre essentiellement dans les canaux. Contrairement au procédé avec arcs, le revêtement tend progressivement à s'homogénéiser et les canaux à disparaître. Parallèlement, on observe l'établissement de la phase d'autorégulation et une diminution notable de l'intensité des décharges (**pseudo-décharges)**. Plus la couche est homogène, plus la taille et l'intensité des décharges diminuent, traduisant une meilleure répartition du courant sur la surface. Les pseudo-décharges traverseraient la couche sous forme de filaments via les défauts et lacunes de la couche induisant un échauffement suffisant pour permettre la *diffusion* de l'oxygène. Lorsque l'on augmente la densité de courant, la vitesse d'oxydation augmente (figure IV.25). Une augmentation de densité de courant induit probablement une augmentation de la température des décharges, d'où une augmentation de la vitesse de *diffusion*. Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature du procédé PEO, de travaux proposant des mécanismes de claquage pour ce type de traitement. En revanche, les décharges que nous avons observées pourraient s'apparenter aux **"décharges partielles"**, décrites dans des travaux concernant la physique des diélectriques [kao]. Cette terminologie décrit en effet des décharges électriques qui ne relient pas les deux électrodes conductrices. Une étude plus détaillée de ces phénomènes pourraient être envisagées pour les travaux futurs sur le procédé, en cherchant un moyen de caractériser ces pseudo-décharges.

L'acquisition d'images par caméra rapide a mis en évidence l'absence de décharges pendant la demi-période de courant négatif (cf. chapitre III). En outre, nous avons observé que

le courant circule pendant toute la demi-période négative et que la tension cathodique est toujours inférieure à la tension anodique. En particulier, si on impose un courant purement symétrique au système ($I_p = I_n = 75$ A), la tension anodique U_a (620 V) est 3 fois supérieure à la tension cathodique U_c (200 V), comme on peut le voir sur la figure IV.40. A partir de ces observations, on peut penser que la couche en formation se comporte comme un semi-conducteur, isolant pendant la demi-période positive et conducteur pendant la demi période négative. Selon Boinet [boi], les propriétés de semi-conduction pourrait être liées au dopage de la couche par insertion de protons. A partir de cette hypothèse, on comprend qu'il n'y ait pas de décharges et que la tension, donc l'impédance du système, soit plus faible quand on inverse la polarité.

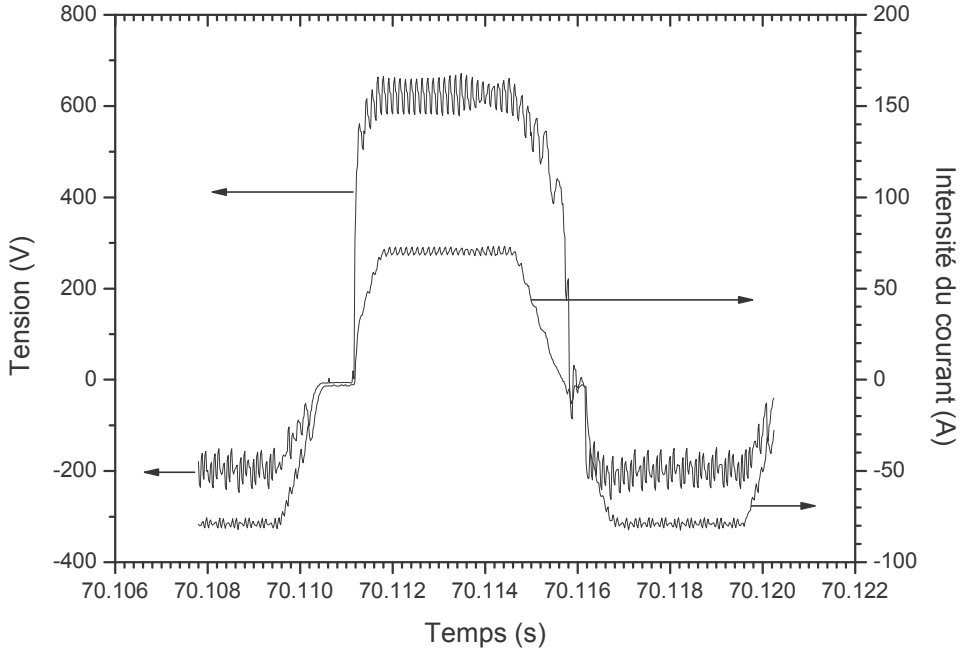


Figure IV.40 : oscillogramme obtenu en imposant un courant symétrique ($I_p = I_n = 75$ A).

L'évolution de la tension crête cathodique (figures IV.8 et IV.20) nous donne peu d'informations sur ce qu'il se passe pendant la demi-période négative. Notons tout de même que la fin de l'évaporation de l'aluminium (15 minutes) enregistrée par SEO (figures IV.2 et IV.13) correspond à la stabilisation de la tension cathodique. A partir de ce temps, U_c augmente progressivement, ce qui semble montrer que l'impédance du semi-conducteur augmente.

5.4. Tentative d'une modélisation électrique du système

Ainsi que nous l'avons exposé au vu de la forme des impulsions de tension anodique, le système électrolyte/couche d'oxyde/substrat peut être assimilé à un circuit électrique. La

succession d'éléments conducteur (électrolyte), isolant (couche d'oxyde) puis résistif (substrat aluminium), dans le sens de passage du courant, nous amène à considérer ce circuit comme l'association en série de résistances et de capacités, soit encore d'une résistance globale R et d'une capacité globale C (figure IV.41).

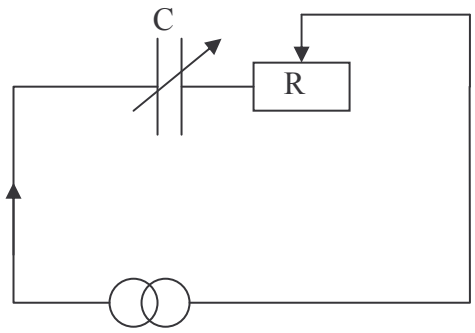


Figure IV.41 : représentation schématique du circuit électrique assimilé au système électrolyte/couche d'oxyde/substrat pour une alternance positive du courant.

A partir des valeurs de l'impédance d'un tel circuit ($Z = \frac{U}{I} = \sqrt{R^2 + \frac{1}{C^2\omega^2}}$) et de la valeur de τ_c déduite des oscillogrammes, on peut alors déterminer les valeurs de R et C et suivre leur évolution au cours du traitement (figures IV.42 et IV.43).

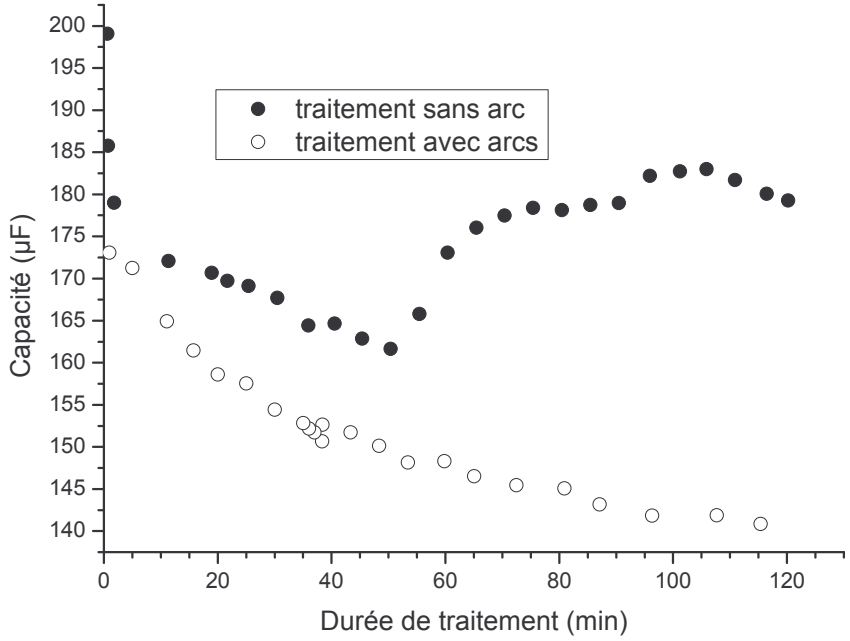


Figure IV.42 : évolution de la capacitance C avec la durée de traitement pour des conditions avec et sans arc

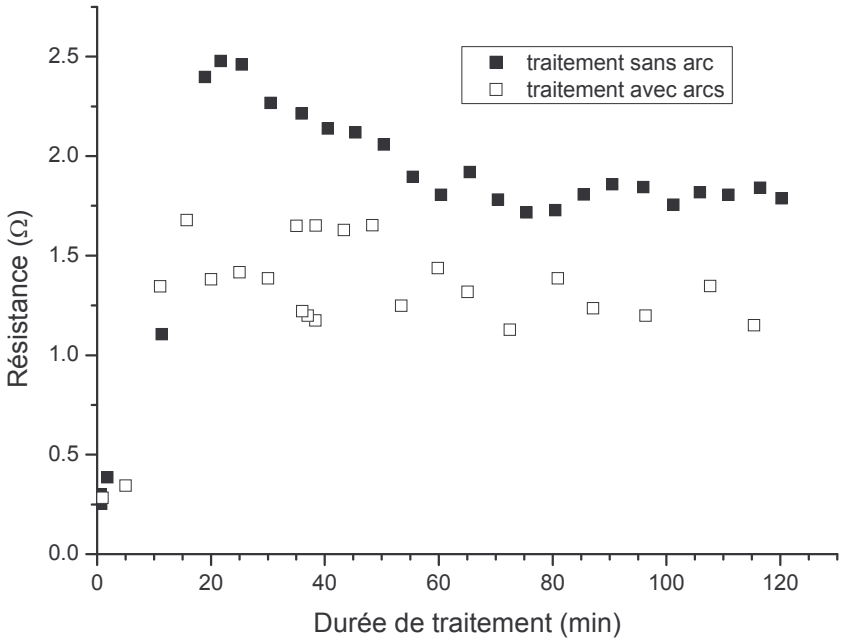


Figure IV.43 : évolution de la résistance R avec la durée de traitement pour des conditions avec et sans arc

Dans le cas d'un traitement avec arcs, on observe une diminution de la capacité au fur et à mesure de l'avancement du traitement. Cette diminution de capacité peut être attribuée à la croissance de la couche d'oxyde. En effet, dans le cas d'un condensateur conventionnel constitué de deux plaques conductrices planes et parallèles, séparées d'un diélectrique, la capacité est inversement proportionnelle à l'épaisseur du diélectrique. Dans notre cas, la croissance de la couche a pour conséquence une augmentation de l'épaisseur du diélectrique entre les deux éléments conducteurs.

Si un raisonnement similaire peut être tenu dans le cas d'un traitement sans arc au début du traitement, le changement de régime (transition au régime d'autorégulation) entraîne une modification marquée de l'évolution de la capacité. L'augmentation de C dès le passage à la phase d'autorégulation, alors que la croissance se poursuit, ne peut être expliquée que par un changement des propriétés diélectriques de la couche d'oxyde. On peut penser que l'homogénéisation et la densification de la couche de céramique, qui se produisent à partir du régime d'autorégulation, entraînent une augmentation de la constante diélectrique de l'isolant, et ainsi une augmentation de la capacité associée.

Par ailleurs, les valeurs plus faibles de C obtenues dans le cas de traitements avec arcs par rapport à celles mesurées au cours d'un traitement sans arc traduisent probablement la présence de plus nombreux défauts dans les couches, en particulier les canaux de décharge qui sont omniprésents dans le cas des traitements avec arcs.

L'évolution de la résistance quant à elle, est similaire pour les deux traitements. Les très faibles valeurs mesurées sont typiques des éléments conducteurs. L'absence de couche isolante au tout début du traitement explique l'augmentation de R dès le démarrage de la croissance de la couche d'oxyde, celle-ci introduisant une faible composante résistive supplémentaire dans le système.

En revanche, une telle similitude avec un circuit électrique n'explique pas le comportement différent du système lors de l'alternance négative du courant. Nous avons en effet montré que les caractéristiques courant-tension étaient différentes en régime cathodique et en régime anodique. Ainsi que nous l'avons mentionné ci-dessus, la couche en formation présenterait des propriétés de semi-conduction, en étant purement résistive lors des alternances négatives du courant et en se comportant comme un circuit RC lors des alternances positives. Dès lors, nous pouvons proposer un schéma électrique équivalent (figure IV.44) prenant en compte les deux alternances, similaire à celui proposé par Khokhlov et al. [Kho]. Notons néanmoins que ces auteurs ne prenaient pas en compte la composante capacitive dans leur modèle.

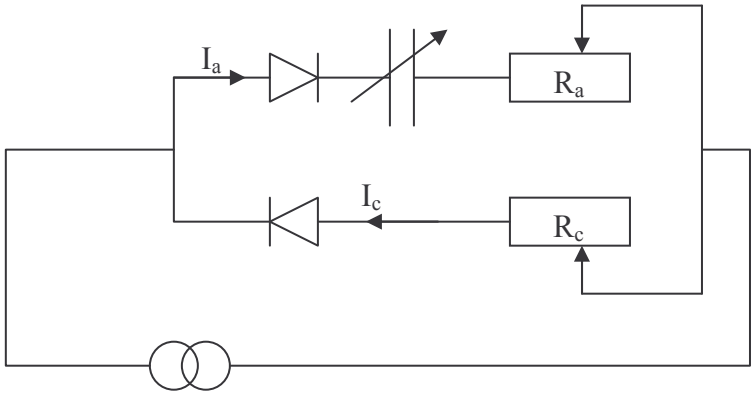


Figure IV.44 :représentation schématique du circuit équivalent proposé pour le système électrolyte/couche d'oxyde/substrat

6. Conclusion

Nous avons pu déterminer deux cinétiques différentes selon les paramètres électriques :

- Si les paramètres électriques autorisent la formation d'arcs destructeurs en fin de traitement, ces arcs renouvellent en permanence les canaux de décharges qui sont le siège de la formation de la couche en plaques jusqu'à la fin du traitement. On obtient donc des couches d'épaisseur hétérogène avec des canaux de décharges. Parallèlement la couche dense croît, probablement par *diffusion*.
- Si les paramètres sont optimisés pour empêcher la formation d'arcs destructeurs (autorégulation), on stoppe la formation des canaux à la fin du premier régime. Dans le second régime, suite à l'établissement de la phase d'autorégulation, on

observe uniquement une croissance par *diffusion* de l'oxygène vers le substrat avec disparition de la couche de dépôt et formation d'une troisième couche (couche poreuse) en surface. La croissance est globalement plus rapide dans ces conditions et les couches formées sont très homogènes, sans canaux de décharges.

Quelles que soient les conditions, on observe une accélération de la croissance au moment du changement de régime, particulièrement marquée dans le cas d'un traitement sans arc. Cette accélération est probablement liée à la diminution, voire la disparition d'un mécanisme de perte.

Les deux cinétiques différentes que nous avons mises en évidence dans ce chapitre, effectuées dans des conditions de traitement très proches puisque seule la forme du courant électrique diffère, prouvent à quel point le procédé PEO est sensible et complexe à maîtriser.

Ces résultats sont très prometteurs car la compréhension des mécanismes de formation des couches, mais aussi des défauts, est indispensable à l'optimisation des paramètres en vue d'obtenir une gamme de propriétés donnée. Nous avons pu déterminer les paramètres nécessaires pour l'établissement de la phase d'autorégulation. En particulier, l'alternance de courant négatif joue un rôle très important sur ces différents phénomènes, et doit impérativement être prise en compte lors du paramétrage d'un traitement. En effet, c'est cette demi-période qui régit le type de décharges qui vont traverser la couche pendant la demi-période positive, car elle correspond à des temps de relaxation et de refroidissement très important pour le procédé.

Nous avons montré qu'il existe un lien entre les phénomènes ayant lieu au sein des décharges et la croissance des couches. En particulier, la décroissance exponentielle qui correspond à la fin de l'évaporation de la surface a été quantifiée par une constante de temps qui est inversement proportionnelle à la densité de courant appliquée. A partir de ces résultats, on peut imaginer de piloter le procédé en anticipant le temps optimal de traitement à partir du suivi de la raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) par SEO.

Par ailleurs, à partir de l'étude de l'évolution du courant et de la tension, nous avons pu proposer un modèle décrivant le comportement électrique du système électrolyte/couche d'oxyde/substrat pendant les deux alternances du courant.

CHAPITRE V

CONSIDERATIONS INDUSTRIELLES

1. Introduction

Compte-tenu de la complexité du procédé et du nombre important de paramètres influents, les résultats présentés dans le chapitre IV nécessitent d'être complétés. Ce dernier chapitre n'a pas vocation à permettre une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation par plasma électrolytique, mais plutôt d'apporter des éléments quant à la détermination des paramètres les plus pertinents à étudier en vue d'optimiser le procédé. En effet, il ne faut pas oublier l'intérêt industriel de l'oxydation par plasma électrolytique, étant données les nombreuses applications envisageables. Certaines études présentées dans ce chapitre mériteraient donc d'être complétées, et regroupent un certain nombre d'expériences dont les paramètres n'ont pas forcément été judicieusement choisis (notamment les études présentées dans les paragraphes 2.2 et 4). En particulier, une de ces études a été réalisée avant que l'on ne saisisse l'importance de la phase d'autorégulation (paragraphe 4). Cependant, les résultats présentés sont intéressants du point de vue de l'optimisation du procédé et de son transfert industriel. Il faut donc considérer que ce chapitre est basé sur une approche très appliquée de l'étude de certains paramètres du procédé.

L'intérêt de la société Messier-Bugatti pour le procédé concerne deux applications. La première, les chemises de piston de freins, nécessite des couches très denses, dures et homogènes qui seront rectifiées avant utilisation. La seconde, les roues, constitue un plus grand défi : la taille et la géométrie des pièces rendent les conditions de traitement délicates. De plus, ces pièces exigent une bonne protection contre la corrosion sans engendrer d'abattement en fatigue trop important. Afin d'être, à terme, en mesure de réaliser des traitements dont les propriétés répondent à ces applications, l'influence des paramètres électriques (densité de courant et fréquence) et de la concentration des différents composés du bain sur les caractéristiques des couches d'oxyde formées doivent être analysés. Nous nous sommes également intéressés aux effets du vieillissement du bain.

2. Influence des paramètres électriques

2.1. Influence du courant anodique

L'influence de la densité de courant positif sur les traitements PEO a été présentée précédemment (chapitre IV, paragraphe 4.1). Nous présenterons ici des résultats complémentaires, en particulier les résultats de résistance à la corrosion, après quelques rappels.

L'ensemble des traitements présentés ici a été réalisé en une seule séquence, dans des conditions favorables à l'établissement de la phase d'autorégulation permettant l'homogénéisation de la couche. Seules les densités de courant positive et négative et la durée de traitement varient. L'ensemble des conditions de traitement est regroupé dans le tableau V.1. Tous les traitements sont réalisés sur des éprouvettes en Al 2214 dans l'électrolyte de référence.

J_p (A/dm²)	18	38	75
R (%)	59	59	59
F (Hz)	100	100	100
Durée (min)	variable		
T_1 (%)	6	6	6
T_2 (%)	26	26	26
T_3 (%)	3	3	3
T_4 (%)	3	3	3
T_5 (%)	3	3	3
T_6 (%)	55	55	55
T_7 (%)	3	3	3
q_p (A.s/dm²)	0,05	0,12	0,23
q_n (A.s/dm²)	0,06	0,13	0,26
q_p/q_n	0,9		

Tableau V.1 : paramètres de traitements de l'étude

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV (figure IV.25), l'épaisseur moyenne des couches augmente avec la densité de courant appliquée pour une durée de traitement donnée, ce qui indique que la vitesse de croissance augmente avec la densité de courant. En outre, le changement de régime cinétique décrit dans le chapitre IV survient plus tôt lorsqu'on augmente la densité de courant.

Les résultats de résistance à la corrosion sont regroupés dans le tableau V.2. Globalement, on observe une amélioration de la résistance à la corrosion lorsque la durée de traitement augmente. Les meilleurs résultats sont obtenus après l'établissement de la phase d'autorégulation, et certaines pièces ont "validé" le test industriel en résistant plus de 500 heures au brouillard salin sans que l'on n'observe la formation de piqûres.

Nous avons montré que la densité de courant anodique a une très grande influence sur la vitesse de croissance. Ainsi, une augmentation de la densité de courant anodique entraîne un établissement plus rapide de la phase d'autorégulation, suivie de l'homogénéisation de la couche et de l'amélioration de ses propriétés de résistance à la corrosion. En particulier, les conditions de traitement utilisées ici ont permis d'obtenir des résultats de corrosion très satisfaisants pour des temps de traitement supérieurs au temps d'établissement de la phase

d'autorégulation. Ce résultat confirme que l'établissement de cette phase favorise la formation de couches couvrantes et homogènes en épaisseur.

Densité de courant (A/dm²)	**Durée de traitement (minutes)**	**Résistance à la corrosion (test de brouillard salin)**		
		Apparition des premières piqûres	**Evolution dans le temps**	**Etat après 500 heures d'exposition**
18	10	totalement piqué après 24 heures	/	/
	20	~ 20 piqûres après 24 heures	Totalement piquée après 50 heures	/
	40	Nombreuses traces et coulures après 26 heures	Dégradation progressive ~ 20 piqûres après 168 heures	Totalement piqué
	60	~ 15 traces et coulures après 26 heures	Dégradation progressive ~ 30 piqûres après 168 heures	Totalement piqué
	80	10 coulures blanches et 4 piqûres à 24 heures	~ 30 piqûres avec coulures après 62 heures	Totalement piqué
	100	~ 10 traces blanches + 3 piqûres à 62 heures	15 – 20 piqûres après 160 heures	Totalement piqué
38	10	Multitude de coulures et ~ 90 piqûres à 24 heures	Fortement piquée après 50 heures	/
	20	Multitude de traces et ~ 15 piqûres à 24 heures	Piquée après 50 heures	/
	40	Apparition de traces et coulures dès 24 heures	~ 30 piqûres après 168 heures	Totalement piquée
	60	1 trace rouille après 168 heures (devient piqûre)	+ 1 piqûre à 191 heures + 3 piqûres à 230 heures	Multitude de points et piqûres
	80	1 zone piquée (rouille) après 191 heures	Apparition d'une 2nde zone après 230 heures	4 zones oxydées, et ~ 20 petites piqûres
	100	/	/	RAS
75	10	20 piqûres et coulures après 24 heures	Multitude de piqûres après 60 heures	/
	20	Multitudes de traces et ~ 15 piqûres à 24 heures	Piquée après 50 heures	/
	40	/	/	RAS
	60	Cloques sur les bords après 230 heures	Piqûration progressive du contour des cloques	4 cloques piquées au bord + 1 point

Tableau V.2 : comparaison des résultats de tenue à la corrosion pour différents temps de traitement à 18, 38 et 75A/dm²

2.2. Influence de la fréquence

Le générateur utilisé permet de faire varier la fréquence de 100 à 950 Hz. L'intérêt d'une augmentation de la fréquence est la diminution de la durée de vie des micro-décharges. Bien que nous n'ayons pas directement étudié l'influence de la fréquence sur les caractéristiques des décharges, il est possible d'étayer cette affirmation grâce aux mesures de caméra rapide (chapitre III, paragraphe 2.2.1). En effet, nous avons montré que les décharges ne sont visibles à la surface de la pièce traitée que pendant l'alternance de courant positive et que la durée de vie maximale moyenne des décharges augmente avec le temps pendant lequel le courant positif est appliqué. Il semble correct de penser qu'une diminution de la durée de vie maximale moyenne des décharges soit associée à une quantité de matière fondue plus faible et ainsi conduise à la formation de couches plus homogènes.

D'après le concepteur du procédé, une augmentation de fréquence n'a d'intérêt que si on l'accompagne d'une augmentation de densité de courant. Par exemple, si on double la fréquence, la quantité de charge q_p ne diminuera pas si on double également la densité de courant. Nos travaux ne se sont pas concentrés sur la vérification de cette affirmation, mais les expériences réalisées laissent penser qu'elle est correcte. A titre d'exemple, nous avons illustré notre propos sur la figure V.1 par 2 signaux, l'un défini par un courant I_{pA} et une fréquence F_A et le deuxième défini par $I_{pB} = 2 \times I_{pA}$ et $F_B = 2 \times F_A$, soit une période $T_B = T_A/2$.

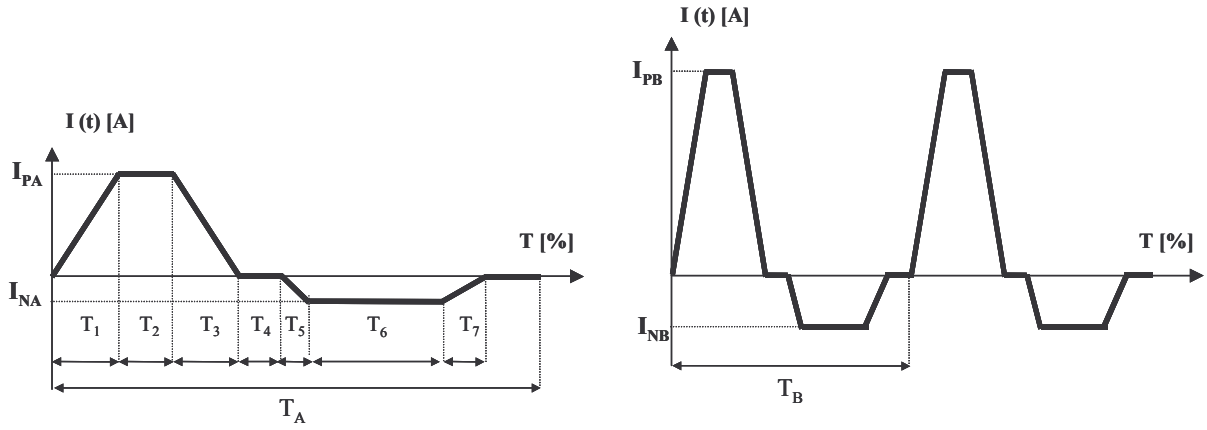


Figure V.1 : représentation schématique de formes du courant électrique permettant de maintenir q_p constante tout en modifiant la fréquence.

Nous avons ainsi réalisé une campagne de traitements avec pour paramètre variable la fréquence, avec un courant ajusté comme expliqué précédemment. Les autres paramètres électriques (T_i, $R = I_n/I_p$) sont maintenus constants. La durée de traitement n'est pas fixée : nous avons choisi d'interrompre les traitements au moment du passage à l'autorégulation de manière à obtenir une information sur les caractéristiques des couches correspondantes ; nous nous attacherons en particulier à déterminer l'épaisseur d'oxyde élaborées au moment du changement de régime cinétique. Le but d'une telle démarche est de déterminer l'existence ou

non d'une épaisseur critique de changement de régime cinétique lors du traitement avec autorégulation. Les temps de traitement ainsi fixés sont donnés dans le tableau V.3.

J_p (A/dm²)	**18**	**39**	**60**
R (%)	58	58	58
F (Hz)	**100**	**220**	**340**
Durée (min)	**120**	**51**	**28**
T_1 (%)	6	6	9
T_2 (%)	26	26	24
T_3 (%)	3	3	4
T_4 (%)	3	3	1
T_5 (%)	3	3	4
T_6 (%)	55	55	54
T_7 (%)	3	3	4
q_p (A.s/dm²)	0,05	0.05	0.05
q_n (A.s/dm²)	0,06	0.06	0.06
q_p/q_n	0,9		

Tableau V.3 : paramètres de traitement fixés pour l'étude de l'influence de la fréquence sur le procédé PEO

Les photographies des éprouvettes après traitement sont présentées sur la figure V.2. L'aspect de surface est toujours hétérogène. En effet, l'aspect de surface est tacheté (tâches gris clair sur fond marron foncé). On peut distinguer 2 zones : le centre de la pièce est marron avec des tâches gris clair, tandis que le contour de la pièce est de couleur gris clair relativement uniforme. La couleur gris clair est caractéristique de la formation locale d'une couche homogène, très poreuse en surface. On observe une diminution de la taille des germes gris et une augmentation de leur nombre lorsque la fréquence augmente, traduisant une meilleure répartition de la croissance.

En coupe transversale, il est difficile de différencier les 3 couches. Les micrographies MEB obtenues en coupe transverse sur des couches formées à 100 Hz et à 340 Hz sont présentées sur la figure V.3. Quelle que soit la combinaison de fréquence et de densité de courant imposée, on observe la couche dense coté substrat et des plaques mêlées à la couche poreuse en surface. Globalement, la couche est homogène et présente peu de défauts du type porosités aux interfaces et canaux de décharges.

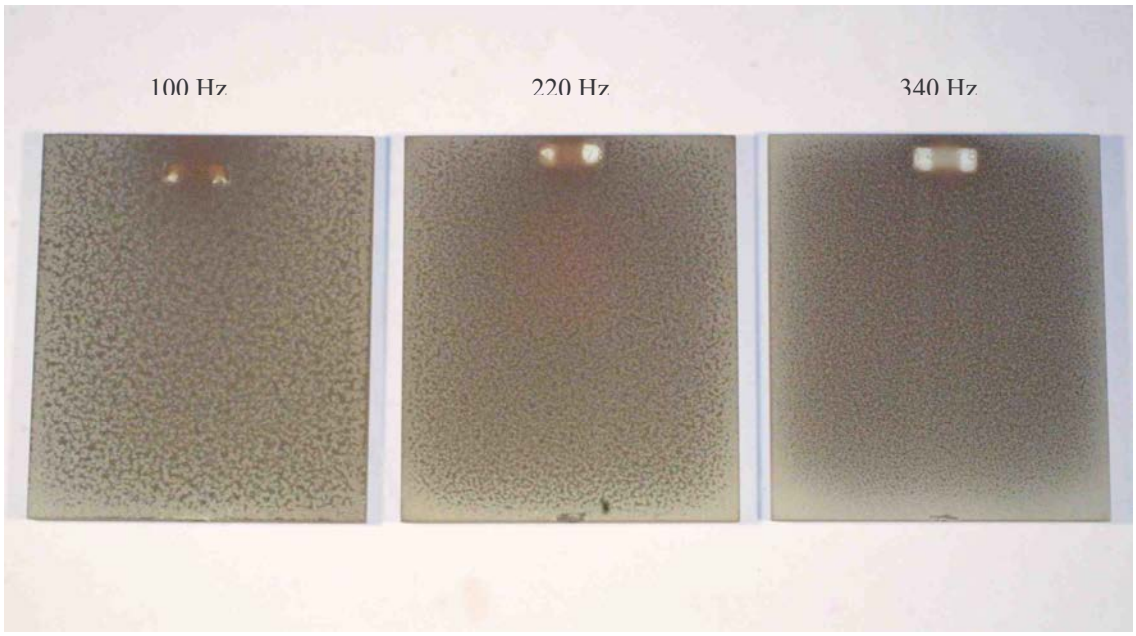


Figure V.2 : photographies des surfaces des éprouvettes traitées respectivement:
à 100 Hz, 18 A/dm², pendant 120 minutes
à 220 Hz, 39 A/dm², pendant 51 minutes
à 340 Hz, 60 A/dm², pendant 28 minutes

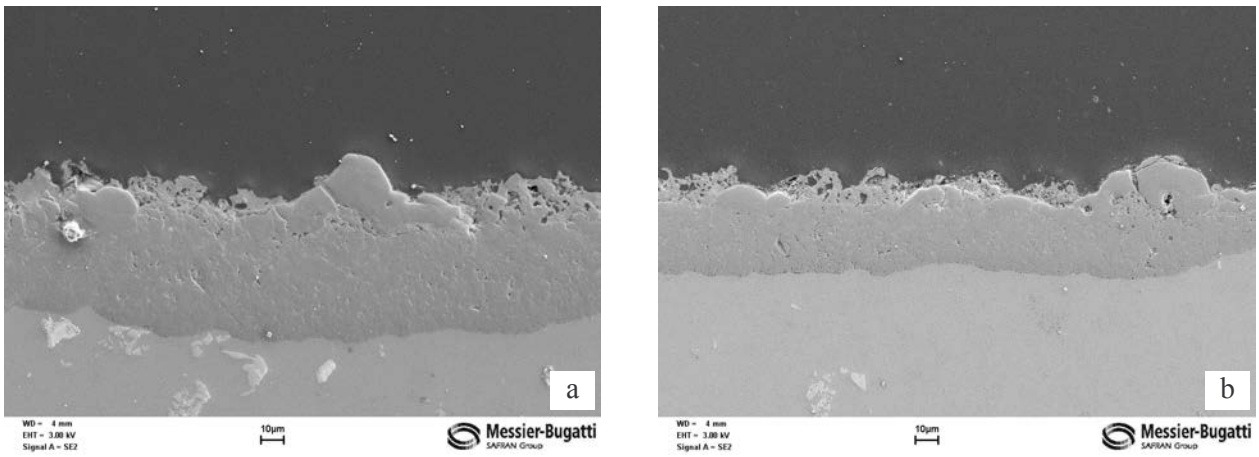


Figure V.3 : micrographies en sens transverse des couches formées respectivement :
a. à 100 Hz - 18 A/dm² - 120 minutes
b. à 340 Hz - 60 A/dm² - 28 minutes

Si les couches ont le même aspect quelles que soient les conditions, il semble qu'elles présentent des différences d'épaisseur. Dans le tableau V.4, nous pouvons constater que l'épaisseur de la couche après l'établissement de la phase d'autorégulation tend à diminuer lorsqu'on augmente le courant et la fréquence. Toutefois, cette diminution n'est pas significative compte tenu des erreurs de mesure associées aux valeurs d'épaisseur. En augmentant la densité de courant et la fréquence, on observe l'établissement de la phase d'autorégulation plus rapidement et pour une couche dont l'épaisseur est probablement plus

faible. Ce résultat est particulièrement intéressant si on veut former rapidement des couches couvrantes et homogènes, dont l'épaisseur ne soit pas trop élevée.

Conditions de traitement	120 min 100 Hz 18 A/dm²	51 min 220 Hz 39 A/dm²	28 min 340 Hz 60 A/dm²	50 min 100 Hz 39 A/dm²
Epaisseur	(46 ± 12) µm	(42 ± 9) µm	(36 ± 8) µm	(47 ± 10) µm

Tableau V.4 : épaisseurs obtenues après l'établissement de l'autorégulation, pour différentes combinaisons de courant et de fréquence

A titre indicatif, l'épaisseur de couche formée à 100 Hz et à 39 A/dm² après 50 minutes de traitement (autorégulation) est proche de celle obtenue après 120 minutes à 100 Hz et à 18 A/dm². Ce résultat donne à penser que si le temps nécessaire à l'établissement de l'autorégulation dépend de la valeur du courant anodique, l'épaisseur correspondante semble plutôt dépendre de la fréquence. Cette hypothèse nécessiterait d'être confirmée par des essais supplémentaires.

3. Influence de la concentration de l'électrolyte

Lorsque nous avons commencé cette étude, nous avons fixé la composition du bain telle que le préconisait le constructeur. Par la suite, nous avons gardé cette concentration constante, puisque nos travaux visaient essentiellement à étudier l'influence des différents paramètres électriques. Cependant, une modification de concentration peut permettre une amélioration en terme de vitesse d'oxydation ou de qualité de couches obtenues. En particulier, d'après la littérature, les concentrations utilisées sont souvent plus élevées que les nôtres ([KOH] = 1 $g.L^{-1}$ et [Na_2SiO_3] = 5 $g.L^{-1}$), comme nous l'avons vu dans le chapitre I. En outre, le bain utilisé est composé de deux constituants, sans que l'on sache précisément quel est le rôle de chacun. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence de chacun de ces deux constituants.

Ainsi, nous allons réaliser des traitements dans l'électrolyte de référence ([KOH] = 1 $g.L^{-1}$ et [Na_2SiO_3] = 1,65 $g.L^{-1}$), et augmenter alternativement les concentrations de chacun des composants (tableau V.5). Si la conductivité du bain augmente avec la concentration de chacun des deux produits ; elle est particulièrement sensible aux variations de concentrations de l'élément KOH.

	concentration en KOH ($g.l^{-1}$)	**concentration en Na_2SiO_3 ($g.l^{-1}$)**	**conductivité ($mS.cm^{-1}$)**
bain 1 (référence)	1	1,65	2,5
bain 2 (littérature)	1	5	3,4
bain 3	3	5	7,6
bain 4	3	11,6	8,05

Tableau V.5 : composition et conductivité électrique des bains étudiés

Pour chaque composition de bain, nous avons réalisé deux traitements, l'un d'une durée de 40 minutes et l'autre de 80 minutes. Les autres paramètres de traitement sont regroupés dans le tableau V.6.

J_p (A/dm^2)	38
R (%)	58
F (Hz)	100
Durée (min)	40 et 80
T_1 (%)	6
T_2 (%)	26
T_3 (%)	3
T_4 (%)	3
T_5 (%)	3
T_6 (%)	55
T_7 (%)	3
q_p	0,12
q_n	0,13
q_p/ q_n	0,9

Tableau V.6 : paramètres de traitement utilisés pour l'étude des électrolytes

Nous avons pu nous rendre compte que l'augmentation de la concentration du bain modifie l'évolution des décharges, menant à un établissement plus rapide de la phase d'autorégulation. Les temps d'établissement de la phase d'autorégulation, déterminés par spectroscopie d'émission optique, sont donnés dans le tableau V.7. Le temps d'établissement de la phase d'autorégulation diminue à mesure que la concentration de l'électrolyte augmente, cette diminution est particulièrement sensible aux variations de la concentration en Na_2SiO_3.

	bain 1	bain 2	bain 3	bain 4
Temps d'établissement de la phase d'autorégulation (min)	40	33	31	27

Tableau V.7 : temps d'établissement de la phase d'autorégulation en fonction de la composition de l'électrolyte

L'observation en coupe transversale des échantillons montre que la concentration du bain n'a pas d'influence notable sur l'épaisseur moyenne des couches (tableau V.8). En revanche, l'homogénéité en épaisseur et la proportion de couche poreuse augmente fortement pour une concentration en Na_2SiO_3 élevée, comme on pouvait le prévoir sachant que la phase d'autorégulation s'établit plus tôt. En effet, nous avons vu dans le chapitre IV que l'établissement de cette phase entraîne l'homogénéisation de la couche. En outre, la porosité des couches semble plus importante après traitement dans le bain 4, très concentré en Na_2SiO_3 (11,6 g/L), comme on peut le voir sur la figure V.4. Cela se traduit par une diminution de la microdureté (tableau V.8).

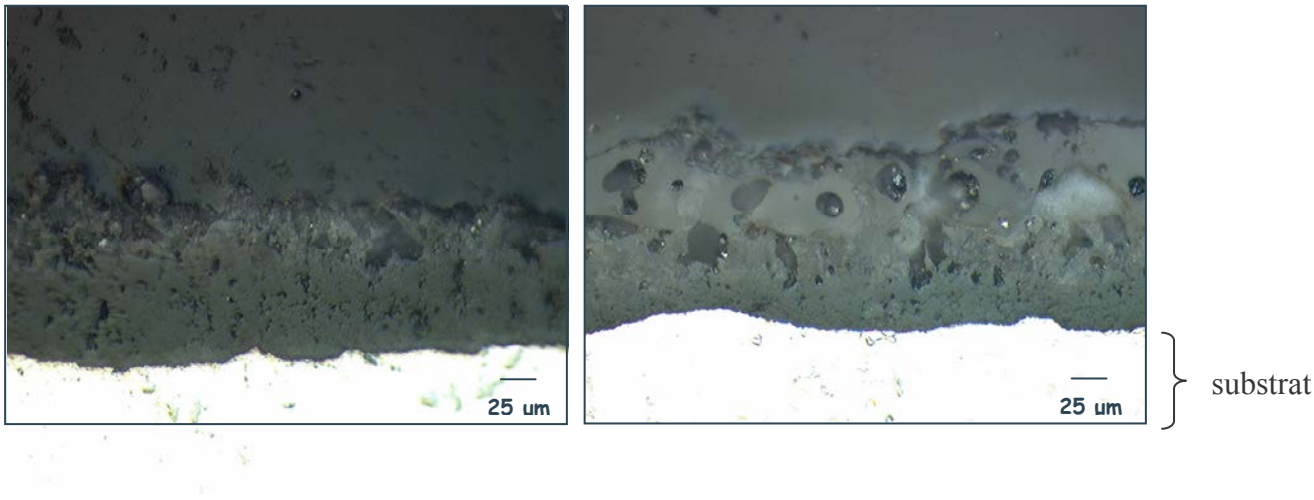


Figure V.4 : micrographies en coupe transverse des couches formées dans le bain 1 (à gauche) et dans le bain 4 (à droite) après 40 minutes de traitement.

Les résultats des observations (épaisseur, proportion couche dense/couche totale), ainsi que les valeurs des microduretés mesurées dans la couche dense des échantillons traités dans les bains 1 et 4, sont synthétisés dans le tableau V.8.

	durée de traitement	épaisseur moyenne (µm)	Proportion couche dense / couche totale	microdureté
bain 1	40 minutes	60 ± 20	3 / 5	1192 ± 114 Hv
	80 minutes	120 ± 20	3 / 5	1375 ± 99 Hv
bain 2	40 minutes	50 ± 15	2 / 3	/
	80 minutes	120 ± 20	2 / 3	/
bain 3	40 minutes	55 ± 15	3 / 5	/
	80 minutes	120 ± 10	2 / 3	/
bain 4	40 minutes	60 ± 20	1 / 3	850 ± 89 Hv
	80 minutes	120 ± 20	1 / 2	1168 ± 122 Hv

Tableau V.8 : caractéristiques des couches obtenues dans les différents bains, après des traitements de 40 et 80 minutes

Les pièces ont été exposées au brouillard salin afin d'évaluer leurs propriétés de résistance à la corrosion. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une amélioration effective de la résistance à la corrosion avec l'augmentation de la concentration en Na_2SiO_3, ce qui n'est pas le cas pour une augmentation de la concentration en KOH (figure V.5).

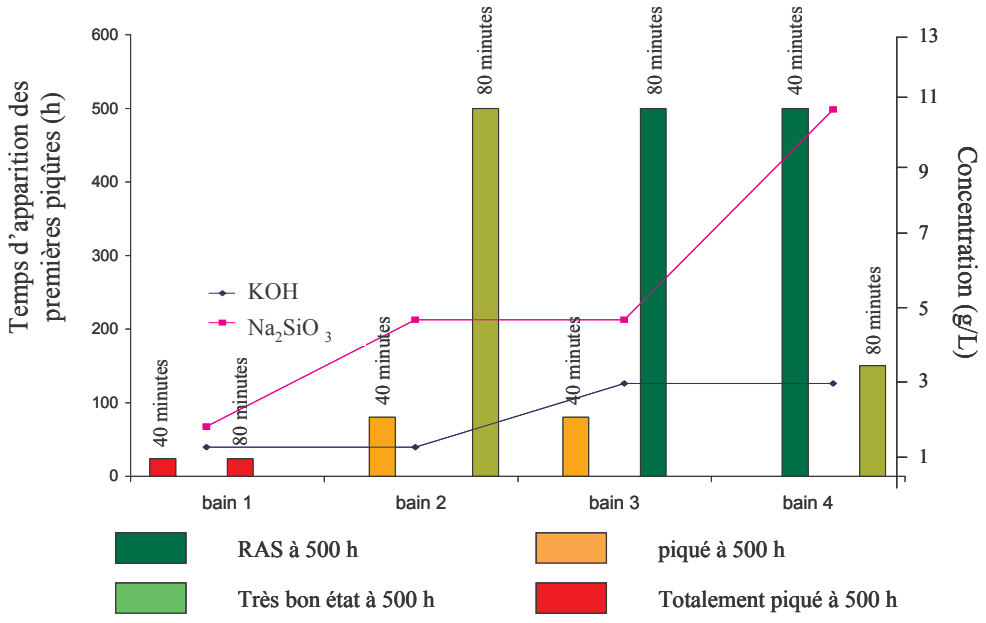


Figure V.5 : influence de la concentration de l'électrolyte sur les propriétés de résistance à la corrosion.

Sachant que l'augmentation de la concentration en Na_2SiO_3 semble influencer sur la proportion de couche poreuse, on peut penser que cette couche poreuse confère aux pièces traitées une bonne résistance à la corrosion. Pour le vérifier, nous avons reproduit le

traitement de 40 minutes dans le bain 4. Nous avons coupé l'échantillon en deux, gardé une moitié intacte et rectifiée la seconde afin de retirer la couche poreuse. Nous avons ensuite placé les deux demi éprouvettes dans l'enceinte de brouillard salin. Le résultat a été sans équivoque : l'éprouvette dont on avait retiré la couche poreuse était recouverte d'une dizaine de piqûres après 24 heures d'exposition, tandis que l'autre était intacte (figure V.6). Ainsi, la couche poreuse, malgré son aspect, semble jouer un rôle protecteur contre la corrosion. Si nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ce rôle, on peut rappeler que la composition de cette couche, riche en éléments du bain (voir Annexe B), est différente de celles des couches dense et en plaques.

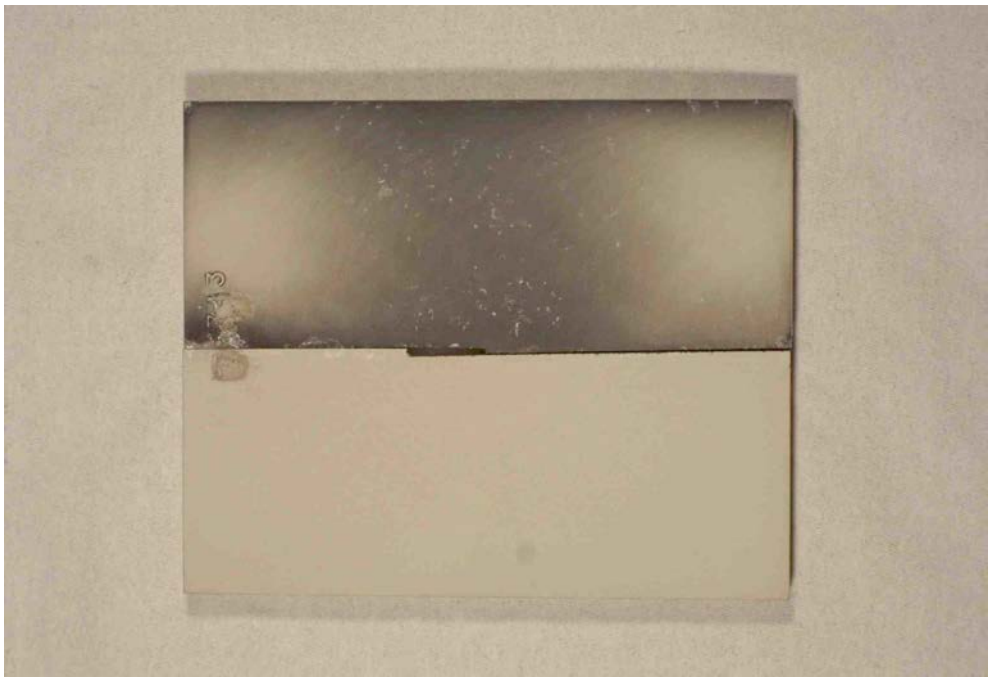


Figure V.6 : aspect de la surface d'une pièce traitée 40 minutes dans le bain 4 après 24 heures d'exposition au brouillard salin. La couche poreuse a été enlevée de la demi-pièce présentée sur la partie haute de la figure avant l'exposition au brouillard salin.

L'étude du rôle des concentrations des différents composants de l'électrolyte n'a pas permis de mettre en évidence un rôle particulier de KOH, en dehors de son influence sur la conductivité électrique du bain. En revanche, l'ajout de Na_2SiO_3 permet d'augmenter la vitesse d'homogénéisation, semble améliorer la résistance à la corrosion, mais induit apparemment une augmentation de la porosité accompagnée d'une baisse de la microdureté. Ainsi, il semble que les bains peu concentrés soient adaptés pour des applications nécessitant des couches dures, tandis que les bains plus concentrés favoriseraient la formation de couches résistantes à la corrosion.

4. Vieillissement de l'électrolyte

Lorsque l'on réalise plusieurs traitements d'oxydation par plasma électrolytique dans un même électrolyte, on remarque que celui-ci s'opacifie, verdit, précipite. Les expériences présentées dans ce paragraphe ont pour but de déterminer si ce "vieillissement" est uniquement visuel ou s'il traduit un changement des propriétés de l'électrolyte (concentration, conductivité…) influant sur les caractéristiques des plasmas et des couches d'oxyde obtenues (épaisseur, répartition des sous-couches, résistance à la corrosion…). Cette connaissance est également nécessaire afin d'être en mesure de fixer des critères pour le changement du bain lors d'une utilisation industrielle.

Le but de ce chapitre est donc de déterminer si le vieillissement modifie les caractéristiques des plasmas et des couches. En outre, nous nous attacherons à déterminer si les éventuelles variations sont continues ou bien s'il existe des plages de variation et d'autres où le système présente une reproductibilité satisfaisante. Pour cela, nous avons réalisé 100 traitements dans des conditions strictement identiques (même alliage, même durée, mêmes paramètres électriques…) dans un électrolyte donné. Nous avons réalisé des traitements de courte durée afin d'éviter un vieillissement trop rapide et difficilement quantifiable du bain. Les paramètres électriques sont présentés dans le tableau V.9.

J_p (A/dm²)	42,5
R (%)	50
F (Hz)	500
Durée (min)	20
T_1 (%)	24
T_2 (%)	10
T_3 (%)	11
T_4 (%)	1
T_5 (%)	24
T_6 (%)	20
T_7 (%)	10
q_p (A.s/dm²)	0,023
q_n (A.s/dm²)	0,016
q_p/q_n	1,48

Tableau V.9 : paramètres électriques de traitements utilisés pour l'étude de vieillissement du bain

Nous avons choisi de réaliser les traitements sur des alliages 2214 (les plus souvent utilisés pour les applications qui nous intéressent) dans l'électrolyte de référence (Na_2SiO_3 (1,65g.l^{-1})

– KOH ($1 g.l^{-1}$)). Les paramètres électriques correspondent à un traitement avec arcs (chapitre IV) et n'ont pas été optimisés. Il est important de préciser que nous avons réalisé cette étude du vieillissement au début de ce travail, alors que nous n'avions pas encore évalué l'importance des différents paramètres électriques. En particulier, à ce stade de nos travaux, nous n'avions pas encore appréhendé l'importance de la phase d'autorégulation.

Si ces paramètres ne sont pas optimaux, ils permettent néanmoins d'évaluer l'influence du vieillissement du bain. Reproduire ces expériences dans des conditions de traitement menant à l'établissement de la phase d'autorégulation pourrait être envisagé. En revanche, ce type d'étude est fastidieux et sans grand intérêt scientifique, ce qui explique que nous ne l'ayons pas entrepris.

4.1. Spectroscopie optique d'émission

L'acquisition des spectres d'émission optique est réalisée systématiquement pendant le traitement ainsi que le tracé des évolutions temporelles des intensités d'émission d'éléments caractéristiques. Nous pouvons grâce à cette technique observer d'éventuelles variations de la composition des décharges pendant le traitement, in-situ et de manière non-destructive. La comparaison des ces spectres au fur et à mesure que le nombre de traitements augmente nous permet ainsi de déceler des effets dus au vieillissement (figure V.7).

Les évolutions temporelles des espèces présentes dans les plasmas pour le premier et le dernier (99ème) traitements sont présentées sur la figure V.7. L'évolution temporelle des intensités des raies Al et OH reste globalement la même pour ces deux traitements. En revanche, on note une augmentation importante de l'intensité des raies Na et OH en fin de traitement dans un bain plus "vieux". Rappelons que les intensités d'émission ne sont pas données en valeurs absolues. En effet, la distance entre la fibre optique et les décharges et donc l'angle solide de mesure ne peut pas être rigoureusement fixe. Nous comparerons donc toujours des intensités relatives.

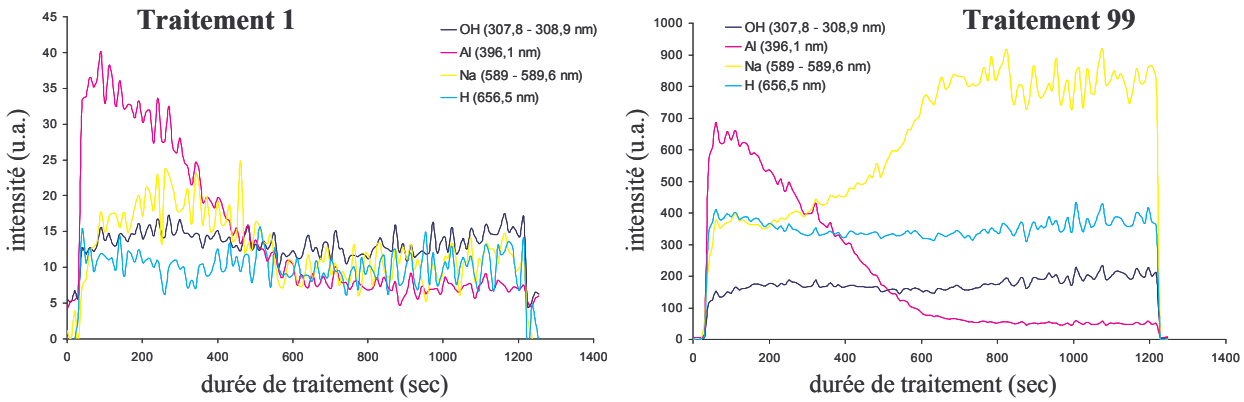


Figure V.7 : évolution temporelle des raies d'émission des éléments détectés par SEO dans les décharges pour les traitements 1 et 99

Nous avons représenté l'évolution des rapports d'intensités des espèces Na et H par rapport à celles de la raie OH à 309 nm en fonction du nombre de traitements réalisés dans l'électrolyte (figure V.8). Nous avons choisi la raie OH comme référence d'une part car son intensité d'émission est relativement constante sur toute la durée d'un traitement et d'autre part parce qu'elle ne varie pratiquement pas avec le vieillissement du bain. Les valeurs du rapport des intensités reportées sur la figure V.8 sont celles calculées à partir des intensités mesurées en fin des traitements, lorsque les intensités de raies atteignent des valeurs stationnaires.

Les rapports d'intensités d'émission augmentent avec le vieillissement du bain. On peut penser que cette augmentation traduit d'une part une augmentation de l'intensité lumineuse des décharges, et d'autre part une concentration croissante des éléments de l'électrolyte dans les décharges.

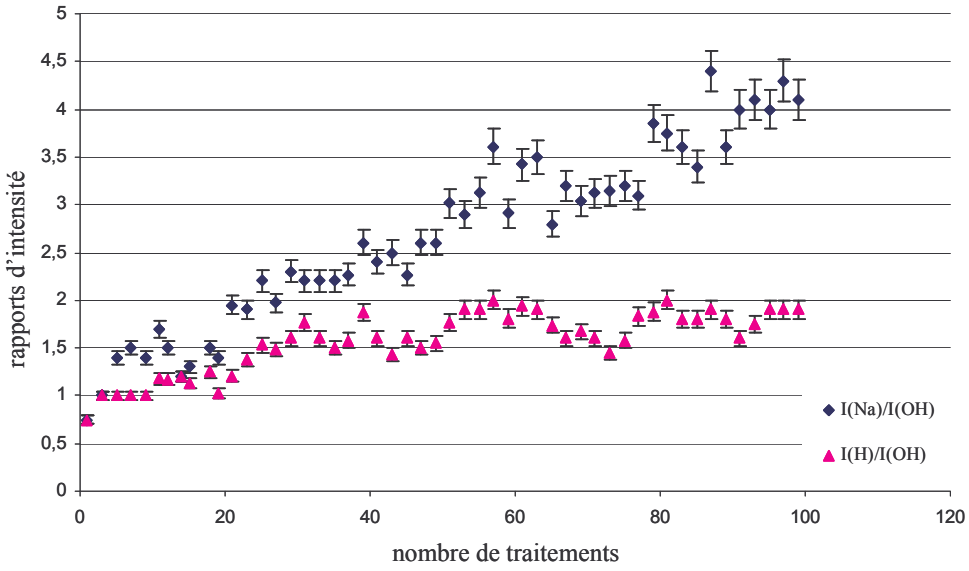


Figure V.8 : Evolution des rapports d'intensités des raies de Na (λ = 589 nm) et de H (λ = 656 nm) par rapport à celle de OH (λ = 309 nm) en fonction du nombre de traitements réalisés dans l'électrolyte de référence.

4.2. Evolution de l'aspect de la surface des éprouvettes

Lors des premiers traitements, on ne distingue pas de modification de l'aspect de surface : les échantillons sont rouges briques. Après une vingtaine de traitements, leur couleur devient progressivement beige, puis n'évolue que très peu jusqu'à 100 traitements (figure V.9).

Figure V.9 : Evolution de l'aspect de surface des éprouvettes avec le vieillissement de l'électrolyte (de gauche à droite, éprouvettes n° 2, 12, 22, 32, 42, 52, 62, 72, 82 et 92).

4.3. Evolution de l'épaisseur des couches en fonction du vieillissement

Nous avons ensuite mesuré les épaisseurs des couches par courants de Foucault [nf2360]. Ces mesures sont effectuées en 9 points (5 mesures par point), sur chaque face des pièces, puis on en déduit une valeur moyenne. Cette technique n'est certes pas très précise, mais elle permet d'effectuer des comparaisons et présente en outre l'avantage d'être rapide (étant donné le nombre d'éprouvettes) et non-destructive. Nous avons représenté l'évolution des épaisseurs des couches (mesurée pour 50 % des éprouvettes traitées) en fonction du nombre de traitements successifs effectués dans le même électrolyte (figure V.10). Notons que la variation d'épaisseur d'une face à l'autre peut parfois être très faible, mais d'autres fois plus importante. Cela est certainement dû, outre les incertitudes de mesures, au fait que l'éprouvette n'est pas toujours parfaitement centrée et parallèle aux 2 contre-électrodes. Il est donc plus rigoureux de comparer les épaisseurs moyennes de chaque éprouvette.

On observe que l'épaisseur moyenne augmente : l'épaisseur des couches est d'environ 25 µm dans le bain neuf contre 32 µm après 100 traitements, soit 25 % de plus. Cette variation est non négligeable, et le fait que cette augmentation soit relativement continue semble traduire un effet de vieillissement.

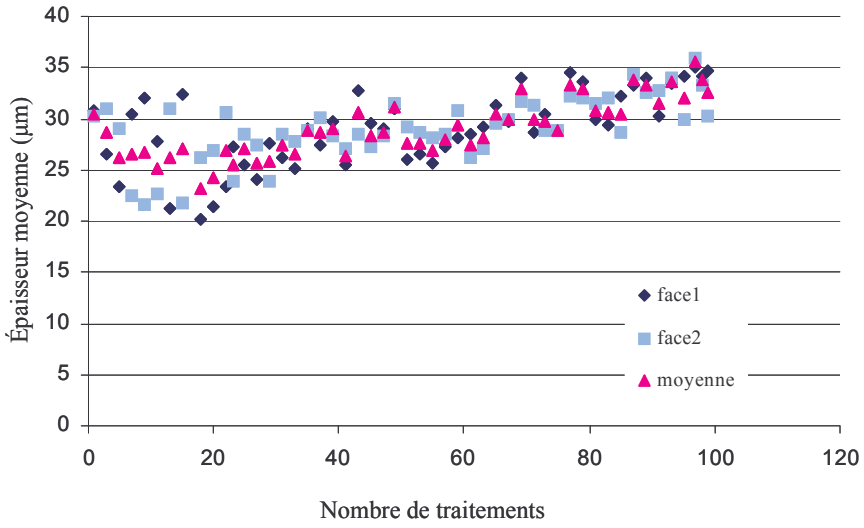


Figure V.10 : Evolution de l'épaisseur des couches en fonction du nombre de traitements successifs réalisés dans l'électrolyte de référence

Nous pouvons remarquer que la dispersion des résultats est particulièrement élevée pour les 30 premiers traitements. Il est probable que ce résultat mette en évidence un temps de stabilisation du bain. Autrement dit, il sera peut-être nécessaire par la suite de vieillir l'électrolyte avant un premier traitement.

L'épaisseur moyenne des revêtements augmente linéairement (à partir de 20 traitements) avec le nombre de traitement réalisés dans un bain, il ne semble donc pas nécessaire de caractériser les éprouvettes intermédiaires, si bien que nous ne présenterons dans la suite de ce paragraphe que les coupes transversales d'échantillons traités dans le bain neuf et dans le bain vieilli.

4.4. Influence du vieillissement sur les caractéristiques des couches

4.4.1. Observations microscopiques des coupes transversales

L'observation microscopique des coupes transversales du premier et du dernier échantillon a été entreprise en plusieurs points des éprouvettes, sur les 2 faces. Nous pouvons ainsi mesurer l'épaisseur moyenne des couches et déterminer leurs caractéristiques (homogénéité en épaisseur, subdivision en sous-couches, présence de porosité ou de canaux de décharges) en fonction du vieillissement. Selon que le traitement a été réalisé dans le bain neuf ou dans le bain vieux, la couche présente globalement les mêmes caractéristiques ; néanmoins, quelques différences sont observables.

Dans un électrolyte neuf, la couche est essentiellement formée de la couche dense et de la couche en plaques, avec des porosités entre les deux ; chaque sous-couche est globalement

couvrante (figure V.11). L'épaisseur moyenne de la couche est de 10-15 µm avec une forte dispersion (minimum ≈ 2 µm, maximum ≈ 45 µm). Cette valeur est à comparer aux 25 µm déterminés par courants de Foucault et montrent à quel point cette méthode de mesure est peu fiable.

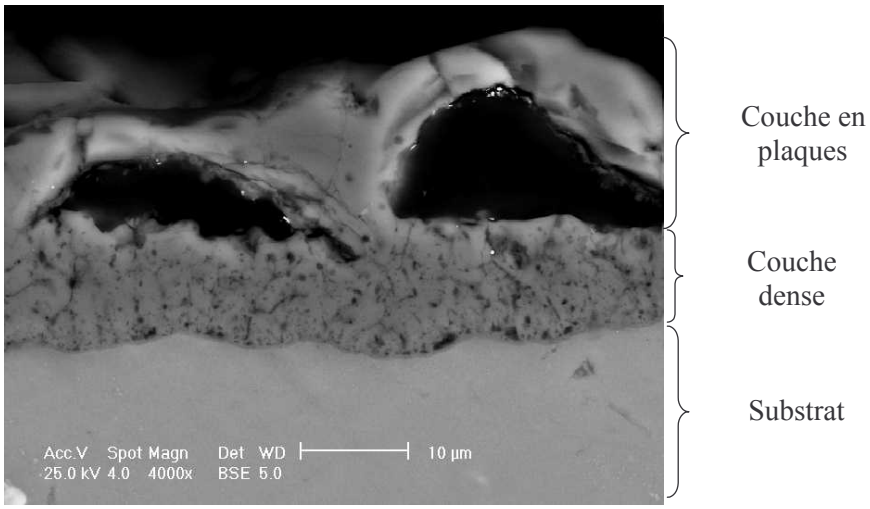


Figure V.11 : Vue en coupe transversale de la couche élaborée dans un bain neuf

Après plusieurs dizaines de traitement, le revêtement est légèrement plus homogène, avec moins de décollements de la couche en plaques (figure V.12). En outre, on observe localement des zones très homogènes en épaisseur, ne présentant pas de plaques (figure V.13). En revanche, la couche présente localement des arrachements tels que le substrat se trouve non protégé. L'épaisseur moyenne de la couche est de 15-20 µm (minimum ≈ 0 µm, maximum ≈ 40 µm).

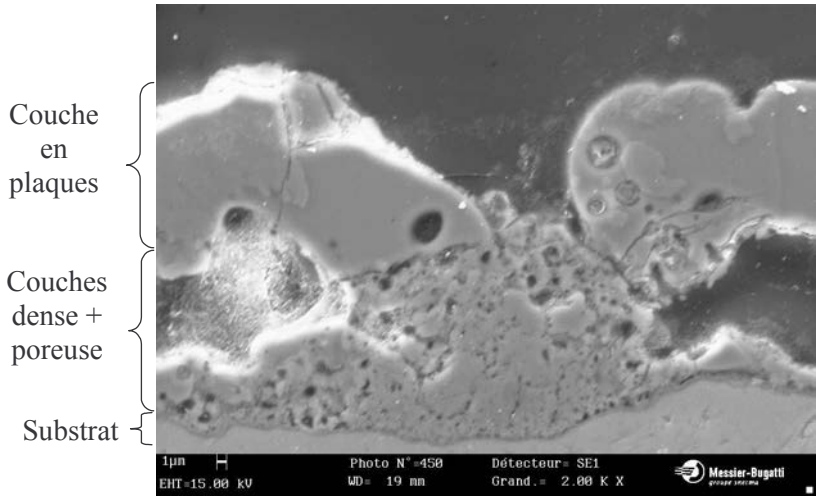


Figure V.12 : Vue en coupe transverse de la couche élaborée dans un bain vieux

Ces observations en coupe transverse mettent en évidence la présence locale de couche poreuse en surface des échantillons traités dans un bain vieilli (figure V.12,13), tandis que les couches élaborées dans un bain neuf sont constituées uniquement des couches dense et en plaques (figure V.11).

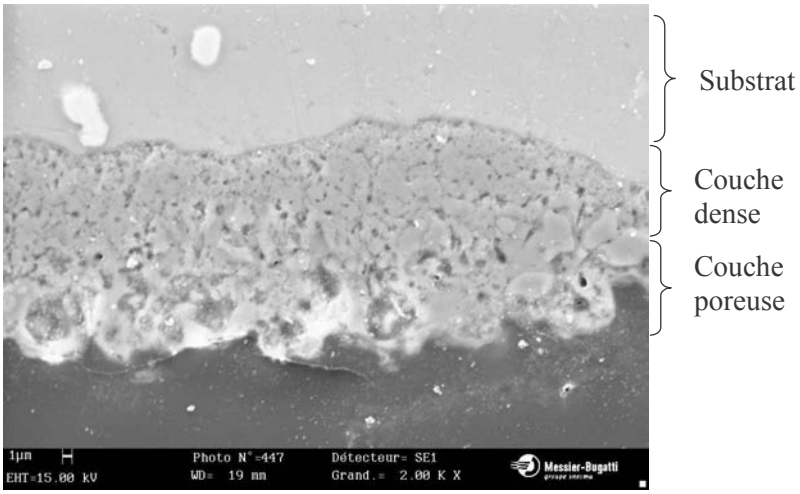


Figure V.13 : Vue en coupe transverse d'une zone homogène de la couche élaborée dans un bain vieux

4.4.2. Observation des surfaces

L'observation au MEB de la surface des échantillons permet également de montrer que l'on trouve de la couche poreuse uniquement sur la couche obtenue après un traitement dans le bain vieux. En effet, sur la figure V.14-a (bain neuf), on observe une surface totalement recouverte de "pancakes" qui correspondent à la couche en plaques. Lorsque l'échantillon est traité dans le bain vieilli (figure V.14-b) il présente 2 types de morphologies de surface : l'une avec des gros "pancakes" (arrachements de la couche en plaque) et l'autre plus régulière, représentative de l'homogénéisation de la surface par la couche poreuse (cf. figure V.13).

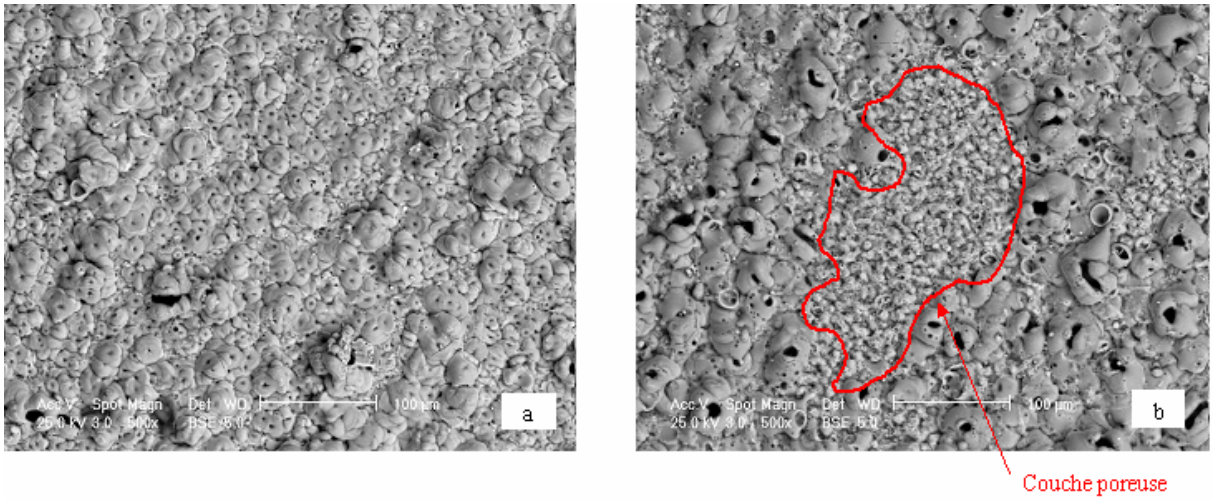


Figure V.14 : vue de la surface d'échantillons traités
a. dans le bain neuf
b. dans le bain vieux

L'augmentation de l'épaisseur et la présence de couche poreuse mettent en évidence une croissance plus rapide dans le bain vieilli. En effet, nous avons montré dans le chapitre 4 que la couche poreuse est formée par modification des plaques est n'est jamais observée avant que la couche n'ait atteint une certaine épaisseur. En outre, la présence de cette couche, riche en éléments du bain (annexe B) est en accord avec l'augmentation de l'intensité d'émission des espèces de l'électrolyte dans les plasmas avec le vieillissement (figure V.7), qui pourrait être liée à une augmentation de la concentration du bain.

4.5. Analyse de l'électrolyte

4.5.1. Conductivité électrique

Nous avons mesuré la conductivité de l'électrolyte avant tout traitement à l'issue des 99 traitements. Les valeurs mesurées à 18 °C sont de 2,29 $mS.cm^{-1}$ dans le premier cas et de 2,50 $mS.cm^{-1}$ dans le second. Cette légère augmentation de conductivité peut s'expliquer par une surconcentration de l'électrolyte due à l'évaporation de l'eau au cours des traitements (évaporation naturelle en dehors des temps de traitement et évaporation liée à l'échauffement de l'électrolyte pendant les traitements).

4.5.2. Analyse des poudres prélevées au fond de la cuve

Nous avons prélevé la poudre précipitée au fond du bain après les 99 traitements. Puis nous avons analysé cette poudre pour en connaître la composition et l'origine.

Une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage de la poudre a été présentée dans le chapitre IV, sur la figure IV.35. On distingue majoritairement des éléments sphériques mêlés à des particules de différentes formes.

L'analyse EDX de cette poudre a mis en évidence la présence majoritaire d'aluminium, d'oxygène et de silicium, et on trouve également les éléments de l'électrolyte et de l'alliage. Notons la présence de fer en petite quantité, provenant de la contre-électrode en acier inoxydable (tableau V.10).

Elément	Pourcentage massique (%)
O	41,44
Al	31,84
Si	10,32
Ca	5,14
Fe	3,18
Mg	1,16
Na	0,95

Cu	0,91
K	0,83
Zn	0,81
F	0,71
Ni	0,68
Cr	0,59
S	0,47
Mn	0,44
P	0,34
Cl	0,16
total	100

Tableau V.10 : résultats de l'analyse EDX quantitative obtenue sur la poudre prélevée au fond du bain vieux

4.6. Synthèse des résultats de l'étude sur le vieillissement du bain

L'étude de vieillissement de l'électrolyte a montré que :

- plus on a traité de pièces dans un bain, plus l'intensité d'émission relative des espèces de l'électrolyte présentes dans les décharges est élevée,
- l'épaisseur moyenne des couches augmente avec le vieillissement du bain,
- lorsque l'électrolyte vieillit, les revêtements deviennent plus homogènes,
- une partie des éléments évaporés par les décharges précipitent au fond du bain, notamment l'aluminium évaporé dans les premiers instants du traitement. La conductivité du bain vieux est plus élevée que celle du bain neuf, faisant penser à une surconcentration du bain.

Il est important de noter que le choix des conditions de traitements que nous nous sommes fixés au début de l'étude rend les comparaisons difficiles. En effet, comme nous l'avons expliqué au début de ce paragraphe, nous avons réalisé cette étude au début de la thèse, alors que nous n'avions pas encore appréhendé l'importance de la phase d'autorégulation.

Nous pouvons conclure que l'influence du vieillissement de l'électrolyte reste suffisamment progressive pour pouvoir être négligée.

5. Conclusion

Si ce chapitre constitue une approche appliquée du procédé, il a néanmoins permis de cerner certaines tendances :

- en augmentant le courant et la fréquence, il semble possible d'augmenter la vitesse de croissance et d'homogénéisation des couches. En outre, nous avons vu qu'une

augmentation de la fréquence semble favorable à la formation de couche moins épaisses,

- la concentration de l'électrolyte s'est avéré un facteur influent. Si nous n'avons pas bien cerné le rôle du KOH, la concentration en Na_2SiO_3 semble améliorer la résistance à la corrosion des couches et leur vitesse d'homogénéisation, mais conduit à une augmentation de la porosité. D'autres essais complémentaires seront nécessaires à la compréhension du rôle de KOH, et à la détermination des concentrations optimales en fonction des applications visées,
- le vieillissement du bain, s'il peut être négligé, a tendance à favoriser une augmentation de vitesse de croissance et d'homogénéisation. C'est au cours des premiers traitements (environ 20 dans les conditions de l'étude, soit 400 minutes de traitement) que le vieillissement est le plus influent : on pourrait envisager de vieillir le bain de façon à travailler dans des conditions les plus reproductibles possibles lors de l'industrialisation du procédé.

La maîtrise et l'optimisation du procédé nécessiteraient de compléter ces résultats par différentes études, notamment :

- l'étude du rôle des paramètres électriques pourrait être complétée par des essais supplémentaires, en dissociant les variations du courant et de la fréquence pour mieux cerner le rôle de chacun des paramètres. On pourrait en outre envisager de réaliser des traitements de différentes durées pour une association courant/fréquence donnée.
- l'étude de l'influence de la distance inter-électrode semble être un paramètre clef pour un procédé industriel appliqué à des pièces de géométrie complexe.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a consisté à étudier un procédé d'oxydation par plasma électrolytique des alliages d'aluminium aéronautique. L'originalité de la démarche adoptée réside dans une double approche associant d'une part l'étude des décharges conduisant à la formation des oxydes et d'autre part l'analyse des mécanismes et des cinétiques de croissance des différentes sous-couches constitutives de la couche d'oxyde d'aluminium.

La caractérisation par spectroscopie d'émission optique des décharges a permis d'observer les espèces radiatives présentes dans les plasmas, celles-ci étant principalement issues de l'électrolyte et du substrat. Nous avons montré que l'évolution temporelle très caractéristique d'une raie d'aluminium (λ = 396,2 nm) s'explique par un effet d'évaporation du substrat sous l'effet des décharges, en particulier au début du procédé, avant la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium couvrante et protectrice en surface. Nous avons en particulier établi un lien entre ce comportement caractéristique de la raie d'émission de l'aluminium et l'évolution de la taille et de la densité surfacique des décharges au cours du traitement. Une relation entre les temps caractéristiques de l'évolution des décharges et de la croissance des couches d'oxyde a été établie ; la décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse émise par les atomes d'aluminium a été quantifiée par une constante de temps inversement proportionnelle à la densité de courant appliquée. Ces résultats permettent d'envisager un contrôle du procédé.

En vue d'améliorer la compréhension du procédé, il nous a semblé judicieux de limiter le nombre de paramètres variables ; nous avons ainsi choisi d'effectuer des traitements en une seule séquence, c'est-à-dire avec un ensemble de paramètres fixés pour toute la durée du traitement, bien que le concepteur du générateur préconisait un ajustement de ces paramètres au cours du temps (traitement en plusieurs séquences).

Nous avons pu mettre en évidence deux catégories de traitement : l'un pour lequel la dimension des décharges augmente continuellement alors que leur densité surfacique diminue au cours du traitement, et l'autre pour lequel une diminution progressive de la taille des décharges abouti à l'extinction de celles-ci. Dans le premier cas (dénommé traitement avec arcs), du fait d'arcs destructeurs en fin de traitement, les couches élaborées présentent de nombreux défauts et sont très hétérogènes en épaisseur. Dans le second cas au contraire, nous avons observé l'établissement d'une phase dite d'autorégulation caractérisée par la présence de pseudo-décharges, conduisant à la formation de couches d'épaisseur homogène et présentant de bonnes propriétés de protection contre la corrosion.

Pour chacun de ces traitements, nous avons cherché à établir les cinétiques de croissance. Les résultats obtenus dans ce cadre ont mis en évidence que, quelles que soient les conditions

de traitement, la formation de la couche suit deux régimes différents, la transition entre ces deux régimes se manifestant par une accélération de la croissance. Cette accélération pourrait être le résultat de la diminution d'un mécanisme de pertes liée à la baisse de la densité surfacique des décharges.

A partir de ces résultats, nous avons pu proposer des hypothèses concernant les mécanismes de croissance selon le type de traitement mis en oeuvre.

Dans le cas d'un traitement avec arcs, la violence des décharges pendant tout le traitement induit le renouvellement des canaux de décharges et empêche la formation d'une couche homogène. Linéaire pendant le premier régime, la cinétique de croissance est plus difficile à appréhender pendant le second régime. La couche en plaques croît par dépôt de l'aluminium du substrat pulvérisé par les décharges, oxydé au contact de l'électrolyte et solidifié. La couche dense semble croître par un processus de *diffusion*.

Dans le cas d'un traitement sans arc, les deux régimes de cinétiques sont observés bien distinctement. Dès le début du traitement, la couche croît selon une loi linéaire jusqu'à l'établissement de la phase d'autorégulation, puis sa cinétique de croissance semble régie par une loi parabolique. La couche en plaques, qui croît de la même manière que pendant le traitement avec arcs, disparaît progressivement dès l'établissement de la phase d'autorégulation et semble être transformée en une couche plus poreuse dont l'épaisseur atteint vite une valeur constante. La couche dense croît par *diffusion* de l'oxygène à l'interface couche/substrat et devient homogène pendant le second régime.

Ainsi les traitements sans arc favorisent la formation de couches homogènes en épaisseur, sans canaux de décharges. Bien qu'il soit difficile de savoir précisément quelles conditions permettent l'établissement de la phase d'autorégulation, il a été établi que l'alternance de courant négatif joue un rôle très important sur ces différents phénomènes, et doit impérativement être prise en compte lors du paramétrage d'un traitement. Néanmoins, nous avons pu définir un critère portant sur les valeurs relatives des quantités de charges positives et négatives imposées au système permettant l'établissement de la phase d'autorégulation, donc la formation de couches de bonne qualité.

Par ailleurs, à partir de l'étude de l'évolution (instantanée et/ou moyennée dans le temps) du courant et de la tension, nous avons pu proposer un modèle électrique, décrivant le comportement du système électrolyte/couche d'oxyde/substrat pendant les deux alternances du courant. Ce modèle tient compte des caractéristiques résistives et capacitives, ainsi que le caractère "semi-conducteur"des couches d'oxyde élaborées.

En outre, l'influence d'autres paramètres sur le procédé a été approchée d'un point de vue plus appliqué. Si la concentration en KOH de l'électrolyte n'a as d'influence notable sur les caractéristiques des couches, l'augmentation de concentration en Na_2SiO_3 est favorable à la formation d'une couche protectrice contre la corrosion mais mécaniquement peu performante. De même, la densité de courant influe directement sur la vitesse de croissance, sans nuire à la qualité des couches. En revanche, il a été plus difficile d'évaluer le rôle de la fréquence de répétition des impulsions de courant. Enfin, nous avons montré qu'une industrialisation du procédé nécessiterait de provoquer le vieillissement du bain de façon à travailler dans des conditions les plus reproductibles possibles.

Les deux cinétiques différentes que nous avons mises en évidence, associées à des conditions de traitement très proches puisque seule la forme du courant électrique différait, ont prouvé à quel point le procédé PEO est sensible et complexe à maîtriser.

Bien que ces travaux aient permis de mettre en évidence des points clefs pour la compréhension du procédé PEO, un certain nombre d'aspects restent à éclaircir. En particulier, la connaissance et la caractérisation plus approfondie des pseudo-décharges observées pendant la phase d'autorégulation permettraient de mieux définir les mécanismes de claquage pendant cette phase.

En outre, bien que nous ayons défini un critère nécessaire d'établissement du régime d'autorégulation, les conditions précises suffisantes à l'établissement de cette phase restent à établir, ainsi que la nature des couches associées (épaisseur, microstructure, ...).

De même, le modèle électrique que nous avons proposé ne doit être considéré que comme une première tentative de description du comportement électrique des couches d'oxyde élaborées.

Enfin, un autre développement envisageable concerne l'industrialisation du procédé prenant en compte l'aspect économique en termes de consommation d'énergie et de temps. Pour cela, les paramètres importants semblent être la densité de courant et la concentration du bain. Des compléments d'étude du courant et de la fréquence par des essais supplémentaires pourraient être envisagée, en dissociant les variations de ces deux paramètres pour mieux cerner le rôle de chacun d'eux. La distance inter-électrode devra également être prise en compte pour des procédés industriels appliqués à des pièces de géométrie complexe.

ANNEXE A

NOMENCLATURE DES ETATS MOLECULAIRES

1. RAPPELS DE PHYSIQUE ATOMIQUE

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de définir les niveaux électroniques d'un atome. Les fonctions propres et les valeurs propres de cette équation représentent respectivement les fonctions d'onde et les énergies des différents niveaux. Quatre nombres quantiques caractérisent l'état électronique d'un atome :

- n : nombre quantique principal.
- l : nombre quantique de moment angulaire orbital ($0 \leq l \leq n-1$).
- m : nombre quantique de moment magnétique ($-l \leq m \leq l$).
- s : spin de l'électron ($s = \pm\frac{1}{2}$).

Pour un atome de type hydrogénoïde (un seul électron sur la couche externe), chacune des valeurs du moment orbital représente une orbitale de géométrie caractéristique. Ainsi, aux valeurs l = 0, 1, 2, 3 son associées les orbitales s, p, d et f.

→ Notation : $n\,(\text{lettre})_m$

Les règles de sélection sont : **$\Delta l = \pm 1$; $\Delta s = 0$**.

Par contre, si le niveau externe contient plusieurs électrons, les spins ($s = \pm 1/2$) se combinent pour donner un spin résultant noté S. De même, les moments l se combinent pour donner le moment résultant L. Ainsi, comme pour les niveaux à un seul électron, les orbitales définies par les nombres quantiques résultants L=0, 1, 2, 3 sont S, P, D et F.

Afin de décrire complètement les fonctions d'onde des niveaux atomiques à plusieurs électrons, il est nécessaire d'introduire un nouveau nombre quantique J (moment angulaire total) qui provient du couplage entre L et S.

→ Notation : $^{2S+1}(\text{lettre})_J$

où 2S+1 est la multiplicité du niveau.

Les règles de sélection sont : **$\Delta J = 0, \pm 1$** (sauf la transition J=0 → J=0 qui est interdite) **; $\Delta L = 0, \pm 1$; et $\Delta S = 0$**. Lorsqu'elles ne sont pas vérifiées, aucune transition dipolaire électrique d'un niveau supérieur vers un niveau inférieur n'est possible, on dit alors que ce niveau supérieur est métastable (sa durée de vie est supérieur à la milliseconde).

2. RAPPELS DE PHYSIQUE MOLECULAIRE

Les molécules peuvent être excitées sur différents niveaux électroniques qui se subdivisent en niveaux vibrationnels eux mêmes divisés en niveaux rotationnels (ces deux derniers sont les degrés de liberté du système). Notons que l'on s'intéresse uniquement aux molécules diatomiques.

L'énergie $\mathbf{E_{total}}$ d'un niveau moléculaire est donnée par la somme des énergies suivantes :

- Electronique $\mathbf{E_{el}}$
- Vibrationnelle $\mathbf{E_{vib}}$
- Rotationnelle $\mathbf{E_{rot}}$

$$\mathbf{E_{total} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}}$$

La figure A.1 représente la variation de l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux d'une molécule diatomique en fonction de leur distance r. Cette courbe définit un niveau électronique ainsi que ses niveaux vibrationnels et rotationnels.

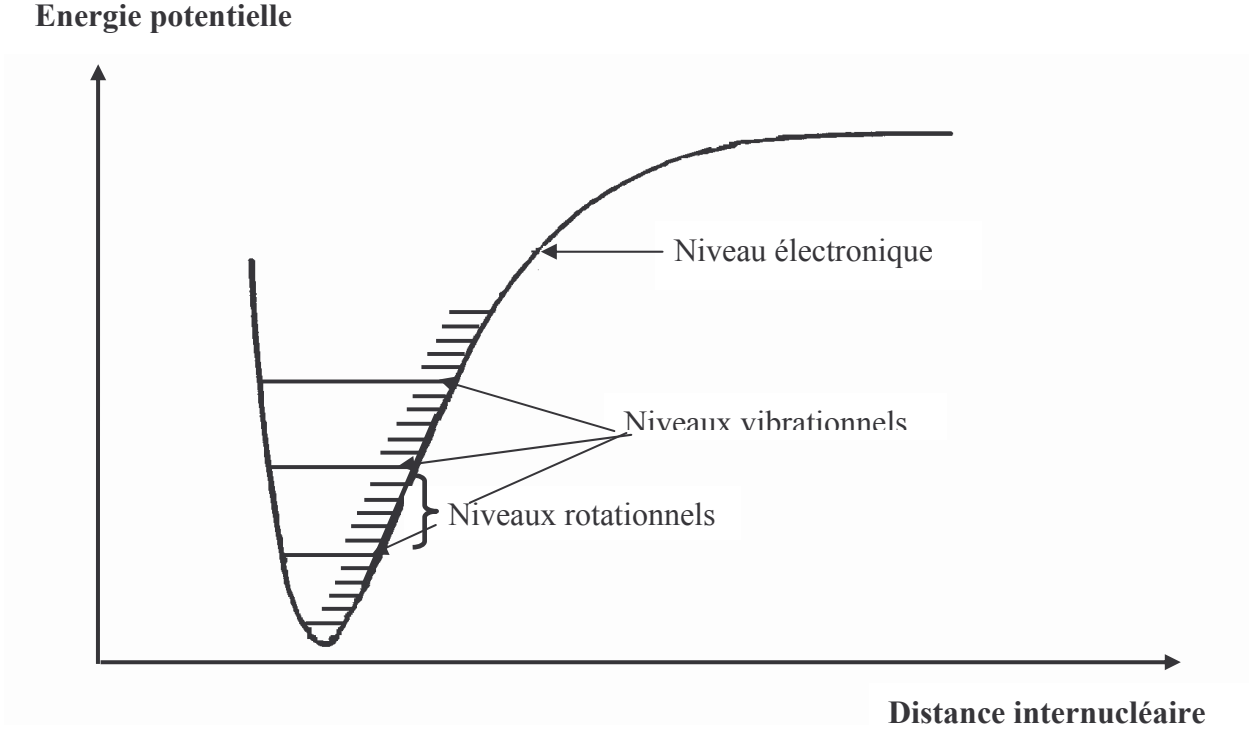


Figure A.1: Niveaux électroniques

2.1. Les états électroniques

Les états électroniques sont fonction de l'état des électrons sur la couche périphérique des atomes constituant la molécule. Chaque niveau électronique est précisément quantifié.

Les trois nombres quantiques qui le définissent sont:

- Λ: nombre quantique orbital, $\Lambda = 0, 1, 2,\ldots, L$.

  Λ dérive du vecteur moment angulaire orbital $\vec{\Lambda}$. $\vec{\Lambda}$ est le vecteur somme de la projection des moments angulaires orbitaux électroniques $\vec{l}$ sur l'axe internucléaire. Les valeurs de $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4$ définissent respectivement les orbitales Σ, Π, Δ, Φ, Γ.

- Σ: nombre quantique de spin, $\Sigma = -S,\ldots, S-1, S$.

  Σ dérive du vecteur moment angulaire de spin $\vec{\Sigma}$. $\vec{\Sigma}$ est le vecteur somme de la projection des moments de spins électroniques $\vec{s}$ sur l'axe internucléaire.

- Ω : nombre quantique résultant du couplage $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$, $|\Lambda + \Sigma| \leq \Omega \leq |\Lambda + \Sigma|$.

Un état électronique est défini par le symbole suivant: $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$

La dégénérescence ou poids statistique est de 2S+1 si $\Lambda = 0$ (état Σ) et de 2(2S+1) si $\Lambda \neq 0$

A cette écriture viennent s'ajouter d'autres symboles qui désignent:

- - X l'état fondamental
  - A, B, C les états de même multiplicité que le fondamental
  - a, b, c les états de multiplicité différente du fondamental

  Notons que N_2 est une exception : on utilise les minuscules pour désigner les états de même multiplicité que le fondamental et les majuscules pour ceux dont la multiplicité est différente de celle du fondamental.

- + (respectivement -) la fonction d'onde électronique ψ_e ne change pas (respectivement change) de signe dans une réflexion par rapport au plan dans lequel se trouve l'axe internucléaire.

- g (respectivement u) la fonction d'onde électronique ψ_e ne change pas (respectivement change) de signe dans une réflexion par rapport au centre de symétrie de la molécule (valable uniquement pour les molécules homonucléaires).

Les règles de sélection relatives aux transitions entre niveaux électroniques des molécules diatomiques sont : **$\Delta\Lambda=0, \pm 1$;, $\Delta\Omega=0, \pm 1$, $\Delta\Sigma=0$, $+ \Leftrightarrow -$, $g \Leftrightarrow u$**.

2.2. Les états vibrationnels

Les états vibrationnels résultent de la vibration des atomes de la molécule. v est le nombre quantique de vibration.

L'énergie vibrationnelle acquise par la molécule, dans un état électronique donné, lors de ces vibrations est donnée par la relation *(HERZBERG 1950)*:

$$E_v = h\,c\omega_e\,(v+\frac{1}{2}) - h\,c\omega_e\,x_e\,(v+\frac{1}{2})^2 + h\,c_e\omega_e\,y_e\,(v+\frac{1}{2})^3 - \ldots$$

où $c\omega_e$ est la fréquence fondamentale de vibration et x_e et y_e sont les facteurs liés à l'anharmonicité des courbes de potentiel en fonction de la distance internucléaire. Le premier terme représente donc la vibration harmonique des deux noyaux de la molécule autour de la position d'équilibre ; les termes d'ordres supérieurs sont les corrections anharmoniques du mouvement des deux atomes. Les constantes ω_e, x_e et y_e sont spécifiques à chaque niveau électronique de la molécule et sont tabulées pour certaines molécules.

- Le poids statistique (dégénérescence) d'un état vibrationnel est g_v=1.
- Les transitions entre états vibrationnels d'un même état électronique d'une molécule diatomique homonucléaire sont interdites. Il faut donc changer d'état électronique pour que ces transitions soient possibles. La figure A.2 représente la transition d'un état vibrationnel supérieur v' de l'état électronique B vers un état vibrationnel inférieur v'' de l'état A.

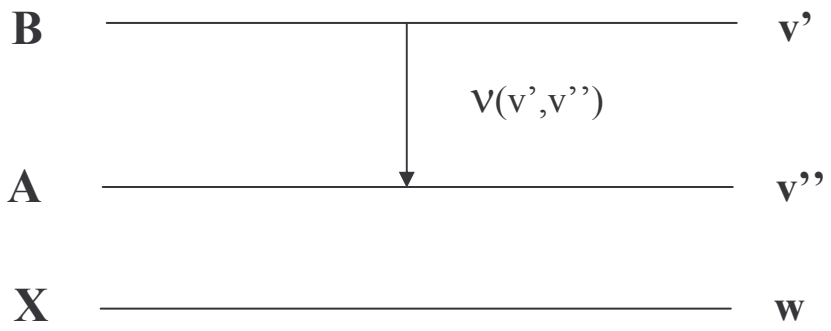


Figure A.2: Transition vibrationnelle

2.3. Les états rotationnels

Les états rotationnels sont liés à la rotation de la molécule dans un plan perpendiculaire à l'axe internucléaire. J est le nombre quantique de rotation.

L'énergie rotationnelle acquise par la molécule, dans un état électronique et vibrationnel donné, lors de ces rotations est donnée par la relation *(G. HERZBERG 1950)*:

$$\mathbf{E_r = h\,c\,B_e\,J\,(J+1) - D_e\,J^2\,(J+1)^2}$$

où $\mathbf{B_e}$ représente la rotation des noyaux et $\mathbf{D_e}$ représente la non-rigidité du rotateur.

Les règles de sélection sont $\mathbf{\Delta J=0, \pm 1}$ (sauf la transition J=0 → J=0 qui est interdite) avec l'appellation suivante:

- branche P pour $\Delta J=-1$
- branche Q pour $\Delta J=0$
- branche R pour $\Delta J=1$

ΔJ représente la différence du niveau inférieur J'' au niveau supérieur J'.

La figure A.3 schématise une transition rotationnelle entre les états vibrationnels v'→v''.

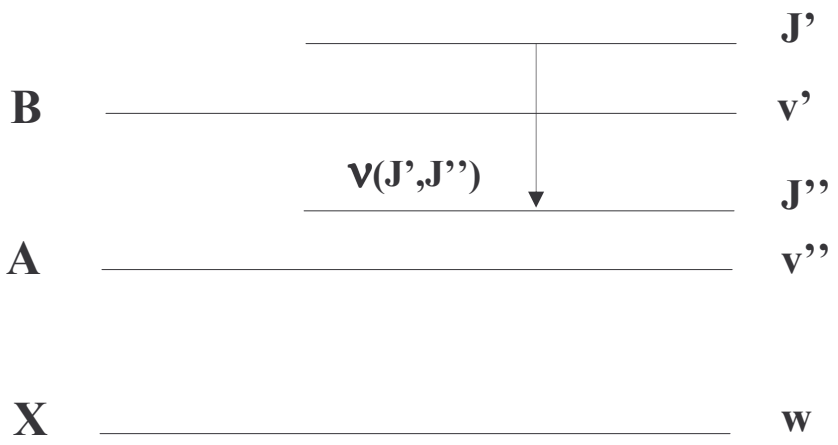


Figure A.3: Transition rotationnelle

ANNEXE B

DESCRIPTION DES DIFFERENTES SOUS-COUCHES OBSERVEES

1. Couche en plaques

La couche en plaques est toujours observée en surface et présente l'aspect de plaques très denses, discontinues. Une analyse EDX montre qu'elle est principalement composée d'aluminium, d'oxygène et de silicium.

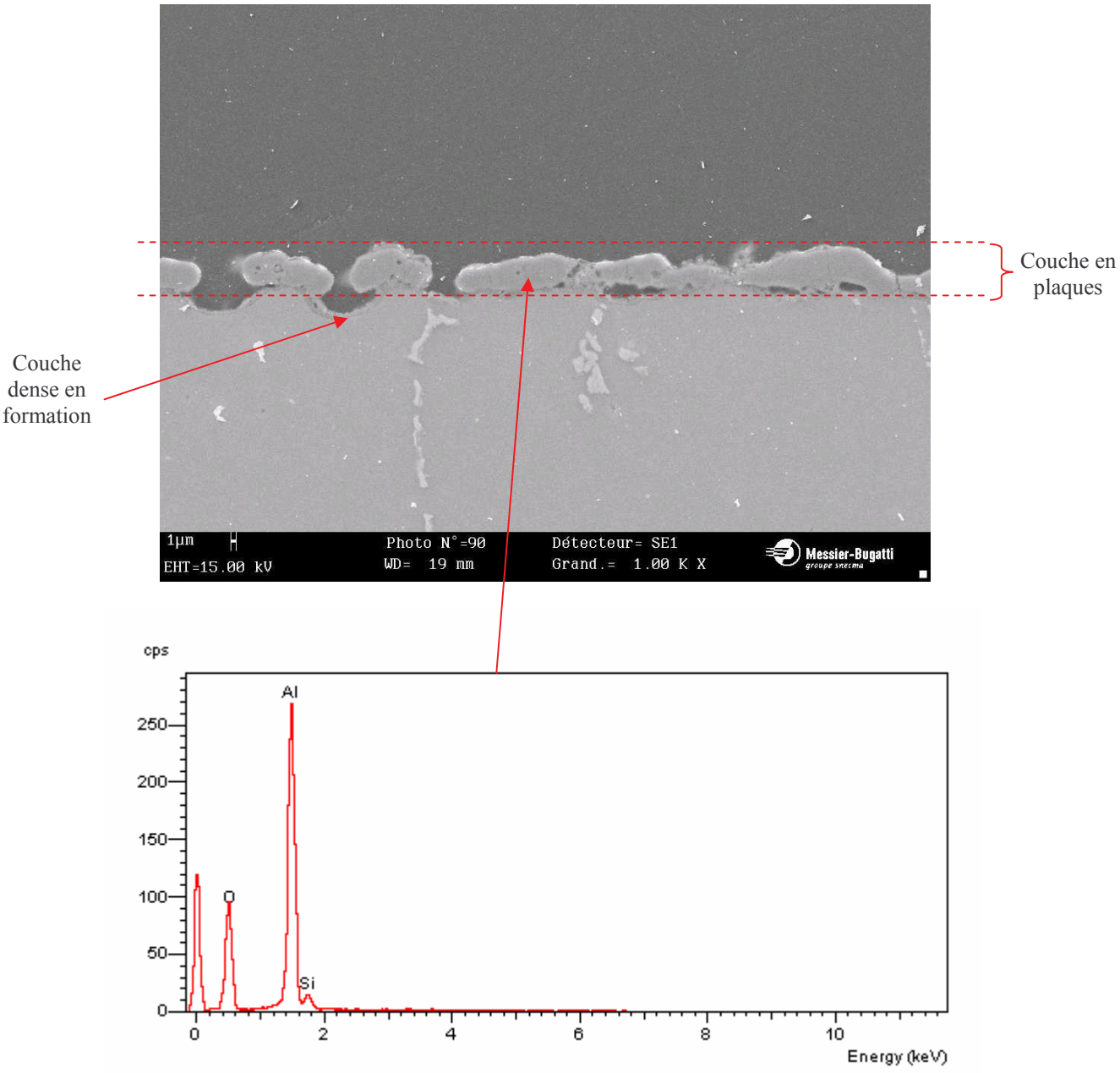


Figure B.1 : Micrographie en coupe transverse de la couche d'oxyde (38A/dm^2 – 10 min – Traitement sans arc) et analyse EDX de la couche en plaques

2. Couche dense

La couche dense est toujours observée à l'interface / couche substrat. Elle peut être fine et discontinue ou plutôt épaisse et homogène. Elle est essentiellement composée d'aluminium et d'oxygène, avec des traces d'éléments d'alliage, comme le cuivre sur le spectre ci-dessous.

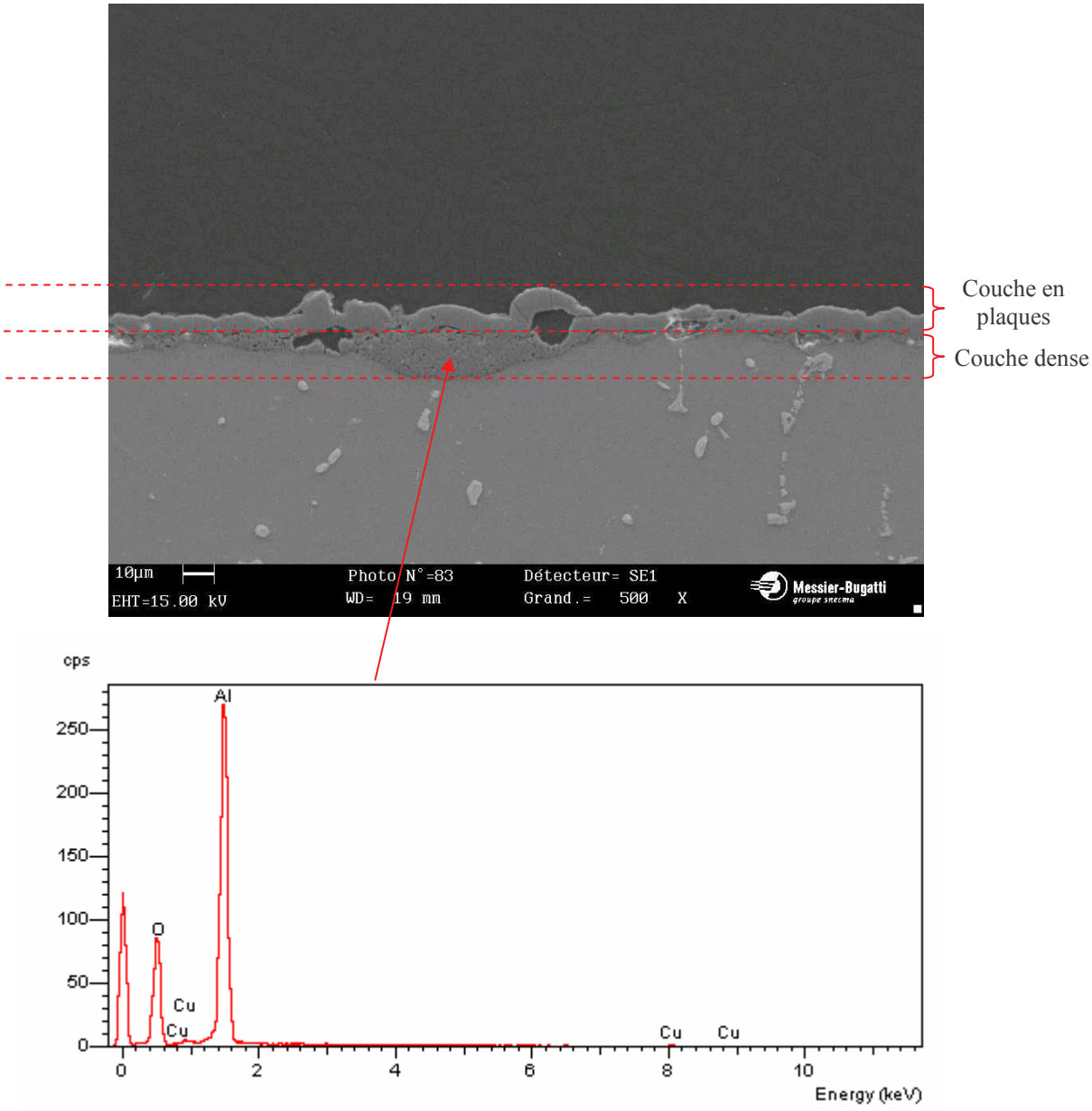


Figure B.2 : Micrographie en coupe transverse de la couche d'oxyde (38A/dm^2 – 20 min – Traitement sans arc) et analyse EDX de la couche dense

3. Couche poreuse

On remarque souvent la formation de la couche poreuse localement, sous les plaques :

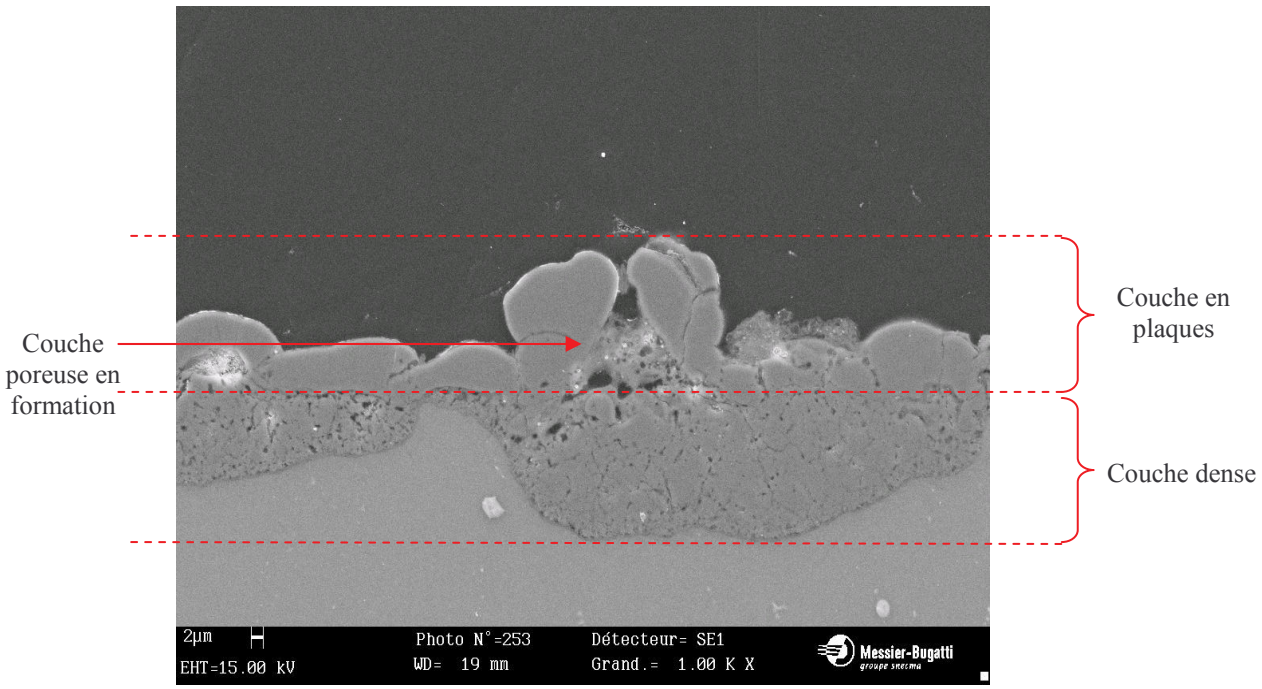


Figure B.3 : Micrographie en coupe transverse de la couche d'oxyde présentant l'aspect de la couche dense et de la couche en plaques (38A/dm^2 – 40 min – Traitement sans arc)

Dans la plupart des cas, on l'observe à la surface de l'électrode, avec une bonne adhérence avec la couche dense, et une épaisseur très homogène :

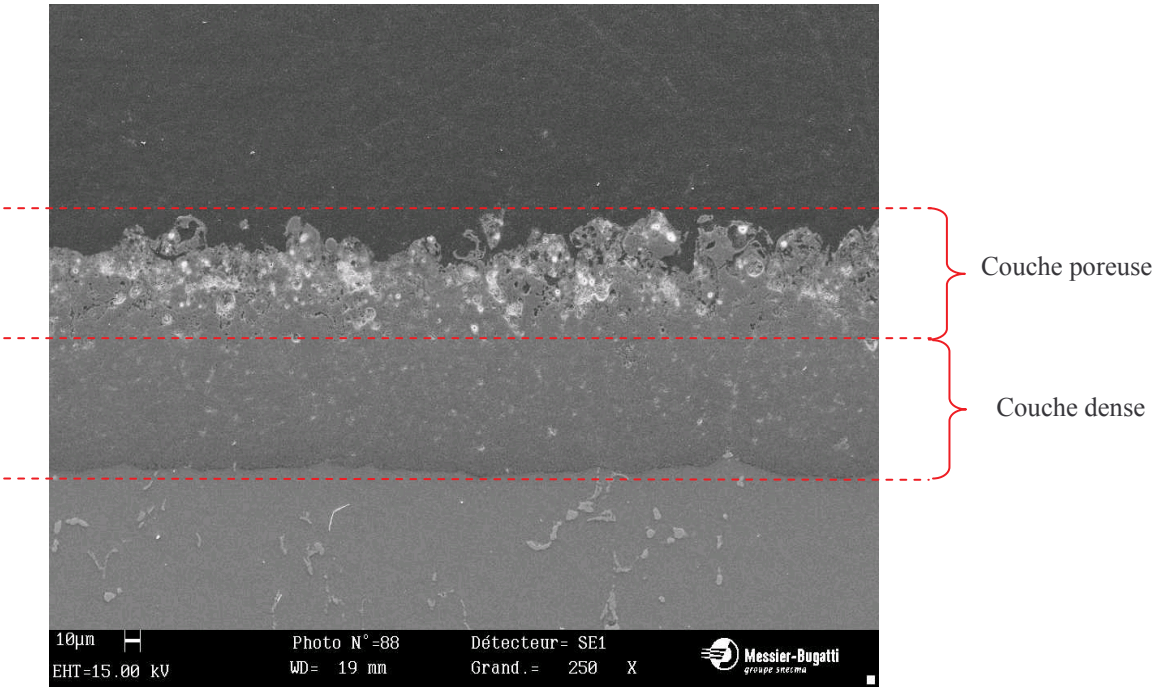


Figure B.4 : Micrographie en coupe transverse de la couche d'oxyde présentant l'aspect des couches dense et poreuse (38A/dm^2 – 80 min – Traitement sans arc)

La couche poreuse est principalement composée d'aluminium, oxygène et silicium. Elle contient en outre une grande proportion d'espèces provenant de l'électrolyte, ainsi que des traces d'éléments d'alliages. L'analyse EDX de cette couche est présentée ci-après.

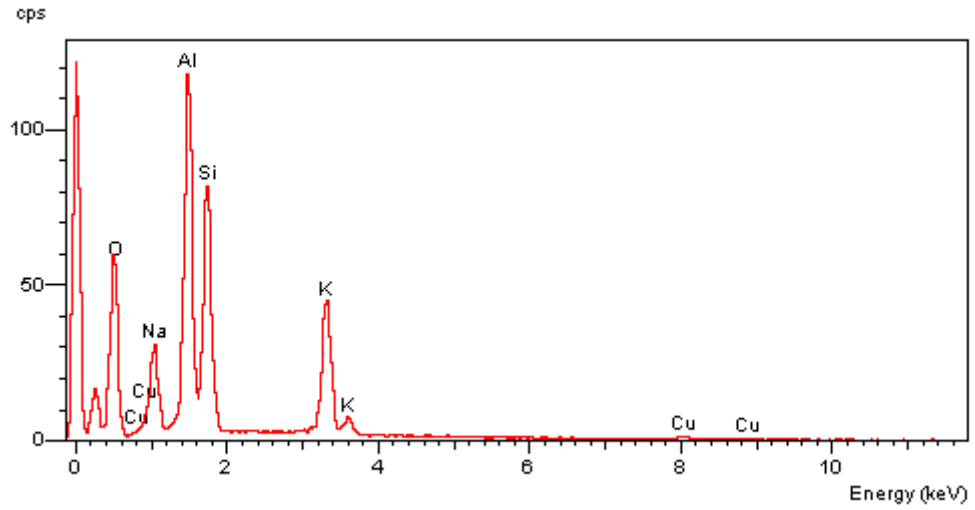


Figure B.5 : Analyse EDX de la couche poreuse de surface (38A/dm^2 – 80 min – Traitement sans arc)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[add] Y.Adda, J.Philibert, *la diffusion dans les solides*, Tome II, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (1966)

[ant] L.Antoni, A.Galerie, *Corrosion sèche des métaux : mécanismes*, Techniques de l'ingénieur, M4 221

[atk] A.Atkinson, *Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature*, Reviews of Modern Physics, **57** (1985) 437

[bar] N.Barbouth, *Corrosion sèche des métaux et alliages*, Techniques de l'ingénieur, M1II, M170

[bea] J.Beauvir, *Oxidising Electrolytic method for obtaining a ceramic coating at the surface of a meta*l, Brevet **WO 01/81658 A1** (2001)

[ber] G.Béranger, J.C.Colson, F.Dabosi, *Corrosion des matériaux à haute température*, Les éditions de Physique (1985)

[boi] M.Boinet, *Anodisation plasma de métaux (AM60, Al 1050) : suivi par émission acoustique. Structure, composition et propriétés électrochimiques des revêtements obtenus*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble (2004)

[bro-f] F. Brown, W.D. Mackintosh, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 1096

[bro-s] S.D.Brown, K.J.Kuna and Tran Bao Van, *Anodic spark deposition from aqueous solutions of NaAlO2 and Na_2SiO3*, Journal of the American Ceramic Society **54 (8)** (1971) 384

[but] P.I.Butyagin, Ye.V.Khokhryakov, A.I.Mamaev, *Microplasma systems for creating coatings on aluminium alloys*, Materials letters **57 (11)** (2003) 1748

[cun] J.M. Cuntz, *L'adhérence des peintures sur anodisation – Problèmes et remèdes*, Aérospatiale Suresnes, DCR/L n°160.872/87

[cur] J.A.Curran and T.W.Clyne, *Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium*, Surf. Coat. Tech. **199** (2005) 168

[dav] J.A. Davies, B. Domeij, J.P.S. Pringle, F. Brown, *The migration of metal and oxygen during anodic film formation*, Journal of the Electrochemical Society **112** (1965) 675

[dea] B.E.Deal and A.S.Grove, *General relationship for the thermal oxidation of silicon*, J. Appl. Phys, **36 (12)** (1965) 3770

[dev] R.Develay, *Traitements thermiques des alliages d'aluminium*, Techniques de l'Ingénieur

[dev2] R.Develay, *Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés, Propriétés métallurgiques*, Techniques de l'Ingénieur

[eic] E. Eichinger, J. Osborne, T.Van Cleave, *Hexavalent chromium elimination : an Aerospace Industry Progress Report*, Metal Finishing **95** (1997) 36

[eli] B.Eliasson, U.Kogelschatz, *Modelling and applications of silent discharge plasmas,* IEEE transactions on plasma science, **19 (2)** (1991) 309

[gao] J.Gao, X.Wang, Z.Hu, H.Deng, J.Hou, X.Lu, J.Kang, *Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis*, Water Research **37** (2003) 367

[gne1] S.V.Gnedenkov, O.A.Khrisanfova, A.G.Zavidnaya, S.L.Sinebrukhov, P.S.Gordienko, S.Iwatsubo, A.Matsui, *Composition and adhesion of protective coatings on aluminum*, Surf. Coat. Tech. **145** (2001) 146

[gne2] S.V.Gnedenkov, O.A.Khrisanfova, A.G.Zavidnaya, S.L.Sinebrukhov, A.N.Kovryanov, T.M.Scorobogatova, P.S.Gordienko, *Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge*, Surf. Coat. Tech. **123** (2000) 24

[gri] H.R.Griem, *"Plasma Diagnostics"*, Mc Graw Hill, New York (1964)

[gru1] L.L.Gruss and W.McNeill, *Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions*, Electrochemical Technology **1 (9-10)** (1963) 283

[gru2] L.Gruss and T.Mackus, *The anodization of several rare earth metals in sodium silicate solutions*, Rare Earth Metal **121 (11)** (1974) 1402

[gun] A.Güntherschulze and Hans Betz, *Neue Untersuchungen über die elecktrolytische Ventilwirkung,* Z. Physik **78** (1932) 196 (in german)

[iko] S.Ikonopisov, *Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films,* Electrochimica Acta **22** (1977) 1077

[kao] K.C.Kao, "*Dielectric phenomena in solids"*, Elsevier academic press (2004)

[kar] E.S.Karakozov, A.V.Chavdarov and N.V.Barkin, *Microarc oxidation – a promising method of producing ceramic coatings*, Welding International **8 (3)** (1994) 218

[kel] F.Keller, M.S.Hunter, D.L.Robinson, *Structural features of oxide coatings on aluminium*, Journal of the Electrochemical Society, **100 (9)** (1953) 411

[kla1] M.D.Klapkiv, H.M.Nykyforchyn and V.M.Posuvailo, *Spectral analysis of an electrolytic plasma in the process of synthesis of aluminium oxide*, Materials Science **30 (3)** (1994) 333

[kla2] M.D.Klapkiv, *State of an electrolytic plasma in the process of synthesis of oxides based on aluminium*, Mat. Sci. **31 (4) (**1995) 494

[kle1] N.Klein, *Electrical breakdown mechanisms in thin insulators*, Thin Solid Films **50** (1978) 223

[kle2] N.Klein, *Electrical breakdown in thin insulators by impact ionisation processes*, Thin Solid Films **58** (1979) 312

[kof] P.Kofstad, *High-temperature oxidation of metals*, Ed. J. Wiley & sons, inc. (1966)

[kho] V.V.Khoklov, A.G.RaKoch, Y.V.Magurova, E.S. Dementieva, *"Model approach to mechanism of the plasma electrolytic oxidation of metals and carbon materials"*, European congress on advanced materials and processes (EUROMAT'2005), Prague (Rép. Tchèque), 5-8 sept. 2005

[kry] W.Krysmann, P.Kurze, K.H.Dittrich and H.G.Schneider, *Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF*), Crystal Res. and Technol. **19 (7)** (1984) 973

[kus] V.N.Kuskov, Yu.N.Kuskov and I.M.Kovenskii, *Special features of growth of the coating in microarc oxidation of aluminium alloys*, Physics and Chemistry of Materials Treatmen*t* **25 (5)** (1991) 580

[lai] K.J.Laidler, *Chemical kinetics*, Mc Graw-Hill book Company (1987)

[lan] D.Landolt, *corrosion et chimie de surface des métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes (1993)

[lia] J.W.Liaw, C.C.Hsiao, Clinton Fong, Y.L.Tsai, S.C.Chung and Oleg Demin, *Process monitoring of plasma electrolytic oxidation*, 16th World Conference on Non Destructive Testing 2004, Montreal (Canada) 30 Aug-3 Sept 2004

[mal] V.N.Malyshev, *Self-organising processes in producing coatings by microarc oxidation*, Journal of Advanced Materials **4 (1)** (1997) 18

[mar1] G.A.Markov, G.B.Markova, *USSR Patent 526961*, Bul.Inv.32 (1976) (in Russian)

[mar2] G.A.Markov, E.K.Shulepko, O.P.Terleeva and A.I.Slonova, *Effect of microarc oxidation conditions on the uniformity of coating thickness on aluminium*, Russian Journal of Electrochemistry, **30 (1)** (1994) 18

[mcn1] W.McNeill, *The preparation of cadmium niobate by an anodic spark reaction*, Journal of the electrochemical Society **105 (9)** (1958) 544

[mcn2] W.McNeill, G.Nordblom, *Method of making cadmium niobate*, US Patent **2.854.390** (1958)

[mcn3] W.McNeill, L.L.Gruss, *Anodic spark reaction processes and articles*, US Patent **3.293.158** (1966)

[mec] F.Mécuson, T.Czerwiec, T.Belmonte, L.Dujardin, A.Viola and G.Henrion, *Diagnostics of an electrolytic microarc process for aluminium alloy oxidation*, Surf. Coat. Tech. **200** (2005) 804

[mic] C.E.Michelson, *The current-voltage characteristics of porous anodic oxides on aluminium*, Journal of the Electrochemical Society **115 (2)** (1968) 214

[mou] V.Moutarlier, *Contribution au remplacement du chrome hexavalent dans les procédés d'anodisation : électrolytes d'acide sulfurique contenant des inhibiteurs de corrosion*, Thèse de l'Université de Franche-Comté, Besançon (2003)

[mul] I.Müller, Cpunset, E.Ammelt, H.G.Purwins and J.P.Bœuf, *Self-organized filaments in dielectric barrier glow discharge,* IEEE transactions on plasma science, **27 (1)** (1999) 20

[nf2360] norme NF EN ISO 2360 *Revêtements non conducteurs sur matériaux de base non magnétiques conducteurs de l'électricité : Mesurage de l'épaisseur de revêtement, méthode par courants de Foucault sensible aux variations d'amplitude* (février 2004)

[nie1] X.Nie, A.Leyland, H.W.Song, A.L.Yerokhin, S.J.Dowey, A.Matthews, *Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys*, Surf. Coat. Tech. **116-119** (1999) 1055

[nie2] X.Nie, E.I.Meletis, J.C.Jiang, A.Leyland, A.L.Yerokhin, A.Matthews, *Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis*, Surf. Coat. Tech. **149** (2002) 245

[nyk] H.M.Nykyforchyn, M.D.Klapkiv, V.M.Posuvailo, *Properties of synthesised oxide-ceramic coatings in electrolyte plasma on aluminium alloys*, Surf. Coat. Tech. **100-101** (1998) 219

[pat] G.Patermarakis, K.Moussoutzanis, *Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium*, Electrochimica Acta, **40 (6)** (1995) 699

[pea] R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, *"The identification of molecular spectra"*, 4th edition, Chapman & Hall, London (1976)

[per] A. Perez, *Analyse et optimisation du procédé d'oxydation électrolytique Micro-Arc pour le traitement de surface de l'aluminium et de ses alliages*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Gre*noble*, Grenoble (2002)

[phy] http://physics.nist.gov

[ram] L.Rama Krishna, K.R.C.Somaraju, G.Sundararajan, *The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation*, Surf. Coat. Tech. **163-164** (2003) 484

[riv] C.Rives-Gabet, *Etude de l'oxydation en phase gazeuse Ar-O_2-H_2 de l'inconel 690, à basse pression et en condition de post-décharge en flux. Evaluation comparée du traitement vis-à-vis de la corrosion généralisée de l'alliage en eau pressurisée à 320°C*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2001)

[rom] E.A.Romanovsky, O.V.Bespalova, A.M.Borisov, O.N.Dunkin, V.S.Kulikauskas, V.G.Sukharev, I.V.Souminov and A.V.Apelfeld, *Application of Particle Backscattering Techniques for the Study of Coatings Obtained by Microarc Oxidation*, Surface Investigation **15** (2000) 851

[rud] V.S.Rudnev, P.S.Gordienko, A.G.Kurnosova and A.A.Ovsyannikova, *Effect of the electrolyte on the result of microarc oxidation*, Zashchita Metallov **27 (1)** (1991) 106

[saf] J.S.Safrany, *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur (traité des matériaux métalliques) **M1630**

[sar] P.Sarrazin, A.Galerie, J.Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche*, une approche cinétique, Monographies de Matériologie (2000)

[shu] E.K.Shulepko, G.A.Markov and A.I.Slonova, *Influence of the effective electrolyte resistance on the voltage-time forming curves in microarc processes*, Russian Electrochemistry **29 (5)** (1993) 821

[siz] A.M.Sizikov, L.T.Bugaenko and V.G.Vol'f, *Spectra of Luminescence due to Microdischarges on an Aluminum Valve Anode*, High Energy Chemistry **29 (4)** (1995) 280

[slo] A.I.Slonova, O.P.Terleeva, E.K.Shulepko and G.A.Markov, *Aspects of the formation of microarc coatings*, Russian Journal of Electrochemistry **28 (9)** (1992) 1045

[sni] L.O.Snizhko, A.L.Yerokhin, A.Pilkington, N.L.Gurevina, D.O.Misnyankin, A.Leyland and A.Matthews, *Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions*, Electrochimica Acta **49** (2004) 2085

[sno] F. Snogan, *Evaluation de la protection contre la corrosion de couches d'anodisation développées sur les alliages d'aluminium 7050 et 2214. Influence de dépôts de carbone pulvérulent,* Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2002)

[sol] M.Solirenne, *L'anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Traitements de surface **161** (1978) 17

[spe] C.T.Speiser, *Theory and practice in dyeing and sealing anodised aluminium*, Electroplating and metal finishing (1956) 109

[str] A.R. Striganov, N.S.Sventitskii, *"tables of spectral lines of neutral and ionised atoms"*, IFI/Plenum, New-York (1968)

[sul] J.P.O'Sullivan and G.C.Wood, *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **317** (1970) 511

[sun] G.Sundararajan, L.Rama Krishna, *Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coatings technology*, Surf. Coat. Tech **167** (2003) 269

[ter1] O.P.Terleeva, Y.J.Oh, I.Kireenko, V.Kirillov, M.R.Ok, K.T.Hong, *the comparative analysis of parameters of processes and coatings on aluminium of the mark 1230 obtained at AC- and AC-C modes in silicate-alkaline electrolyte,* EUROMAT 2005, Prague (Cz. Rep.) 5-9 Sept. 2005

[ter2] O.P.Terleeva, Y.J.Oh, M.R.Ok, K.T.Hong, I.Kireenko, V.Kirillov, *dependance of morphology and phase composition of coatings on process parameters and on electrolyte composition,* EUROMAT 2005, Prague (Cz. Rep.) 5-9 Sept. 2005

[tho] G.E. Thompson, *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*, Thin Solid Films **297** (1997) 192-201.

[tia] J.Tian, Z.Luo, S.Qi and X.Sun, *Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminium alloy*, Surf. Coat. Tech. **154** (2002) 1

[tim1] A.V.Timoshenko and YU. V.Magurova, *Microplasma oxidation of Al-Cu alloys*, Protection of metals **31** (1995) 474

[tim2] A.V.Timoshenko and YU. V.Magurova, *Application of oxide coatings to metals in electrolyte solutions by microplasma methods*, Rev. Metal. Madrid **36** (2000) 323

[voe] A.A.Voevodin, A.L.Yerokhin, V.V.Lyubimov, M.S.Donley and J.S.Zabinski, *Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment*, Surf. Coat. Tech **86-87** (1996) 516

[wan1] Y.K.Wang, L.Sheng, R.Z.Xiong and B.S.Li, *Effects of additives in electrolyte on charachteristics of ceramic coatings formed by microarc oxidation*, Surface Engineering **15 (2)** (1999) 109

[wan2] Y.K.Wang, L.Sheng, R.Z.Xiong and B.S.Li, *Study of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Ai Matrix composite surface*, Surface Engineering **15 (2)** (1999) 112

[wer] S. Wernick, R. Pinner, P. Sheasby, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*, 5th Edition, **1**, Finishing Publications Ltd, Teddington, England (1996)

[wir] G.P.Wirtz, S.D.Brown and W.M.Kriven, *Ceramic coatings by anodic spark deposition*, Materials and Manufacturing processes **6 (1)** (1991) 87

[woo] G.C.Wood and C.Pearson, *Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals*, Corrosion Science **7** (1967) 119

[xue1] W.Xue, Z.Deng, Y.Lai and R.Chen, *Analysis of Phase Distribution for Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy*, J. Am. Ceram. Soc. **81 (5)** (1998) 1365

[xue2] W.Xue, Z.Deng, R.Chen, T.Zhang, *Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy*, Thin solid films **372** (2000) 114

[xue3] W.Xue, Z.Deng, R.Chen, T.Zhang and H.Ma, *Microstructure and properties of ceramic coatings produced on 2024 aluminum alloy by microarc oxidation*, Journal of Materials Science **36** (2001) 2615

[xue4] W.Xue, Z.Deng, R.Chen, T.Zhang, *Microstructure and mechanical properties near interface between microarc oxidation coating and Al alloy substrate*, Surface Engineering **16 (4)** (2000) 344

[yah1] J.Yahalom and T.Hoar, *Galvanostatic anodising of aluminium*, Electrochimica Acta **15** (1970) 877

[yah2] J.Yahalom and J.Zahavi, *Experimental evaluation of some ele trolytic breakdown hypotheses*, Electrochimica Acta **16** (1971) 603

[yak] N.Yakovleva, A.N.Yakovlev, E.A.Chupakhina and A.I.Denisov, *Ceramic coatings on aluminium formed by microarc oxidation*, U.P.B. Sci. Bull., Series B*,* **63 (3)** (2001) 99

[yer1] A.L.Yerokhin, X.Nie, A.Leyland, A.Matthews, S.J.Dowey, *Plasma electrolysis for surface engineering*, Surf. Coat. Tech**. 122** (1999) 73

[yer2] A.L.Yerokhin, L.O.Snizhko, N.L.Gurevina, A.Leyland, A.Pilkington and A.Matthews, *Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy*, Surf. Coat. Tech. **177-178** (2004) 779

[yer3] A.L.Yerokhin, A.A.Voevodin, V.V.Lyubimov, J.Zabinski, M.Donley, *Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys*, Surf. Coat. Tech**. 110** (1998) 140

[yer4] A.L.Yerokhin, V.V.Lyubimov and R.V.Ashitkov, *Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys*, Ceramics International **24** (1998) 1

[yer5] A.L.Yerokhin, L.O.Snizhko, N.L.Gurevina, A.Leyland, A.Pilkington and A.Matthews, *Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium*, J. Phys. D: Appl. Phys. **36** (2003) 2110

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Francis DALARD, Professeur, LEMPI, ENSEEG, Saint Martin d'Hères

Monsieur Vincent PUECH, Directeur de Recherche, LPGP, Université Paris Sud, Orsay

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame MECUSON Epouse JASPARD Flore

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude des cinétiques de croissance des couches"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Science et ingénierie des matériaux»**

Fait à Vandoeuvre, le 22 novembre 2005
Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Oxydation des Alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique de procédé et étude des cinétiques de croissance des couches

L'oxydation par plasma électrolytique (PEO) ou oxydation micro-arcs (OMA) est un procédé permettant d'élaborer des couches d'oxyde d'aluminium sur substrat aluminium. Par rapport à l'anodisation conventionnelle, le procédé PEO présente l'avantage d'être une technologie propre conduisant à la formation, en une seule étape, de couches épaisses dont les propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion sont au moins égales à celles obtenues par les voies humides habituelles. Les décharges présentes à la surface du matériau engendrent des mécanismes de croissance qui n'ont jusqu'alors été que peu étudiés et restent mal compris.

Après une revue bibliographique portant sur l'anodisation et en particulier sur l'oxydation par plasma électrolytique, ce travail de thèse aborde la caractérisation optique des décharges, entreprise par spectroscopie d'émission optique et par caméra vidéo rapide. Cette caractérisation permet de mettre en évidence deux types de traitement, en fonction de la forme du courant et en particulier du rapport des quantités de charges positives et négatives imposées au système. Les caractéristiques (morphologie, épaisseur, résistance à la corrosion) et les cinétiques de croissance des couches élaborées sont étudiées et des mécanismes de croissance des différentes sous-couches sont proposés pour chaque type de traitement. A partir de mesures électriques, la modélisation électrique du système électrolyte/couche d'oxyde/substrat est abordée. Des critères permettant de réaliser des couches présentant les propriétés requises, en terme d'épaisseur et de tenue à la corrosion, sont déduits de ces études. Finalement, des considérations plus appliquées, exposées dans le dernier chapitre, permettent de fournir des éléments en vue d'une industrialisation du procédé.

Mots clefs : oxydation par plasma électrolytique, PEO, oxydation micro-arcs, OMA, aluminium, oxyde d'aluminium, décharges, spectroscopie d'émission optique, caméra vidéo rapide, corrosion, cinétiques de croissance

Plasma Electrolytic Oxidation of aeronautic aluminium alloys : optical characterization of the process and study of the growth kinetics

Plasma electrolytic oxidation (PEO) or micro-arc oxidation (MAO) is a process through which aluminium oxide layer may be grown onto aluminium substrate. Compared with conventional anodizing, the PEO process is an environmental friendly technology leading to the growth, in a single step, of thick oxide coatings, the mechanical and corrosion resistance properties of which are often better than those obtained by usual electrolytic processes. The discharges appearing at the substrate surface lead to growth mechanisms which are not very well defined nor understood.

After a first chapter dealing with a bibliographic review concerning anodizing and especially the plasma electrolytic oxidation process, this work approaches the optical characterization of the discharges by means of fast video imaging and optical emission spectroscopy. This allows us to distinguish between two different kinds of treatments, depending on the current waveform, and especially on the ratio of positive to negative charge quantity applied to the electrodes. The characteristics (morphology, thickness, corrosion resistance) and growth kinetics of the coatings are studied. Growth mechanisms for the different sub-layers are proposed for each type of treatment. Electric measurements are carried out allowing us to propose an electric schema describing the electrolyte/oxide layer/substrate system. From these studies, criteria are established that enable coatings with the required properties (in terms of thickness and corrosion resistance) to be grown. Finally, more application-oriented considerations are reported in the last chapter, which bring useful indications with regard to the development of the process at an industrial scale.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, PEO, micro-arcs oxidation, MAO, aluminium, aluminium oxide, discharges, optical emission spectroscopy, fast video imaging, corrosion, growth kinetics